BOKMÅL

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI
KJ1041 KJEMISK BINDING, SPEKTROSKOPI OG KINETIKK
HØSTEN 2010

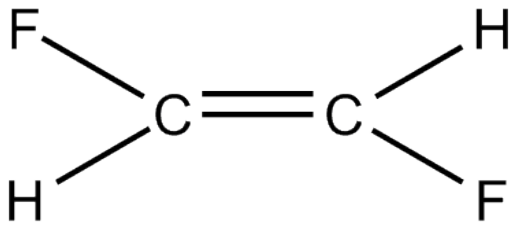
Onsdag 8. Desember 2010 Tid: 15.00 – 19.00
Faglig kontakt under eksamen: Professor Henrik Koch, tlf. 92838083

Hjelpemidler: Alle trykte og håndskrevne hjelpemidler er tillatt. Alle kalkulatorer er tillatt, med de vanlige begrensninger, som gjelder for hjelpemiddelkode A.

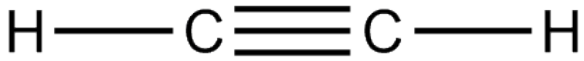
Alle de 12 underspørsmålene har lik vekt.

Oppgave 1

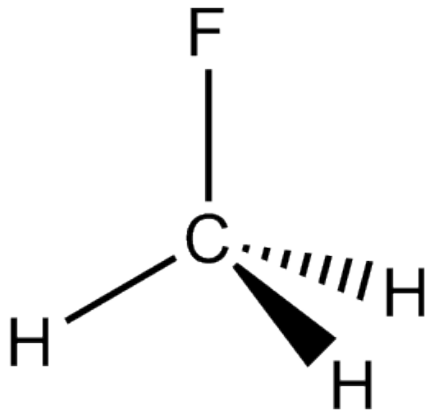
a) Bestem de molekylære punktgruppene for de 3 molekylene (i) - (iii)



(i)



(ii)



(iii)

b) Dipoloperatoren $\vec{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ har samme symmetri som x,y og z koordinatene. Forventningsverdien

$$<\vec{\mu}> = <\psi|\vec{\mu}\psi> = \int \psi(\tau)^* \vec{\mu}\psi(\tau)\, d\tau$$

for en normert bølgefunksjon, er lik med molekylets dipolmoment.

Det antas at bølgefunksjonen er totalsymmetrisk i molekylets punktgruppe.

Angi om molekylene (i) – (iii) har et dipolmoment. Bruk gruppeteoretiske argumenter.

Vil disse konklusjoner endres hvis bølgefunksjonen ikke er totalsymmetrisk ?

c) En operator er gitt ved uttrykket

$$D_x = \frac{1}{2}(xp_x + p_x x).$$

Vis at operatoren kan skrives som $D_x = xp_x - i\frac{\hbar}{2}$.

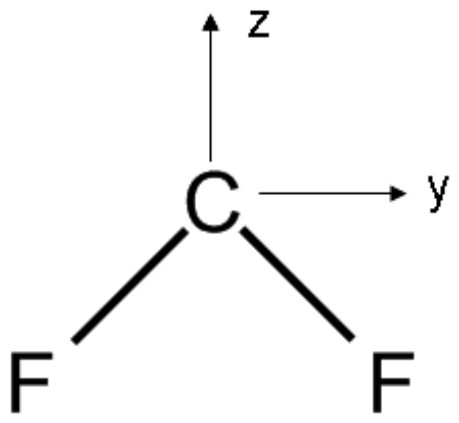
Er bølgefunksjonen $\psi(x) = \exp(ikx)$ en egenfunksjon for D_x ?

Bruk definisjonen på en hermitesk operator (dvs. $<\psi|H\varphi> = <H\psi|\varphi>$) til at vise at D_x er hermitesk.

d) Elektronets indre spinn beskrives som et angulært moment med verdi S = ½ . Bestem ved kobling av angulære momenter de mulige verdier av det totale spinn for henholdsvis 2 og 3 elektroner. Angi for hver verdi antallet av spinnfunksjoner.

Oppgave 2

I denne oppgaven betrakter vi molekylet



og molekylets punktgruppen er C_{2v}. Vi ser bort fra 1s orbitalene og benytter atom orbitalerne 2s og 2p på karbon og fluor.

a) Inndel atomorbitalene i ekvivalent sett og bestem disse setts symmetri i molekylets punktgruppe.

Ved en Hartree-Fock beregning av molekylorbitalene bestemmer man at HOMO og LUMO orbitalenergiene er

$$\varepsilon_{HOMO} = -0.356 \quad Hartree$$
$$\varepsilon_{LUMO} = -0.164 \quad Hartree$$

og symmetrien av disse orbitalene er henholdsvis b_1 og b_2.

b) Angi symmetri og spinn av grunntilstanden og de to første eksiterte tilstander. Er dipolovergangen mellom grunntilstanden og de eksiterte tilstander tillatt ?

c) Estimer den laveste ionisasjonsenergi av CF_2 molekylet i elektronvolt og angi symmetri og spinn av den ioniserte tilstand.

Oppgave 3

Vi skal i denne oppgave betrakte de to molekyler H_2 og HD, hvor D er deuterium. Vi benytter Born-Oppenheimer approksimasjonen.

a) Tegn en figur av den elektroniske grunnstilstands potensialkurve for H_2 molekylet. Angi på figuren den elektroniske likevektsavstand R_e, den laveste vibrasjonstilstand og dissosiasjonsenergien D_0 når H_2 er i den lavest mulige tilstand.

b) Hva skal gjelde for $R_e(H_2)$ og $R_e(HD)$ innenfor Born-Oppenheimer approksimasjonen ?

Eksperimentelt har man bestemt $R_e(H_2)$ = 0.74166 Å og $R_e(HD)$ = 0.74136 Å, hvordan kan vi forklare denne forskjellen ?

c) Vi benytter nå den harmoniske oscillator til at beskrive vibrasjonen i de to molekyler.

Hva kan vi forvente om størrelsen av $\omega(H_2)$ sammenliknet med $\omega(HD)$?

Hva kan vi si om $D_0(H_2)$ sammenlignet med $D_0(HD)$?

(begrunn dine svar)

Oppgave 4

I denne oppgave skal vi betrakte en fotokjemisk reaksjon, hvor et diatomisk molekyle A eksiteres fra grunntilstanden, som er en singlet (S_0), til den eksiterte tilstand A^*, som også er en singlet (S_1). I den eksiterte tilstand undergår molekylet en "intersystem crossing" og går over i en energetisk tettliggende triplet (T_1) tilstand. Molekylet forfaller deretter til grunntilstanden ved utsendelse av et foton.

Vi har følgende reaksjonslikning:

$$A(S_0) + h\nu_1 \xrightarrow{k_1} \left[A^*(S_1) \rightarrow A^*(T_1) \right] \xrightarrow{k_2} A(S_0) + h\nu_2$$

hvor k_1 og k_2 er hastighetskonstanter.

a) Tegn en figur med potensialkurver som illustrerer ovenstående reaksjon. Hvorfor er $k_1 >> k_2$? Hvordan er størrelses-forholdet mellom frekvensene av fotonene ? Hva heter det fenomenet som reaksjonen er et eksempel på ?

Vi ser nå bort fra mekanismen bak konverteringen i den eksiterte tilstanden og skriver en idealisert reaksjonslikning som

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} A$$

Da slutproduktet er A kan vi se på reaksjonen som en likevekt og vi antar at $k_2 = k_1/100$. Begge reaksjoner regnes som av første orden.

b) Vis følgende uttrykk for konsentrasjonen av B

$$[B]_t = [A]_o \frac{100}{101}\left(1 - \exp(-k_1 \tfrac{101}{100} t)\right),$$

når vi antar at konsentrasjonen av B er null i utgangspunktet (t=0) og begynnelses konsentrasjonen av A betegnes $[A]_0$.

Bestem $[B]_\infty$ og $[B]_\infty / [A]_\infty$. Gi en fysisk begrunnelse for resultatet.