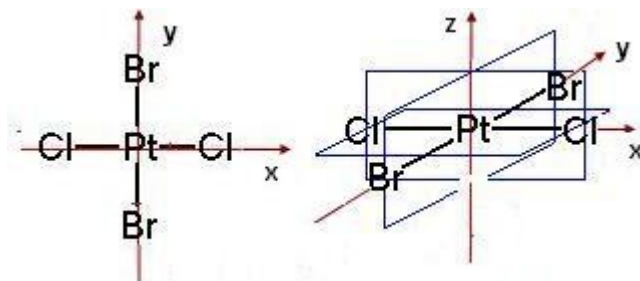


- (24 pkt.) Naszkicować na osobnych rysunkach diagramy poziomów energetycznych, ilustrujące powstawanie orbitali molekularnych z orbitali atomowych dla: a) cząsteczki B<sub>2</sub> b) rodnika OD (D oznacza izotop atomu wodoru <sup>2</sup><sub>1</sub>H). Założyć, że każdy orbital molekularny wiążący i antywiązący jest kombinacją liniową tylko dwóch orbitali atomowych. Każdemu z orbitali molekularnych proszę przypisać symbol określający jego symetrię. Zaznaczyć na diagramach rozmieszczenie elektronów dla stanów podstawowych B<sub>2</sub> i OD. Naszkicować kontury najwyższego zajętego orbitalu molekularnego dla B<sub>2</sub> i najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego dla OD. Podać konfigurację dla stanu podstawowego cząsteczki B<sub>2</sub> i obliczyć rząd wiązania dla tej cząsteczki. Określić term podstawowy dla B<sub>2</sub> i term podstawowy dla OD (proszę podać także indeksy + i - dla tych termów, dla których są stosowane). *Wskazówka:* dla atomu tlenu energie orbitalne mają następujące wartości (w hartree):  $\epsilon_{1s} = -20,66864$ ,  $\epsilon_{2s} = -1,24428$ ,  $\epsilon_{2p} = -0,63186$ . B oznacza <sup>11</sup><sub>5</sub>B, a O oznacza <sup>16</sup><sub>8</sub>O.
- (11 pkt.) Na osi energii zaznaczyć położenie trzech najniższych poziomów oscylacyjnych, otrzymanych w wyniku zastosowania przybliżenia oscylatora harmonicznego do opisu cząsteczki HCl, przyjmując, że różnica energii dwóch najniższych poziomów oscylacyjnych dla cząsteczki HCl wynosi około 3000 cm<sup>-1</sup>. Dla najniższego poziomu oscylacyjnego zaznaczyć dodatkowo poziomy rotacyjne, uzyskane dla tej cząsteczki w przybliżeniu rotatora sztywnego dla trzech najniższych wartości liczby kwantowej rotacji, przyjmując, że różnica energii dwóch pierwszych poziomów rotacyjnych wynosi około 22 cm<sup>-1</sup>. Ze względu na to, że odległości poziomów rotacyjnych i oscylacyjnych różnią się o dwa rzędy wielkości, na rysunku nie da się zachować proporcji odległości między poziomami energetycznymi, ale trzeba podpisać, jaka wartość energii odpowiada każdemu poziomowi oscylacyjnemu i jaka wartość energii odpowiada każdemu poziomowi rotacyjnemu. *UWAGA! Można narysować poziomy rotacyjne na osobnym rysunku, ale spowoduje to stratę 1 pkt.* Jak wpłynie zastąpienie atom wodoru w cząsteczce HCl przez izotop wodoru deuter (D = <sup>2</sup>H) na:

  - różnicę energii między dwoma pierwszymi poziomami oscylacyjnymi
  - różnicę energii między dwoma pierwszymi poziomami rotacyjnymi ?
- (12 pkt.) Naszkicować krzywą energii potencjalnej dwuatomowej cząsteczki homojądrowej A<sub>2</sub> otrzymaną w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera metodą uwzględniającą korelację elektronową (czyli metodą dokładną). Wyjaśnić, w jaki sposób znajdowane są poziomy oscylacyjne dla takiej cząsteczki i naszkicować je na tym samym rysunku. Zaznaczyć na rysunku: sumę energii dwóch izolowanych atomów A (2E<sub>A</sub>), wartość energii (E<sub>e</sub>) dla położenia równowagowego oraz energię dysocjacji (D<sub>0</sub>). Na osobnym rysunku naszkicować krzywą energii potencjalnej i poziomy oscylacyjne dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego. Jakie wielkości są potrzebne, aby obliczyć wartość energii dla najniższego poziomu oscylacyjnego cząsteczki w przybliżeniu oscylatora harmonicznego i jak można otrzymać te wielkości?
- (12 pkt.) Określić podstawowy term i podstawowy poziom energetyczny dla jonu <sup>4</sup><sub>2</sub>He<sup>+</sup> i atomu <sup>16</sup><sub>8</sub>O. W obu przypadkach określić krotność degeneracji podstawowego poziomu energetycznego. Odpowiedź uzasadnić.

5. (7 pkt.) Płaski jon kompleksowy  $trans-[PtCl_2Br_2]^{2-}$  ma symetrię odpowiadającą grupie  $D_{2h}$ . Na rysunku po lewej stronie oś  $z$  jest prostopadła do kartki i skierowana do obserwatora. Na rysunku po prawej stronie zaznaczone są dla ułatwienia płaszczyzny symetrii dla tego układu.



W poniższej tabeli dla grupy  $D_{2h}$  podano, jakie symbole przyporządkowane są orbitalom w zależności od ich zachowania pod wpływem różnych operacji symetrii dla tej grupy. Symbol  $C_2$  oznacza obrót o  $180^\circ$  wokół osi (wskazanej w nawiasie),  $\sigma$  oznacza odbicie w płaszczyźnie (wskazanej w nawiasie),  $i$  oznacza przekształcenie przez środek symetrii (inwersję), a  $E$  – tożsamość (czyli brak jakiegokolwiek przekształcenia).

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Wskazać, z których wymienionych niżej orbitali atomowych scentrowanych na jonie  $Pt^{2+}$  i kombinacji orbitali atomowych scentrowanych na ligandach, czyli jonach  $Br^-$  i  $Cl^-$  można utworzyć orbitale molekularne wiążące lub antywiążące i określić symetrię tych orbitali. Atomy tych samych pierwiastków rozróżniamy umownie przy pomocy indeksów (1 i 2, np. Cl1 i Cl2).

- orbital  $d_{x^2-y^2}$  (Pt) (czyli scentrowany na jonie  $Pt^{2+}$ )
- orbital  $p_x$  (Pt)
- $p_x(Cl1) + p_x(Cl2)$
- $p_z(Br1) - p_z(Br2)$
- orbital  $d_{yz}$  (Pt)

Wskazówka: proszę naszkicować kontury odpowiednich orbitali lub kombinacji orbitali.

$\chi_{A1} - \chi_{A2}$  oznacza, że jest to kombinacja liniowa orbitali typu  $\chi$  (np.  $2p_y$ ), z których każdy scentrowany jest na innym atomie A (np. Cl). Na konturze orbitalu, przed którym znajduje się znak minus, należy zmienić znaki na przeciwne.

6. (8 pkt.) Naszkicować przekroje konturów wszystkich orbitali  $3d$ . Na osobnych rysunkach zaznaczyć na osi energii poziomy energetyczne, odpowiadające orbitalom  $3d$  dla swobodnego atomu wieloelektronowego, dla atomu wieloelektronowego umieszczonego w zewnętrznym jednorodnym polu magnetycznym (efekt Zeemana) oraz dla jonu metalu przejściowego umieszczonego w polu sześciu jednakowych ładunków punktowych o wartości  $-1$ , umieszczonych na osiach  $x$ ,  $y$  i  $z$ , w równych odległościach od początku układu współrzędnych. Dla każdego poziomu energetycznego zaznaczyć krotność degeneracji, podając jej wartość liczbową, albo rysując odpowiednią liczbę kresek obok siebie na danym poziomie.
7. (8 pkt.) Omówić sposoby graficznego przedstawienia funkcji falowych dla atomu wodoru (wykresy: funkcji falowych, gęstości prawdopodobieństwa, radialnej gęstości prawdopodobieństwa, kontury funkcji) na przykładzie funkcji falowych, dla których wartość głównej liczby kwantowej  $n=2$ . Wyjaśnić krótko, w jaki sposób otrzymywany jest kontur orbitalu i co oznaczają znaki  $+$  i  $-$  na konturach orbitali.

8. (9 pkt.) Rozkład ładunku elektrycznego w atomie lub cząsteczce chemicznej może być scharakteryzowany przez podanie *najniższego nieznikającego momentu multipolowego* ( $2^l$ -polowego). Gdy  $l = 0$ , to wspomniany moment multipolowy odpowiada (niezerowemu) wypadkowemu ładunkowi elektrycznemu (monopolowi), gdy  $l = 1$ , to odpowiada dipolowi, gdy  $l = 2$ , to odpowiada kwadrupolowi, itd. Kiedy dwa układy zamkniętopowłokowe A i B znajdują się w dużej odległości  $R$  od siebie, to ich energia oddziaływania (suma składowej elektrostatycznej  $E_{elst}$ , indukcyjnej  $E_{ind}$ , oraz dyspersyjnej  $E_{dysp}$ ) daje się wyrazić przez człony postaci  $C_n R^{-n}$ , gdzie  $n$  przyjmuje wartości całkowite.

Gdy wartości  $l$  dla najniższych nieznikających momentów multipolowych układów A i B równe są, odpowiednio,  $l_A$  i  $l_B$ , to:

- energia elektrostatyczna zmienia się jak  $E_{elst} \sim R^{-(l_A + l_B + 1)}$ ,
- energia indukcyjna zmienia się jak  $E_{ind} \sim R^{-(2l_x + 4)}$  (gdzie  $l_x$  oznacza mniejszą z liczb  $l_A$  i  $l_B$ ).

Dla układów wymienionych w tabeli poniżej proszę podać, jak zmieniają się dla dużych odległości  $R$  wymienione składowe energii oddziaływania i określić, jaki mają znak ( $+$ ,  $-$  albo  $+/-$ , jeśli mogą być zarówno dodatnie jak ujemne w zależności od orientacji). Jeśli jakaś składowa energii oddziaływania nie występuje dla danego układu, to proszę wpisać zero.

Układ	Energia elektrostatyczna		Energia indukcyjna		Energia dyspersyjna	
	$R^{-n}$	znak	$R^{-n}$	znak	$R^{-n}$	znak
He...He						
H <sub>2</sub> O... H <sub>2</sub> O						
Na <sup>+</sup> ... H <sub>2</sub> O						
H <sub>2</sub> ...H <sub>2</sub>						

9. (4 pkt.) Wyjaśnić na przykładzie rozwiązań równania Schrödingera dla rotatora sztywnego, co to znaczy, że poziom energetyczny jest zdegenerowany.