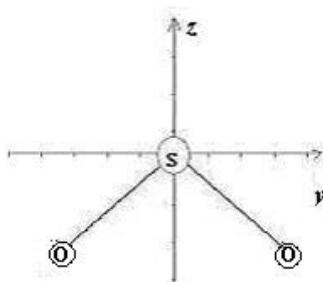


1. (24 pkt.) Naskicować na osobnych rysunkach diagramy poziomów energetycznych, ilustrujące powstawanie orbitali molekularnych z orbitali atomowych dla jonu molekularnego  $N_2^+$  oraz dla rodnika FO. Założyć, że każdy orbital molekularny wiążący i antywiązący jest kombinacją liniową tylko dwóch orbitali atomowych. Każdemu z orbitali molekularnych proszę przypisać symbol określający jego symetrię. Proszę zaznaczyć na diagramach rozmieszczenie elektronów dla stanu podstawowego  $N_2^+$  i FO. Naskicować kontury najwyższego zajętego orbitalu molekularnego dla  $N_2^+$  i najwyższego zajętego orbitalu molekularnego dla FO. Podać konfigurację dla stanu podstawowego jonu  $N_2^+$  i obliczyć rząd wiązania dla tego jonu. Określić term podstawowy dla  $N_2^+$  i FO (proszę podać także indeksy  $+$  i  $-$  dla tych termów, dla których są stosowane). *Wskazówka:* Dla atomu tlenu energie orbitalne mają następujące wartości (w hartree):  $\epsilon_{1s} = -20,66864$ ,  $\epsilon_{2s} = -1,24428$ ,  $\epsilon_{2p} = -0,63186$ , a dla atomu fluoru:  $\epsilon_{1s} = -26,38294$ ,  $\epsilon_{2s} = -1,57255$ ,  $\epsilon_{2p} = -0,73001$ .



2. (8 pkt.) Cząsteczce dwutlenku siarki odpowiada grupa symetrii  $C_{2v}$ . Na powyższym rysunku oś  $x$  jest prostopadła do płaszczyzny rysunku i skierowana do obserwatora. W załączonej poniżej tabeli podano, jakie symbole przyporządkowane są funkcjom w zależności od tego, jak zachowują się pod wpływem różnych operacji symetrii grupy  $C_{2v}$  (symbol  $C_2$  oznacza obrót o  $180^\circ$  wokół osi wskazanej w nawiasie,  $\sigma$  oznacza odbicie w płaszczyźnie wskazanej w nawiasie, a  $E$  – tożsamość, czyli brak jakiegokolwiek przekształcenia, 1 oznacza, że funkcja nie zmienia się, a  $-1$ , że zmienia znak pod wpływem danej operacji symetrii).

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Proszę określić symetrię kombinacji liniowej orbitali atomowych tlenu o postaci:

$\chi = 2p_z(\text{O1}) - 2p_z(\text{O2})$  (gdzie O1 i O2 oznaczają różne atomy tlenu). Zaproponować, jaka kombinacja liniowa orbitali typu  $2p$  tlenu może być użyta do utworzenia orbitalu molekularnego o symetrii  $A_2$ .

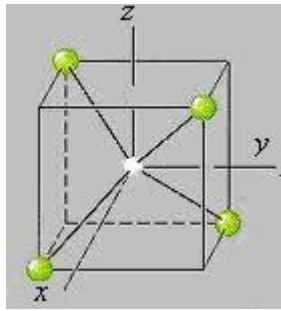
Cząsteczce siarkowodoru  $\text{H}_2\text{S}$  także odpowiada grupa symetrii  $C_{2v}$ . Podać symbole dwóch (różniących się multipletowością) termów, odpowiadających stanom wzbudzonym  $\text{H}_2\text{S}$  o konfiguracji:

$$a_1^2 a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_1^2 a_1^2 b_2^2 a_1^2 b_1^1 b_2^1$$

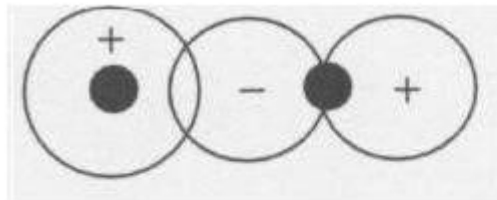
Odpowiedź uzasadnić.

3. (14 pkt.) Omówić rozwiązania równania Schrödingera dla atomu wodoru i jonu wodoropodobnego o ładunku jądra  $Z$  (dla atomu wodoru  $Z=1$ ). *Wskazówki:* a) podać wyrażenie na energię (w jednostkach atomowych) dla takiego układu; b) określić, od jakich współrzędnych i od jakich liczb kwantowych zależą funkcje falowe, będące rozwiązaniami równania Schrödingera dla atomu wodoru; c) podać, jakie wartości własne operatorów kwadratu momentu pędu,  $\hat{L}^2$ , i składowej  $z$  momentu pędu,  $\hat{L}_z$ , odpowiadają funkcjom falowym opisującym stany atomu wodoru; d) wyjaśnić, jaka jest krotność degeneracji poziomów energetycznych; e) naszkicować graficzne przedstawienia funkcji falowej atomu wodoru oznaczonej symbolem  $2s$  (wykresy funkcji, kwadratu funkcji i radialnej gęstości prawdopodobieństwa, kontur funkcji); f) podać wartości liczb kwantowych, odpowiadających funkcjom falowym atomu wodoru oznaczonym symbolami:  $3p_z, 2p_x, 3d_0, 4f_2$
4. (12 pkt.) Podać definicję energii dysocjacji i wyjaśnić, której z cząsteczek:  $\text{H}_2$  czy  $\text{D}_2$ , odpowiada większa wartość energii dysocjacji. Odpowiedź uzasadnić. Wskazać, jakie przybliżenia wykorzystywane są w rozważaniach dotyczących tego zagadnienia. Której z cząsteczek:  $\text{H}_2$  czy  $\text{D}_2$ , odpowiada większa różnica energii między dwoma najniższymi poziomami rotacyjnymi cząsteczki, obliczona w przybliżeniu rotatora sztywnego? Odpowiedź uzasadnić.
5. (12 pkt.) Określić podstawowy term i podstawowy poziom energetyczny dla jonów  ${}^7_3\text{Li}^{2+}$  i  ${}^{19}_9\text{F}^+$ . Dla obu jonów określić krotność degeneracji podstawowego poziomu energetycznego. Odpowiedź uzasadnić.
6. (6 pkt.) Naszkicować kontury wszystkich orbitali  $3d$ . Naszkicować na jednym rysunku poziomy energetyczne odpowiadające tym orbitalom dla swobodnego jonu metalu przejściowego oraz dla jonu umieszczonego w polu czterech jednakowych ujemnych ładunków punktowych, tworzących kształt tetraedru (na rysunku poniżej jon umieszczony jest w środku układu współrzędnych, osie  $x, y, z$  tego układu współrzędnych

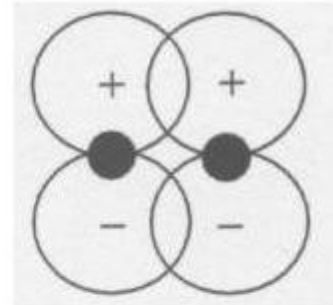
przechodzą przez środki ścian pomocniczego sześcianu, a położenie ujemnych ładunków w czterech wierzchołkach tego sześcianu zaznaczono przy pomocy kólek)



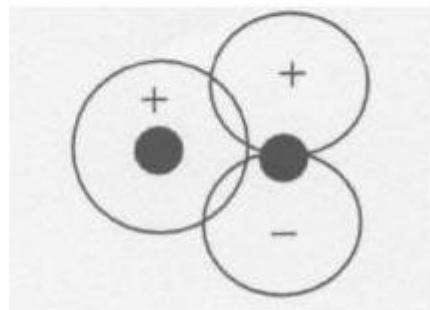
7. (9 pkt. ) Podać trzy warunki, jakie muszą spełniać orbitale atomowe, aby można było uzyskać efekt wiążący albo antywiążący po utworzeniu kombinacji liniowej tych orbitali. Dla każdej z par orbitali atomowych, których kontury przedstawiono na rysunkach (a, b, c) poniżej, wyjaśnić krótko, czy kombinacja liniowa, będąca SUMĄ tych orbitali atomowych, odpowiada orbitalowi molekularnemu wiążącemu czy antywiążącemu i o jakiej symetrii ( $\sigma$  czy  $\pi$ ). Położenia jąder cząsteczki dwuatomowej zaznaczono przy pomocy ciemnych kólek. Należy założyć, że energie orbitalne, odpowiadające tym orbitalom atomowym mają zbliżone wartości.



**a**



**b**



**c**

Co oznaczają znaki „+” i „-” na konturach orbitali?

8. (6 pkt. )Wyjaśnić pochodzenie fizyczne składowych energii oddziaływania międzycząsteczkowego: elektrostatycznej, indukcyjnej i dyspersyjnej.
9. (4 pkt.) Podać, jak zdefiniowany jest w mechanice kwantowej rotator sztywny, a jak jednowymiarowy oscylator harmoniczny.