

1. Rozwiązywalne modele mechaniki kwantowej w fizyce molekularnej.

- 1.1. Oscylacje atomów wokół ich położenia równowagi w cząsteczce HI mogą być modelowane oscylatorem harmonicznym o masie $m \approx m_H$ (atom jodu jest prawie nieruchomy) o stałej $k = 313.8N/m$. Oblicz odległość poziomów energii w tej cząsteczce i długość fali światła potrzebnego do wzbudzenia HI.
- 1.2. Wyznacz minimalne energie wzbudzenia a) 33kHz kryształu kwarcu zegarka, b) wiązania w cząsteczce O_2 dla, którego $k = 1177N/m$.
- 1.3. Zakładając, że drgania cząsteczki $^{35}Cl_2$ można modelować oscylatorem harmonicznym o stałej siłowej $k = 329N/m$. Jaka jest energia drgań zerowych. $m_{Cl} = 34.9668u$.
- 1.4. Jakie jest względne prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki HI o długości wiązania 10% większej niż wartość równowagowa wynosząca $161pm$, jeżeli cząsteczka jest w a) stanie podstawowym, b) czwartym stanie wzbudzonym?
- 1.5. Rotacja HI może być opisana jako obrót atomu wodoru wokół nieruchomego atomu jodu. Oblicz najmniejszą energię potrzebną do wzbudzenia cząsteczki $^1H^{127}I$ do rotacji w płaszczyźnie. Jaki jest wtedy moment pędu?
- 1.6. Jeżeli rotacja HI zachodzi na płaszczyźnie, jakie są rotacyjne poziomy energii? Promieniowanie o jakiej długości fali jest emitowane przy przejściu $m = 1 \rightarrow m = 0$?
- 1.7. Jeżeli rotacja HI odbywa się w 3 wymiarach, jakie są energie i degeneracja 3 najniższych poziomów rotacyjnych oraz długość fali promieniowania dla przejścia $l = 1 \rightarrow l = 0$?

2. Rachunek zaburzeń zależny od czasu.

- 2.1. Pokazać, że zaburzenie włączane bardzo wolno do pewnej stałej wartości daje to samo wyrażenie na współczynniki rozwinięcia funkcji falowej, jak otrzymane przy zaburzeniu niezależnym od czasu.
- 2.2. Pole elektryczne jest zwiększane liniowo (od zera) w kierunku osi z . Jakie jest prawdopodobieństwo, że elektron atomu wodoru, znajdujący się początkowo w stanie podstawowym, znajdzie się na orbitalu $2p_z$ w chwili t .
- 2.3. Pole elektryczne jest powoli zwiększane wykładniczo (od zera) w kierunku osi z , a po długim czasie powoli zmniejszane także wykładniczo. Oblicz prawdopodobieństwo po wygaśnięciu perturbacji, że elektron atomu wodoru, znajdujący się początkowo w stanie podstawowym, znajdzie się na orbitalu $2p_z$.

Wskazówka. $H^{(1)} \sim 1 - e^{-kt}$ dla $0 \leq t \leq T$; $H^{(1)} \sim e^{-k(t-T)}$ dla $t \geq T$. Zinterpretuj "powoli" jako $k \ll \omega$ a "po długim czasie" jako $kT \gg 1$ oraz $k(t - T) \gg 1$.

3. Spektroskopia atomowa.

- 3.1. Reguły wyboru dla atomu wodoropodobnego są następujące:
 $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Które orbitale może zająć elektron $4d$ w wyniku przejść promienistych?
- 3.2. Wyznacz całkowite momenty pędu konfiguracji d^1 i s^1 .
- 3.3. Znajdź możliwe całkowite orbitalne momenty pędu konfiguracji a) d^2 , b) p^3 .
- 3.4. Znajdź możliwe termy stanów podstawowych a) Na , b) F , c) konfiguracji $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ stanu wzbudzonego C.
- 3.5. Elektron w dwóch różnych termach posiada moment pędu $j = 3/2$ i $1/2$. Jaki jest orbitalny moment pędu tego elektronu? Jaka podpowłokę on obsadza?
- 3.6. Jakie są możliwe wartości całkowitego momentu pędu układu złożonego z dwóch podukładów o $j_1 = 5$ i $j_2 = 3$?
- 3.7. Jakiej informacji dostarcza symbol termu 1D_2 o momencie pędu atomu?

- 3.8. Przypuśćmy, że atom ma a) 2, b) 3 elektrony na różnych orbitalach. Jakie są możliwe wartości całkowitego spinu? Jaka jest w każdym wypadku multipletowość?
- 3.9. Jakie termy atomowe są możliwe dla konfiguracji elektronowej ns^1nd^1 ? Który z nich powinien mieć najniższą energię?
- 3.10. Jakie wartości J mogą wystąpić w przypadku termów a) 1S , b) 2P , c) 3P . Ile stanów (rozdzielanych liczbą kwantową M_J) należy do każdego poziomu?
- 3.11. Które przejścia są dozwolone w widmie elektronowym atomu? a) $2s \rightarrow 1s$, b) $2p \rightarrow 1s$, c) $3d \rightarrow 2p$.

4. Spektroskopia rotacyjna.

- 4.1. Obliczyć moment bezwładności cząsteczki H_2O względem osi wyznaczonej przez dwusieczną kąta HOH ; $\angle_{HOH} = 104.5^\circ$, $r_{OH} = 95.7pm$.
- 4.2. Pokaż, że moment bezwładności cząsteczki dwuatomowej złożonej z atomów o masach m_A i m_B i długości wiązania R jest dany wzorem $I = \mu R^2$, gdzie $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$. Oblicz moment bezwładności 2H_2 , jeżeli $R = 75.09pm$.
- 4.3. Obliczyć moment bezwładności cząsteczki $CH^{35}Cl_3$ względem osi zawierającej wiązanie $C - H$; $\angle_{HCCl} = 107^\circ$, $r_{C-Cl} = 177pm$.
- 4.4. Wyznaczyć termy rotacyjne cząsteczki $CH_3^{35}Cl$; $r_{C-Cl} = 178pm$, $r_{C-H} = 111pm$, $\angle_{HCH} = 110.5^\circ$.
- 4.5. Które cząsteczki posiadają widma w zakresie mikrofal: N_2 , CO_2 , OCS , H_2O , $CH_2 = CH_2$, C_6H_6 ?
- 4.6. Wyznacz spektrum rotacyjne $CH_3^{35}Cl$.
- 4.7. Jeżeli liczba falowa przejścia rotacyjnego $J = 3 \leftarrow 2$ cząsteczki $^1H^{35}Cl$ (rozważanej jako rotator sztywny) wynosi $63.56cm^{-1}$, jaki jest a) moment bezwładności, b) długość wiązania cząsteczki.
- 4.8. Wyznacz widmo rotacyjne Ramana cząsteczki $^{14}N_2$ ($B = 1.99cm^{-1}$) poddanej działaniu lasera monochromatycznego o długości fali światła $336.732nm$.
- 4.9. Wyznacz długości wiązań HC i CN w HCN ze stałych rotacyjnych $B(^1H^{12}C^{14}N) = 44.316GHz$ i $B(^2H^{12}C^{14}N) = 36.208GHz$

5. Spektroskopia wibracyjna.

- 5.1. Które cząsteczki posiadają przynajmniej jeden mod wibracyjny powodujący zmianę momentu dipolowego: N_2 , CO_2 , OCS , H_2O , $CH_2 = CH_2$, C_6H_6 ?
- 5.2. Wyznaczyć funkcje falowe i energie oscylatora Morse'a [rozwiąż równanie Schrödingera z potencjałem $V(x) = V_0(e^{-2x/a} - 2e^{-x/a})$].

6. Spektroskopia elektronowa.

- 6.1. Wyznacz termy dla stanu podstawowego H_2 i O_2 (... $1\pi_g^2$).
- 6.2. Termem jednego ze stanów wzbudzonych H_2 jest $^3\Pi_u$. Znajdź konfigurację elektronów, której ten term odpowiada.
- 6.3. Rozważ dwa stany elektronowe o tej samej stałej siłowej ale o długościach wiązań różniących się o ΔR . Znajdź wyrażenie na względną intensywność przejścia $0 - 0$ jako funkcję ΔR .