

# Determinación estructural. Grupos A y C. Curso 2001-2002.

## Examen de la parte Químico Física. Septiembre de 2002

Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde en el espacio proporcionado. **No se corregirá lo que escribas en la parte de atrás de las hojas, que puedes utilizar para tus operaciones.**

Nombre, apellidos, DNI, Teléfono y Grupo
--

Pregunta 1 (25 puntos)	
Pregunta 2 (25 puntos)	
Pregunta 3 (25 puntos)	
Pregunta 4 (25 puntos)	

**Constantes útiles:**  $k_B = 1.38066 \times 10^{-16}$  erg/K,  $\hbar = 1.05457266 \times 10^{-27}$  erg s,  $h = 6.62608 \times 10^{-27}$  erg s,  $N_A = 6.02214 \times 10^{23}$  mol $^{-1}$ ,  $c = 2.99792458 \times 10^{10}$  cm s $^{-1}$ ,  $R = 8.314$  J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ .

1. (25 puntos) Responde brevemente:

(a) (5 puntos) ¿Qué propiedades debe de tener un conjunto de operaciones de simetría para tratarse de un grupo?

(b) (5 puntos) ¿Por qué se emplean representaciones irreducibles y clases de equivalencia para construir la tabla de caracteres del grupo? Cuando se construye empleando clases de equivalencia, la tabla de caracteres de un grupo puntual es cuadrada (tantas filas como columnas). ¿Por qué?

(c) (5 puntos) Un operador de Seitz tiene la forma  $\{\hat{R}|\hat{t}\}$ : (a) Indica qué representan  $\hat{R}$  y  $\hat{t}$  y cómo actúa el operador de Seitz sobre un vector arbitrario  $\vec{r} = {}^t(x, y, z)$ . (b) Determina la forma del operador producto  $\{\hat{R}|\hat{t}_R\}\{\hat{S}|\hat{t}_S\}$ .

(d) (10 puntos) Deduce la ley de Bragg para la difracción en una red cristalina.

2. (25 puntos) ¿Hasta qué punto difieren los espectros vibracionales de dos isótopos moleculares como CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>D?

(a) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración del CH<sub>4</sub>, indicando, brevemente, cómo lo haces. Dicho de otro modo: construye y reduce la representación  $\Gamma^{3N}$ . ¿Cuál es la dimensión de la representación? Indica qué modos son de traslación, rotación y vibración pura. Identifica los modos de vibración activos en espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y en espectroscopía Raman.

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z), (xy, yz, zx)$
$\chi^{xyz}$						
$N_{at}$						
$\chi^{3N}$						

	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$	
$\Gamma^{3N}$						
Traslación						
Rotación						
Vibración						modos activos
Actividad IR						
Actividad Raman						

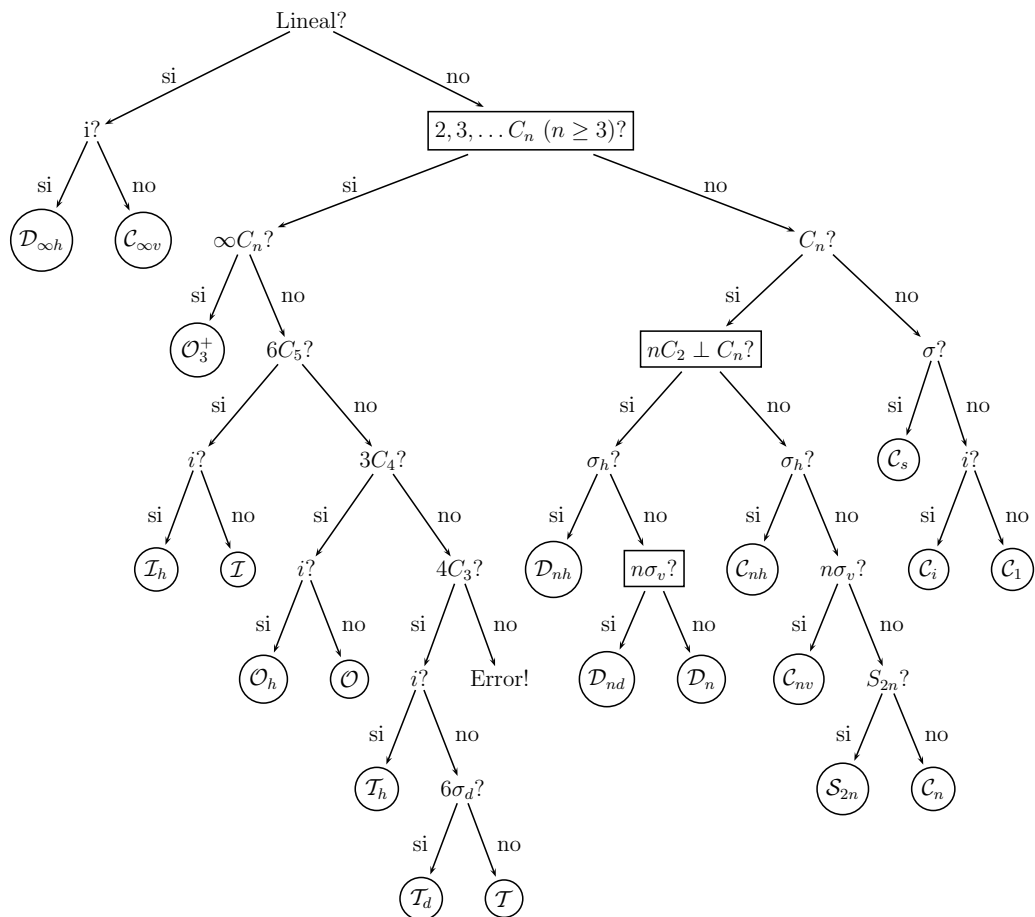
- (b) Repite el ejercicio anterior para el CH<sub>3</sub>D. ¿Crees que un espectro de absorción IR o un espectro Raman permitiría distinguir entre los dos posibles isómeros? Razónalo.

$\mathcal{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$			$A_1$	$A_2$	$E$	
$A_1$	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$	$\Gamma^{3N}$				
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	Traslación				
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y), (x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$	Rotación				
$\chi^{xyz}$					Vibración				modos activos
$N_{at}$					Actividad IR				
$\chi^{3N}$					Actividad Raman				

- (c) Para el CH<sub>3</sub>D, escribe los operadores de proyección correspondientes a las representaciones irreducibles  $A_1$  y  $E$ , y examina su acción sobre los desplazamientos cartesianos de uno de los átomos de H.

3. (25 puntos) Para cada una de las moléculas siguientes: determina el grupo puntual, la posibilidad de que tenga un dipolo eléctrico permanente y cómo estará dirigido, clasifica la molécula por sus valores propios de polarizabilidad, y determina su posible quiralidad. **Indica sucintamente las razones.**

Molécula	Grupo	Momento dipolar	Polarizabilidad (valores propios)	Quiral?
acetileno				
butano				
tricloroetano				
trans-1,2-dicloroetano				
aleno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ )				
$\text{PuF}_6$				
etano (alternada)				
etano (eclipsada)				
$\text{SiH}_4$				
$\text{CHFClBr}$				



Cuadro de decisión para determinar el grupo puntual de una molécula.

4. (25 puntos) El reciente descubrimiento de superconductividad en el  $\text{MgB}_2$  ha disparado el interés por los boruros metálicos. El  $\text{MgB}_2$  cristaliza en condiciones ambiente en una fase hexagonal  $P6/mmm$  (Núm. 191), con parámetros de celda  $a = b = 3.086 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.524 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . El Mg ocupa las posiciones (1a) de Wyckoff y el B las posiciones (2d). La consulta de las tablas internacionales de cristalografía muestra que para el grupo  $P6/mmm$ :

Pos. Wyckoff	Coordenadas
1a	(0, 0, 0)
2d	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

- (a) Calcula el volumen de la celda unidad y la densidad del cristal (en  $\text{g/cm}^3$ ). Masa: 24.305 (Mg) y 10.81 (B) g/mol.

(b) Determina la posición de todos los átomos situados en la celdilla principal. Determina la distancia B-Mg en Å.

(c) Obtén la expresión y calcula los parámetros y el volumen de la celda recíproca.

(d) Calcula la distancia entre planos sucesivos de cada una de las familias (100), (110), y (111), así como el ángulo de Bragg para cada familia si la radiación utilizada proviene de la línea  $K\alpha$  del Cu-I y vale  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

- (e) Escribe los factores de estructura  $F_{hkl}$  del cristal en función de los factores atómicos, y determina su valor para los planos (000), (001), (100), y (111).