

Determinación estructural. Grupos A y C. Curso 2002-2003.

Examen de la parte Químico Física. Junio de 2003

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:

- (5 puntos) ¿Qué son las extinciones sistemáticas en la difracción de rayos X de un cristal?
- (5 puntos) ¿Qué tipos de elementos de simetría de un cristal dan lugar a extinciones sistemáticas?
- (5 puntos) Muestra que los ejes helicoidales $4_1(z)$ y $4_3(z)$ son imágenes especulares el uno del otro.
- (5 puntos) Deduce la ley de Bragg para la difracción en una red cristalina.

- (e) (5 puntos) Encuentra la matriz, en la representación cartesiana, de la rotación de ángulo α (según el convenio de la mano derecha) en torno al eje Y.

2. (25 puntos)

- (a) Con ayuda de la tabla de caracteres adjunta determina y clasifica la simetría de los modos normales de vibración de la molécula de etano, C_2H_6 , en la configuración alternada, indicando, brevemente, cómo lo haces. Dicho de otro modo: construye y reduce la representación Γ^{3N} . ¿Cuál es la dimensión de la representación? Indica qué modos son de traslación, rotación y vibración pura.

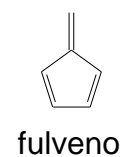
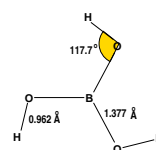
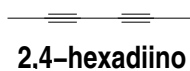
D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	$(R_x, R_y) (x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(x, y)
χ^{xyz}							
N_{at}							
χ^{3N}							

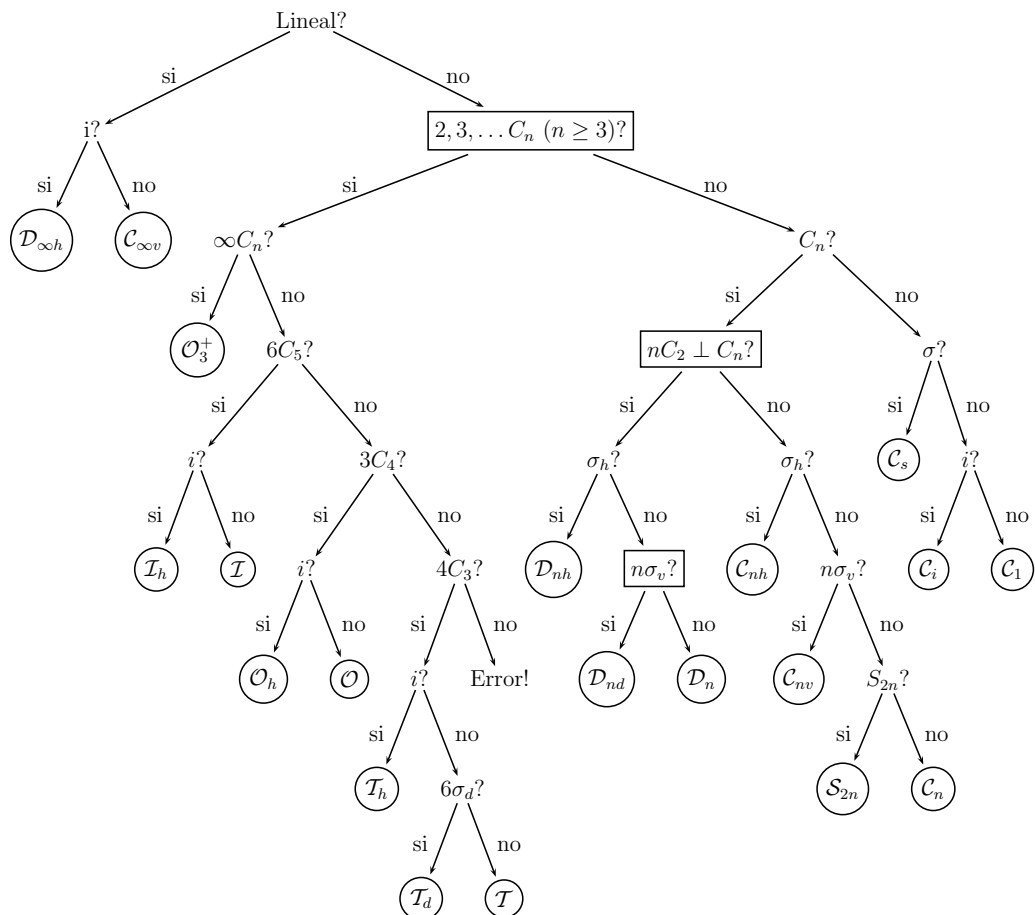
	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u
Γ^{3N}						
Traslación						
Rotación						
Vibración						

(b) Escribe los operadores de proyección incompletos correspondientes a las representaciones irreducibles A_{1g} y E_g , y examina su acción sobre los desplazamientos cartesianos z (z es la dirección del eje C-C) de uno de los átomos de H.

3. (25 puntos) Para cada una de las moléculas siguientes: determina el grupo puntual, establece 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. **Tu respuesta no será válida a menos que indiques sucintamente las razones de simetría.** Es decir, no me vale que digas que el dipolo de una molécula vale cero porque *dos átomos tiran en direcciones contrarias* (sic).

Molécula	Grupo	Momento dipolar	Polarizabilidad (valores propios)	Quiral?
2,4-hexadieno (alternada)				
tris(metilen)ciclopropano				
biciclo[1,1,0]but-1(3)-eno				
$B(OH)_3$				
fulveno				





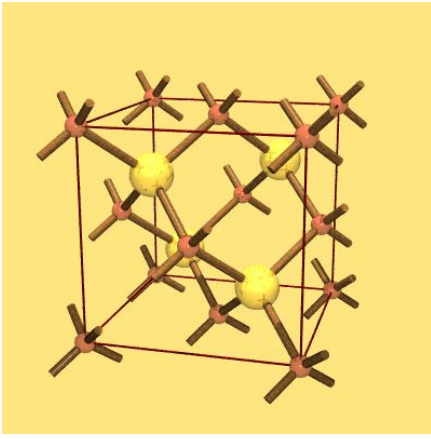
Cuadro de decisión para determinar el grupo puntual de una molécula.

4. (25 puntos) En 1912 Laue, Friedrich y Knipping publicaron las primeras imágenes de difracción de rayos X de un cristal, concretamente blenda (ZnS). Como parte del análisis de la imagen, Laue trató de obtener el tamaño de la unidad de repetición del cristal a partir de la densidad. Vamos a reproducir sus esfuerzos.

(a) Suponed, en primer lugar, que el ZnS tiene una celdilla cúbica en la que existe una sólo molécula de ZnS. Si la densidad del cristal es de 4.06 g/cm^3 , determina el lado de la celda en Å. Masas: 65.38 (Zn) y 32.06 (S) g/mol.

(b) W.H. y W.L. Bragg analizaron las imágenes de Laue y concluyeron que existen 4 moléculas de ZnS por cada celda cúbica repetitiva. Con esta información determina nuevamente el parámetro de la celda cúbica.

(c) Una descripción moderna del cristal de GaAs, isoestructural a la blenda examinada por Laue, sería: sistema cúbico, grupo espacial $F\bar{4}3m$ (Nº 216), $a = 5.6533 \text{ Å}$, Ga ocupa las posiciones $4a (0, 0, 0)$, As ocupa las posiciones $4c (1/4, 1/4, 1/4)$. Los vectores de centrado de una celda F son: $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, y $(0, 1/2, 1/2)$. Puedes ver un esquema de la celda en el dibujo adjunto. Utiliza esta información para: (a) obtener las coordenadas de los átomos situados en la celda principal e identificarlos en el dibujo; (b) determinar la distancia Ga-As; (c) obtener el ángulo As-Ga-As.



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

(e) Calcula la distancia entre planos sucesivos de cada una de las familias (100), (110), y (200), así como el ángulo de Bragg para cada familia si la radiación utilizada proviene de la línea $K\alpha$ del Cu-I y vale $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.