



Prova Experimental

Determinação da estrutura cristalina e da concentração de um cristal coloidal, por meio de difracção/difração de luz visível.

- Duração: 4 h.
- **NÃO** escreva o seu nome em qualquer das folhas.
- Numere todas as folhas indicando, também, o total de folhas que entrega sem considerar as do enunciado. Por exemplo, se entrega um total de 12 folhas, identifique a folha 7 com a numeração 7/12, etc.
- Se necessitar de mais folhas peça-as ao vigilante.
- No final guarde, dentro do respectivo envelope, a calculadora, todos os utensílios de escrita que lhe foram fornecidos e o cartão com o seu nome.
- Escreva de forma clara o seu nome no envelope branco e guarde a sua prova dentro deste.

Objectivo/objetivo:

Determinação da estrutura cristalina e da concentração de um cristal coloidal, por meio de difracção/difração de luz visível.

Material fornecido:

- Um difractómetro/difratômetro constituído por:
 - Uma fonte de luz laser, fixa numa base de altura e nível reguláveis.
 - Uma fenda de cartolina azul para colimar o feixe laser.
 - Um tubo, com orifício para a entrada de um feixe de luz, fixo sobre uma base.
- Um porta-amostras.
- Uma lanterna.
- Uma régua.
- Lápis, folhas de papel branco e papel milimétrico.
- Uma calculadora.

Dados:

Comprimento de onda da luz de laser $\lambda = (659 \pm 1) 10^{-9} \text{ m}$
Índice de refração da água $n = 1,332 \pm 0,003$

ATENÇÃO

Leia atentamente os parágrafos que descrevem o funcionamento das diferentes partes do difractómetro/difratômetro. Observe e identifique as partes do equipamento, mas não toque em nada até que tenha terminado de ler integralmente as seguintes secções/secções:

- *Difracção/difração de Bragg.*
- *Cristais coloidais.*

Nesta secção enfatiza-se o cuidado extremo com que deverá realizar a experiência, devido às propriedades da amostra que irá usar.

- *Descrição do funcionamento do difractómetro/difratômetro.*
- *Procedimento.*

Esta secção irá guiá-lo na realização da experiência.

Muito cuidado e boa sorte!

A difracção/difração de Bragg

Quando um feixe de luz incide num cristal, o feixe é disperso em todas as direcções pelas partículas que o constituem. Se o comprimento de onda da luz tem um valor adequado, ocorre interferência entre os raios dispersos. Em algumas direcções a interferência é construtiva, observando-se um máximo de intensidade luminosa, noutras direcções será destrutiva, obtendo-se escuridão. Este fenómeno denomina-se difracção/difração da luz (a mais comum é a de raios X).

Na figura 1 representa-se esquematicamente alguns dos centros dispersores de um cristal que está sendo irradiado.

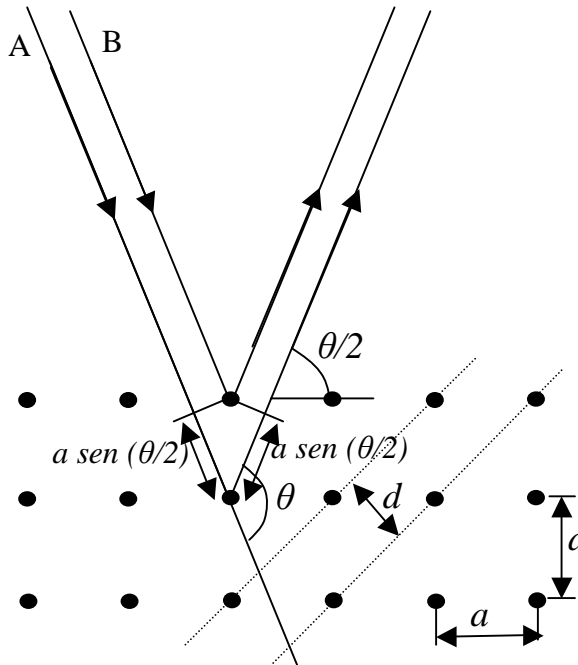


Figura 1

Como se observa na figura 1, haverá interferência construtiva entre os raios A e B (ou o que é o mesmo, um máximo de difracção/difração) quando a diferença de caminho óptico entre ambos ($2 a \sin(\theta/2)$) satisfaça a expressão:

$$2 a \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\lambda}{n} \quad (1)$$

onde n é o índice de refração do meio, λ/n o comprimento de onda da luz no meio e a é a separação entre os dispersores (ver Figura 1). Esta expressão é conhecida como “Lei de Bragg”.

Ainda que obtida de um exemplo simples, esta expressão resulta da contribuição de todos os dispersores que formam o cristal.

Note que a expressão anterior resulta da reflexões de raios paralelos (A e B), sobre “planos paralelos” do cristal, separados pela distância a . Estes “planos cristalinos” consideram-se formados pelas partículas que estão contidas neles. Por exemplo, no caso em que o feixe incide sobre os planos indicados pelas linhas ponteadas na Fig. 1, que estão separados por uma distância $d = a/\sqrt{2}$, teremos de substituir a por d na equação (1).

$$2 d \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\lambda}{n} \quad (2)$$

O exemplo esquematizado na figura 1 é bidimensional. Em três dimensões pode-se mostrar que a expressão genérica para d , no caso de redes cristalinas cúbicas, é:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

onde h , k , e l são inteiros maiores ou iguais a zero, denominados índices de Miller.

Substituindo esta expressão para d , na equação (2), fica

$$\frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\lambda}{n}$$

Definindo $h^2 + k^2 + l^2 = N$ é imediato que

$$\operatorname{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = \left(\frac{\lambda}{2an}\right)^2 N \quad (3)$$

É importante notar que nesta equação, para a e λ fixos, **a cada N corresponde um único θ .**

Uma das formas mais simples em que se ordenam as partículas é segundo redes cristalinas cúbicas. Estas redes podem ser cúbicas simples (CS), cúbicas de corpo centrado (BCC), ou cúbicas de faces centradas (FCC). Os esquemas das células elementares destas redes estão representados na Figura 2.

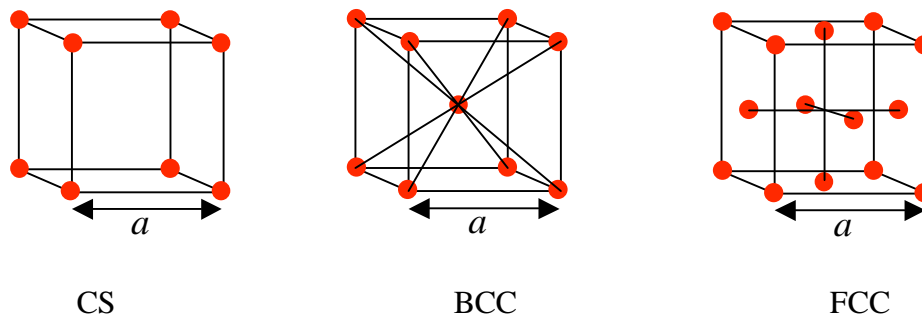


Figura 2

Como se observa nesta figura, para o caso CS as partículas localizam-se nos vértices de um cubo de lado a . No caso BCC há mais uma partícula no centro do cubo, enquanto que no caso FCC, além das partículas da rede CS há partículas no centro de cada uma das faces do cubo.

Ao comprimento a da aresta do cubo dá-se o nome de *parâmetro de rede*.

Para que se produza um máximo de difracção/difração, não é suficiente que se satisfaça a Lei de Bragg (equação 1). É ainda necessário que os índices de Miller (h, k, l) cumpram certas regras, que resultam da localização das partículas que formam a célula elementar.

Estas regras, para as estruturas cúbicas, são as seguintes:

BCC- Se a soma $h+k+l$ é par, a reflexão existe; se é ímpar, não existe.

FCC- Se h, k, l são todos pares ou todos ímpares, a reflexão existe; se há mistura de paridade, não existe (o zero considera-se par).

CS- Não há restrições.

Estas regras permitem obter os valores de N correspondentes aos máximos de difracção/difração.

Como exemplo, mostra-se na Tabela 1, para as estruturas BCC e FCC, alguns dos valores de índices de Miller para feixes difractados/difratados.

h	k	l	$N = h^2 + k^2 + l^2$ BCC	$N = h^2 + k^2 + l^2$ FCC
1	0	0	-	-
1	1	0	2	-
1	1	1	-	3
2	0	0	4	4
2	1	0	-	-
2	1	1	6	-
2	2	0	8	8
2	2	1	-	-
3	1	0	10	-
3	1	1	-	11
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Tabela 1
Valores permitidos de N nas redes BCC e FCC

Cristais coloidais

Um cristal coloidal é um arranjo ordenado de partículas no seio de um líquido. No nosso caso, as partículas são esferas de latex e o líquido é água, sem iões. Às esferas de latex adere uma certa quantidade de carga negativa que se distribui uniformemente sobre a sua superfície. Todas as esferas têm a mesma carga. Como a água que as rodeia não contém iões positivos que neutralizem a carga negativa das esferas, estas repelem-se devido às forças de Coulomb.

As paredes do recipiente que contêm as esferas de latex em água, impedem que estas se afastem indefinidamente. Esta restrição faz com que as esferas atinjam posições de equilíbrio que minimizam a energia de repulsão coulombiana, para o volume V que ocupam as N_0 esferas. Nestas condições e dependendo da concentração ou densidade numérica de esferas no volume

V , $c = \frac{N_0}{V}$, as esferas irão acomodar-se formando estruturas BCC ou FCC.

Um cristal com estrutura cúbica de corpo centrado, por exemplo, forma-se repetindo essa célula elementar um grande número de vezes (Figura 3-b). Quando muitos destes cristais se agrupam, com orientações ao acaso, como no caso da amostra desta experiência, diz-se que se forma um policristal.

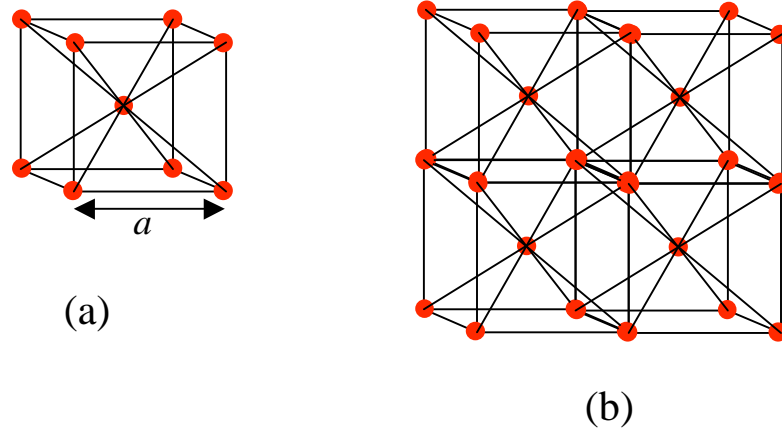


Figura 3

a - Esquema de uma célula elementar BCC
 b - Porção de um cristal com estrutura BCC

No nosso caso temos um policristal de esferas de latex em água. As forças que mantêm “armado” os cristais do policristal são muito fracas. Por esta razão, qualquer golpe ou vibração destrói a ordem, tendo de decorrer cerca de uma hora até que volta a ordenar-se. Portanto, trate o dispositivo com muito cuidado, sobretudo o porta-amostras, girando-o lentamente quando deva fazê-lo. Cuide de não mover nem golpear a mesa. Respeitando estas instruções, conservará o policristal sobre o qual se basearão todas suas medições.

Descrição do difractómetro/difratômetro

A figura 4 mostra o esquema de um corte vertical do difractómetro/difratômetro do arranjo experimental. O seu corpo principal é um tubo de vidro que no seu extremo inferior está fixo numa base de alumínio e no extremo superior tem uma tampa de plástico de cor negra. A base de alumínio está apoiada dentro de um alojamento que a contém e que lhe permite girar segundo um eixo vertical. Para isso, deve-se segurar no porta-amostras pela tampa negra (superior) e sem o levantar, fazê-lo girar. No tubo de vidro está inserida uma placa de acrílico transparente que tem uma linha marcada na direcção/direção radial. Esta linha permite medir os ângulos numa escala graduada ou goniómetro, que está fixa na borda superior do “tubo T”, o qual aloja o sistema porta-amostras. A placa acrílica tem colada uma tela de papel, sobre a qual aparecerão marcas luminosas (pontos e linhas) devidos à luz difractada pela mostra.

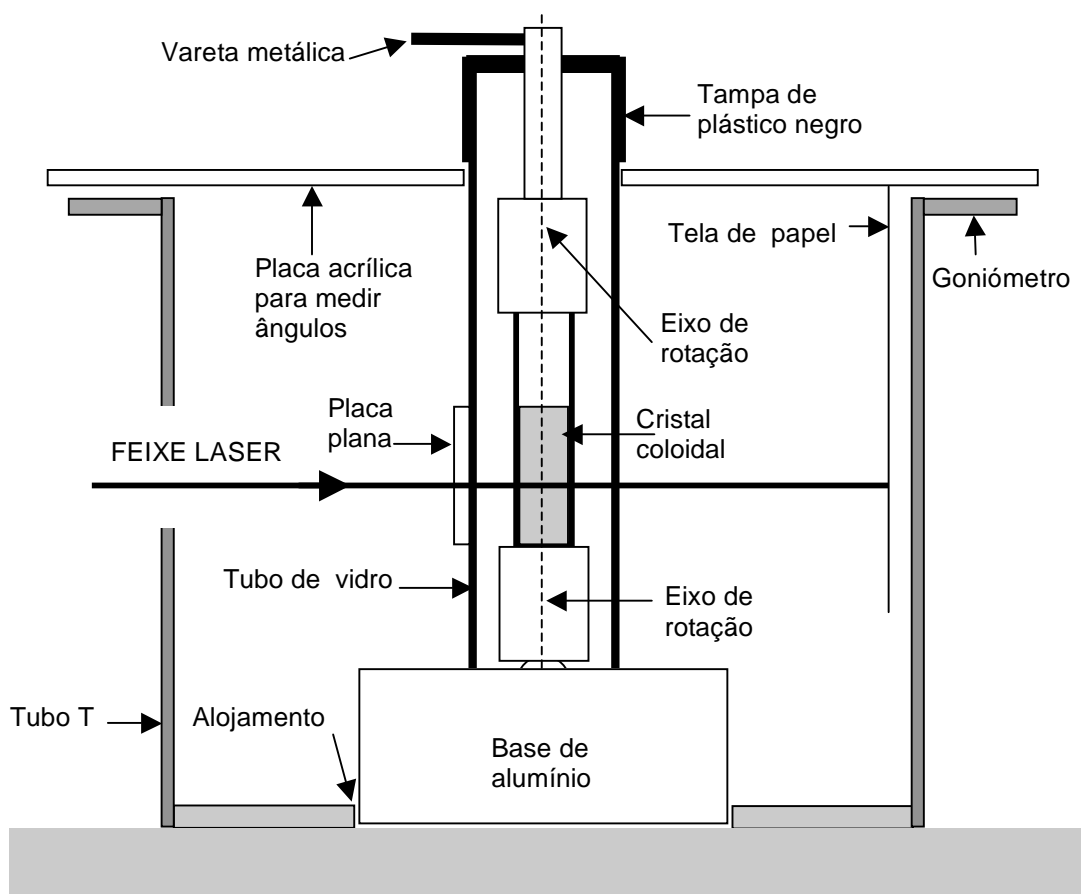


Figura 4

Esquema do corte vertical do difractómetro/difratômetro.

Dentro do tubo de vidro está o recipiente que contém a mostra, que é um “cristal coloidal”. Pelo centro da tampa negra sai uma vareta branca, à qual está acoplada uma outra vareta metálica, transversal. À vareta está fixado o recipiente que contém a mostra. Com a ajuda da vareta metálica pode-se girar suavemente a vareta branca e, desta forma, rodar a mostra.

É conveniente que o feixe de luz da fonte incida perpendicularmente na parede do recipiente que contém a amostra. Para tal, colou-se à parede do tubo de vidro uma pequena placa plana, também de vidro, para ajudar a verificar esta incidência normal.

A fonte laser está montada sobre um dispositivo que possui três parafusos, com os quais se pode corrigir a altura e o ângulo de incidência do feixe sobre a pequena placa plana de vidro. Junto à fonte laser está colada uma pequena tela graduada. Nela poderá observar o feixe parcialmente reflectido na placa plana de vidro e assim corrigir a sua direcção/direção (Ver figura 5).

Por último, tem à disposição uma fenda confeccionada com um pedaço de cartolina azul. Uma vez que o difractómetro/difratômetro esteja pronto para medir, poderá colocar essa fenda junto ao tubo “T”, para colimar o feixe laser e melhorar, deste modo, o contraste dos feixes difractados/difratados em relação ao fundo avermelhado de luz dispersa.

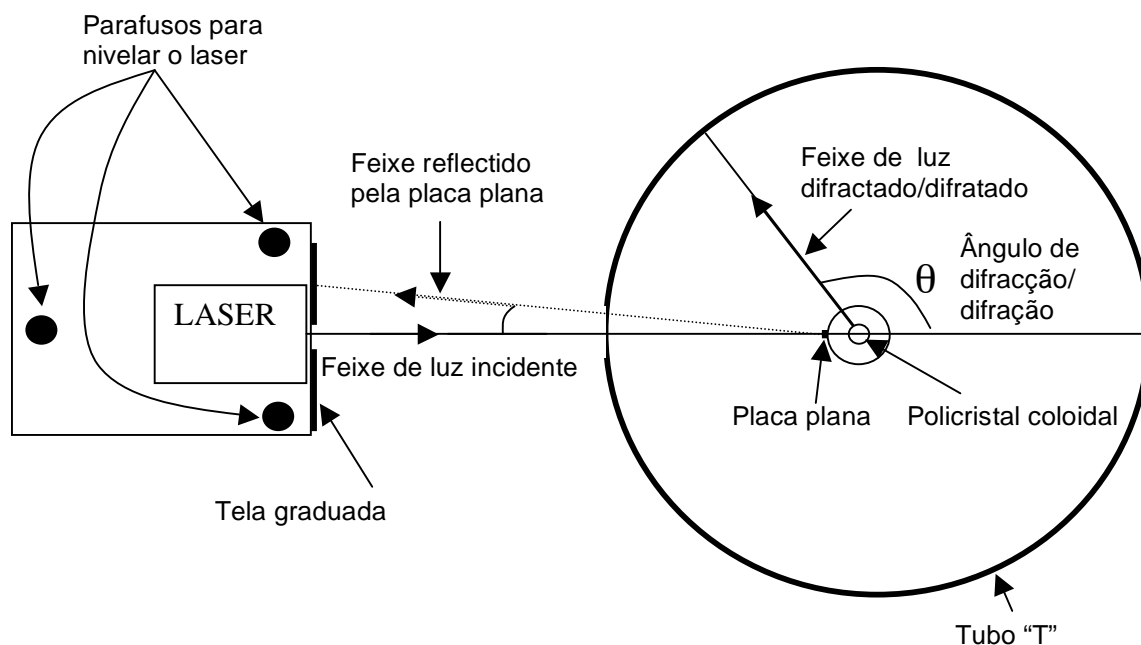


Figura 5

Esquema do corte horizontal do dispositivo experimental

Procedimento:

Actividades preliminares

As actividades e observações numeradas de 1 a 8 irão servir apenas para se familiarizar com o equipamento, razão pela qual deve gerir o tempo investido nesta tarefa.

- 1- Acenda a fonte de luz laser accionando o interruptor da fonte que se encontra junto ao ponteiro laser. Não olhe directamente para o laser.
- 2- Fazendo uso dos parafusos e/ou deslocando cuidadosamente a base onde está apoiado o ponteiro laser, faça incidir o feixe de luz perpendicularmente na placa de vidro plana, que tem colado o porta-amostras.
- 3- Para que o feixe incida perpendicularmente na placa plana poderá rodar o porta-amostras, sem o levantar, e ajustar os parafusos da base do laser.
- 4- Sobre a tela de papel podem ver-se pontos luminosos no local onde incidem os feixes difractados/difratados pela amostra. Estes pontos formam arcos luminosos, verticais. A cada um de eles corresponde um valor único de N . Os arcos luminosos deveriam apresentar-se em posições simétricas relativamente ao ponto de incidência do feixe directo. Assim, o mesmo diagrama de difracção/difração deveria observar-se à direita e à esquerda do feixe incidente.
- 5- Ao rodar a amostra por meio da vareta metálica você observará que alguns pontos luminosos, que correspondem aos feixes difractados/difratados, aparecem e outros desaparecem. Isto irá permitir-lhe medir ângulos de difracção/difração correspondentes a alguns dos valores de N possíveis.
- 6- Mediante os parafusos para nivelar o laser poderá variar a altura do feixe incidente para iluminar diferentes zonas da mostra e obter outros pontos luminosos de feixes difractados.
- 7- Se colocar a fenda de cartolina para colimar o feixe da fonte de luz, os pontos de difracção/difração ficarão melhor definidos, e as medições serão mais precisas.
- 8- A intensidade dos feixes difractados/difratados para valores de $\theta > 70^\circ$ é baixa, pelo que as medições são difíceis e irão exigir-lhe maior perícia experimental.

Tarefas a realizar que serão pontuadas

- I- Medir e tabelar todos os ângulos de difracção/difração θ observáveis. Mediante um esquema, descreva brevemente o procedimento que usou para realizar a medição.
- II- Determinar a incerteza $\Delta\theta$ para cada uma das medições obtidas em I.
- III- Supondo que a estrutura cristalina seja BCC, construir uma tabela com valores de θ , $\Delta\theta$ e os N associados.
- IV- Mediante a equação (3) obter o valor do parâmetro de rede, a , e sua incerteza, fazendo uso do par (θ, N) que produza a menor incerteza no parâmetro da rede.
- V- Com os dados da tabela do item III construa um gráfico que considere adequado para obter o parâmetro da rede. Compare os valores obtidos por ambos os métodos.
- VI- Desenvolva um método de análise que permita descartar a estrutura FCC, em favor da BCC.
- VII- Obter o valor da concentração ou densidade numérica de esferas ($c = N_0/V$) na amostra.