**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Espectroscopia óptica de aglomerados $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$
em haletos de potássio**

Antônio Carlos de Castro

Tese apresentada à Área
Interunidades Ciência e Engenharia
de Materiais para a obtenção do título
de Doutor em Ciências.

de

USP/IFSC/SBI

8-2-001304

**Orientador:
Prof. Dr. Máximo Siu Li**

**São Carlos
1999**

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

de Castro, Antônio Carlos

**Espectroscopia Óptica de Aglomerados $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em
Haleto de Potássio / Antônio Carlos de Castro, São
Carlos, 1999.**

171p.

**Tese (doutorado) – Área Interunidades Ciência e
Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São
Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de
Química de São Carlos, 1999.**

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li.

- 1. Itérbio. 2. Íon cianeto. 3. Espectroscopia óptica.**
- 4. Haleto de potássio.**

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ANTONIO CARLOS DE CASTRO, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 09/8/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. MÁXIMO SIU LI (*Orientador*) (IFSC-USP)

Prof. Dr. SÉRGIO CARLOS ZÍLIO (IFSC-USP)

Prof. Dr. UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO (IQSC-USP)

Profa. Dra. ANA REGINA BLAK (IF-USP)

Prof. Dr. SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO (UNESP/Araraquara)

À Lúcia e ao Leonardo,
com carinho.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela orientação e pela dedicação com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Drs. José Pedro Andreeta e Antônio Carlos Hernandez e ao Sr. João Frigo pelo crescimento dos cristais.

À Profa. Dra. Maria Cristina Terrile pelas valiosas sugestões e discussões.

Ao Prof. Dr. Francisco Guimarães por ceder o equipamento e auxiliar nas medidas dos espectros de excitação a baixas temperaturas.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pelas sugestões e discussões importantes na conclusão deste trabalho.

Aos amigos Luis Humberto, Fábio Simões, Elizabete Rubo, Rosa Scalvi e Cláudia Cândido pelas sugestões, discussões, apoio e amizade.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	O íon Yb^{2+} em haletos de potássio.....	2
1.2	Íons moleculares em haletos alcalinos	3
1.2.1	O íon cianeto (CN^-).....	4
1.2.2	O íon cianato (OCN^-).....	5
1.3	O defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em cloreto de potássio.....	6
2	Amostras e montagens experimentais.....	8
2.1	Amostras	8
2.2	Equipamentos e componentes	10
2.2.1	Criostatos.....	10
2.2.2	Fontes de excitação	12
2.2.3	Detetores.....	12
2.2.4	Monocromadores	12
2.2.5	Eletrônica e sistema de controle, aquisição e armazenamento	13
2.3	Montagens.....	14
2.3.1	Luminescência visível e ultravioleta	14
2.3.2	Tempos de vida.....	16
2.3.3	Luminescência infravermelha	18
2.3.4	Absorção óptica	18
3	Absorção visível e ultravioleta.....	19
3.1	Absorção em cristais com dopagem simples.....	20
3.1.1	A classificação de Bland e Smith.....	20
3.1.2	A estrutura vibracional	21
3.1.3	Resultados.....	22
3.2	Absorção em cristais com dopagem dupla	26
3.2.1	Resultados.....	26
4	Absorção vibracional.....	35
4.1	Cristais dopados com KCN.....	35
4.1.1	Tratamento térmico	43
4.2	Cristais dopados com KCN e Yb^{2+}	51
4.2.1	Tratamento térmico	59
5	Emissão ultravioleta e visível.....	64
5.1	Emissão do Yb^{2+}	64
5.2	Emissão em cristais com dopagem dupla	67
5.2.1	Características gerais.....	67
5.2.2	A estrutura da emissão amarela em função da temperatura	69
5.2.3	Tempos de vida.....	74
5.2.4	Excitação	76
6	Emissão vibracional	78
7	O defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$	82
7.1	Proposta de descrição geométrica do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$	85
7.2	A estrutura eletrônica do íon Yb^{2+} livre	88
7.3	Estrutura eletrônica do íon Yb^{2+} em cristais cúbicos	93
7.4	O esquema $J_1\Gamma$ aplicado à simetria C_{4v}	97
7.5	O íon cianeto	101
8	Discussão dos resultados e conclusões	104
8.1	Sugestões para continuidade da pesquisa.....	107
9	Referências	109
	Apêndice.....	A1

Índice de Figuras

Figura 1 – Defeito formado por um íon divalente em rede de haleto alcalino com rede FCC.....	3
Figura 2 – Esquema de posicionamento das janelas no criostato para N_2 líquido.....	10
Figura 3 – Esquema para excitação por laser no criostato de fluxo de hélio.	11
Figura 4 – Diagrama esquemático do sistema para aquisição dos espectros de luminescência visível e ultravioleta.....	15
Figura 5 – Curvas de eficiência de (a) rede de difração com blaze e 500 nm, 1200 ranhuras/mm e 8° entre os feixes incidente e refratado, (b) fotocatodo da fotomultiplicadora HAMAMATSU R446 e (c) produto normalizado de (a) e (b).....	15
Figura 6 – Montagem para aquisição de tempos de vida utilizando dois “box-car”.....	16
Figura 7 – Utilização de dois “box-car” na aquisição das curvas de decaimento da luminescência. O atraso do segundo “box-car”, δ_2 , é mantido fixo durante toda a aquisição enquanto o primeiro “box-car” varre a função pela variação de δ_1	17
Figura 8 – Montagem para aquisição de espectros de emissão na região do infravermelho. A eletrônica é idêntica à mostrada na figura 4.	18
Figura 9 – Espectros de absorção à temperatura do nitrogênio líquido para os cristais de KCl, KBr e KI com dopagem simples de Yb^{2+} . A identificação das bandas segue a notação de Bland e Smith ^[5]	24
Figura 10 – Linhas de acoplamento vibracional com modos da rede em KCl, KBr e KI para bandas A1, A2, B1 e B2.....	25
Figura 11 – Espectros à temperatura do hélio líquido de KBr e KI dopados com $YbBr_3$ e $YbCl_3$	28
Figura 12 – Espectros de absorção de cristais de KCl, KBr e KI dopados com Yb^{2+} e CN^- , à temperatura do hélio líquido.	29
Figura 13 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de amostra de KCl + 0,5% KCN + 0,8% $YbBr_3$	30
Figura 14 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de amostra de KBr + 1% KCN + 0,5% $YbBr_3$	31
Figura 15 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de amostra de KI + 1% KCN + 0,5% $YbBr_3$	32
Figura 16 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do hélio líquido de amostra de KI + 1% KCN + 0,5% $YbCl_3$	33
Figura 17 – Espectros de absorção de amostras de KI dopadas com $YbBr_3$ ou $YbCl_3$ à temperatura do hélio líquido.....	34
Figura 18 – Espectro de absorção vibracional típico dos cristais com CN^- e OCN^-	36
Figura 19 – Espectro de absorção de KI + 1% KOCN.....	37
Figura 20 – Espectro da absorção vibracional observado em cristais de KCl + 1% KCN. Os picos estão identificados na Tabela 5.	40
Figura 21 – Espectro da absorção vibracional observado em cristais de KBr + 1% KCN. Os picos estão identificados na Tabela 5.	41
Figura 22 – Espectro da absorção vibracional observado em cristais de KI + 1% KCN. Os picos estão identificados na Tabela 5.	42
Figura 23 – Absorção de KCl+1%KCN, antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido, à temperatura do nitrogênio líquido.	44
Figura 24 – Absorção de KBr+1%KCN, antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.	45
Figura 25 – Espectros de absorção de KI+1%KCN, antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.....	46
Figura 26 – Separação das bandas que aparecem sobre a banda do CN. A linha tracejada foi desenhada manualmente.	47
Figura 27 – Espectro de absorção, à temperatura ambiente, de uma amostra livre de OCN^- . Compare com a figura 28 (amostra com OCN^-).	51
Figura 28 – Absorção do KCl + 0,5% KCN + 0,8% $YbCl_3$, à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido, antes de tratamento térmico.	55
Figura 29 – Absorção do KBr + 1% KCN + 0,5% $YbBr_3$ à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido, antes de tratamento térmico.	56
Figura 30 – Absorção do KI + 1 % KCN + 0,5% $YbCl_3$, à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido, antes de tratamento térmico.	57

Figura 31 – Espectros de absorção para os cristais (a) KBr + 0,5% KCN + 0,1% YbBr ₃ e (b) KI + 0,5% KCN + 0,1% YbCl ₃ .	58
Figura 32 – Absorção de KCl+0,5%KCN+0,8%YbCl ₃ antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.	61
Figura 33 – Absorção de KBr+1%KCN+0,5%YbBr ₃ antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.	62
Figura 34 – Absorção de KI+1%KCN+0,5%YbBr ₃ antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.	63
Figura 35 – Espectros de emissão para cristais de KBr e KI dopados com YbCl ₃ . As escalas foram normalizadas pelo valor de pico.	65
Figura 36 – Transições entre os níveis mais baixos do Yb ²⁺ em simetria O _h .	66
Figura 37 – Espectros de emissão para o cristal de KBr + 0,5% KCN + 0,1% YbBr ₃ para várias linhas de excitação. As setas indicam a posição da linha de excitação. As escalas verticais não são as mesmas.	67
Figura 38 – Emissão à temperatura do nitrogênio líquido de amostras excitadas pela linha de 350,7 nm do laser de Kr ⁺ . Os espectros foram normalizados pela intensidade de pico.	69
Figura 39 – Emissão de um cristal de KBr + 1%KCN + 0,5%YbBr ₃ sob excitação de linha de 350,7 nm de laser de Kr ⁺ . No alto entre 5 e 80 K, embaixo entre 120 e 280 K.	70
Figura 40 – Intensidade total da emissão do cristal de KBr + 1% KCN + 0,5% YbBr ₃ entre 14.300 cm ⁻¹ e 24.000 cm ⁻¹ em função da temperatura para bombeio em 350,7 nm.	71
Figura 41 – Emissão do cristal de KI+1%KCN+0,5%YbBr ₃ para temperaturas entre 10K e 50K, sob excitação em 350,7 nm. A seta vermelha indica a região onde encontra-se a banda em 19.500 cm ⁻¹ .	72
Figura 42 – Emissão do cristal de KI+0,5%KCN+0,1%YbBr ₃ em baixas temperaturas, onde observa-se o aumento relativo da banda em 20.500 cm ⁻¹ .	73
Figura 43 – Tempos de vida à temperatura do nitrogênio líquido para o cristal de KBr+0,5%KCN+0,1%YbBr ₃ , sob excitação de 350,7 nm e 413 nm.	74
Figura 44 – Tempos de vida para bombeio em 350,7 nm no cristal de KBr+0,5%KCN+0,1%YbBr ₃ em baixas temperaturas. A linha pontilhada representa o espectro de emissão em 5 K. Para 20 K e 50 K os erros são sempre menores que ± 50 μs.	75
Figura 45 – Tempos de vida em função da temperatura para várias posições de emissão do cristal de KI+1%KCN+0,5%YbBr ₃ sob bombeio em 350,7 nm.	75
Figura 46 – Espectros de excitação à temperatura do nitrogênio líquido. A linha pontilhada é o espectro de absorção do cristal de KBr + 1% KCN + 0,5% YbBr ₃ .	77
Figura 47 – Emissão vibracional do cristal de KCl+1%KCN+0,5%YbCl ₃ .	78
Figura 48 – Emissão vibracional do cristal de KBr+1%KCN+0,5%YbCl ₃ .	79
Figura 49 – Emissão vibracional do cristal de KBr+1%KCN+0,5%YbBr ₃ .	79
Figura 50 – Emissão vibracional do cristal de KI+1%KCN+0,5%YbCl ₃ .	80
Figura 51 – Geometria adotada para o defeito Yb ²⁺ /CN ⁻ em haletos de potássio.	86
Figura 52 – Algumas das configurações não equivalentes para a posição da vacância de compensação de carga com relação ao par Yb ²⁺ /CN ⁻ . A simbologia utilizada é a mesma definida na figura 51. a, b e c) As três posições não equivalentes em que a vacância está na vizinhança do itérbio. d) Configuração em que a simetria C _{4v} é mantida.	88
Figura 53 – Níveis de energia do Yb ²⁺ livre. As classificações intermediárias ilustram a interpretação do desdobramento a partir da configuração 4f ¹³ 5d (a), com a inclusão do acoplamento spin-órbita para os elétrons f (b) e para o elétron d (c) e a interação com o campo cristalino (d).	92
Figura 54 - Configuração 4f ¹³ 5d em campo octaédrico sem acoplamento eletrostático entre as duas subcamadas. a. Separação spin-órbita dos elétrons f. b Separação pelo campo cristalino sobre o elétron 5d. c Separação spin-órbita do elétron 5d.	93
Figura 55 – Acoplamento J ₁ Γ aplicado à configuração 4f ¹³ 5d em campo octaédrico. a – níveis J ₁ dos 13 elétrons 4f. b – desdobramento do elétron 5d pelo campo octaédrico. c – desdobramento dos níveis do elétron 5d por acoplamento spin-órbita. d – acoplamento entre elétrons 4f e elétron d.	94
Figura 56 – Posição dos níveis de energia e intensidades teóricas para as transições permitidas 4f ¹⁴ →4f ¹³ 5d do Yb ²⁺ em um campo cristalino octaédrico em função do parâmetro Dq. Esta figura foi reproduzida da referência 5.	95
Figura 57 – Separação dos níveis de uma subcamada com um elétron d em campo de simetria C _{4v} . A participação da subcamada 4f ¹³ é representada por J ₁ e a passagem pelo campo octaédrico visa permitir a comparação com os resultados do itérbio isolado na rede.	98

- Figura 58 – Identificação das bandas de absorção. Em vermelho para o itérbio na simetria octaédrica, em azul para a simetria C_{4v} 101
- Figura 59 – Diagrama de orbitais moleculares de um metal com CN^- em um complexo octaédrico. $(2/3)t_{2g}$ indica que dois dos três orbitais t_{2g} estão envolvidos na ligação enquanto $(1/6)t_{2g}$ significa que 1/6 dos orbitais t_{2g} estão envolvidos na formação do orbital molecular. Do mesmo modo, $(1/6)sp^3d^2$ indica que 1/6 dos orbitais sigma do metal estão envolvidos no diagrama ^{II}. 102
- Figura 60 – Reprodução da figura 1 da referência 44: espectro de luminescência para cristais KCl (contínua), KCl:KOCN (tracejada) e KCl:KCN (pontilhada) dopados com Eu^{2+} 106

Índice de Tabelas

Tabela 1 Energia (em cm^{-1}) do modo fundamental de vibração do íon CN^- substitucional em haletos alcalinos à temperatura de 100K ^[18]	5
Tabela 2 Posição das transições $4f^{14} \rightarrow 4f^{13} 5d$ dadas por Bland e Smith.	21
Tabela 3 Distâncias médias entre linhas de absorção sucessivas por acoplamento com modos pseudolocalizados.....	23
Tabela 4 Posição das bandas perturbadas determinadas por ajuste de gaussianas à temperatura do nitrogênio líquido.....	27
Tabela 5 Linhas das transições vibracionais do OCN^- , à temperatura ambiente(a).	36
Tabela 6 Picos sobre a banda do CN^- . (cm^{-1}).....	38
Tabela 7 Temperatura de fusão das matrizes.....	43
Tabela 8 Relação entre as áreas depois e antes do tratamento térmico para as bandas do CN^- e as sobrepostas.....	47
Tabela 9 Distância entre os picos dos ramos P e R (KCl e KBr) ou largura a meia altura (KI) da banda de absorção do cianeto ($\text{cm}^{-1} \pm 10\%$).....	48
Tabela 10 Constantes rotacionais do CN^- calculadas a partir dos dados da tabela 9. ($\text{cm}^{-1} \pm 10\%$).....	49
Tabela 11 Recíproco da seção de choque para o CN^- . Valores fornecidos por Seward de Narayanamurti ^[19]	50
Tabela 12 Picos sobre a banda do CN^- (cm^{-1}).....	52
Tabela 13 Picos sobrepostos à banda do CN^- em cristais de KCl, à temperatura ambiente (cm^{-1}).	53
Tabela 14 Relação entre as áreas depois e antes do tratamento térmico para as bandas do CN^- e as sobrepostas.....	59
Tabela 15 Distância entre os picos dos ramos P e R (KCl e KBr) ou largura a meia altura (KI) da banda de absorção do cianeto ($\text{cm}^{-1} \pm 10\%$).....	60
Tabela 16 Posições e larguras das bandas do Yb^{2+} isolado (em cm^{-1}).	66
Tabela 17 Parâmetros geométricos dos haletos alcalinos e de alguns íons de interesse.	85
Tabela 18 Níveis de energia do Yb^{2+} livre	89
Tabela 19 Componentes do Hamiltoniano para as configurações $4f^{13}5d^{13}$	90
Tabela 20 Parâmetros de interação eletrostática e spin-órbita para o íon Yb^{2+} livre na configuração $4f^{13}5d$, obtidos por Bryant ^[26] . Valores em cm^{-1}	91
Tabela 21 Níveis de energia do itérbio Yb^{2+} . Valores em cm^{-1}	91
Tabela 22 Desdobramento dos níveis representados por $(^2F_{7/2})\Gamma_5$. Os níveis grifados têm transições permitidas com o estado fundamental.	99

Resumo

Estudamos as propriedades de absorção e emissão de aglomerados $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em haletos de potássio (KCl, KBr e KI) e estamos propondo um modelo para a estrutura geométrica do aglomerado. Neste modelo o itérbio divalente e o íon cianeto substituem um cátion e um ânion vizinhos, respectivamente, com o eixo que une os dois íons na direção $\langle 100 \rangle$. O acoplamento entre os dois impede o movimento rotacional do cianeto, mesmo à temperatura ambiente, como pode ser comprovado pela presença de linhas estreitas no espectro de absorção infravermelha. Os espectros de absorção visível e ultravioleta são compatíveis com as transições $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ do itérbio em simetria C_{4v} .

A absorção vibracional indica a presença não intencional de OCN^- que pode formar aglomerados com os íons cianeto. À temperatura do nitrogênio líquido, observa-se a influência do itérbio sobre os estados rotacionais do cianeto, uma indicação da interação entre centros vizinhos.

A excitação sobre as bandas de absorção ultravioleta e visível produz intensa emissão em que podem ser identificadas três regiões (450→500 nm, 500→600 nm e acima de 600 nm) com comportamentos distintos quanto à variação da temperatura e excitação. Os tempos de vida variam de 50 μs à temperatura ambiente até 20 ms à temperatura do hélio líquido. Simultaneamente à emissão visível, observa-se a emissão vibracional-rotacional dos íons cianeto, com indicações de transferência de energia entre os íons cianeto acoplados ao itérbio e os isolados.

Abstract

We have studied the absorption and emission properties of the $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ in potassium halides (KCl, KBr and KI) and it was proposed a structural model for this system. In this model the divalent ytterbium and the cyanide ion substitute a neighboured cation and an anion along a $\langle 100 \rangle$ direction. The rotational motion of the cyanide ion is constrained by the coupling with the ytterbium, which is by the presence of narrow lines in the infrared absorption spectra, even at room temperature. The UV and visible absorption spectra are compatibles with the $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ ytterbium transitions under C_{4v} symmetry.

The vibrational absorption reveals the unintentional presence of OCN^- that can form clusters with cyanide ions. The influence of the ytterbium over the rotational states of cyanide can be observed at liquid nitrogen temperature, revealing the interaction between both impurities.

The optical excitation if the absorption bands shows a broad and strong emission in three regions (450→500 nm, 500→600 nm and above 600 nm) with different behaviors under temperature and excitation pump changes. Lifetimes between 50 μs at room temperature and 20 ms at liquid helium temperature can be observed. Simultaneously to the visible emission, it was observed the vibrational-rotational emission of CN^- ions with evidences of energy transfer between coupled $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ pairs and isolated CN^- ions.

1 Introdução

Os íons divalentes de terras-raras apresentam bandas de emissão e de absorção muito mais largas e dependentes do cristal onde estão inseridos do que os íons trivalentes correspondentes. Essas bandas são atribuídas a transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ que, por serem transições permitidas para dipolo elétrico, são seis ordens de grandeza mais intensas que as transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$. Nos íons trivalentes as transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ ocorrem na região do ultravioleta ($>50.000 \text{ cm}^{-1}$ para os íons livres) dificultando bastante sua observação. Para os íons divalentes essas transições podem ser observadas no visível e nas regiões do ultravioleta e infravermelho próximas.

Os metais de transição do grupo do ferro apresentam espectros com características semelhantes, porém a região onde se verifica a ação laser encontra-se no vermelho e no infravermelho próximo. A falta de lasers de estado sólido sintonizáveis em comprimentos de onda menores levou ao interesse pelos íons de lantanídeos divalentes. O estado trivalente é o mais estável para quase todos os lantanídeos enquanto o divalente ocorre em alguns cristais, principalmente para o Eu^{2+} o Sm^{2+} e o Yb^{2+} .

As bandas de emissão e absorção do Yb divalente incluído como impureza em cristais iônicos situam-se na região do violeta e de comprimentos de onda menores [1-5]. Em trabalho desenvolvido no Instituto de Física de São Carlos descobriu-se que a adição CN^- em cristais de KCl dopados com Yb^{2+} alterava substancialmente suas propriedades ópticas, ampliando as bandas de absorção em direção ao verde e criando uma fortíssima banda de emissão que cobre toda a extensão do espectro visível [6-8]. O comportamento das bandas de absorção e de emissão em função de tratamentos térmicos e a presença de emissão vibracional do CN^- simultânea à emissão visível comprovaram o acoplamento entre os íons itérbio e o cianeto.

O centro F acoplado a um íon CN^- é um dos mais conhecidos e estudados exemplos de transferência de energia entre estados eletrônicos de um defeito da rede e estados vibracionais de um íon molecular [9-11]. Com impurezas catiônicas este acoplamento já foi observado para K^+ [12], Tl^+ [13], Eu^{2+} [14], Cu^+ [15] e Pb^{2+} [16]. Em alguns casos observa-se transferência de energia para o modo vibracional e emissão posterior. Com o desenvolvimento de lasers em $4,8 \mu\text{m}$ baseados nesse acoplamento [11 e 17] houve um grande interesse no estudo dos processos de transferência de energia.

Neste trabalho estendemos os resultados obtidos anteriormente para cristais de KBr e KI, onde efeitos semelhantes são observados, utilizando técnicas de espectroscopia óptica. Além da variação no parâmetro de rede, diferenças no comportamento químico dos íons destes cristais podem ajudar na compreensão do tipo de interação entre o itérbio divalente e os íons de cianeto próximos.

Neste capítulo revisamos o que é conhecido e relevante para a compreensão dos resultados referentes à espectroscopia óptica que se seguem nos capítulos seguintes. No capítulo final analisamos esses resultados procurando avaliar quais os aspectos que podem ser esclarecidos a respeito da geometria do defeito e do mecanismo do acoplamento que leva à transferência de energia.

1.1 O íon Yb^{2+} em haletos de potássio

O íon Yb^{2+} ocupa uma posição bastante singular entre os terras raras. Sua configuração no estado fundamental é a de um átomo de xenônio mais uma camada $4f$ completa. Desse modo não existem as transições $4f \rightarrow 4f$ características. As primeiras transições permitidas são do tipo $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$. No estado fundamental o íon Yb^{2+} é esférico e mantém-se relativamente independente do meio. No estado excitado, porém, o elétron $5d$ interage fortemente com a vizinhança, fazendo com que o itérbio comporte-se mais como um metal de transição.

Em haletos alcalinos com estrutura do cloreto de sódio o cátion divalente ocupa a posição de um átomo do metal alcalino e é acompanhado por uma vacância catiônica na direção $\langle 110 \rangle$ para manter a neutralidade da rede. Desse modo a simetria no sítio ocupado pelo íon é C_{2v} . Este defeito está esquematizado na figura 1. Como o Yb^{2+} é menor que o K^+ ocorrem outras deformações na rede como o deslocamento dos ânions vizinhos em direção ao Yb^{2+} . Estes deslocamentos não afetam a simetria do centro que continua sendo C_{2v} .

Os níveis de energia do íon em haletos de potássio foram calculados por Bland e Smith^[5]. O esquema de acoplamento escolhido foi o $J_l j$. Neste esquema considera-se primeiro o acoplamento do momento angular dos 13 elétrons $f (L_1)$ com seu spin total (S_1) resultando no momento total J_l . Finalmente considera-se o acoplamento de J_l com o momento total j do elétron d .

Figura 1 – Defeito formado por um íon divalente em rede de haleto alcalino com rede FCC.

Embora a simetria real pertença ao grupo C_{2v} , Bland e Smith aplicaram a simetria octaédrica (O_h) para o íon, desprezando a influência da vacância e dos deslocamentos dos íons mais próximos sobre as transições por dipolo elétrico. Este procedimento é justificado porque a interação do elétron excitado ocorre principalmente com os ânions vizinhos. Neste caso a configuração $4f^{13}5d$ desdobra-se em 58 níveis:

$$6A_{1u} \oplus 5A_{2u} \oplus 12E_u \oplus 18T_{1u} \oplus 17T_{2u}.$$

O estado fundamental $4f^{14}$ transforma-se de acordo com a representação A_{1g} , com o qual apenas os 18 níveis T_{1u} têm transições permitidas por dipolo elétrico.

1.2 Íons moleculares em haletos alcalinos

Estamos interessados nos íons cianeto (CN^-) e cianato (OCN^-) que estão presentes nos cristais. A dopagem com cianeto é acompanhada pela dopagem não intencional com cianato, provavelmente devido à contaminação do KCN utilizado. A presença destas

moléculas é confirmada pelos espectros de absorção vibracional. Estes íons, normalmente, entram na rede dos haletos alcalinos substituindo um ânion e possuem orientações de equilíbrio discretas. Os modos vibracionais destas moléculas são influenciados pelo meio e são um instrumento valioso na determinação de como a molécula está inserida no cristal.

1.2.1 O íon cianeto (CN^-)

O íon cianeto é formado por três ligações covalentes entre os átomos de carbono e de nitrogênio. Esta molécula possui forma de um elipsóide de revolução com semi-eixo menor de 1,78 Å e semi-eixo maior de 2,15 Å.

Em cristais haletos alcalinos o íon cianeto ocupa a posição de um ânion e a orientação do semi-eixo maior depende do cátion: $\langle 111 \rangle$ em haletos de potássio ou rubídio e $\langle 100 \rangle$ nos haletos de sódio^[18]. A orientação depende mais dos primeiros vizinhos do que do espaço disponível para o cianeto. Nos iodetos de potássio, por exemplo, o espaço na direção $\langle 100 \rangle$ é da ordem de 4,4 Å, mais que suficiente para acomodar o íon, mas observa-se que as direções de equilíbrio são as $\langle 111 \rangle$. Já nos haletos de sódio, apesar do espaçamento menor a orientação é sempre $\langle 100 \rangle$, indicando que as forças interatômicas favorecem a proximidade com o sódio. Pequenas quantidades de Na^+ em KCl e KBr levam à formação de defeitos Na^+/CN^- em que o CN^- toma a orientação $\langle 100 \rangle$. Qualitativamente, isto indica que o cianeto prefere a proximidade do Na^+ e afasta-se de cátions maiores, como o K^+ e o Rb^+ .

Para haletos de potássio com pequenas quantidades de Na^+ , formam-se dois tipos de complexos: $\text{Na}^+-\text{CN}^--\text{K}^+$ e $\text{K}^+-\text{CN}^--\text{Na}^+$. Estas duas configurações levam ao aparecimento de duas frequências fundamentais de estiramento, diferentes entre si por aproximadamente 5 cm^{-1} . Assim, as forças que orientam o cianeto em direção ao sódio podem atuar tanto pelo lado do carbono como pelo lado do nitrogênio, embora com intensidades diferentes.

Esta dependência de comportamento com relação ao cátion também aparece para o movimento rotacional que a molécula pode executar^[19]. A barreira de potencial que separa as posições de equilíbrio nas oito direções $\langle 111 \rangle$ é relativamente baixa* para os haletos de potássio e de rubídio, permitindo o tunelamento. Este tunelamento pode ser percebido para baixas temperaturas como um desdobramento da energia do modo libracional. Acima de

* Para o KCl a separação de tunelamento é de $1,2 \text{ cm}^{-1}$.

60 K no KCl e no KBr e 150 K no RbCl o íon executa movimentos rotacionais praticamente livres e os espectros de absorção vibracional apresentam os ramos P e R característicos do acoplamento vibracional-rotacional. Como no caso de moléculas diatômicas livres, para as quais o ramo Q é proibido nas transições vibracionais-rotacionais, este ramo não é observado nos cristais de KCl, KBr e RbCl. O espectro de absorção toma a forma de duas bandas separadas por uma região de intensidade menor.

Porém, nos cristais de KI observa-se também o ramo Q e não se consegue distinguir os três ramos que aparecem sob a forma de uma única banda alargada. Como o espaço para o cianeto nestes cristais é grande, foi sugerido que, além do movimento rotacional, o cianeto ocupa posições fora de centro, estando sujeito a movimentos translacionais e libracionais. Neste caso, a regra de seleção para a banda Q é relaxada e as três bandas podem ser observadas.

Quando o cátion é o sódio, o movimento rotacional não é observado nem a temperaturas tão altas quanto a ambiente, indicando que o íon cianeto é mantido preso a uma das posições $\langle 100 \rangle$ por forças relativamente fortes.

A tabela 1 contém os valores da energia vibracional para o primeiro estado excitado do CN^- em vários haletos alcalinos. Para cada cátion a energia cai linearmente com o aumento do parâmetro de rede.

Tabela 1
Energia (em cm^{-1}) do modo fundamental de vibração do íon CN^- substitucional em haletos alcalinos à temperatura de 100K ^[18].

	Cl^-	Br^-	I^-
Na^+	2104	2087	2074
K^+	2086	2078	2067
Rb^+	2079	2070	2063

1.2.2 O íon cianato (OCN^-)

O íon cianato é uma molécula linear com o átomo de carbono ocupando a posição central. Em haletos alcalinos substitui um ânion e o eixo maior orienta-se na direção do eixo do cubo ($\langle 111 \rangle$). A altura da barreira para a reorientação da molécula foi estimada em 1070 cm^{-1} , 960 cm^{-1} e 830 cm^{-1} para o KCl, o KBr e o KI, respectivamente^[20]. Como

estas energias são relativamente grandes estas moléculas não executam movimentos rotacionais livres à temperatura ambiente ou menores.

A molécula linear triatômica apresenta quatro modos de vibração: um modo longitudinal simétrico (ν_1), um longitudinal assimétrico (ν_3) e dois modos transversais degenerados (ν_2). O estado vibracional pode ser descrito por três números indicando a ocupação de cada um dos modos $n_1 n_2 n_3$. (com um índice em n_2 para identificar a combinação dos dois modos degenerados quando é necessário). As transições entre os estados vibracionais do OCN^- em haletos foram estudadas por Schettino e Hisatsune^[21] que identificaram um conjunto bastante grande de transições para diversos isótopos em cristais de KCl, KBr e KI.

1.3 O defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em cloreto de potássio

A interação entre o Yb^{2+} e o CN^- foi estudada por Müller^[6, 7, 8] em cristais de KCl. A formação desses defeitos leva ao surgimento de bandas de absorção nas regiões do ultravioleta próximo e do violeta, dando aos cristais uma coloração amarelada, em contraste com a coloração levemente violeta de cristais dopados apenas com Yb^{2+} . À temperatura do nitrogênio líquido (TNL) a banda no violeta revela picos em 363, 400 e 425 nm.

Após um tratamento térmico em que as amostras são mantidas a 870K por 40 min e depois imersas em nitrogênio líquido, a banda no violeta diminui de intensidade. Repetindo o aquecimento mas permitindo que a amostra resfrie lentamente (~ 24 h) até a temperatura ambiente (TA), a banda de absorção se recupera.

Sob excitação por laser de Kr^+ trabalhando no modo multilinhas UV (337-356 nm) observa-se uma intensa banda de emissão entre 400 e 750 nm com pico em torno de 570 nm à TA. Resfriando à TNL o pico sofre um desvio de 8 nm em direção a energias menores e a largura à meia altura diminui de 108 nm para 86 nm. À TNL pode-se observar uma banda de pequena intensidade em 500 nm.

O tempo de vida para esta banda varia de 50 μs a TA até 320 μs a 170 K. Abaixo desta temperatura o comportamento não é de uma exponencial simples, indicando a existência de mais de um canal de decaimento. Este comportamento mais complicado é acompanhado de um decréscimo na intensidade da emissão.

O acoplamento do Yb^{2+} com OCN^- foi descartado por não se observar alterações significativas nas bandas de absorção e de emissão entre cristais de $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}$ e $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}:\text{OCN}^-$.

Simultaneamente à emissão visível os cristais de $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}:\text{CN}^-$ apresentam a emissão vibracional do CN^- em $4,8\text{ }\mu\text{m}$, indicando que ocorre transferência de energia do estado excitado do Yb^{2+} para o CN^- . A intensidade das duas emissões foi investigada entre 310 K e 100 K. A intensidade da emissão visível tem seu valor mais alto em 210 K e abaixo disso diminui rapidamente. A emissão infravermelha tem o comportamento inverso, com a intensidade triplicando entre 300 e 100 K.

Dierolf et al ^[22 e 23] estudaram a evolução temporal da emissão vibracional do CN^- acoplado ao Yb^{2+} em função da concentração de CN^- (0,1% $\rightarrow$ 100%) e da temperatura em cristais de KCl. Para baixas concentrações (<1%) observaram a emissão laranja em 570 nm e as bandas de absorção no ultravioleta próximo. Para concentrações maiores (~3%) surge uma nova banda de absorção em direção ao vermelho e uma banda de emissão vermelha em torno de 760 nm. Aumentando ainda mais a concentração a emissão eletrônica vermelha desloca-se em direção ao infravermelho, terminando como banda larga em torno de $1\text{ }\mu\text{m}$ no sistema $\text{KCN}:\text{Yb}^{2+}$.

A emissão vibracional do CN^- pode ser observada para a maioria dos sistemas entre 14 K e 300 K. O espectro de excitação da emissão vibracional coincide com o espectro de excitação da emissão no vermelho e no infravermelho. A taxa de transferência de energia eletrônica-vibracional cresce com o aumento da concentração de CN^- . Em cristais de $\text{KCN}:\text{Yb}^{2+}$ é pelo menos 40 vezes maior do que em cristais de KCl com baixa concentração de CN^- . Estes dados permitiram concluir que, para sistemas mais complexos do que o par $\text{Yb}^{2+}-\text{CN}^-$, ocorre transferência de energia do Yb^{2+} em seu estado excitado relaxado para os estados vibracionais do CN^- .

Em um trabalho recente^[24], observou-se que a excitação de complexos $\text{Yb}^{2+}-[\text{CN}^-]_n$ produz bandas transientes no espectro de absorção. A explicação sugerida foi que, transições do Yb^{2+} normalmente proibidas são fortemente favorecidas pela proximidade de íons CN^- vibrando. A excitação para o CN^- provém do Yb^{2+} que transfere energia durante o processo de emissão eletrônica. Este efeito é tanto mais intenso quanto maior for o nível de excitação das moléculas vizinhas.

2 Amostras e montagens experimentais

Neste capítulo descrevemos as amostras, os equipamentos e as montagens utilizadas na obtenção das informações descritas nos próximos capítulos. Como várias montagens compartilham dos mesmos equipamentos, estes serão descritos em uma seção separada.

2.1 Amostras

As amostras foram retiradas de cristais crescidos no Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos pelo método de Czochralski. As concentrações indicadas na descrição das amostras são as concentrações nominais em frações molares do material colocado no cadinho. Não realizamos nenhuma análise química para determinar a concentração final dos componentes. Nos casos em que a seção de choque da impureza é conhecida, medidas de absorbância podem ser utilizadas para uma estimativa da concentração; infelizmente não existem dados publicados das seções de choque para o Yb^{2+} .

Para as matrizes (KBr e KI) utilizamos produtos da Merck com pureza de 99,5% (P.A.). O KCN utilizado como dopante também da Merck (P.A. 99,5%). O Yb^{2+} é incorporado aos cristais a partir da adição de YbCl_3 ou de YbBr_3 (Alfa - 99,99%) ao material de crescimento. Estes materiais foram utilizados como fornecidos pelo fabricante sendo retirados da embalagem e pesados diretamente no cadinho de alumina de alta pureza utilizado no crescimento. Para cada crescimento o cadinho era carregado com 100g ou 130g do material da matriz acrescido dos dopantes necessários. A fusão ocorre de duas a quatro horas antes do início do crescimento, tempo que deve ser suficiente para promover a dissolução dos dopantes e homogeneização do material.

Neste trabalho procuramos estender e sistematizar os resultados de espectroscopia óptica do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ observados em KCl para os cristais de KBr e KI. O acoplamento entre os dois dopantes é determinado por comparação com os efeitos observados em cristais dopados com apenas um deles, o que levou ao crescimento de três cristais para cada composição testada: um com dopagem dupla (KCN + haleto de Yb) e dois com dopagens simples (KCN ou Yb). Por não haver iodeto de itérbio disponível, a dopagem dos cristais de KI foi feita com o cloreto ou brometo. Para efeito de comparação também crescemos cristais de KBr dopados com o cloreto de itérbio. Informações sobre a

formação de aglomerados também podem ser obtidas comparando-se os resultados para cristais com concentrações diferentes de dopantes.

Em todos os cristais dopados com CN^- observamos a presença não intencional de OCN^- , provavelmente devido a contaminação do KCN utilizado na dopagem. Para efeito de comparação crescemos um cristal de KI dopado apenas com KOCN (livre de CN^-). Infelizmente uma tentativa de crescer KBr + 1% KOCN resultou em material não aproveitável para as medidas ópticas.

A seguir listamos os cristais que foram crescidos. As concentrações estão indicadas em frações molares e representam a concentração na fase líquida do material usado no crescimento.

Matriz	Dopantes
KBr	0,1% YbBr_3
	0,5% YbBr_3
	0,1% YbCl_3
	0,5% YbCl_3
	1% KCN
	0,5% KCN + 0,1% YbBr_3
	1% KCN + 0,5% YbBr_3
	0,5% KCN + 0,1% YbCl_3
	1% KCN + 0,5% YbCl_3
KI	0,1% YbBr_3
	0,5% YbBr_3
	0,1% YbCl_3
	0,5% YbCl_3
	1% KCN
	1% KOCN
	0,5% KCN + 0,1% YbBr_3
	1% KCN + 0,5% YbBr_3
	0,5% KCN + 0,1% YbCl_3
KCl	1% YbCl_3
	1% KCN
	1% KCN + 0,5% YbCl_3
	0,5% KCN + 0,8% YbCl_3

Os cristais de KCl foram crescidos sob condições semelhantes aos de KBr e KI, mas em trabalhos anteriores ^[7].

Após o crescimento, todos os cristais são resfriados lentamente (duração de pelo menos 5 horas) da temperatura de crescimento até a temperatura ambiente, com o objetivo de

diminuir as tensões geradas durante o crescimento. Este tratamento tem como resultado, também, o favorecimento da formação de aglomerados de impurezas.

Tivemos acesso a uma amostra de $\text{KCl} + 0,8\% \text{ KCN} + 0,03\% \text{ YbCl}_2$ cedida pelo Prof. Fritz Luty da Universidade de Utah. Este cristal é livre de OCN^- e, como a dopagem foi realizada com o dicloreto de itérbio, a concentração do íon na rede deve estar mais próxima do valor nominal do que no caso dos nossos cristais.

Para as medidas ópticas foram utilizadas amostras recentemente clivadas dos cristais.

2.2 Equipamentos e componentes

2.2.1 Criostatos

Para medidas acima de 80 K foi utilizado um criostato de contato por dedo frio para nitrogênio líquido com 4 janelas laterais e uma janela no fundo (figura 2). O feixe de excitação penetra pela janela do fundo, criando uma linha vertical de luminescência no interior da amostra que pode ser convenientemente focalizada sobre a fenda de entrada do monocromador. Este sistema apresenta a vantagem de aproveitar toda a extensão da amostra para gerar luminescência, além de permitir que a luz coletada seja introduzida de maneira eficiente no monocromador. O sinal obtido é mais intenso do que o que seria obtido por uma incidência pontual sobre a superfície do cristal, permitindo uma maior resolução na aquisição. Uma desvantagem é que, como a luminescência parte do interior do cristal, pode ocorrer reabsorção da emissão, podendo criar distorções no espectro. Este tipo de problema é evitado fazendo-se o feixe de excitação passar o mais próximo possível da superfície do cristal. Em todos os experimentos as janelas envolvidas na excitação ou na coleta da luminescência foram de fluorita.

A temperatura foi medida com um termopar tipo E soldado ao corpo do dedo frio, na altura da amostra. Para conseguir controle da temperatura, uma resistência de $10\ \Omega$ foi introduzida em um furo localizado entre o reservatório de N_2 líquido e a amostra. A temperatura é determinada pelo equilíbrio entre a potência fornecida na resistência e a potência dissipada no reservatório de nitrogênio, que nunca deve ficar vazio. Utilizando uma fonte regulável de $0 \rightarrow 20\text{ V}$ podemos variar a temperatura continuamente entre 77 K e 150 K . Para atingir temperaturas mais altas devemos aumentar a resistência térmica entre o dedo frio e o N_2 líquido. Colocando alguns mililitros de etilenoglicol no fundo do reservatório cria-se uma camada isolante que reduz a taxa de resfriamento, permitindo atingir-se temperaturas mais elevadas. O tempo de resfriamento da temperatura ambiente até 80 K passa de dois ou três min. para até 20 min. mas a redução na taxa de evaporação, o aumento da estabilidade na temperatura e a ampliação da faixa de controle justificam este procedimento. Com este criostato conseguimos temperaturas estáveis entre 80 K e 350 K , embora próximo da temperatura ambiente a taxa de evaporação seja muito intensa.

Para temperaturas entre 5 K e 300 K utilizamos um criostato de imersão em hélio (Janis 10DT). A temperatura pode ser controlada por uma resistência fixa ao suporte da amostra e pelo controle do fluxo de hélio. Como este criostato só possui acesso à amostra por duas janelas opostas, a excitação foi obtida através de um espelho colocado logo abaixo da amostra, como indicado na figura 3, repetindo-se a configuração usada no criostato de nitrogênio líquido. A luminescência é observada através de uma fenda no suporte da amostra, o que ajuda a reduzir a coleta de espalhamento do laser no sistema de detecção. A temperatura é medida com um diodo de silício.

Um criostato de condução para hélio líquido com janelas de quartzo foi utilizado em parte das medidas de absorção a baixas temperaturas. A temperatura foi medida com um termopar tipo E. Neste criostato não tentamos nenhuma forma de controle da temperatura além de utilizar o equilíbrio natural para hélio líquido, nitrogênio líquido e ambiente.

2.2.2 Fontes de excitação

Para as medidas de luminescência utilizamos um laser INNOVA 200 de Kr^+ (Coherent) e um SPECTRA-PHYSICS 165 de Ar^+ . Como a emissão visível é muito intensa a potência de excitação sempre foi próxima do limite mínimo de estabilidade do laser (aprox. 50 mW para o laser de Kr^+ em multilinhas UV). Porém, mesmo para potências baixas as linhas do plasma do tubo do laser de criptônio são muito intensas e podem interferir nos espectros. Para eliminar este efeito um sistema composto por duas fendas e um elemento dispersor foi colocado entre a saída do laser e o sistema de focalização sobre a amostra. Este sistema também permite escolher uma das linhas quando o laser é operado no modo multilinhas.

Nas medidas de excitação utilizamos uma lâmpada de xenônio de 75 W acoplada a um monocromador PTI modelo 01-002 de 25cm, com rede de 1200 l/mm e blaze em 300 nm. Este conjunto fornece um espectro contínuo entre 300 e 500 nm. Como a intensidade não é constante é necessário um sistema de compensação da intensidade da luminescência.

2.2.3 Detetores

Todas as medidas de luminescência visível utilizaram uma fotomultiplicadora HAMAMATSU R446 com resistência de carga de 10 k Ω . Devido a esta resistência a coleta do sinal é sempre no modo de tensão.

Para medidas na faixa de 4,8 μm utilizamos um detetor de antimoneto de índio resfriado à temperatura do nitrogênio líquido. O acoplamento ao sistema de medida utiliza o pré-amplificador fornecido pelo fabricante do detetor.

2.2.4 Monocromadores

Utilizamos o monocromador Jarrell-Ash MONOSPEC 27 de 275 mm para a maioria das medidas de emissão à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. Um motor de passos ligado ao sistema mecânico de posicionamento da rede faz a seleção do comprimento de onda. A menor divisão na escala do monocromador é de um décimo de nanômetro.

Também utilizamos o monocromador DIGIKROM 480 de 0,48m. O sistema de controle é eletrônico e pode ser acoplado a um computador via porta serial. A menor divisão na escala deste monocromador é de um centésimo de nanômetro.

2.2.5 Eletrônica e sistema de controle, aquisição e armazenamento

Todos os espectros de emissão e excitação foram coletados e armazenados por um sistema baseado em microcomputador. Criamos um conjunto de programas que permitem a utilização de microcomputadores do tipo PC-XT trabalhando com o sistema operacional MS-DOS.

Um conjunto de módulos foi implementado em linguagem C para trabalhar no sistema operacional MS-DOS. Os programas para cada tipo especial de aquisição são obtidos pela combinação adequada desses módulos. Os módulos desenvolvidos foram:

- módulo de entrada e saída: responsável pela interação com o usuário e acesso a disco (janelas, menus, controle de teclado, rotinas para entrada de parâmetros, leitura e gravação de arquivos);
- módulo gráfico: para visualização de até dois conjuntos de sinais, em tempo real;
- módulo de controle de motor de passos: utilizando a porta de saída paralela do computador;
- módulo de controle da temperatura: utiliza os intervalos entre aquisições para processar a leitura e os procedimentos de controle da temperatura (utilizamos um controle do tipo PI);
- módulo de acesso ao “lock-in” SR530: utiliza uma porta serial;
- módulo de acesso à interface para computador SR 245 (Stanford): foi utilizado controle dos “box-car” SR 250 para espectroscopia resolvida no tempo, utiliza uma porta serial;
- módulo de acesso à placa AQB;
- módulo de acesso ao monocrômador Digikron: utiliza uma porta serial;
- módulo de acesso ao termômetro OMEGA CYD 201: utiliza uma porta serial.

Boa parte dos programas utilizou o “lock-in” SR530. Através de sua porta serial temos acesso ao sistema de leitura de sinal além do controle de quatro conversores analógico-digitais independentes e dois conversores digital-analógicos programáveis. Estes conversores permitem a aquisição de dados complementares e o controle de processos que estejam envolvidos na aquisição. No nosso caso foram usados principalmente como interface para o controle de temperaturas. Essas interfaces também podem ser usadas para

realizar a leitura através de outro “lock-in”. Foi o que fizemos quando utilizamos o “lock-in” PAR 124a que, apesar de possuir várias características que o tornam mais interessante que o SR530, não possui uma interface para computador.

Para o controle de temperatura utilizamos uma fonte TECTROL de 20 V dirigida por uma saída analógica que pode pertencer ao “lock-in” SR530, à placa AQB ou à interface SR245. Um algoritmo do tipo PI (proporcional + integral) é suficiente para estabilizar a temperatura com variações menores que um décimo de grau. Na aquisição de espectros, a aquisição de cada ponto é acompanhada por uma ação de controle de temperatura.

Todos os programas permitem o registro simultâneo de até quatro variáveis em função do comprimento de onda ou do tempo. Como a alocação de memória é dinâmica o número de pontos que podem ser armazenados depende da quantidade de memória disponível. Cada ponto utiliza 4 bytes por variável armazenada mais 4 bytes para a variável independente. Testes com aquisição de até 10.000 pontos foram realizados sem nenhum problema.

2.3 Montagens

2.3.1 Luminescência visível e ultravioleta

Utilizamos um sistema convencional como esquematizado na figura 4. A lente coletora da luminescência é de quartzo ou de fluorita. Nesta montagem a emissão é contínua e o modulador tem por função fornecer a base de tempo para o circuito de detecção.

A região de interesse para a luminescência estende-se desde 350 nm até 700 nm. Por se tratar de uma faixa relativamente larga do espectro é importante considerarmos a resposta do sistema formado pelo monocromador e pela fotomultiplicadora. Infelizmente não dispomos de nenhum padrão que possamos usar como referência. Utilizamos as informações contidas nos manuais dos fabricantes e na literatura para obter curvas teóricas. Os elementos mais importantes são: a curva de eficiência da rede de difração e a resposta do fotocátodo. A figura 5 mostra a curva de eficiência relativa de uma rede de difração de alumínio com 1200 ranhuras por mm, blaze de $17^{\circ}27'$ (500 nm) e desvio de 8° entre os feixes incidente e refratado para luz não polarizada^[25], a curva de eficiência do fotocátodo, retirada do manual do fabricante e o produto das duas curvas. As três curvas estão normalizadas, com a eficiência máxima tendo o valor 1. O produto pode ser tomado como uma primeira aproximação para a eficiência relativa do nosso sistema. Na região do

ultravioleta a eficiência é limitada principalmente pela rede de difração e acima de 500 nm pela resposta da fotormultiplicadora.

Além de alterar a intensidade do sinal a curva de eficiência não plana pode provocar deslocamento na posição de máxima intensidade de bandas. Para a curva da figura 5 este deslocamento pode ser de até 5 nm para uma gaussiana com 50 nm de largura em 700 nm.

Figura 5 – Curvas de eficiência de (a) rede de difração com blaze e 500 nm, 1200 ranhuras/mm e 8° entre os feixes incidente e refratado, (b) fotocátodo da fotormultiplicadora HAMAMATSU R446 e (c) produto normalizado de (a) e (b)

Este deslocamento diminui com a diminuição da largura da banda e deve ser nulo para linhas muito estreitas (como as linhas do laser).

Muitos outros elementos não foram considerados, como as transmitâncias das janelas e lentes e a refletividade dos espelhos do monocromador. Entretanto, dentro da faixa de comprimento de onda pesquisada, estes são os elementos mais significativos.

2.3.2 Tempos de vida

Na determinação dos tempos de vida a modulação ocorre sobre o feixe de excitação. É importante que a transição entre aberto e fechado ocorra no menor tempo possível para minimizar o efeito sobre a resposta da amostra. Por isso o feixe é interrompido no ponto em que é focalizado por uma lente. Uma segunda lente é necessária para focalizar o feixe sobre a amostra. Observando-se a resposta do sistema à linha do laser conhecemos a resposta de todo o sistema que inclui a modulação do feixe e a resposta de todo o circuito eletrônico. Os menores tempos que medimos foram da ordem de 5 μ s.

Utilizamos dois sistemas eletrônicos diferentes para a aquisição de tempos de vida. Num primeiro momento o sistema era composto por dois “box-car” SR250 acoplados a um microcomputador através da interface SR245 (figura 6). Os dois recebem o mesmo sinal vindo da fotomultiplicadora e realizam uma aquisição para cada disparo fornecido pelo modulador.

Figura 7 – Utilização de dois “box-car” na aquisição das curvas de decaimento da luminescência. O atraso do segundo “box-car”, δ_2 , é mantido fixo durante toda a aquisição enquanto o primeiro “box-car” varre a função pela variação de δ_1 .

Um deles realiza a aquisição com o atraso variável de modo a compor a forma da curva enquanto o outro realiza a aquisição com um atraso fixo. Deste modo o segundo “box-car” fornece uma referência que pode ser usada para verificar a constância do sinal durante o tempo de aquisição (figura 7). Isto é bastante conveniente porque a aquisição por este método pode demorar vários minutos e durante este tempo é preciso garantir que a potência do laser não sofreu variação.

Numa fase posterior usamos o osciloscópio digital Tektronix TDS360 de 200 MHz. Isto reduziu bastante o tempo necessário para a aquisição de uma curva completa. Mesmo quando a frequência de modulação é bem baixa (~ 15 Hz) a média de um grande número de aquisições pode ser obtida em poucos minutos, não sendo mais necessário manter-se um registro da referência.

2.3.3 Luminescência infravermelha

A figura 8 mostra a montagem utilizada na aquisição de espectros de emissão vibracional. A maior diferença consiste na utilização de espelhos para a focalização e o uso de um detector de InSb a 77K para a detecção. Um filtro de germânio colocado na entrada do detector elimina radiação com $\lambda > 2\mu\text{m}$.

O monocromador usado foi o Jarrel-Ash de 275 mm com rede de 150 ranhuras/mm e blaze em $4,0\ \mu\text{m}$. Como a região em que pesquisamos o espectro de luminescência é

relativamente pequena, não nos preocupamos com a resposta espectral do sistema.

2.3.4 Absorção óptica

As medidas de absorção óptica no visível e no ultravioleta foram realizadas no espectrofotômetro CARY 17. Para medidas a baixas temperaturas usamos os criostatos descritos em 2.2.1 (p.10).

As medidas na região do infravermelho foram realizadas com o espectrofotômetro por transformada de Fourier BOMEM DA8. Para medidas à temperatura do nitrogênio líquido o pequeno criostato de nitrogênio líquido foi adaptado ao compartimento de amostras, de modo a manter o vácuo necessário dentro do espectrômetro para medidas no infravermelho.

3 Absorção visível e ultravioleta

Neste capítulo apresentamos os dados da absorção visível e ultravioleta próximo, relativos ao par $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Para tanto realizamos uma série de medidas incluindo várias composições. Seguimos as seguintes etapas:

1. Determinação dos espectros dos cristais dopados apenas com Yb^{2+} . Estes espectros foram estudados por diversos autores e a fundamentação teórica parece estar bem estabelecida. Porém devemos considerar a forma como nossos cristais foram preparados, já que podem conter impurezas ou defeitos não presentes nos cristais usados em outros estudos. Procuramos isolar o espectro dos cristais que não possuem o par $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$, tornando mais simples a determinação de quais aspectos do espectro podem ser atribuídos ao par. Nesta fase devemos considerar que os cristais foram dopados com YbCl_3 ou com YbBr_3 . Quando o ânion do dopante é diferente do ânion do cristal, pode entrar na rede como uma impureza e, se houver alguma forma de acoplamento com o Yb^{2+} , interferir nos espectros de absorção e emissão. Isto é importante principalmente para os cristais de KI, uma vez que não dispomos de YbI_3 .
2. Determinação dos espectros dopados simultaneamente com Yb^{2+} e CN^- . Nos cristais com dopagem dupla podemos encontrar tanto o íon Yb^{2+} isolado como acoplado com um ou mais íons cianeto. O acoplamento de dois ou mais íons de itérbio divalente é pouco provável devido à forte repulsão eletrostática, como já foi confirmado experimentalmente [7]. No caso da presença de mais de um ânion de impureza, como cloro ou bromo em cristais de KI, também devemos considerar a possibilidade de encontrar vários tipos diferentes de defeitos.
3. Comparação dos resultados anteriores, tentando eliminar o que não for devido à interação $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$.

Estudamos a região entre 20.000 e 50.000 cm^{-1} . Como as energias de éxciton para os cristais puros estão fora desta região*, observamos apenas absorção devido à presença de impurezas nos cristais.

* Energias de éxciton : KI – 47.400 cm^{-1} ; KCl – 54.100 cm^{-1} ; KBr – 62.800 cm^{-1} .

Realizamos também espectros estendidos até 1.300 nm, cobrindo a região de absorção do itérbio trivalente. Desse modo, a absorção serve como um indicador da eficiência do processo de redução do íon trivalente durante o crescimento dos cristais.

3.1 Absorção em cristais com dopagem simples

No seu estado fundamental o Yb^{2+} possui a estrutura de um átomo de xenônio mais uma configuração $4f^{14}$. Como todas as camadas estão completas, o único nível permitido para esta configuração é o 1S_0 . Bryant ^[26] calculou as energias das configurações mais baixas para o íon livre que estão distribuídas nas regiões:

$$4f^{13}6s: \text{ de } 34.000 \text{ a } 45.000 \text{ cm}^{-1},$$

$$4f^{13}5d: \text{ de } 33.000 \text{ a } 54.000 \text{ cm}^{-1},$$

$$4f^{13}6p: \text{ de } 72.000 \text{ a } 90.000 \text{ cm}^{-1},$$

$$4f^{13}7s: \text{ acima de } 120.000 \text{ cm}^{-1}.$$

Na região do visível e ultravioleta próximo ($14.000 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 50.000 \text{ cm}^{-1}$) são observadas as transições $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$, permitidas pela regra de seleção $\Delta\ell = \pm 1$. Estas transições dão origem ao espectro óptico observado para o íon em haletos alcalinos ^[3 e 4].

3.1.1 A classificação de Bland e Smith

Bland e Smith ^[5] estudaram o espectro de absorção óptica do Yb^{2+} em diversos haletos alcalinos. Utilizando o esquema de acoplamento Jj , desprezaram a vacância compensadora de carga – substituindo a simetria C_{2v} pela octaédrica O_h – e introduziram uma correção baseada no grau de superposição das funções de onda do elétron 5d com os ânions vizinhos. Esta correção aumenta na sequência $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$, ou seja, com a redução da eletronegatividade e aumento do tamanho do ânion, e tem a forma de uma redução nos parâmetros do íon livre, estando associada ao efeito nefelauxético*.

A tabela 2 apresenta a notação de Bland e Smith para as bandas do Yb^{2+} em cristais de KCl, KBr e KI. As letras indicam o tipo de comportamento das bandas com relação ao parâmetro do campo cristalino Dq . Com o resfriamento da temperatura ambiente até a temperatura do nitrogênio líquido, estas bandas sofrem pequenos deslocamentos e têm

* No inglês “nephelauxetic”, formado a partir do grego: *nephele* (nuvem) + *auxesis* (aumento, crescimento) + sufixo do inglês -*tic* (relativo a). Estes vocábulos gregos são radicais de várias palavras em português como nefelina, nefélio,

Tabela 2
Posição das transições $4f^{14} \rightarrow 4f^{13} 5d$ dadas por
Bland e Smith.

banda	KCl	KBr	KI
A1	26624	26596	25873
A2	29656	29621	28736
B1	35971	35562	34435
B2	36969	36630	35587
B3	39062	—	—
C1	41322	40274	38462
D1	49383	47619	—
D2	50684	48900	—

suas larguras reduzidas um pouco, mas a áreas totais são praticamente constantes, o que indica a natureza de transições permitidas. As bandas A sempre se deslocam para maiores energias com o resfriamento enquanto as bandas D se deslocam para energias menores. Para o KCl e o KBr, B1 e B2 deslocam-se para energias menores e C1 desloca-se para energias maiores. No KI o comportamento é diferente, com B1 indo para energias maiores enquanto C1 e B2 vão para energias menores.

Entre as bandas A2 e B1 e entre C1 e D1 aparecem duas bandas, identificadas por E1 e E2, respectivamente, e que não são previstas pela teoria de campo cristalino. Essas bandas sempre se deslocam para energias maiores e têm um estreitamento mais pronunciado com o resfriamento. Bland e Smith sugerem que essas bandas são resultado de covalência.

Entre as bandas B2 e C1 aparece uma banda que Bland e Smith identificam como uma banda B3 no KCl. Nos espectros de KBr e KI, tanto destes autores como nos nossos, aparece uma banda bastante intensa na mesma posição. Porém, os espectros e as tabelas apresentados no artigo em questão não fazem nenhuma referência a esta banda. Não sabemos se existe ou não alguma razão para não identificar estas bandas em outros cristais além do KCl.

3.1.2 A estrutura vibracional

A baixas temperaturas (< 30 K) algumas bandas do espectro de absorção apresentam séries de linhas vibrônicas estreitas ^[27]. O intervalo entre linhas sucessivas de uma série é

nefelometria, auxése, auxina e auxologia. Substituindo-se o sufixo inglês pelo correspondente em português (-tico) temos o vocábulo nefelauxético que usaremos neste texto.

essencialmente constante. Para o primeiro estado excitado* do Yb^{2+} (banda A1) a distância entre linhas consecutivas é 114 cm^{-1} para o KBr e 84 cm^{-1} para o KI. Para o KCl são observados dois espaçamentos: de 208 e 43 cm^{-1} .

As linhas são mais estreitas do lado de menor energia da banda. Com o aumento da energia essas linhas tornam-se progressivamente mais largas e dificilmente podem ser observadas do lado de maior energia.

As diferenças de energia entre linhas consecutivas coincidem com as bandas de fônons das redes, exceto para o KI em que a energia de 84 cm^{-1} cai no intervalo entre os ramos acústico e óptico. Wagner e Bron ^[27 e 28] estudaram essas linhas sobre as bandas de absorção e de emissão de íons de Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} em vários haletos alcalinos e concluíram que são o resultado de vibrações pseudolocalizadas que ocorrem no defeito provocado pelo íon. Eles mostraram que existem regras de seleção que governam o acoplamento das transições eletrônicas com os modos vibracionais da rede e que para os centros estudados – com simetria C_{2v} – o acoplamento só pode ocorrer com os modos vibracionais de simetria A_1 . Para íons em que as funções de onda não se sobrepõem aos vizinhos mais próximos da rede, este acoplamento permite a obtenção de linhas muito estreitas. Estas linhas estão sobrepostas a uma banda larga que resulta do acoplamento com as vibrações normais da rede com simetria A_1 .

3.1.3 Resultados

Na figura 9 estão mostrados os espectros obtidos para os cristais de KCl, KBr e KI com dopagem simples de Yb^{2+} à temperatura do nitrogênio líquido.

Todas as bandas observadas podem ser identificadas de acordo com a classificação de Bland e Smith, indicando que o Yb^{2+} é o único íon que absorve na região considerada. O comportamento das bandas com a variação da temperatura também é o previsto (seção 3.1.1).

Na temperatura do hélio líquido podemos observar as linhas de acoplamento com modos pseudolocalizados sobre as bandas A e B. Estas linhas podem ser observadas em maior detalhe na figura 10. Na tabela 3 encontramos as distâncias médias entre linhas para cada uma das bandas. Os valores obtidos concordam com os valores da literatura. Para algumas bandas aparecem duas ou mais séries. Nestes casos podemos encontrar duas

* Este não é realmente o primeiro estado excitado do Yb^{2+} mas a primeira transição permitida por dipolo elétrico. Foi mantida a forma usada na tabela III da referência 27

Tabela 3
Distâncias médias entre linhas de absorção sucessivas por acoplamento
com modos pseudolocalizados

Cristais	Bandas			
	A1	A2	B1	B2
KCl + 1% YbCl ₃	209 e 44	201 e 41	200 e 40	195 e 35
KBr + 0,5% YbBr ₃	116	112 e 30	108 e 32	94
KI + 0,5% YbBr ₃	89	90	80	87

energias: uma para a diferença entre linhas da mesma série e outra para a diferença entre linhas de séries diferentes. No KCl podemos encontrar até quatro destas séries..

A presença de Yb³⁺ é pouco provável, devido à forte deformação a que a rede seria submetida para manter a neutralidade elétrica. Espectros estendidos para o infravermelho, até 1300 nm, cobrindo a região de atividade do itérbio trivalente, não apresentaram nenhum indício de absorção. Concluímos que a concentração de Yb³⁺, se não é nula, é muito baixa e pode ser desprezada.

A influência da dopagem sobre os espectros de KI e KBr pode ser observada na figura 11. Para o KBr a dopagem com YbCl₃ desloca ligeiramente as bandas para maiores energias. Este deslocamento aumenta com o aumento da energia. No KI tanto o Br⁻ como o Cl⁻ entram facilmente como impurezas nos cristais. Trocando YbBr₃ por YbCl₃, as bandas A e B do cristal dopado com Cl⁻ deslocam-se para maiores energias. Enquanto as bandas B mantêm praticamente a mesma largura e forma, as bandas A tornam-se bastante assimétricas, como se novas bandas se formassem do lado de maior energia. A banda E1 mantém o seu pico na mesma posição mas sofre um considerável alargamento em direção a menores energias.

Figura 9 – Espectros de absorção à temperatura do nitrogênio líquido para os cristais de KCl, KBr e KI com dopagem simples de Yb²⁺. A identificação das bandas segue a notação de Bland e Smith^[5].

Figura 10 – Linhas de acoplamento vibracional com modos da rede em KCl, KBr e KI para bandas A1, A2, B1 e B2

3.2 Absorção em cristais com dopagem dupla

Os espectros de absorção do par $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em cristais de KCl foram descritos por Márcia Müller ^[7 e 8]. Em cristais de KCl dopados com KCN e YbCl_3 aparecem, sobrepostas às bandas do Yb^{2+} , uma banda larga na região das bandas A1 e A2 e uma banda em 290 nm ($\sim \text{E1}$). À temperatura do N_2 líquido a primeira pode ser decomposta em 4 bandas centradas em 361, 397, 427 e 472 nm. O comportamento dessas bandas com relação às bandas do Yb^{2+} para diferentes tratamentos térmicos é um forte indício de que o defeito envolve apenas um íon Yb^{2+} . A banda em 472 nm além de ser a mais fraca e larga de todas também parece ter origem um pouco diferente, resultando de complexos $\text{Yb}^{2+}-[\text{CN}]_n$ com $n \geq 2$ ^[22, 23 e 24]. A presença de íons OCN^- nos cristais parece não exercer nenhuma influência observável sobre estas bandas. Complementamos esse estudo com espectros de absorção dos cristais de KBr e KI com dopagem dupla.

3.2.1 Resultados

A figura 12 mostra os espectros de cristais com dopagem simultânea de KCN e YbBr_3 ou YbCl_3 em baixas temperaturas comparados aos espectros de cristais com dopagem simples de Yb^{2+} . Para todos os materiais surge um conjunto de novas bandas sobrepostas às bandas do Yb^{2+} . Abaixo da banda A1 surgem duas bandas de intensidades comparáveis e, em energias ainda mais baixas, uma terceira banda de intensidade bem menor. Entre as bandas A1 e A2 aparece outra banda. Outras bandas bastante intensas surgem entre E1 e B1 e entre B2 e C1. Esta última coincidindo com a banda B3 no caso do KCl. Para o KBr podemos observar um aumento relativo na intensidade da banda E2, ou o surgimento de uma nova banda sobreposta a E2. A absorção na região das bandas D também aumenta de intensidade e as duas bandas são substituídas por uma banda bem larga no KBr. Para o KI limitamos os espectros a energias menores que 40.000 cm^{-1} .

À temperatura do hélio líquido ainda podemos observar as linhas de acoplamento vibracional ressonante sobre as bandas A1, A2, B1 e B2. Nos cristais de KCl e KBr essas linhas são bastante fáceis de observar mas nos cristais de KI elas só podem ser observadas em cristais com baixa concentração de dopantes ($\text{KI} + 0,5\% \text{ KCN} + 0,1\% \text{ YbCl}_3$ ou YbBr_3). Em amostras com 1% KCN e 0,5% YbBr_3 as linhas podem ser observadas após tratamento térmico que consiste em manter a amostra alguns minutos em temperatura próxima do ponto de fusão seguido de resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

Entre a temperatura do hélio líquido e do nitrogênio líquido as bandas quase não sofrem deslocamento ou alteração na largura. A sobreposição não permite a determinação das posições e larguras das bandas por simples inspeção dos espectros. Uma solução é supor um formato para as bandas e tentar um ajuste de uma somatória de curvas neste formato ao espectro experimental. Nas figuras 13, 14 e 15 mostramos ajustes de gaussianas para a região de baixa energia dos espectros à temperatura do nitrogênio líquido. Os valores obtidos por estes ajustes estão resumidos na tabela 4.

Tabela 4

Posição das bandas perturbadas determinadas por ajuste de gaussianas à temperatura do nitrogênio líquido.

Banda	KCl + 0,5%KCN + 0,8%YbCl ₃				KBr + 1%KCN + 0,5%YbBr ₃				KI + 1%KCN + 0,5%YbBr ₃			
	Posição		L ^(a)	I ^(b)	Posição		L ^(a)	I ^(b)	Posição		L ^(a)	I ^(b)
	nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹		nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹		nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹	
1	—	—	—	—	466	21.480	1.330	0,12	456	21.910	1.510	0,22
2	427	23.440	1.530	1	424	23.610	1.490	1	427	23.430	1.390	1
3	398	25.110	1.310	0,82	395	25.340	1.320	1,01	403	24.820	1.030	1,16
A1	377	26.540	780	1	377	26.500	680	1	388	25.790	720	1
4	364	27.500	1200	1,13	361	27.730	1.030	0,91	369	27.090	990	0,83
A2	337	29.710	700	0,53	340	29.420	1.050	0,49	349	28.650	660	0,18

^(a) Largura da gaussiana correspondente

^(b) Intensidade de pico relativa à banda 2 para as bandas perturbadas e com relação à banda A1 para bandas do Yb²⁺ isolado.

Figura 11 – Espectros à temperatura do hélio líquido de KBr e KI dopados com YbBr₃ e YbCl₃.

Figura 12 – Espectros de absorção de cristais de KCl, KBr e KI dopados com Yb^{2+} e CN^- , à temperatura do hélio líquido.

Figura 13 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de amostra de KCl + 0,5% KCN + 0,8% YbBr₃.

Figura 14 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de amostra de KBr + 1% KCN + 0,5% YbBr₃.

Figura 15 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do nitrogênio líquido de amostra de KI + 1% KCN + 0,5% YbBr₃.

Figura 16 – Ajuste de gaussianas ao espectro de absorção à temperatura do hélio líquido de amostra de KI + 1% KCN + 0,5% YbCl₃.

Novamente tentando observar a influência do ânion introduzido pelo dopante, comparamos os espectros de KI dopados com cloreto e com brometo de íterbio na figura 17. Ambos têm os mesmos conjuntos de bandas. No cristal com cloro elas estão deslocadas para energias um pouco maiores, com exceção da banda em 33.500 cm^{-1} que mantém a mesma posição. Ainda no cristal com cloro as bandas correspondentes ao Yb^{2+} (A1, A2, E1 e C1) são comparativamente mais intensas, indicando que nestes cristais a relação entre íons de íterbio isolados e íons de íterbio acoplados é maior. Como as intensidades são comparáveis ao longo de todo o espectro é razoável supor que as concentrações tanto de íterbio como de CN^- são próximas. No entanto, a diferença na concentração de íons Yb^{2+} isolados parece ser grande. Antes de atribuir esta diferença ao tipo de impureza aniônica é melhor lembrar que esta relação é dependente da história do cristal [7] e que estes espectros foram obtidos para cristais que não receberam nenhum tratamento térmico especial, além do resfriamento lento no crescimento do cristal.

Figura 17 – Espectros de absorção de amostras de KI dopadas com YbBr_3 ou YbCl_3 à temperatura do hélio líquido.

4 Absorção vibracional

A absorção dos modos de vibração dos íons moleculares é um importante instrumento para compreender as interações destes íons com o seu meio. Em nossos cristais encontramos, além os íons CN^- , íons OCN^- introduzidos não intencionalmente durante o crescimento dos cristais. Obtivemos espectros de absorção entre 1.000 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} , com resolução melhor que $0,5\text{ cm}^{-1}$, procurando observar as possíveis interações entre estes íons e o Yb^{2+} e as interações entre os dois íons. Nesta região é possível observar as principais linhas de absorção do OCN^- e as bandas de absorção vibracional-rotacional do CN^- .

Todos os espectros mostram uma grande quantidade de picos, a maior parte de pequena intensidade e estreitos. À medida que novas impurezas são adicionadas, os espectros ficam cada vez mais complexos. Com exceção de picos em algumas regiões a maioria pôde ser identificada como os picos dos modos de vibração do OCN^- isolado. Para a identificação desses picos utilizamos os dados de Schettino e Hisatsune ^[21].

Outro íon que pode ser encontrado em cristais haletos é a hidroxila (OH^-), geralmente proveniente de contaminação por água presente na atmosfera. Nossos cristais foram crescidos em atmosfera inerte o que deve reduzir o risco de contaminação. O íon hidroxila possui absorção muito forte em torno de 3.600 cm^{-1} correspondente ao modo de estiramento. Como não encontramos sinal desta absorção em nenhum dos cristais, concluímos que a suposta presença de hidroxila é desprezível, sendo desnecessário considerar os efeitos que este íon poderia produzir nos sistemas em estudo.

4.1 Cristais dopados com KCN

Na figura 18 vemos um espectro de absorção vibracional típico para os nossos cristais. O pico estreito e intenso em 2200 cm^{-1} é a forte absorção do modo de estiramento assimétrico do íon cianato e a banda à sua esquerda corresponde à absorção vibracional-rotacional do íon cianeto. Sobre esta região encontramos uma grande quantidade de picos estreitos, a maior parte dos quais não pode ser vista na figura 18 devido à sua pouca intensidade relativa. Em alguns cristais encontramos mais de noventa picos e a grande maioria, incluindo todos os mais intensos, pode ser identificada com as transições vibracionais do íon cianato relatadas por Schettino e Hisatsune ^[21].

Figura 18 – Espectro de absorção vibracional típico dos cristais com CN^- e OCN^- .

A tabela 5 contém as identificações das linhas do OCN^- encontradas entre 2.000 e 2.200 cm^{-1} . Nesta região encontram-se as linhas mais intensas de absorção do cianato e a banda de absorção vibracional-rotacional do cianeto, além das principais linhas que surgem quando os cristais contêm as duas espécies. Restringiremos nossa atenção apenas a esta região.

Tabela 5
Linhas das transições vibracionais do OCN^- , à temperatura ambiente(a).

linha	Transição e isótopo ^(b)	Posição (cm^{-1})		
		KCl	KBr	KI
1	010→011 (^{13}C)	2114	—	2089 ^(d)
2	000→001 (^{13}C)	2124,8	2112,9	2099,2
3	020→021	2161	2148,3	2134,3
4	000→001 (^{15}N)	2164,9	2152,8	2139
5	010→011	2170,9	2158,8	2144,8
6	000→001 (^{18}O)	2175 ^(c)	2162,7 ^(c)	2148,3 ^(c)
7	000→001	2182,5	2170	2156

^(a) A notação foi descrita na seção 1.2.2 (página 5)

^(b) Quando não houver indicação trata-se do isótopo mais comum ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$).

^(c) Resolvido apenas à temperatura do nitrogênio líquido.

^(d) Apenas no cristal KI + 1% KOCN (figura 19).

Para efeito de comparação, apresentamos o espectro de absorção do cristal de KI + 1% KOCN na figura 19. Com o abaixamento da temperatura as linhas das transições a partir do estado fundamental tornam-se mais intensas, estreitas e deslocadas para maiores energias, enquanto as demais, resultantes da absorção a partir de estados vibracionais excitados, ficam mais fracas e, eventualmente, desaparecem.

Nas figuras 20-22 vemos os espectros obtidos para cristais dopados apenas com KCN, lembrando que além do íon cianeto esta dopagem introduz de maneira não intencional o íon cianato. Entre 2.000 e 2.100 cm^{-1} encontramos a banda de absorção vibracional-rotacional do CN^- e, acima de 2.100 cm^{-1} , diversas bandas do OCN^- ; incluindo as transições $000 \rightarrow 001$ para os isótopos $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{15}\text{N}^-$ e $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$, cujas concentrações naturais são 98,3%, 1,1%, 0,36% e 0,20%, respectivamente. As linhas mais intensas são muito maiores do que suas vizinhas e foram truncadas nas figuras. A intensidade de pico das transições $000 \rightarrow 001$ do isótopo mais comum (linha 7) muitas vezes ultrapassa a capacidade de registro do aparelho (absorbância > 20) e só pode ser medida em amostras muito finas.

Tabela 6
Picos sobre a banda do CN^- . (cm^{-1})

Cristal	linha	TA	TNL
KCl + 1% KCN	α β	2073,0	2073,6
			2078,9
		2078,7	2080,1
		2083,6	2085,9
			2088,5
KBr + 1% KCN	α β	2071,0	2071,5
		2075,2	2076,2
KI + 1% KCN	α β	2064,5(a)	2064,0
		2065,5(a)	2066,8

(a) muito fracos e pouco definidos

Sobre a banda do CN^- encontramos um conjunto de linhas que não pertence a nenhuma das moléculas isoladas. Na tabela 6 indicamos as posições destas linhas e a identificação usada nas figuras para as duas linhas mais intensas. Para o KCl estas linhas são muito intensas mas são bem mais fracas nos cristais de KBr e ainda mais fracas no KI. O resfriamento até a temperatura do nitrogênio líquido provoca o deslocamento destas linhas para energias maiores, aumento na intensidade de pico, estreitamento e, no caso do KCl, o desenvolvimento de satélites. Aparentemente não ocorre o desenvolvimento de novas linhas. A maior quantidade de picos observados no KCl reflete apenas a maior resolução obtida pelo estreitamento e aumento das intensidades de pico.

Nestes cristais não observamos linhas sobre o ramo R, mas apenas sobre o ramo P e, no cristal de KI, sobre o ramo Q, isto é, na metade de menor energia da banda. Se alguma destas linhas puder ser associada ao cianeto isto representa uma redução na energia do primeiro estado excitado, resultado de redução na constante de força entre os dois átomos.

Na referência 15 as duas linhas intensas (α e β) que aparecem sobre a banda do cianeto no cristal de KCl, foram associadas à absorção vibracional de aglomerados de OCN^- . Esta conclusão decorreu do fato de que, sob a ação de tratamentos térmicos, a intensidade dessas linhas tem variação inversa à intensidade das linhas do OCN^- isolado. Para tratamentos que propiciam a formação de aglomerados, essas linhas crescem enquanto as do OCN^- diminuem e quando o número de aglomerados diminui o efeito é inverso. O aparecimento de uma linha na mesma região em cristais de KCl dopados com OCN^- e

Cu^+ serviu como indicação de que essas linhas não deviam ser associadas à molécula de CN^- e sim às transições da molécula de OCN^- em aglomerados. Voltaremos a tratar dessas linhas na próxima seção.

À primeira vista a linha identificada pela letra A poderia ser confundida com a transição $010 \rightarrow 011$ (linha 5) à temperatura do nitrogênio líquido. Porém, seu comportamento sob o efeito de tratamentos térmicos indica que este não é o caso e que esta linha tem origem diferente, como será visto na seção 4.1.1. Esta linha também não aparece no cristal dopado apenas com KOCN (figura 19) o que nos leva a associá-la com a interação CN^-/OCN^- .

Nos cristais de KCl e KI à temperatura do nitrogênio líquido existe uma linha vizinha à linha da transição para o modo assimétrico (linha 7). Esta linha, identificada pela letra B, fica do lado de menor energia para o KCl e do lado de maior energia para o KI. É provável que coincida com a banda principal no KBr e que só possa ser revelada para temperaturas mais baixas. Várias outras linhas do OCN^- também são acompanhadas de satélites como estes. Nas referências 21 e ²⁹ estes satélites foram associados a aglomerados de cianatos.

Figura20 – Espectro da absorção vibracional observado em cristais de KCl + 1% KCN. Os picos estão identificados na **Tabela 5**.

Figura 21 – Espectro da absorção vibracional observado em cristais de KBr + 1% KCN. Os picos estão identificados na **Tabela 5**.

Figura 22 – Espectro da absorção vibracional observado em cristais de KI + 1% KCN. Os picos estão identificados na **Tabela 5**.

4.1.1 Tratamento térmico

A quantidade e a complexidade dos aglomerados de íons no cristal podem ser alteradas com a aplicação de tratamentos térmicos. Com o aquecimento as vibrações e a difusão dos íons aumentam. O aumento da intensidade das vibrações enfraquece as ligações entre os íons favorecendo a separação dos aglomerados. O aumento da difusão pode permitir tanto o afastamento entre os íons como a aproximação de íons que podem ser armadilhados em ligações fortes. O resultado final depende do equilíbrio entre estas duas tendências. Nos nossos cristais a presença estável de aglomerados e de íons isolados, indica que, à temperatura ambiente a difusão não é um processo importante em intervalos de tempo relativamente grandes. A difusão pode ser estimulada com um aumento moderado da temperatura para promover a formação de aglomerados, enquanto um aumento maior da temperatura deve facilitar a separação destes aglomerados. O limite entre as duas situações é ditado pelas características das ligações e pode ser encontrado por tentativa e erro.

A variação das concentrações relativas de íons isolados e de aglomerados introduz variações nas bandas e picos observados nos espectros, fornecendo elementos para a sua identificação. Aquecendo os cristais até 50 K abaixo da temperatura do ponto de fusão (veja a tabela 7) durante 10 min e resfriando-os rapidamente devemos ter uma redução no número de aglomerados de impurezas. O resfriamento rápido “congela” os íons em suas posições, impedindo o reagrupamento em aglomerados novamente.

A comparação entre os espectros vibracionais antes e depois de tal tratamento pode ser observada nas figuras 23, 24 e 25. À temperatura ambiente há pouca variação na forma da banda do cianeto, mas à temperatura do nitrogênio líquido esta banda torna-se mais estreita e intensa, embora a variação na área total seja pequena.

Tabela 7
Temperatura de fusão das matrizes

Matriz	Temperatura de fusão (K)
KCl	1049
KBr	1003
KI	955

Figura 23 – Absorção de KCl+1%KCN, antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido, à temperatura do nitrogênio líquido.

Figura 24 – Absorção de KBr+1%KCN, antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.

Figura 25 – Espectros de absorção de KI+1%KCN, antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.

Ajustando visualmente a banda do CN^- , como exemplificado na figura 26, podemos calcular a variação das áreas com o tratamento térmico. Os resultados deste procedimento estão resumidos na tabela 8.

Após o tratamento térmico os espectros apresentam uma redução na intensidade das linhas sobre a banda do CN^- e um aumento da intensidade das bandas do OCN^- , com exceção do KI, onde há um aumento da intensidade das bandas sobrepostas. Este efeito não pode ser atribuído ao aumento do pico em $\sim 2.100 \text{ cm}^{-1}$ que tivemos o cuidado de não considerar no cálculo das áreas por se tratar de pico identificado do OCN^- . Outra

Tabela 8
Relação entre as áreas depois e antes do tratamento térmico
para as bandas do CN^- e as sobrepostas.

Cristal	TA		TNL	
	CN^-	Bandas Sobrepostas	CN^-	Bandas Sobrepostas
KCl + 1% KCN	1,0	0,3	1,1	0,3
KBr + 1% KCN	1,0	0,5	1,1	1,1
KI + 1% KCN	1,0	1,4	1,1	3,7

explicação seria a incerteza na avaliação da linha de separação entre a banda do CN^- e a banda sobreposta. O desvio resultante desta incerteza deve ser relativamente pequeno para a banda do cianeto ($< 5\%$) devido ao tamanho da área total, mas pode ser bem grande no caso dos picos sobrepostos.

À temperatura do nitrogênio líquido os espectros apresentam algumas diferenças notáveis. As linhas do OCN^- continuam sendo mais intensas depois do tratamento térmico, mas a banda do CN^- torna-se mais intensa e estreita, refletindo uma menor separação entre os ramos P e R. Nos cristais de KCl e KBr a separação entre os dois ramos pode ser avaliada diretamente da distância entre os valores máximos de cada um. No caso do KI, a presença da banda Q não permite determinar as posições dos ramos, mas podemos usar a largura a meia altura para quantificar a separação. Na tabela 9 apresentamos estes valores.

Lembrando que essa separação reflete a ocupação dos estados rotacionais, com o abaixamento da temperatura os estados ocupados são os de energia mais baixa e os dois ramos são menos separados. Este é o resultado observado nos espectros antes do tratamento térmico (figuras 20-22). À temperatura ambiente a ocupação dos níveis rotacionais parece não ser muito perturbada pela interação entre as impurezas e as separações são as mesmas antes e depois do tratamento térmico. Mas, à temperatura do nitrogênio líquido, o tratamento térmico produz um estreitamento extra na banda vibracional-rotacional. Em uma população de N_0 moléculas livres o número de moléculas no estado rotacional definido pelo número quântico J é dado por

$$N_J \propto N_0 (2J+1) \exp \left[-J(J+1) \frac{Bhc}{kT} \right]$$

onde $B = h/(8\pi^2 cI)$ é a constante rotacional, T é a temperatura e I é o momento de inércia da molécula^[30]. Vemos que a ocupação depende da temperatura e do momento de inércia.

Tabela 9
Distância entre os picos dos ramos P e R (KCl e KBr) ou largura a meia altura (KI) da banda de absorção do cianeto ($\text{cm}^{-1} \pm 10\%$).

Cristal	TA	TNL	
		Antes	Depois
KCl + 1% KCN	32	27	24
KBr + 1% KCN	22	21	17
KI + 1% KCN	45	34	26

A separação entre os valores máximos dos ramos P e R reflete a distribuição dos níveis rotacionais ocupados, e se relaciona com a constante rotacional por

$$\Delta\nu_{PR} = \sqrt{\frac{8k}{hc}BT} = \sqrt{\frac{k}{\pi^2 c^2} \times \frac{T}{I}}$$

Esta fórmula pode ser usada para calcular a constante rotacional do cianeto nos cristais de KCl e KBr a partir das separações entre os máximos dos ramos P e R. Os resultados encontram-se na tabela 10. Esta tabela demonstra que a constante rotacional varia com a temperatura em nossos cristais. Seward e Narayanamurti ^[19] observaram que, conforme esperado para o rotor livre, $\Delta\nu_{PR} \propto \sqrt{T}$ em cristais de KCl e KBr dopados com cianeto nas concentrações de $8,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $4,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

Em nossos cristais as concentrações foram estimadas usando as seções de choque fornecidas por aqueles autores para a absorção à temperatura ambiente (tabela 11). As concentrações de CN^- obtidas a partir dos espectros vibracionais são:

As concentrações maiores em nossos cristais justificam, então, a presença de uma maior quantidade de moléculas de cianeto interagindo entre si. Podemos ter conjuntos de duas ou mais moléculas de CN^- que, devido às interações entre dipolos executam movimentos rotacionais ligados.

Tabela 10
Constantes rotacionais do CN^- calculadas a partir dos dados da tabela 9. ($\text{cm}^{-1} \pm 10\%$)

Cristal	TA (300K)	TNL (80K)	
		Antes	Depois
KCl + 1% KCN	0,61	1,6	1,3
KBr + 1% KCN	0,29	1,0	0,65

Tabela 11
 Recíproco da seção de choque para o CN^- .
 Valores fornecidos por Seward de Narayanamurti ^[19]

Matriz	ν/cm^{-1}	σ/cm^{-2}
KCl	2105	$3,6 \times 10^{19} (\pm 10\%)$
KBr	2097	$3,1 \times 10^{19} (\pm 10\%)$
KI	2067	$6,7 \times 10^{19} (\pm 10\%)$

Em geral a interação do meio com a molécula girante é no sentido de frear a rotação. Quanto maior a dificuldade que a molécula encontra para girar, maior é o momento de inércia aparente que observamos nos espectros. A presença de outras moléculas na vizinhança que giram em conjunto representa uma redução na dificuldade que cada uma experimenta para girar. Isto é observado como uma redução no momento de inércia e um aumento na constante rotacional. Diminuindo a temperatura, as ligações mais fortes reforçam o efeito aumentando ainda mais a constante rotacional. O tratamento térmico reduz o número de moléculas ligadas e diminui o efeito. Os resultados são coerentes com este modelo. De qualquer modo, seja a interação $\text{CN}^- - \text{CN}^-$ ou $\text{CN}^- - \text{OCN}^-$, o que se espera é uma mudança no momento de inércia com a formação das ligações.

Em conclusão, o importante é que as interações entre moléculas que afetam a formação das bandas P, R e Q não devem impedir o movimento rotacional. Porém, podem existir várias configurações que incluem os defeitos CN^- e OCN^- , não se excluindo a possibilidade de defeitos em que o movimento rotacional é totalmente inibido. Não descartamos a possibilidade de que o CN^- perturbado possa ser o responsável pelas linhas que surgem sobre sua banda. O movimento rotacional do CN^- é bastante sensível às condições do meio e se de algum modo for inibido, a absorção vibracional ocorrerá em bandas bem estreitas. A proximidade do OCN^- ou de outros íons de CN^- pode agir sobre o movimento rotacional do CN^- através da interação entre os dipolos elétricos ou pela deformação na rede.

Outro aspecto interessante é a grande redução na intensidade da linha que aparece sob a transição $010 \rightarrow 011$ e que está identificada pela letra A nos espectros. Esta linha só é resolvida à temperatura do nitrogênio líquido. À temperatura ambiente é encoberta pela transição $010 \rightarrow 011$, muito mais forte. Com o tratamento térmico a linha A sofre uma grande redução enquanto a linha da transição $010 \rightarrow 011$ (íon isolado) aumenta. Portanto,

isto reforça a suposição da seção anterior, de que a linha A tem origem na interação CN^-/OCN^- .

4.2 Cristais dopados com KCN e Yb^{2+}

Como vimos, a presença de OCN^- complica bastante os espectros de absorção vibracional dos cristais. Infelizmente todos os cristais produzidos para este estudo continham o cianato como pureza não intencional. Tivemos acesso a apenas uma amostra* de $\text{KCl} + 0,03\% \text{YbCl}_2 + 0,8\% \text{KCN}$ (concentrações nominais na fase líquida de crescimento) livre de OCN^- . Seu espectro vibracional à temperatura ambiente é mostrado na figura 27. Como este cristal não possui outras impurezas, os picos indicados devem ser decorrência, principalmente, da interação $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$, embora não possa ser totalmente excluída a possibilidade de interação entre cianetos vizinhos.

Nas figuras 28, 29 e 30 apresentamos os espectros de absorção para cristais dopados com Yb^{2+} , CN^- e, não intencionalmente, com OCN^- . Os picos principais estão

* Esta amostra foi cedida pelo Professor Fritz Luty da Universidade de Utah.

identificados na tabela 12. Na região entre 2150 e 2200 cm^{-1} as linhas que aparecem são as mesmas observadas nos cristais sem itérbio. Várias linhas novas surgem sobrepostas à banda do cianeto, além das encontradas nos cristais anteriores.

Na tabela 13 comparamos as posições dos picos sobrepostos à banda do cianeto para os cristais de KCl com as várias dopagens à temperatura ambiente. Esta tabela permite algumas conclusões sobre a origem de alguns picos. O pico em 2079 cm^{-1} é o único que aparece nos três cristais, inclusive no cristal livre de OCN^- . Portanto, este pico deve ter origem em uma das posições sem liberdade rotacional do cianeto e não do cianato como foi suposto anteriormente ^[15]. Em compensação, a linha em 2084 cm^{-1} só aparece nos cristais com OCN^- , podendo ter sua origem no íon cianato, ou ainda no cianeto, mas apenas quando perturbado pelo cianato. As demais linhas parecem ser características da ação do Yb^{2+} sobre o CN^- .

Observamos também que todas as linhas que aparecem sobre o cristal com OCN^- aparecem no cristal sem OCN^- . Ou seja, todas estas linhas devem ser resultado da

Tabela 12
Picos sobre a banda do CN^- (cm^{-1})

Matriz	Linha	TA	TNL
KCl + 0,5% KCN + 0,8% YbCl_3	α	2075,2	2075,5
		2078,9	2079,6
	β	2083,6	2085,0
		—	2087,3
	γ	2087,8	2089,9
		2093,4	2094,8
		2097,4	2099,4
		2102,0	2103,6
		2103,4	2105,2
		—	—
KBr + 1% KCN + 0,5% YbBr_3	α	2071,0	2071,5
	$\beta(?)$	2075,4	2076,4
		—	2077,5
	γ	—	2078,3
		—	2081,1
		2079,6	2082,2
		2084,1	2085,7
		2088,1	2089,7
		—	2095,3
		2094,8	2096,7
KI + 1% KCN + 0,5% YbBr_3	$\alpha(?)$	—	2064,1
	$\beta(?)$	2066,4	2065,2
		2071,3	2066,8
	γ	—	2067,6
		2080,3	2073,6
		2086,0	2087,3
	δ	2096,0	2097,8

Tabela 13
Picos sobrepostos à banda do CN^- em cristais de KCl,
à temperatura ambiente (cm^{-1}).

CN^-/OCN^-	$\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$	$\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-/\text{OCN}^-$
		2075,2
2078,7	2078,7	2078,9
2083,6		2083,6
	2084,7	(a)
	2087,9	2087,8
	2093,4	2093,4
	2097,9	2097,8
	2103,5	2103,4

(a) provavelmente encoberta pela forte linha em 2083,6.

interação do itérbio com o cianeto.

Embora não tenhamos os espectros para amostras de KBr e KI livres de OCN^- podemos supor que a situação é semelhante e que as linhas que aparecem sobre a banda vibracional-rotacional são devidas, principalmente, à interação itérbio-cianeto. Porém, a presença do itérbio parece reduzir a intensidade das bandas do OCN^- . Isto é bastante claro no espectro da figura 30 (KI), onde as bandas do cianato isolado desapareceram totalmente. Estas bandas podem ser recriadas com a aplicação de tratamento térmico. Isto parece indicar que o itérbio é capaz de induzir a formação de aglomerados dos outros íons. Este efeito é mais pronunciado com o aumento do parâmetro de rede.

As bandas sobrepostas à banda do CN^- e as bandas do OCN^- têm o mesmo comportamento quando as amostras são resfriadas. À temperatura do nitrogênio líquido todas as bandas estreitas sofrem um deslocamento para maiores energias enquanto tornam-se ainda mais estreitas e intensas. No caso do KI há o desenvolvimento de um novo conjunto de bandas do lado de menor energia da banda do cianeto.

Enquanto nos cristais sem itérbio as bandas de interação estão sempre do lado de menor energia, isto é, sobre o ramo P, ou o ramo Q no caso do KI; nos cristais com itérbio a maior parte das bandas recaem sobre o ramo R, ou seja, a constante de força no cianeto perturbado pelo itérbio parece ser maior do que no cianeto isolado na rede, ou no cianeto perturbado por outros cianetos ou cianatos. Em especial, para as três matrizes existe uma linha intensa e estreita no limite superior da banda R que identificamos com a letra γ nos espectros.

Para o cristal de KI (figura 30) existe uma linha em 2.097 cm^{-1} (linha δ), próxima da transição $000 \rightarrow 001$ do isótopo $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ isolado (linha 2). Além de ser pouco provável que a transição para um isótopo raro possa aparecer enquanto a do mais abundante não aparece, quando o cristal é submetido a tratamento térmico esta linha diminui bastante enquanto desenvolve-se uma linha mais fraca na posição da linha 2. Portanto, a linha observada antes do tratamento deve ser atribuída a algum tipo de interação presente no cristal, talvez envolvendo os íons OCN^- , mas que não corresponde à transição do isótopo do OCN^- isolado.

Diminuindo a concentração de dopantes o efeito do acoplamento, como era de se esperar, também diminui. A figura 31 mostra os espectros para concentrações menores de KCN e Yb^{2+} antes de qualquer tratamento térmico. As linhas, embora menos intensas, estão nas mesmas posições que nos cristais com maior concentração. A linha δ , identificada para o KI com concentração mais alta, desaparece totalmente neste cristal. Assim, esta linha deve ter origem em aglomerados mais complexos do que os outros.

Figura 28 – Absorção do KCl + 0,5% KCN + 0,8% YbCl₃, à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido, antes de tratamento térmico.

Figura 29 – Absorção do KBr +1% KCN + 0,5% YbBr₃ à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido, antes de tratamento térmico.

Figura 30 – Absorção do KI + 1 % KCN + 0,5% YbCl₃. à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido, antes de tratamento térmico.

Figura 31 – Espectros de absorção para os cristais (a) KBr + 0,5% KCN + 0,1% YbBr₃ e (b) KI + 0,5% KCN + 0,1% YbCl₃.

4.2.1 Tratamento térmico

Aplicamos o mesmo tratamento térmico com resfriamento rápido, descrito na seção 4.1.1, para os cristais com dopagem dupla. Os resultados podem ser observados nas figuras 32, 33 e 34. As variações das áreas sob as bandas, obtidas por ajuste manual da banda vibracional-rotacional do cianeto, como indicado na figura 26, estão resumidas na tabela 14.

Como no caso da dopagem simples, a área sob a banda do cianeto permanece inalterada. Nos cristais de KCl e KBr as bandas sobrepostas sofrem redução enquanto a banda do CN^- mantém praticamente a mesma área. Novamente, encontramos um aumento nas bandas sobrepostas para o KI, talvez resultado de um erro na avaliação das curvas, idêntico ao encontrado para o caso dos cristais com dopagem simples (seção 4.1.1).

À temperatura ambiente o comportamento com o tratamento térmico é bastante semelhante ao dos cristais sem itérbio: a banda do cianeto mantém a mesma forma enquanto as linhas sobrepostas tornam-se mais fracas mas sem mudar de posição. Porém, o comportamento da banda do cianeto à temperatura do nitrogênio é bem diferente. Nos cristais de KCl e KBr a separação entre os ramos P e R não sofre modificação perceptível. enquanto a largura do ramo Q, no cristal de KI, segue o comportamento inverso do que ocorre nos cristais sem itérbio, isto é, a largura aumenta

Tabela 14
Relação entre as áreas depois e antes do tratamento térmico
para as bandas do CN^- e as sobrepostas.

Cristal	Temperatura ambiente		Temperatura do nitrogênio líquido	
	CN^-	Bandas Sobrepostas	CN^-	Bandas Sobrepostas
KCl + 0,5% KCN +0,8%YbCl ₃	1,1	0,4	1,1	0,5
KBr + 1% KCN +0,5%YbBr ₃	1,0	0,9	1,0	0,5
KI + 1% KCN 0,5%YbBr ₃	1,0	0,7	0,9	0,6
KBr + 0,5% KCN +0,1%YbBr ₃	1,0	0,6	1,0	0,9
KI + 0,5% KCN 0,1%YbCl ₃	1,0	1,1	1,0	2,0

após o tratamento térmico. O aumento na largura é acompanhado do surgimento das bandas de absorção do cianato isolado. Como vimos na seção 4.1.1, esperamos alteração na distância entre os ramos, após o tratamento térmico, se a interação entre as moléculas não impedir a rotação. Se a molécula não puder girar, o acoplamento gera bandas estreitas, mas o desacoplamento provocado pelo tratamento térmico, embora aumente a população de moléculas girando, não deve provocar alteração na separação entre os ramos.

Pela tabela 15 vemos que no KCl e no KBr os ramos P e R mantêm praticamente a mesma distância, antes e depois do tratamento térmico, sugerindo que, para estes cristais o acoplamento impede totalmente a rotação dos íons cianeto. Indica também que não encontramos quantidades apreciáveis de íons que interajam entre si sem sofrerem algum tipo de influência do itérbio, caso em que esperaríamos encontrar um comportamento semelhante ao dos cristais sem itérbio sobreposto aos efeitos gerados pela presença deste íon.

No cristal de KI a situação é ainda mais extrema, com meia largura da banda aumentando com o tratamento térmico, correspondendo a aumento da constante rotacional e a redução no momento de inércia. Desse modo, pelo menos nestes cristais, a interação com o itérbio não parece ser sempre responsável pela inibição total do movimento rotacional do cianeto.

Tabela 15
Distância entre os picos dos ramos P e R (KCl e KBr) ou largura a meia altura (KI) da banda de absorção do cianeto ($\text{cm}^{-1} \pm 10\%$).

Cristal	TA	TNL	
		Antes	Depois
KCl + 0,5% KCN+0,8%YbCl ₃	30	31	31
KBr + 1% KCN+0,5% YbBr ₃	22	21	21
KI + 1% KCN+0,5%YbBr ₃	42	28	36

Figura 32 – Absorção de $\text{KCl} + 0,5\% \text{KCN} + 0,8\% \text{YbCl}_3$ antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.

Figura 33 – Absorção de KBr+1%KCN+0,5%YbBr₃ antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.

Figura 34 – Absorção de KI+1%KCN+0,5%YbBr₃ antes e depois de tratamento térmico com resfriamento rápido.

5 Emissão ultravioleta e visível

O efeito mais impressionante do acoplamento de Yb^{2+} com CN^- é a forte emissão visível que surge para bombeio nas bandas de absorção no ultravioleta. Esta emissão foi observada para cristais de KCl [1, 2, 6 e 31]. Aqui apresentamos diversos resultados novos, considerando a variação da temperatura e a concentração dos dopantes, em cristais de KCl , KBr e KI . Para efeito de comparação consideramos, inicialmente, a emissão em cristais dopados apenas com YbCl_3 o que permite separar as bandas devidas apenas ao itérbio nos espectros subsequentes. Depois, serão apresentados os espectros de emissão para cristais com dopagem dupla entre a temperatura do hélio líquido e a temperatura ambiente. Para as mesmas regiões consideraremos, também, os tempos de vida. Finalmente, serão apresentados os espectros de excitação.

Como veremos, a emissão em cristais com dopagem dupla apresenta uma estrutura muito complexa, provavelmente devido à presença de uma grande variedade de configurações de defeitos e à possível transferência de energia entre configurações diferentes. Embora a emissão de aglomerados $\text{Yb}^{2+}/\text{OCN}^-$ não tenha sido observada em cristais de KCl à temperatura ambiente [7], não podemos excluir a possibilidade de influência do íon cianato sobre os complexos $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$.

5.1 Emissão do Yb^{2+}

Na figura 35 mostramos os espectros de emissão para cristais de KBr e KI dopados apenas com YbCl_3 para bombeio em 350 nm (laser de Kr^+). Observa-se duas bandas na região do violeta que apresentam um comportamento bastante distinto com a variação da temperatura. A baixas temperaturas a banda de maior energia é intensa enquanto a banda de menor energia é bem mais fraca. Com a elevação da temperatura a intensidade da banda de maior energia diminui enquanto a de menor energia aumenta. Comportamento idêntico foi observado para a emissão de Yb^{2+} em cristais de NaCl por Tsuboi et al [2 e 31] que observaram, também, que a intensidade total de emissão é constante com a temperatura. Seguindo esses autores, chamaremos a banda de maior energia de banda I e a outra de banda II. A banda I resulta de uma transição permitida por dipolo elétrico entre o nível mais baixo da configuração $4f^{13}5d$ com representação T_{1u} e o estado fundamental. A banda II provém de transições proibidas, a partir de níveis E_u e T_{2u} . Transições não radioativas conectam o nível T_{1u} aos dois níveis

Figura 35 – Espectros de emissão para cristais de KBr e KI dopados com YbCl_3 . As escalas foram normalizadas pelo valor de pico.

inferiores. A figura 36 mostra o diagrama de níveis de energia para as transições mais baixas do Yb^{2+} em simetria O_h .

Este modelo é apoiado nas medidas de tempo de vida das transições e em comparações com os espectros de absorção. O tempo de vida da banda I é da ordem de alguns microsegundos enquanto para a banda II varia entre centenas de microsegundos até milissegundos com o abaixamento da temperatura, indicação de que é uma transição proibida. A banda I tem a forma espelhada da banda de menor energia do espectro de absorção e, para os cristais de NaCl, foi encontrada uma linha de zero-fônon comum às duas bandas. As bandas de absorção para os níveis mais baixos do Yb^{2+} só podem ser observadas em cristais muito espessos, mesmo assim com intensidades muito baixas. O estudo das taxas de transição^[2] entre os dois níveis excitados leva à conclusão que o aumento de temperatura favorece a transição

Figura 36 – Transições entre os níveis mais baixos do Yb²⁺ em simetria O_h.

não radioativa do nível T_{1u} para os níveis E_u e T_{2u}. Estes funcionam como uma armadilha que permite a emissão lenta da banda II. Em baixas temperaturas a transição não radioativa é pequena e a energia é emitida rapidamente na forma da banda I.

A tabela 16 apresenta os picos e as larguras à meia altura. Todas as bandas sofrem um pequeno deslocamento com a variação da temperatura que pode estar associado a estruturas não resolvidas. Estes resultados são usados na identificação das bandas devidas ao itérbio isolado nas redes.

Tabela 16
Posições e larguras das bandas do Yb²⁺ isolado (em cm⁻¹).

Banda		KCl ^(a)		KBr		KI	
		TA	TNL	TA	TNL	TA	TNL
I	Pico	–	25.300	25.000	25.100	23.950	23.850
	Largura	–	1.000	1.500	800	1.500	960
II	Pico	23.400	23.500	23.200	23.000	22.300	22.050
	Largura	1.300	800	1.150	1.200	1.400	950

^(a) retirado da referência 7.

5.2 Emissão em cristais com dopagem dupla

5.2.1 Características gerais

A emissão dos cristais dopados simultaneamente com Yb^{2+} e CN^- , e acidentalmente, com OCN^- apresenta, ao lado das bandas observadas para o Yb^{2+} , uma intensa banda que se estende desde o verde até o infravermelho. Na figura 37 podemos observar as características gerais da emissão em KBr à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido para várias linhas de excitação por laser (Kr^+ e Ar^+). As escalas verticais foram ajustadas para que os espectros possam ser comparados quanto à sua estrutura.

Para bombeio em 351 nm, com energia acima da primeira banda de absorção do itérbio isolado, podemos observar as bandas violeta e azul – identificadas por I e II - do itérbio, na região de mais alta energia dos espectros.

À temperatura ambiente a emissão amarela é composta por uma banda larga que não revela estrutura definida. À medida que diminuimos a energia de excitação a banda de luminescência desloca-se para energias menores. À temperatura do nitrogênio líquido percebe-se que este deslocamento é devido à variação das intensidades relativas de três bandas com máximos em, aproximadamente, 21.000, 18.000 e 16.000 cm^{-1} . A banda em 21.000 cm^{-1} só aparece para bombeio em 351 e 413 nm, enquanto a banda em 16.000 cm^{-1} só tem intensidade significativa para bombeio em comprimentos de onda mais altos (458, 476 e 488 nm). A banda em 18.000 aparece em todos os espectros.

Na figura 14 da página 31, fizemos um ajuste de gaussianas ao espectro de absorção do cristal de KBr. Naquele espectro identificamos uma banda, que chamamos de banda 1, entre 20.000 cm^{-1} e 23.000 cm^{-1} e que foi associada à absorção em aglomerados do tipo $\text{Yb}^{2+}-[\text{CN}^-]_n$ com $n \geq 2$. Como a banda de emissão em 16.000 cm^{-1} só aparece para bombeio na região da banda 1 ($\lambda > 430 \text{ nm}$), podemos dizer que esta emissão tem origem em aglomerados em que dois ou mais cianetos estão ligados a um itérbio.

Esta estrutura de três bandas é semelhante para as três matrizes. A intensidade máxima da banda central, e a emissão amarela como um todo, desloca-se para maiores energias na sequência $\text{KCl} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KI}$, isto é, com o aumento do parâmetro de rede; comportamento inverso ao que é observado para as bandas do Yb^{2+} isolado. Isto pode ser visto na figura 38, onde apresentamos os espectros de emissão, à temperatura do nitrogênio líquido, para as três matrizes com concentrações nominais semelhantes, sob excitação de 351 nm.

As posições exatas dos picos e as intensidades relativas dependem de vários fatores: temperatura, concentração dos dopantes, região de excitação e história da amostra. Na próxima seção estudaremos o comportamento das bandas de emissão com relação a alguns destes parâmetros.

5.2.2 A estrutura da emissão amarela em função da temperatura

A figura 39 mostra o espectro de emissão de um cristal de KBr + 1% KCN + 0,5% YbBr₃ sob excitação da linha de 351 nm do laser de criptônio para temperaturas entre 5 K e 280 K.

A banda em 18.000 cm⁻¹ aumenta continuamente de intensidade e desloca-se para maiores energias com o aumento de temperatura no intervalo considerado. Este deslocamento é consequência de um alargamento assimétrico da banda em direção às energias maiores. À temperatura do hélio líquido existe uma banda em 20.500 cm⁻¹ que diminui com o aumento da temperatura. Mas entre 80 K e 120 K surge uma banda na mesma localização que cresce rapidamente com a temperatura até atingir um máximo em torno de 240 K, quando começa a diminuir rapidamente com o aumento da temperatura. Em 280 K, a presença desta banda não pode ser separada do alargamento da banda central.

Figura 39 – Emissão de um cristal de $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 0,5\% \text{YbBr}_3$ sob excitação de linha de 350,7 nm de laser de Kr^+ . No alto entre 5 e 80 K, embaixo entre 120 e 280 K.

O resultado destas variações sobre a intensidade total da emissão amarela pode ser observado na figura 40. Entre 5 e 80 K a intensidade cresce contínua e lentamente com a temperatura; a partir de 80 K o aumento da intensidade é rápido atingindo um máximo em torno de 250 K. Aumento subsequente de temperatura provoca uma rápida diminuição da intensidade. (A redução acima de 250 K deve ser um pouco mais significativa do que indicado na figura 40, porque, no cálculo da intensidade, foi utilizada a área total sob as curvas, incluindo assim a banda II de emissão do itérbio isolado que começa a crescer nesta faixa de temperatura.)

Em resumo, com o aumento da temperatura a banda em 18.000 cm⁻¹ cresce de modo assimétrico e contínuo, enquanto a região em torno de 20.500 cm⁻¹ é ocupada por duas bandas em regiões de temperatura diferentes.

O crescimento contínuo da banda em 18.000 cm⁻¹ sugere que esta banda não recebe energia proveniente das bandas de maior energia. Se recebesse, não deveríamos observar a redução na emissão a temperaturas acima de 250 K, quando a banda em 20.500 cm⁻¹ decresce muito rapidamente. O mesmo raciocínio não pode ser utilizado para o decréscimo da banda em temperaturas abaixo de 80 K, mas não se observa alteração na tendência de aumento de intensidade da banda em 18.000 cm⁻¹, mesmo quando não há mais indícios dela em 20.500 cm⁻¹ (entre 20 e 80 K).

O crescimento assimétrico da banda em 18.000 cm⁻¹ é uma indicação de que ela é composta por várias bandas não resolvidas. Neste caso, a intensidade das bandas de energia mais alta estariam crescendo fortemente com a temperatura, resultando no deslocamento para a direita dos espectros da figura 39. Para cristais de KCl e KBr não observamos nenhuma estrutura resolvida para esta banda. Para o cristal de KI, podemos observar uma pequena assimetria em torno de 40 K que parece indicar o desenvolvimento de uma banda em torno de 19.500 cm⁻¹. Esta assimetria está indicada pela seta vermelha na figura 41. Desse modo, parece certo que o alargamento assimétrico da banda amarela com a temperatura provém do desenvolvimento de bandas com energias progressivamente maiores.

A relação entre as intensidades dos dois picos é dependente da concentração. Com o aumento da concentração de itérbio a banda principal torna-se mais intensa com relação às outras. Este efeito pode ser observado comparando-se os espectros da figura 41 com os da figura 42. Este comportamento desigual das bandas com relação à concentração indica que elas têm origem em defeitos diferentes, ou que pelo menos uma delas depende da interação entre

defeitos distantes. A diminuição da concentração dos dopantes leva a uma redução no número de defeitos e a uma separação maior entre eles.

Outra possibilidade seria a de que ocorre transferência de energia entre os defeitos que geram a banda em 20.500 cm⁻¹ e os que geram a banda em 18.000 cm⁻¹. Neste caso, também, a separação maior reduziria a probabilidade de transferência provocando as variações relativas encontradas entre a figura 41 e a figura 42. Porém, esta hipótese entra em conflito com a levantada anteriormente, baseada no alargamento contínuo da banda em 18.000 cm⁻¹ e na não conservação da área da emissão com a variação da temperatura. Este aspecto será discutido posteriormente.

Para composição nominal semelhante, a intensidade da banda em 20.500 cm⁻¹, com relação à intensidade da banda central, cresce na sequência KCl→KBr→KI. As intensidades relativas podem estar ligadas às concentrações relativas de defeitos ou à interação entre eles. Estes dois fatores dependem da matriz assim como as eficiências relativas de emissão de cada um dos defeitos. Então, sem o conhecimento das concentrações não podemos concluir sobre as eficiências relativas e a sequência indicada é pouco útil.

5.2.3 Tempos de vida

Realizamos medidas de tempo de vida para regiões estreitas do espectro de emissão em diversas temperaturas. À temperatura ambiente os tempos de vida são da ordem de $50\mu\text{s}$, o que, por estar próximo do limite do nosso sistema de aquisição, não permite uma definição muito grande sobre o espectro.

Abaixando-se a temperatura os tempos de vida crescem bastante. À temperatura do nitrogênio líquido os tempos de vida são da ordem de várias centenas de micro-segundos e permitem discernir uma estrutura parecida com a estrutura de emissão. A figura 43 mostra os resultados para o KBr, à temperatura do nitrogênio líquido, sob dois bombeios diferentes. Estes pontos foram obtidos para aquisições de 800 pontos, cada um média de 256 medidas, representando o decaimento da intensidade da emissão em cada comprimento de onda. A estes pontos ajustamos, pelo método dos mínimos quadrados, curvas de decaimento exponencial simples (uma única exponencial). A maior fonte de erro nestes experimentos é o ruído que acompanha as medidas de baixa intensidade. Os erros experimentais foram estimados pela dispersão dos pontos experimentais com relação à curva ajustada. As regiões onde a intensidade é mais baixa são as que apresentam os maiores erros.

Figura 44 – Tempos de vida para bombeio em 350,7 nm no cristal de KBr+0,5%KCN+0,1%YbBr₃ em baixas temperaturas. A linha pontilhada representa o espectro de emissão em 5 K. Para 20 K e 50 K os erros são sempre menores que $\pm 50 \mu\text{s}$.

À temperaturas ainda menores os tempos de vida tornam-se bastante grandes, como indicado nas figuras 44 e 45. Para temperaturas próximas da temperatura do hélio líquido os tempos de vida das emissões em 18.000 e 16.000 cm⁻¹ crescem mais rapidamente do que o da emissão em 20.500 cm⁻¹.

Figura 45 – Tempos de vida em função da temperatura para várias posições de emissão do cristal de KI+1%KCN+0,5%YbBr₃ sob bombeio em 350,7 nm.

5.2.4 Excitação

A figura 46 apresenta os espectros de excitação para o cristal de $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 0,5\% \text{ YbBr}_3$, comparadas com as bandas de absorção, ambas à temperatura do nitrogênio líquido. Esses espectros foram tomados para a emissão sobre as três regiões que apresentam comportamentos distintos com relação à variação na temperatura.

Para a banda principal em 18.000 cm^{-1} (550 nm), o espectro de excitação coincide com as bandas de absorção 2, 3 e 4 que associamos ao par $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Embora com eficiência menor, também observamos que a absorção sobre as bandas A1 e A2 do itérbio isolado produz a emissão amarela. Isto é uma indicação de que deve ocorrer alguma forma de transferência de energia entre os íons isolados e aqueles acoplados ao cianeto. Outra possibilidade é a de que estas bandas de absorção são mantidas mesmo quando os íons de itérbio estão acoplados aos íons cianeto, mas isto é pouco provável.

A emissão vermelha, em 600 nm, pode ser produzida por excitação em qualquer das bandas de absorção, inclusive para a excitação sobre a banda 1, associada a complexos com mais de um cianeto ligado a um itérbio. Novamente, a transferência de energia entre centros diferentes parece ser importante na emissão nesta região.

Para a região da emissão verde, em 20.000 cm^{-1} , a excitação cobre as bandas de absorção 3, A1, 4 e A2, indicando mistura de absorções de centros diferentes. Além disso, os picos ocorrem em regiões intermediárias, um entre as bandas 3 e A1 e outro entre as bandas 4 e A2. Nestas regiões a absorção é fraca com relação às regiões vizinhas, no entanto, é nestas regiões que a eficiência da emissão verde é maior. Mais uma vez, coloca-se a possibilidade de transferência de energia entre centros distintos.

Estes resultados são válidos para as três matrizes em temperaturas variando desde a temperatura do hélio líquido até a temperatura ambiente. Nas amostras com menor concentração a participação relativa das bandas de absorção A1 e A2 é menor, o que fortalece a hipótese de transferência de energia.

A excitação para as bandas em 20.000 cm^{-1} são semelhantes para temperaturas acima e abaixo de 80 K. Deste modo, não há dúvida de que, apesar do seu comportamento oscilatório com a temperatura, a banda em verde tem sua origem sempre no mesmo tipo de defeito.

Figura 46 – Espectros de excitação à temperatura do nitrogênio líquido. A linha pontilhada é o espectro de absorção do cristal de KBr + 1% KCN + 0,5% YbBr₃.

6 Emissão vibracional

O bombeio nas bandas de absorção do Yb^{2+} perturbado, além da luminescência no visível, gera emissão em torno de $4,8 \mu\text{m}$, região da emissão vibracional da molécula de CN^- . Comparada com a emissão visível a emissão vibracional é fraca e difícil de ser observada. Por isso não pôde ser resolvida no tempo.

Apresentamos os dados relativos à emissão entre $4,0 \mu\text{m}$ e $5,5 \mu\text{m}$ para temperatura ambiente e temperatura do nitrogênio líquido para os seguintes cristais:

- $\text{KCl} + 1\% \text{ KCN} + 0,5\% \text{ YbCl}_3$,
- $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 0,5\% \text{ YbCl}_3$,
- $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 0,5\% \text{ YbBr}_3$ e
- $\text{KI} + 1\% \text{ KCN} + 0,5\% \text{ YbCl}_3$.

A excitação foi obtida por bombeio com as linhas violetas do laser de Kr^+ . Devido à fraca emissão, a potência de excitação foi alta ($0,5$ a $1,3 \text{ W}$ na saída do laser) e a resolução dos espectros foi prejudicada. A excitação foi contínua e a modulação foi feita sobre o feixe de luminescência de modo que não existem problemas associados a tempos de vida que possam distorcer as formas dos espectros.

Figura 48 – Emissão vibracional do cristal de KBr+1%KCN+0,5%YbCl₃

Figura 49 – Emissão vibracional do cristal de KBr+1%KCN+0,5%YbBr₃.

Figura 50 – Emissão vibracional do cristal de KI+1%KCN+0,5%YbCl₃

Para o KCl à temperatura do nitrogênio líquido (figura 47), podemos observar uma estrutura dupla em torno de 4,8 μm , seguida de um conjunto de picos menores, igualmente espaçados em direção a menores energias. O espaçamento entre os picos menores é de aproximadamente 25 cm^{-1} . A estrutura principal corresponde às bandas P e R das transições vibracionais $1 \rightarrow 0$ acopladas aos modos rotacionais do íon. A sequência de picos menores são as transições dos níveis excitados mais altos $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, etc. deslocados entre si devido à anarmonicidade do potencial de Morse que descreve o comportamento da molécula. À temperatura ambiente todas as bandas alargam-se e deixamos de observar a separação dos picos menores. A banda principal praticamente duplica de tamanho mas não há deslocamento em sua posição central. Esta banda tem uma estrutura mais complicada que tinha à temperatura do nitrogênio líquido, podendo ser consequência do desenvolvimento de novas bandas ou do aumento relativo das bandas de níveis superiores.

Do lado de maior energia, em torno de 4,6 μm , surge, à temperatura ambiente, uma banda estreita e relativamente intensa da qual não há nenhum indício à temperatura do nitrogênio líquido. Esta banda corresponde à banda de absorção do primeiro estado

vibracional assimétrico da molécula de OCN^- . Aumentando-se a intensidade do bombeio observa-se um aumento na intensidade desta banda. Simultaneamente observa-se um alargamento da banda R do CN^- em direção a maiores energias. Estes fatos sugerem que este modo é excitado através de algum mecanismo de transferência de energia entre os íons CN^- e os íons OCN^- . Como a energia do modo assimétrico do OCN^- está uns 200 cm^{-1} acima da energia do modo vibracional do CN^- , esta transferência necessita ser assistida por fônons e deve depender fortemente da temperatura.

Para o KBr (figuras 48 e 49) e para o KI (figura 50) não é possível observar as emissões dos modos excitados superiores e o espectro à temperatura do nitrogênio líquido é formado por apenas uma banda em $4,8\text{ }\mu\text{m}$. No KBr observa-se a mesma estrutura dupla, correspondente às bandas P e R do acoplamento vibracional-rotacional. No KI existe apenas um pico centralizado em 2058 cm^{-1} , e o mínimo entre as duas bandas não é resolvido. Este comportamento é idêntico ao relatado para a absorção ^[19]. Com o aumento da temperatura estas bandas alargam-se, revelando uma estrutura complexa mas não totalmente resolvida. Para o KBr e o KI esta banda é assimétrica, com a região mais intensa do lado de maior energia, enquanto no KCl o lado mais intenso é o de menor energia. Como no KCl os cristais de KBr apresentam uma banda de emissão na região de absorção do OCN^- à temperatura ambiente, só que bem menos intensa. No KI esta banda nunca é observada.

Observando a intensidade relativa à banda do CN^- vemos que a banda em $4,6\text{ }\mu\text{m}$ diminui na seqüência $\text{KCl} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KI}$. Com o aumento da distância dos íons as interações que permitiriam a transferência de energia podem tornar-se mais fracas, acabando por não ocorrer no KI. Outra possibilidade advém do fato de que a energia no OCN^- é maior do que a no CN^- , assim é necessário que na transferência alguns fônons sejam absorvidos. Como a energia dos fônons também cai na seqüência $\text{KCl} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KI}$, para que a transferência ocorra no KI o número de fônons envolvidos deve ser maior, diminuindo a probabilidade de que a transferência ocorra.

7 O defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$

Como vimos, as principais impurezas presentes em nossos cristais são o íon divalente de itérbio e os íons moleculares cianeto (CN^-) e cianato (OCN^-). A variedade de configurações que estas três impurezas podem formar é muito grande; mas, uma vez que a absorção em cristais de KCl dopados com Yb^{2+} e OCN^- não apresenta diferenças com relação aos cristais dopados apenas com Yb^{2+} [7], somos levados a supor que a interação $\text{Yb}^{2+}/\text{OCN}^-$ não afeta de modo importante os níveis de energia do Yb^{2+} . Consideraremos apenas os defeitos que se formam da interação do itérbio com o íon cianeto. Embora o íon cianato não tenha uma interação tão forte com o itérbio que possa ser verificada nos espectros de absorção, sua influência sobre os espectros de emissão pode ser importante*.

Iniciaremos estudando a formação geométrica do defeito, considerando para isso as informações que dispomos sobre as posições normalmente ocupadas pelos íons isolados e as interações eletrostáticas que podem promover uma configuração especial. Depois, procuraremos justificar a forma do espectro de absorção, usando argumentos de simetria para esta configuração.

Em toda a análise desprezaremos os efeitos decorrentes de formação de aglomerados de íons e precipitados. A principal razão para isto reside nas baixas concentrações utilizadas.

Precipitados de Eu^{2+}X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) foram extensivamente estudados em cristais de haletos [1 e 32]. Estes precipitados são destruídos com o tratamento térmico (“quenching”) mas voltam a se formar com o envelhecimento do cristal ou com o tratamento que inclui resfriamento lento. A presença de precipitados também foi encontrada em cristais dopados com Sm^{2+} [33]. Não encontramos estudos sobre a formação de precipitados em cristais dopados com Yb^{2+} .

Em haletos de potássio dopados com Eu^{2+} também foi constatada a formação da fase Suzuki [34]. O cálculo teórico [32] prevê que a fase Suzuki só ocorre quando $r^{2+}/r^+ < 1,2$; onde r^{2+} é o raio do íon divalente e r^+ é o raio do cátion da matriz. No caso do Yb^{2+} em haletos de potássio a razão é 0,76, o que favorece a formação desta fase.

* Na referência 14 observou-se que a absorção do Eu^{2+} é basicamente a mesma em cristais de KCl, KCl:KCN e KCl:KOCN; mas os espectros de emissão são significativamente afetados pela presença de CN^- ou de OCN^- .

No entanto, a comparação dos espectros de absorção dos cristais dopados com Yb^{2+} com os espectros publicados na literatura [5] para cristais que sofreram tratamento térmico imediatamente antes da medida, e que foram produzidos de modo diferente dos nossos cristais (difusão de itérbio em cristais puros), não revelam diferenças que possam indicar a presença de fases ou precipitados, mesmo quando os cristais foram guardados por mais de dois anos à temperatura ambiente.

A mobilidade do Yb^{2+} deve ser comparável à do Eu^{2+} porque, embora sua massa seja um pouco maior que a do Eu seu raio iônico é um pouco menor, facilitando a movimentação do íon.

É possível que nossos resultados estejam associados às concentrações utilizadas. Muitos dos trabalhos com Eu^{2+} usaram cristais crescidos pela técnica Czochralski com a dopagem feita pela adição de EuCl_2 ao material fundido. Infelizmente não há informações sobre as concentrações utilizadas durante o crescimento que possam ser usadas para estimar o coeficiente de segregação do Eu^{2+} , como, por exemplo, na referência ³⁵.

As concentrações de itérbio em nossos cristais devem ser sempre muito menores que 1%. A incorporação de itérbio divalente depende da redução do itérbio utilizado na dopagem (YbCl_3 ou YbBr_3). Não conhecemos o processo de redução que ocorre na fusão e que permite a incorporação apenas de Yb^{2+} nos cristais. Com exceção dos EuX_2 , todos os outros dihaletos de terras raras oxidam-se facilmente, liberando hidrogênio da água. Então, é de se esperar que a eficiência no processo que leva à redução seja baixa e que a maior parte do itérbio colocado na fase líquida seja rejeitada durante o crescimento.

Para o KCl podemos fazer uma comparação entre os espectros de absorção do cristal livre de OCN^- que foi crescido a partir de YbCl_2 . Para este cristal o processo de redução não é importante e a incorporação do dopante no cristal deve depender apenas da concentração na fase líquida. Em primeira aproximação, podemos considerar que a concentração do itérbio no cristal deve ser da mesma ordem que a concentração na fase líquida. A razão entre a área do espectro de absorção deste cristal ($\text{KCl} + 0,8\% \text{ KCN} + 0,03\% \text{ YbCl}_2$) com a de um cristal crescido em nosso instituto, com $\text{KCl} + 0,5\% \text{ KCN} + 0,8\% \text{ YbCl}_3$, no intervalo entre 20.000 cm^{-1} e 45.000 cm^{-1} , dá 1,4. Como a absorção nesta região inclui tanto picos do itérbio isolado como do itérbio associado ao cianeto, a área do espectro deve refletir a concentração total de itérbio nos cristais (veja a figura 12 na

No entanto, a comparação dos espectros de absorção dos cristais dopados com Yb^{2+} com os espectros publicados na literatura [5] para cristais que sofreram tratamento térmico imediatamente antes da medida, e que foram produzidos de modo diferente dos nossos cristais (difusão de itérbio em cristais puros), não revelam diferenças que possam indicar a presença de fases ou precipitados, mesmo quando os cristais foram guardados por mais de dois anos à temperatura ambiente.

A mobilidade do Yb^{2+} deve ser comparável à do Eu^{2+} porque, embora sua massa seja um pouco maior que a do Eu seu raio iônico é um pouco menor, facilitando a movimentação do íon.

É possível que nossos resultados estejam associados às concentrações utilizadas. Muitos dos trabalhos com Eu^{2+} usaram cristais crescidos pela técnica Czochralski com a dopagem feita pela adição de EuCl_2 ao material fundido. Infelizmente não há informações sobre as concentrações utilizadas durante o crescimento que possam ser usadas para estimar o coeficiente de segregação do Eu^{2+} , como, por exemplo, na referência ³⁵.

As concentrações de itérbio em nossos cristais devem ser sempre muito menores que 1%. A incorporação de itérbio divalente depende da redução do itérbio utilizado na dopagem (YbCl_3 ou YbBr_3). Não conhecemos o processo de redução que ocorre na fusão e que permite a incorporação apenas de Yb^{2+} nos cristais. Com exceção dos EuX_2 , todos os outros dihaletos de terras raras oxidam-se facilmente, liberando hidrogênio da água. Então, é de se esperar que a eficiência no processo que leva à redução seja baixa e que a maior parte do itérbio colocado na fase líquida seja rejeitada durante o crescimento.

Para o KCl podemos fazer uma comparação entre os espectros de absorção do cristal livre de OCN^- que foi crescido a partir de YbCl_2 . Para este cristal o processo de redução não é importante e a incorporação do dopante no cristal deve depender apenas da concentração na fase líquida. Em primeira aproximação, podemos considerar que a concentração do itérbio no cristal deve ser da mesma ordem que a concentração na fase líquida. A razão entre a área do espectro de absorção deste cristal ($\text{KCl} + 0,8\% \text{ KCN} + 0,03\% \text{ YbCl}_2$) com a de um cristal crescido em nosso instituto, com $\text{KCl} + 0,5\% \text{ KCN} + 0,8\% \text{ YbCl}_3$, no intervalo entre 20.000 cm^{-1} e 45.000 cm^{-1} , dá 1,4. Como a absorção nesta região inclui tanto picos do itérbio isolado como do itérbio associado ao cianeto, a área do espectro deve refletir a concentração total de itérbio nos cristais (veja a figura 12 na

página 29). Assim, podemos esperar que a concentração de itérbio no cristal crescido por nós seja menor que 0,05%.

Todos os outros cristais de KCl foram crescidos com quantidades ainda menores de dopante na fase líquida e esperamos que tenham uma quantidade menor de itérbio na rede. Comparando as escalas dos espectros da figura 12, parece razoável supor que nos cristais de KBr e KI a concentração é maior do que nos cristais de KCl. Outras razões podem levar ao aumento da absorção nestes cristais, como o aumento da seção de choque. No entanto, é de se esperar que nas redes mais abertas o Yb^{2+} possa ser mais facilmente incorporado, o que justificaria uma maior concentração.

Em conclusão, é razoável supor que em nossos cristais a concentração de Yb^{2+} nunca ultrapassa 0,1%. Como cada célula convencional da rede *fcc* dos haletos alcalinos contém 4 cátions, temos um átomo de itérbio para cada 250 células. Ou seja, a distância média entre dois íons divalentes é 6,2 parâmetros de rede, equivalente a onze camadas de átomos.

Uma vez escolhida uma geometria para o defeito, passaremos a estudar o desdobramento dos níveis de energia do itérbio neste meio. A abordagem mais comum para este tipo de problema parte dos níveis de energia do íon livre que são perturbados pela rede. Não procederemos a um estudo quantitativo completo porque isto exigiria o ajuste de parâmetros a partir dos dados experimentais e os nossos cristais apresentam um conjunto de impurezas e de defeitos que deve gerar picos e bandas extras que dificultam a escolha dos valores adequados. De qualquer modo, apresentaremos um modelo que procura justificar qualitativamente os resultados obtidos. Este modelo baseia-se na descrição, também qualitativa, dada por Johnson ^[36] para o itérbio em cristais cúbicos.

Os espectros de emissão apresentam problemas adicionais. Enquanto a absorção, em geral, ocorre a partir do nível fundamental e em um único processo, a emissão pode ser o resultado de diversos processos de absorção, relaxação e transferência de energia dentro do cristal. Estados eletrônicos e defeitos que podem ser inertes no processo de absorção podem ter uma participação ativa e determinante no processo de emissão. Um exemplo simples são os níveis baixos que têm transições por dipolo elétrico com o nível fundamental proibidas. Exceto para condições especiais, como concentrações muito altas, estes níveis não geram picos de absorção. Porém, uma vez que a energia tenha sido absorvida, diversos processos de perturbação podem permitir que estes níveis sejam ocupados, servindo como armadilhas para a energia que finalmente terá que ser liberada na

forma de uma transição com o nível fundamental, gerando um pico de emissão sem correspondente na absorção. Muitos outros processos são possíveis, como relaxações não radiativas entre níveis intermediários, emissão entre estados excitados, transferência de energia entre defeitos na rede, etc. A combinação de todas estas possibilidades faz com que a interpretação do espectro de emissão seja mais complexa do que a do espectro de absorção. Informações adicionais como o tempo de vida e espectros de excitação são úteis na interpretação da emissão. O tempo de vida nos dá indicações sobre as probabilidades de que ocorram as transições. Associado à descrição teórica qualitativa do defeito, pode indicar quais são os níveis envolvidos na transição final. Este tipo de interpretação foi suficiente para identificar a emissão menos energética dos íons de Yb^{2+} [2]. Os espectros de excitação funcionam como uma ponte entre a absorção e a emissão podendo dar informações valiosas sobre o percurso da energia entre os dois processos.

Outro problema que deve ser considerado é a possibilidade de formação de defeitos complexos, envolvendo a participação de mais de um íon cianeto ligado a cada itérbio e a ligação de íons cianato diretamente com o itérbio ou através dos íons cianeto. Na próxima seção discutiremos algumas das diversas possibilidades de configurações geométricas de defeitos envolvendo apenas o itérbio divalente e o íon cianeto.

7.1 Proposta de descrição geométrica do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$

Na tabela 17 encontramos os valores dos raios iônicos e das distâncias entre íons no cristal dos haletos que usamos. O raio iônico do Yb^{2+} para número de coordenação 6 é 1,16 Å e substitui um potássio quando está no cristal de haleto. A vacância, que deve acompanhá-lo para preservar a neutralidade da rede, ocupa a posição de um cátion vizinho na direção $\langle 110 \rangle$.

Tabela 17
Parâmetros geométricos dos haletos alcalinos e de alguns íons de interesse.

	Raio do ânion(Å) ^[37]	Raio do cátion(Å) ^[37]	Distância ânion-cátion(Å) ^[38]
KCl	1,67	1,52	3,147
KBr	1,82	1,52	3,298
KI	2,06	1,52	3,533
Yb^{2+}		1,16	
Eu^{2+}		1,31	
	Eixo menor(Å)	Eixo maior(Å)	Momento de dipolo elétrico (eÅ)
CN^-	1,78	2,15	0,21
OCN^-	—	2,40	0,11

Os deslocamentos produzidos nos íons vizinhos, com relação à sua posição normal na rede, foram estudados por Bron e Heller^[33] para o Sm^{2+} em configuração semelhante. Os maiores deslocamentos estáticos ocorrem para o íon divalente e o centro de carga da vacância, um em direção ao outro. Isto faz com que a simetria na posição do íon seja C_{2v} . Estes deslocamentos são comprovados por detalhes de separação de níveis observáveis nos espectros de absorção e emissão do Sm^{2+} (transições $4f \rightarrow 4f$) e no acoplamento com os modos vibracionais da rede. Devido à semelhança entre as cargas, tamanhos e configurações eletrônicas, resultados semelhantes são esperados para o Yb^{2+} e o Eu^{2+} ^[27].

Apesar de bem estabelecido que, devido aos deslocamentos em torno do íon, a simetria é C_{2v} ^[27, 28 e 33], todos os tratamentos dos espectros de absorção e emissão do Yb^{2+} feitos anteriormente utilizam a simetria O_h para descrever a estrutura eletrônica do íterbio em cristais do tipo NaCl ^[2, 5, 31, 36]. Hernandez et al ^[39], estudando o Eu^{2+} em haleto de potássio não observaram o desdobramento esperado para a simetria C_{2v} nos espectros de absorção, concluindo que o afastamento da simetria octaédrica pode ser desprezada para

estes íons. (O mesmo tipo de aproximação é utilizada para outros íons divalentes em haletos alcalinos). É interessante considerar que a simetria octaédrica é exata na vizinhança imediata do íon para a fase Suzuki.

A proximidade de um íon cianeto deve alterar bastante a vizinhança do itérbio. Na figura 51 indicamos uma possibilidade de geometria para o defeito, colocando o cianeto na posição de um dos seis ânions primeiros vizinhos do itérbio.

Como vimos na introdução, o íon cianeto isolado ocupa a posição de um ânion na rede com o eixo maior em uma das oito direções $\langle 111 \rangle$ (lembrando que a molécula é heteronuclear e apresenta um momento de dipolo elétrico não nulo). Em temperaturas acima de 60 K esta molécula gira livremente entre estas posições. Para temperaturas menores ocorre tunelamento entre elas. A presença do íon divalente como primeiro vizinho deve alterar a orientação e bloquear o movimento rotacional. É de se esperar que a nova orientação seja na direção $\langle 100 \rangle$, como indicado na figura 51. Este efeito de orientação do cianeto é observado em outros cristais quando há a presença de impurezas ^[12]. Por sua vez, a simetria em torno do íon também é alterada. Desprezando-se a presença da vacância, passa a ser C_{4v} .

Existem várias possibilidades de combinação das posições da vacância e da molécula. Na figura 52 algumas dessas possibilidades são apresentadas. Nas três possibilidades em que a vacância é mantida em posição de cátion mais próximo a simetria é menor que C_{4v} . Apenas quando a vacância for mantida no mesmo eixo do defeito Yb^{2+}/CN^- a simetria é realmente C_{4v} . Porém, esperamos que a influência do cianeto sobre o íon seja muito forte e que a simetria C_{4v} possa ser usada em uma primeira aproximação. Existem duas justificativas para esperarmos que a interação seja forte. A primeira está na forma, dimensões e momento de dipolo da molécula de cianeto que deve ser atraída pela carga do íon favorecendo uma interação eletrostática mais forte do que com os outros ânions vizinhos. Além disso, o íon cianeto possui forte interação com os íons metálicos como pode ser deduzido das séries espectroquímica e nefelauxética. Esta interação é representada por uma energia potencial mais baixa no caso da série espectroquímica e uma redução na carga efetiva do núcleo do íon no caso da série nefelauxética. Os dois casos indicando que, se o deslocamento da simetria octaédrica devido à presença da vacância pode ser desprezado no caso do itérbio isolado na matriz, o mesmo deve ser válido para o caso do itérbio com um cianeto como primeiro vizinho. Assim, adotamos a simetria C_{4v} .

Figura 52 – Algumas das configurações não equivalentes para a posição da vacância de compensação de carga com relação ao par $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. A simbologia utilizada é a mesma definida na figura 51. **a, b e c)** As três posições não equivalentes em que a vacância está na vizinhança do itérbio. **d)** Configuração em que a simetria C_{4v} é mantida.

7.2 A estrutura eletrônica do íon Yb^{2+} livre

O átomo de itérbio possui 70 elétrons distribuídos na configuração

As camadas entre colchetes representam a configuração do átomo de Xe e têm pouca participação nos processos ópticos. A configuração do átomo pode, então, ser representada por $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$. No íon divalente os dois elétrons 6s são retirados e a configuração do estado fundamental é simplesmente $[\text{Xe}]4f^{14}$. Como estes 14 elétrons formam uma subcamada fechada, o estado fundamental é um nível 1S_0 , com simetria esférica e sem possibilidade de transições dentro da mesma configuração. Para o íon isolado foram observadas emissões entre diversas configurações excitadas e entre configurações excitadas e o fundamental que permitiram determinar o esquema de níveis de energia ^[26]. A tabela 18 mostra as faixas de energia, com relação ao estado fundamental, para as

configurações mais baixas. Das transições com o estado fundamental, apenas as que envolvem a configuração $4f^{13}5d$ são permitidas por paridade e são as únicas observadas.

Além das interações devidas ao campo central, a descrição dos níveis $4f^{13}5d$ deve levar em consideração as interações eletrostáticas, spin-órbita e, para o íon em um meio cristalino, a interação com o campo cristalino. A tabela 19 resume as componentes do hamiltoniano e as ordens de grandeza observadas para as configurações $4f^{13}5d$ dos terras-raras divalentes [3]. Desta tabela vemos que, para o íon livre, tanto as interações eletrostáticas como as de spin-órbita são importantes na descrição dos níveis. Então, o hamiltoniano para o íon livre é da forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{el}(f) + \mathcal{H}_{el}(f,d) + \mathcal{H}_{so}(f) + \mathcal{H}_{so}(d)$$

onde $\mathcal{H}_0$ é o hamiltoniano para o campo central.

A escolha da representação que melhor descreve uma configuração eletrônica depende da ordem em que consideramos as perturbações ao campo central. Quando as interações spin-órbita são pequenas com relação às interações eletrostáticas as representações pelo esquema de Russel-Saunders ($|LSJM_J\rangle$) dão bons resultados. Porém, para os átomos pesados as interações spin-órbita tornam-se importantes fazendo com que diversos componentes LS participem na formação de cada nível J . Isto pode dificultar consideravelmente a diagonalização final das matrizes para a obtenção das energias.

Bryant [26] conseguiu bons resultados na análise dos espectro do Yb^{2+} utilizando o esquema J_lj . Neste esquema considera-se que a separação entre os elétrons f e o elétron d é

Tabela 18
Níveis de energia do Yb^{2+} livre

Configuração	Termos LS presentes	Número de estados	Faixa de energia (cm^{-1})
$4f^{13}5d$	$^3H, ^1H, ^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$	140	33.000 $\rightarrow$ 54.000
$4f^{13}6p$	$^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D$	84	72.000 $\rightarrow$ 89.500
$4f^{13}6s$	$^3F, ^1F$	28	34.600 $\rightarrow$ 45.200
$4f^{13}7s$	$^3F, ^1F$	28	120.000 $\rightarrow$ 130.000

Tabela 19
Componentes do Hamiltoniano para as configurações $4f^{13}5d^{[3]}$

Interação	Representação	Ordem de grandeza (cm^{-1})
Eletrostática entre elétrons f	$\mathcal{H}_{\text{el}}(f)$	10^5
Eletrostática entre elétrons f e o elétron d	$\mathcal{H}_{\text{el}}(f,d)$	10^4
Spin – órbita para elétrons f	$\mathcal{H}_{\text{so}}(f)$	10^4
Spin – órbita para o elétron d	$\mathcal{H}_{\text{so}}(d)$	10^3
Campo cristalino para o elétron d	$\mathcal{H}_{\text{cr}}(d)$	10^4
Campo cristalino para os elétrons f	$\mathcal{H}_{\text{cr}}(f)$	10^2

suficiente para que sejam considerados como grupos distintos cuja interação é tratada por último (acoplamento intermediário). Eremin^[3] salientou que esta não é realmente a situação encontrada devido à forte interação eletrostática entre as duas camadas. Porém, como esta abordagem permite uma descrição qualitativa mais simples do íon quando imerso no campo cristalino e como foi utilizada por vários autores com bastante sucesso [5, 26 e 40], será considerada mais detidamente.

No esquema de acoplamento J_1j o momento angular total dos elétrons f $L_1 = \sum_i \ell_i$ é somado vetorialmente ao spin total dos mesmos elétrons $S_1 = \sum_i s_i$ resultando no momento angular J_1 . Este momento é somado ao momento angular total do elétron d (j) resultando no momento angular total J . Os estados obtidos podem ser descritos por $(L_1S_1J_1)(nlj)_J$.

A subcamada f com 13 elétrons pode ser tratada como um único “buraco”. Então os dois únicos níveis possíveis são $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$. Do mesmo modo o elétron d só pode assumir dois níveis: $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$. Todos os níveis da configuração são definidos por uma das quatro combinações possíveis:

$(^2F_{5/2})(d_{3/2}) \rightarrow J = 4, 3, 2, 1$	(4 níveis e 24 estados)
$(^2F_{5/2})(d_{5/2}) \rightarrow J = 5, 4, 3, 2, 1, 0$	(6 níveis e 36 estados)
$(^2F_{7/2})(d_{3/2}) \rightarrow J = 5, 4, 3, 2$	(4 níveis e 32 estados)
$(^2F_{7/2})(d_{5/2}) \rightarrow J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$	(6 níveis e 48 estados)

Resultando em 20 níveis de energia para o íon livre em um total de 140 estados. Bryant^[26] descreveu este níveis como de somas de termos (*LSJ*) de modo que os parâmetros de Slater, F_k e G_k , podem ser usados no cálculo da energia. Os valores obtidos para os parâmetros de Slater e os parâmetros de acoplamento spin-órbita estão na tabela 20.

Nem todas as transições são permitidas por dipolo elétrico. No caso de simetria esférica somente as transições $J = 0 \rightarrow J = 1$ são permitidas, o que exclui as transições entre o nível fundamental e os níveis $(^2F_{7/2})(d_{3/2})$. E realmente, somente três transições são observadas. A tabela 21 e a figura 53 contém as identificações dos níveis de energia feitas por Bryant. Os dois grupos formados pela separação dos elétrons f em $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ podem ser rapidamente identificados.

Tabela 20
Parâmetros de interação eletrostática e spin-órbita para o íon Yb^{2+} livre na configuração $4f^{13}5d$, obtidos por Bryant ^[26].
Valores em cm^{-1} .

parâmetro	valor
F_0	44.073
F_2	186,8
F_4	14,4
G_1	193,2
G_3	24,62
G_5	4,11
ζ_d	1.211,0
ζ_f	2.950,2

Tabela 21
Níveis de energia do itérbio Yb^{2+} .
Valores em cm^{-1} .

Nível		Energia
$4f^{14}$		
1S_0		0
$4f^{13}5d$		
$(^2F_{7/2})$		
$(d_{3/2})$	J=2	33386
	J=5	37020
$(d_{5/2})$	J=6	39085
	J=3	39141
$(d_{3/2})$	J=1	39721
	J=4	40160
$(d_{5/2})$	J=2	40288
	J=4	42425
	J=3	43019
	J=5	43623
$(^2F_{5/2})$		
$(d_{5/2})$	J=0	46158
	J=4	47057
$(d_{3/2})$	J=2	48415
	J=1	50029
$(d_{5/2})$	J=5	50357
	J=2	51463
$(d_{3/2})$	J=3	51582
	J=3	53123
$(d_{5/2})$	J=1	53365
	J=4	53736

Figura 53 – Níveis de energia do Yb^{2+} livre. As classificações intermediárias ilustram a interpretação do desdobramento a partir da configuração $4f^{13}5d$ (a), com a inclusão do acoplamento spin-órbita para os elétrons f (b) e para o elétron d (c) e a interação com o campo cristalino (d).

7.3 Estrutura eletrônica do íon Yb^{2+} em cristais cúbicos

A configuração $4f^{13}5d$ desdobra-se, sob a simetria octaédrica, de acordo com as representações:

$$6 \Gamma_1 \oplus 5 \Gamma_2 \oplus 12 \Gamma_3 \oplus 18 \Gamma_4 \oplus 17 \Gamma_5 \\ (6 A_{1u} \oplus 5 A_{2u} \oplus 12 E_u \oplus 18 T_{1u} \oplus 17 T_{2u})$$

As transições permitidas com o nível fundamental, que é totalmente simétrico, são com os 18 níveis T_{1u} . Assim, o número de transições permitidas é muito maior do que o número de bandas observadas, indicando que várias transições devem ser suficientemente próximas para não serem resolvidas.

Johnson e Sandoe ^[36] propuseram um modelo simples para interpretar os espectros dos íons divalentes em cristais cúbicos. Considerando a forte interação da rede com o elétron d adota-se o esquema $J_1\Gamma$, onde Γ é a representação a que pertencem os orbitais d perturbados pelo campo cristalino. Como representado na figura 54, na simetria octaédrica o orbital d separa-se em dois níveis, descritos pelas representações e_g (Γ_3) e t_{2g} (Γ_5). Como o acoplamento spin-órbita é forte, também é necessário considerar o desdobramento nas representações de grupo duplo: $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$; resultando em 3 níveis.

Figura 54 - Configuração $4f^{13}5d$ em campo octaédrico sem acoplamento eletrostático entre as duas subcamadas. **a.** Separação spin-órbita dos elétrons f. **b** Separação pelo campo cristalino sobre o elétron 5d. **c** Separação spin-órbita do elétron 5d.

Figura 55 – Acoplamento $J_1\Gamma$ aplicado à configuração $4f^{13}5d$ em campo octaédrico. **a** – níveis J_1 dos 13 elétrons 4f. **b** – desdobramento do elétron 5d pelo campo octaédrico. **c** – desdobramento dos níveis do elétron 5d por acoplamento spin-órbita. **d** – acoplamento entre elétrons 4f e elétron d.

As diferenças de energias obtidas por este desdobramento são combinadas com a diferença de energia devida ao desdobramento dos 13 elétrons 4f nos níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$. Desse modo, obtemos os seis níveis descritos na figura 54.

A vantagem desse esquema é que permite uma rápida avaliação dos parâmetros $10Dq$ (Δ) e ζ_{4f} a partir da identificação dos baricentros dos grupos de picos observados na absorção. Como o fator predominante no acoplamento dos elétrons f é a interação eletrostática ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) a regra de Landé pode ser usada no cálculo da separação entre os níveis $F_{7/2}$ e $F_{5/2}$ [36]. Pela mesma razão, esta separação deve ser muito próxima da observada para o Yb^{3+} livre (10.090 cm^{-1} [26]), o que facilita a identificação dos picos nos espectros de absorção.

O esquema da figura 54 supõe que a interação eletrostática entre o elétron d e os elétrons f pode ser desprezada. Embora isso seja uma boa aproximação no caso dos elementos com poucos elétrons na camada f, não é uma boa aproximação no caso do Yb^{2+} . Neste caso o esquema de desdobramentos é melhor representado pela figura 55 onde a interação entre as duas camadas gera desdobramentos nos níveis finais obtidos pela figura 54. A separação entre os dois grupos finais (Δ) ainda é uma estimativa para o valor $10Dq$ na simetria octaédrica.

Este esquema foi considerado para diversos íons divalentes de terras-raras em cristais de fluorita por Johnson^[36]. Nestes cristais o íon ocupa a posição de um cátion divalente de modo que não há necessidade de vacância compensadora de carga e a simetria é cúbica.

No capítulo 3 vimos que a análise de Bland e Smith^[5], baseada na análise de Eremin^[3,4] para o Yb^{2+} em sistemas cúbicos, identifica as diversas bandas observadas nos espectros de absorção com as transições de um único tipo de defeito contendo o íterbio divalente em um meio de simetria octaédrica. Os resultados obtidos são bastante satisfatórios. Na figura 56 reproduzimos os resultados teóricos para o comportamento das bandas para as quais as transições $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ são permitidas em função do parâmetro Dq . Com o aumento do parâmetro Dq os níveis separam-se em quatro grupos que Bland & Smith chamaram de grupos A, B, C e D, em ordem crescente de energia.

Podemos aplicar a estes grupos a identificação de acordo com o esquema $J_1\Gamma$, como foi feito anteriormente por Eremin^[4]. Para tanto, consideramos o desdobramento na simetria octaédrica do modo proposto na figura 54, porém considerando o conjunto de todas as interações. Os 13 elétrons f têm representação $D_{7/2}$ ou $D_{5/2}$, enquanto o elétron d perturbado pela rede e sujeito à interação spin-órbita, tem representações $(D_{1/2}\times\Gamma_5)=\Gamma_7+\Gamma_8$ ou $(D_{1/2}\times\Gamma_3)=\Gamma_8$. Realizando os produtos para as quatro combinações possíveis, temos:

$$D_{7/2} \times (D_{1/2}\times\Gamma_5) = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2 \oplus 4\Gamma_3 \oplus 6\Gamma_4 \oplus 6\Gamma_5$$

$$D_{5/2} \times (D_{1/2}\times\Gamma_5) = 2\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 5\Gamma_4 \oplus 4\Gamma_5$$

$$D_{7/2} \times (D_{1/2}\times\Gamma_3) = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_4 \oplus 4\Gamma_5$$

$$D_{5/2} \times (D_{1/2}\times\Gamma_3) = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4 \oplus 3\Gamma_5$$

Pela figura 56 vemos que o número de transições permitidas (Γ_4) em cada grupo coincide com o obtido no desdobramento acima. Assim, podemos identificar os grupos descritos no capítulo 3 com as configurações indicadas. Usando a nomenclatura sugerida na figura 54:

$$A \rightarrow ({}^2F_{7/2})\Gamma_5$$

$$B \rightarrow ({}^2F_{5/2})\Gamma_5$$

$$C \rightarrow ({}^2F_{7/2})\Gamma_3$$

$$D \rightarrow ({}^2F_{5/2})\Gamma_3$$

No esquema acima a interação spin-órbita do elétron d, embora considerada no cálculo do desdobramento total, perde-se na definição de cada grupo. Como os grupos A e B são subdivididos em duas bandas, somos levados a estender a notação, procurando identificar as bandas A1 e A2 com as representações de Γ_8 e Γ_7 , respectivamente e fazer o mesmo com as bandas B1 e B2. Escrevendo o desdobramento para cada um dos produtos:

$$D_{7/2} \times \Gamma_8 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 3\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_4 \oplus 4\Gamma_5$$

$$D_{7/2} \times \Gamma_7 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$$

$$D_{5/2} \times \Gamma_8 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 3\Gamma_4 \oplus 3\Gamma_5$$

$$D_{5/2} \times \Gamma_7 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$$

Porém, a separação destes subgrupos não é tão evidente no esquema de níveis de energia e as linhas podem apresentar misturas devido ao acoplamento eletrostático entre os elétrons *f* e o elétron *d*, que não é considerado nesse esquema. Para os cristais de KI e KBr nem mesmo a separação do grupos $(^2F_{5/2})\Gamma_5$ e $(^2F_{7/2})\Gamma_3$ é evidente pelo diagrama de níveis de energia, apesar de encontrarmos bandas claramente definidas nos espectros de absorção.

A única identificação que parece não apresentar dúvidas é a que associa as bandas A com os níveis $(^2F_{7/2})\Gamma_5$ e as bandas D com os níveis $(^2F_{5/2})\Gamma_3$.

7.4 O esquema $J_1\Gamma$ aplicado à simetria C_{4v}

Consideraremos a geometria apresentada na figura 51 para o defeito Yb^{2+}/CN^- . Este é modelo mais simples que se pode considerar para tal associação dos dois íons. Como em todos os cálculos que foram feitos para o itérbio isolado na rede, continuaremos a desprezar a quebra de simetria provocada pela vacância, considerando apenas os primeiros vizinhos do íon divalente em suas posições não perturbadas na rede. Trocamos um dos ânions (primeiros vizinhos) pela molécula de cianeto com o eixo maior apontando para o itérbio. Com isso a simetria do íon passa de octaédrica a C_{4v} .

O desdobramento da configuração $4f^{13}5d$ na simetria C_{4v} é

$$18 A_1 \oplus 18 A_2 \oplus 17 B_1 \oplus 17 B_2 \oplus 35 E$$

$$(ou 18 \Gamma_1 \oplus 18 \Gamma_2 \oplus 17 \Gamma_3 \oplus 17 \Gamma_4 \oplus 35 \Gamma_5)$$

(No que segue, utilizaremos a notação de Mulliken (primeira linha) para a simetria C_{4v} e a notação de Bete ($\Gamma_1, \Gamma_2 \dots$) para a simetria octaédrica).

As transições permitidas com o estado fundamental (A_1) são as transições com os 18 níveis A_1 e os 35 níveis E dos estados excitados.

A figura 57 apresenta o esquema de desdobramento para o acoplamento $J_1\Gamma$ em simetria C_{4v} a partir do desdobramento na simetria octaédrica. Como o grupo definido por $(^2F_{7/2})\Gamma_5$ foi claramente identificado com o grupo A dos espectros de absorção, restringiremos a continuação do desdobramento pelo abaixamento de simetria apenas para este grupo.

A tabela 22 mostra o desdobramento dos seis níveis mais baixos da configuração $4f^{13}5d$ nas simetrias octaédrica e C_{4v} . Na passagem da simetria octaédrica para a C_{4v} o número de transições permitidas passa de 6 para 18, incluindo as transições do nível mais

Figura 57 – Separação dos níveis de uma subcamada com um elétron d em campo de simetria C_{4v} . A participação da subcamada $4f^{13}$ é representada por J_1 e a passagem pelo campo octaédrico visa permitir a comparação com os resultados do itérbio isolado na rede.

baixo. Embora não tenhamos os resultados de cálculos para os níveis sem transições permitidas na simetria O_h devemos esperar que as interações sejam próximas e que estes níveis mantenham-se relativamente próximos dos níveis para os quais os cálculos foram apresentados na figura 56.

Os espectros de absorção dos cristais com dopagem dupla (página 29 e seguintes) apresentam, além das bandas de absorção do íon livre, uma série de bandas próximas às bandas do grupo A (entre 20.000 e 30.000 cm^{-1}) e outro grupo próximo do grupo B (entre 32.000 e 36.000 cm^{-1}). A distância entre estes grupos é de aproximadamente 10.000 cm^{-1} , a mesma distância entre os grupos A e B. Em vista da estrutura da absorção do itérbio divalente isolado, é razoável supor que a diferença entre estes grupos possa ser associada aos dois estados dos elétrons f , ou seja, $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$.

Os espectros à temperatura do nitrogênio líquido, claramente revelam quatro bandas além das duas bandas A1 e A2, abaixo de 30.000 cm^{-1} . Como esta é a única região em que podemos identificar alguma estrutura nas bandas do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$, teremos que nos restringir a esta região. Como já comentado no capítulo 3, as bandas identificadas com o número 1 estão associadas a defeitos que incluem mais que um íon cianeto e, portanto, não serão consideradas.

Como vemos pelo esquema da figura 57, os níveis $(^2F_{7/2})\Gamma_5$ devem desdobrar-se em dois ou três níveis, dependendo da energia relativa da interação spin-órbita. No entanto,

Tabela 22
Desdobramento dos níveis representados por $(^2F_{7/2})\Gamma_5$. Os níveis grifados têm transições permitidas com o estado fundamental.

Íon livre	Simetria O_h	Simetria C_{4v}
$(^2F_{7/2})(d_{3/2})_2$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_5$	$\underline{A_1} \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus \underline{E}$
$(^2F_{7/2})(d_{3/2})_5$	$\Gamma_3 \oplus \underline{2\Gamma_4} \oplus \Gamma_5$	$\underline{A_1} \oplus 2 A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus \underline{3 E}$
$(^2F_{7/2})(d_{3/2})_3$	$\Gamma_2 \oplus \underline{\Gamma_4} \oplus \Gamma_5$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus \underline{2 E}$
$(^2F_{7/2})(d_{5/2})_6$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \underline{\Gamma_4} \oplus 2 \Gamma_5$	$\underline{2 A_1} \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 2 B_2 \oplus \underline{3 E}$
$(^2F_{7/2})(d_{5/2})_1$	$\underline{\Gamma_4}$	$A_2 \oplus \underline{E}$
$(^2F_{7/2})(d_{3/2})_4$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \underline{\Gamma_4} \oplus \Gamma_5$	$\underline{2 A_1} \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus \underline{2 E}$

como todas as linhas que possuem transições na simetria octaédrica também possuem transições na simetria C_{4v} , deveríamos esperar, pelo menos, um número duplo de bandas perturbadas, um conjunto relativo à banda A_1 e outro relativo à banda A_2 . A sobreposição destes grupos, no entanto, poderia levar a uma redução no número final de bandas.

Outro problema é relativo à ausência de uma banda acima da banda A_2 . Quando ocorre o desdobramento de uma banda Γ_5 pela redução da simetria, de octaédrica para C_{4v} , o baricentro do conjunto não deve sofrer deslocamento somente por ação da quebra de simetria. O baricentro pode sofrer deslocamento se a interação entre as camadas f e d for alterada.

A importância do efeito nefelauxético para explicar a posição das bandas do itérbio isolado foi enfatizada por Bland & Smith. Na presença dos ligantes, os parâmetros de Slater que descrevem o acoplamento entre as camadas eletrônicas diminuem, permitindo uma expansão das nuvens eletrônicas. Isso implica em redução na energia. Para o itérbio em haletos alcalinos o efeito cresce na sequência $KCl \rightarrow KBr \rightarrow KI$. O cianeto ocupa uma posição intermediária entre o Cl^- e Br^- na série nefelauxética. Sua importância como redutor na energia das bandas seria, então, significativa apenas para o KCl . Nos outros cristais o efeito seria inverso. Mas o efeito observado é idêntico nas três matrizes. Então, a variação no efeito nefelauxético não justifica a ausência de uma banda de absorção entre as bandas A e B .

Uma avaliação melhor do efeito da proximidade do cianeto é obtida se considerarmos a série espectroquímica. Esta série reflete a separação entre os níveis Γ_5 e Γ_3 na simetria octaédrica. Em ordem crescente de separação temos ^[41, p.91]

Como vemos, o CN^- produz uma separação maior que os ânions das matrizes dos nossos cristais. Então, quando colocado na posição de um dos ânions vizinhos do itérbio, deve introduzir uma grande distorção na simetria octaédrica. Na simetria C_{4v} o desdobramento do nível Γ_5 não é simétrico como sugerido pela figura 57. O deslocamento do nível B_2 para maiores energias pode ser bem maior do que o deslocamento do nível E para menores energias. Considerando a absorção dos cristais com dopagem dupla (figura 12, página 29) vemos que entre 30.000 e 35.000 cm^{-1} existe uma banda larga e de estrutura mal definida. Esta banda ocupa a posição entre as bandas A e as bandas B, podendo ser resultado da sobreposição das bandas que se originam do desdobramento.

Aceitando a possibilidade desta sobreposição, sugerimos a classificação das bandas do itérbio perturbado pelo cianeto como indicado na figura 58 para o KBr. Para os outros cristais a classificação é semelhante. É importante salientar que esta classificação baseia-se na suposição de que a simetria em torno do íon é devida à perturbação introduzida por um único íon cianeto.

Além disso, não consideramos, em toda a discussão anterior, as bandas E1 e E2, que também não foram consideradas nos cálculos de Eremin e de Bland & Smith. Estes últimos sugerem que estas bandas têm origem diferente das demais, sendo resultado de covalência entre o itérbio e os átomos da rede. As bandas perturbadas possuem algumas características em comum com as bandas E1 e E2, como a ausência de linhas de fônons, mesmo à temperatura do hélio líquido. Mas a ausência de maiores informações não permite concluir sobre sua influência no desenvolvimento das bandas perturbadas. De qualquer modo, a possibilidade de ligações fortemente covalentes entre o itérbio e o cianeto não altera a discussão sobre a simetria em torno desse íon.

7.5 O íon cianeto

Se o íterbio é perturbado pela presença do cianeto o oposto também deve ser verdade. Além de alterar a orientação da molécula no cristal e inibir o movimento rotacional, o íterbio pode alterar a distribuição eletrônica dentro da molécula, modificando as forças que mantêm os dois átomos ligados. Qualquer perturbação que modifique a distribuição de cargas entre os dois átomos modifica a ligação, alterando os níveis de absorção infravermelha. Em ligações com metais este íon atua como doador de elétrons em ligações σ e como aceitador de elétrons nas ligações π . A doação σ tende a aumentar a energia de oscilação porque diminui a densidade eletrônica no orbital 5σ que é ligeiramente anti-ligante. A aceitação de elétrons em orbitais $2p\pi^*$, anti-ligantes, reduz a energia de oscilação. Estes elétrons são provenientes de orbitais d do metal^[42]. Na figura 59 mostramos uma representação dos orbitais que formam as ligações em um complexo

Figura 59 – Diagrama de orbitais moleculares de um metal com CN⁻ em um complexo octaédrico. (2/3)t_{2g} indica que dois dos três orbitais t_{2g} estão envolvidos na ligação enquanto (1/6)t_{2g} significa que 1/6 dos orbitais t_{2g} estão envolvidos na formação do orbital molecular. Do mesmo modo, (1/6)sp³d² indica que 1/6 dos orbitais sigma do metal estão envolvidos no diagrama ^[43].

octaédrico de um metal com cianetos. No caso das ligações de um cianeto com um íon metálico devemos esperar um esquema semelhante.

Quanto mais forte a ligação maior será a energia do primeiro estado vibracional A energia do modo vibracional de estiramento do cianeto livre (solução aquosa) vale 2080 cm⁻¹. Em cianetos iônicos a banda vibracional fica em torno de 2080 cm⁻¹ e em cianetos covalentes, em que dois metais são ligados pelo grupo CN, na região entre 2170 a 2250 cm⁻¹. Nos haletos de potássio a energia do primeiro estado vibracional vale 2089 cm⁻¹ no KCl, 2076 no KBr e 2067 cm⁻¹ no KI ^[19].

Nos espectros vibracionais de cristais dopados apenas com CN⁻ e OCN⁻ observamos que as bandas estreitas distribuíam-se sobre o ramo P do espectro vibracional-rotacional, isto é, do lado em que a energia é menor que a energia do modo vibracional puro. Assim, concluímos que a presença de aglomerados de CN⁻ e de OCN⁻ tende a diminuir ainda mais a ligação entre os dois átomos. A adição de itérbio, porém, produz uma série de bandas sobre o ramo R, indicando que favorece a ligação carbono-nitrogênio. Isto é o que se espera para uma a ligação σ com doação de elétrons do cianeto para o metal, como descrito acima.

Quando o itérbio é excitado para a configuração 4f¹³5d ocorre a possibilidade de retro-

doação para os orbitais anti-ligantes do cianeto enquanto aumenta a ligação com o itérbio. Assim, a excitação do itérbio fornece um meio para a formação de uma ligação covalente entre o itérbio e o cianeto. Se esta ligação realmente acontece deve-se observar uma variação significativa da energia da absorção vibracional do CN^- .

8 Discussão dos resultados e conclusões

A espectroscopia óptica dos cristais de KCl, KBr e KI dopados com Yb^{2+} , CN^- e OCN^- (não intencional) revela uma série de características comuns. Os espectros de absorção e emissão visível não revelam diferenças qualitativas entre si. Mesmo os espectros de absorção do modo de estiramento do cianeto apresentam mais características comuns do que diferenças. As diferenças são mais de ordem quantitativa, qualitativamente os resultados sugerem que os defeitos criados nos três cristais são semelhantes.

Esses resultados foram obtidos para cristais em que a concentração de itérbio é sempre menor que 0,1% (capítulo 7), e a concentração de CN^- menor que 0,5% ($< 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ – seção 4.1.1). Como as concentrações são baixas, os cristais não devem conter precipitados e os defeitos devem estar diluídos. Apesar disso, encontramos evidências de que pode haver transferência de energia entre defeitos diferentes.

Uma grande dificuldade na análise resulta do fato de que os cristais contém três espécies diferentes de impurezas, multiplicando as possibilidades de configurações e de interações entre elas.

A dopagem, durante o crescimento, com YbBr_3 ou YbCl_3 não introduz diferenças qualitativas significativas nos espectros de emissão ou absorção; as diferenças introduzidas só serão importantes se desejarmos uma descrição mais exata e menos qualitativa dos efeitos observados.

A seguir resumizamos os resultados obtidos:

1. Os espectros de absorção no visível e no ultravioleta apresentam, sobreposta às bandas $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ do itérbio isolado, uma série de bandas que, como vimos no capítulo 7, são coerentes com a absorção do íon terra-rara na simetria C_{4v} ;
2. Os espectros de emissão associados aos defeitos gerados pela combinação dos dopantes são compostos de três bandas (uma vermelha, outra amarela e uma terceira azul) com comportamentos distintos com relação à variação da temperatura e à variação da excitação;
3. Os tempos de vida das bandas de emissão são muito maiores do que os tempos de vida das transições permitidas para o itérbio isolado. As emissões geradas pelo defeito devem estar associadas a transições proibidas;

4. Através da excitação dos estados eletrônicos observa-se a emissão dos estados vibracionais do cianeto.

A emissão infravermelha que resulta da excitação do itérbio é mais uma indicação da associação das duas impurezas. Porém, as bandas de emissão vibracional apresentam o desdobramento característico dos ramos P e R ou, no caso do KI, a largura indicada na literatura para a absorção do CN^- devido à rotação quase livre. Assim, a emissão não pode vir dos CN^- acoplados ao Yb^{2+} mas sim de íons que estejam executando movimentos rotacionais. Isto não quer dizer que os íons acoplados ao itérbio não possam estar emitindo, mas que a maior parte da energia está sendo transferida para os íons isolados. A falta de resolução, devido à baixa intensidade do sinal, pode ser a responsável por não percebermos as linhas finas da emissão de íons acoplados.

À temperatura ambiente existe uma emissão em torno de 2.200 cm^{-1} para os cristais de KCl e KBr com dopagem dupla. Esta emissão coincide com a absorção pelo modo assimétrico de vibração do OCN^- . Talvez este modo esteja sendo excitado pela transferência de energia dos íons CN^- ou esteja recebendo energia diretamente do itérbio em defeitos do tipo $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Como o modo assimétrico do OCN^- está a aproximadamente 100 cm^{-1} acima do modo de estiramento do CN^- na rede, a transferência de energia necessita do auxílio de fônons da rede. Isto é coerente com a observação da emissão apenas à temperatura ambiente.

Uma questão fundamental é sobre o mecanismo que permite a geração da emissão. Em primeiro lugar é necessário considerar que as três bandas podem ter origens diferentes.

Como visto na seção 5.2.1, a banda vermelha é a única que pode ser gerada quando a excitação ocorre sobre a banda de absorção associada a agrupamentos de mais que um cianeto por itérbio. É lógico supor que a origem da luminescência esteja associada aos mesmos defeitos.

A banda azul pode estar associada à presença de OCN^- . Apesar de não haver alteração nos espectros de absorção do itérbio para cristais de KCl dopados com Yb^{2+} e OCN^- , a banda de emissão verde, que aparece entre as bandas de emissão do itérbio divalente e a banda de emissão amarela, tem semelhança com a emissão encontrada em cristais de KCl dopados com Yb^{2+} e KOCN ^[44]. Na figura 60 reproduzimos o espectro de cristais em que aparece a banda de emissão do $\text{Eu}^{2+}:\text{OCN}^-$. A semelhança com os resultados do itérbio em

baixas temperaturas é bem grande. A configuração eletrônica do Eu^{2+} no primeiro estado excitado é $4f^6d^1$. Devemos esperar que, se existe acoplamento entre o Eu^{2+} e o OCN^- , o mesmo deve ocorrer com o Yb^{2+} .

O espectro de excitação para a banda azul também não coincide com o espectro de absorção. Como a absorção observada é essencialmente do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$, pode-se pensar que, mascaradas sob as bandas de absorção intensas deste defeito, é possível que existam outras, associadas a aglomerados $\text{Yb}^{2+}/\text{OCN}^-$, ou a aglomerados mais complexos que envolvam as três impurezas.

Apenas a banda amarela pode ser seguramente associada a defeitos do tipo $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Sua origem pode estar ligada apenas à perturbação induzida no átomo de itérbio pelo campo cristalino distorcido pela presença do cianeto, ou na formação de ligações covalentes. Do mesmo modo, as bandas que observamos no espectro de absorção resultam da perturbação sobre o Yb^{2+} , favorecendo transições não permitidas para o Yb^{2+} , ou são o resultado de novos orbitais que podem se formar entre o itérbio e a molécula vizinha.

O itérbio divalente na rede do haleto parece ter estados associados às ligações covalentes, como é sugerido pela presença das bandas E no espectro de absorção. O íon CN^- , por sua vez, forma complexos com metais com grande facilidade. No estado fundamental os elétrons f do íon Yb^{2+} são muito bem protegidos da influência da rede e a interação deve ser desprezível. Porém, o primeiro estado excitado possui o elétron d cuja nuvem eletrônica deve sobrepor-se às nuvens dos íons vizinhos, facilitando bastante a formação de ligações com caráter covalente.

Figura 60 – Reprodução da figura 1 da referência 44: espectro de luminescência para cristais KCl (contínua), KCl:KOCN (tracejada) e KCl:KCN (pontilhada) dopados com Eu^{2+} .

8.1 Sugestões para continuidade da pesquisa

As características de luminescência apresentadas pelos materiais estudados, tais como luminescência intensa sobre uma ampla faixa do visível e tempos de vida longos, tornam estes materiais excelentes candidatos para elemento ativo em laser de estado sólido sintonizável. Além disso, o processo que leva à formação das bandas de absorção e emissão, enquanto não satisfatoriamente explicado, apresenta grande interesse teórico. Por estes dois aspectos, um prático e outro teórico, é importante que a pesquisa com estes materiais tenha continuidade.

De importância fundamental para a continuidade das pesquisas é a obtenção de cristais livres de cianato, para que as interações itérbio-cianeto possam ser claramente delimitadas. Parece que a principal, se não única, fonte de cianato de nossos cristais é o KCN utilizado no crescimento. A utilização de material de melhor qualidade, ou a purificação do material existente poderia fornecer cristais livres de OCN^- .

Embora a eficiência da dopagem a partir de itérbio trivalente esteja comprovada, a utilização de itérbio divalente, na forma de YbCl_2 , YbBr_2 ou YbI_2 , por exigir menor concentração de dopante na fase líquida, permitiria o crescimento de cristais de melhor qualidade estrutural.

Muito interessante seria a determinação das concentrações das impurezas nos cristais, o que permitiria a determinação de vários parâmetros, como a seção de choque na absorção e a eficiência quântica da emissão.

Diversas técnicas podem ser usadas para melhorar a compreensão do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Apenas para citar algumas:

- polarização da emissão: fornece informações sobre a estrutura espacial do defeito;
- absorção visível e vibracional no estado excitado: deve se alterar se a excitação do itérbio tem influência considerável sobre a distribuição eletrônica do cianeto, sendo uma boa indicação de formação de orbitais moleculares itérbio-cianeto;
- espectroscopia Raman ressonante: juntamente com os espectros de emissão vibracional fornece elementos para a compreensão do processo de transferência eletrônico-vibracional;

- corrente de despolarização: dependente da natureza dos processos de agregação de defeitos dipolares.

Se ocorre a ligação covalente entre o itérbio e um cianeto, o defeito que se forma talvez possa ser tratado como uma molécula pelo método de orbitais moleculares. A comparação entre o resultado do cálculo de orbitais moleculares, aplicado a uma molécula do tipo $\text{Yb-C}\equiv\text{N}$, e os resultados da espectroscopia óptica forneceria uma prova convincente da ocorrência desse tipo de ligação. O itérbio é um átomo de número atômico grande e os efeitos relativísticos são importantes, de modo que os cálculos devem incluir estes efeitos.

9 Referências

- ¹ Rubio O., J. – “Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals” – *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **52**(1), 101-174 (1991).
- ² Tsuboi, T.; McClure, D. e Wong, W. C. – “Luminescence kinetics of Yb^{2+} in NaCl” – *Physical Review B* **48**(1), 62-67 (1993)
- ³ Eremin, M. V. – “The $4f^{n-1}5d$ configuration of ions in crystals” – *Optical Spectroscop.* **26**(4), 317-322 (1969)
- ⁴ Eremin, M. V. – “The $4f^{n-1}5d$ configuration of ions in crystals. II. $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ Spectrum of the Yb^{2+} ion” – *Optical Spectroscopy* **29**, 53-57 (1970).
- ⁵ Bland, S.W. e Smith, M. J. A. – “ $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ optical transitions of divalent ytterbium in the potassium and sodium halides” – *Journal of Physics C: Solid State Physics* **18**, 1525-1538 (1985).
- ⁶ Müller, M.; Fabris, J. L.; Hernandes, A. C. e Siu Li, M. – “570 nm and 4.8 μm emissions in $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ double doped KCl” – *Journal of Luminescence* **59**, 289-291 (1994).
- ⁷ Müller, M. – “Estudo de Defeitos $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em KCl, Transferência de Energia e Ganho Óptico”, tese de doutorado, IFQSC-USP (1994).
- ⁸ Müller, M.; Fabris, J. L.; Hernandes, A. C. e Siu Li, M. – “Strong and broad 570 nm emission in $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}:\text{CN}^-$ ” – *Physica Status Solidi (b)* **180**, K93-K96 (1993).
- ⁹ Yang, Y. e Luty, F. – “Vibrational fluorescence of CN^- defects in KCl excited by coupling to optically pumped F centers” – *Physical Review letters* **51**(5), 419-422 (1983).
- ¹⁰ Yang, Y.; von der Osten, W. e Luty, F. – “Total transformation of electronic F-center emission into multiple-state CN^- vibrational emission (4.8 μm) in CsCl” – *Physical Review B* **32**(4), 2724-2726 (1985).
- ¹¹ Rong, F.; Yang, Y. e Luty, F. – “Coupling and energy transfer between F centers and CN^- defects” – *Crystalline Lattice Defects and Amorphous Materials* **18**, 1-25 (1989)
- ¹² Luty, F. – “Excitation, vibrational fluorescence and energy transfer of CN^- defect modes in alkali halides” – *Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” – Course XCVI* – ed. U. M. Grassano – North-Holland, Amsterdam (1987).
- ¹³ Naber, A. e Fischer, F. – “Vibrational fluorescence of CN^- centers in KCl by electronic excitation of neighbouring Ti^{3+} centers” – *Radiation Effects and Defects in Solids* **119-121**, 553-558 (1991).
- ¹⁴ Yasuoka, F. M. M.; Castro, J. C. e Nunes L. A. O. – “Optical spectroscopy of Eu^{2+} ions coupled to CN^- and OCN^- molecular ions in KCl” – *Physical Review B* **43**(11), 9295-9297 (1991).
- ¹⁵ Oliveira, L. – *Estudo da presença de pares Cu^+-OCN^- e Cu^+-CN^- no cristal de KCl* – Dissertação de Mestrado – IFQSC (1989).
- ¹⁶ Naber, A. – “Energy transfer in $\text{Pb}^{2+}/\text{CN}^-$ defects pairs in KI” – *Proceedings of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials*, 545-547 (1992).
- ¹⁷ Gellerman, W. e Luty, F. – “Stable multi-line CW vibration laser near 5 μm base on $\text{F}_H(\text{CN}^-)$ centers in CsBr” – *Optics Communications* **72**(3,4), 214-218 (1989).

- ¹⁸ Bucher, M. – “Scaling relations and orientation of CN^- impurities in alkali halide and silver halide crystals” – *Physical Review B* **49**(1), 201-207 (1994).
- ¹⁹ Seward, W. D. e Narayanamurti, V. – “Rotational degrees of freedom of molecules in solids. I. The cyanide ion in alkali halides.” – *Physical Review* **148**(1), 463-481 (1966).
- ²⁰ Wilbrand, A. e Fischer, F. – “Thermally stimulated depolarization of NCO^- centres in alkali halide crystals” – *Physics Status Solidi (b)* **99**, 243-250 (1980).
- ²¹ Schettino, V. e Hisatsune, I. C. – “Infrared spectrum of matrix-isolated cyanate ion. I. Vibrational analysis, bandwidths and absolute intensities in potassium halides.” – *The Journal of Chemical Physics* **52**(1), 9-27 (1970).
- ²² Dierof, V. e Luty, F. – “Energy transfer processes from photo-excited rare earth to CN^- ions in alkali halides” – Apresentado na *Seventh Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (Eurodim94)*, PThIV21 (1994).
- ²³ Dierof, V.; An C. P. e Luty, F. – “Total change of optical transitions and energy transfer processes of Yb^{2+} and Eu^{2+} ions by CN^- molecules in alkali-halides” – Apresentado na *Seventh Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (Eurodim94)*, OWA6 (1994).
- ²⁴ Dierof, V.; Hoidis, J.; Samiec, D. e von der Osten, W. – “Transient absorption study of vibrationally excited $\text{Yb}^{2+}-[\text{CN}]_n$ -complexes in alkali halides” – *Journal of Luminescence* **76&77**, 581-585 (1998).
- ²⁵ Loewen, E. G.; Nevière, M. e Maystre, D. – “Grating efficiency theory as it applies to blazed and holographic gratings” – *Applied Optics* **16**(10), 2711-2721 (1977).
- ²⁶ Bryant, B. W. – “Spectra of Doubly and Triply Ionized Ytterbium, Yb III and Yb IV ” – *Journal of the Optical Society of America* **55**(7), 771-779 (1965).
- ²⁷ Wagner, M. e Bron, W. E. – “Rare-earth ions in the alkali halides. II Pseudolocalized vibrational frequencies” – *Physical Review* **139**, A223-A233 (1965).
- ²⁸ Bron, W. E. e Wagner, M. – “Rare-earth ions in the alkali halides. III Electron-lattice coupling and the details of the vibronic spectra” – *Physical Review* **139**, A233-A241 (1965).
- ²⁹ Decius, J. C.; Jacobson, J. L.; Sherman, W. F. e Wilkinson, G. R. – “Cyanate ion in alkali halides: new vibrational levels and interpretation of localized lattice modes” – *The Journal of Chemical Physics* **43**(7), 2180-2186 (1965).
- ³⁰ Barrow, G. M. – *Introduction to molecular spectroscopy* – McGraw-Hill, New York 1962, cap. 7.
- ³¹ Tsuboi, T.; Witzke, H. e McClure, D. S. – “The $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ transition of Yb^{2+} ion in NaCl crystals” – *Journal of Luminescence* **24/25**, 305-308 (1981).
- ³² Sors, A. I. e Lilley, E. – “Anion displacements and the lattice energy of the $6\text{NaCl}.\text{MCl}_2$ family of structures” – *Physics Status Solidi (a)* **27**, 469-475 (1975).
- ³³ Bron, W. E. e Heller, W. R. – “Rare-earth ions in the alkali halides. I. Emission spectra of Sm^{2+} -vacancy complex” – *Physical Review* **136**(5A), A1433-A1444 (1964).
- ³⁴ Suzuki, K. – “X-ray studies on precipitation of metastable centers in mixed crystals NaCl-CdCl_2 ” – *Journal of the Physical Society of Japan* **16**(1), 67-78 (1961).
- ³⁵ Matinaga, F. M., Nunes, L. A. O., Zílio, S. C. e Castro, J. C. – “Two-photon absorption spectroscopy of precipitated phase of Eu^{2+} in KCl single crystals” – *Physical Review B* **37** (2), 993-997 (1988).

-
- ³⁶ Johnson, K.E. e Sandoe, J. N. – “An interpretation of the spectra of bivalent rare-earth ions in crystals” – *Journal of the Chemical Society (A)* 1969, 1694-1697.
- ³⁷ Shannon, R.D. – “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides” – *Acta Crystallographica A* **32**, 751-767 (1976).
- ³⁸ Fowler, W. B. ed. – *Physics of Color Centers* – Academic Press, N. York, 1968 – Apêndice A.
- ³⁹ Hernandez A., J.; Cory, W. K. e Rubio O., J. – “Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides” – *Journal of Chemical Physics* **72**(1), 198-205 (1980).
- ⁴⁰ Loh, E. – “Strong-field assignment on $4f^{13}5d$ levels of Yb^{2+} in SrCl_2 ” – *Physical Review B* **7**(5), 1846-1850 (1973).
- ⁴¹ Ballhausen, Carl J. – *Introduction to Ligand Field Theory* – McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- ⁴² Nakamoto, K. – *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edition – John Wiley and Sons, New York, 1986.
- ⁴³ Figgis, B.N. – *Introduction to Ligand Fields* – Interscience Publishers, New York, 1966, p.194.
- ⁴⁴ Yasuoka, F. M. M.; Castro, J. C. e Nunes, L. A. O. – “Optical Spectroscopy of Eu^{2+} coupled do CN^- and OCN^- molecular ions in KCl”. – *Physical Review B* v.**43**(11), 9295-9297 (1991).

Apêndice

Como descrito no capítulo 2, todos os espectros de luminescência e a maioria dos espectros de excitação foram obtidos utilizando-se o sistema de aquisição por microcomputador construído por nós. O objetivo deste sistema é proporcionar uma grande flexibilidade quanto ao procedimento que deve ser adotado em cada experimento e quanto ao tipo de interface utilizada entre o sistema de armazenamento e os instrumentos de medição. Os programas constam de um ou mais módulos que formam a parte principal onde estão definidas as condições especiais para um tipo de aquisição e que faz as chamadas necessárias para os diversos módulos que executam funções específicas e comuns a diversos programas.

Os programas foram escritos em linguagem C e compilados pela versão 2 do Borland C++ e devem ser executados sob o MS-DOS.

Neste apêndice listamos os fontes dos módulos comuns e apresentamos dois exemplos de módulos principais. O cabeçalho de cada módulo apresenta o nome do arquivo e sua descrição resumida. Para cada módulo existe um arquivo de cabeçalho que deve ser incluído nos arquivos que fazem chamadas a este módulo.

Módulos de controle

Aqui estão incluídos todos os módulos que controlam o acesso a algum dispositivo de hardware:

- aelsrio.cpp e aelsrio.h – entrada e saída via teclado e controle de janelas e menus;
- aelsrcom.cpp e aelsrcom.h – acesso a portas seriais;
- aelsrgra.cpp e aelsrgra.h – construção de gráficos;
- aeltctt.cpp e aeltctt.h – leitura de tensão de termopar e controle e controle de via lock-in SR530;
- aelp2cvi.cpp e aelp2cvi.h – acesso ao monocromador DK480;
- aelp3aqb.cpp e ael3aqb.h – leitura utilizando a placa de aquisição AQB;
- aelp3tem.cpp e aelp3tem.h – leitura do termometro OMEGA CDY201;

- aelp3ct.cpp e aelp3ct.h – controle de temperatura via placa AQB;
- accsr245.cpp e accsr245.h – acesso via serial ao módulo de comunicação com computador SR245;
- accmotor.cpp e accmotor.h – controle do motor de passos via porta paralela (em alguns programas este arquivo foi incluído no arquivo principal);

Arquivos de principais

Estes são alguns exemplos de arquivos que utilizam os módulos acima. O primeiro arquivo de cada lista executa as rotinas iniciais de inicialização do programa enquanto o arquivo *cfg.cpp contém a estrutura principal de interação com usuário e procedimentos de execução.

- aelsr530.cpp, aelsrcfg.cpp, aelsrcfg.h e aelsrext.h – Sistema básico para aquisição de espectros de luminescência com lock-in SR530 e controle de monocromador por motor de passos.
- aelp3plus3.cpp, aelp3cfg.cpp, aelp3cfg.h e aelp3ext.h – aquisição de luminescência usando o monocromador Digikrom 480, leitura de tensão no lock-in via placa de aquisição AQB, leitura de temperatura com o termômetro Ômega CYD 201 e controle de temperatura via placa AQB. Este programa foi escrito com a colaboração do aluno de mestrado Fábio Simões de Vicente.

Módulos de controle

```
/* AELSRIIO.CPP */
/* entrada e saida via console,
inclui rotinas criação e
gerenciamento de janelas e menus
*/
```

```
/* includes */
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <ctype.h>
#include "aelsrio.h" /*
inclui <conio.h> */
```

```
int cancela_ctrlbrk( void )
{
    return 1;
}
```

```
int accgetch(void)
{
    int c;

    c = getch();
    if (!c) c = getch() + 0x0100;

    return c;
}
```

```
int confirma( void )
/* espera ate sim ou nao */
{
    while(1)
        switch ( getch() )
        { case '\0':
            getch();
            break;

            case 'n':
            case 'N':
                return( 0 );

            case 's':
            case 'S':
                return( 1 );

        };
}
```

```
void qqtecla( int x, int y )
{
```

```
    gotoxy( x, y );    cputs(
"Qualquer tecla para continuar"
    );
    while( kbhit() ) getch();
/* limpa buffer */
    getch();
/* espera uma tecla */
}
```

```
int accgets( int x, int y, int
tamanho, char *a )
/* faz a entrada da string a na
posicao x,y */
/* retorna zero para saida por
return, ou valor de tecla
especial */
```

```
{
    int orig, cesp;
    char c, ent[41], ent2[41],
    *p1, *p2;
    struct text_info txtinf;

    gettextinfo( &txtinf );

    orig = strlen( a );
    if (orig > tamanho) orig =
tamanho;
```

```
p2 = &ent[tamanho];
p1 = &ent[orig];
memset( ent, ' ', tamanho );
strcpy( ent, a );
*p1 = ' ';
*p2 = '\0';
strcpy( ent2, ent );
```

```
textattr( ATRIB_REVERSO );
gotoxy( x, y );
cputs( ent );
gotoxy( x + orig, y );
```

```
cesp = 0;
do
    switch ( c = accgetch() )
    { case ESC:
        strcpy( ent, ent2 );
        cesp = c;
        c = 0;
        break;
```

```
        case RETURN :
            strcpy( ent2, ent );
/* evita mancha invertida */
            *p1 = '\0';
```



```

        cesp = c = 0;
        break;
    case BACK :
        if ( p1 > ent )
            { putchar('\b');
            putchar(' '); putchar('\b');
            *(--p1) = ' ';
            } else putchar( '\a' );
        break;
    default :
        if ( (c>31) &&
        (p1<p2) )
            { *p1++ = c;
            putchar( c );
            } else
            putchar( '\a' );
        }
    while ( c );

    textattr( txtinf.attribute );
    gotoxy( x, y );
    cputs( ent2 );
    strcpy( a, ent );

    return cesp;
}

int accgeti( int *i, int x, int
y, int dig )
/* entra um inteiro na posicao
(x,y) com dig digitos */
{
    int ret, t;
    char s[10], *p;

    itoa( *i, s, 10 );          /*
sempre decimal */
    ret = accgets( x, y, dig, s);
    *i = atoi(s);

    gotoxy( x, y ); cprintf( "%*d",
dig, *i );

    return ret;
}

int accgetf( double *f, int x,
int y, int tam, int dec)
/* aceita um ponto flutuante com
no maximo tam digitos, ponto e
sinal */
/* e com dec casas decimais */
{
    int ret;
    char s[25];

    sprintf( s, "%*.*f",tam, dec,
*f );

```

```

    ret = accgets( x, y, tam, s );
    *f = atof( s );

    gotoxy( x, y ); cprintf(
"%*.*f",tam, dec, *f );

    return ret;
}

/* menu de opcoes 1*/
/* ja contem o tratamento de
escolha */
/* escolhe e executa entre qtd
opcoes */
/* em opc[0].x esta o numero de
itens = qtd */
/* em opc[0].func esta a rotina
inicial */
/* em opc[qtd+1] a rotina final
*/

void mostra_opc( struct
OPCAO_MENU opc[] )
{
    struct OPCAO_MENU *p1, *p2;
    int qtd;

    qtd = opc[0].x;
    p1 = &opc[1];
    /* monta o menu */
    p2 = &opc[qtd+1];
    while ( p1 < p2 )
        { gotoxy( p1->x, p1->y );
        cputs( p1->s );
        p1++;
        };
}

/* menu de opcoes 2 */
/* usa setas para se movimentar
entre opcoes */
/* inicia pelo item retornado da
funcao inicio */
/* ESC == encerra execucao e
passa zero como parametro para a
funcao fim */
/* RET == executa a funcao e
encerra se o retorno for zero */
/* se opc[0].y != 0 monta a tela
e mostra as opcoes com parametros
dos dois ultimos elementos */

int menu_opc( struct OPCAO_MENU
opc[] )
{
    int item, i, cont, qtd;
    struct OPCAO_MENU *p1, *p2;

```

```

struct text_info txtinf;

qtd = opc[0].x;
if ( opc[0].y )
{
    p1 = &opc[qtd+1]; p2 =
&opc[qtd+2];
    abrejan( p1->x, p1->y, p2-
>x, p2->y, ATRIB_ATIVO, 2 );
    mostra_opc( opc );
}

item = (*(opc[0].func))(1);
/* inicio */
gettextinfo( &txtinf );

cont = 1;
while( cont )
{
    p1 = &opc[item];

    textattr( ATRIB_OPCAO );
    gotoxy( p1->x, p1->y );
    cputs( p1->s );

    i = accgetch();

    textattr( txtinf.attribute );
    gotoxy( p1->x, p1->y );
    cputs( p1->s );

    switch( i )
    {
        case UP:
            case LEFT:
                if (--item ) break;
            case END:
                item = qtd;
                break;
            case DOWN:
            case RIGHT:
                if (item++ < qtd)
break;
            case HOME:
                item = 1;
                break;
            case ESC:
                /*
encerra o menu */
                cont = 0;
                break;
            case RETURN:
                item = (*(p1-
>func))(item); /* encerra
se retorna 0 */
                cont = item;
                break;
            default:
                {
                    int j;
                    j = teclarapida( i,
opc[0].s );
                    item = j ? j : item;
                }
    };
}

```

```

if ( opc[0].y ) fechajan();

return
(*(opc[qtd+1].func))(item);
}

int teclarapida( int i, char *s )
{
    int j;

    if ( islower( i ) ) i -= 'a' -
'A';

    j = 1;
    while ( ( i != *s ) && ( *s !=
0 ) )
    {
        s++; j++;
    }

    return (*s == 0 ) ? 0 : j;
}

int nula( int item )
{
    return item;
}

/* menu de escolha */
/* retorna o numero ( a partir de
0 ) da opcao escolhida */

int menu_esc( int x, int y, int
max, int qtd, char *s[], int ini)
{
    int item, i, pronto;
    struct OPCAO_MENU *p1;
    struct text_info txtinf;

    abrejan( x, y, max+4, qtd+2,
ATRIB_ATIVO, 1 );

    for ( i = 0; i < qtd; i++ )
    {
        gotoxy( 3, i+2 );
        cputs( s[i] );
    };

    item = ini; /*
inicio */
    gettextinfo( &txtinf );

    pronto = 0;
    while( !pronto )
    {
        textattr( ATRIB_OPCAO );
        gotoxy( 3, item+2 );
        cputs( s[item] );
    }
}

```

```

i = accgetch();
textattr( txtinf.attribute );
gotoxy( 3, item+2 );
cputs( s[item] );

switch( i )
{ case UP:
  case LEFT:
    if (item)
    { item--;
      break; }
  case END:
    item = qtd-1;
    break;
  case DOWN:
  case RIGHT:
    if (++item < qtd)
break;
  case HOME:
    item = 0;
    break;
  case ESC:
    item = ini;
  case RETURN:
    pronto = 1;
};
}
fechajan();
return item;
}

/* rotinas para video no modo
texto */
#define CGA (unsigned char far
*)0xb8000000

void moldura( int x, int y, int
larg, int alt, int t )
/* cria uma moldura valida apenas
para CGA */
/* t = (0,1) -> (simples,dupla)
*/
{
  const unsigned char token[2][6]
=
  { { 0xC4, 0xB3, 0xDA, 0xBF,
    0xD9, 0xC0 },
    { 0xCD, 0xBA, 0xC9, 0xBB,
    0xBC, 0xC8 }
  };

  unsigned char v, h, far *video;
  const unsigned char *p;
  register int i;

  p = &token[t][0];
  h = *(p++); /*
[t][0] */

  v = *(p++); /*
[t][1] */

  video = CGA + 160*(y-1) + 2*(x-
1);

  *(video++) = *(p++); /*
[t][2] */
  video++;
/* sup.esquerdo */
  for (i = 2; i < larg; i++,
video++)
    *(video++) = h;
/* horizontal */

  *video = *(p++); /*
[t][3] */ /* sup. direito
*/
  video += 160;
  for (i = 2; i < alt; i++)
  { *video = v;
/* vertical */
    video += 160;
  }

  *(video--) = *(p++); video--;
/* [t][4] */ /* inf. direito
*/
  for (i = 2; i < larg; i++,
video--)
    *(video--) = h;
/* horizontal */

  *video = *p;
/* [t][5] */ /* inf. esquerdo
*/
  video -= 160;
  for (i = 2; i < alt; i++)
  { *video = v;
/* vertical */
    video -= 160;
  }
}

struct INFO_JANELAS janelas[20];
int pjanela = 0;

/* abre uma janela */
/* atributo sera assumido se != 0
*/
/* mold -> moldura 0, 1, 2
(nenhuma, simples, dupla) */

void abrejan( int x, int y, int
larg, int alt, int atributo, int
mold )
{
  int xo, yo;

```

```

    struct INFO_JANELAS *j;

    xo = x + larg - 1;
    yo = y + alt - 1;
    j = &janelas[pjanela++];
    j->ptr = malloc(
larg*alt*sizeof( int ) );

    gettextinfo( &(j->velho) );
    gettext( x, y, xo, yo, j->ptr
);
    window( x, y, xo, yo );

    if (atributo) textattr(
atributo );
    clrscr();
    if (mold) moldura( x, y, larg,
alt, mold-1 );

    gettextinfo( &(j->novo) );
}

void fechajan( void )
{
    struct text_info *p;
    struct INFO_JANELAS *j;

    j = &janelas[ --pjanela ];
    p = &(j->novo);
    puttext( p->winleft, p->wintop,
p->winright, p->winbottom, j->ptr
);

    free( j->ptr );

    p = &(j->velho);
    window( p->winleft, p->wintop,
p->winright, p->winbottom );
    textattr( p->attribute );
    gotoxy( p->curx, p->cury);
}

void abrejan_mensagem( void )
{
    abrejan ( 5, 15, 70, 5,
ATRIB_MENSAGEM, 2 );
    window( 6,16, 73,18 );
}

```

```

/* AELSRIIO.H */
/* header para entrada e saida
via console */
/* inclui conio.h */

#include <conio.h>

/* definicoes */

/* codigos de
teclado */
#define BACK '\b'
#define ESC 0x1B
#define RETURN 0x0D

#define HOME 0x0147
#define UP 0x0148
#define DOWN 0x0150
#define PGUP 0x0149
#define PGDN 0x0151
#define LEFT 0x014B
#define RIGHT 0x014D
#define END 0x014F
#define CTRL_END 0x0175

#define F1 0x013B
#define F2 0x013C
#define F3 0x013D
#define F4 0x013E
#define F5 0x013F
#define F6 0x0140
#define F7 0x0141
#define F8 0x0142
#define F9 0x0143
#define F10 0x0144

/* atributos de video
*/
#define ATRIB_NORMAL
0x10*BLACK + WHITE
#define ATRIB_REVERSO
0x10*LIGHTGRAY + BLUE
#define ATRIB_ATIVO
0x10*BLUE + WHITE
#define ATRIB_ATIVO2
0x10*BLUE + YELLOW
#define ATRIB_OPCAO
0x10*LIGHTGRAY + BLUE
#define ATRIB_MENSAGEM
0x10*BLUE + YELLOW

/* estruturas */
/* usado por menu_opcoes() */
/* em menu(struct OPCAO_MENU
a[] ) devemos ter:
a[0].x == numero de itens
do menu == qtd;
a[0].y == se diferente de
zero o menu cria a janela e
mostra

```

```

as opcoes;
a[0].s == string de
maiusculas que, se a tecla for
pressionada,
sera o proximo item
escolhido;
a[qtd+1].x == posicao x da
janela ( se a[0].y != 0 );
a[qtd+1].y == posicao y da
janela;
a[qtd+2].x == largura da
janela;
a[qtd+2].y == altura da
janela.
*/

struct OPCAO_MENU
{ int x, y; /*
posicao na tela */
char *s; /*
opcao */
int (* func)(int); /*
funcao da opcao */
};

/* usada por abrejan() e
fechaJan() */
struct INFO_JANELAS
{ struct text_info velho, novo;
void *ptr;
};

/* prototipos */

int cancela_ctrlbrk( void );
int accgetch( void );
int confirma( void );
void qqtecla( int x, int y );
int accgets( int x, int y, int
tamanho, char *a );
int accgeti( int *i, int x, int
y, int dig );
int accgetf( double *f, int x,
int y, int tam, int dec );
void mostra_opc( struct
OPCAO_MENU opc[] );
int menu_opc( struct OPCAO_MENU
opc[] );
int teclarapida( int i, char *s
);
int nula ( int item );
int menu_esc( int x, int y, int
larg, int qtd, char *s[], int
ini);
void moldura( int x, int y, int
larg, int alt, int t );
void abrejan( int x, int y, int
larg, int alt, int atributo, int
mold );

```

```
void fechajan( void);  
void abrejan_mensagem( void );
```

```

/* AELSRCOM.CPP */
/* comunicacao via interface
serial e controle do motor de
passos */

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <dos.h>
#include <bios.h>
#include "aelsrio.h"
#include "aelsrcom.h"

/* prototipos locais */
int com_porta( int item );
int com_paridade( int item );
int com_stopbits( int item );
int com_databits( int item );
int com_baudrate( int item );
void tela_com( void );

/*variaveis estaticas */
unsigned char direcao_m; /*
sentido enviado a porta paralela
*/
unsigned porta_paralela; /*
endereço da porta paralela */

struct OPCA0_MENU
menu_status_com[] =
{ { 5, 0, "PASDB", nula },
  { 2, 2, "Porta serial",
com_porta },
  { 2, 3, "pAridade",
com_paridade },
  { 2, 4, "Stop bits",
com_stopbits },
  { 2, 5, "Data bits",
com_databits },
  { 2, 6, "Baud rate",
com_baudrate },
  { 0, 0, "", nula }
};

#define N_PORTA 4
char *str_porta[] = { "COM1",
"COM2", "COM3", "COM4" };

char *str_paridade[] = { "NAO ",
"IMPAR", "NAO ", "PAR " };
#define N_PARIDADE 3
char *str_paridade2[] = { "NAO ",
"PAR ", "IMPAR" };
char val_paridade[] = {
_COM_NOPARITY, _COM_EVENPARITY,
_COM_ODDPARITY };
#define N_DATABITS 2
char *str_databits[] = { "7", "8"
};

```

```

char val_databits[] = {
_COM_CHR7, _COM_CHR8 };
#define N_STOPBITS 2
char *str_stopbits[] = { "1", "2"
};
char val_stopbits[] = {
_COM_STOP1, _COM_STOP2 };
#define N_BAUDRATE 8
char *str_baudrate[] = { "110 ",
"150 ", "300 ", "600 ",
"1200",
"2400", "4800", "9600" };
char val_baudrate[] = {
_COM_110, _COM_150, _COM_300,
_COM_600,
_COM_1200,
_COM_2400, _COM_4800, _COM_9600
};

```

```

/* rotinas para a porta serial */

```

```

void erro_com ( int e )
/* emite mensagem(ns) de erro e
encerra o programa */
{
    puts("\nErro na
porta_serial:\n");

    if ( e & 0x8000 ) puts("Time
out!\n");
    if ( e & 0x4000 )
puts("Transmit shift register
empty!\n");
    if ( e & 0x2000 )
puts("Transmit holding register
empty!\n");
    if ( e & 0x1000 ) puts("Break
detect!\n");
    if ( e & 0x0800 )
puts("Framing error!\n");
    if ( e & 0x0400 ) puts("Parity
error!\n");
    if ( e & 0x0200 )
puts("Overrun error!\n");

    exit(1);
}

```

```

void com_ini( int porta, int
codigo )

```

```

{
    bioscom ( _COM_INIT, codigo,
porta);
}

```

```

int com_send( int porta, char *s
)

```



```

/* a string devera terminar com
'\r'*/
{
    int st;

    do {
        st = bioscom( _COM_SEND,
*s, porta );
        if ( st & MASC_ERRO )
erro_com(st);
    } while ( *s++ != '\r' );

    return 0;
}

int com_rec( int porta, char *s )
/* seraõ recebidos caracteres ate
encontrar '\r' */
{
    union { int i;
        char lo; } out;
    int st, ctd;

    ctd = 0;
    out.i = 0;
    while( out.lo != '\r' )
        if ( bioscom( _COM_STATUS,
0, porta ) & DATA_READY )
        {
            out.i = bioscom(
_COM_RECEIVE, 0, porta );
            if ( out.i & MASC_ERRO )
erro_com( out.i );

            *s = out.lo;
            s++; ctd++;
        };
    * (--s) = '\0';

    return ctd;
}

#define X_STATUS 10
#define Y_STATUS 10

unsigned ult_status;
unsigned ult_porta;

void param_status_com( unsigned
*porta, unsigned *status )
{
    ult_status = *status;
    ult_porta = *porta;

    abrejan( X_STATUS, Y_STATUS,
21, 7, ATRIB_ATIVO, 2 );
    mostra_opc( menu_status_com );
    tela_com();

```

```

    menu_opc( menu_status_com );

    fechajan();
    *status = ult_status;
    *porta = ult_porta;
}

void tela_com( void )
{
    gotoxy( 14, 2 ); cputs( ": "
);
        cputs(
str_porta[ult_porta] );
    gotoxy( 14, 3 ); cputs( ": "
);
        cputs(
str_paridade[ (ult_status >> 3) &
0x03 ] );
    gotoxy( 14, 4 ); cputs( ": "
);
        cputs(
str_stopbits[ (ult_status >> 2) &
0x01 ] );
    gotoxy( 14, 5 ); cputs( ": "
);
        cputs(
str_databits[ ult_status & 0x01 ]
);
    gotoxy( 14, 6 ); cputs( ": "
);
        cputs(
str_baudrate[ (ult_status >> 5) &
0x07 ] );
}

int com_porta ( int item )
{
    ult_porta = menu_esc(
X_STATUS+22, Y_STATUS+2,
4, N_PORTA,
str_porta, ult_porta );
    tela_com();
    return item;
}

int com_paridade ( int item)
{
    int v;

    switch ( ult_status & 0xE7 )
    {
        case _COM_EVENPARITY:
            v = 1; /*
EVENPARITY */
            break;
        case _COM_ODDPARITY:

```

```

        v = 2;                                /*
ODDPARITY */
        break;
    default:
        v = 0;
    }

    v = menu_esc( X_STATUS+22,
Y_STATUS+3, 5, N_PARIDADE,
str_paridade2, v );
    ult_status = (ult_status &
0xE7) | val_paridade[v];
    tela_com();
    return item;
}

int com_stopbits ( int item )
{
    int v;

    v = ( ult_status >> 2 ) &
0x01;
    v = menu_esc( X_STATUS+22,
Y_STATUS+4, 1, N_STOPBITS,
str_stopbits, v );
    ult_status = (ult_status &
0xFB) | val_stopbits[v];
    tela_com();

    return item;
}

int com_databits ( int item )
{
    int v;

    v = ult_status & 0x01;
    v = menu_esc( X_STATUS+22,
Y_STATUS+5, 1, N_DATABITS,
str_databits, v );
    ult_status = (ult_status &
0xFC) | val_databits[v];
    tela_com();

    return item;
}

int com_baudrate ( int item )
{
    int v;

    v = (ult_status >> 5) & 0x07;
    v = menu_esc( X_STATUS+22,
Y_STATUS+6, 4, N_BAUDRATE,
str_baudrate, v );
    ult_status = (ult_status &
0x1F) | val_baudrate[v];
    tela_com();

```

```

    return item;
}

/* motor de passos */

/* controle do motor de passos */

unsigned lpt_ini ( unsigned int n
)
/* encontra o endereco da porta e
coloca em porta_paralela
(estatica) */
{
    unsigned far *base;

    base = (unsigned far *)
BASE_LPT;
    if ( n > 2 )
        n = 0;                                /* em
caso de erro escolhe LPT1 */

    porta_paralela = *( base + n
);
    return n;
}

void direcao_motor( unsigned char
dir )
/* envia o bit de sentido para a
porta paralela */
{
    direcao_m = dir &
MASC_SENTIDO;
    outportb( porta_paralela,
direcao_m );
}

/* da um passo no sentido
definido em port_sentido */

void passo_motor( int pulso )
{
    outportb ( porta_paralela,
MASC_PULSO | direcao_m );
    delay( pulso );
    outportb ( porta_paralela,
direcao_m );
    delay( pulso );
}

```

```

/* AELSRCOM.H */
/* include para arquivo aelsrcom
*/

/* cmd values for bioscom() */

#define _COM_INIT      0
/* set communication parms to a
byte */
#define _COM_SEND      1
/* send a byte to port */
#define _COM_RECEIVE    2
/* read character from port */
#define _COM_STATUS     3
/* get status of port */

/* byte values for _COM_INIT cmd
of bioscom() */

#define _COM_CHR7      0x02
/* 7 data bits */
#define _COM_CHR8      0x03
/* 8 data bits */
#define _COM_STOP1     0x00
/* 1 stop bit */
#define _COM_STOP2     0x04
/* 2 stop bits */
#define _COM_NOPARITY   0x00
/* no parity */
#define _COM_EVENPARITY 0x18
/* even parity */
#define _COM_ODDPARITY  0x08
/* odd parity */
#define _COM_110        0x00
/* 110 baud */
#define _COM_150        0x20
/* 150 baud */
#define _COM_300        0x40
/* 300 baud */
#define _COM_600        0x60
/* 600 baud */
#define _COM_1200       0x80
/* 1200 baud */
#define _COM_2400       0xa0
/* 2400 baud */
#define _COM_4800       0xc0
/* 4800 baud */
#define _COM_9600       0xe0
/* 9600 baud */

#define DATA_READY     0x0100
#define MASC_ERRO       0x1E00

#define COM1            0
#define COM2            1
#define COM3            2
#define COM4            3

/* Lock in */

```

```

#define CMDSR_LCANAL    "Q"
#define CMDSR_WAIT      "W "
#define CMDSR_RESET     "Z"

#define CMDSR_FIM        "\r"

/* porta paralela */

#define BASE_LPT         0x00000408
/* SENTIDO NOS PINOS 4-7 */
/* ESTES 4 PINOS DEVER~AO TER
VALORES ALTERNADOS 0101 OU 1010
*/
#define MASC_SENTIDO     0xF0
/* PULSO NOS PINOS 0-3 DA
PORTA PARALELA */
#define MASC_PULSO       0x0F

/* prototipos */

void com_ini( int porta, int
codigo );
int com_send( int porta, char *s
);
int com_rec( int porta, char *s
);
void param_status_com( unsigned
*porta, unsigned *status );

unsigned lpt_ini( unsigned n );
void direcao_motor( unsigned char
dir );
void passo_motor( int pulso );

```

```

/* AELSRGRA.CPP */
/* executa aquisicao de dados e
faz o grafico */

#include <stdio.h>
#include <graphics.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <dos.h>
#include <alloc.h>
#include <setjmp.h>
#include "aelsrio.h"          /*
inclui <conio.h> */
#include "aelsrcfg.h"         /*
inclui aelsrcom.h */
#include "aelsrgra.h"
#include "aelsrext.h"

#define GRAPHPATH ""

#define CLIPON 1
#define CLIPOFF 0
/* fracao de ocupacao da
tela pelo grafico */
#define OCUPACAO 5/6
/* divisoes em cada eixo
*/
#define DIVISOES 4
/* razao entre o tamanho do
tickgrande e da divisao */
#define TICKDIV 10

#define COR_GRAFICO    EGA_YELLOW
#define COR_FUNDO      EGA_BLACK
#define COR1           EGA_WHITE
#define COR2           EGA_WHITE

float huge *tabelax, huge *ptabx;
float huge *tabelal, huge *ptabl;
float huge *tabela2, huge *ptab2;
float huge *tabela3, huge *ptab3;
float huge *tabela4, huge *ptab4;

/* variaveis estaticas */

float escx, basex; /* xg =
x*escx - basex -> putpixel( xg,
yg, cor ); */
float escy, basey; /* yg =
basey - y*escy */
int faz2;          /* indica
se o canal dois deve ser feito
setado em
exec_aquis */
float escy2, basey2; /* segundo
canal */
int linha_txt;      /* valem
dentro da viewport definida em
eixos */
int linha_bar, linha_fim;

```

```

jmp_buf jmpb;      /* retorno
da interrupcao do motor */

/* prototipos */

void eixos( double ix, double fx,
double iy, double fy, double iy2,
double fy2 );
void plotxyy2( float x, float y,
float y2 );
void mensagem( char *s );
void grava( long cpts );
void mem_insuficiente( long pts
);

int iniciagraph(void)
{
    int gdriver = DETECT, gmode,
    errorcode;

    initgraph(&gdriver, &gmode,
    GRAPHPATH );
    errorcode = graphresult();
    if (errorcode != grOk)
    { printf("Graphics error:
%s\n", grapherrormsg(errorcode));
    printf("Press any key to
halt:");
    getch();
    return 1;
    }
    restorecrtmode();
    return 0;
}

/* cria eixos para acomodar as
variaveis de (ix,iy) ate (fx,fy)
*/

void eixos( double ix, double fx,
double iy, double fy,
double iy2, double fy2
)
{
    int mx, my;          /*
maximos */
    int aspx, aspy;      /*
razoes de aspecto */
    int ux, uy;          /*
unidades usadas na construcao dos
eixos */
    int tvx, tvy;        /*
tamanho da viewport */
    int tgx, tgy;        /*
"ticks" grandes */
    int txtH;            /*
altura da letra "H" */
    int i,j, ft1, ft2, ft3, ft4,
ft2l;

```

```

    char s[10];
    double varx, vary, labelx,
    labely;

    /* o segundo canal so e
    feito se pelo menos um dos
    limites for
    diferente de zero */
    mx = getmaxx();
    my = getmaxy();
    getaspectratio( &aspx, &aspy
    );

    uy = my * OCUPACAO /
    DIVISOES;
    ux = mx * OCUPACAO /
    DIVISOES;
    tvy = uy * DIVISOES;
    /* garantindo multiplos exatos */
    tvx = ux * DIVISOES;

    /*
    "ticks" devem ter o mesmo tamanho
    */
    tgy = ux / TICKDIV;
    tgy = (long)tgy * aspx /
    aspy;

    setgraphmode( getgraphmode()
    );
    setcolor( COR_GRAFICO );
    setbkcolor( COR_FUNDO );
    rectangle( 0,0, mx,my );
    /* limites da tela */
    setviewport( mx-tvx-2*tgx,
    2*tgy, mx-2*tgx, tvy+2*tgy,
    CLIPOFF );
    rectangle( 0,0, tvx, tvy );
    /* limites do grafico */

    escx = tvx / ( fx - ix );
    /* escalas */
    basex = escx * ix;
    /* usados em plotxy */
    escy = tvy / ( fy - iy );
    basey = tvy + escy*iy;
    if ( faz2 )
    {
        escy2 = tvy / ( fy2 - iy2
    );
        basey2 = tvy + escy2*iy2;
    }

    settextstyle( DEFAULT_FONT,
    HORIZ_DIR, 0 );
    txtH = textheight("H");
    ft1 = -tgy;
    ft2 = tvy+tgy;
    ft2l = ft2+tgy/2;
    ft3 = -tgx;
    ft4 = tvx + tgx;
    labelx = ix;

```

```

    labely = iy;
    varx = (fx - ix) / DIVISOES;
    vary = (fy - iy) / DIVISOES;
    for ( i=0, j=tvty; i<=tvx;
    i+=ux, j-=uy,
    labelx+=varx, labely+=vary )
    { setcolor( COR_GRAFICO );
    line ( i,ft1, i,0 ); /*
    ticks grandes superior e inferior
    */
    line ( i,tvy, i,ft2 );
    sprintf( s, "%3.1f", labelx
    );
    settextjustify(
    CENTER_TEXT, TOP_TEXT );
    setcolor( COR1 );
    outtextxy( i, ft2l, s );

    setcolor( COR_GRAFICO );
    line ( ft3,j, 0,j ); /*
    ticks grandes esquerdos e
    direitos */
    line ( tvx,j, ft4,j );
    sprintf( s, "%8G", labely
    );
    settextjustify( RIGHT_TEXT,
    CENTER_TEXT );
    setcolor( COR1 );
    outtextxy( ft3, j, s );
    }

    if ( faz2 )
    {
        setcolor( COR2 );
        settextjustify(
        RIGHT_TEXT, CENTER_TEXT );

        sprintf( s, "%8G", iy2 );
        outtextxy( ft3, tvy-txtH-
        2, s );
        sprintf( s, "%8G", fy2 );
        outtextxy( ft3, txtH+2, s
        );
    }

    ft1 = -tgy/2;
    ft2 = tvy+tgy/2;
    ft3 = -tgx/2;
    ft4 = tvx + tgx/2;
    setcolor( COR_GRAFICO );
    for ( i=ux/2, j=uy/2; i<=tvx;
    i+=ux, j+=uy )
    { line ( i,ft1, i,0 ); /*
    ticks pequenos superior e
    inferior */
    line ( i,tvy, i,ft2 );

    line ( ft3,j, 0,j ); /*
    ticks pequenos esquerdos e
    direitos */
    line ( tvx,j, ft4,j );

```

```

    }

    linha_txt = my - 2*tgy -
tgy/2; /* linha
de mensagem */
    linha_bar = linha_txt -
txtH;
    linha_fim = tvx;
}

void plotxyy2( float x, float y,
float y2 )
{
    int posx;

    posx = x*escx -basex;
    putpixel( posx, basey-y*escy,
COR1 );
    if ( faz2 )
        putpixel( posx, basey2-
y2*escy2, COR2 );
}

void mensagem( char *s )
{
    setfillstyle( EMPTY_FILL,
WHITE );
    setttextjustify( LEFT_TEXT,
BOTTOM_TEXT );
    bar( 0, linha_bar, linha_fim,
linha_txt );
    outtextxy( 0, linha_txt, s );
}

/* controle do motor de passos */

int interrompe_motor( void )
{
    longjmp( jmpb, 1 );
    return 0;
}

void motor( long fim )
/* gira o motor ate que passos =
fim */
/* se fim = passos, acerta o
sentido */
{
    if ( fim > passos )
    {
        direcao_motor( cfg.sentasc
);
        while( passos != fim )
        {
            passo_motor( cfg.dpulso );
            passos++;
            kbhit(); /*
verifica ctrl-break */

```

```

        }
    } else
    {
        direcao_motor( ~cfg.sentasc
);
        while( passos != fim )
        {
            passo_motor( cfg.dpulso );
            passos--;
            kbhit(); /*
verifica ctrl-break */
        }
    }
}

void grava( long cpts )
{
    float huge *gtabx;
    float huge *gtabl;
    float huge *gtab2;
    float huge *gtab3;
    float huge *gtab4;
    int continua;
    char s[43], *arq, saida[80],
saida2[20];
    FILE *fdata;

    abrejan_mensagem();
    continua = 1;
    while ( continua )
    {
        clrscr();
        gotoxy( 10,1 ); cprintf(
"Existem %ld pontos
armazenados.", cpts );
        gotoxy( 10,2 ); cputs(
"Grava em arquivo? (S/N)" );

        if ( !confirma() )
        {
            continua = 0;
            continue;
        }

        gotoxy( 10,3 );
        cputs("Arquivo: ");
        s[0] = 40;
        arq = cgets( s );
        if ( (fdata = fopen( arq,
"rt" )) != NULL )
        {
            fclose( fdata );
            clrscr();
            gotoxy( 10,2 );
            cputs("Este arquivo ja existe!
Apaga? (S/N)");
            if ( !confirma() )
            {
                clrscr();
                continue;
            }

```

```

    }

    if( (fdata = fopen( arq,
"wt")) == NULL )
    {
        gotoxy( 10,2 );
        cputs("Erro na abertura do
arquivo " );

                cputs( arq );
        qqtecla( 10, 3 );
        clrscr();
        continue;
    }

    clrscr();
    gotoxy( 10,2 ); cputs(
"Gravando:" );
    gtabx = tabelax;
    gtab1 = tabela1;
    gtab2 = tabela2;
    gtab3 = tabela3;
    gtab4 = tabela4;
    while ( gtabx < ptabx )
    {
        sprintf( saida, " %11.4E
%11.4E", *gtabx, *gtab1 );
        gtab1++;

        if ( faz2 )
        {
            sprintf( saida2, "
%11.4E", *gtab2 );
            strcat( saida, saida2
);

            gtab2++;
        }

        if (cfg.canal3)
        {
            sprintf( saida2, "
%11.4E", *gtab3 );
            strcat( saida, saida2
);

            gtab3++;
        }

        if (cfg.canal4)
        {
            sprintf( saida2, "
%11.4E", *gtab4 );
            strcat( saida, saida2
);

            gtab4++;
        }

        gotoxy( 20,2 ); cputs(
saida );
        strcat( saida, " \n" );
        if ( fputs( saida, fdata )
== EOF )
        {

```

```

            gotoxy( 10, 1); cputs(
"Erro durante a escrita!" );
            qqtecla( 10, 3 );
            fclose( fdata );
            break;
        }
        gtabx++;
    }

    continua = ( gtabx < ptabx
);
    }

    fclose( fdata );
    fechajan();
}

void mem_insuficiente( long pts )
{
    abrejan_mensagem();
    gotoxy( 10, 1 );
    cprintf( "N„o h mem¢ria
suficiente para armazenar %ld
pontos!", pts );
    gotoxy( 10, 2 ); cputs(
"Tente um n¢mero menor de
pontos." );
    qqtecla( 10, 3 );
    fechajan();
}

void exec_aquisicao( void )
{
    long int pts, cpts;
    char e[20], s[20], s2[20],
s3[20], s4[20], m[60];
    float y, y2, y3, y4;
    double x, variacao, inicio;

    faz2 = cfg.canal2;

    if ( cfg.inicio == cfg.fim )
    {
        abrejan_mensagem();
        gotoxy( 10, 2 ); cputs(
"Erro nos limites de aquisicao!"
);

        qqtecla( 10, 3 );
        fechajan();
        return;
    }

    if ( cfg.grafi == cfg.graff )
    {
        abrejan_mensagem();
        gotoxy( 10, 2 ); cputs(
"Erro nos limites do grafico!" );
        qqtecla( 10, 3 );
        fechajan();
        return;
    }
}

```



```

    if ( faz2 && ( cfg.grafi2 ==
cfg.graff2 ) )
    { abrejan_mensagem();
      gotoxy( 10, 2 ); cputs(
"Erro nos limites do grafico 2!"
);
      qqtecla( 10, 3 );
      fechajan();
      return;
    }

    abrejan_mensagem();
    gotoxy( 10, 2 );
    cputs("Movendo o monocromador
para posicao inicial.");
    if ( !setjmp( jmpb ) )
    {
        ctrlbrk( interrompe_motor
);
        gotoxy( 20, 3 ); cputs(
"(ctrl-C para abortar)" );
        motor( calc_passos(
cfg.inicio ) );
        ctrlbrk( cancela_ctrlbrk
);
    }
    else
    {
        ctrlbrk( cancela_ctrlbrk
);
        fechajan();
        return;
    }
    fechajan();

    variacao = cfg.deltal;
    if (cfg.fim < cfg.inicio)
    variacao = -variacao;
    pts = labs( (long)( (cfg.fim-
cfg.inicio)/cfg.deltal ) ) + 1;

    tabelax = NULL;
    tabela1 = NULL;
    tabela2 = NULL;
    tabela3 = NULL;
    tabela4 = NULL;

    tabelax = (float huge*)
farmalloc( pts * sizeof( float )
);
    if ( tabelax == NULL )
    {
        mem_insuficiente( pts );
        return;
    }

    tabela1 = (float huge*)
farmalloc( pts * sizeof( float )
);

```

```

    if ( tabela1 == NULL )
    {
        mem_insuficiente( pts );
        farfree( tabelax );
        return;
    }

    if ( faz2 )
    {
        tabela2 = (float huge*)
farmalloc( pts * sizeof( float )
);
        if ( tabela2 == NULL )
        {
            mem_insuficiente( pts );
            farfree( tabela1 );
            farfree( tabelax );
            return;
        }
    }

    if ( cfg.canal3 )
    {
        tabela3 = (float huge*)
farmalloc( pts * sizeof( float )
);
        if ( tabela3 == NULL )
        {
            mem_insuficiente( pts );
            farfree( tabela2 );
            farfree( tabela1 );
            farfree( tabelax );
            return;
        }
    }

    if ( cfg.canal4 )
    {
        tabela4 = (float huge*)
farmalloc( pts * sizeof( float )
);
        if ( tabela4 == NULL )
        {
            mem_insuficiente( pts );
            farfree( tabela3 );
            farfree( tabela2 );
            farfree( tabela1 );
            farfree( tabelax );
            return;
        }
    }

    abrejan_mensagem();
    gotoxy( 10, 2 );
    cputs("Estabelecendo comunicacao
com Lock-in.");
    com_ini( cfg.porta_com,
cfg.status_com );
    strcpy( s, CMDSR_WAIT );
    strcat( s,
str_wait[cfg.wait] );

```

```

        strcat( s, CMDSR_FIM );
        com_send( cfg.porta_com, s );
        qqtecla( 10, 3 );
        fechajan();

        eixos( cfg.inicio, cfg.fim,
        cfg.grafi, cfg.graff, cfg.grafi2,
        cfg.graff2 );
        strcpy( s,
        val_canal[ cfg.canal ] );
        strcat( s, CMDSR_FIM );

        strcpy( s2,
        val_canal[ cfg.canal2 ] );
        strcat( s2, CMDSR_FIM );

        strcpy( s3,
        val_canal[ cfg.canal3 ] );
        strcat( s3, CMDSR_FIM );

        strcpy( s4,
        val_canal[ cfg.canal4 ] );
        strcat( s4, CMDSR_FIM );

        y2 = 0;
        ptabx = tabelax;
        ptab1 = tabela1;
        ptab2 = tabela2;
        ptab3 = tabela3;
        ptab4 = tabela4;
        inicio = (double) cfg.inicio;
        cpts = 0;
        while ( cpts < pts )
        {
            x = inicio + cpts *
variacao;
            motor( calc_passos( x ) );
            delay( cfg.tmi );
            com_send( cfg.porta_com, s
);
            com_rec( cfg.porta_com, e
);
            y = atof( e );
            *ptabx = (float) x;
            *ptab1 = y;
            cpts++; ptabx++; ptab1++;
            sprintf( m, "[%ld] -> (%G,
%s", cpts, x, e);

            if ( faz2 )
            {
                com_send( cfg.porta_com,
s2 );
                com_rec( cfg.porta_com, e
);
                y2 = atof( e );
                *ptab2 = y2;
                ptab2++;

                strcat( m, ", " );
                strcat( m, e );

```

```

        }

        if ( cfg.canal3 )
        {
            com_send( cfg.porta_com,
s3 );
            com_rec( cfg.porta_com, e
);
            y3 = atof( e );
            *ptab3 = y3;
            ptab3++;

            strcat( m, ", " );
            strcat( m, e );
        }

        if ( cfg.canal4 )
        {
            com_send( cfg.porta_com,
s4 );
            com_rec( cfg.porta_com, e
);
            y4 = atof( e );
            *ptab4 = y4;
            ptab4++;

            strcat( m, ", " );
            strcat( m, e );
        }

        plotxyy2( x, y, y2 );
        strcat( m, " )" );
        mensagem( m );

        if ( kbhit() )
        {
            while ( kbhit() ) getch();
;
            mensagem( "Interrompe a
aquisicao? (S/N)" );
            if ( confirma() ) break;
        }

        mensagem( "Qualquer tecla para
continuar." );
        while( kbhit() ) getch();
        getch();

        restorecrtmode();
        grava( cpts );

fim:
        farfree( tabela4 );
        farfree( tabela3 );
        farfree( tabela2 );
        farfree( tabela1 );
        farfree( tabelax );
    }

```

```
/* AELSRGRA.H */  
/* include para aelsrgra */  
  
int iniciagraph(void);  
int interrompe_motor( void );  
void motor( long fim );  
void exec_aquisicao( void );
```

```

/* AELCTCT.CPP */
/* este programa, juntamente com
aelctct.h, fornece as rotinas
para controle*/
/* de temperatura do criostato
atraves do lock-in SR530.
*/
/* a leitura do termopar e feita
atraves da porta AD ADTEMP (4) */
/* o controle usa as portas
DATEMPP (6) e DATEMPM (5) para
fornecer uma */
/* tensao de ate 20 volts (
DATEMPP - DATEMPM ) */

```

```

#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <dos.h>
#include <math.h>
#include "aelctcfg.h"
#include "aelctcom.h"
#include "aelctio.h"
#include "aelctext.h"
#include "aelctct.h"

```

```

/* variaveis globais */

```

```

double ult_leitura = 0.;
double tmv_obj = 0.;
double integral = 0.;
double cte_p = 0.;
double cte_i = 0.;
double pt_aplicada = 0.;

```

```

void ctrl_temperatura( void )

```

```

{
    int continua;
    double l;

    abrejan( 10,9, 34,7,
    ATRIB_ATIVO, 2 );
    cte_p = cfg.cte_p;
    cte_i = cfg.cte_i;

    gotoxy( 4,1 ); cputs( "CONTROLE
DE TEMPERATURA" );
    gotoxy( 3, 3 ); cprintf( "Cte.
proporcional: %6.2f W/mV", cte_p
);
    gotoxy( 3, 4 ); cprintf( "Cte.
integral: %6.3f", cte_i );
    gotoxy( 3, 5 ); cprintf(
"Tensao no termopar: %6.2f",
tmv_obj );

```

```

    continua = 1;
    while ( continua )
    { accgetf( &cte_p, 23,3, 6,2 );
      accgetf( &cte_i, 23,4, 6,3 );

```

```

      accgetf( &tmv_obj, 23,5, 6,2
);

```

```

      integral = ctrl_manual(
integral ); /* inicia interface
serial */
      ctrl_automatico();

```

```

      gotoxy( 4, 6 ); cputs(
"Confirma? (S/N)      " );
      continua = confirma() ? 0 :
1;
    }

```

```

    cfg.cte_p = cte_p;
    cfg.cte_i = cte_i;
    fechajan();
}

```

```

void ctrl_automatico()

```

```

{
    abrejan( 18, 12, 44, 7,
    ATRIB_ATIVO2, 2 );
    gotoxy( 7,1 ); cputs(
"CONTROLE AUTOMATICO DE
TEMPERATURA" );
    gotoxy( 10, 3 ); cprintf(
"Objetivo: %7.3f mV", tmv_obj );
    gotoxy( 10, 4 ); cprintf(
"Potencia: %4.1f W",
q_pt_aplicada() );
    gotoxy( 10, 5 ); cprintf(
"Leitura : %7.3f mV", 0 );
    gotoxy( 12, 7 ); cputs(
"Qualquer tecla para continuar"
);
    do {
        gotoxy( 20,5 ); cprintf(
"%7.3f", ctrl_temp());
    } while ( !kbhit() );
    getch();
    fechajan();
}

```

```

double ctrl_manual( double integ
)

```

```

{
    double o, l, c;
    int continua;
    char s[16];

    abrejan ( 15, 10, 50, 6,
    ATRIB_ATIVO, 2 );
    gotoxy( 10, 1 ); cputs(
"CONTROLE MANUAL DE TEMPERATURA"
);

```

```

    abrejan_mensagem();

```

```

    gotoxy( 10, 2 );
    cputs("Estabelecendo comunicacao
com Lock-in.");
    com_ini( cfg.porta_com,
    cfg.status_com );
    strcpy( s, CMDSR_WAIT );
    strcat( s,
    str_wait[cfg.wait] );
    strcat( s, CMDSR_FIM );
    com_send( cfg.porta_com, s );
    qqtecla( 10, 3 );
    fechajan();

    ctrl_pot( integ );
    gotoxy( 5, 3 ); cprintf (
    "Potencia aplicada: %4.1f W",
    integ );
    gotoxy( 5, 4 ); cprintf (
    "Tensao no termopar: %7.3f mV",
    le_tmv( ADTEMP, NMEDIDAS) );
    gotoxy( 20, 6 ); cputs ( "ESC
encerra" );

    o = integ;
    continua = 1;
    do {
        l = le_tmv( ADTEMP, NMEDIDAS
    );
        gotoxy( 25, 4 ); cprintf(
    "%7.3f", l );
        if ( l > TEMP_MAXIMA )
        {
            o = 0;
            ctrl_pot( o );
            abrejan_mensagem();
            gotoxy ( 10, 2 ); cputs(
    "Temperatura maxima
ultrapassada!!" );
            qqtecla( 5, 3 );
            fechajan();
        }

        if (kbhit())
        { if ( accgetf( &o, 25,3, 4,1
    ) != ESC )
            { o = ( o < POT_MINIMA ) ?
    POT_MINIMA : o;
            o = ( o > POT_MAXIMA ) ?
    POT_MAXIMA : o;
            gotoxy( 25, 3 ); cprintf(
    "%4.1f", o );
            ctrl_pot( o );
        }
        else
            continua = 0;
    }

    delay( 200 );
} while ( continua );

fechajan();

```

```

    return o;
}

double ctrl_temp( void )
/* realiza um ciclo de controle
*/
{
    double l, ts;

    l = le_tmv( ADTEMP, NMEDIDAS );

    ts = ctrl_pi ( tmv_obj - l );
    ctrl_pot ( ts );

    return l;
}

double le_tmv( char porta_AD, int
medidas )
{
    int i;
    char s1[16], s2[16];
    double s;

    s1[0] = 'X';
    s1[1] = ' ';
    s1[2] = porta_AD;
    s1[3] = '\r';
    s1[4] = '\0';

    s = 0;
    for ( i = 0; i<medidas; i++ )
    {
        com_send( cfg.porta_com, s1
    );
        com_rec( cfg.porta_com, s2
    );
        s += atof( s2 );
    }

    ult_leitura = CTE_LEITURA * s
    / (double) medidas;
    return ult_leitura;
}

void ctrl_pot( double saida )
{
    double t;
    char s[16];

    t = sqrt( saida * RESISTENCIA
    ); /* CONVERTE POTENCIA EM
    TENSAO */

    com_send( cfg.porta_com,
    DATEMPM );
    sprintf( s, "%s %6.3f\r",
    DATEMPP, t - 10.0 );
}

```

```

com_send( cfg.porta_com, s );

pt_aplicada = saida;
}

double ctrl_pi ( double dif )
/* dif = valor desejado - valor
medido */
{
    double saida;

    saida = dif * cte_p;

    if (saida < POT_MAXIMA)
    {
        integral += saida*cte_i;
        integral = ( integral >
POT_MAXIMA ) ? POT_MAXIMA :
integral;
        integral = ( integral <
POT_MINIMA ) ? POT_MINIMA :
integral;
    }
    else integral = 0;

    saida += integral;
    saida = (saida > POT_MAXIMA) ?
POT_MAXIMA : saida;
    saida = (saida < POT_MINIMA) ?
POT_MINIMA : saida;

    return saida;
}

double q_tmv_obj( void )
{
    return tmv_obj;
}

double q_ult_leitura ( void )
{
    return ult_leitura;
}

double q_pt_aplicada ( void )
{
    return pt_aplicada;
}

```

```

/* AELCTCT.H */

/* definicoes para o controle
de temperatura */
#define ADTEMP '4'
#define DATEMP "X 6,"
#define DATEMPM "X 5, -10.0\r"
#define NMEDIDAS 10
#define CTE_LEITURA 1.1624
#define MV_INICIAL -15.000
#define POT_MAXIMA 35.0
#define POT_MINIMA 0.
#define RESISTENCIA 10.0
#define TEMP_MAXIMA +4.0
#define CTE_SAIDA 1.0

/* prototipos */

void ctrl_temperatura( void );
/* parametros de
controle */
double ctrl_manual( double integ
);
/*
controle manual */
void ctrl_automatico();
/* controle
automático */
double q_tmv_obj( void );
/* retorna offset */
double q_ult_leitura( void );
/* retorna ultima
leitura */
double q_pt_aplicada( void );
/* retorna a potencia
aplicada */
double le_tmv( char porta_AD, int
medidas );
/* le tensao do
termopar */
void ctrl_pot( double saida );
/* envia saida
*/
double ctrl_pi( double dif );
/* calcula
valor de saida */
double ctrl_temp( void );
/*realiza um
ciclo de controle */

```

```

/* AELP2CVI.CPP */
/* rotinas para acesso ao
monocromador DK480 */
/* procuramos manter os mesmos
nomes do manual */

#include <string.h>
#include "aelp2cvi.h"
#include "aelp3com.h"

/*codigos de acesso ao
monocromador */

#define CVI_WAVE 29
#define CVI_SLIT 30
#define CVI_GOTO 16
#define CVI_SLTADJ 14
#define CVI_S1ADJ 31
#define CVI_S2ADJ 32
#define CVI_SERIAL 33
#define CVI_GRTSEL 26
#define CVI_GRTID 19
#define CVI_CANCEL 24

unsigned char cvi_status;

/*prototipos locais */
int swap2 ( int i );
long int swap4( long int i );

/* transformacoes */

double wavenm( long int x ) /*
transforma nm/100 em nm */
{
    return ((double) x) / 100.0;
}

long int wavel00 ( double x ) /*
transforma nm em nm/100 */
{
    long int v;
    x*=100.0;
    v = ((long int) x );
    return v;
}

int swap2 ( int i )
/* permuta os dois bytes */
{
    union { int j;
        struct { char a;
            char b;
        } c;
    } u;
    char d;
    u.j = i;
    d = u.c.a;

```

```

    u.c.a = u.c.b;
    u.c.b = d;
    return u.j;
}

long int swap4 ( long int i )
/* permuta os dois bytes */
{
    union { long int j;
        unsigned char c[4];
    } v;
    unsigned char d;

    v.j = i;
    d = v.c[0];
    v.c[0] = v.c[3];
    v.c[3] = d;
    d = v.c[1];
    v.c[1] = v.c[2];
    v.c[2] = d;

    return v.j;
}

/*CONSULTAS*/

void numero_cvi ( int porta, char
*c )
/* devolve string com 5 bytes */
{
    unsigned char s[10];

    com_sendc( porta, CVI_SERIAL );
    com_recb( porta, 8, s );

    cvi_status = s[6];
    s[6] = 0;
    strcpy( c, &s[1] );
}

long int wave( int porta ) /*
retorna o comprimento de onda em
centesimos de nm*/
{
    union { unsigned char s[10];
        long int w;
    } v;

    com_sendc( porta, CVI_WAVE );
    com_recb( porta, 6, v.s );

    cvi_status = v.s[4];
    v.s[0] = 0;
    return swap4 ( v.w );
}

```



```

void slit( int porta, int
*slit_e, int *slit_s )
/* le os valores atuais das
fendas */
{
    union { unsigned char s[10];
            struct { unsigned char
echo;
                        int slit_e;
                        int slit_s;
                        } f;
            } v;

    com_sendc( porta, CVI_SLIT );
    com_recb( porta, 7, v.s );

    *slit_e = swap2( v.f.slit_e );
    *slit_s = swap2( v.f.slit_s );
    cvi_status = v.s[5];
}

void estado_cvi ( int porta,
struct CVI_CFG *cfg )
/* verifica varios parametros do
estado do monocromador */
{ union { char s[12];
        struct { unsigned char
echo;
                        unsigned char
ngrt;
                        unsigned char
grt;
                        int rul;
                        int blz;
                        unsigned char st;
                        } g;
        } v;

    (*cfg).posicao = wave( porta
);
    slit( porta, &(*cfg).fenda_e,
&(*cfg).fenda_s );

    com_sendc( porta, CVI_GRTID );
    com_recb( porta, 9, v.s );
    (*cfg).nredes = (int)v.g.ngrt;
    (*cfg).rede_atual =
(int)v.g.grt;
    (*cfg).ruling = swap2(
v.g.rul );
    (*cfg).blaze = swap2( v.g.blz
);

    cvi_status = v.g.st;
}

/*COMANDOS*/

```

```

void gotowave( int porta, long
int pos ) /* vai para um
comprimento de onda */
/* pos e em centesimos de nm
(nm/100) */
{
    union { unsigned char s[10];
            long int w;
            } v;

    com_sendc( porta, CVI_GOTO );
    com_recb( porta, 1, v.s );
    v.w = swap4( pos );

    v.s[4] = 0;
    com_sendb( porta, 3, &v.s[1] );
/*envia 3 bytes menos
significativos*/
    com_recb( porta, 2, v.s );
    cvi_status = v.s[0];
}

void fenda_e ( int porta, int
slit )
/* ajusta fenda de entrada (valor
em microns) */
{
    union { char s[10];
            int i;
            } v;

    com_sendc( porta, CVI_SlADJ );
    com_recb( porta, 1, v.s );

    v.i = swap2( slit );
    com_sendb( porta, 2, v.s );
    com_recb( porta, 2, v.s );

    cvi_status = v.s[0];
}

void fenda_s ( int porta, int
slit )
/* ajusta fenda de saida (valor
em microns) */
{
    union { char s[10];
            int i;
            } v;

    com_sendc( porta, CVI_S2ADJ );
    com_recb( porta, 1, v.s );

    v.i = swap2( slit );

    com_sendb( porta, 2, v.s );
    com_recb( porta, 2, v.s );

    cvi_status = v.s[0];
}

```

```

}

void fendas ( int porta, int slit
)
/* ajusta as duas fendas
simultaneamente (valor em
microns) */
{
    union { char s[10];
           int i;
           } v;

    com_sendc( porta, CVI_SLTADJ );
    com_recb( porta, 1, v.s );

    v.i = swap2( slit );

    com_sendb( porta, 2, v.s );
    com_recb( porta, 2, v.s );

    cvi_status = v.s[0];
}

```

```

/* AELP2CVI.H */
/* include para aelp2cvi */

/*definicoes*/

struct CVI_CFG { long int
posicao; /* posicao atual
(nm/100) */
                int fenda_e;
/* fenda de entrada (microns) */
                int fenda_s;
/* fenda de saida (microns) */
                int nredes;
/* numero de redes instaladas */
                int rede_atual;
                int ruling;

/* */
                int blaze;
/* da rede atual */
                };

/* prototipos */

double wavenm ( long int );
long int wavel00 ( double );
void numero_cvi( int porta, char
*c);
/* devolve em c os cinco
bytes de identificacao do
monocromador */
/* o tamanho de c deve ser
maior que 6 */
long int wave ( int porta );
void slit ( int porta, int
*slit_e, int *slit_s );
void estado_cvi ( int porta,
struct CVI_CFG *cfg );
void gotowave( int porta, long
int pos );
void fenda_e ( int porta, int
slit );
void fenda_s ( int porta, int
slit );
void fendas ( int porta, int
slit );

```

```

/* AELP3AQB.CPP */
/* comunicacao com o lock-in
PAR124a atraves da placa AQB e
controle de
    temperatura */

#include <dos.h>

/* endereco da placa
AQB */
#define EDPLACA 0x300

// Enderecos de I/O
enum {
    SEL_MUX = 0,
    SEL_ADC,
    SEL_STS,
    SEL_DA1,
    SEL_DA2,
    SEL_PIO,
    SEL_CTD,
    SEL_BAK
};

// Faixa de enderecos para cada
SEL
const FAIXA_SEL = 0x4;

// Endereco de IO do dispositivo
na placa selecionada
#define END_(d)
    (SEL_##d*FAIXA_SEL+wEndPlac
a)

// Mascara de status do ADC
#define MASC_STS ((unsigned int)
0x01)

/* prototipos */
void SelCnADC(int canal);
unsigned int LeADC();
void EscCnDAC ( int canal,
unsigned int val );
double conv10( unsigned int
leitura );
unsigned conv12bits( double valor
);

// Endereco da placa a ser
controlada

unsigned int far wEndPlaca =
EDPLACA;

void SelCnADC(int canal) {
    register unsigned int end_sts;

```

```

    outportb(END_(ADC),0x00);

    // Dispara ADC
    outportb(END_(MUX),canal);

    // Seta o canal
    end_sts=END_(STS);
    while((inportb(end_sts) &
MASC_STS) == 0); // Espera fim
conversao
    }

unsigned int LeADC() {
    register unsigned int end_sts;
    register unsigned int val;

    outportb(END_(ADC),0x00);
    end_sts=END_(STS);
    while((inportb(end_sts) &
MASC_STS) == 0); // Espera fim
de conversao

    val=inport(END_(ADC)) +
0x8000;
    return (val >> 4);
}

/* escrita no canal n, n = 0 ou n
= 1 */

void EscCnDAC ( int canal,
unsigned int val )
{
    canal = canal & 0x01;
    outport (END_(DA1) +
canal*FAIXA_SEL, val );
}

// Converte para tensao: -10V ->
+10V

double conv10( unsigned int
leitura )
/* os resultado vem entre 0 para
-10V e 4095 para +10V */
{
    int leits;
    double resultado;

    leits = leitura;
    resultado = leits - 2047;
    resultado = resultado *
(double)20.0 / (double)4096.0;

    return resultado;
}

```

```

unsigned int conv12bits( double
valor )
/* o inverso de conv10:
transforma um numero de 0 a +10
na forma de 12 bits */
{
    if ( (valor >= 0.0) && (valor <
10.0) )
        return (unsigned)( (valor /
10.0 ) * 4096.0 );
    else
        return 0;
}

```

```

/* funcoes usadas no programa */

```

```

/* leitura da porta ADC n */

```

```

float LeAQB( int canal )
/* retorna a tensao em volts */
{
    SelCnADC( canal );
    return conv10( LeADC() );
}

```

```

/* escreve na porta DAC n=0,1 */

```

```

void EscAQB( int canal, double
valor )
/* valor em volts -10 -> +10 */
{
    EscCnDAC ( canal, conv12bits(
valor ) );
}

```

```

/* AELP3AQB.H */
/* include para aelp3aqb.cpp */

```

```

/*prototipos*/

```

```

double LeAQB( int canal );
void EscAQB( int canal, double
valor );

```

```

/* AELP3TEM.CPP */
/* funções para controle da
temperatura */

#include "stdio.h"
#include "aelp3com.h"
#include "aelp3aqb.h"

#define CMDCDY_LE      "WS\n"
#define CMDCDY_FIM     "\n"
#define TERMCDY        0x0A

/* prototipos */

unsigned portaCYD;

/* variaveis do controlador */
float cte_prop;
float cte_integ, acumulado;
float set_point;
float leitura, leit_anterior;

void iniciaCYD ( int porta,
unsigned status )
{
    portaCYD = porta;
    com_ini( portaCYD, status );
}

void disparaCYD( void )
{
    com_send2( portaCYD, CMDCDY_LE
);
}

float LeCYD( void )
{
    char s[40], unidade, alarme;
    float temperatura;

    com_rec2( portaCYD, s, TERMCDY
);
    sscanf( s, "%f%c,%c\r\n",
&temperatura, &unidade, &alarme
);
    return temperatura;
}

void controlador( float cte_p,
float cte_i, float sp, float a,
float leitura )
/* valores para iniciar o
controlador de temperatura */
/* cte_p: constante de
proporcionalidade em volts/grau
*/
/* cte_i: constante de integracao
em volts/grau/segundo*/

```

```

/* sp: set_point em kelvin ou
graus Celsius */
/* a: valor inicial para a tensao
de saida da parte integral */
{
    cte_prop = cte_p;
    cte_integ = cte_i;
    set_point = sp;
    acumulado = a;
    set_point = v;

    disparaCYD();
    delay( 400 );
    leit_anterior = LeCYD();
}

```

```

/* AELP3CT.CPP */
/* este programa, juntamente com
aelp3tem.h, fornece as rotinas
para controle*/
/* de temperatura do criostato
atraves da placa de controle AQB.
*/
/* a leitura de temperatura é
feita atraves do termometro OMEGA
CYD201 */
/* o controle usa as portas DAC
da placa de AQB*/

```

```

#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <dos.h>
#include <math.h>
#include <time.h>
#include "aelp3cfg.h"
#include "aelp3com.h"
#include "aelsrio.h"
#include "aelp3ext.h"
#include "aelp3ct.h"
#include "aelp3aqb.h"

```

```

#define CMDCDY_LE      "WS\n"
#define CMDCDY_FIM     "\n"
#define TERMCDY        0x0A

#define ATRASO_CDY     CLK_TCK

```

```

/* variaveis globais */

```

```

double ult_leitura = 0.;
clock_t t_ult_leitura;
double K_obj = 0.;
double integral = 0.;
double cte_p = 0.;
double cte_i = 0.;
double pt_aplicada = 0.;

```

```

clock_t t_CYD;          /* para
esperar convers~ao no termometro
*/

```

```

/* funções de leitura do
termômetro */

```

```

void iniciaCYD ()
{
    com_ini( cfg.porta_CYD,
    cfg.status_CYD );

    t_CYD = clock();
}

```

```

void disparaCYD( void )
{

```

```

    while ( ( clock() - t_CYD ) <
    ATRASO_CDY ); /*espera um
tempo ... */
    com_send2( cfg.porta_CYD,
    CMDCDY_LE );
    t_CYD = clock();
}

```

```

double LeCYD( )
{
    char s[40], unidade, alarme;
    double temperatura;

    com_rec2( cfg.porta_CYD, s,
    TERMCDY );
    sscanf( s, "%lf%c,%c\r\n",
    &temperatura, &unidade, &alarme
    );
    return temperatura;
}

```

```

/* funções de controle de
temperatura */

```

```

void ctrl_temperatura( void )
{
    int continua;
    double l;

    abrejan( 10,9, 40,7,
    ATRIB_ATIVO, 2 );
    cte_p = cfg.cte_p;
    cte_i = cfg.cte_i;
    K_obj = cfg.K_obj;

    gotoxy( 4,1 ); cputs( "CONTROLE
DE TEMPERATURA" );
    gotoxy( 3, 3 ); cprintf( "Cte.
proporcional: %7.5f W/K", cte_p
    );
    gotoxy( 3, 4 ); cprintf( "Cte.
integral:      %7.5f W/(K.s)",
    cte_i );
    gotoxy( 3, 5 ); cprintf( "Set
point:        %6.2f K", K_obj );

    continua = 1;
    while ( continua )
    { accgetf( &cte_p, 22,3, 7,5 );
      accgetf( &cte_i, 22,4, 7,5 );
      accgetf( &K_obj, 22,5, 6,2 );

      integral = ctrl_manual(
      integral ); /* inicia a
interface serial */

      ctrl_automatico();

```

```

    gotoxy( 4, 6 ); cputs(
"Confirma? (S/N)      " );
    continua = confirma() ? 0 :
1;
}

```

```

    cfg.cte_p = cte_p;
    cfg.cte_i = cte_i;
    cfg.K_obj = K_obj;
    fechajan();
}

```

```

void ctrl_automatico()
{
/* marca o instante inicial do
controle */
    t_ult_leitura = clock();

```

```

    abrejan( 18, 12, 44, 7,
ATRIB_ATIVO2, 2 );
    gotoxy( 7, 1 ); cputs(
"CONTROLE AUTOMATICO DE
TEMPERATURA" );
    gotoxy( 12, 7 ); cputs(
"Qualquer tecla para
continuar..." );
    gotoxy( 10, 3 ); cprintf(
"Objetivo: %6.2f K", K_obj );
    gotoxy( 10, 4 ); cprintf(
"Potencia: %8.5f W",
q_pt_aplicada() );
    do {
        gotoxy( 10, 5 ); cprintf(
"Leitura : %6.2f K",
ctrl_temp());
        gotoxy( 10, 4 ); cprintf(
"Potencia: %8.5f W",
q_pt_aplicada() );
    } while ( !kbhit() );
    getch();
    fechajan();
}

```

```

double ctrl_manual( double integ
)
{
    double o, l, c;
    int continua;
    char s[16];

    abrejan ( 15, 10, 50, 6,
ATRIB_ATIVO, 2 );
    gotoxy( 10, 1 ); cputs(
"CONTROLE MANUAL DE TEMPERATURA"
);
    iniciaCYD();

    ctrl_pot( integ );

```

```

    gotoxy( 5, 3 ); cprintf (
"Potência aplicada: %8.5f W",
integ );
    disparaCYD();
    gotoxy( 5, 4 ); cprintf (
"Leitura: %6.2f K", LeCYD() );
    gotoxy( 20, 6 ); cputs ( "ESC
encerra" );

```

```

    o = integ;
    continua = 1;
    do {
        disparaCYD();
        l = LeCYD();
        gotoxy( 14, 4 ); cprintf(
"%6.2f", l );
        if ( l > TEMP_MAXIMA )
        {
            o = 0;
            ctrl_pot( o );
            abrejan_mensagem();
            gotoxy ( 10, 2 ); cputs(
"Temperatura maxima
ultrapassada!!" );
            qqtecla( 5, 3 );
            fechajan();
        }

```

```

        if (kbhit())
        { if ( accgetf( &o, 24,3, 8,5
) != ESC )
            { o = ( o < POT_MINIMA ) ?
POT_MINIMA : o;
              o = ( o > POT_MAXIMA ) ?
POT_MAXIMA : o;
            gotoxy( 24, 3 ); cprintf(
"%8.5f", o );
            ctrl_pot( o );
        }
        else
            continua = 0;
    }

```

```

    } while ( continua );

```

```

    fechajan();
    return o;
}

```

```

double ctrl_temp( void )
/* realiza um ciclo de controle
*/
{
    double l, ts;
    clock_t t;

    disparaCYD();
    t = clock();
    l = LeCYD();

```



```

    ts = ctrl_pi ( K_obj - 1,
(double)(t - t_ult_leitura) /
(double)CLK_TCK );
    ctrl_pot ( ts );

    t_ult_leitura = t;

    return 1;
}

void ctrl_pot( double saida )
{
    double t;
    char s[16];

    t = sqrt( saida * RESISTENCIA
); /* CONVERTE POTENCIA EM
TENSÃO */

    EscAQB( cfg.canal_DAC, t );

    pt_aplicada = saida;
}

double ctrl_pi ( double dif,
double dt )
/* dif = valor desejado - valor
medido */
/* dt = diferença, em segundos,
entre o controle atual e o
anterior */
{
    double saida;

    saida = dif * cte_p;

    if (saida < POT_MAXIMA)
    {
        integral += dif * cte_i *
dt;
        integral = ( integral >
POT_MAXIMA ) ? POT_MAXIMA :
integral;
        integral = ( integral <
POT_MINIMA ) ? POT_MINIMA :
integral;
    }
    else integral = 0.0;

    saida += integral;
    saida = (saida > POT_MAXIMA) ?
POT_MAXIMA : saida;
    saida = (saida < POT_MINIMA) ?
POT_MINIMA : saida;

    return saida;
}

```

```

double q_K_obj( void )
{
    return K_obj;
}

double q_ult_leitura ( void )
{
    return ult_leitura;
}

double q_pt_aplicada ( void )
{
    return pt_aplicada;
}

```

```

/* AELP3CT.H */

/* definicoes para o controle
de temperatura */

#define T_MAXIMA 9.995
#define T_MINIMA 0.
#define RESISTENCIA 68.0

#define POT_MAXIMA
(T_MAXIMA*T_MAXIMA/RESISTENCIA)
#define POT_MINIMA
(T_MINIMA*T_MINIMA/RESISTENCIA)

#define TEMP_MAXIMA 300.0
#define CTE_SAIDA 1.0

/* prototipos */

void ctrl_temperatura( void );
/* parametros de controle */
double ctrl_manual( double integ
); /* controle manual
*/
void ctrl_automatico();
double q_K_obj( void );
/* retorna offset */
double q_ult_leitura( void );
/* retorna última leitura */
double q_pt_aplicada( void );
/* retorna a potencia aplicada */
void iniciaCYD( void );
void disparaCYD( void );
double LeCYD( void );
/* le temperatura */
void ctrl_pot( double saida );
/* envia saida */
double ctrl_pi( double dif,
double dt ); /* calcula valor de
saida */
double ctrl_temp( void );
/*realiza um ciclo de controle */

```

```

/* ACCSR245.CPP */
/* comunicacao via interface
serial para SR245 */
/* o modelo de memoria devera
sera LARGE */

#include <stdlib.h>
#include <bios.h>
#include <stdio.h>
#include "acccom.h"
#include "accsr245.h"

/* variaveis estaticas */

int sr245;      /* porta serial
que comunica com SR245 */
/* ajustada em
inicia_sr245() */
int input;      /* ultima porta
para input -> inicia_AD()*/

char *pt_erro = NULL; /*ponteiro
para tabela de erros */

char *tab_erro[] =
{ "SR245: Porta configurada como
'input'",      /* [0] */
  "SR245: Unrecognized command",
/* [1] */
  "SR245: A/D overflow",
  "SR245: Command parameter out
of range",      /* [3] */
  "SR245: Missed data",
  "SR245: Erro na transfer^ncia
de scan"        /* [5] */
};

char *erro_sr245( void )
/* retorna o ponteiro para a
string do ultimo erro encontrado
*/
/* se nao houver nenhum erro
retorna NULL */
/* re-seta o ponteiro para null
*/
{
    char *p;

    p = pt_erro;
    pt_erro = NULL;
    return p;
}

int status_sr245( void )
/* retorna os 6 bits de ordem
mais baixa da STATUS BYTE */
/* ver figura 25, pagina 49 do
manual */
{

```

```

    char s[20];
    int st;

    com_send( sr245, "?S\r");
    com_rec( sr245, s );
    st = ( atoi( s ) & 0x03F );

    if (st & 0x0001 ) pt_erro =
tab_erro[2];
    if (st & 0x0002 ) pt_erro =
tab_erro[3];
    if (st & 0x0004 ) pt_erro =
tab_erro[4];
    if (st & 0x0008 ) pt_erro =
tab_erro[5];

    return st;
}

int inicia_sr245( int porta, int
modo, int wait )
{
    char s[20];

    sr245 = porta;
    bioscom ( _COM_INIT, modo,
sr245 ); /* inicia porta serial
*/
    com_send( sr245, "MR \r" );
/*Master Reset do SR245 */
    input = 8;
/* valor default do SR245 */
    sprintf( s, "W %d\r", wait );
    com_send( sr245, s );

    return status_sr245();
}

void inicia_AD ( unsigned ult )
/* as portas analogicas ate ult
serao para input */
{
    char s[20];

    ult = (ult > 8) ? 8 : ult;
    sprintf( s, "I %d\r", ult );
    com_send( sr245, s );
    input = ult;
}

int einput ( unsigned ad )
/* devolve 1 se a porta ad for
input */
{
    return (ad <= input);
}

```

```

double le_analogica( unsigned ad
)
/* le a porta analogica
especificada */
{
    char s[20];

    sprintf( s, "? %d\r", ad );
    com_send( sr245, s );
    com_rec( sr245, s );

    return atof( s );
}

int escreve_DA( unsigned da,
double valor )
/* escreve na porta se foi
programada para output */
{
    char s[20];

    if ( da <= input )
    {
        pt_erro = tab_erro[7];
        /* erro 7 */
        return 1;
    }
    sprintf( s, "S%d=%f\r", da,
valor );
    com_send( sr245, s );

    return 0;
}

int le_bin( unsigned p )
/* designa porta binaria como
"INPUT" e le */
{
    char s[20];

    sprintf( s, "SB%d=I; ?B%d\r",
p, p ); /* designa para input e
le */
    com_send( sr245, s );
    com_rec( sr245, s );
    return atoi( s );
}

void escreve_bin( int p, int b )
/* escreve nas portas digitais
p=1 ou 2*/
/* os valores validos sao 0 e 1
*/
{
    char s[10];

    sprintf( s, "SB%d=%d\r", p, b
);
    com_send( sr245, s );
}

```

```

int trigger_received( void )
/* retorna 1 se a sr245 recebeu
um sinal de trigger */
{
    return (status_sr245() &
0x0020) ? 1 : 0;
}

int scan_finished( void )
/* retorna 1 se o scan terminou
*/
{
    return (status_sr245() &
0x0010) ? 1 : 0;
}

void sincrono( void )
/* seta o modo sincrono */
{
    com_send( sr245, "MS\r" );
}

void assincrono( void )
/* seta o modo assincrono */
{
    com_send( sr245, "MA\r" );
}

void mask_trigger( void )
/* os sinais de trigger nao serao
aceitos */
{
    com_send( sr245, "DT\r" );
}

void unmask_trigger( int t )
/* habilita trigger a cada
ene'simo pulso em B1 */
{
    char s[20];

    sprintf( s, "T%d\r", t );
    com_send( sr245, s ); /*
habilita um trigger a cada
enesimo pulso */
    com_send( sr245, "ET\r" );
}

void pulso_2( void )
/* produz um pulso de 10 æs na
porta digital 2 */
{

```

```

    com_send( sr245, "SB2=0\r" );
/*designa como output */
    com_send( sr245, "PB2\r" );
}

void scan( unsigned porta_ad, int
n )
/* prepara da porta_ad para n
triggers */
{
    char s[20];

    sprintf( s, "SC%d:%d\r",
porta_ad, n );
    com_send( sr245, s );
}

int n_scan()
/* numero de pontos armazenados
por scan */
{
    char s[20];

    com_send( sr245, "?N\r" );
/*pede numero de pontos
armazenados */
    com_rec( sr245, s );

    return atoi( s );
}

int le_scanx( int n, int *tab )
/* le os pontos medidos por scan1
no modo rapido */
/* os pontos serao armazenados em
tab */
{
    unsigned char cfr[2];
    int *pti, i;

    com_send( sr245, "X\r" );
    com_recb( sr245, 2*n, (char
*)tab );

    com_recb( sr245, 2, cfr ); /*
final de transfer^encia */

    /* troca a
posicao dos bytes */
    swab( (char *)tab, (char
*)tab, 2*n );
    for ( i=0, pti=tab; i<n; i++,
pti++ ) /* negativos */
        if (*pti & 0x1000)
/* bit de sinal:4 do byte hi */
        {
            *pti &= 0x0FFF;
            *pti *= -1;

```

```

        }

        if ( (cfr[0] & cfr[1]) != 0xFF
)
        {
            pt_erro = tab_erro[12];
            return 1;
        }

        return 0; /* OK -> return 0
*/
    }

/* scan com transferencia
imediata */

void sscan( unsigned porta_ad,
int n )
{
    char s[20];

    sprintf( s, "SS%d:%d\r",
porta_ad, n );
    com_send( sr245, s );
}

int le_sscan( void )
{
    int i;

    com_recb( sr245, 2, (char *)&i
);
    swab( (char *)&i, (char *)&i,
2 );
    if ( i & 0x1000)
/* bit de sinal:4 do byte hi */
    {
        i &= 0x0FFF;
        i *= -1;
    }

    return i;
}

int rampa_8( double inicial,
double var )
/* a cada pulso de trigger
incrementa x mV ao valor da porta
DA 8
a partir do valor inicial */
/* esta funcao mascara o trigger
*/
/* var deve ser menor que
255*U_DA */
{
    char s1[20];
    int i;

```

```
    if ( escreve_DA(8, inicial) )  
return 1;    /*erro*/  
  
    i = var / U_DA;          /*  
cada bit = 2.5mV */  
    sprintf( s1, "A%d,1\r", i );  
    com_send( sr245, s1 );  
  
    return 0;  /*sucesso */  
}
```

```

/* ACCSR245.H */
/* include para arquivo accsr245
*/

#define U_DA 0.0025

/* prototipos */

char *erro_sr245( void );
int status_sr245( void );
int inicia_sr245( int porta, int
modo, int wait );
void inicia_AD ( unsigned ult );
int einput ( unsigned ad );
double le_analogica( unsigned ad
);
int escreve_DA( unsigned da,
double valor );
int le_bin ( unsigned p );
void escreve_bin( int p, int b );
void sincrono( void );
void assincrono( void );
int trigger_received( void );
int scan_finished( void );
void mask_trigger( void );
void unmask_trigger( int t );
void pulso_2( void );
void scan( unsigned ad_porta, int
n );
int n_scan();
int le_scanx( int n, int *tab );
void sscan( unsigned porta_ad,
int n );
int le_sscan( void );
int rampa_8( double inicial,
double var );

```

```

/* ACCMOTOR.CPP */
/* rotinas para controle de motor
de passos por porta paralela */

#include <conio.h>

#define SENTIDO0 0xAA
#define SENTIDO1 0x55

/* variaveis globais */

long int passos;          /*
contador do motor de passos */
extern char *str_porta[];
extern long int rzpassos;
extern int sentasc, dpulso;

void motor( long fim )
/* gira o motor ate que passos =
fim */
/* se fim = passos, acerta o
sentido */
{
    if (fim > passos)
    {
        direcao_motor( sentasc );
        while( passos != fim )
        {
            passo_motor( dpulso );
            passos++;
            kbhit();          /*
verifica ctrl-break */
        }
    } else
    {
        direcao_motor( ~sentasc );
        while( passos != fim )
        {
            passo_motor( dpulso );
            passos--;
            kbhit();          /*
verifica ctrl-break utilizado por
programas com interrupção */
        }
    }
}

/* calculos */
/* o número de passos é calculado
com relação à posição zero do
monocromador */

long int calc_passos( double pos
)
/*
{

```

```

    return floor( pos / rzpassos
+ 0.5 );
}

double calc_posicao( long int p )
{
    return p*rzpassos;
}

```


Arquivos principais

```
/* AELSR530 - Aquisicao de
espectros de luminescencia
modelo de memoria: MEDIUM */
```

```
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <dos.h>
#include <string.h>
#include "aelsrcfg.h"      /*
inclui aelsrcom.h */
#include "aelsrgra.h"
#include "aelsrio.h"      /*
inclui conio.h */
#include "aelsrext.h"
```

```
/* prototipos */
```

```
/* menu principal */
int ml_ini( int );
int ml_fim( int );
```

```
/* copiado com pequenas
alteracoes do exemplo do help */
/* This program will trap disk
errors and return to the program.
*/
```

```
/* define the error messages for
trapping disk problems */
```

```
static char *err_msg[] = {
    "write protect",
    "unknown unit",
    "drive not ready",
    "unknown command",
    "data error (CRC)",
    "bad request",
    "seek error",
    "unknown media type",
    "sector not found",
    "printer out of paper",
    "write fault",
    "read fault",
    "general failure",
    "reserved",
    "reserved",
    "invalid disk change"
};
```

```
error_win(char *msg)
{
    int retval, continua;

    abrejan_mensagem();
```

```
    cputs(msg);
    cputs( "\r\nA)bort, R)etry,
I)gnore, F)ail: ");
```

```
    while ( kbhit() ) getch();
    continua = 1;
    while( continua )
    {
```

```
        switch ( getch() )
        {
            case 'a':
            case 'A':
```

```
                retval =
                _HARDERR_ABORT;
                continua = 0;
                break;
```

```
            case 'r':
            case 'R':
                retval =
                _HARDERR_RETRY;
                continua = 0;
                break;
```

```
            case 'i':
            case 'I':
                retval =
                _HARDERR_IGNORE;
                continua = 0;
                break;
```

```
            case 'f':
            case 'F':
                retval =
                _HARDERR_FAIL;
                continua = 0;
                break;
```

```
        }
    }
```

```
    fechajan();
    return(retval);
}
```

```
#pragma warn -par
int erro_hardware( int errval,int
ax,int bp,int si)
{
    static char msg[80];
    unsigned di;
    int drive;
    int errorno;
```

```
    di= _DI;
```

```
    if (ax < 0)          /* nao e um
erro de disco */
```

```

        hardretn( error_win("Device
error") );

```

```

        drive = ax & 0x00FF;
        errorno = di & 0x00FF;
        sprintf(msg, "Error: %s on
drive %c", err_msg[errorno], 'A'
+ drive);
        hardresume(error_win(msg));

        return 0;
}
#pragma warn +par

```

```

main()
{
    harderr( erro_hardware );
    ctrlbrk( cancela_ctrlbrk );
    /* padrao dentro do programa */

    configura();          /* caso
exista, carrega arquivo de
configuracao */

                          /* caso nao
exista, assume configuracao
padrao */
    passos = calc_passos (
cfg.posicao );

    if ( iniciagraph() )
        exit( 0 );

    while ( menu_opc( menu_1 ) );

    cfg.posicao = calc_posicao(
passos );
    if (memcmp
(&cfg,&cfg_inicial,sizeof(cfg)))
        gravacfg();
    /* grava configuracao se foi
alterada */

    return( 0 );
}

```

```

/* AELSRCFG.CPP */
/* rotinas para manutencao da
configuracao e controle do
programa AELSR530 */

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <math.h>
#include <dos.h>
#include <setjmp.h>
#include "aelsrio.h"          /*
inclui conio.h */
#include "aelsrcfg.h"          /*
inclui aelsrcom.h */
#include "aelsrga.h"

#define SENTIDO0    0xAA
#define SENTIDO1    0x55

/* variaveis globais */

long int passos;
/* contador do motor de passos */
extern jmp_buf jmpb;
/* retorno da interrupcao do
motor */
extern char *str_porta[];

struct CONFIGURACAO cfg,
cfg_inicial;
struct CONFIGURACAO cfgpadrao =
{ 500.0, 0.04375, 30, SENTIDO0,
0,          /* motor de
passos */
500.0, 600.0, 1, 300, 0.0, 1,
0, 1,      /* aquisicao */
COM1,
_COM_CHR8|_COM_STOP2|_COM_NOPARIT
Y|_COM_9600,
1, 0, 0, 0, 0 };
/* lock_in: status, canal,
canal2, wait */

/* variaveis globais da
configuracao */

#define N_CANAL 6
#define N_CANAL2 7
char *str_canal[] = {"Nenhum",
"Canal 1", "Canal 2", "A/D 1",
"A/D 2", "A/D 3", "A/D 4" };
char *val_canal[] = {"", "Q1",
"Q2", "X1", "X2", "X3", "X4" };
#define N_WAIT 8

```

```

char *str_wait[] = { "0 ", "5",
"10 ", "20 ", "50",
"100", "150", "200" };

```

```

#define N_LPT 3
char *str_lpt[] = {"LPT1",
"LPT2", "LPT3" };

```

```

/* prototipos */
void tela_fundo( void );
int ml_ini( int );
int ml_monocromador( int );
int ml_portacom( int );
int ml_lockin( int );
int ml_aquisicao( int );
int ml_executa( int );
int ml_ffim ( int );
int ml_fim( int );

void tela_p_lc( void );
int lc_canal ( int );
int lc_canal2 ( int );
int lc_canal3 ( int );
int lc_canal4 ( int );
int lc_wait ( int );
/* int mps_fim ( int ); */

```

```

int mono_ini ( int );
void tela_mono ( void );
int mono_posicao ( int );
int mono_rzpasso ( int );
int mono_pulso ( int );
int interrompe_motor( void );
int mono_goto ( int );
int mono_sentido ( int );
int mono_passos ( int );
int mono_fim ( int );

```

```

int aquis_ini ( int );
void tela_aquis ( void );
int aquis_inicio ( int );
int aquis_final ( int );
int aquis_intervalo ( int );
int aquis_espera ( int );
int aquis_inferior ( int );
int aquis_superior ( int );
int aquis_inferior2 ( int );
int aquis_superior2 ( int );
int aquis_fim ( int );

```

```

struct OPCAO_MENU menu_1[] =
{ { 6, 0, "PLMAEF", ml_ini },
{ 3, 20, "Porta serial",
ml_portacom },

```

```

        { 18, 20, "Lock-in",
ml_lockin },
        { 28, 20, "Monocromador",
ml_monocromador },
        { 43, 20, "Aquisicao",
ml_aquisicao },
        { 55, 20, "Executa",
ml_executa },
        { 65, 20, "Fim", ml_ffim },
        { 0, 0, "", ml_fim }
    };

struct OPCA0_MENU menu_lc[] =
    { { 5, 0, "1234W", nula },
      { 10, 3, "leitura 1",
lc_canal },
      { 10, 4, "leitura 2",
lc_canal2 },
      { 10, 5, "leitura 3",
lc_canal3 },
      { 10, 6, "leitura 4",
lc_canal4 },
      { 10, 7, "Wait", lc_wait },
      { 0, 0, "", nula }
    };

struct OPCA0_MENU menu_mono[] =
    { { 6, 1, "ARDMSP", mono_ini },
      { 2, 2, "posicao Atual",
mono_posicao },
      { 2, 3, "Razao eL/passo",
mono_rzpasso },
      { 2, 4, "Duracao do
pulso", mono_pulso },
      { 2, 6, "Muda posicao",
mono_goto },
      { 2, 7, "muda Sentido",
mono_sentido },
      { 2, 8, "Passos",
mono_passos },
      { 10, 10, "", nula },
      { 37, 9, "", nula },
    };

struct OPCA0_MENU menu_aquis[] =
    { { 8, 1, "IFTEISNU",
aquis_ini },
      { 4, 2, "Inicio",
aquis_inicio },
      { 4, 3, "Fim",
aquis_final },
      { 4, 4, "inTervalo",
aquis_intervalo },
      { 4, 5, "Espera",
aquis_espera },
      { 11, 8, "Inferior",
aquis_inferior },
      { 11, 9, "Superior",
aquis_superior },

```

```

        { 11,11, "iNferior",
aquis_inferior2 },
        { 11,12, "sUperior",
aquis_superior2 },
        { 20,10, "", nula },
        { 32,13, "", nula },
    };

```

```

/* controle do arquivo de
configuracao */

```

```

void erro_cfg( void )
{
    abrejan_mensagem();
    cputs( "Erro no arquivo de
configuracao!!\n\r" );
    cputs( "Sugerimos apagar o
arquivo " );
    cputs( ARQCONFIG );
    cputs( " antes de reiniciar."
);
    qqtecla( 10,3 );
    fechajan();

    exit( 0 );
}

```

```

void configura( void )
{
    FILE *fcfg;

    puts("");

    if ( (fcfg = fopen( ARQCONFIG,
"rb" )) == NULL )
    {
        abrejan_mensagem();
        cputs( "Arquivo de
configuracao, o nao foi
encontrado...\n\r" );
        cputs( " Adotando a
configuracao padr,o!" );
        qqtecla( 10,3 );
        fechajan();

        cfg = cfgpadrao;
    } else
    { fread( &cfg, sizeof(cfg), 1,
fcfg );
        if ( ferror( fcfg ) )
        { abrejan_mensagem();
          gotoxy( 1,1 );
          perror("Erro na leitura do
arquivo de configuracao!\n\r");
          qqtecla( 10,3 );
          fechajan();

```

```

        exit(0);
    }
    cfg_inicial = cfg;
}

fclose(fcfg);

cfg.porta_lpt = lpt_ini(
cfg.porta_lpt );
}

void gravacfg( void )
{
    FILE *fcfg;
    int grava;

    abrejan_mensagem();

    grava = 1;
    if ( (fcfg = fopen(ARQCONFIG,
"rb")) != NULL )
    { fclose(fcfg);
      cputs("Arquivo de
configuracao ja existe!\n\r");
      cputs("Grava nova
configuracao? (S/N)");
      grava = confirma();
    }

    while( grava )
    { clrscr();
      cputs("Gravando arquivo de
configuracao...\n\r");
      if ( (fcfg = fopen(ARQCONFIG,
"wb")) == NULL )
      { cputs("Arquivo de
configuracao nao pode ser
aberto!\n\r");
        cputs("Tenta novamente?
(S/N)");
        grava = confirma();
        continue;
      }

      fwrite( &cfg, sizeof(cfg), 1,
fcfg);
      if ( ferror(fcfg) )
      { clrscr();
        perror("Erro na escrita do
arquivo de configuracao!\n\r");
        fclose( fcfg );
        cputs("Tenta gravar
novamente? (S/N)");
        grava = confirma();
        continue;
      }

      fclose( fcfg );
      grava = 0;
    }
}

```

```

    fechajan();
    return;
}

int ml_ini( int item )
{
    window( 1,1, 80,25 );
    clrscr();
    moldura( 1,1, 80,4, 0 );
    /* titulo */
    gotoxy ( 3,2 );
    cputs("Espectros de Luminescência
com Lock-in SR530");
    gotoxy ( 3,3 ); cputs("@
1995 - A.C.Castro" );

    window( 1,5, 80,25 );
    tela_fundo();

    return item;
}

void tela_fundo( void )
{
    clrscr();
    gotoxy( 2, 2 ); cputs( "Lock-
in SR530: " );

    cputs(
str_porta[cfg.porta_com] );
    mostra_opc( menu_lc );
    tela_p_lc();

    gotoxy( 2, 8 ); cputs(
"Monocromador: " );
    gotoxy( 10, 9 );
    cprintf("Posição atual: %.1f
nm",calc_posicao(passos) );
    gotoxy( 10, 10 ); cprintf(
"Razão deslocamento/ passo: %.5f
nm/ passo",

cfg.rzpassos );
    gotoxy( 10, 11 ); cprintf(
"Duração do pulso: %d ms",
cfg.dpulso );

    gotoxy( 2, 12 ); cputs(
"Aquisição: " );
    gotoxy( 10, 13 ); cprintf(
"Início: %.1f nm Fim: %.1f nm",

cfg.inicio, cfg.fim );
    gotoxy( 10, 14 ); cprintf(
"Distância entre pontos
consecutivos: %.2f nm",

cfg.deltal );
}

```

```

    gotoxy( 10, 15 ); cprintf(
"Tempo de espera: %d ms", cfg.tmi
);
    gotoxy( 10, 16 ); cprintf(
"Ordenadas do gr fico: %9.2g a
%9.2g",

cfg.grafi, cfg.graff );
    if (cfg.canal2)
    {
        gotoxy( 23,17 );
        cprintf( "canal 2: %9.2G a
%9.2G", cfg.grafi2, cfg.graff2 );
    }

    mostra_opc( menu_1 );
}

int ml_portacom ( int item )
{
    param_status_com(
&cfg.porta_com, &cfg.status_com
);
    tela_fundo();

    return item;
}

int ml_lockin( int item )
{
    mostra_opc( menu_lc );
    menu_opc( menu_lc );
    tela_fundo();

    return item;
}

int ml_monocromador ( int item )
{
    menu_opc( menu_mono );
    tela_fundo();

    return item;
}

int ml_aquisicao ( int item )
{
    menu_opc( menu_aquis );
    tela_fundo();

    return item;
}

int ml_executa ( int item )
{
    int c;

    abrejan( 1,23, 80,3,
ATRIB_MENSAGEM, 2 );

```

```

    gotoxy( 2,2 ); cputs("Confirma
execu#ao com os par#metros acima?
(S/N)");

    c = confirma();
    fechajan();

    if ( c )
    {
        exec_aquisicao();
        window( 1,1, 80,24 );
        ml_ini(1); /*
refaz tela */
    }

    return item;
}

int ml_ffim ( int item )
{
    return item-item; /*
encerra o programa */
}

int ml_fim ( int item )
{
    clrscr();
    return item;
}

/* menu lock-in */

void tela_p_lc()
{
    gotoxy( 19, 3 ); cputs( ": "
); cputs( str_canal[cfg.canal] );
    gotoxy( 19, 4 ); cputs( ": "
); cputs( str_canal[cfg.canal2]
);
    gotoxy( 19, 5 ); cputs( ": "
); cputs( str_canal[cfg.canal3]
);
    gotoxy( 19, 6 ); cputs( ": "
); cputs( str_canal[cfg.canal4]
);
    gotoxy( 14, 7 ); cputs( ":
4msx" ); cputs( str_wait[cfg.wait]
);
}

int lc_canal ( int item )
{
    cfg.canal = menu_esc( 31, 3,
7, N_CANAL, &str_canal[1],
cfg.canal-1 ) + 1;
    tela_p_lc();
    return item;
}

```

```

int lc_canal2 ( int item )
{
    cfg.canal2 = menu_esc( 31, 4,
8, N_CANAL2, str_canal,
cfg.canal2 );
    tela_p_lc();
    return item;
}

int lc_canal3 ( int item )
{
    cfg.canal3 = menu_esc( 31, 5,
8, N_CANAL2, str_canal,
cfg.canal3 );
    tela_p_lc();
    return item;
}

int lc_canal4 ( int item )
{
    cfg.canal4 = menu_esc( 31, 6,
8, N_CANAL2, str_canal,
cfg.canal4 );
    tela_p_lc();
    return item;
}

int lc_wait ( int item )
{
    cfg.wait = menu_esc( 31, 7, 3,
N_WAIT, str_wait, cfg.wait );
    tela_p_lc();
    return item;
}

/* menu monocromador */

int mono_ini ( int item )
{
    tela_mono();
    return item;
}

void tela_mono( void )
{
    mostra_opc( menu_mono );

    gotoxy ( 15, 2 ); putchar(':');
    gotoxy ( 16, 3 ); putchar(':');
    gotoxy ( 18, 4 ); putchar(':');

    gotoxy ( 22, 2 ); cprintf(
"%6.1f nm", calc_posicao(passos)
);
    gotoxy ( 20, 3 ); cprintf(
"%8.5f nm/passo", cfg.rzpassos );
    gotoxy ( 25, 4 ); cprintf(
"%3d ms", cfg.dpulso );

```

```

    gotoxy ( 25, 7 ); putchar(
(cfg.sentasc==SENTIDO1) ? '1' :
'0' );
}

int mono_posicao ( int item )
{
    double v;

    v = calc_posicao( passos );
    if ( !accgetf(&v,22,2,6,1) &&
((v >= L_MIN) && (v <= L_MAX)) )
        passos = calc_passos( v );

    tela_mono();
    return item;
}

int mono_rzpasso ( int item )
{
    double v, p;

    v= cfg.rzpassos;
    if ( !accgetf(&v,20,3,8,5) &&
((v > 0 ) && (v <= 99)) )
    {
        p = calc_posicao( passos );
        cfg.rzpassos = v;
        passos = calc_passos( p );
    };

    tela_mono();
    return item;
}

int mono_pulso ( int item )
{
    int v;

    v = cfg.dpulso;
    if ( !accgeti( &v, 25,4, 3 )
&& ((v > 0) && (v <= 999)) )
        cfg.dpulso = v;

    tela_mono();
    return item;
}

int mono_goto ( int item )
{
    double v;

    abrejan( 15,20, 35,3,
ATRIB_ATIVO2, 1 );
    gotoxy( 2,2 ); cputs("Nova
posicao:" );
    v = calc_posicao( passos );

    if ( !setjmp( jmpb ) &&
!accgetf(&v, 16,2, 6, 1) )

```

```

    if ( (v >= L_MIN) && (v <=
L_MAX) )
    {
        ctrlbrk( interrompe_motor
);
        cputs( " (ctrl-C ?)" );
        motor( calc_passos ( v )
);
    }

    ctrlbrk( cancela_ctrlbrk );
    fechajan();
    tela_mono();
    return item;
}

int mono_sentido ( int item )
{
    cfg.sentasc = (cfg.sentasc ==
SENTIDO1) ? SENTIDO0 : SENTIDO1;

    tela_mono();
    return item;
}

int mono_passos ( int item )
{
    int v;
    long d;
    double l;

    abrejan( 15,20, 28,3,
ATRIB_ATIVO2, 1 );
    v = 0;
    gotoxy( 2, 2 ); cputs(
"Passos:" );
    if ( !setjmp( jmpb ) &&
!accgeti( &v, 10,2, 6 ) )
    {
        ctrlbrk( interrompe_motor
);

        d = passos + v;
        l = calc_posicao( d );
        if ( (l >= L_MIN) && (l
<= L_MAX) )
        {
            cputs( " (ctrl-C ?)" );
            motor( d );
        }
    };

    ctrlbrk( cancela_ctrlbrk );
    /* garante retorno para condicao
normal */
    fechajan();
    tela_mono();
    return item;
}
/* menu aquisicao */

int aquis_ini ( int item )

```

```

{
    tela_aquis();
    return item;
}

void tela_aquis( void )
{
    mostra_opc( menu_aquis );

    gotoxy( 10, 2 ); putch(':');
    gotoxy( 7, 3 ); putch(':');
    gotoxy( 13, 4 ); putch(':');
    gotoxy( 10, 5 ); putch(':');
    gotoxy( 2, 7 );
    cputs("Gr fico leitura 1:");
    gotoxy( 19, 8 ); putch(':');
    gotoxy( 19, 9 ); putch(':');
    gotoxy( 2, 10 );
    cputs("Gr fico leitura 2:");
    gotoxy( 20, 11); putch(':');
    gotoxy( 20, 12); putch(':');

    gotoxy( 21, 2 ); cprintf(
"%6.1f nm", cfg.inicio );
    gotoxy( 21, 3 ); cprintf(
"%6.1f nm", cfg.fim );
    gotoxy( 22, 4 ); cprintf(
"%5.2f nm", cfg.deltal );
    gotoxy( 23, 5 ); cprintf( "%4d
ms", cfg.tmi );

    gotoxy( 21, 8 ); cprintf(
"%9.2G", cfg.grafi );
    gotoxy( 21, 9 ); cprintf(
"%9.2G", cfg.graff );
    gotoxy( 21, 11); cprintf(
"%9.2G", cfg.grafi2 );
    gotoxy( 21, 12); cprintf(
"%9.2G", cfg.graff2 );
}

int aquis_inicio ( int item )
{
    double v;

    v = cfg.inicio;
    if ( !accgetf(&v,21,2,6,1) &&
((v >= L_MIN) && (v <= L_MAX)) )
        cfg.inicio = v;

    tela_aquis();
    return item;
}

int aquis_final ( int item )
{
    double v;

    v = cfg.fim;

```



```

        if ( !accgetf(&v,21,3,6,1) &&
((v >= L_MIN) && (v <= L_MAX)) )
            cfg.fim = v;

        tela_aquis();
        return item;
    }

int aquis_intervalo ( int item )
{
    double v;

    v = cfg.deltal;
    if ( !accgetf(&v,22,4,5,2) &&
((v > 0) && (v <= 99)) )
        cfg.deltal = calc_passos(v)
? v : cfg.deltal;

    tela_aquis();
    return item;
}

int aquis_espera ( int item )
{
    int v;

    v = cfg.tmi;
    if ( !accgeti(&v,23,5,4) && (v
> 0) )
        cfg.tmi = v;

    tela_aquis();
    return item;
}

int aquis_inferior ( int item )
{
    char s[12];

    sprintf (s, "%9.2G", cfg.grafi
);
    if ( !accgets( 21,8, 9, s ) )
        cfg.grafi = atof( s );

    tela_aquis();
    return item;
}

int aquis_superior ( int item )
{
    char s[12];

    sprintf (s, "%9.2G", cfg.graff
);
    if ( !accgets( 21,9, 9, s ) )
        cfg.graff = atof( s );

    tela_aquis();
    return item;
}

```

```

int aquis_inferior2 ( int item )
{
    char s[12];

    sprintf (s, "%9.2G", cfg.grafi
);
    if ( !accgets( 21,11, 9, s ) )
        cfg.grafi2 = atof( s );

    tela_aquis();
    return item;
}

int aquis_superior2 ( int item )
{
    char s[12];

    sprintf (s, "%9.2G", cfg.graff
);
    if ( !accgets( 21, 12, 9, s )
)
        cfg.graff2 = atof( s );

    tela_aquis();
    return item;
}

/* calculos */

long int calc_passos( double pos
)
{
    return floor( pos /
cfg.rzpassos + 0.5 );
}

double calc_posicao( long int p )
{
    return p*cfg.rzpassos;
}

```

```

/* AEL1CFG.H */
/* header para aelsrcfg.cpp */

#include "aelsrcom.h"

#define ARQCONFIG "AELSR530.CFG"
#define L_MIN      0
#define L_MAX      9999

struct CONFIGURACAO {
    /* motor de passos */
    double posicao; /*
posicao inicial */
    double rzpassos; /*
deslocamento em nm para cada
passo */
    int dpulso; /*
duracao do pulso para motor de
passos (ms)*/
    unsigned char sentasc; /*
0xAA ou 0x55 = sinal que faz
motor girar */
    /* no
sentido ascendente */
    unsigned porta_lpt; /*
0, 1 ou 2 (LPT1, LPT2 ou LPT3)
*/

    /* aquisicao */
    double inicio, fim;
    double deltal; /*
intervalo entre pontos
consecutivos */
    int tmi; /*
tempo de espera entre o pulso
para o motor
de passos
e o inicio das medidas (ms) */
    double grafi, graff; /*
amplitude do grafico */
    double grafi2, graff2;

    /* porta serial */
    unsigned porta_com;
    /* porta serial COM1, COM2, etc.
*/
    unsigned status_com;
    /* configuracao da porta serial
*/
    unsigned canal;
    /* val_canal[cfg.canal] */
    unsigned canal2;
    /* val_canal[cfg.canal] */
    unsigned canal3;
    unsigned canal4;
    unsigned wait;
    /* wait para sr530 */
};

```

```

/* prototipos */

```

```

    /* arquivo de configuracao */
    void configura( void );
    void gravacfg( void );

```

```

    /* calculos de posicao */
    long int calc_passos( double pos
);
    double calc_posicao( long int p
);

```

```

/* AELPLUS3 - Aquisicao de
espectros de luminescencia */
/* modelo de memoria para todos
os modulos: MEDIUM */
/* adaptacao do AELSR530 para
usar o monocromador DIGIKRON 480
e lock-in

```

```

    PAR124a atraves da placa AQB*
e controle de temperatura usando
o ter
    mometro CYD da Omega*/

```

```

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <dos.h>
#include <string.h>
#include "aelp3cfg.h"      /*
inclui aelp2com.h */
#include "aelp3gra.h"
#include "aelsrio.h"      /*
inclui conio.h */
#include "aelp3ext.h"

```

```

/* copiado com pequenas
alteracoes do exemplo do help */
/* This program will trap disk
errors and return to the program.
*/

```

```

/* define the error messages for
trapping disk problems */
static char *err_msg[] = {
    "write protect",
    "unknown unit",
    "drive not ready",
    "unknown command",
    "data error (CRC)",
    "bad request",
    "seek error",
    "unknown media type",
    "sector not found",
    "printer out of paper",
    "write fault",
    "read fault",
    "general failure",
    "reserved",
    "reserved",
    "invalid disk change"
};

```

```

error_win(char *msg)
{
    int retval, continua;

    abrejan_mensagem();

    cputs(msg);

```

```

    cputs( "\r\nA)bort, R)etry,
I)gnore, F)ail: ");

```

```

    while ( kbhit() ) getch();
    continua = 1;
    while( continua )
    {

```

```

        switch ( getch() )
        {
            case 'a':
            case 'A':
                retval =
                _HARDERR_ABORT;
                continua = 0;
                break;
            case 'r':
            case 'R':
                retval =
                _HARDERR_RETRY;
                continua = 0;
                break;
            case 'i':
            case 'I':
                retval =
                _HARDERR_IGNORE;
                continua = 0;
                break;
            case 'f':
            case 'F':
                retval =
                _HARDERR_FAIL;
                continua = 0;
                break;
        }
    }

```

```

    fechajan();
    return(retval);
}

```

```

#pragma warn -par
int erro_hardware( int errval,int
ax,int bp,int si)
{
    static char msg[80];
    unsigned di;
    int drive;
    int errorno;

    di= _DI;

    if (ax < 0)          /* nao e um
erro de disco */
        hardretn( error_win("Device
error") );

    drive = ax & 0x00FF;
    errorno = di & 0x00FF;

```

```

    sprintf(msg, "Error: %s on
drive %c", err_msg[errorno], 'A'
+ drive);
    hardresume(error_win(msg));

```

```

    return 0;
}
#pragma warn +par

```

```

main()
{
    harderr( erro_hardware );
    ctrlbrk( cancela_ctrlbrk );
/* padrao dentro do programa */
    titulo();
    configura();          /* caso
exista, carrega arquivo de
configuracao */
                          /* caso nao
exista, assume configuracao
padrao */
    if ( iniciagraph() )
        exit( 0 );

    titulo();
    escolhe_portas();
    while ( menu_opc( menu_1 ) );

    if (memcmp
(&cfg,&cfg_inicial,sizeof(cfg)))
        gravacfg();
/* grava configuracao se foi
alterada */

    return( 0 );
}

```

```

/* AELP3CFG.CPP */
/* rotinas para manutencao da
configuracao */

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <math.h>
#include <dos.h>
#include <setjmp.h>
#include "aelsrio.h" /*
inlui conio.h */
#include "aelp3cfg.h" /*
inlui aelp3com.h */
#include "aelp3gra.h"
#include "aelp2cvi.h"
#include "aelp3aqb.h"
#include "aelp3ct.h"

/* variaveis globais */

extern char *str_porta[];

struct CONFIGURACAO cfg,
cfg_inicial;
struct CONFIGURACAO cfgpadrao =
{ 500.0, 600.0, 1, 300, 0.0,
10.0, 0.0, 10.0, /*
aquisicao */
0, 0, 0, 0, /*
Placa AQB: canal, canal2, canal3,
canal4 */
COM2,
_COM_CHR8|_COM_STOP1|_COM_NOPARIT
Y|_COM_9600, /* MONOCROMADOR */
COM4,
_COM_CHR7|_COM_STOP1|_COM_ODDPARI
TY|_COM_300, /* termometro CYD201
*/
0,
/* canal DAC */
0.001,
/* cte_p 0,001 W/K */
0.0001,
/* cte_i 0,0001
W/(K.s) */
0.0
/* K_obj = set
point */
};

struct CVI_CFG cvi;

/* variaveis globais da
configuracao */

/* prototipos */
void escolhe_portas( void );

```

```

void tela_fundo( void );
int ml_ini( int );
int ml_portas( int );
int ml_monocromador( int );
int ml_AQB( int );
int ml_temperatura( int );
int ml_aquisicao( int );
int ml_executa( int );
int ml_ffim ( int );
int ml_fim( int );

void tela_AQB( void );
int AQB_canal ( int );
int AQB_canal2 ( int );
int AQB_canal3 ( int );
int AQB_canal4 ( int );
int AQB_wait ( int );

int cvi_ini( int );
void tela_cvi ( void );
int cvi_portacvi( int );
int cvi_posicao( int );
int cvi_fendae( int );
int cvi_fendas( int );
int cvi_rede( int );

int aquis_ini ( int );
void tela_aquis ( void );
int aquis_inicio ( int );
int aquis_final ( int );
int aquis_intervalo ( int );
int aquis_espera ( int );
int aquis_inferior ( int );
int aquis_superior ( int );
int aquis_inferior2 ( int );
int aquis_superior2 ( int );
int aquis_fim ( int );

/* outras variaveis para o
monocromador */
int slit_entrada, slit_saida;
int grade;

struct OPCA0_MENU menu_1[] =
{ { 7, 0, "SPTMAEF", ml_ini
},
{ 2, 20, "portas Seriais",
ml_portas },
{ 18, 20, "Placa AQB",
ml_AQB },
{ 29, 20, "Temperatura",
ml_temperatura },
{ 42, 20, "Monocromador",
ml_monocromador },
{ 56, 20, "Aquisicao",
ml_aquisicao },
{ 66, 20, "Executa",
ml_executa },

```

```

/* AELP3CFG.CPP */
/* rotinas para manutencao da
configuracao */

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <string.h>
#include <math.h>
#include <dos.h>
#include <setjmp.h>
#include "aelsrio.h" /*
inclui conio.h */
#include "aelp3cfg.h" /*
inclui aelp3com.h */
#include "aelp3gra.h"
#include "aelp2cvi.h"
#include "aelp3aqb.h"
#include "aelp3ct.h"

/* variaveis globais */

extern char *str_porta[];

struct CONFIGURACAO cfg,
cfg_inicial;
struct CONFIGURACAO cfgpadrao =
{ 500.0, 600.0, 1, 300, 0.0,
10.0, 0.0, 10.0, /*
aquisicao */
0, 0, 0, 0, /*
Placa AQB: canal, canal2, canal3,
canal4 */
COM2,
_COM_CHR8|_COM_STOP1|_COM_NOPARIT
Y|_COM_9600, /* MONOCROMADOR */
COM4,
_COM_CHR7|_COM_STOP1|_COM_ODDPARI
TY|_COM_300, /* termometro CYD201
*/
0,
/* canal DAC */
0.001,
/* cte_p 0,001 W/K */
0.0001,
/* cte_i 0,0001
W/(K.s) */
0.0
/* K_obj = set
point */
};

struct CVI_CFG cvi;

/* variaveis globais da
configuracao */

/* prototipos */
void escolhe_portas( void );

```

```

void tela_fundo( void );
int ml_ini( int );
int ml_portas( int );
int ml_monocromador( int );
int ml_AQB( int );
int ml_temperatura( int );
int ml_aquisicao( int );
int ml_executa( int );
int ml_ffim ( int );
int ml_fim( int );

void tela_AQB( void );
int AQB_canal ( int );
int AQB_canal2 ( int );
int AQB_canal3 ( int );
int AQB_canal4 ( int );
int AQB_wait ( int );

int cvi_ini( int );
void tela_cvi ( void );
int cvi_portacvi( int );
int cvi_posicao( int );
int cvi_fendae( int );
int cvi_fendas( int );
int cvi_rede( int );

int aquis_ini ( int );
void tela_aquis ( void );
int aquis_inicio ( int );
int aquis_final ( int );
int aquis_intervalo ( int );
int aquis_espera ( int );
int aquis_inferior ( int );
int aquis_superior ( int );
int aquis_inferior2 ( int );
int aquis_superior2 ( int );
int aquis_fim ( int );

/* outras variaveis para o
monocromador */
int slit_entrada, slit_saida;
int grade;

struct OPCA0_MENU menu_1[] =
{ { 7, 0, "SPTMAEF", ml_ini
},
{ 2, 20, "portas Seriais",
ml_portas },
{ 18, 20, "Placa AQB",
ml_AQB },
{ 29, 20, "Temperatura",
ml_temperatura },
{ 42, 20, "Monocromador",
ml_monocromador },
{ 56, 20, "Aquisicao",
ml_aquisicao },
{ 66, 20, "Executa",
ml_executa },

```

```

        { 74, 20, "Fim", ml_ffim },
        { 0, 0, "", ml_fim }
    };

    struct OPCA0_MENU menu_AQB[] =
    { { 4, 0, "1234", nula },
      { 10, 3, "leitura 1",
        AQB_canal },
      { 10, 4, "leitura 2",
        AQB_canal2 },
      { 10, 5, "leitura 3",
        AQB_canal3 },
      { 10, 6, "leitura 4",
        AQB_canal4 },
      { 0, 0, "", nula }
    };

    struct OPCA0_MENU menu_cvi[] =
    { { 4, 1, "PESR", cvi_ini },
      { 3, 2, "Posicao",
        cvi_posicao },
      { 3, 3, "fenda de
        Entrada", cvi_fendae },
      { 3, 4, "fenda de Saida",
        cvi_fendas },
      { 3, 5, "Rede de
        difracao", cvi_rede },
      { 10, 10, "", nula },
      { 53, 6, "", nula }
    };

    struct OPCA0_MENU menu_aquis[] =
    { { 8, 1, "IFTEISNU",
        aquis_ini },
      { 4, 2, "Inicio",
        aquis_inicio },
      { 4, 3, "Fim",
        aquis_final },
      { 4, 4, "intervalo",
        aquis_intervalo },
      { 4, 5, "Espera",
        aquis_espera },
      { 11, 8, "Inferior",
        aquis_inferior },
      { 11, 9, "Superior",
        aquis_superior },
      { 11, 11, "inferior",
        aquis_inferior2 },
      { 11, 12, "superior",
        aquis_superior2 },
      { 20, 10, "", nula },
      { 32, 13, "", nula }
    };

    /* controle do arquivo de
    configuracao */

    void erro_cfg( void )

```

```

    {
        abrejan_mensagem();
        cputs( "Erro no arquivo de
        configuracao!!\n\r" );
        cputs( "Sugerimos apagar o
        arquivo " );
        cputs( ARQCONFIG );
        cputs( " antes de reiniciar."
    );
        qqtecla( 10, 3 );
        fechajan();

        exit( 0 );
    }

    void configura( void )
    {
        FILE *fcfg;

        puts("");          /* por que ??
        */

        if ( (fcfg = fopen( ARQCONFIG,
        "rb" )) == NULL )
        {
            abrejan_mensagem();
            cputs( "Arquivo de
            configuracao nao foi
            encontrado...\n\r" );
            cputs( "Adotando a
            configuracao padrao!" );
            qqtecla( 10, 3 );
            fechajan();

            cfg = cfgpadrao;
        } else
        { fread( &cfg, sizeof(cfg), 1,
        fcfg );
            if ( ferror( fcfg ) )
            { abrejan_mensagem();
              gotoxy( 1, 1 );
              perror( "Erro na leitura do
              arquivo de configuracao!\n\r" );
              qqtecla( 10, 3 );
              fechajan();
              exit( 0 );
            }
            cfg_inicial = cfg;
        }

        fclose(fcfg);
    }

    void gravacfg( void )
    {
        FILE *fcfg;
        int grava;

        abrejan_mensagem();

```

```

    grava = 1;
    if ( (fcfg = fopen(ARQCONFIG,
"rb")) != NULL )
    { fclose(fcfg);
      cputs("Arquivo de
configuracao ja existe!\n\r");
      cputs("Grava nova
configuracao? (S/N)");
      grava = confirma();
    }

    while( grava )
    { clrscr();
      cputs("Gravando arquivo de
configuracao...\n\r");
      if ( (fcfg = fopen(ARQCONFIG,
"wb")) == NULL )
      { cputs("Arquivo de
configuracao nao pode ser
aberto!\n\r");
        cputs("Tenta novamente?
(S/N)");
        grava = confirma();
        continue;
      }

      fwrite( &cfg, sizeof(cfg), 1,
fcfg);
      if ( ferror(fcfg) )
      { clrscr();
        perror("Erro na escrita do
arquivo de configuracao!\n\r");
        fclose( fcfg );
        cputs("Tenta gravar
novamente? (S/N)");
        grava = confirma();
        continue;
      }

      fclose( fcfg );
      grava = 0;
    }

    fechajan();
    return;
}

void titulo ( void )
{
    window( 1,1, 80,25 );
    clrscr();
    moldura( 1,1, 80,4, 0 );
    /* titulo */
    gotoxy ( 3,2 );
    cputs("Espectros de Luminesc^ncia
c/ controle de temperatura");
    gotoxy ( 3,3 ); cputs("@
1997 - A.C.Castro e F.S.Vicente"
);
}

```

```

void escolhe_portas( void )
{
    char c[10];

    abrejan( 15, 7, 40, 9,
    ATRIB_ATIVO, 1 );

    gotoxy ( 5, 1 ); cputs("PORTAS
SERIAIS");

    gotoxy ( 4, 3 );
    cputs("Monocromador - > ");
    param_status_com(
&cfg.porta_CVI, &cfg.status_CVI,
40, 9 );
    com_ini( cfg.porta_CVI,
cfg.status_CVI );
    numero_cvi( cfg.porta_CVI, c
);
    cputs( c );

    gotoxy ( 4, 5 ); cputs(
"Termometro - > " );
    param_status_com(
&cfg.porta_CYD, &cfg.status_CYD,
40, 11 );
    iniciaCYD();
    disparaCYD();
    double x;
    x=LeCYD();

    printf( "%6.2f K", x );

    qqtecla( 10, 7 );
    fechajan();
}

int m1_ini( int item )
{
    titulo();
    window( 1,5, 80,25 );

    EscAQB( cfg.canal_DAC, 0.0 );
    /* zera a porta de controle */

    tela_fundo();
    return item;
}

void tela_fundo( void )
{
    clrscr();
    gotoxy( 2, 2 ); cputs( "Placa
de aquisicao AQB " );
    mostra_opc( menu_AQB );
    tela_AQB();
}

```



```

    estado_cvi( cfg.porta_CVI,
&cvi );
    gotoxy( 2, 8 ); cputs(
"Monocromador DIGIKRON 480:" );
    gotoxy( 10, 9 );
    cprintf("Posiçao atual: %.2lf
nm", wavenm(cvi.posicao) );
    gotoxy( 10, 10);
    cprintf("Fendas:  entrada: %4d
    saída: %4d ",
cvi.fenda_e, cvi.fenda_s );
    gotoxy( 10, 11);
    cprintf("Rede: %ld (Ruling: %4d
r/mm  Blaze: %4d nm)",
cvi.rede_atual, cvi.ruling,
cvi.blaze );

    gotoxy( 2, 12 ); cputs(
"Aquisiçao:" );
    gotoxy( 10, 13 ); cprintf(
"Início: %.2lf nm   Fim: %.2lf
nm",
cfg.inicio, cfg.fim );
    gotoxy( 10, 14 ); cprintf(
"Distância entre pontos
consecutivos: %5.2lf nm",
cfg.deltal );
    gotoxy( 10, 15 ); cprintf(
"Tempo de espera: %d ms", cfg.tmi
);
    gotoxy( 10, 16 ); cprintf(
"Ordenadas do gráfico: %9.2lf a
%9.2lf",
cfg.grafi, cfg.graff );
    /* sempre faz temperatura*/
    {
        gotoxy( 23,17 );
        cprintf( "Temperatura:
%6.2lf a %6.2lf", cfg.grafi2,
cfg.graff2 );
    }

    mostra_opc( menu_1 );
}

int m1_portas( int item )
{
    escolhe_portas();
    return item;
}

int m1_AQB( int item )
{
    mostra_opc( menu_AQB );
    menu_opc( menu_AQB );
    tela_fundo();

```

```

    return item;
}

int m1_temperatura( int item )
{
    ctrl_temperatura();
    tela_fundo();

    return item;
}

int m1_monocromador ( int item )
{
    menu_opc( menu_cvi );
    tela_fundo();

    return item;
}

int m1_aquisicao ( int item )
{
    menu_opc( menu_aquis );
    tela_fundo();

    return item;
}

int m1_executa ( int item )
{
    int c;

    abrejan( 1,23, 80,3,
    ATRIB_MENSAGEM, 2 );
    gotoxy( 2,2 ); cputs("Confirma
execução com os parâmetros acima?
(S/N)");

    c = confirma();
    fechajan();

    if ( c )
    {
        exec_aquisicao();
        window( 1,1, 80,24 );
        m1_ini(1);
        refaz_tela /*
    }

    return item;
}

int m1_ffim ( int item )
{
    return item-item;
    encerra o programa */
}

int m1_fim ( int item )
{

```

```

clrscr();

EscAQB( 0, 0.0 ); /* zera a
duas saidas analogicas */
EscAQB( 1, 0.0 );

return item;
}

/* menu lock-in */

void tela_AQB()
{
    gotoxy( 19, 3 ); cprintf( ":
%2d", cfg.canal );
    gotoxy( 19, 4 ); cprintf( ":
%2d", cfg.canal2 );
    gotoxy( 19, 5 ); cprintf( ":
%2d", cfg.canal3 );
    gotoxy( 19, 6 ); cprintf( ":
%2d", cfg.canal4 );
}

int AQB_canal ( int item )
{
    int i;
    i = cfg.canal;
    if ( !accgeti(&i,21,3,2) &&
((i >= 0) && (i <= 16)) )
        cfg.canal = i;

    tela_AQB();
    return item;
}

int AQB_canal2 ( int item )
{
    int i;
    i = cfg.canal2;
    if ( !accgeti(&i,21,4,2) &&
((i >= 0) && (i <= 16)) )
        cfg.canal2 = i;

    tela_AQB();
    return item;
}

int AQB_canal3 ( int item )
{
    int i;
    i = cfg.canal3;
    if ( !accgeti(&i,21,5,2) &&
((i >= 0) && (i <= 16)) )
        cfg.canal3 = i;

    tela_AQB();
    return item;
}

int AQB_canal4 ( int item )

```

```

{
    int i;
    i = cfg.canal4;
    if ( !accgeti(&i,21,6,2) &&
((i >= 0) && (i <= 16)) )
        cfg.canal4 = i;

    tela_AQB();
    return item;
}

/* menu monocromador */

int cvi_ini ( int item )
{
    tela_cvi();
    return item;
}

void tela_cvi( void )
{
    mostra_opc( menu_cvi );
    gotoxy ( 19, 2 ); putchar(':');
    gotoxy ( 19, 3 ); putchar(':');
    gotoxy ( 19, 4 ); putchar(':');
    gotoxy ( 19, 5 ); putchar(':');

    estado_cvi( cfg.porta_CVI,
&cvi );

    gotoxy ( 21, 2 ); cprintf(
"%7.2lf nm", wavenm(cvi.posicao)
); /* posicao atual */
    gotoxy ( 21, 3 ); cprintf(
"%4d æm", cvi.fenda_e ); /*
fenda entrada */
    gotoxy ( 21, 4 ); cprintf(
"%4d æm", cvi.fenda_s ); /*
fenda saida */
    gotoxy ( 21, 5 ); cprintf(
"%1d (%4d ranh/mm blaze: %4d
nm)",

cvi.rede_atual, cvi.ruling,
cvi.blaze );/*rede*/
}

int cvi_posicao ( int item )
{
    double v;

    v = wavenm(cvi.posicao);
    if ( !accgetf(&v,21,2,7,2) &&
((v >= L_MIN) && (v <= L_MAX)) )
    {
        abrejan_mensagem();
        gotoxy( 10, 3 ); cputs("
Aguarde... " );
        gotowave( cfg.porta_CVI,
wave100( v ) );
        fechajan();
    }
}

```

```

    tela_cvi();
    return item;
}

int cvi_fendae( int item )
{
    int v;

    v = cvi.fenda_e;
    if ( !accgeti(&v,21,3,5) &&
        ((v >= F_MIN) && (v <= F_MAX)) )
    {
        abrejan_mensagem();
        gotoxy( 10, 3 ); cputs("
Aguarde... " );
        fendas( cfg.porta_CVI, v );
        /* muda as duas fendas !! */
        fechajan();
    }

    tela_cvi();
    return item;
}

int cvi_fendas( int item )
{
    int v;
    v = cvi.fenda_s;
    if ( !accgeti(&v,21,4,5) &&
        ((v >= F_MIN) && (v <= F_MAX)) )
    {
        abrejan_mensagem();
        gotoxy( 10, 3 ); cputs("
Aguarde... " );
        fenda_s( cfg.porta_CVI, v
    ); /* muda apenas a fenda
de saida */
        fechajan();
    }

    tela_cvi();
    return item;
}

int cvi_rede( int item )
{
    int v;
    v = cvi.rede_atual;
    if ( !accgeti(&v,21,5,2) &&
        ((v >= R_MIN) && (v <= R_MAX)) )
    {
        abrejan_mensagem();
        gotoxy( 10, 3 ); cputs("
Aguarde... " );
        fechajan();
    }
    tela_cvi();
    return item;
}

/* menu aquisicao */

```

```

int aquis_ini ( int item )
{
    tela_aquis();
    return item;
}

void tela_aquis( void )
{
    mostra_opc( menu_aquis );

    gotoxy( 10, 2 ); putch(':');
    gotoxy( 7, 3 ); putch(':');
    gotoxy( 13, 4 ); putch(':');
    gotoxy( 10, 5 ); putch(':');
    gotoxy( 2, 7 );
    cputs("Gr fico leitura 1:");
    gotoxy( 19, 8 ); putch(':');
    gotoxy( 19, 9 ); putch(':');
    gotoxy( 2, 10 );
    cputs("Gr fico leitura 2:");
    gotoxy( 20, 11); putch(':');
    gotoxy( 20, 12); putch(':');

    gotoxy( 21, 2 ); cprintf(
"%6.1f nm", cfg.inicio );
    gotoxy( 21, 3 ); cprintf(
"%6.1f nm", cfg.fim );
    gotoxy( 22, 4 ); cprintf(
"%5.2f nm", cfg.deltal );
    gotoxy( 23, 5 ); cprintf( "%4d
ms", cfg.tmi );

    gotoxy( 21, 8 ); cprintf(
"%9.2f", cfg.grafi );
    gotoxy( 21, 9 ); cprintf(
"%9.2f", cfg.graff );
    gotoxy( 21, 11); cprintf(
"%9.2f", cfg.grafi2 );
    gotoxy( 21, 12); cprintf(
"%9.2f", cfg.graff2 );
}

int aquis_inicio ( int item )
{
    double v;

    v = cfg.inicio;
    if ( !accgetf(&v,21,2,6,1) &&
        ((v >= L_MIN) && (v <= L_MAX)) )
        cfg.inicio = v;

    tela_aquis();
    return item;
}

int aquis_final ( int item )
{
    double v;

    v = cfg.fim;

```

```

        if ( !accgetf(&v,21,3,6,1) &&
        ((v >= L_MIN) && (v <= L_MAX)) )
            cfg.fim = v;

        tela_aquis();
        return item;
    }

    int aquis_intervalo ( int item )
    {
        double v;

        v = cfg.deltal;
        if ( !accgetf(&v,22,4,5,2) &&
        ((v > 0.0) && (v < 100.0)) )
            cfg.deltal = v;

        tela_aquis();
        return item;
    }

    int aquis_espera ( int item )
    {
        int v;

        v = cfg.tmi;
        if ( !accgeti(&v,23,5,4) && (v
        > 0) )
            cfg.tmi = v;

        tela_aquis();
        return item;
    }

    int aquis_inferior ( int item )
    {
        char s[12];

        sprintf (s, "%9.2G", cfg.grafi
        );
        if ( !accgets( 21,8, 9, s ) )
            cfg.grafi = atof( s );

        tela_aquis();
        return item;
    }

    int aquis_superior ( int item )
    {
        char s[12];

        sprintf (s, "%9.2G", cfg.graff
        );
        if ( !accgets( 21,9, 9, s ) )
            cfg.graff = atof( s );

        tela_aquis();
        return item;
    }

    int aquis_inferior2 ( int item )
    {
        char s[12];

        sprintf (s, "%9.2G", cfg.grafi
        );
        if ( !accgets( 21,11, 9, s ) )
            cfg.grafi2 = atof( s );

        tela_aquis();
        return item;
    }

    int aquis_superior2 ( int item )
    {
        char s[12];

        sprintf (s, "%9.2G", cfg.graff
        );
        if ( !accgets( 21, 12, 9, s ) )
            cfg.graff2 = atof( s );

        tela_aquis();
        return item;
    }

```

```

/* AELP3CFG.H */
/* header para aelp3cfg.cpp */

#include "aelp3com.h"

#define ARQCONFIG "AELPLUS3.CFG"
/*comprimento de onda*/
#define L_MIN      0
#define L_MAX      9999
/*fendas*/
#define F_MIN      10
#define F_MAX      20000
/*redes*/
#define R_MIN      1
#define R_MAX      3

struct CONFIGURACAO {
    /* aquisicao */
    double inicio, fim;
    double delta; /*
intervalo entre pontos
consecutivos */
    int tmi; /*
tempo de espera entre o pulso
para o motor de passos e o inicio
das medidas (ms) */
    double grafi, graff; /*
amplitude do grafico */
    double grafi2, graff2;

    /* Placa AQB: ADC */
    unsigned canal;
    /* val_canal[cfg.canal] */
    unsigned canal2;
    /* val_canal[cfg.canal] */
    unsigned canal3;
    unsigned canal4;

    /* monocromador */
    unsigned porta_CVI; /*
0, 1, 2 ou 3 (COM1..4) */
    unsigned status_CVI; /*
configuracao da porta serial */

    /* controlador de temperatura
*/
    /* termometro */
    unsigned porta_CYD; /*
COM? */
    unsigned status_CYD; /*
configuracao */

    /* placa AQB: DAC */
    unsigned canal_DAC; /*
canal para controle da
temperatura */

    /* variaveis */
    double cte_p; /*
em volts/grau */

```

```

    double cte_i; /*
em volts/grau/segundo */
    double K_obj; /*
set point */

};

/* prototipos */

/* arquivo de configuracao */
void configura( void );
void gravacfg( void );
void titulo( void );
void escolha_portas( void );

```