

Estudo Espectroscópico de Gases Nobres Medianamente Ionizados

por

Cesar José Bonjuani Pagan

Orientador: Dr. Antonio Gomes Trigueiros

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Doutor em Ciências
Campinas, 15 de março de 1991.

Este exemplar corresponde à
redação final da Tese do
aluno Cesar J. B. Pagan e
aprovada pela comissão julgadora.
Campinas, 16 de março de 1991

4

Banca Examinadora

- Dr. Antonio Gomes Trigueiros - Orientador
- Dr. Munemasa Machida - UNICAMP
- Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho - UNICAMP
- Dr. Aldo Felix Craievich - LNLS
- Dr. Mauro Sérgio Dorsa Cattani - USP
- Dr. José Antonio Roversi - UNICAMP
- Dr. Luiz Eugênio Machado - UFSCar

à Fati,
ao Rafa e ao Gu,
Com carinho.

Agradecimentos

Muitas pessoas participaram de diversas formas, colaborando para que meu trabalho representado nesta tese, pudesse ser concluído. Para algumas destas pessoas estas poucas palavras não serão suficientes para demonstrar minha gratidão. Mesmo assim gostaria de expressar meus agradecimentos:

- *Ao Trigueiros, que com sua amizade, seu conhecimento e sua experiência me orientou durante esses anos do projeto.*
- *Ao Jorge que foi meu orientador durante a vigência da bolsa na Argentina por seu firme ensinamento nas técnicas de laboratório e na interpretação dos dados, ao Fausto companheiro durante os experimentos, a Monica que colaborou nos cálculos relativísticos, ao Mario Gallardo pelos ensinamentos em espectroscopia, ao Prof. Mario Garavaglia e a todo o pessoal do Centro de Investigaciones Opticas - CIOp (La Plata) pela amizade e pela feliz estadia que tive durante o ano de 1990 na Argentina em companhia de todos. ¡ Muchas Gracias!*
- *Ao Machida pela sua orientação na construção do TP-III, e pessoal do Grupo de Plasma em especial ao prof. Paulo Sakanaka, ao prof. Busnardo, ao Clemente, ao Honda, a Emilia, a Cristina, a Valquiria, a Cora, ao Douglas e ao Paulinho.*
- *Ao companheiros de pós graduação, em especial ao Maurício que me ajudou nos momentos mais difíceis, ao Alfredo, ao Neto, a Niusa, ao Omar, a Mirian, ao Zé, ao Paulo Sérgio pela ajuda nos projetos de eletrônica e a tantos outros que estiveram presentes.*
- *A todo o pessoal da Oficina Mecânica pela ajuda e pelo ensinamento*

no trabalho com as máquinas.

- *Ao pessoal das secretarias, do DEQ e da pós-graduação pela ajuda, em especial a Marinês pela atenção em assuntos importantes.*
- *ao CNPq, a FAPESP, a CAPES e a FINEP pela ajuda financeira nesse projeto.*
- *Aos meus pais pelo apoio e pelo incentivo.*
- *à Fati, que esteve sempre junto comigo e participou de cada momento dessa caminhada, compartilhando das vitórias e das dificuldades, com seu amor e sua presença. Ao Rafael e ao Gustavo pela alegria de te-los como filhos.*

A Todos, Muito Obrigado!

Resumo

O tema central desta tese é a espectroscopia atômica de emissão, realizada com o objetivo, em primeira instância, de classificar linhas e níveis energéticos desconhecidos de átomos mediana e altamente ionizados. Neste sentido as análises espectrais do Kr V, Kr VI, Xe IV e Ar V são apresentadas e uma quantidade de linhas e níveis são dados ao conhecimento pela primeira vez. Nesta tese descrevemos também a construção do θ -pinch TP-III, construído pelo autor desta tese especialmente para servir de fonte de luz espectral. O TP-III, junto com o espectrógrafo do Ultravioleta- Vácuo também descrito aqui, formam o primeiro experimento de espectroscopia atômica de emissão de nosso país. No apêndice da tese cerca de 850 linhas são classificadas a partir do espectro obtido. Descrevemos o tubo de descarga capilar, instalado no Centro de Investigaciones Ópticas - CIOp (La Plata) o qual também foi usado pelo autor para obtenção dos espectros. A tese contém uma introdução teórica onde mostra os principais conceitos de estrutura e transições atômicas (capítulo 2) e de análise espectral (capítulo 4).

Abstract

The main purpose of this Thesis is the study of the atomic emission spectroscopy, which was performed in order to classify the lines and assign the unknown energy levels of an atom in intermediate and high ionized stage. According this purpose we present the spectral analisys of Kr V, Kr VI, Xe IV and Ar V, whose results showed a number of new lines and energy levels previously unknown. In this Thesis is also presented a theta-pinch (TP-III) that was built by the author with the specific purpose to be used as a spectroscopic light source in the VUV region.

The TP-III and the VUV normal incidence spectrograph constitute the first experimental set up running in Brazil for atomic emission spectroscopy. In the appendix we present about 850 lines that was classified from the obtained spectrum. We also describe the capillar discharge tube of Centro de Investigaciones Opticas (La Plata) that also was used by the author, to getting the presented spectra.

This Thesis is constituted by a brief theoretical introduction to the physical concepts used to explain the atomic structure and transitions (chapter 2) and by detailed spectral analisys (chapter 4).

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução	1
2 Estrutura Atômica e Espectro	5
2.1 Estrutura Atômica	6
2.1.1 A Aproximação Hartree-Fock	6
2.1.2 Acoplamento de Momento Angular	11

2.1.3	Pureza dos Autovetores	13
2.1.4	Efeitos de Correlação. Interação de Configuração.	14
2.2	Transições Radiativas	18
2.2.1	Dipolo Elétrico	19
2.2.2	Radiação de Multipolo	20
3	Obtenção dos Espectros	25
3.1	O Θ -Pinch TP-III	26
3.1.1	Detalhes da Máquina.	28
3.1.2	Diagnósticos Preliminares do Θ -Pinch	37
3.1.3	O Espectrógrafo a Vácuo do TP-III	42
3.1.4	Pré Vácuo de Limpeza	48
3.1.5	Procedimentos Experimentais	50
3.2	Tubo de Descarga Capilar	53

3.2.1	Detalhes da Montagem Experimental	53
3.2.2	Procedimentos Experimentais	57
3.3	Medidas de Classificação Iônica	61
3.3.1	Classificação Iônica.	63
4	Análise Espectral	66
4.1	Técnicas de Análise Espectral	68
4.2	Comportamentos Sistemáticos em Estrutura Atômica.	73
4.3	Cálculos Computacionais.	79
4.3.1	Cálculos Iniciais.	79
4.3.2	Cálculo de Ajuste de Parâmetros.	84
5	Resultados	86
5.1	Trabalhos Publicados.	87

5.1.1	Kr VI	87
5.1.2	Kr V (I)	89
5.1.3	Kr V (II)	91
5.1.4	Xe IV.	95
5.2	Ar V.	100
5.2.1	Ar V (I).	100
5.2.2	Perspectivas Futuras e Resultados Preliminares.	107
	Conclusões	114
	Apêndice	124

Capítulo 1

Introdução

A espectroscopia atômica é um dos ramos mais antigos da física moderna. Muito trabalho foi feito desde o século passado, quando métodos semi-empíricos [Kuhn 1969] já eram usados para estudar a sistemática das linhas espectrais (desenvolvidos principalmente por Rydberg), antes mesmo do surgimento da teoria quântica.

No começo deste século Bohr introduziu a teoria quântica de Planck na interpretação do átomo de hidrogênio. O valor teórico da constante de Rydberg determinado por Bohr estava em consonância com o valor experimental já conhecido, e os resultados de seu trabalho foram de importância fundamental na interpretação das raias espectrais do hidrogênio. A teoria quântica foi desenvolvida em mecânica quântica, graças à interpretação da dualidade onda-partícula de De Broglie e ao conhecimento da equação de Schrödinger, estabeleceram o meio adequado de estudar a estrutura atômica. Uma das aproximações à solução da equação de Schrödinger para um átomo de muitos elétrons, as equações de Hartree-Fock [F Fischer 1977], bem como a álgebra de Racah para o

acoplamento de momento angular [Racah I-IV], constituem ferramentas essenciais na interpretação dos espectros.

Os métodos experimentais de obtenção dos espectros foram evoluindo ao longo do tempo. Principalmente a partir da década de 60, novas fontes de radiação contribuíram para a obtenção de espectros de átomos mediana e altamente ionizados. Essas fontes são principalmente os aceleradores do tipo Van der Graaf, máquinas de plasma utilizadas na pesquisa de fusão, como θ -pinchs, tokamaks, z-pinchs e os lasers de alta potência e pulso curto. Da mesma forma as técnicas de análise espectral também tiveram sua evolução, principalmente a partir da utilização dos computadores em meados da década de 60, tornando mais rápida e precisa a interpretação teórica dos espectros.

Apesar da quantidade de informação atualmente disponível, até o ano de 1979 apenas 1002 dos 5460 espectros possíveis para os 104 elementos haviam sido estudados [Cowan 1981] (incluindo todos estágios de ionização). Um estudo mais recente [Martin 1986] mostra que a informação é muito pouca para os espectros dos átomos mediana e altamente ionizados, como pode ser visto na tabela (1.1).

A espectroscopia atômica é uma importante ferramenta de trabalho para diversas áreas do conhecimento. Em física básica, a espectroscopia é importante no teste das teorias de estrutura atômica e do espectro. Na astrofísica o estudo dos objetos como o Sol¹, as estrelas e o espaço interestelar, beneficiam-se do conhecimento de dados espectroscópicos [Martinson 1978]. Outra importante contribuição está no estudo dos vários processos observados em plasmas de laboratório, na determinação das impurezas

¹Ver por exemplo os trabalhos de Edlén [1942, 1945] e Bowen e Edlén [1939] sobre a coroa solar.

presentes, bem como em diagnósticos de temperatura, densidade de elétrons etc...² Na física de lasers, a espectroscopia auxilia na compreensão dos processos envolvidos na inversão de população dos lasers atômicos e iônicos.³

Em nossa tese pudemos classificar níveis energéticos e transições radiativas de átomos medianamente ionizados do Argônio, Cripônio e do Xenônio a partir da análise da radiação emitida de θ -pinchs e de um tubo de descarga capilar. Os θ -pinchs utilizados estão instalados no Instituto de Tecnologia de Lund e outro no Instituto de Física da UNICAMP. Este último foi construído por nós com a finalidade específica de produzir espectros atômicos. O tubo de descarga capilar, instalado no Centro de Investigações Ópticas, CIOp, em La Plata também foi utilizado na obtenção dos espectros.

A tese está dividida em cinco capítulos mais um apêndice. No capítulo 2, estão descritos os conceitos teóricos importantes na descrição dos níveis atômicos, partindo da solução do hamiltoniano não relativístico via aproximação Hartree-Fock, introduzindo a energia de interação spin-órbita e os efeitos de correlação através da aproximação multiconfiguracional, além de discutir os diferentes tipos de acoplamento de momento angular. Apresentamos também nesse capítulo uma discussão sobre as transições de dipolo elétrico, as transições de intercombinação e transições proibidas por regra de seleção de dipolo elétrico (E2 e M1).

²Ver por exemplo [Martinson 1983, 1980], [Cowan 1977], [Edlén 1981, 1976], [Hutchinson 1990], [Denne e Hinnov 1987] e [Elton et al. 1990] entre outros.

³Por exemplo, no laser de Xe, que é um laser pulsado, não se conhece a classificação dos níveis que causam a transição laser. Para que se construa um laser de emissão contínua torna-se necessário o conhecimento desses níveis energéticos, o que é feito a partir da espectroscopia, para que se possa estudar uma maneira de popular o nível superior laser, por exemplo pela inclusão de determinada mistura gasosa no meio ativo.

No capítulo 3 as técnicas experimentais empregadas na obtenção dos espectros estão descritas. Apresentamos então o θ -pinch TP-III, sua construção, testes e diagnósticos preliminares, terminando pela descrição do experimento que gerou uma quantidade de cerca de 850 linhas no estudo do espectro do Argônio, obtidas a partir da radiação emitida por este θ -pinch e registrada pelo espectrógrafo do ultravioleta-vácuo, instalado por nós nesse sistema⁴. Descrevemos também nesse capítulo o experimento realizado em La Plata. As técnicas experimentais utilizadas na obtenção dos espectros e na classificação do grau de ionização a que pertencem as linhas observadas, também estão descritas neste capítulo. A construção do TP-III é uma das consequências mais importantes deste trabalho de tese, pois sua entrada em operação em maio de 1990, representa o primeiro laboratório de espectroscopia atômica de emissão de nosso país.

No capítulo 4 descrevemos as técnicas de análise espectral empregadas, discutindo os métodos semi-empíricos, as sequências isoeletrônicas e os métodos computacionais que fornecem uma ferramenta teórica de previsão e de interpretação dos espectros. Neste capítulo estão descritos os programas de computador utilizados em análise espectral, cuja implementação no VAX do Centro de Computação da UNICAMP foi feita pelo autor desta tese.

Como consequência deste trabalho de tese surgiram cinco artigos, quatro dos quais já publicados (um aceito para publicação) e outro submetido a publicação, analisando os espectros do Ar, Kr e Xe. Estes trabalhos encontram-se comentados no capítulo 5 desta tese.

⁴O apêndice A contém a tabela onde estão relacionadas as linhas observadas e sua classificação.

Conhecimento dos Espectros (1986)

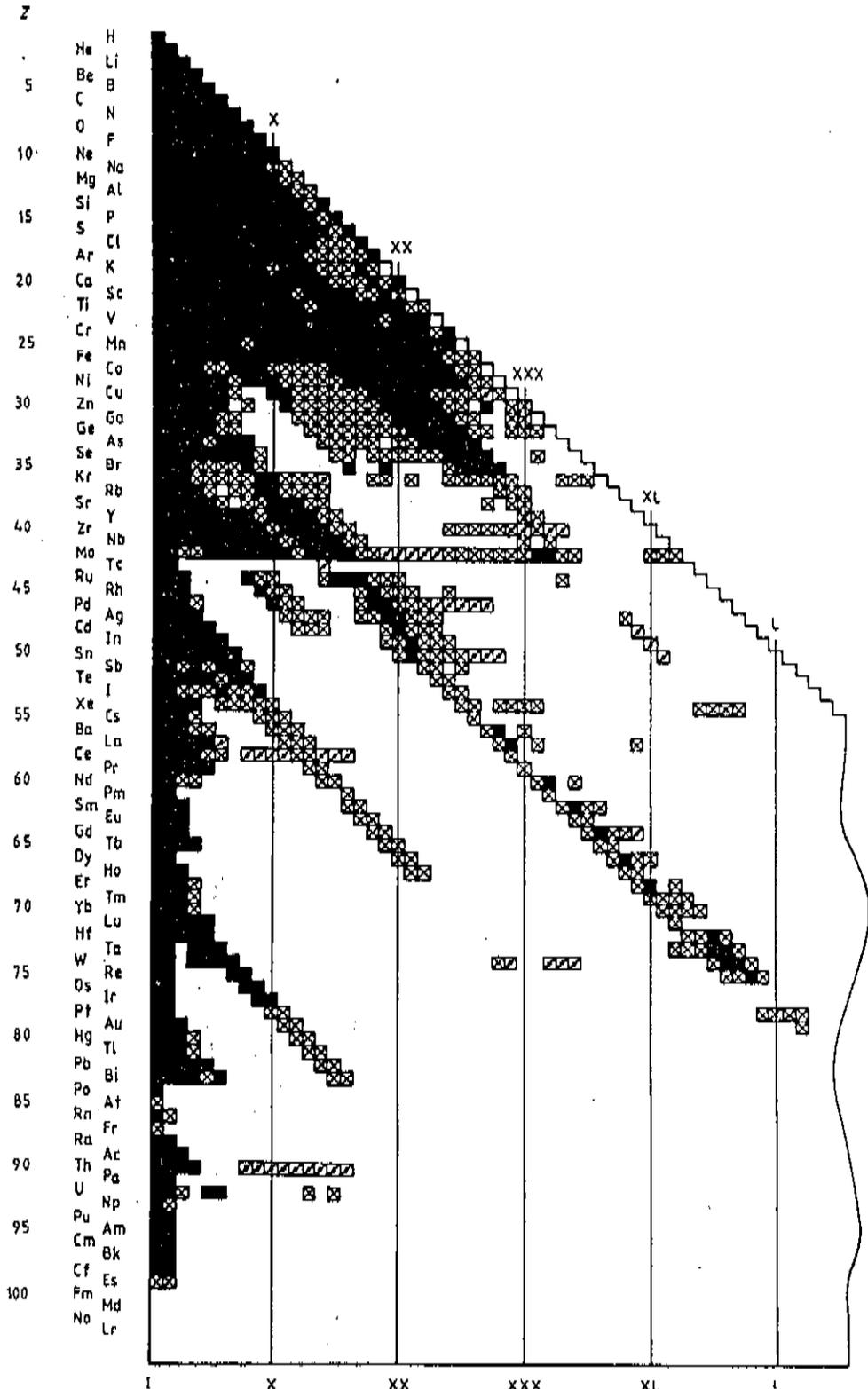


Figura .1: Grau de Conhecimento do Espectro Atômico. ■ Conhecimento bastante completo, ⊠ Conhecimento fragmentado, ▨ Apenas algumas transições identificadas, sem níveis. □ Nenhum conhecimento de transições ou níveis.

Capítulo 2

Estrutura Atômica e Espectro

Os níveis energéticos e o espectro atômico são os objetos de discussão deste capítulo, que serve como uma introdução teórica para uma análise espectral.

Numa primeira parte, buscaremos uma descrição adequada dos níveis energéticos. Analisaremos os vários aspectos do Hamiltoniano, começando por uma solução segundo o método Hartree-Fock [F. Fischer 1977], onde consideramos apenas a interação eletrostática e a função de onda dos elétrons é construída a partir de orbitais de partícula única. Nesse modelo, o esquema LS é utilizado para acoplamento de momento angular. Em seguida introduzimos o potencial spin-órbita, fazendo com que L e S não sejam mais grandezas conservativas. Como consequência apresentaremos o esquema de acoplamento jj , e o conceito de pureza dos níveis. O próximo passo para melhorar a descrição do sistema será introduzir o efeito de correlação eletrônica, através da aproximação multiconfiguracional, onde as funções de onda construídas a partir dos orbitais de partícula única passam a ser funções de base na qual expandimos a solução do Hamiltoniano, num

esquema de acoplamento de momento angular que for mais conveniente.

Numa segunda parte, é apresentada a teoria do espectro atômico: As transições de dipolo elétrico, taxas de transição, regras de seleção e intensidades relativas das transições. Também serão mostradas as transições de dipolo magnético M1 e quadrupolo elétrico, E2.

Como a matéria exposta neste capítulo se encontra amplamente discutida na literatura, não nos aprofundaremos nos temas além do necessário, fazendo referência aos textos onde se pode encontrar uma descrição mais detalhada sobre cada tópico. Optamos por uma descrição da estrutura atômica na qual vamos introduzindo gradualmente os termos de energia e as correções na função de onda, sem entrar em detalhes de cálculo.

2.1 Estrutura Atômica

2.1.1 A Aproximação Hartree-Fock

Para encontrar os níveis de energia de um átomo de N elétrons, temos que resolver a equação de Schrödinger

$$H\Psi^k = E^k\Psi^k \quad (2.1)$$

para o Hamiltoniano ¹:

$$H = H_{\text{cinética}} + H_{\text{eletron-núcleo}} + H_{\text{eletron-eletron}} + H_{\text{spin-órbita}}$$

¹Não estamos considerando as interações spin-spin ($s_i \cdot s_j$), órbita-órbita ($l_i \cdot l_j$), spin-outra-órbita ($l_i \cdot s_j$), ou ainda termos relativísticos de correção da massa, termo de Darwin, etc...

$$= - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) \xi_i \quad (2.2)$$

onde ∇_i^2 é o operador Laplaciano (energia cinética), $r_i \equiv |\mathbf{r}_i|$, $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, Z o é o número de protons e onde $\xi_i = -\alpha^2/2r(dV^i/dr)$ é a parte radial do potencial spin-órbita, α é a constante de estrutura fina, $V^i(r)$ o potencial eletrostático para o i -ésimo elétron e onde as distâncias são medidas em unidades de Bohr e as energias em Rydbergs. Entretanto para $N>1$, não é possível obter a solução exata de (2.1) sendo necessário algum tipo de aproximação.

Como ponto de partida na solução de (2.1) buscaremos a solução da Hamiltoniana não relativística:

$$\begin{aligned} H_0 = H - H_{\text{spin-órbita}} &= H_{\text{cinética}} + H_{\text{elétron-núcleo}} + H_{\text{elétron-elétron}} \\ &= - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

através do método Hartree-Fock (HF) que é baseado no princípio variacional e na aproximação de campo central [F. Fischer, pag. 6]. Segundo a aproximação de campo central, cada elétron interage com o campo médio dos demais elétrons e do núcleo, movendo-se independentemente dos outros. A função de onda do sistema é construída a partir das funções de onda de partícula única (spin-orbitais) da forma²:

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{r_i} P_{n,l_i}(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\Omega_i) \chi_{1/2}^{m_i}(\sigma_i) \quad (2.4)$$

onde para cada spin-orbital l^2, s^2, l_z, s_z são constantes de movimento.

Com o objetivo de encontrar as equações HF devemos satisfazer as seguintes condições:

²A convenção de fase adotada nesta tese para Y_l^m coincide com a de [Condon e Shortley, 1935] e [Edmonds 1974] e com os trabalhos originais de Racah [Racah I, II, III e IV]

- $\int_0^\infty P_{n_i l} P_{n_j l} = \delta_{ij}$.
- Ψ deve ser anti-simétrica em relação à troca de coordenadas.
- Ψ deve ser autofunção dos operadores de momento angular $\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z, \mathbf{S}^2$ e \mathbf{S}_z .

Para se obter Ψ anti-simétrica e simultaneamente auto-função de $\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z, \mathbf{S}^2$ e \mathbf{S}_z , usamos a algebra de Racah [II, III, IV] da teoria do momento angular.

Uma grandeza bastante útil é a energia média de uma configuração [Slater 1960] a qual indicamos por E_{av} e é definida como a média ponderada da energia dos termos:

$$E_{av}(\gamma) = \frac{\sum G(\gamma^S L) \langle \gamma^S L | H | \gamma^S L \rangle}{\sum G(\gamma^S L)} \quad (2.5)$$

onde $G(\gamma^S L)$ é a degenerescência do termo e as somatórias são sobre todos os valores permitidos de $(\gamma^S L)$ onde γ representa a configuração e os demais números quânticos necessários à identificação do termo. Essa quantidade depende apenas da configuração e quando todas as funções são normalizadas pode ser escrita em termos de integrais de Slater [F. Fischer 1977, pag. 18]:

$$E_{av} = \sum_{i=1}^m q_i \left[I(n_i l_i + \left(\frac{q_i - 1}{2} \right) \sum_{k=0}^{2l_i} f_k(l_i l_i) F^k(n_i l_i, n_i l_i) \right] + \sum_{i=2}^m \left\{ \sum_{j=1}^{i-1} q_i q_j \left[F^0(n_i l_i, n_j l_j) + \sum_{k=|l_i - l_j|, 2}^{l_i + l_j} g_k(l_i l_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \right\} \quad (2.6)$$

para a configuração $(n_1 l_1)^{q_1}, (n_2 l_2)^{q_2}, \dots, (n_m l_m)^{q_m}$. Nesta equação $I(nl) = I(nl, nl)$ é:

$$I(nl, n'l') = - \int_0^\infty P_{nl}(\tau) L P_{n'l'}(\tau) d\tau \quad (2.7)$$

e L é definido como o Hamiltoniano hidrogênico:

$$L = \frac{d^2}{d\tau^2} + \frac{2Z}{\tau} - \frac{l(l+1)}{\tau^2} \quad (2.8)$$

As integrais de Slater são definidas como [Slater I 1960, p.310,311]:

$$\begin{aligned}
 R^k(\alpha\beta, \alpha'\beta') &= \int_0^\infty \int_0^\infty P_\alpha(r)P_\beta(r') \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{\alpha'}(r)P_{\beta'}(r') \\
 F^k(\alpha\beta) &\equiv R^k(\alpha\beta\alpha\beta) \\
 G^k(\alpha\beta) &\equiv R^k(\alpha\beta\beta\alpha)
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

onde $\alpha, \beta = nl$; $r_{<}$ é o mínimo entre r e r' e $r_{>}$ o máximo.

O coeficiente f_k vale [Cowan 1981, página 165]:

$$\begin{aligned}
 f_k(l_i l_i) &= \begin{cases} 1 & \text{se } k = 0 \\ -\frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 & k \neq 0, k \text{ par} \end{cases} \\
 g_k(l_i l_j) &= -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Na equação (2.6) acima $I(nl)$ representa a energia cinética mais a energia de interação eletrostática como núcleo, para um eletrón numa subcamada nl . O segundo termo dá conta das interações eletrostáticas entre eletróns pertencentes à mesma subcamada nl , onde para cada par de eletróns a energia correspondente é:

$$\sum_k f_k(l_i l_i) F^k(n_i l_i, n_i l_i) \tag{2.11}$$

Multiplicamos por $q_i(q_i - 1)/2$ pares pertencentes a uma mesma subcamada e depois para todas as subcamadas presentes na configuração. Note que, como $F^k(ii) = G^k(ii)$, este termo conterà as interações diretas e de troca dentro da *mesma* subcamada. Os últimos dois termos da equação (2.6) representam a interação eletrostática entre eletróns pertencentes a subcamadas diferentes, sendo que para cada par de eletróns $F^0(ij)$ representa a interação direta e $G^k(ij)$, a interação de troca. Neste termo multiplicamos por $q_i q_j$ pares, e somamos para todas as combinações de subcamadas sem repetição

$$\sum_{i=2}^m \sum_{j=1}^{i-1}$$

A energia dos termos é comumente escrita a partir da energia média:

$$\bar{E}(\gamma^S L) = E_{av}(\gamma) + \Delta(^S L) \quad (2.12)$$

o desvio $\Delta(^S L)$ em termos de F^k e G^k pode ser encontrado em tabelas contidas em várias referências ³.

Para obter as equações HF, aplicamos o princípio variacional à expressão (2.12) considerando a variação de $E(\gamma^S L)$ seja estacionária com respeito a variações em $P_{nl}(\tau)$ e impondo as condições de contorno através de multiplicadores de lagrange quando for o caso. O resultado é um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas e que devem ser resolvidas por técnicas de cálculo numérico ⁴.

Entretanto o sucesso do método HF na determinação dos níveis atômicos depende da intensidade das interações desprezadas em H_0 e da validade da hipótese inicial de se usar orbitais de partícula única na construção de Ψ .

Na prática efeitos relativísticos na energia total e nas funções de onda começam a ficar apreciáveis a partir de Z tão pequeno quanto 10 ou 30 respectivamente [Cowan 1981]. Além disso os N elétrons de um átomo interagem entre si por causa de sua repulsão eletrostática e a resultante correlação na posição dos vários elétrons deve ser refletida por nossas funções de onda se desejamos obter resultados mais precisos.

³A tabela no apêndice 21, vol. II de [Slater 1960] inclui os coeficientes de F^k e G^k para as configurações p^n , d^n , $p^n l$, $l^n s$, $l^n l' s$ e $d^n p$. Em [F. Fischer 1977] encontramos à pag. 21 uma tabela contendo os f^n .

⁴As equações HF podem ser encontradas por exemplo no cap. 2 de [F. Fischer 1977].

2.1.2 Acoplamento de Momento Angular

Um átomo isolado no espaço livre de campos deve conservar sua energia total e seu momento angular total⁵ \mathbf{J} :

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{l}_i + \sum_i \mathbf{s}_i \quad (2.13)$$

Sua função de onda deve portanto ser autofunção de \mathbf{J}^2 e \mathbf{J}_z . Entretanto existem várias maneiras de se construir \mathbf{J} partindo dos \mathbf{l}_i e \mathbf{s}_i individuais. A estas maneiras diferentes chamamos *esquemas de acoplamento de momento angular*.

A teoria necessária para abordar esse problema trata de como obter as autofunções de \mathbf{J}^2 e \mathbf{J}_z , mantendo as propriedades de ortonormalização e antisimetria da função de onda. Nesta tese não nos aprofundaremos em detalhes desta teoria, que pode ser encontrada em várias referências⁶.

A. Acoplamento LS

O papel do spin no cálculo da energia na equação (2.2) aparece somente na força de troca presente entre pares de elétrons cujo valor da projeção de spin m_s possui o mesmo sinal. Esta força que diminui a energia de repulsão eletrostática entre os elétrons e que significa um termo de correlação espacial para elétrons de spin paralelo⁷, surge como consequência do uso de funções de onda anti-simétricas.

Entretanto não existe termo dependente de spin em H_0 da equação 2.3, ou melhor,

⁵ Nesta tese vetores são indicados em negrito: $\mathbf{X} \equiv \mathbf{X}$.

⁶ Ver por exemplo [Cowan 1981, Sobel'man 1979, Edmonds 1974].

⁷ Ver [Slater II 1960] página 31

o operador H_0 não atua sobre o spin dos eletrons, de onde concluímos que o spin total dos eletrons \mathbf{S}

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad (2.14)$$

deve ser uma constante de movimento. Portanto se \mathbf{J} e \mathbf{S} são constantes, então $\mathbf{L} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$ também será. Neste caso, a função de onda será autofunção de $H, L^2, L_z, S^2, S_z, J^2$ e J_z , com autovalores ⁸ $E, L(L+1)\hbar^2, M_L\hbar, S(S+1)\hbar^2, M_S\hbar, J(J+1)\hbar^2$ e $M\hbar$.

Este esquema de acoplamento, onde acoplamos primeiro os \mathbf{s}_i para obter \mathbf{S} , os \mathbf{l}_i entre si para obter \mathbf{L} , e finalmente \mathbf{L} com \mathbf{S} para obter \mathbf{J} é chamado acoplamento⁹ LS. Este esquema de acoplamento será usado sempre que o Hamiltoniano (2.3) for uma boa aproximação ao sistema.

B. Acoplamento jj

Analisando o termo $H_{\text{spin-órbita}}$ em (2.2) encontramos que:

$$\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i = j_i^2 - l_i^2 - s_i^2 \quad (2.15)$$

onde $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$, de onde concluímos que para o termo spin-órbita os \mathbf{j}_i são bons números quânticos. Um esquema alternativo de acoplamento de momento angular acoplará todos os $\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i$:

$$\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i = \mathbf{j}_i, \quad (2.16)$$

e posteriormente

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J}_2,$$

⁸Omitiremos \hbar daqui por diante para utilizar o momento angular em unidades de \hbar .

⁹Também conhecido como acoplamento Russel-Saunders [Russel e Saunders 1925].

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2 + \mathbf{j}_3 &= \mathbf{J}_3, \\ &\vdots \\ \mathbf{J}_{N-1} + \mathbf{j}_N &= \mathbf{J} \end{aligned}$$

Esse esquema de acoplamento angular é chamado *acoplamento jj* e privilegia o termo spin-órbita, o qual será diagonal nesta representação.

Neste caso, os números quânticos que descrevem cada orbital são n_i, l_i, j_i e m_{j_i} . Assim, as configurações que no esquema LS são escritas como $\prod_i (n_i l_i)^{q_i}$, passam agora à ser denotadas por $\prod_i (n_i l_i j_i)^{q_i}$, sujeitas às limitações do princípio de exclusão de Pauli. Um método para calcular elementos de matriz de H_{r-o} em termos das integrais $\zeta_{n_i l_i}$

$$\zeta_{n_i l_i} = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left(\frac{dV^i}{dr} \right) |P_{n_i l_i}|^2 dr \quad (2.17)$$

é descrito no cap. 12 de [Cowan 1981]. Outros esquemas de acoplamento, tal como o acoplamento jK e LK, são descritos nessa mesma e em outras referências [Sobel'man 1979].

2.1.3 Pureza dos Autovetores

Uma vez que as interações eletrostáticas e spin-órbita estão sempre presentes, nunca encontraremos condições de acoplamento onde as representações LS ou jj sejam diagonais¹⁰. As autofunções de energia serão portanto combinações lineares de funções de base em alguma representação escolhida.

Entretanto uma representação pode ser mais adequada que outra para descrever

¹⁰exceto no caso de matrizes 1x1.

um nível de energia, caso a autofunção correspondente se aproxime de uma função de base numa determinada representação. Quando fazemos a expansão da função de onda em funções de base numa representação, uma das componentes será dominante sobre as outras. Ao quadrado do coeficiente dessa componente chamamos de *pureza* do nível *nesta representação*, que em geral é dada em porcentagem.

A pureza dos níveis dá uma idéia de qual a melhor representação para descrever o sistema. É um dado importante pois informa sobre a validade das regras de seleção e sobre quais os níveis que interagem, sendo uma das informações mais importantes durante a análise espectral.

Chamamos de *pureza de uma configuração* à média das purezas dos níveis presentes na configuração, naquela representação.

2.1.4 Efeitos de Correlação. Interação de Configuração.

Na aproximação Hartree-Fock, utilizamos um modelo de função de onda anti-simétrica construída a partir de uma combinação linear de produtos de spin-orbitais de partícula-única. Cada elétron se move no campo médio determinado pela distribuição dos demais, e a posição relativa entre estes não é considerada no modelo.

Para introduzir diretamente o efeito de correlação espacial no cálculo da energia, deveríamos incluir variáveis do tipo r_{ij} na função de onda como fez [Hylleraes 1929], que utilizou funções do tipo:

$$\Psi = e^{-\frac{1}{2}k(r_1+r_2)} e^{cr_{12}} \quad (2.18)$$

para descrever o átomo de He no estado fundamental, obtendo resultados melhores que um cálculo HF.

O caminho que optamos para introduzir este efeito, foi partindo do ponto de vista que as funções de onda HF para uma dada configuração são uma boa aproximação à solução do problema, e portanto formam uma base adequada na qual podemos expandir a função de onda correlacionada. Cada autofunção será uma combinação linear das funções de base de todas as configurações incluídas no cálculo. Conseqüentemente, os autovalores de energia serão diferentes daqueles obtidos num cálculo de configuração única. A matriz de energia passa a ter várias configurações simultâneas, dividindo-se em blocos diagonais que correspondem às matrizes das configurações quando consideradas separadamente. Os elementos de matriz fora desses blocos representam a interação entre as configurações.

No caso de acoplamento LS puro, os elementos de matriz não nulos devem ser entre estados de mesmo valor de L e S (e J). Para dois elétrons fora do caroço comum de camadas fechadas, o elemento de matriz que representa a interação entre as configurações $n_1 l_1 n_2 l_2 :^S L$ e $n_1 l_1 n_2 l_2 :^S L$ é [Sobel'man 1979]:

$$\begin{aligned} & \langle n_1 l_1 n_2 l_2 :^S L | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | n_1 l'_1 n_2 l'_2 :^S L \rangle = \\ & = \sum_k \left[(-1)^{l_2+l'_1+L} (l_1 \| C^k \| l'_1) (l_2 \| C^k \| l'_2) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_2 & l'_1 & k \end{Bmatrix} \cdot R^k(n_1 l_1 n_2 l_2; n'_1 l'_1 n'_2 l'_2) \right. \\ & \quad \left. (-1)^{l_1+l'_2+S} (l_1 \| C^k \| l'_2) (l_2 \| C^k \| l'_1) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l'_1 & l'_2 & k \end{Bmatrix} \cdot R^k(n_1 l_1 n_2 l_2; n'_2 l'_2 n'_1 l'_1) \right] \quad (2.19) \end{aligned}$$

onde $(l \| C^k \| l')$ é o elemento de matriz reduzida [Racah II] $\{ \}$ um símbolo 6j. Um trabalho de Fano [1966] apresenta uma técnica para o caso geral.

Os autovalores de energia levam a designação da maior componente da expansão, que é em geral composta de uns poucos termos, sendo que algumas propriedades limitam a participação das funções de base. Assim, como o Hamiltoniano é um operador par¹¹, as funções de base devem ser todas de mesma paridade para uma dada expansão. Além disso, como somente operadores de um e dois elétrons estão presentes, os elementos de matriz da energia entre configurações que diferem de mais dois elétrons serão nulos. Por exemplo, na sequência isoeletrônica do Si I (Ar V) uma matriz de energia que inclua as configurações $3s^23p^2$, $3s^23p4p$ e $3p^4$, terá os elementos de matriz entre as configurações $3s^23p^2 - 3s^23p4p$ e $3s^23p^2 - 3p^4$ não nulos, enquanto que o elemento de matriz $3s^23p4p - 3p^4$ será nulo. Apesar disso, como os autoestados são uma mistura de todas as configurações pertencentes à expansão, a presença de cada uma das configurações interfere no valor final dos níveis.

Interações fortes aparecerão sempre que as integrais de interação sejam grandes se comparadas à diferença de energia dos níveis não perturbados¹². Interações entre configurações do tipo $nl - n'l$, pertencentes à mesma série de Rydberg, são frequentemente bastante fortes¹³.

Ao realizar cálculos multiconfiguracionais apenas as interações mais fortes são incluídas explicitamente, pois é impraticável considerar mais que umas poucas configurações num cálculo.

Entretanto a influência cumulativa das interações de configurações desprezadas pode se tornar considerável devido a quantidade infinita de pequenas perturbações.

¹¹Definição de paridade: [Sobel'man 1979] pag. 18 e 19.

¹²O que pode ser visto a partir da teoria de perturbação em primeira ordem [Sobel'man 1979].

¹³Esse tipo de interação dá conta do que é conhecido de *correlação radial* [F. Fischer 1977], capítulo 3.

Uma possibilidade de contornar esse problema foi proposta por Rajnak e Wybourne [1963], modificando a matriz energia para a configuração principal, de maneira a incluir grande parte dos efeitos de todas as perturbações devido a configurações que interagem fracamente. Isto foi feito utilizando teoria de perturbação em segunda ordem.

Como resultado, as interações eletrostáticas são representadas por uma soma de produtos envolvendo integrais radiais e coeficientes angulares, apresentando a mesma dependência angular que as expressões para $f_k(l_i, l_j)$ e $g_k(l_i, l_j)$, incluindo entretanto todos os valores $|l_i - l_j| \leq k \leq l_i + l_j$.

As correções aos elementos de matriz de uma configuração l^n devido a termos de k par serão proporcionais à energia eletrostática devido a $F^k(l)$. Num cálculo de ajuste, esses efeitos são automaticamente absorvidos pelas integrais F^k e G^k , as quais tem seu valor diminuído, usualmente por um fator de 0,8 à 0,9. A introdução de fatores com valor "ilegal" de k é feita via *operadores efetivos*. Para eletrons equivalentes, a expressão para valores "ilegais" de k pode ser escrita em termos dos operadores efetivos¹⁴ α , β e γ , na forma:

$$\delta_{\alpha LS, \sigma' L' S'} [c_1 \alpha + c_2 \beta + c_3 \gamma] \quad (2.20)$$

onde $c_1 = L(L+1)$ e c_2 e c_3 são coeficientes que dependem de autovalores de operadores de Casimir.

Na prática, os valores *ab-initio* dos operadores efetivos α , β e γ requerem cálculos trabalhosos, sendo que usualmente seus valores são obtidos a partir de ajustes empíricos dos níveis de energia.

¹⁴Na literatura estão descritos numerosos outros operadores efetivos (ver referências em [Cowan 1981]).

2.2 Transições Radiativas

Um átomo num estado excitado $\alpha = (\gamma JM)$ de energia E_α pode, em geral, fazer uma transição radiativa espontânea para um estado $\alpha' = (\gamma' J' M')$ de energia $E_{\alpha'}$, com a emissão de um foton de energia:

$$h\nu_{\alpha\alpha'} = E_\alpha - E_{\alpha'} \quad (2.21)$$

correspondendo a uma linha espectral de comprimento de onda $\lambda_{\alpha\alpha'}$:

$$\lambda_{\alpha\alpha'} = \frac{hc}{E_\alpha - E_{\alpha'}} \quad (2.22)$$

O cálculo da probabilidade de transição de emissão espontânea é feito considerando-se a radiação eletromagnética como uma perturbação no sistema, sendo que a probabilidade de transição espontânea do estado α para o estado α' na qual um foton com vetor de onda \mathbf{k} no intervalo $\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ de um foton polarização $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\rho}$ seja emitido será [Sobel'man 1979], pag. 202:

$$dW_\rho = \frac{e^2\omega}{2\pi\hbar c^3 m^2} |\mathbf{e}_{\mathbf{k}\rho} \cdot \langle \alpha | \mathbf{p} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \alpha' \rangle|^2 d\Omega \quad (2.23)$$

onde e é a carga do eletron, ω a frequência angular ($\omega = 2\pi\nu$) e $\hbar = h/2\pi$. $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ é o operador momento linear e $d\Omega$, é o elemento de ângulo sólido. Integrando sobre todos os ângulos, e somando com respeito a ρ obteremos a probabilidade total de transição $W(ji)$ entre os estados j e i . Generalizando para transições entre níveis degenerados γJ e $\gamma' J'$, a probabilidade total de transição será obtida fazendo-se a média sobre todos os estados iniciais α e somando sobre os estados finais α' :

$$W(\gamma J - \gamma' J') = \frac{1}{2J_j + 1} \sum_{M, M'} W(\gamma JM - \gamma' J' M') \quad (2.24)$$

2.2.1 Dipolo Elétrico

Suponhamos que o comprimento de onda λ seja muito maior que as dimensões do sistema. Neste caso $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ para \mathbf{r} na região onde a densidade de probabilidade é significativa. Desta forma

$$\langle i | \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} | j \rangle \simeq m \langle i | \mathbf{v} | j \rangle - im\omega \langle i | \mathbf{r} | j \rangle. \quad (2.25)$$

Assim, sendo $e\mathbf{r} = \mathbf{D}$ o momento de dipolo elétrico, obtemos [Sobel'man 1979]:

$$dW = \frac{1}{h} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}\rho} \cdot \langle \gamma JM | \mathbf{D} | \gamma' J' M' \rangle|^2 d\Omega \quad (2.26)$$

Como \mathbf{r} é um operador tensorial irredutível, podemos usar o teorema de Wigner-Ekart¹⁵ para obter:

$$\langle \gamma JM | D_q | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} (\gamma J \| D \| \gamma' J') \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

onde D_q é a componente de \mathbf{D} na direção do versor de polarização \mathbf{e}_q . J e M (J' e M') correspondem a configuração γ (γ') e $()$ é um símbolo 3j. Usando a equação (2.24), obtemos:

$$W(\gamma J - \gamma' J') = \frac{4}{3h} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \frac{1}{2J+1} |(\gamma J \| D \| \gamma' J')|^2 \quad (2.28)$$

A partir das propriedades dos símbolos 3j podemos deduzir as regras de seleção para as transições de dipolo elétrico, ou seja:

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1, \\ J + J' > 0 \end{cases} \quad (2.29)$$

ou ainda para a representação LS pura

$$\begin{cases} \Delta L = 0, \pm 1, \\ \Delta S = 0 \end{cases} \quad (2.30)$$

¹⁵Ver por exemplo [Edmonds 1974], página 73.

A estas regras de seleção adicionamos mais uma que diz respeito a paridade, ou seja, as configurações dos estados inicial e final devem ter paridade diferente¹⁶, uma vez que r é um operador ímpar.

Elementos de matriz de transições de dipolo elétrico são não-nulos somente quando apenas um elétron distingue uma configuração da outra. Isto não quer dizer que transições entre configurações que diferem de mais de um elétron não ocorram. Essas transições podem acontecer considerando-se que as autofunções de um átomo serão sempre combinações lineares de funções de configuração simples. Assim, existem em geral componentes destas expansões que diferem de apenas um elétron, tornando possível a transição de dipolo elétrico¹⁷. As linhas deste tipo de transição são chamadas de *linhas de intercombinação*.

2.2.2 Radiação de Multipolo

A solução para o campo elétrico \mathbf{E} e magnético \mathbf{H} no espaço livre de cargas para termos superiores da expansão do fator $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ na equação (2.23) pode ser escrita em termos das funções \mathbf{G}_{kq} :

$$\mathbf{G}_{kq} = \begin{cases} (-i)^l \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{r} Y_k^q \mathbf{L} & kr \gg 1 \\ \frac{(2l-1)!}{2^{l-1} k^l} \frac{1}{r^{l+1}} Y_k^q \mathbf{L} & kr \ll 1 \end{cases} \quad (2.31)$$

onde $\mathbf{L} = -i[\mathbf{r}, \nabla]$ é o operador momento angular.

¹⁶Ver nota de rodapé à página 16.

¹⁷Embora a probabilidade de transição seja bem menor nesses casos.

Podemos determinar \mathbf{E} e \mathbf{H} de duas maneiras:

$$\mathbf{H}_{kq} = -a_{kq}^E \mathbf{G}_{kq} \quad \text{e portanto} \quad \mathbf{E}_{kq} = -a_{kq}^E \frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{G}_{kq} \quad (2.32)$$

ou

$$\mathbf{E}_{kq} = a_{kq}^M \mathbf{G}_{kq} \quad \text{e portanto} \quad \mathbf{H}_{kq} = -a_{kq}^M \frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{G}_{kq} \quad (2.33)$$

Aqui a_{kq} são constantes relacionadas aos momentos multipolares do campo¹⁸. Chamando E_{kq}^E e H_{kq}^E aos campos obtidos da equação (2.32) e E_{kq}^M e H_{kq}^M aos obtidos da equação (2.33) temos que no caso geral, o campo produzido por um sistema de cargas será uma superposição das duas soluções.

Quanticamente, a probabilidade de transição da radiação, que é obtida apartir da divisão da intensidade da radiação por $h\nu$, é dada pela expressão:

$$W_k^E(\gamma J - \gamma' J') = \frac{2(2k+1)(k+1)}{[(2k+1)!]^2 k} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2k+1} \frac{1}{\hbar(2J+1)} \sum_{qMM'} |\langle \gamma JM | Q_{kq} | \gamma' J' M' \rangle|^2 \quad (2.34)$$

para k -polo elétrico e:

$$W_k^M(\gamma J - \gamma' J') = \frac{2(2k+1)(k+1)}{[(2k+1)!]^2 k} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2k+1} \frac{1}{\hbar(2J+1)} \sum_{qMM'} |\langle \gamma JM | M_{kq} | \gamma' J' M' \rangle|^2 \quad (2.35)$$

para o momento de k -polo magnético, onde

$$Q_{kq} = -e \sum_i r_i^k C_{kq}(\theta_i \phi_i) \quad (2.36)$$

e

$$M_{kq} = \frac{-e\hbar}{mc(k+1)} \sum_i [\nabla(r_i^k C_{kq}(\theta_i \phi_i))] \cdot \mathbf{l}_i \quad (2.37)$$

conforme definido na página 222 de [Sobel'man 1979].

¹⁸Ver [Sobel'man 1979] na seção 9.3.

A partir do Teorema de Wigner Eckart e das propriedades dos símbolos 3j, obtemos a regra de seleção para o caso geral da radiação multipolar (elétrica ou magnética) de ordem k :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \dots \pm k; \quad J + J' \geq k. \quad (2.38)$$

A paridade dos operadores de momento multipolar elétrico é $(-1)^k$ e por isso o estado inicial deve ter uma paridade $(-1)^k$ vezes a paridade do estado final. Por outro lado, a paridade do operador multipolar magnético é $(-1)^{k+1}$ e portanto a paridade do estado inicial, difere da do estado final por um fator $(-1)^{k+1}$.

A. Radiação de Dipolo Magnético (M1).

A expressão para a radiação de dipolo magnético é obtida fazendo $k=1$ em (2.37) da qual resulta¹⁹:

$$\mathbf{M}_1 = \frac{-eh}{2mc}(\mathbf{L} + g_s\mathbf{S}) \quad (2.39)$$

onde $g_s = 2,0023192$. A probabilidade de transição é dada por:

$$\begin{aligned} W_1^M &= \frac{4}{3\hbar} \left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} |\langle \gamma JM | \mathbf{M} | \gamma' J' M' \rangle|^2 \\ &= \frac{4}{3\hbar} \left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \frac{1}{2J+1} |(\gamma J \| \mathbf{M} \| \gamma' J')|^2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

Na representação LS, o elemento de matriz reduzida será nulo a menos que:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

¹⁹Onde incluímos o termo de spin.

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma' \quad e \\ \Delta J &= 1.\end{aligned}\tag{2.41}$$

Transições M1 são da ordem de 10^5 vezes menos prováveis que as transições de dipolo elétrico. Contudo, numa sequência isoeletrônica, para uma determinada transição, essa proporção cresce²⁰ com Z^* de forma quadrática, ou seja, quanto maior o grau de ionização mais provável a observação de M1.

B. Transições de Quadrupolo Elétrico (E2).

Substituindo $k = 2$ na expressão 2.34, obtemos:

$$\begin{aligned}W_2^E &= \frac{1}{15\hbar} \left(\frac{\omega}{c}\right)^5 \frac{1}{2J+1} \sum_{qMM'} |\langle \gamma JM | Q_{2q} | \gamma' J' M' \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{15\hbar} \left(\frac{\omega}{c}\right)^5 \frac{1}{2J+1} |(\gamma J \| Q_2 \| \gamma' J')|^2\end{aligned}\tag{2.42}$$

onde

$$Q_{2q} = -e \sum_i r_i^2 C_{2q}(\theta_i, \phi_i)\tag{2.43}$$

onde a soma é sobre todos os elétrons.

No caso das transições E2, o elemento de matriz reduzido será não nulo se

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad J + J' \geq 2\tag{2.44}$$

Com acoplamento LS puro, as regras de seleção ficam:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1, \pm 2 \quad L + L' \geq 2.\end{aligned}\tag{2.45}$$

²⁰Carga nuclear efetiva. Ver capítulo 4.

Transições quadrupolares elétricas são da ordem de 10^8 vezes menos intensas que as transições dipolares elétricas. Numa sequência isoeletrônica, essa proporção crescerá quadraticamente com Z^* , para transições entre configurações pertencentes a complexos diferentes. Para transições dentro do mesmo complexo (ou da mesma configuração) a razão entre as probabilidades permanece aproximadamente constante. Note que as transições E2 ocorrem somente entre configurações de mesma paridade.

Capítulo 3

Obtenção dos Espectros

Neste Capítulo estão descritos os experimentos que realizamos para obtenção dos espectros apresentados nesta Tese. Inicialmente descreveremos o θ -pinch que construímos no Instituto de Física da UNICAMP, ao qual foi dado o nome de TP-III (de Theta-Pinch número III), e o espectrógrafo à vácuo acoplado a ele, o qual foi adaptado por nós ao sistema. Esses equipamentos, e sua utilização para a obtenção dos espectros, serão descritos com maior detalhe neste Capítulo. A seguir será descrito o experimento realizado em La Plata no Centro de Investigaciones Opticas - CIOp -, onde tivemos a oportunidade de estar por um período de 7 meses durante o ano de 1990, sob a orientação do Dr. Jorge Guillermo Reyna Almandos. No CIOp utilizei como fonte de radiação um Tubo de Descarga Capilar - TDC -, obtendo espectros na região do visível e do ultravioleta (UV). Como utilizaremos nesta Tese os dados obtidos pelo Grupo de Espectroscopia do CIOp na região do ultravioleta-vácuo (UVV), descreveremos também este experimento.

Neste Capítulo mostraremos também como são confeccionadas tabelas contendo os comprimentos de onda da radiação observada e, como é feita a classificação iônica dessas linhas.

3.1 O Θ -Pinch TP-III

O θ -pinch TP-III foi projetado e construído com o objetivo principal de se fazer espectroscopia atômica em níveis médios e altos de ionização (átomos mais de duas vezes ionizados). A descarga do tipo pinch produz "flashes" de emissão radiante no eixo de simetria do solenóide no momento que ocorre o pinch. Comparado com outras fontes esse experimento produz um espectro com relativamente poucas linhas de impureza [Bokasten 1966], embora o choque das partículas com as paredes arranque átomos principalmente de oxigênio e silício, trazendo-os para a descarga. Impurezas de carbono nesse sistema provém principalmente do óleo da bomba difusora.

Para se obter um espectrograma são necessários de 80 a 3000 disparos, os quais produzem a luz que é registrada na emulsão fotográfica colocada no espectrógrafo do ultravioleta-vácuo (UVV) acoplado ao sistema (ver seção 3.1.3). Por isso a taxa de repetição do TP-III está na faixa de 10 a 30 disparos por minuto, que é bastante rápido se comparado a dos θ -pinchs convencionais. Na tabela 3.1 encontramos as características do sistema.

Nesta seção descreveremos o experimento realizado no TP III. Iniciaremos mostrando detalhes do sistema: parte elétrica, sistema de bombeamento, tubo de descargas,

Capacitância	7,29 μF
Tensão Máxima	40 KV
Fonte	60 KV/100 mA
Indutância Total	178 nH
Corrente Máxima	120 kA a 20 KV
Período	7,16 μs
Taxa de Repetição	de 10 a 30 disparos/min
Dimensões do Solenóide:	
diâmetro interno	95 mm
comprimento	540 mm (5 peças de 100 mm espaçadas de 10 mm)
indutância	16,5 nH
Pressão de Trabalho	de 1 a 150 mtorr
Pressão de Base	10^{-5} torr

Tabela 3.1: *Características do TP-III.*

chaves de segurança etc... e o funcionamento da máquina como um todo, incluindo os diagnósticos preliminares (3.1.2) para medida da corrente máxima nos condutores e detecção do pinch. Em seguida apresentaremos o espectrógrafo à vácuo de incidência normal utilizado para registrar os espectros na região do UVV, produzidos pelo TP-III. O método de alinhamento ótico e de enfoque do espectrógrafo é detalhado na subseção (3.1.3). A explicação detalhada (apresentada em *itálico*) serve de referência aos novos usuários do sistema.

Na subseção (3.1.4) fazemos uma breve discussão da importância de se fazer um bom vácuo no sistema antes da realização dos experimentos, ao que chamamos de “pré-vácuo de limpeza”.

Finalmente na seção (3.1.5) mostraremos os procedimentos para a obtenção dos

espectros, com uma breve discussão dos processos de ionização do plasma, e de como variando as condições experimentais, isto é, tensão e pressão no tubo, podemos identificar o grau de ionização ao qual o íon que emitiu determinada linha pertence.

3.1.1 Detalhes da Máquina.

A. Sistema de Bombeamento e Tubo do Θ -Pinch

O θ -pinch está montado de tal forma que o eixo de simetria do solenóide está alinhado com o eixo ótico do espectrógrafo (definido por uma linha imaginária passando pelos centros da fenda e da rede de difração). O gás a ser estudado entra no tubo do TP-III pelo lado oposto ao espectrógrafo. Para controlar o fluxo de entrada do gás e manter a pressão constante utilizamos uma válvula agulha (modelo LV10K, Edwards).

O tubo do θ -pinch é feito de pyrex e além das flanges nas extremidades possui duas flanges laterais. Numa dessas flanges laterais acoplamos a válvula agulha e na outra (que é mais próxima do espectrógrafo) acoplamos o sensor Penning (CP25EK, Edwards, conectado ao medidor Edwards modelo 505). O diâmetro interno desse tubo é de 80 mm, e seu comprimento 1 m. A flange na extremidade oposta ao espectrógrafo está vedada por um disco de vidro, o qual permite a visualização do plasma e portanto a realização de diagnósticos óticos. A outra extremidade está acoplada a um tubo flexível (“bellows”), cuja função é absorver a vibração produzida pelo θ -pinch. Acoplado a esse tubo flexível está uma conexão em forma de “T”, construída em aço inox. A ela estão acoplados a saída do sistema de bombeamento, o sensor Pirani (modelo M7B, Edwards

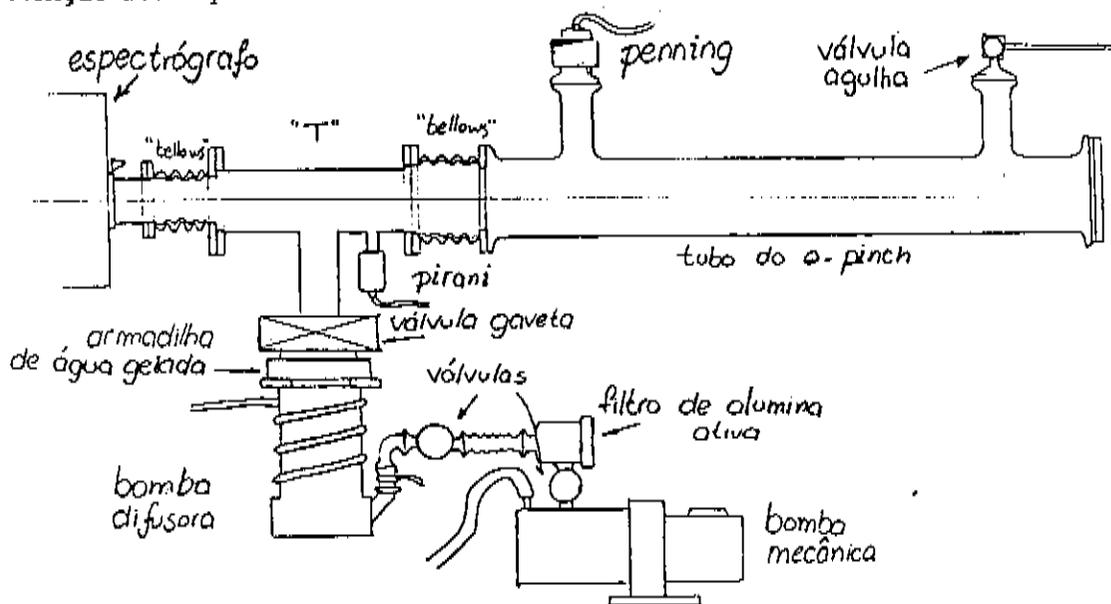


Figura 3.1: Tubo de descarga e sistema de bombeamento do TP-III

conectado ao medidor PIRANI 10, Edwards) e o tubo flexível que faz a ligação desse "T" com o espectrógrafo. Nesse trecho do sistema há uma série de pequenas conexões e adaptações que não estamos descrevendo.

O sistema de bombeamento é formado por uma bomba mecânica e uma bomba difusora conectadas em série. A bomba mecânica é o modelo E2M18, fabricada pela Edwards, cuja velocidade de bombeamento é de aproximadamente $20 \text{ m}^3/\text{h}$ a 10 mtorr e pressão final de 10^{-4} mbar (sem "gas ballast"). Em sua saída foi instalado um filtro de alumina ativa (FL20K, Edwards)¹. Um tubo flexível conectado entre esse filtro e a bomba difusora evita que a vibração da bomba mecânica seja transmitida.

A bomba difusora é um modelo equivalente à EO2K, fabricação Edwards, refrigerada a água, com velocidade de bombeamento de 150 l/s e pressão final melhor que

¹Cuja função é impedir que o vapor do óleo da bomba mecânica chegue até o sistema.

3×10^{-8} mbar. Entre a difusora e o sistema, estão instalados uma armadilha de água gelada (modelo M2, Varian) e uma válvula gaveta fabricada na oficina mecânica do Instituto de Física da UNICAMP. Abaixo apresentamos um esquema do tubo e sistema de bombeamento.

Durante o período que antecede a realização do experimento, é feito vácuo no sistema a fim de degasificar as paredes (ver seção 3.1.4).

B. Circuito Elétrico

O TP-III foi projetado para ter uma operação simples e confiável, uma vez que num dia típico de trabalho deverá ter condições de realizar acima de 5000 disparos. Descrevemos abaixo os componentes elétricos do sistema:

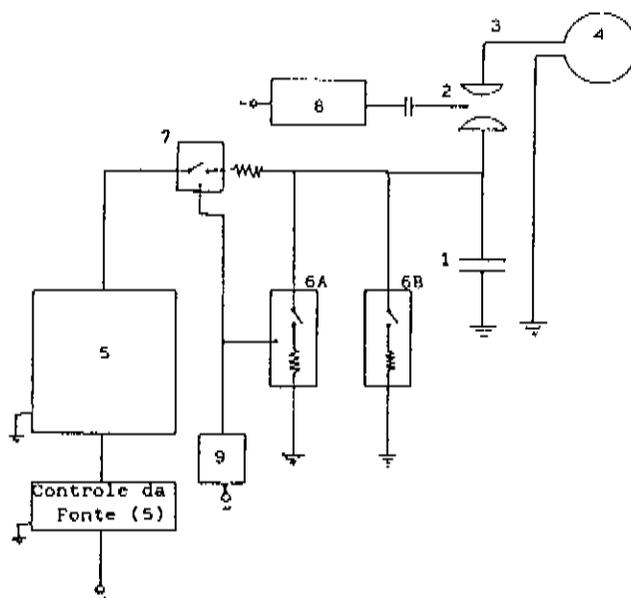
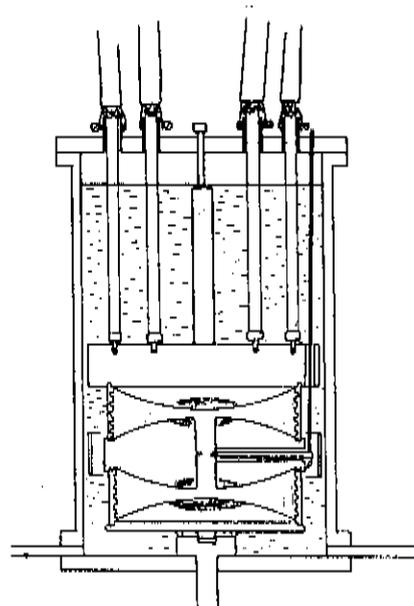


Figura 3.2: Esquema elétrico do TP-III. Os números na figura referem-se aos itens da descrição do circuito elétrico abaixo.

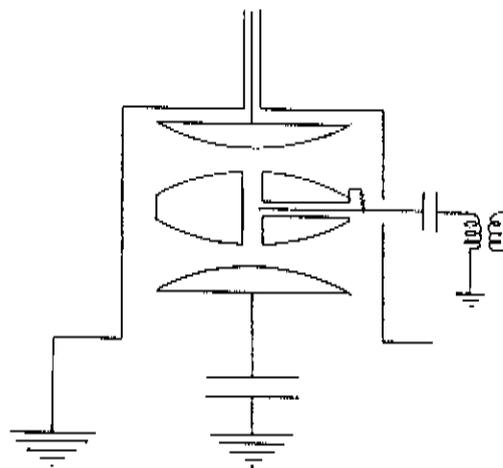
1. Banco de Capacitores:

O banco é formado por 4 capacitores acoplados em paralelo, com capacitâncias de 1,8, 1,82, 1,82 e 1,85 μF , resultando numa capacitância de 7,29 μF . A indutância menor que 20 nH por capacitor implica numa indutância total menor que 5 nH. A tensão máxima, segundo o fabricante, é de 60 KV, entretanto por razões de segurança decidimos limitar a tensão de operação a 40 KV. Os capacitores foram fabricados pela firma norte-americana "Sangamo". O banco foi montado sobre um suporte móvel e as placas de conexão dos capacitores (ver ítem 3a abaixo) permitem a fácil substituição dos mesmos.



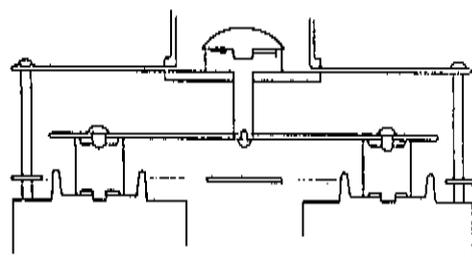
2. Chave de Acionamento

A chave de acionamento, a qual tem a função de fechar o circuito RLC, é do tipo "distorção de campo" de 4 elementos, pressurizável, de baixa indutância e projetada originalmente para tensão de 60 KV. Possui 12 conexões para cabos coaxiais, dutos de gás para pressurizá-la e cabos de carga do capacitor e de disparo ("trigger"). Os eletródos são feitos em alumínio com revestimento em Elkonita (liga de cobre e tungstênio) nas regiões onde ocorre maior erosão, aumentando o período de uso entre manutenções. Estas chaves foram projetadas pelo Los Alamos Scientific Lab., e adaptadas por nós às condições do nosso sistema, podendo operar a partir de 6 KV.



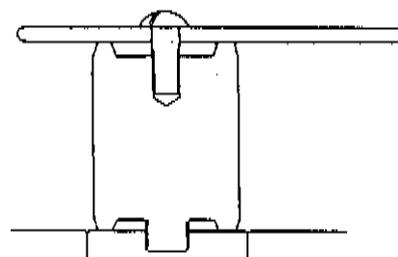
3. Linha de Transmissão

Denominamos linha de transmissão às partes do circuito que tem a função de conduzir a corrente do banco de capacitores até a chave de acionamento, e da chave até o solenóide. É composta de:



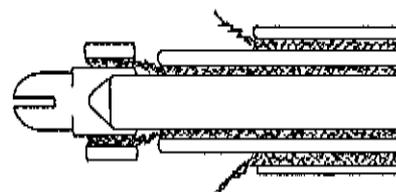
a. Ligação entre o Banco e a Chave

Placas de alumínio e de latão fazem a ligação elétrica entre a chave e os capacitores. Esses conectores, assim como as conexões na placa do θ -pinch (ver item 3c) foram projetadas com área de contato reduzida, a fim de aumentar a pressão e melhorar o contato elétrico (ver detalhe na figura ao lado).



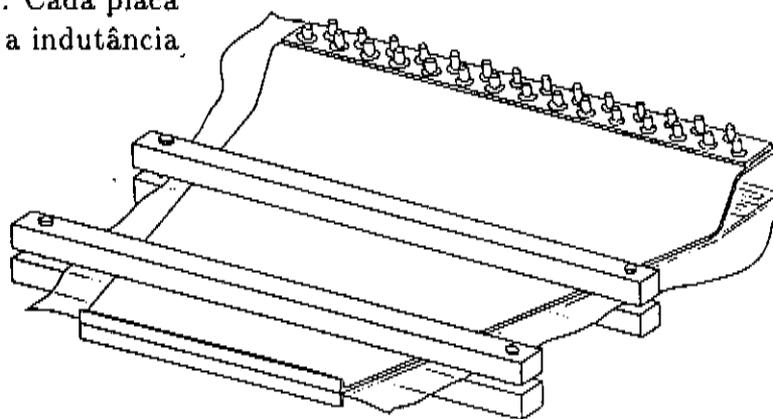
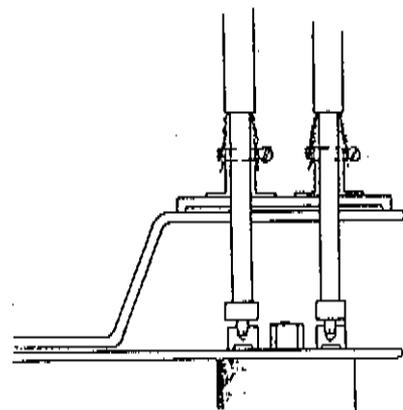
b. Cabos Coaxiais

Doze cabos coaxiais de aproximadamente 1,80 m cada, fazem a ligação entre a chave de acionamento e as placas do θ -pinch. Os condutores são feitos em malha de cobre com 13,5 e 19 mm de diâmetro (malha interna e malha externa respectivamente). A indutância dos cabos é de 80nH/m podendo suportar tensões acima de 60 KV, indutância de 80nH/m, sendo 12 nH a indutância total dos cabos e de 15 Ω sua impedância característica.



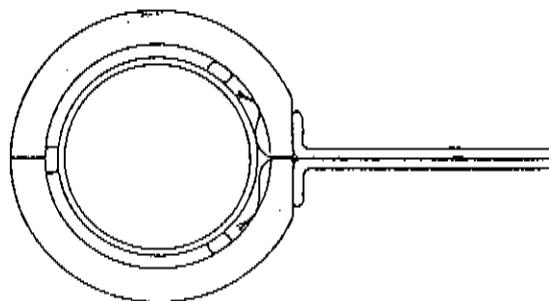
c. Placas do TP-III

O contato elétrico com o solenóide é feito através de duas placas de alumínio paralelas espaçadas por 6 folhas de mylar (0,2 mm cada). Utilizam-se placas paralelas com o objetivo de manter o campo no interior do solenóide o mais simétrico possível. Há 29 encaixes para cabos coaxiais, embora na configuração atual utilizamos apenas 12. Dois pares de barras dispostas transversalmente mantêm as placas fixas, o que evita a vibração no momento da descarga devido ao aparecimento de forças repulsivas entre as placas. Cada placa tem espessura da ordem de 6 mm, sendo a indutância total da ordem de 10 nH.



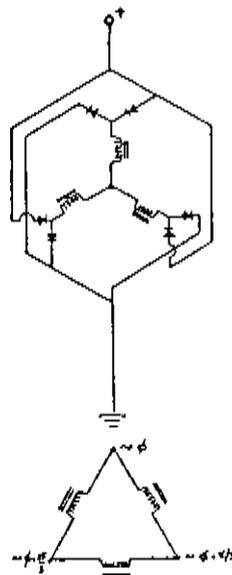
4. Solenóide

O solenóide é formado pelo conjunto de 5 peças de 95 mm de diâmetro interno e 16 mm de parede e 100 mm de comprimento, dispostos paralelamente com espaçamento de 10 mm, resultando numa indutância total de aproximadamente 18 nH. Cada peça é formada de duas metades separáveis, o que facilita a instalação das mesmas, tornando possível variar as características do solenóide e portanto do plasma durante o experimento. O solenóide é construído em bronze e instalado sobre suporte de celeron.



5. Fonte de Alta Tensão

A fonte de alta tensão que carrega o banco de capacitores é uma fonte de corrente contínua, com polaridade positiva, alimentação trifásica 220 V, saída de 0 à 60 KV (reguláveis através de variac), corrente máxima de 100 mA, com "ripple" menor que 6 % e fator de regulação menor que 10 %. Possui medidores de tensão e corrente ajustáveis para a escala adequada. É uma fonte com isolamento em óleo dielétrico, (aquecido e evacuado), com módulo de controle separado. Foi fabricada pela firma paulista "Instronic".



6. Chaves de Segurança

As chaves de segurança tem o objetivo de evitar acidentes ou minimizar seus efeitos. A norma de segurança no laboratório é utilizar todos os sistemas antes de tocar as áreas que possam estar carregadas, ou seja, eletrôdo do capacitor, conectores, placas do banco e cabos da fonte. Há tres tipos diferentes de chaves: elétricas, manuais e bastões de uso direto as quais descrevemos a seguir:

a. Elétricas

São chaves acionadas por relé e fecham o circuito na ausência de corrente no relé (inclusive quando falta energia elétrica da rede). Um de seus eletrôdos está ligado à parte do circuito que se quer aterrar, que no TP-III é a placa positiva do capacitor, e o outro eletrôdo está ligado à terra através de um resistor de água de $\approx 10 \text{ k}\Omega$. Os eletrôdos dentro da chave são feitos de carvão. Essas chaves foram fabricadas pela firma "Jenning Radio".

b. Chaves Manuais

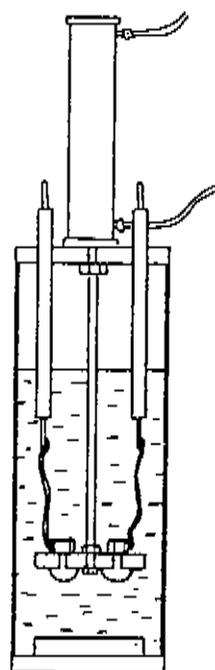
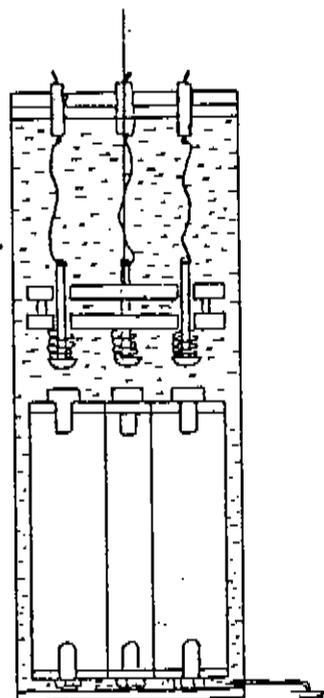
As chaves manuais foram construídas por nós, constituindo-se de uma chave tripla, de acionamento simultâneo. Os eletrôdos são suspensos por um fio de nylon fino que mantém o circuito aberto. São imersos em óleo dielétrico e fixados num suporte através de molas, o que facilita o contato elétrico. Assim como a chave elétrica, esta chave está ligada à terra através de um (outro) resistor de água de $\approx 10 \text{ k}\Omega$.

c. Bastão de Uso Direto

O bastão é sempre o último dispositivo a ser usado. Trata-se de um bastão de PVC que possui em sua extremidade uma haste de cobre ligada a um resistor de água, que por sua vez está ligado à terra. Para descarregar, basta tocar com a ponta de cobre as partes eventualmente carregadas.

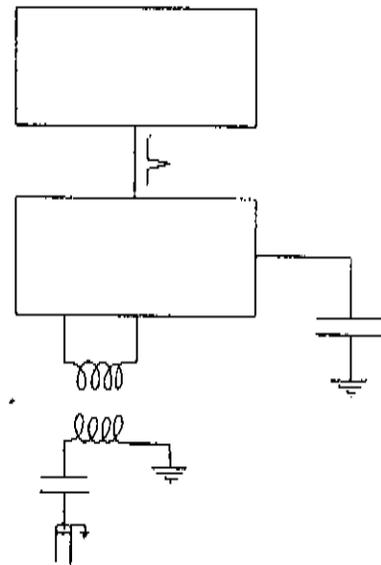
7. Chave de Conexão da Fonte

Um êmbolo pneumático controla uma chave que conecta a fonte ao banco de capacitores. Os eletrôdos desta chave ficam dentro de um recipiente de acrílico com conexões de bronze, totalmente imerso em óleo dielétrico. O controle da pressão no êmbolo (e portanto do contato elétrico) é feito através de válvulas pneumáticas, comandadas eletricamente.



8. Sistema de Disparo

O sistema de disparo da chave ("trigger") é um gerador de pulsos cuja função é enviar periodicamente um pulso de alta tensão ao pino de disparo da chave, o qual possibilita descarregar o banco de capacitores. Esse gerador de pulsos é composto de um oscilador com frequência ajustável o qual tem a função de enviar um sinal à um dispositivo eletrônico, fazendo descarregar um capacitor de $1,5 \mu\text{F} / 300\text{V}$. Esse capacitor ao descarregar, gera um pulso que passa por uma bobina de ignição eletrônica de carro (26 KV - Bosch). Isso amplifica a tensão do pulso, o qual é transmitido ao pino de disparo da chave de acionamento, fechando o circuito e disparando o θ -pinch. Para que a carga do banco de capacitores não retorne pelo cabo de trigger, foi instalado um capacitor em série no cabo (90 KV / 180 pF). O projeto do gerador de pulsos é de responsabilidade do estudante de engenharia Paulo Sérgio dos Santos.

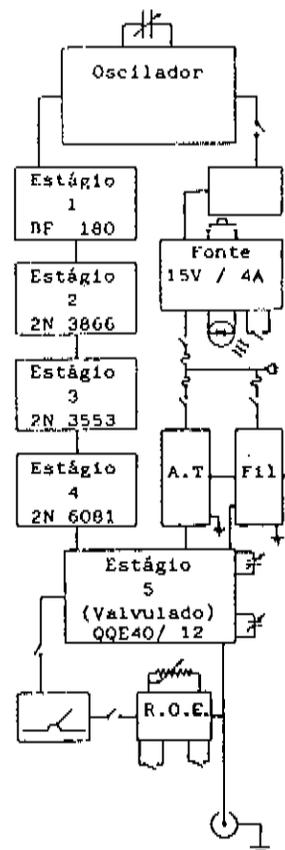


9. Painel de Controle de Segurança:

O painel de controle de segurança contém os interruptores que acionam as chaves de segurança elétricas (6a) e a chave de conexão da fonte de alta tensão (7). Além disso, contém 5 tomadas comuns e 3 com filtros de linha.

10. Fonte de Rádio-Frequência (RF)

Para pré-ionizar o gas, utilizamos uma fonte de rádio-frequência com potência de 100 W, oscilando em 109 MHz. O sinal do circuito oscilador de RF é amplificado sucessivamente por quatro estágios amplificadores transistorizados sendo o quinto e último estágio valvulado. O circuito de acoplamento do estágio de saída permite controle no painel da carga e sintonia de placa.



Sua antena é enrolada no tubo do θ -pinch, ionizando o gás fracamente quando a pressão no interior do tubo de descarga possibilitar. O acoplamento da antena com o plasma é do tipo capacitivo. Esta fonte foi projetada pelo estudante de engenharia elétrica Paulo Sérgio dos Santos.

Para carregar o banco de capacitores as chaves de segurança (3a) e (3b) devem estar abertas e a chave (7) fechada. Ajusta-se o variac do controle da fonte de alta-tensão (5) num valor pouco acima da tensão final de carga, na qual se pretende disparar o sistema. O banco de capacitores passa a carregar como um circuito RC. Nesse caso C é a capacitância do banco ($7,29 \mu\text{F}$) e R é o valor do resistor de carga, cuja função é limitar a corrente num valor que a fonte suporta. O valor do resistor de carga, que é um resistor de água², é de aproximadamente $500 \text{ k}\Omega$ a temperatura ambiente. O tempo de carga dos capacitores, determina a frequência na qual ajustaremos o "trigger", para disparar o sistema. A tensão de auto-ruptura (self-breakdown) é função da pressão no interior da chave de acionamento³ [Chen 1975]. A relação entre as tensões deve ser tal que a tensão ajustada da fonte seja um pouco superior que a tensão de disparo porém menor que a tensão de auto-ruptura.

Um espectrograma deve ser obtido com descargas efetuadas à mesma tensão e com a mesma pressão dentro do tubo, ou seja, as condições de descarga devem variar

²Solução de água tridestilada e CuSO_4 .

³A pressão no interior da chave é ajustável.

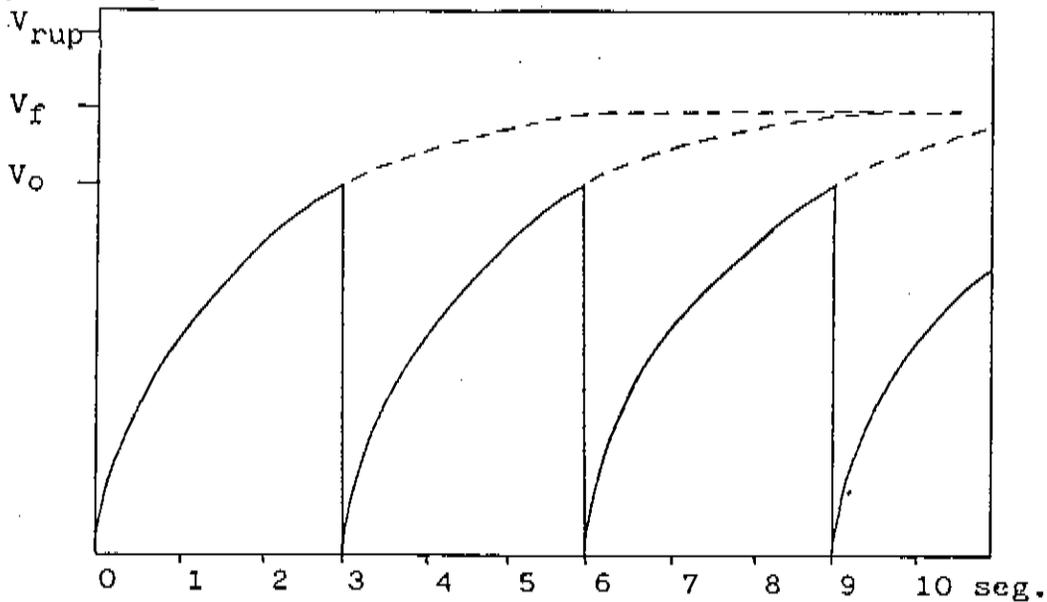


Figura 3.3: Ciclo de carga e descarga do TP-III. O capacitor carrega-se como num circuito RC até o momento que se envia o pulso de "trigger". A linha pontilhada indica o ciclo de carga RC sem o pulso de trigger. Estão indicados também a tensão da fonte e a tensão de auto-ruptura (self-breakdown).

o mínimo possível durante a obtenção de cada espectrograma, para que se obtenha um espectro de fácil classificação iônica.

3.1.2 Diagnósticos Preliminares do Θ -Pinch

Para conhecer melhor o TP-III realizamos alguns testes, a fim de determinar o período de oscilação e evidenciar a ocorrência de pinch. Foram feitas medidas da corrente no solenóide usando uma sonda de Rogowski, e da emissão luminosa no plasma durante o pinch usando um fotodiodo, como veremos à seguir.

A. Medidas de Período, Indutância e Resistência do Circuito

Utilizando uma sonda de Rogowski⁴ pudemos realizar um experimento a partir do qual determinamos o período de oscilação e a corrente máxima do θ -pinch. Nesse experimento realizamos uma série de disparos da máquina, com a sonda enrolada ao redor do condutor interno de um dos 12 cabos coaxiais pertencentes a linha de transmissão. A passagem de corrente no condutor, induz uma tensão na sonda que é proporcional à variação dessa corrente e vale:

$$V = nA\mu \frac{dI}{dt} \quad (3.1)$$

onde n é o número de espiras por unidade de comprimento, A é a seção reta do condutor (onde a sonda está enrolada), μ é a permeabilidade magnética, I a corrente no condutor e $\frac{dI}{dt}$ sua derivada temporal. Esse sinal é enviado a um osciloscópio e registrado em foto Polaróide.

No gráfico da figura (3.4) observamos a corrente total como função do tempo numa descarga com tensão inicial de 10 KV no banco de capacitores, cujo sinal foi obtido a partir de uma sonda de Rogowski.

O experimento, realizado num vácuo de 10^{-4} torr no tubo do θ -pinch⁵, mostra que o período de oscilação τ de $7,16 \mu\text{s}$. Podemos também determinar o valor da indutância do sistema $L \simeq \frac{1}{C} \left(\frac{\tau}{2\pi} \right)^2$ como sendo aproximadamente 178 nH e da resistência equivalente do circuito, calculada a partir da taxa de atenuação da corrente, e que vale aproximadamente 12 m Ω . A corrente máxima no circuito ocorre no primeiro semi-ciclo e vale em KA aproximadamente seis vezes o valor da tensão inicial do banco de capaci-

⁴Ver por exemplo [Hutchinson 1990].

⁵Sem formação de plasma.

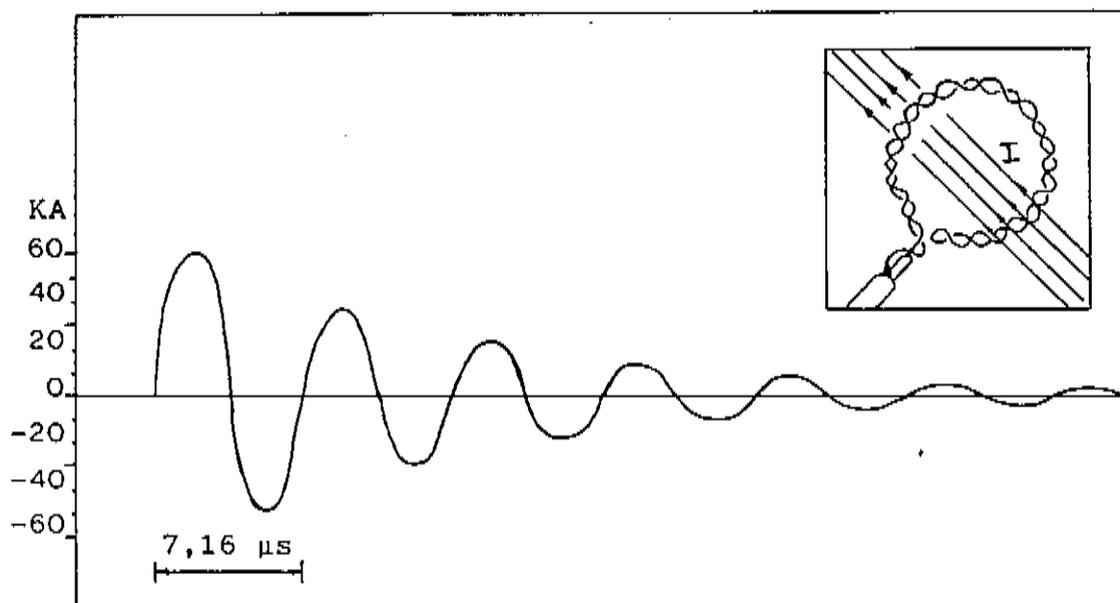


Figura 3.4: *Corrente \times Tempo numa descarga do TP III. O sinal foi obtido a partir de uma sonda de Rogowski utilizando-se integrador, o que torna o sinal proporcional a corrente.*

tores em KV. O erro na medida desses valores decorre principalmente da dificuldade de leitura da foto Polaróide.

B. Observação do Pinch

Afim de observar o efeito Pinch (ver seção 3.1.5), realizamos a medida da intensidade luminosa, emitida pelo plasma no centro do tubo do TP-III durante uma descarga. A montagem experimental consistiu de um fotodiodo, acoplado a um colimador que restringiu a região de observação ao centro do tubo. Conforme se vê no esquema elétrico apresentado na figura (3.5), o sinal do fotodiodo é amplificado antes de ser transmitido via cabo coaxial para o osciloscópio, onde o sinal é registrado em foto Polaróide.

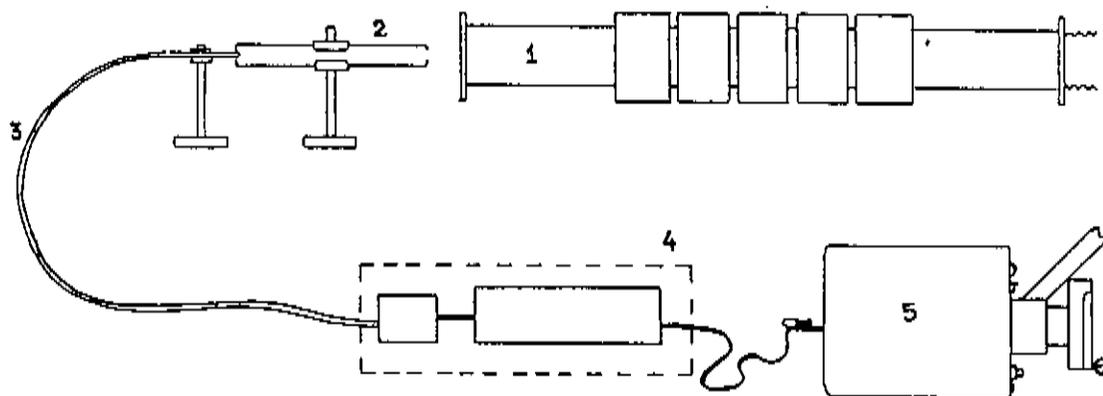


Figura 3.5: Esquema do experimento de medição do sinal luminoso do pincho, usando fotodiodo. Como se vê o sinal do fotodiodo é amplificado antes de ser transmitido para o osciloscópio, melhorando a relação sinal/ruído. Nesta figura temos: (1) tubo do θ -pinch, (2) colimador, (3) fibra ótica, (4) fotodiodo + amplificador, (5) osciloscópio e (6) câmera polaroide.

Na figura (3.6) observamos o sinal do fotodiodo comparado com a corrente no solenóide. O pinch se caracteriza pela rápida subida do sinal luminoso, comparando-se com sua lenta queda, o que é interpretado como a passagem da frente de implosão do plasma e sua posterior relaxação.

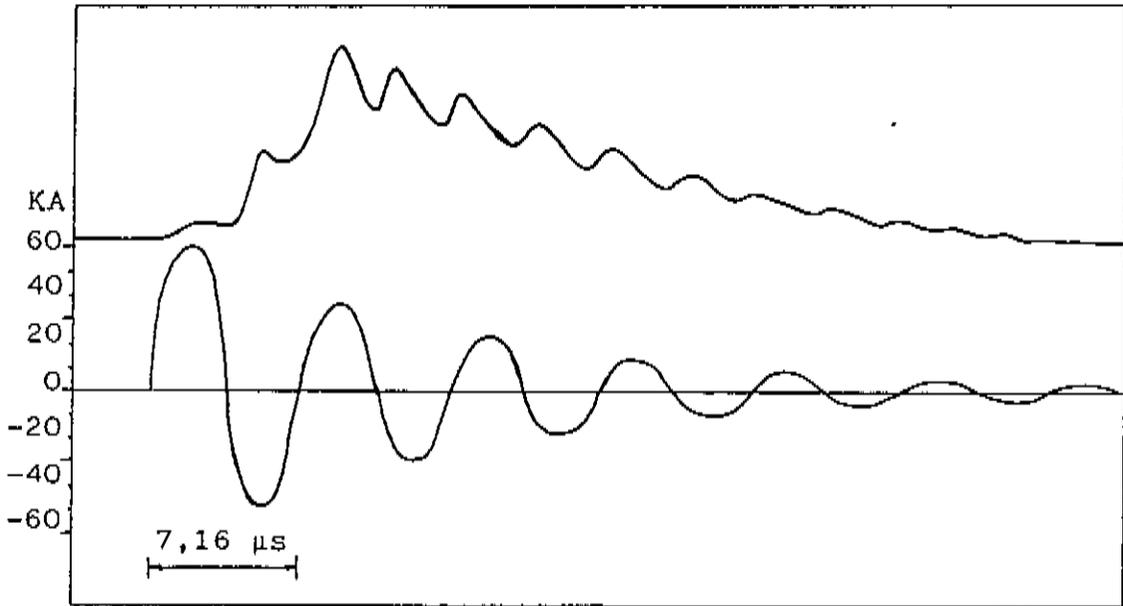


Figura 3.6: Observação do Pinch: Gráfico mostrando o sinal luminoso do centro do tubo, captado pelo fotodiodo, e corrente no solenóide do TP-III. O pinch se caracteriza pela rápida subida do sinal luminoso, comparando-se com sua lenta relaxação.

Como se pode observar, o máximo de intensidade de emissão luminosa ocorre no terceiro semi-ciclo, sendo que o primeiro e segundo semi-ciclos servem de pré-ionização do plasma. O mesmo efeito foi observado no θ -pinch do Instituto de Tecnologia de Lund [Pettersson 1982].

3.1.3 O Espectrógrafo a Vácuo do TP-III

O espectrógrafo utilizado para obtenção dos espectros é um equipamento fabricado no "Research Physics Institute", Estocolmo, Suécia, no ano de 1963. Trata-se de um espectrógrafo a vácuo de incidência normal, com fenda ajustável e rede côncava com distância focal de 2 m. A rede possui 1080 ranhuras/mm e formato $120 \times 80 \text{ mm}^2$ "blazed" a 1000 \AA . A informação espectral é registrada na região de $300 \text{ a } 2000 \text{ \AA}$ sendo o fator de placa em primeira ordem é de aproximadamente $4,61 \text{ \AA/mm}$.

Uma segunda rede pode ser instalada no lugar desta, a qual possui dispersão recíproca de $9,2 \text{ \AA/mm}$, e 540 linhas/mm, cobrindo a região de $600 \text{ a } 4200 \text{ \AA}$, "blazed" a 2000 \AA . A fenda possui ajuste de abertura e inclinação e a rede pode mover-se para frente e para trás com facilidade, sem que seja necessário quebrar o vácuo. A emulsão é exposta à radiação coberta por uma máscara, que possui uma abertura de 2,5 mm (o que determina a altura fixa dos espectrogramas). A posição (altura) do porta-placas pode ser alterada durante o experimento de maneira a se obter vários espectrogramas na mesma placa. A tabela (3.2) mostra o número de exposições possíveis por placa, conforme o fator de espaçamento que deve ser ajustado para cada experimento.

Espaçamento (mm)	Número de Exposições Exposições
1,5	20
3,0	12
4,5	9
6,0	5

Tabela 3.2: Número de exposições possíveis por placa.

A. Ajuste do Espectrógrafo: Alinhamento e Ênfoco

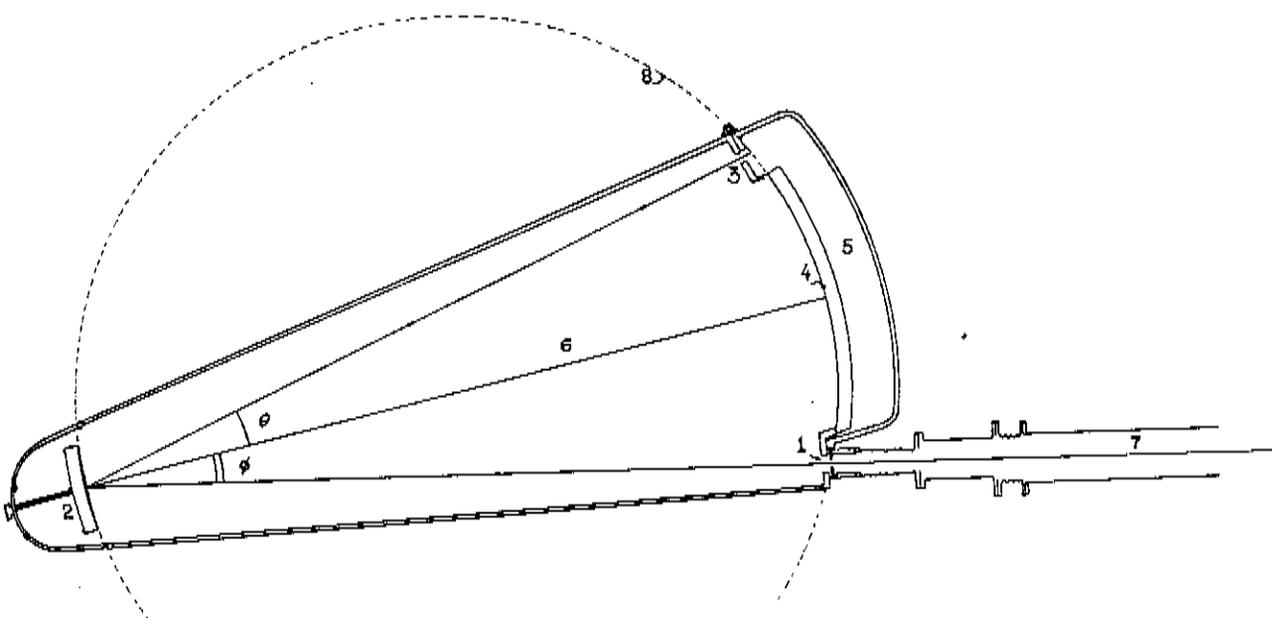


Figura 3.7: *Esquema óptico do Espectrógrafo e Fonte de radiação: Nesta figura temos: (1) fenda, (2) rede de difração, (3) orifício de alinhamento, (4) posição onde é colocada a placa no porta-placas, (5) porta-placas, (6) compartimento principal do espectrógrafo, (7) fonte de radiação, (8) círculo de Rowland (neste caso com 2 m de diâmetro) e (9) parafuso de enfoque.*

A figura (3.7) ilustra a ótica do sistema. A radiação entra no espectrógrafo através da fenda (1), que possui uma abertura ao redor de $10 \mu\text{m}$. Quando o sistema está alinhado, um feixe laser que passa pelo eixo de simetria da fonte de radiação, deve passar pela fenda, incidindo na rede de difração (2), e através da reflexão especular (ordem zero) atingir o orifício de alinhamento (3), formando-se um traço vertical, afinado nas extremidades, cujo ponto de enfoque fica alguns milímetros para fora do orifício⁶. A radiação é dispersada pela rede conforme a equação [Davis 1970]:

$$n\lambda = d(\text{sen}\theta + \text{sen}\phi) \quad (3.2)$$

⁶Perpendicular ao círculo de Rowland.

onde n é um número inteiro que representa a n -ésima ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação, d é o número de ranhuras por mm da rede, θ é o ângulo de difração (em relação a normal) e ϕ é o ângulo de incidência. Desta forma a região da placa que fica mais próxima do orifício de ajuste possui menor comprimento de onda, enquanto que a região perto da fenda estará mais próxima do UV e visível.

A verificação do alinhamento e enfoque do espectrógrafo foi realizada pela primeira vez antes da obtenção do primeiro espectrograma no TP-III, e deve ser feita de tempos em tempos. Este procedimento é realizado também, sempre que algum fato indique sua necessidade, por exemplo, quando a luz que chega na placa for insuficiente.

Enumeramos à seguir os passos a serem seguidos neste procedimento⁷:

Alinhamento do Sistema θ -pinch - Espectrógrafo

1. Retirar a flange na extremidade do tubo do TP-III, e separar a junção entre o tubo e o "T". Nas extremidades do tubo, fixar um "gabarito" do diâmetro da flange, com orifício central de uns 4 mm de diâmetro.
2. Retirar a vedação do orifício de alinhamento. Caso se saiba que o sistema está muito desalinhado, retirar a fenda de entrada do espectrógrafo.
3. Fazer passar um feixe laser pelos centros dos gabaritos fixados nas flanges do TP-III. Este procedimento determina o eixo do solenóide do θ -pinch, uma vez que o tubo está fixado no centro do solenóide, e que

⁷Esta explicação detalhada serve de referência aos novos usuários do sistema.

as flanges são bastante simétricas. O feixe deverá passar pelo centros da fenda e da rede, atingindo o orifício de alinhamento.

- 4. Caso o feixe não atinja horizontalmente o centro da fenda de entrada, deve-se mover o espectrógrafo (ajuste horizontal) e a mesa do θ -pinch (ajuste vertical) procurando mantê-la plana, até obter essa condição.*
- 5. Realizado o item anterior, deve-se mover a parte de trás do espectrógrafo até que o feixe atinja o centro orifício de alinhamento, ou um pouco acima ou abaixo deste. Note que o feixe deve estar incidindo perto do centro da rede. Volte ao item anterior se for o caso. Recoloque a fenda caso a tenha retirado.*
- 6. Se a região mais intensa do feixe incide abaixo ou acima do orifício de alinhamento, ajuste a inclinação da rede utilizando o parafuso para este fim instalado cerca de 2 cm abaixo do centro do suporte da rede (abra o compartimento da rede). Faça o feixe passar pelo centro do orifício de alinhamento e feche o compartimento da rede. Feito isso o espectrógrafo estará alinhado.*

Enfoque da Rede de Difração

Verifique a focalização da rede na superfície que conterà a placa de emulsão fotográfica colocando um anteparo na saída do orifício de alinhamento. Este anteparo deve ser de material fino e translúcido, como por exemplo um pedaço de mylar. Use-o para determinar a posição onde se forma a imagem. Caso esteja enfocado, a imagem deverá se formar na superfície perpendicular

ao círculo de Rowland, que é a continuação do suporte da placa no porta-placas (ver figura ao lado). Caso não esteja enfocado, ajusta-se a posição da rede, utilizando o parafuso de enfoque para isso (ver figura (3.7) acima, item (9)). Encontrado o ponto de enfoque, tape o orifício de alinhamento. O ajuste fino deve ser feito colocando-se uma placa de emulsão e fazendo-se alguns disparos no θ -pinch, variando-se um pouco a posição da rede para cada espectrograma. Fize a rede na posição em que se observar as linhas mais nítidas.

B. Sistema de Vácuo do Espectrógrafo

O espectrógrafo do TP-III está equipado de um sistema de vácuo composto de uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

A bomba mecânica é uma Edwards, modelo ISC 450B, motor trifásico 220V, simples estágio e velocidade de bombeamento de 40 m³/h a 100 mtorr. A bomba difusora é também uma Edwards, modelo F409 com pressão final medida de 10⁻⁶ torr no volume do espectrógrafo. Trabalha com 200 ml de óleo e é refrigerada a água. A figura (3.8) mostra o esquema de vácuo do espectrógrafo.

Há tres maneiras de se operar o sistema de vácuo:

I - Durante a exposição de uma Placa

A válvula (4) deverá estar na posição "back diffusion pump" e as válvulas (5) e (6) devem estar abertas. Neste caso o vácuo é feito em toda câmara do

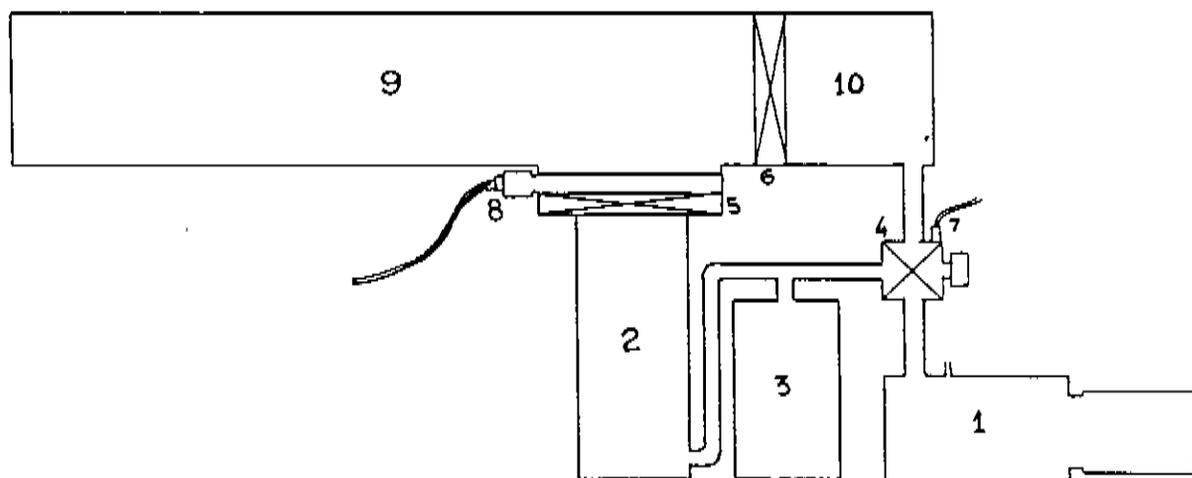


Figura 3.8: Esquema de Vácuo do Espectrógrafo: (1) Bomba Mecânica, (2) Bomba difusora, (3) Reservatório, (4) Válvula tripla, (5) Válvula gaveta, (6) Válvula do porta-placas, (7) Pirani, (8) Penning, (9) Compartimento principal do espectrógrafo e (10) Compartimento do porta-placas.

espectrógrafo;

II - Colocando ou retirando placas

A válvula (4) deve estar na posição "air admittance cassette", a válvula (6) totalmente fechada e a válvula (5) aberta. Neste caso a bomba difusora continua fazendo vácuo na câmara principal do espectrógrafo (9), porém o porta-placas (10) fica à pressão atmosférica.

III - Fazendo vácuo no porta placas

A válvula (4) deve estar na posição "vacuum cassette", a válvula (6) totalmente fechada e a válvula (5) aberta. Neste caso, a bomba mecânica estará fazendo vácuo diretamente no compartimento do porta-placas (10). Durante esse período um reservatório (8) ajudará a bomba difusora a manter o bombeamento do espectrógrafo. Quando a pressão no porta-placas for menor que 50 mtorr, colocamos a válvula (4) na posição "back diffusion pump" e voltamos ao modo de operação do item I, com as válvulas (5) e (6) abertas. Na prática o reservatório (8) só é realmente necessário para longos períodos sem bomba mecânica, como no caso de falta de eletricidade.

3.1.4 Pré Vácuo de Limpeza

O pré-vácuo de limpeza tem a função de diminuir a quantidade de átomos ou moléculas de impureza presentes no momento da descarga. Apesar de partículas de impureza em pequena quantidade colaborarem na identificação das linhas observadas, um bom vácuo de limpeza ajuda a selecionar os elementos que estarão misturados com o gás a ser estudado. (Por exemplo, não é possível eliminar impurezas de silício da descarga,

pois esses átomos são arrancados das paredes por choque de partículas no momento da descarga, mas é possível eliminar a maior parte das impurezas de Nitrogênio).

Antes de se fazer vácuo no sistema, a superfície interna das peças que o compõe (tubos, tubo flexível, conexões, válvulas e sensores) devem passar por um processo de limpeza rigoroso, sendo que a maneira de limpar cada peça depende do tipo de resíduo e da peça em si. O melhor solvente que utilizamos foi o ether de petróleo, melhor inclusive que CCl_4 pois este último "contamina" de cloro o sistema.

Uma vez limpas as peças e feito vácuo, observamos que parte das moléculas e átomos que compõe o gás permanecem ligadas às superfícies internas, num fenômeno conhecido como adsorção. Para diminuir essas partículas é importante baixar a pressão tanto quanto possível, pois no equilíbrio, o número de partículas adsorvidas é diretamente proporcional à pressão no sistema [Douglas 1983].

Um processo semelhante é a degasificação por difusão, que é a liberação de partículas (moléculas ou átomos) que se encontravam difundidas dentro das camadas superficiais das paredes internas. A evaporação dos materiais que compõe o sistema, quando expostos ao vácuo é outro problema a ser considerado.

Partindo da pressão atmosférica, uma câmara de vácuo leva vários dias de bombeamento contínuo até que se atinja a pressão de equilíbrio do sistema. Por isso o tubo de descarga de um experimento de espectroscopia deve ser evacuado periodicamente, mesmo que o experimento não esteja programado para acontecer naquela época, o que ajudará a manter o sistema livre de impurezas no momento em que se for realizar o experimento.

3.1.5 Procedimentos Experimentais

Durante a realização do experimento, a cada descarga, o θ -pinch emite radiação que é captada pelo espectrógrafo. O plasma inicial é obtido a partir da fonte de RF, que cria um plasma fracamente ionizado. No momento da descarga do banco de capacitores, ocorre um aumento da ionização no plasma, o qual passa a comportar-se como um condutor, porém compressível. Surge então uma corrente na superfície do plasma no sentido contrário à corrente no solenóide. A força resultante $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ faz com que o plasma se comprima rapidamente em direção ao centro do solenóide, implodindo o plasma, ou seja ocorre *pinch*.⁸ A medida que o plasma implode partículas carregadas são arrastadas para o eixo de simetria do plasma, aumentando o estado de ionização do sistema. (A passagem da frente de implosão está registrada na figura (3.5), no experimento de medida de intensidade luminosa do pinch).

A tensão inicial no banco de capacitores e o valor da pressão no tubo determinam a distribuição dos graus de ionização numa descarga. Tensões maiores e pressões menores produzem graus mais altos de ionização, porém pressões muito baixas impossibilitam a ocorrência de pinch.

O método experimental consiste em se registrar vários espectrogramas numa mesma placa. A variação progressiva da tensão, ou da pressão ou de ambos entre diferentes espectrogramas faz com que se observe uma variação nas intensidades relativas das linhas, conforme o grau de ionização ao qual pertencem. Observa-se que grupos de linhas pertencentes ao mesmo grau de ionização variam de intensidade da mesma forma,

⁸ A tese do prof. Munemasa Machida [1977] contém uma descrição mais detalhada desse processo.

de espectrograma para espectrograma, fornecendo um meio de classificar o grau de ionização de uma determinada linha. Linhas pertencentes a graus elevados de ionização aparecem cada vez mais intensas à medida que se aumenta a energia, e tornando-se cada vez mais fracas se essa energia se torna excessivamente alta, dando lugar a graus de ionização ainda mais altos e assim por diante.

No desenho da figura (3.9) mostramos um esquema de intensidades para cada espécie ionizada à medida que se diminui a pressão. Na mesma figura é apresentado uma foto de um pedaço da placa espectroscópica que gerou essa informação. A maioria dos íons são Ar III, sendo poucas as linhas de Ar V. Íons como Ar VI ou Ar VII tem classificação duvidosa pois aparecem apenas em uma exposição, ainda assim muito fracas. Na figura, o tamanho dos desenhos são proporcionais a intensidade de uma mesma linha em diferentes espectrogramas, porém não representam intensidades relativas *entre* diferentes espécies.

Alguns critérios são importantes para obtermos uma placa com boa informação:

1. **Iluminação:** A quantidade de disparos deve ser suficiente para que se obtenham espectrogramas com boa quantidade de linhas.
2. **Resolução:** Um baixo poder resolvente, o alargamento das linhas devido ao efeito doppler, stark etc..., podem tornar mais difícil a medida do comprimento de onda de uma linha espectral. Entretanto a abertura da fenda deve ser ajustada de tal forma que permita uma boa iluminação mas que por outro lado não implique em um alargamento *adicional* da linha.
3. **Clareza na Classificação:** A variação dos parâmetros experimentais



Figura 3.9: *Desenho representativo das intensidades para diferentes graus de ionização e Foto da placa que registrou essa informação.*

deve ser tal que a classificação iônica seja feita com critérios simples e precisos.

4. Detalhes Secundários: Outros detalhes importantes são a escolha da emulsão, do revelador e dos tempos de revelação, dos filtros (quando necessários) etc...

Experimentos preliminares são realizados para determinar o melhor conjunto de parâmetros para a confecção de uma placa à ser medida. Os dados experimentais obtidos do θ -pinch TP-III apresentados nesta Tese (apêndice A) foram obtidos a partir de um experimento com as seguintes características:

Data: 8/jun/90,	Placa 15.	
Espectrograma	Pressão (mtorr)	
1	160	Tensão Constante 13 KV,
2	80	Número de Disparos: 300
3	40	Emulsão Utilizada: Kodak SWR
4	20	Revelador D19 (2'30")
5	10	Abertura da Fenda: 22 μ m.
		Número de Placas: 1 + $\frac{1}{2}$

Tabela 3.3: Condições experimentais do experimento no TP-III para obtenção das linhas no apêndice A.

3.2 Tubo de Descarga Capilar

3.2.1 Detalhes da Montagem Experimental

O Tubo de Descarga Capilar - TDC - é uma fonte de radiação compacta e versátil, capaz de produzir espectros de gases medianamente ionizados. Consiste de um tubo capilar de pyrex com 3 mm de diâmetro interno alargando-se nas extremidades onde estão os eletrôdos. A descarga elétrica passa através do capilar, cujos eletrôdos de tungstênio, revestidos com Índio estão distantes 200 mm. Por ser tão pequena, é facilmente acoplada a um suporte, o que facilita muito o seu alinhamento com o espectrógrafo.

Para reduzir a indutância, o tubo está envolvido em um condutor de alumínio que é conectado à terra. A descarga no TDC é produzida por capacitor de baixa

indutância, sendo que podemos variar a capacitância de 2,5 à 100 nF, carregados a uma tensão ajustável com um máximo de 22 KV. O circuito elétrico é de fácil montagem e está esquematizado na figura (3.10).

A duração da descarga foi medida por Gallardo et. al. [1989], usando uma sonda de Rogowski, sendo o período da ordem de 2 μ s com correntes de pico entre 100 A e 7 kA (dependendo da capacitância e tensão).

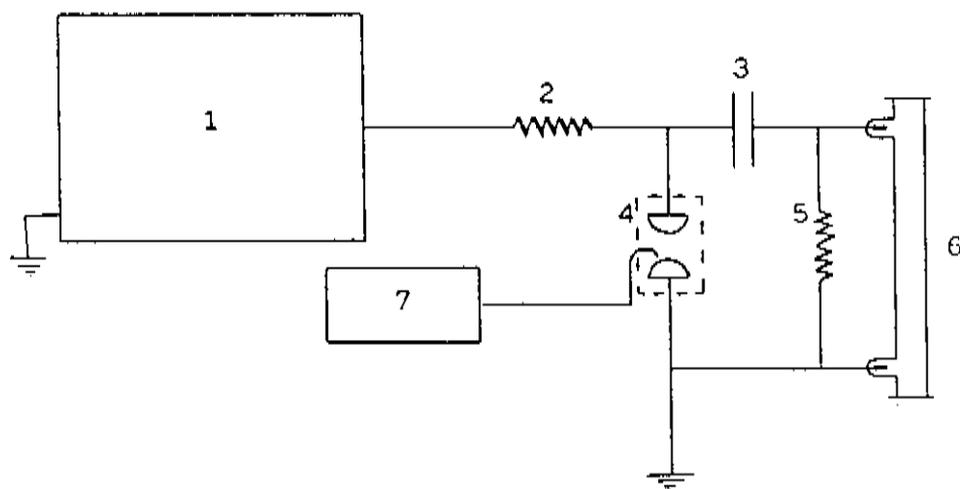


Figura 3.10: Esquema do circuito elétrico do TDC: (1) Fonte, (2) Resistor de Carga, (3) Capacitor, (4) Chave de Acionamento ("Spark-Gap"), (5) Resistor de Polarização, (6) Tubo do TDC e (7) Gerador de Pulsos.

Há dois tipos de montagem experimental: Uma para espectros na região do UVV e outra para o visível e UV (acima de 2200 Å).

A. Experimento no UVV:

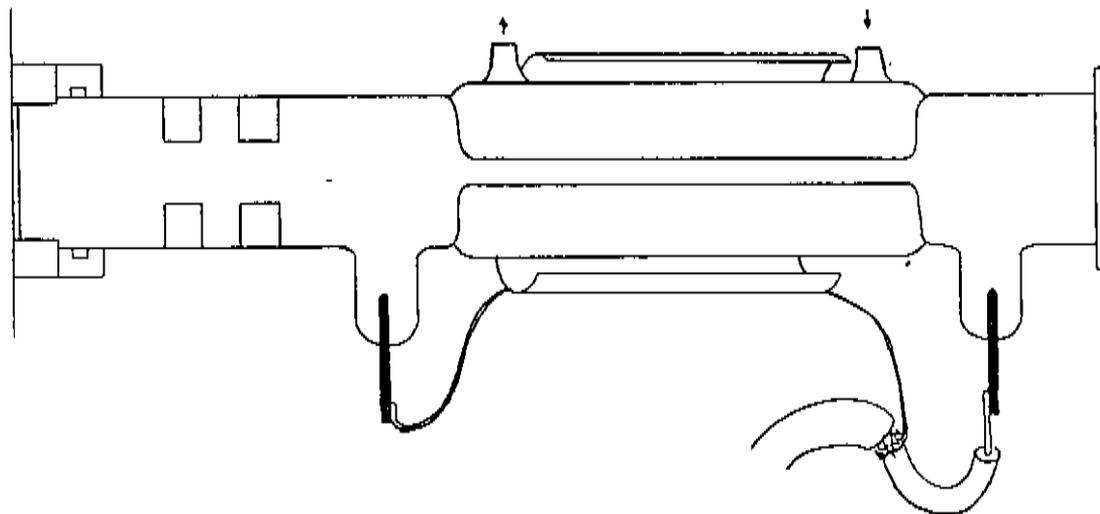


Figura 3.11: *Montagem do TDC para espectros do UVV: Nenhuma barreira material fica no caminho da luz.*

A montagem do experimento para o UVV requer que a luz em seu caminho entre a fonte e a placa não atravesse nenhuma barreira material (lentes e janelas) encontrando somente vácuo. Por isso o tubo é fixado numa conexão de nylon diretamente sobre a fenda.

O gás a ser estudado entra no TDC através de uma válvula agulha, a qual regula o fluxo do gás que atravessa continuamente a fenda em direção ao interior do espectrógrafo. A condutância da fenda garantirá a pressão mais alta no capilar, e o fluxo de gás determinará a pressão de equilíbrio no tubo.

B. Experimento no Visível e UV:

Na região do visível e UV a montagem experimental possui algumas diferenças. O tubo não é mais fixado ao espectrógrafo e o gás a ser estudado é introduzido antes do início das descargas. Ao invés de fluxo constante, o gás permanece fechado dentro do tubo durante o experimento. Esta montagem permite a instalação de uma ótica de enfoque, o que melhora a informação registrada. Na figura (3.12) mostramos um esquema do TDC adaptado a essa região do espectro.

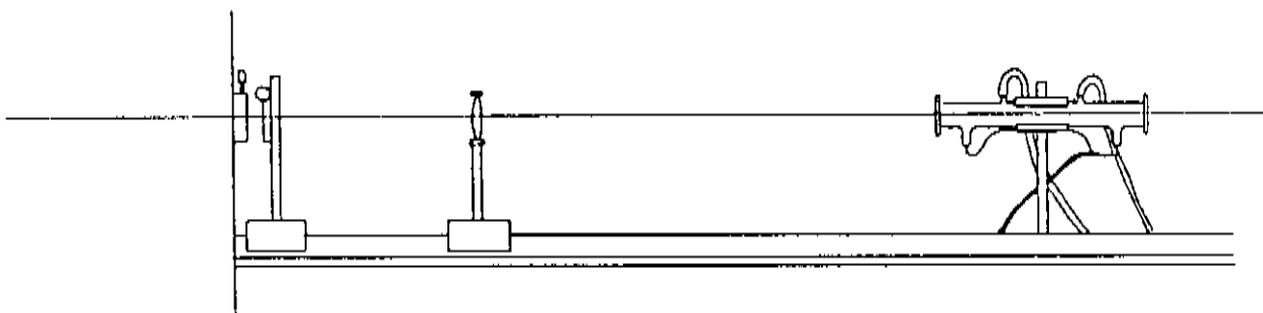


Figura 3.12: *Montagem do experimento para a região do visível e UV. Uma ótica de enfoque ajuda a melhorar a informação.*

Ambas montagens possuem uma “jaqueta” de refrigeração que mantém as paredes à temperatura constante durante o experimento. No experimento na região do visível e UV, o alinhamento é obtido fazendo-se um feixe laser passar pelo interior do capilar, pela fenda e incidir no orifício de ajuste do espectrógrafo. Estando o espectrógrafo alinhado, o alinhamento do TDC consiste somente em ajustar a posição do tubo, antes do início de cada experimento. No caso do experimento no UVV, esse ajuste é reali-

zado apenas uma vez, quando o tubo é fixado à conexão de nylon antes do primeiro experimento.

Para a região do UVV utilizamos um espectrógrafo à vácuo de incidência normal, rede côncava com distância focal de 3 m, 1200 linhas/mm e “blazed” a 1200 Å. A dispersão recíproca em primeira ordem de difração é de 2,77 Å/mm. Este espectrógrafo foi fabricado pela “Hilger e Watts”.

O espectrógrafo usado na região do visível e UV, ou seja acima de 2200 Å, é um espectrógrafo de rede plana, montagem Ebert, com 3,4 m de distância focal, dispersão recíproca de 4,8 Å/mm e “blazed” à 5000 Å. Foi fabricado pela firma japonesa “Shimatzu”.

3.2.2 Procedimentos Experimentais

O experimento realizado consiste em observar a emissão luminosa provocada por descargas elétricas no tubo do TDC. A cada ciclo o capacitor é carregado até quando é disparada a chave de acionamento, descarregando o capacitor através do tubo. A passagem de corrente pelo capilar ioniza o gas, o qual passa a emitir radiação.

O principal mecanismo de ionização é por colisão eletrônica. Durante a descarga o plasma formado comprime-se em direção ao centro do tubo devido ao efeito pinch, aumentando a temperatura na coluna de plasma. Os maiores graus de ionização são observados então no centro do tubo, sendo a região mais fria próxima às paredes.

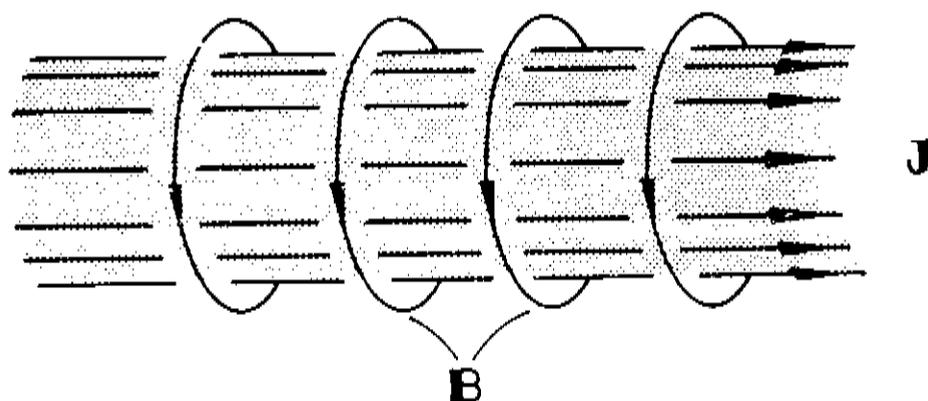


Figura 3.13: *Efeito Pinch no TDC: Uma coluna cilíndrica de um fluido condutor, com uma densidade de corrente \mathbf{J} na direção axial faz surgir um campo magnético azimutal \mathbf{B} , simétrico por rotação em torno do eixo de simetria. A força $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ atuante no plasma faz com que a coluna se comprima em direção ao eixo de simetria*

Os valores de tensão, capacitância e pressão interna no tubo determinam a composição iônica do plasma formado. Valores maiores de tensão e capacitância, e menores de pressão implicam em graus maiores de ionização.

A identificação do íon que emitiu determinada linha é feita da mesma forma que no TP-III, variando-se a tensão, capacitância e pressão e observando-se o comportamento de cada linha em diferentes espectrogramas (ver seção 3.1.5). Por serem mais baratos que placas de emulsão, utilizamos filmes preto e branco para registrar os testes na região do visível e UV.

Na tabela (3.4) podemos observar a programação de um filme registrado em primeira ordem de difração na região de 2248 à 5145 Å do espectro, que serviu para classificação iônica de parte da tabela de linhas usada na análise espectral do Ar V, no capítulo 5 da tese.

altura (mm)	Cap. (nF)	Tensão (KV)	Pressão (mtorr)	Freq. (Hz)	Tempo m' s"	N. Disp.	Ions
46	5,5	12,5	900	30	12'	21.600	N ₂ , Ar I
50	22,0	12,5	450	10	12'	7.200	Ar II
54	22,0	15,0	100	3	12'	2.160	II,III
58	100,0	20,0	80	1,2	6'20"	450	III,IV
62	100,0	20,0	20	1,0	7'30"	450	III,IV,V

Tabela 3.4: Características do Experimento: Abertura da fenda: 20 μm, Tipo de filme: Kodak 400 ASA, Região : de 2100 à 4500 Å, Revelador : D-76. Data 24 de agosto de 1990

Como a quantidade total de luz emitida é função da energia transferida ao plasma, necessitamos fazer um maior número de disparos em espectrogramas de energias mais

baixas.

Os valores definitivos dos comprimentos de onda são obtidos das placas espectroscópicas pois não são deformáveis como um filme. Num experimento na região do visível e UV o espectrograma a ser medido é registrado utilizando-se um colimador de 3 mm de altura colocado na frente da fenda. Registrado o espectro substitui-se o colimador por outro, com duas aberturas de 3 mm, acima e abaixo da altura onde foi registrado o espectro. Registramos então o espectro de uma lâmpada de tório que servirá de espectro padrão no momento de realizar-se as medidas (as linhas dessa lâmpada foram medidas com técnicas interferométricas). O tempo de exposição do tório varia conforme a região do espectro. Tipicamente para $\lambda=2.600 \text{ \AA}$ e fenda de $20 \mu\text{m}$, necessitamos de 1 minuto de exposição enquanto que para $\lambda=3.700 \text{ \AA}$ e fenda de $20\mu\text{m}$, o tempo será de 30 segundos.

Medidas mais precisas no visível e UV podem ser realizadas utilizando-se filtros para separar as diferentes ordens de difração (tornando possível medidas de segunda ou terceira ordem de difração). Para o UVV, a introdução de alguns intorr de determinado gás dentro do espectrógrafo serve como filtro, aproveitando as propriedades de absorção desses gases [Bokasten et. al. 1966]⁹.

Os registros definitivos foram feitos utilizando-se placas Ilford Q-2 na região do UVV e placas Kodak 103-A-O para a região do UV e visível.

⁹Para o He esse limite é de 504 \AA , Ne 575 \AA , Ar 786 \AA e N_2 990 \AA [Boyce 1941] e [Edlén 1963].

3.3 Medidas de Classificação Iônica

Uma vez obtidas as placas, passamos ao processo de medida das mesmas a partir do qual encontramos os comprimentos de onda da região registrada.

O primeiro passo para se medir uma placa é identificar um conjunto de linhas padrão. No caso de uma placa na região do visível ou UV, as linhas padrão são procuradas no espectro do tório (ver seção 3.3.2). São linhas medidas através de técnicas interferométricas, portanto bastante precisas. No caso do UVV devemos procurar padrões internos já que não é possível registrar padrões externos (por ser um experimento à vácuo).

A medida da posição das linhas nas placas foi feita num comparador fotoelétrico semi-automático tipo Grant, instalado no Observatório Astronômico de La Plata. A precisão¹⁰ em cada medida é de 1 μm . O erro de medida depende muito do perfil da linha, de sua intensidade, e das linhas que estão próximas dificultando sua medida. Em geral os valores medidos são reproduzíveis com uma margem de 2 ou 3 μm .

No comparador, além da medida da posição da linha na placa, tomamos nota da característica da linha dada pelo sinal mostrado na tela do osciloscópio do comparador. Há quatro classificações do perfil de cada linha (que é a distribuição de intensidade em função do comprimento de onda).

¹⁰O erro de medida em angstroms é dada pela relação $\Delta\lambda = \text{dispersão} \times \Delta s$ onde Δs é o erro na medida da posição das linhas na placa.

2- Larga	Linhas excessivamente largas se comparadas as outras
3- Superposta	Superposta com outra linha
4- Difusa	Linhas largas, porém com perfil indefinido.
5- Assimétrica	O perfil da linha mostra uma assimetria

Tabela 3.5: Os números atribuídos a cada tipo de linha nesta tabela são os mesmos usados na tabela do Apêndice A.

A intensidade atribuída a cada linha é baseada numa estimativa visual, a partir do sinal observado no osciloscópio do comparador digital. Atribuímos valores na escala de 00 à 5, sendo “00” muito fraca (medida pouco precisa), “0” fraca, “1” pouco fraca... até “5” muito forte.

Uma vez medidas as posições das linhas, digitamos seus valores num computador e indicamos as posições e comprimentos de onda das linhas padrão, que são em geral uma para cada 20 mm de placa. Um programa fará passar um polinômio pelas linhas padrão, informando a precisão no ajuste que em geral é da ordem 0,01 Å em comprimento de onda. Caso as linhas tenham sido observadas num espectrógrafo à pressão atmosférica, é preciso compensar o índice de refração do ar no momento de calcular o número de onda [Cowan 1981].

O critério utilizado para determinar a precisão das medidas, assume que a incerteza na medida do comprimento de onda é da ordem de 1/10 da largura a meia altura de uma linha típica do espectro¹¹.

¹¹O que é feito a partir de uma amostra do espectro obtido.

Para o experimento realizado no TP-III as medidas serão confiáveis dentro de um erro de $0,03 \text{ \AA}$. No caso do TDC, na região do UVV essa margem será de $0,01 \text{ \AA}$ enquanto que para o visível o erro estimado é de $0,03 \text{ \AA}$.

3.3.1 Classificação Iônica.

Confeccionada a tabela, inicia-se a classificação das linhas observadas. O primeiro passo é identificar as linhas que já possuem classificação prévia o que pode ser feito consultando-se uma tabela. As mais usadas são as tabelas de Striganov e Sventitskii [1968], e para o UVV a tabela de Kelly [1987]¹². As linhas devem concordar em comprimento de onda, intensidade e serem acompanhadas de outras de mesma classificação. Por exemplo, em nosso experimento na região do visível identificamos uma linha em $4317,11 \text{ \AA}$, intensidade 1, como pertencendo ao espectro de O II, publicada com $4317,139 \text{ \AA}$, intensidade 8 (escala da tabela de Striganov e Sventitskii [1968]). Procuramos então as linhas de O II nas vizinhanças desta para poder comparar e encontramos uma linha de O II publicada com $4416,972 \text{ \AA}$, intensidade 18. De fato em nossas observações consta uma linha em $4416,95 \text{ \AA}$, intensidade 3.

Entretanto isso não basta para se afirmar que determinada linha pertença a algum íon, sendo preciso verificar seu comportamento frente às demais linhas pertencentes ao mesmo elemento, quando se modificam os parâmetros experimentais. Este prodimento está descrito com mais detalhe na subseção "procedimentos experimentais" na seção sobre o TP-III (3.1.5). Para se conhecer o comportamento de cada espécie em função desta variação são feitos gráficos esquemáticos para cada íon. Um exemplo de gráfico

¹²Também Zeidel' et al. [1970] e Kelly e Palumbo [1973].

deste tipo pode ser visto na figura (3.9) para o TP-III. No TDC, linhas pertencente a íons de impureza apresentam muitas vezes um comportamento aleatório.

Outra característica importante esta relacionada ao formato da linha. Para espectrógrafos de rede plana (caso do espectrógrafo do UV e visível) a linha registrada na placa é a imagem da fenda. Se usamos uma ótica de enfoque da radiação da fonte, para formarmos a imagem do plasma no plano que contém a fenda, vamos obter um perfil característico para cada íon, o qual será registrado na placa.

Assim linhas com perfil mais largo no centro e afinadas nas bordas, pertencem a altos graus de ionização. Linhas grossas nas extremidades e afinadas no centro indicam íons formados nas bordas ou regiões frias, que podem ser impurezas. Portanto, o perfil da linha ajuda a identificá-la.

De posse desse conhecimento podemos classificar as linhas da tabela como pertencendo a determinada espécie a partir da variação de sua intensidade, de sua característica e do seu perfil. Uma vez estudados os comportamentos das linhas, podemos estimar o comportamento de linhas pertencentes a íons para os quais não se conheçam os dados (naquela região do espectro), especialmente estados mais ionizados.

Apresentamos no Apêndice A desta tese a tabela de linhas obtida no experimento realizado no TP-III, contendo a região que vai de 490 à 2180 Å , num total de 850 linhas. As tabelas de linhas obtidas do TDC, contendo 4468 linhas no UVV e mais 960 linhas no visível e UV.

Uma vez completada a identificação iônica estamos de posse da tabela de linhas

a qual dará condições de se fazer a análise espectral.

Capítulo 4

Análise Espectral

Neste capítulo, estaremos discutindo as principais técnicas de análise espectral, as quais nos possibilitarão classificar linhas e níveis desconhecidos, além de fornecer uma ampla compreensão da física que descreve o íon estudado.

O capítulo está dividido em três seções: Técnica de Análise Espectral (4.1), Comportamentos Sistemáticos em Estrutura Atômica (4.2) e Cálculos Computacionais (4.3).

Inicialmente daremos uma visão geral da técnica de análise espectral, mostrando a utilização das regularidades na estrutura e no espectro e dos programas de computação na interpretação dos dados experimentais, o que será feito na seção (4.1).

Vários tipos de relações semiempíricas têm sido usadas com sucesso na descrição e sistematização das propriedades de átomos de muitos elétrons [Edlén 1964]. O estudo

dessas regularidades será feito na seção (4.2), onde apresentaremos o conceito, a física e as principais aplicações das *sequências isoeletrônicas*, que é uma das técnicas mais usadas em análise espectral. A *teoria do defeito quântico* [Seaton 1983], que estuda as propriedades de um elétron no campo de um íon positivo, também será apresentada. Serão introduzidos os conceitos de blindagem e sequência homóloga.

Para uma discussão mais profunda desses temas, recomendamos o trabalho de Edlén [1964], onde o espectro atômico e os níveis de energia de átomos e íons, com especial ênfase nas regularidades e comportamentos sistemáticos, são discutidos em detalhe. O artigo de revisão de Martinson [1989] sobre átomos altamente ionizados descreve técnicas experimentais e métodos de análise, além de incluir uma lista comentada (e atualizada) de publicações sobre o assunto.

As técnicas computacionais utilizadas são descritas na seção seguinte, onde apresentamos os programas e os procedimentos usualmente realizados. Esses programas podem ser adequadamente divididos conforme dois objetivos principais, ou seja:

1. Busca de uma solução aproximada do Hamiltoniano, na tentativa de localizar níveis e transições desconhecidas, e
2. Ajuste dos parâmetros teóricos aos valores empíricos dos níveis, através do método dos mínimos quadrados, afim de confirmar as conclusões experimentais.

4.1 Técnicas de Análise Espectral

Para realização de uma análise espectral necessitamos:

1. Conhecimento de toda a bibliografia publicada até a data sobre o assunto. Os artigos, tabelas e toda a informação correlata deve estar disponível no momento da análise. O conhecimento da bibliografia é importante inclusive para saber se vale a pena realizar o experimento, pois eventualmente um espectro pode estar estudado a tal ponto que qualquer contribuição adicional se tornará muito difícil de ser obtida e talvez redundante;
2. Ter confeccionada a tabela de linhas experimentais e sua classificação iônica, conforme descrita na seção 3.3 desta tese;
3. Ter montada a *Tabela de Transições*, conforme descrição abaixo;
4. Ter feitos, na medida que se julgarem necessários, os cálculos computacionais descritos na seção 4.3.1 para obtenção dos autovalores, autovetores, transições e intensidades teóricas.

A Tabela de Transições a que se refere o item 3 acima está mostrada na figura (4.1). As configurações ímpares são colocadas no topo, enquanto os pares são colocadas na lateral. Nesses exemplos estamos considerando os níveis $3s^23p3d : {}^3D_j$, ($j = 1, 2, 3$) e $3s^23p^2 : {}^3P_j$, ($j = 0, 1, 2$). As transições entre os níveis são identificadas pelo cruzamento das colunas e das linhas, correspondentes aos níveis inicial e final. Na legenda da figura encontramos mais detalhes da informação contida nas tabelas.

$3s\ 3p^3$ \swarrow	$3D_1$	$3D_2$	$3D_3$
\searrow $3s^2\ 3p^4$	121630.74	121675.27	121801.03
$3P_0$ 0.0	4 200K PP 2 81 Hv 121630.74 II 23.46 I 31.61 822 822.15	—	—
$3P_1$ 763.462	33 150K PP 30 79 Hv 120867.22 II 59.92 I 68.06 827.40 827.35	35 250K PP 33 83 Hv 120911.81 II 07.16 I 13.34 827.08 827.04	—
$3P_2$ 2027.42	0 100K PP 0 66 Hv 119603.32 ? 595.27 ? 584.60 836.15 836.23	3 50K PP 3 76 Hv 119647.85 II 40.20 I 43.50 835.84 836.82	5 200K PP 5 83 Hv 119773.609 II 75.83 834.89

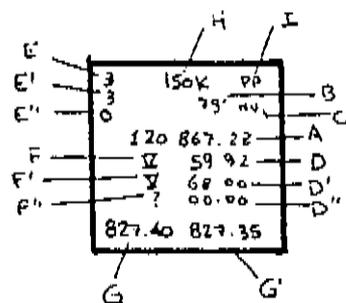


Figura 4.1: Fragmento de uma Tabela de Transições: Estas tabelas são usadas para possibilitar uma visualização do problema durante uma análise espectral. Cada cruzamento entre níveis contém informação sobre a transição correspondente, se existir (Transições proibidas são marcadas por um traço). No espaço correspondente, encontramos (A) o número de onda correspondente a diferença de energia entre os níveis (em cm^{-1}), (B) a intensidade teórica e (C) sua referência (da intensidade teórica, que pode ser o próprio autor da tabela), (D) observação experimental (pelo autor) da linha, (E) sua intensidade e (F) sua classificação, ídem (D', E' e F') para observação em segunda ordem de difração e (D'', E'' e F'') para terceira ordem de difração. (G) é o comprimento de onda em primeira ordem de difração, e (G') em segunda. Caso a linha já tenha sido previamente observada temos a intensidade (H) e a referência correspondente (I). A informação inexistente (por exemplo uma linha não observada) é deixada em branco.

Durante o processo de análise, os dados (λ , intensidade, característica e classificação de cada linha) são inseridos na tabela. Nosso objetivo será preencher os espaços cujas transições não são conhecidas¹. Para isso lançamos mão das sequências isoeletrônicas, da teoria do defeito quântico (no caso de séries de Rydberg) e das regularidades do espectro.

Ao concluir através de algum método semiempírico, a posição aproximada de algum nível ou transição desconhecida, passamos a procurar na tabela de linhas aquelas transições observadas que possam corresponder ao valor de λ estimado. As transições “candidatas”, se houverem, devem ser analisadas cuidadosamente quanto a concordância de sua classificação iônica, intensidade relativa e se está dentro da margem de erro da medida.

A imprecisão na medida da energia ² correspondente ΔE de uma linha de comprimento de onda λ e erro de medida $\Delta \lambda = d\Delta S$ é dada por

$$\Delta E = \frac{d}{\lambda^2} \Delta S \quad (4.1)$$

ou seja, quanto menor λ , maior será o erro no valor do número de onda. Nesta equação, d é a dispersão recíproca e ΔS é o erro na medida de posição da linha na placa. Analiticamente, a intensidade de uma linha está associada não só a integral radial (proporcional à força do oscilador) como também à sua dependência angular. Assim, estudando as propriedades dos coeficientes angulares concluímos que (para o esquema LS) as transições

¹Pode acontecer que nenhum nível ou transição seja conhecida para determinado espectro, fato não raro se observamos a tabela fornecida por Martin[1986] mostrando o grau de conhecimento de cada espectro. O método de análise empírica para estes casos pode ser encontrado em [Cowan 1981, página 25].

²Utilizaremos unidades de energia em cm^{-1} .

mais intensas terão:

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = \Delta J \end{cases} \quad (4.2)$$

que é uma regra importante para verificação das classificações novas³. Nem sempre é possível que todas as condições sejam plenamente satisfeitas. Podemos encontrar o caso em que a linha que procuramos esteja superposta com uma linha de impureza, por exemplo, ou que sua classificação iônica seja duvidosa. Neste caso, alguma ajuda pode ser obtida a partir da componente de segunda ou terceira ordem de difração das linhas observadas. Como a dispersão recíproca em n -ésima ordem de difração é n vezes menor que em primeira ordem, o espaçamento entre as linhas na placa aumentará a mesma proporção. Assim, linhas superpostas tenderão a se separar, e a classificação iônica dessas observações pode eliminar as incertezas de uma classificação duvidosa.

Problemas de tipos diferentes podem ocorrer. É preciso que todos os meios de análise sejam utilizados para se decidir sobre a classificação de uma transição.

Depois de ter encontrado uma certa quantidade de níveis novos, realizamos o último passo da análise que consiste num cálculo de ajuste dos parâmetros teóricos para se obter os níveis experimentais, através do método dos mínimos quadrados. A obtenção de tal ajuste, cujos métodos estão discutidos na seção (4.3.2), serve como confirmação final da classificação da classificação dos níveis experimentais encontrados.

A possibilidade e a precisão dos ajustes dependem da validade do modelo, das configurações incluídas e da quantidade de níveis experimentais envolvidos no cálculo, entre outros fatores. Em caso de indicações contraditórias devemos confiar na informação

³Para maiores detalhes sobre intensidades relativas veja [Cowan 1981, página 407].

mais intensas terão:

$$\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = \Delta J \end{cases} \quad (4.2)$$

que é uma regra importante para verificação da classificações novas³ Nem sempre é possível que todas as condições sejam plenamente satisfeitas. Podemos encontrar o caso em que a linha que procuramos esteja superposta com uma linha de impureza, por exemplo, ou que sua classificação iônica seja duvidosa. Neste caso, alguma ajuda pode ser obtida a partir da componente de segunda ou terceira ordem de difração das linhas observadas. Como a dispersão recíproca em n -ésima ordem de difração é n vezes menor que em primeira ordem, o espaçamento entre as linhas na placa aumentará a mesma proporção. Assim, linhas superpostas tenderão a se separar, e a classificação iônica dessas observações pode eliminar as incertezas de uma classificação duvidosa.

Problemas de tipos diferentes podem ocorrer. É preciso que todos os meios de análise sejam utilizados para se decidir sobre a classificação de uma transição.

Depois de ter encontrado uma certa quantidade de níveis novos, realizamos o último passo da análise que consiste num cálculo de ajuste dos parâmetros teóricos para se obter os níveis experimentais, através do método dos mínimos quadrados. A obtenção de tal ajuste, cujos métodos estão discutidos na seção (4.3.2), serve como confirmação final da classificação da classificação dos níveis experimentais encontrados.

A possibilidade e a precisão dos ajustes dependem da validade do modelo, das configurações incluídas e da quantidade de níveis experimentais envolvidos no cálculo, entre outros fatores. Em caso de indicações contraditórias devemos confiar na informação

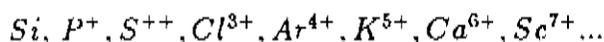
³Para maiores detalhes sobre intensidades relativas veja [Cowan 1981, página 407].

obtida das sequências isoeletrônicas, antes de acreditar nos resultados do cálculo de mínimos quadrados, pois as sequências são técnicas que trazem informação diretamente do dado experimental, e portanto há menos possibilidade de engano.

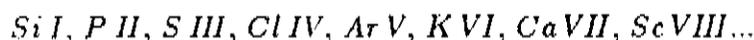
Cada análise espectral terá suas próprias dificuldades, sendo impossível enumerar todas as possibilidades e métodos de solução dos problemas a serem resolvidos.

4.2 Comportamentos Sistemáticos em Estrutura Atômica.

Uma sequência isoeletrônica é uma sequência de íons com o mesmo número N de elétrons, variando somente a carga nuclear Z . Por exemplo a sequência isoeletrônica do Si é composta por:



e seu espectro correspondente:



Os íons pertencentes à mesma sequência tendem a ser muito semelhantes em sua estrutura geral, especialmente para átomos altamente ionizados. Para iniciar a discussão das sequências isoeletrônicas é conveniente introduzir o conceito de carga nuclear efetiva $Z^* = Z - S$ onde S é a blindagem que os $N - 1$ elétrons mais internos oferecem ao elétron nl mais externo, resultando numa expressão hidrogenóide para a energia [Edlén 1964]:

$$E_{nl} = -\frac{(Z^*)^2}{n^2} = -\frac{(Z - S)^2}{n^2} Ry. \quad (4.3)$$

A utilidade dessa fórmula parte da observação empírica de que os valores de S obtidos a partir dos dados experimentais são aproximadamente independentes de Z , mostrando uma variação quadrática da energia em função de Z .

De fato, um nível numa sequência isoeletrônica varia de forma aproximadamente

quadrática em Z . Pode-se demonstrar isto utilizando-se funções de onda hidrogênicas para descrever os orbitais iônicos, o que é uma boa aproximação para graus mais elevados de ionização (quando a energia de interação elétron-núcleo torna-se cada vez mais intensa em comparação com a energia de interação elétron-elétron).

A função de onda hidrogênica para o orbital nl , sob o campo de uma carga efetiva Z^* , é obtida a partir da função para o átomo de Hidrogênio atômico substituindo-se r por Z^*r [Sobel'man 1979, página 22], ou seja há uma “compressão” dos orbitais. Neste caso, a expressão para a energia cinética, torna-se proporcional a $(Z^*)^2$ e a expressão para a interação elétron-núcleo cresce com $Z(Z^*)$. A interação elétron-elétron, $\sum 1/r_{ij}$, fica proporcional à Z^* .

As várias contribuições podem ser representadas mais precisamente na forma:

$$E_{\text{cinética}}^{nl} \propto (Z - S_1)^2 \quad (4.4)$$

$$E_{\text{elétron-núcleo}}^{nl} \propto (Z - S_2)Z \quad (4.5)$$

$$E_{\text{elétron-elétron}}^{nl} \propto (Z - S_3) \quad (4.6)$$

ou seja, a energia é descrita como uma função quadrática de Z .

A contribuição do termo relativístico, que é proporcional à $(Z^*)^4$ [Sobel'man 1979, página 12], torna-se apreciável para valores altos de Z .

É quase sempre possível associar funções “bem comportadas” de Z às propriedades eletrônicas de uma sequência, tornado seu estudo uma importante ferramenta para a previsão de níveis e transições novas até então desconhecidas.

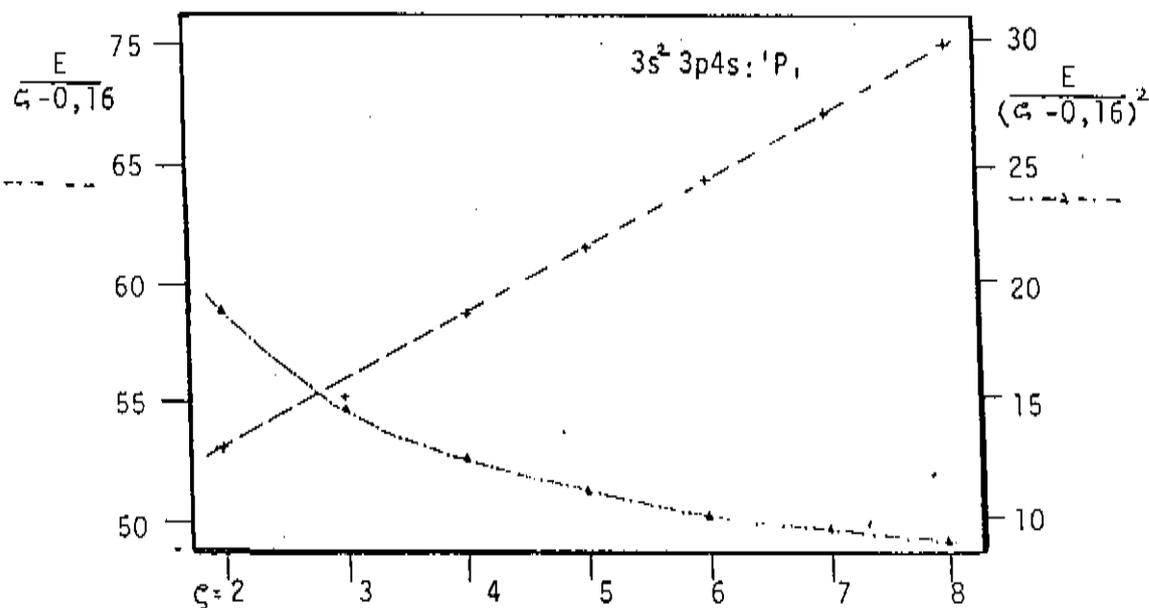


Figura 4.2: Gráfico de Sequência Isoeletrônica. A energia E do nível $3s^2 3p4s :^1P_1$ é dividida por uma função de ζ . Aqui $\zeta = Z - (N - 1)$.

O uso de gráficos facilita a análise e condensa a informação (ver figura (4.2)).

Em geral são traçadas curvas de funções da energia E em função de Z . As mais comuns são:

$$f(Z) = \frac{E}{\zeta - c} \quad (4.7)$$

$$f(Z) = \frac{E}{(\zeta - c)^2} \quad (4.8)$$

$$f(Z) = \sqrt{E} \quad (4.9)$$

onde $\zeta = Z - (N - 1)$, onde c é uma constante apropriada.

Na primeira e na segunda equações o divisor é uma função linear ou quadrática de Z . A escolha adequada de c faz com que $f(Z)$ se aproxime de uma função linear ou constante respectivamente. Em contraste \sqrt{E} fornece uma transformação de escala cuja

consequência é tornar o gráfico linear para ζ grande.

Um estudo usando teoria de perturbação possibilitou Layzer *et. al.* [1964] escrever a energia de um átomo na forma:

$$E = Z^2(E_0 + Z^{-1}E_1 + Z^{-2}E_2 + Z^{-3}E_3 + \dots)Ry \quad (4.10)$$

onde E_0 é a soma das contribuições do potencial nuclear e energia cinética, E_1 depende da energia de repulsão eletrônica e $E_2, E_3 \dots$ são termos de ordem superior na expansão. Uma expansão desse tipo incluindo até o termo E_3 foi usada por [Trätbert *et al.* 1988] no estudo do nível $3s3p^3 :^5S_2$ pertencente à sequência do *Si I*. A partir da interpolação de dados experimentais foi obtida a curva:

$$E = Z^2(555.5 - 10870Z^{-1} + 137200Z^{-2} - 221900(Z - 11.8)^{-3})cm^{-1} \quad (4.11)$$

a qual foi utilizada na previsão desse nível para o *Ar V* e outros íons da sequência.

O estudo da sequência homóloga, ou seja, sequência isoeletrônica de outro íon pertencente ao mesmo grupo da tabela periódica, também pode trazer alguma compreensão sobre a estrutura e as intensidades de transição de um espectro. Um exemplo importante é dado nesta tese: A sequência isoeletrônica do *Si I* estudada no capítulo 5, não apresenta a configuração excitada $3p^4$ embora a configuração $2p^4$ esteja presente na sequência do Carbono I [Kelly e Palumbo 1973], que é homóloga à do *Si I*.

Especialmente interessante ao estudo das séries de Rydberg é a expressão da energia segundo a teoria do defeito quântico:

$$E_{nl} = -\frac{(Z_c)^2}{(n - \delta)^2}Ry. \quad (4.12)$$

onde $Z_c = Z - (N - 1)$ e δ é o defeito quântico. Utilizando dados experimentais pode-se determinar δ possibilitando a previsão de níveis de n mais alto. Além disso, é possível obter o potencial de ionização a partir do limite de $n \rightarrow \infty$ na expressão (4.12) acima⁴. Aqui, δ é mais ou menos independente de n , mas varia significativamente com o momento angular orbital⁵ l .

O comportamento das integrais eletrostáticas, parâmetros spin-órbita e comprimentos de onda, frente a variação de Z numa sequência, apresenta características diferentes daquelas observadas com a variação da energia. Como vimos anteriormente, integrais eletrostáticas variam proporcionalmente a Z^{-2} , enquanto que ζ_{nl} varia com $(Z^{-1})^4$. Por exemplo, no estudo da sequência do *SiI*, observou-se [Smitt et al. 1976] que $F^2(3p, 3p)$ e ζ_{3p} para a configuração $3s^2 3p^2$ ajustados aos dados experimentais eram dados por:

$$F^2(3p, 3p) = 7.824,55 \left(Z - 9,7499 - \frac{2,0938}{Z - 12,0694} \right) - M_{HF}^0 \quad (4.13)$$

$$\zeta_{3p} \cong y^4 \quad (4.14)$$

$$y = 0,5104(Z - 4,8152 - 8,2052y^{-1}) \quad (4.15)$$

onde y envolve uma fórmula recursiva, porém o termo dominante é linear em Z . A integral M_{HF}^0 tem origem nos termos spin-spin e spin-outro-spin.

As transições são divididas em duas classes gerais, para fins de estudos de uma sequência isoeletrônica, à saber: transições cujo salto eletrônico implica na variação do número quântico principal Δn e aquelas onde isto não ocorre. Em linhas gerais podemos considerar que para transições com $\Delta n = 0$, o número de onda da transição será uma

⁴Uma discussão mais profunda sobre o assunto pode ser encontrada no artigo de revisão em [Seaton 1983].

⁵Fato que está associado à penetração do orbital no caroço.

função linear de Z , enquanto que para $\Delta n \neq 0$ teremos em geral uma função quadrática de Z . O comportamento apresentado pelo número de onda é consequência das energias inicial e final da transição, frente à sequência isoeletrônica. Um estudo detalhado sobre este assunto pode ser encontrado em [Edlén 1964, seções 28 e 29].

Nesta tese a maioria dos estudos de sequência foram feitos utilizando o método das diferenças finitas [Edlén 1964]. Através desse método podemos obter uma aproximação das derivadas da energia em função de Z . Por exemplo, para o nível $3p4s :^1P_1$ do Ar V obtivemos o seguinte esquema:

	<i>Si I</i>	<i>P II</i>	<i>S III</i>	<i>Cl IV</i>	<i>Ar V</i>	<i>K VI</i>	<i>Ca VII</i>	<i>Sc VIII</i>
E	40.992	88.894	148.398	219.454	301.291	394.431	498.085	614.085
$\Delta^{(1)}$	47.902	59.504	71.056	81.846	93.131	103.654	116.000	
$\Delta^{(2)}$	11.602	11.552	10.790	11.285	10.523	12.346		

Tabela 4.1: Método das diferenças finitas, utilizado no estudo da sequência isoeletrônica do Si I.

Aqui $\Delta_i^{(1)} \equiv E_{i+1} - E_i$ e $\Delta_i^{(2)} \equiv \Delta_{i+1}^{(1)} - \Delta_i^{(1)} = E_{i+2} - 2E_{i+1} + E_i$. Como se pode observar os $\Delta_i^{(2)}$ é aproximadamente constante, o que implica em que E é uma função aproximadamente quadrática de Z . Comparando-se este resultado com a equação (4.10), concluímos que $\Delta_i^{(2)}$ é proporcional a E_0 . De fato, observa-se que $\Delta_i^{(2)}$ depende principalmente da configuração em consideração, variando pouco de termo para termo.

4.3 Cálculos Computacionais.

A partir de meados da década de 60, o cálculo computacional da estrutura e das transições atômicas passou a ocupar um espaço cada vez mais importante na análise espectral de átomos de muitos elétrons.

Para se fazer uma análise espectral, devemos conhecer a estrutura de níveis, a composição dos autovetores, a pureza dos níveis em cada representação (para saber a validade das regras de seleção) e os valores aproximados dos comprimentos de onda e taxas de transição. Na obtenção deste resultado utilizamos uma série de programas os quais serão descritos nesta seção.

4.3.1 Cálculos Iniciais.

O primeiro programa a ser utilizado é o **MCHF77**⁶, que calcula as funções radiais $P_{nl}(r)$ (equação 2.3). O Hamiltoniano considerado, cuja energia deve ser estacionária frente às variações da função radial $P_{nl}(r)$, corresponde à energia média da configuração. As funções $P_{nl}(r)$ obtidas são as mesmas para todos os termos de uma configuração. O cálculo das integrais radiais F^k , G^k e R^k é feito através do programa **WM**⁷, que possibilita o programa **RGM mod. 7** calcular a estrutura dos níveis. O programa **WM** calcula também as integrais radiais de multipolo $R_{nl-n'l'}^k$, necessárias à obtenção das probabilidades de transição, através do programa **RGM mod. 7**.

⁶O asterístico significa que esta é uma versão modificada do programa MCHF77.

⁷O duplo asterístico, significa que o programa foi adaptado ao VAX pelo autor da tese.

Programa	Função
MCHF77* (Multiconfiguracional Hatee-Fock - 78)	Calcula as funções de onda e níveis energéticos de H_0 (equação 2.3) na aproximação HF multiconfiguracional não relativística. Calcula o termo spin-orbita, a blindagem S, as integrais F, G e R, a energia média entre outros parâmetros.
WM**: Wave Manip.	Calcula as integrais de Slater e integrais de momento de multipolo, necessárias ao cálculo de níveis energéticos e probabilidade de transição.
RGM mod. 7**	Calcula a partir de E_{av} , F^k , G^k , R^k , ζ_{nl} , α , β , γ e $\langle nl r^k n'l' \rangle$ as expansões multiconfiguracionais dos autovetores e autovalores que são soluções de H (equação (2.2)). Calcula os comprimentos de onda e as intensidades de linha das transições E1, E2 e M1. Fornece a matriz energia, nas representações LS e jj, e a pureza média para cada representação.
RCE** ("Least-Squares")	Ajusta os valores de E_{av} , F^k , G^k , R^k , ζ_{nl} , α , β , γ para um conjunto de níveis experimentais, a partir de uma aproximação inicial e através do método de mínimos quadrados. Fornece a expansão dos autovetores nas representações LS e jj. Apresenta os valores ajustados dos parâmetros, e o desvio padrão do ajuste.

Tabela 4.2: *Programas de computador utilizados na análise espectral.*

Além destes, vários programas de uso corrente calculam funções de onda, elementos de matriz, níveis de energia, intensidades de transição e uma infinidade de propriedades atômicas. Uma extensa lista de programas está disponível no apêndice de [F. Fischer 1977] à página 299. Além destes convém citar o programa multiconfiguracional relativístico de [Grant et al. 1980].

O Centro de Computação da UNICAMP conta com dois computadores VAX 11/785, onde estão implementados os programas destinados a análise espectral. Na tabela (4.2) encontramos uma relação desses programas e suas atribuições.

A seguir apresentamos uma breve descrição dos programas utilizados.

A. MCHF77*: Cálculo HF Multiconfiguracional.

O programa MCHF77* [F. Fischer 1977] é utilizado nesta tese para calcular as funções de onda, energias médias e integrais spin-órbita, necessárias ao cálculo de níveis e transições atômicas de interesse.

O método de solução utilizado pelo programa resolve as equações multiconfiguracionais Hartree-Fock (MCHF) através da aproximação do campo autoconsistente. As equações MCHF formam um sistema de equações integro-diferenciais não lineares acopladas, que é obtido quando se impõe que a energia total seja estacionária em relação às variações dos $P_n l(\tau)$. Ao mesmo tempo, a energia deve ser estacionária com respeito às variações dos coeficientes de mistura (componentes da expansão multiconfiguracional), o que leva a um sistema de equações seculares⁸.

Cada ciclo autoconsistente calcula uma nova aproximação para as funções radiais, sujeitas às condições de ortonormalidade, e posteriormente calcula os elementos de matriz H_{ij} a fim de resolver a equação secular para encontrar o autovalor e o autovetor correspondente ao caso em consideração. O processo autoconsistente se repete até que

⁸Ver capítulo 4 de [F. Fischer 1977], para uma discussão detalhada sobre as equações MCHF.

seja satisfeito o critério de convergência ⁹.

B. WM^{**}: Obtenção das Integrais Radiais e Multipolares.

Com as funções de onda obtidas do programa MCHF77^{*}, podemos calcular as integrais de interesse na obtenção dos espectros. Algumas integrais entretanto, podem ser obtidas diretamente do programa MCHF77^{*}.

Além das integrais de multipolo, o programa calcula também as integrais de cancelamento, definidas por R. Cowan [Cowan 1981, capítulo 14] como:

$$\int |P_{nl}(r)P_{n'l'}(r)|r^k dr \quad (4.17)$$

a qual se comparada com $\langle nl|r^k|n'l' \rangle$ fornece uma noção do efeito de interferência destrutiva na porção radial do elemento de matriz de multipolo¹⁰.

C. RCG mod. 7^{**}: Cálculo da Matriz Energia, Autovalores, Autovetores e Probabilidades de Transição.

Este programa calcula a estrutura de níveis atômicos e apresenta o espectro tanto para transições permitidas E1 quanto para proibidas, M1 e E2.

No cálculo da estrutura são dados de entrada:

- O número de ocupação e o momento angular de cada orbital.

⁹Ver capítulo 7 de [F. Fischer 1977] para maiores detalhes de cálculo.

¹⁰Um exemplo desse efeito pode ser visto em [Svensson 1976].

- Os valores das integrais F^k , G^k e R^k , Energia Média E_{av} , parâmetros spin-órbita ζ_{nl} e dos parâmetros efetivos α , β e γ se houver.
- O número de configurações que se permite interagir.

Apartir desses dados o programa calcula as matrizes de coeficientes (contendo a dependência angular dos parâmetros) e constroi a matriz de energia para cada J. A matriz é então diagonalizada para produzir os vários autovalores E^k e autovetores Y^k correspondentes. Cada nível é classificado conforme o esquema de acoplamento de momento angular escolhido, geralmente LS e jj (embora outras possibilidades sejam possíveis). São mostradas as matrizes de energia e a composição dos Y^k . É calculada a pureza média para cada representação.

No cálculo dos espectros as integrais multipolares:

$$R_{nl-n'l'}^k = \int_0^\infty P_{nl}(r) r^k P_{n'l'}(r) \quad (4.18)$$

para as transições E1, M1 e E2. Apartir desses e dos dados mencionados anteriormente o programa calcula o comprimento de onda, a probabilidade de transição e outras quantidades relacionadas.

O programa RCG mod. 7** é bastante extenso, possuindo o arquivo fonte mais de 10.000 linhas. Foi escrito originalmente para um CDC em Fortran IV (palavra de 6 bytes). A versão para o VAX/Fortran (representação de 4 bytes) custou um considerável esforço tendo requerido uma série de modificações.

4.3.2 Cálculo de Ajuste de Parâmetros.

O procedimento de ajuste de parâmetros consiste em procurar valores de E_{av} , F^k , G^k , R^k , ζ_{nl} , α , β e γ de maneira a reproduzir com o menor desvio possível a estrutura de níveis obtida do experimento, num cálculo onde esses parâmetros são tratados como variáveis de um sistema de equações lineares.

Do ponto de vista matemático, o número N_p de variáveis (parâmetros) x_l deve ser igual ao número de equações N_k (número de níveis experimentais conhecidos) para que o sistema tenha solução exata¹¹. Entretanto um sistema com $N_p = N_k$ quase sempre tem solução exata o que faz com que o ajuste seja possível mesmo para valores experimentais equivocados.

A princípio, a validade do ajuste reside no fato de que cada parâmetro representa um determinado tipo de interação, incluída no modelo teórico (exposto no capítulo 2), e que a dependência angular na expressão da energia distingue as energias dos diferentes níveis LSJ. Como vimos na seção (4.3.1 A), os valores dos parâmetros em nosso modelo são os mesmos para cada configuração, independente do termo em consideração, o que é uma boa suposição na maioria dos casos¹².

Assim, a qualidade do cálculo pode ser julgada a partir da precisão do ajuste obtido e do significado físico dos valores encontrados para os parâmetros, ou seja, observamos se F^k , G^k e ζ_{nl} são positivos e se variam como esperado de configuração para configuração e de um elemento para outro no seu grupo da tabela periódica ou ao longo

¹¹Desde que a matriz não seja singular.

¹²Entretanto existem exceções [Cowan 1981, página 478].

da sequência isoeletrônica. Na maioria dos casos onde obtemos sucesso, temos $N_p < N_k$.

Em nosso trabalho o ajuste dos parâmetros é feito através do programa RGE, escrito por R. D. Cowan [1981, capítulo 16], o qual procura o mínimo da função R:

$$R = \sum_k (E^k - T^k)^2 \quad (4.19)$$

(onde E^k são os níveis ajustados e T^k os níveis experimentais) em função das variáveis x_l . Nessa equação,

$$\mathbf{E} = \mathbf{V}\mathbf{X} \quad (4.20)$$

onde \mathbf{E} e \mathbf{X} são os vetores que contém os E^k e x_l e \mathbf{V} é uma matriz $N_k \times N_p$, que contém os coeficientes dos x_l .

A solução é obtida através de um processo iterativo, de onde encontramos além dos valores ajustados dos parâmetros e níveis também a composição dos autovetores. O desvio padrão do ajuste resultante é dado pela fórmula:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_k (E^k - T^k)^2}{N_k - N_p}} \quad (4.21)$$

Um bom ajuste, além de confirmar a classificação dos níveis também preve os valores dos que ainda não foram encontrados. Vários exemplos de cálculo de ajuste estão dados nos próximos capítulos, onde estão os resultados desta tese.

Capítulo 5

Resultados

Neste último capítulo são apresentados os resultados desta tese na forma de cinco trabalhos, quatro dos quais já estão publicados ou aceitos para publicação. Tais publicações são consequência direta deste projeto, seja por que os programas implementados pelo autor¹ foram utilizados como ferramenta fundamental na análise espectral, seja pelos dados obtidos do TDC e do TP-III no caso do Ar V. O trabalho sobre o o Ar V foi escolhido entre todos para ser mostrado com mais detalhe, pois foi onde o autor da tese teve sua participação em todas as etapas de execução, especialmente na análise espectral.

Na seção (5.1) encontramos os resumos e os principais resultados das quatro primeiras publicações, as quais analisam os espectros do Kr V, Kr VI e Xe IV. Na seção (5.2) apresentamos os resultados do estudo do Ar V, os quais estão divididos em duas partes, a primeira das quais foi submetida à publicação no Journal of the Optical

¹Ver seção (4.3).

Society of America B (JOSA B), e trata da classificação de 58 linhas do espectro do Ar V, sendo que 9 linhas são novas. A segunda parte contém alguns resultados preliminares, que indicam as perspectivas futuras na análise deste íon. Estes dados surgiram durante o processo de análise e tratam da identificação de níveis pertencentes às configurações $3s3p^24s$ e $3p^4$.

5.1 Trabalhos Publicados.

5.1.1 Kr VI

Título:	Energy Levels of the configurations $4s^24p$, $4s4p^2$, $4s^24d$ and $4s^25p$ in Kr VI, obtained from a θ-pinch light source. (Níveis de Energia das configurações $4s^24p$, $4s4p^2$, $4s^24d$ e $4s^25p$, obtidos de um θ -pinch como fonte de luz.)
Publicado em:	Physical Review A, 38 , 166-169 (1988).
Autores:	A G Trigueiros, C J B Pagan e J G Reyna Almandos.
Participação do autor desta tese:	Na análise espectral, principalmente nos cálculos <i>ab-initio</i> dos níveis de energia, comprimentos de onda e intensidades das linhas e no cálculo de ajuste dos parâmetros teóricos aos níveis experimentais (seção 4.3).

Resumo:

O espectro do Kr VI foi observado no intervalo espectral de 450 à 1000 Å a partir

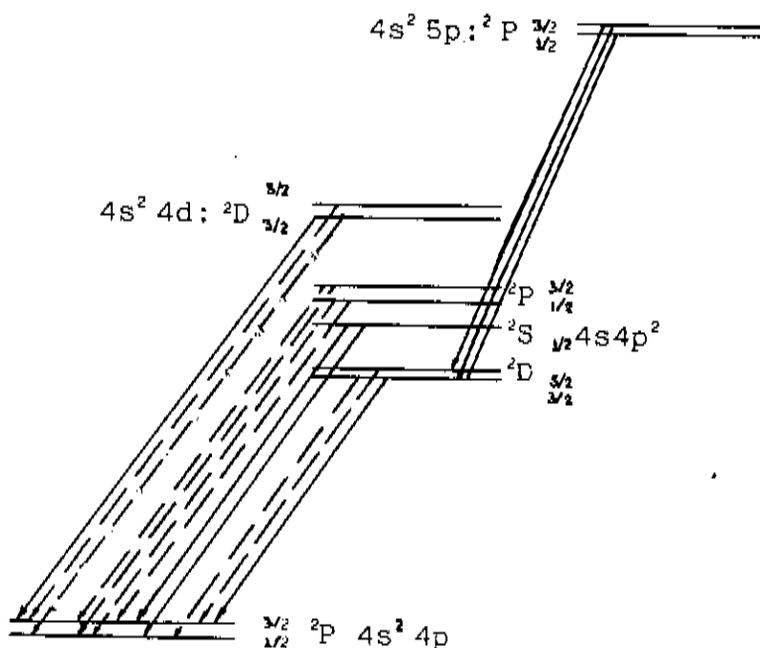


Figura 5.1: Esquema de níveis e transições observadas do Kr VI. Nesta figura temos: Transições observadas por nós (-); Transições observadas por Fawcett et al. [1961] (-x-).

da radiação obtida do θ -pinch instalado no Instituto de Tecnologia de Lund [Pettersson 1982], tendo sido identificadas 15 linhas pertencentes às transições entre as configurações $4s^2 4p$, $4s4p^2$, $4s^2 4d$ e $4s^2 5p$. Sete dessas linhas foram classificadas pela primeira vez. Dos 14 níveis pertencentes a estas configurações apenas três não foram determinados ($4s4p^2: {}^4P_{5/2, 3/2, 1/2}$). O conhecimento prévio partiu da observação por Fawcett et al. [1961] de 8 transições, porém sem nenhuma identificação de nível. Os resultados de nossa análise foram obtidos a partir de extrapolações da sequência isoeletrônica do Ga I. Um esquema desses níveis e transições pode ser visto na figura (5.1).

As designações dos níveis foram confirmadas através do ajuste dos parâmetros teóricos aos níveis experimentais com o uso da técnica descrita na seção (4.3), cujos

Configuração	Parâmetro	Valor HF (cm^{-1})	Valor Ajustado (cm^{-1})	Ajst/HF
$4s^24p$	E_{av}	0	5408	
	ζ_{4p}	4836	5408	1,118
$4s^25p$	E_{av}	317269	328217	1,034
	ζ_{5p}	1438	(Fix)	1,000

Tabela 5.1: Valores ajustados dos parâmetros teóricos pelo programa RCE ("Least-Squares"). Para o ajuste de quatro níveis pertencentes às configurações $4s^24p$ e $4s^25p$, o desvio padrão cálculo foi de 12 cm^{-1} .

valores podem ser encontrados nas tabelas (5.1) e (5.2). Na tabela (5.3) encontramos os valores dos níveis experimentais classificados, bem como sua composição.

5.1.2 Kr V (I)

Título:	A Spectroscopic Study of Radiation Produced in a Theta-Pinch. (Estudo Espectroscópico da Radiação Produzida em um Theta-Pinch.)
Publicado em:	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A280, 589-592 (1989).
Autores:	A G Trigueiros, M Machida, C J B Pagan e J G Reyna Almandos.
Participação do autor desta tese:	Na construção do Theta-Pinch

Resumo:

Configuração	Parâmetro	Valor HF	Valor Ajustado	Ajst/HF
4s4p ²	E _{av}	137507	150783	1,096
	F ² (4p, 4p)	67566	33189	0,491
	α(4p, 4p)	—	-470 (Fix)	
	G ¹ (4s, 4p)	90160	52230	0,579
	S _{4p}	4183	4386	1,048
4s ² 4d	E _{av}	208167	211072	1,014
	S _{4d}	335	439	1,310
4s4p ² - 4s ² 4d	R ¹ (4p4p, 4s4d)	77526 (Fix)		

Tabela 5.2: Valores ajustados dos parâmetros teóricos pelo programa RCE ("Least-Squares"). Para o ajuste de sete níveis pertencentes às configurações 4s4p² e 4s²4d, o desvio padrão cálculo foi de 37 cm⁻¹.

Designação	Valor (cm ⁻¹)	Obs.-Calc.	Composição
4s ² 4p : ² P _{1/2}	0		100
4s ² 4p : ² P _{3/2}	8111,3		100
4s4p ² : ² D _{3/2}	141674,6	-22	86 (4s4p ² : ² D) + 13 (4s ² 4d : ² D)
4s4p ² : ² D _{5/2}	142731,6	20	86 (4s4p ² : ² D) + 13 (4s ² 4d : ² D)
4s4p ² : ² S _{1/2}	167796,6		94 (² S) + 5 (² P)
4s4p ² : ² P _{1/2}	180339,4	16	94 (² P) + 5 (² S)
4s4p ² : ² P _{3/2}	183816,8	-14	98
4s ² 4d : ² D _{3/2}	222126,5	4	86 (4s ² 4d : ² D) + 13 (4s4p ² : ² D)
4s ² 4d : ² D _{5/2}	223040,3	-3	86 (4s ² 4d : ² D) + 13 (4s4p ² : ² D)
4s ² 5p : ² P _{1/2}	326725,7	-9	100
4s ² 5p : ² P _{3/2}	328967,2	8	100

Tabela 5.3: Níveis identificados na estrutura do Kr VI. A pureza média das configurações 4s4p² e 4s²4d é de 86%. Componentes menores que 5% foram omitidas da expansão.

Neste trabalho apresentamos o θ -pinch TP-III pela primeira vez, em seu projeto inicial com banco de pré-ionização. Na época, o TP-III estava em fase de testes.

Os resultados preliminares da análise do espectro do Kr V obtido a partir da radiação emitida do θ -pinch construído no Instituto de Tecnologia de Lund [Pettersson 1982] são apresentados, sendo apresentadas cinco transições novas. A principal parte desse trabalho esta no artigo que mostraremos na sub-seção seguinte.

5.1.3 Kr V (II)

Título:	Transitions and Energy Levels in the $n = 4$ Complex of Kr V. (Transições e Níveis de Energia no Complexo $n = 4$ do Kr V.)
Publicado em:	Physical Review A, 40, 3911-3914 (1989).
Autores:	A G Trigueiros, C J B Pagan, S-G Pettersson e J G Reyna Almandos.
Participação do autor desta tese:	Na análise espectral, principalmente nos cálculos <i>ab-initio</i> dos níveis de energia, comprimentos de onda e intensidades das linhas e no cálculo de ajuste dos parâmetros teóricos aos níveis experimentais (seção 4.3).

Resumo:

O θ -pinch do Instituto de Tecnologia de Lund [Pettersson 1982] foi usado para observar o espectro do Kr quatro vezes ionizado (Kr V) no UVV (432 à 2000 Å) sendo que

50 linhas foram identificadas como transições entre níveis pertencentes às configurações $4s^24p^2$, $4s4p^3$ e $4s^24p4d$. Destas, 19 linhas não haviam sido identificadas anteriormente.

A primeira referência ao espectro do Kr V foi feita por Fawcett et al. [1961], onde duas linhas foram apresentadas sem classificação. Schönheit [1966] estudou o espectro dos gases raros incluindo o Kr V, identificando o grau de ionização das linhas, porém sem classificar a transição. Irwin et al. [1976] e Livingstone [1976] classificaram algumas linhas do espectro do Kr V. Fawcett e Bromage [1980], usando um ζ -pinch como fonte de radiação classificaram um total de 26 linhas desse íon.

A análise espectral do Kr V foi feita com o auxílio dos dados da sequência isoeletrônica do Ge I. A tabela (5.4) mostra os níveis experimentais do Kr V, os quais foram confirmados por um cálculo de ajuste dos parâmetros teóricos (4.3), cujos resultados podem ser vistos nas tabelas (5.5) e (5.6).

Config.	Desig.	Valor (cm ⁻¹)	Composição
4s ² 4p ²	³ P ₀	0,0	98
	³ P ₁	3742,86	100
	³ P ₂	7595,34	96
	¹ D ₂	19722,93	96
	¹ S ₀	39203,92	98
4s4p ³	³ D ₁	129658,16	86(sp ³ : ³ D) + 9(pd : ³ D) + 4(sp ³ : ³ P)
	³ D ₂	129779,27	85(sp ³ : ³ D) + 8(pd : ³ D) + 6(sp ³ : ³ P)
	³ D ₃	131016,42	90(sp ³ : ³ D) + 10(pd : ³ D)
	³ P ₀	147925,28	90(sp ³ : ³ P) + 10(pd : ³ P)
	³ P ₁	148286,78	86(sp ³ : ³ P) + 6(pd : ³ P) + 4(pd : ³ D)
	³ P ₂	148668,41	77(sp ³ : ³ P) + 6(sp ³ : ³ D) + 5(pd : ³ P) + 5(sp ³ : ¹ D)
	¹ D ₂	163387,17	50(sp ³ : ¹ D) + 31(pd : ¹ D) + 12(pd : ³ P)
	³ S ₁	185063,54	64(sp ³ : ³ S) + 36(sp ³ : ¹ P)
	¹ P ₁	194041,06	46(sp ¹ : ¹ P) + 29(sp ³ : ³ S) + 23(pd : ¹ P)
	4s ² 4p4d	³ P ₂	211336,57
³ P ₁		213932,87	56(pd : ³ P) + 34(pd : ³ D) + 9(sp ³ : ³ P)
³ P ₀		216420,28	90(pd : ³ P) + 10(sp ³ : ³ P)
¹ D ₂		216874,54	40(pd : ¹ D) + 44(sp ³ : ¹ D) + 13(pd : ³ P)
³ D ₁		218746,81	56(pd : ³ D) + 32(pd : ³ P) + 10(sp ³ : ³ D)
³ D ₃		219381,57	88(pd : ³ D) + 10(sp ³ : ³ D)
³ D ₂		219823,27	66(pd : ³ D) + 14(pd : ¹ D) + 11(pd : ³ P) + 9(sp ³ : ³ D)
¹ F ₃		234120,87	100
¹ P ₁		237720,58	74(pd : ¹ P) + 17(sp ³ : ¹ P) + 6(sp ³ : ³ S)

Tabela 5.4: Níveis identificados na estrutura do Kr V. A pureza média na representação LS da configuração 4s²4p² é de 98%. Para 4s4p³ e 4s²4p4d temos 72%. Componentes menores que 4% foram omitidas.

Configuração	Parâmetro	Valor HF (cm^{-1})	Valor Ajustado (cm^{-1})	Ajst/HF
$4s^24p^2$	E_{av}	0	12479	
	$F^2(4p, 4p)$	65512	52983	0,81
	ζ_{4p}	4412	4844	1,10

Tabela 5.5: Valores ajustados dos parâmetros teóricos pelo programa RCE ("Least-Squares"). Para o ajuste de todos os níveis pertencentes à configuração $4s^24p^2$ o desvio padrão é de 135 cm^{-1} .

Configuração	Parâmetro	Valor HF (cm^{-1})	Valor Ajustado (cm^{-1})	Ajst/HF
$4s4p^3$	E_{av}	126872	151385	1,19
	$F^2(4p, 4p)$	65456	60411	0,92
	$G^1(4s, 4p)$	87661	70542	0,80
	ζ_{4p}	4405	6068	1,38
	$\alpha(4p, 4p)$		61(Fix)	
$4s^24p4d$	E_{av}	192057	204475	1,06
	$F^2(4p, 4d)$	52197	41952	0,80
	$G^1(4p, 4d)$	63258	55321	0,87
	$G^3(4p, 4d)$	39169	20276	0,52
	ζ_{4p}	4562	4475	0,98
	ζ_{4d}	272(Fix)		
$4s4p^3 - 4p4d$	$R^1(4p4p, 4s4d)$	58631(Fix)		

Tabela 5.6: Valores ajustados dos parâmetros teóricos pelo programa RCE ("Least-Squares"). Para 18 níveis pertencentes às configurações $4s4p^3$ e $4s^24p4d$ o desvio padrão é de 98 cm^{-1} .

5.1.4 Xe IV.

Título:	Study of the Configurations $5s^25p^2(5d + 6s)$ in trebly ionized Xenon (Xe IV). (Estudo das configurações $5s^25p^2(5d + 6s)$ no Xenônio tres vezes ionizado (Xe IV).)
Aceito para publicação em:	Physical Review A (1991).
Autores:	J G Reyna Almandos, Bredice F, Gallardo M, C J B Pagan, Di Rocco H O e A G Trigueiros.
Participação do autor desta tese:	Na análise espectral, principalmente nos cálculos <i>ab-initio</i> dos níveis de energia, comprimentos de onda e intensidades das linhas e no cálculo de ajuste dos parâmetros teóricos aos níveis experimentais (seção 4.3).

Resumo:

Três fontes de radiação foram utilizadas no estudo do Xe IV no UVV: Descarga num catodo oco [Persson e Minnhagen 1968], θ -pinch [Pettersson 1982] e TDC [Gallardo et al.], descrito na seção (3.2) desta tese. As duas primeiras fontes estão instaladas no Instituto de Tecnologia de Lund, enquanto a última esta no CIOP em La Plata.

A região do espectro desde 2500 até 6900 Å foi obtida por dois TDC's com comprimentos de 20 cm [Reyna Almandos et al. 1985] e 1 m [Reyna Almandos et al. 1982] cada.

A informação anterior sobre o Xe IV foi obtida por Boyce e Humphreys e publi-

cada em Moore [1971] e por Di Rocco et al. [1986], os quais publicaram análises para a configuração fundamental ($5s^25p^3$) e primeira excitada ($5s5p^4$).²

Neste trabalho 7 níveis da configuração $5s5p^4$ e outros 31 das configurações $5d$ e $6s$ são identificados pela primeira vez. Os níveis de energia classificados e os resultados do cálculo de ajustes estão nas tabelas (5.7) e (5.8) respectivamente.

Interações de configuração bastante intensas estão presentes no cálculo. Entre as configurações $5s5p^4$ e $5d$ a integral de interação vale 53723 cm^{-1} (valor HF). Para se obter um bom ajuste dos níveis experimentais foi necessário introduzir a interação com a configuração $6d$ que pertence à série de Rydberg da configuração $5d$. O cálculo de ajustes resultou em um desvio padrão de 325 cm^{-1} .

²Por simplicidade omitiremos a subcamada $5s^25p^2$ das designações das configurações $5s^25p^25d$ e $5s^25p^26s$.

Desig.	Valor (cm ⁻¹)	Composição
$5s5p^4(^3P)^4P_{5/2}$	99663,8	$85(5s5p^4(^3P)^4P) + 10(5d(^3P)^4P)$
$5s5p^4(^3P)^4P_{3/2}$	106923,3	$85(5s5p^4(^3P)^4P) + 11(5d(^3P)^4P)$
$5s5p^4(^3P)^4P_{1/2}$	109254,4	$83(5s5p^4(^3P)^4P) + 11(5d(^3P)^4P) + 5(5s5p^4(^1S)^2S)$
$5s5p^4(^1D)^2D_{3/2}$	121928,8	$61(5s5p^4(^1D)^2D) + 18(5d(^1D)^2D) + 6(5d(^3P)^2P)$
$5s5p^4(^1D)^2D_{5/2}$	125474,9	$70(5s5p^4(^1D)^2D) + 21(5d(^1D)^2D)$
$5d(^3P)^2P_{3/2}$	133027,1	$33(5d(^3P)^2P) + 21(5d(^3P)^4F) + 12(5s5p^4(^3P)^2P) + 12(5s5p^4(^1D)^2D) + 11(5d(^3P)^4D)$
$5d(^3P)^4F_{3/2}$	134980,6	$62(5d(^3P)^4F) + 20(5d(^3P)^2P) + 12(5s5p^4(^3P)^2P)$
$5d(^3P)^4F_{5/2}$	136495,7	$71(5d(^3P)^4F) + 20(5d(^3P)^4D)$
$5s5p^4(^3P)^2P_{1/2}$	136795,8	$22(5s5p^4(^3P)^2P) + 36(5d(^3P)^2P) + 23(5s5p^4(^1S)^2S) + 8(5d(^3P)^4D) + 8(5d(^1D)^2S)$
$5d(^3P)^4F_{7/2}$	141625,1	$82(5d(^3P)^4F) + 16(5d(^3P)^4D)$
$5d(^1D)^2F_{5/2}$	141824,4	$37(5d(^1D)^2F) + 30(5d(^3P)^2F) + 16(5d(^3P)^4F) + 15(5d(^3P)^4D)$
$5d(^3P)^4D_{7/2}$	145011,3	$41(5d(^3P)^4D) + 30(5d(^1D)^2F) + 16(5d(^3P)^2F) + 8(5d(^3P)^4F)$
$5d(^3P)^4D_{1/2}$	145105,7	$62(5d(^3P)^4D) + 24(5s5p^4(^1S)^2S) + 8(5d(^1D)^2S)$
$5d(^3P)^4F_{9/2}$	145991,6	$86(5d(^3P)^4F) + 14(5d(^1D)^2G)$
$5d(^3P)^4D_{3/2}$	146206,4	$83(5d(^3P)^4D) + 8(5d(^3P)^4F)$
$5d(^3P)^4D_{5/2}$	148685,2	$55(5d(^3P)^4D) + 16(5d(^3P)^2F) + 14(5d(^1D)^2F) + 10(5d(^3P)^4F)$
$5s5p^4(^1S)^2S_{1/2}$	150737,4	$24(5s5p^4(^1S)^2S) + 28(5d(^3P)^4D) + 27(5d(^3P)^2P) + 11(5s5p^4(^3P)^2P) + 7(5d(^1D)^2S)$
$6s(^3P)^4P_{1/2}$	154532,0	$75(6s(^3P)^4P) + 13(6s(^3P)^2P) + 9(6s(^1S)^2S)$
$5d(^3P)^2F_{7/2}$	155863,9	$22(5d(^3P)^2F) + 39(5d(^3P)^4D) + 16(5d(^1D)^2G) + 14(5d(^1D)^2F) + 9(5d(^3P)^4F)$
$5d(^3P)^4P_{5/2}$	159643,1	$78(5d(^3P)^4P) + 5(5d(^3P)^4D)$
$5d(^3P)^4P_{3/2}$	161434,1	$40(5d(^3P)^4P) + 18(5d(^3P)^2D) + 15(5d(^1D)^2P) + 11(5d(^1S)^2D) + 5(5s5p^4(^3P)^4P)$
$5d(^3P)^2D_{3/2}$	163596,2	$33(5d(^3P)^2D) + 23(5d(^3P)^4P) + 17(5d(^1S)^2D) + 10(5s5p^4(^3P)^2P)$
$6s(^3P)^4P_{3/2}$	165280,5	$82(6s(^3P)^4P) + 7(5d(^1D)^2P) + 7(6s(^3P)^2P)$

Tabela 5.7: Continua na próxima página.

Desig.	Valor (cm ⁻¹)	Composição
$6s(^3P)^2P_{1/2}$	167206,9	$58(6s(^3P)^2P) + 18(6s(^3P)^4P) + 11(5d(^3P)^4P) + 7(5d(^1D)^2P)$
$5d(^3P)^2D_{5/2}$	169001,8	$49(5d(^3P)^2D) + 20(6s(^3P)^4P) + 11(6s(^1D)^2D) + 8(5d(^3P)^2F)$
$6s(^3P)^4P_{3/2}$	170132,6	$49(6s(^3P)^4P) + 17(5d(^3P)^2D) + 15(6s(^1D)^2D) + 7(5d(^1D)^2D)$
$5d(^1D)^2P_{3/2}$	170490,0	$23(5d(^1D)^2P) + 35(5s5p^4(^3P)^2P) + 12(5d(^3P)^4P) + 9(5d(^1D)^2D) + 9(5d(^3P)^2P)$
$5d(^1D)^2P_{1/2}$	172892,4	$59(5d(^1D)^2P) + 14(5s5p^4(^3P)^2P) + 12(5d(^3P)^4P) + 10(6s(^3P)^2P)$
$6s(^3P)^2P_{3/2}$	173222,0	$58(6s(^3P)^2P) + 29(6s(^1D)^2D)$
$5d(^1D)^2D_{5/2}$	179002,1	$50(5d(^1D)^2D) + 12(5s5p^4(^1D)^2D) + 9(5d(^3P)^2F) + 8(5d(^1D)^2F) + 7(6s(^3P)^4P)$
$5d(^1D)^2D_{3/2}$	186050,3	$20(5d(^1D)^2D) + 23(6s(^1D)^2D) + 16(5d(^3P)^2P) + 16(5d(^1D)^2P) + 13(5s5p^4(^3P)^2P) + 7(5s5p^4(^1D)^2D)$

Tabela 5.7: Níveis identificados na estrutura do Xe IV. A pureza média na representação LS tem o mesmo valor que para o acoplamento jj, ou seja 58%. Componentes menores que 5% estão omitidos.

Configuração	Parâmetro	Valor HF (cm^{-1})	Valor Ajustado (cm^{-1})	Ajst/HF
5s5p ⁴	E_{av}	116163	137902	1,187
	$F^2(5p, 5p)$	53058	44580	0,84
	ζ_{5p}	9469	8836	0,933
	$G^1(5s, 5p)$	69722	56145	0,805
5s ² 5p ² 5d	E_{av}	141182	158033	1,119
	$F^2(5p, 5p)$	53339	34832	0,653
	ζ_{5p}	9639	8857	0,919
	ζ_{5d}	648	762	1,114
	$F^2(5p, 5d)$	39919	36251	0,908
	$G^1(5p, 5d)$	45262	31365	0,693
	$G^3(5p, 5d)$	28429	25941	0,912
5s ² 5p ² 6s	E_{av}	158554	175432	1,106
	$F^2(5p, 5p)$	53878	44941	0,834
	ζ_{5p}	9925	9935	1,002
	$G^1(5p, 6s)$	6361	5777	0,908
5s ² 5p ² 6d	E_{av}	235367	276902 (Fix)	1,176
	$F^2(5p, 5p)$	54529	46350 (Fix)	0,85
	ζ_{5p}	10137	9630 (Fix)	0,95
	ζ_{6d}	201	191 (Fix)	0,95
	$F^2(5p, 6d)$	11566	9831 (Fix)	0,85
	$G^1(5p, 5d)$	7111	6044 (Fix)	0,85
	$G^3(5p, 5d)$	5058	4299 (Fix)	0,85
5s5p ⁴ - 5d	$R^1(5p5p, 5s5d)$	53723	43341 (Fix)	0,807
5s5p ³ - 6s	$R^1(5p5p, 5s6s)$	543	462 (Fix)	0,85
5s5p ³ - 6d	$R^1(5p5p, 5s6d)$	21420	18207 (Fix)	0,85
5d - 6s	$R^2(5p5d, 5p6s)$	-12211	-10379 (Fix)	0,85
	$R^1(5p5d, 5p6s)$	-4221	-3588 (Fix)	0,85
5d - 6d	$R^0(5p5d, 5p6d)$	0.0	0.0 (Fix)	
	$R^2(5p5d, 5p6d)$	11451	9733 (Fix)	0,85
	$R^1(5p5d, 5p6d)$	16500	14025 (Fix)	0,85
	$R^3(5p5d, 5p6d)$	10846	9219 (Fix)	0,85
6s - 6d	$R^2(5p6s, 5p6d)$	5688	4835 (Fix)	0,85
	$R^1(5p6s, 6d5p)$	780	663 (Fix)	0,85

Tabela 5.8: Valores ajustados dos parâmetros teóricos pelo programa RCE ("Least-Squares"). O desvio padrão do ajuste foi de 325 cm^{-1} , para 31 níveis observados.

5.2 Ar V.

Nesta seção apresentaremos a análise do espectro do Argônio quatro vezes ionizado. Os resultados levaram à preparação de um artigo, o qual foi submetido à publicação e que será apresentado na subseção 5.2.1. Na subseção seguinte, mostraremos os resultados preliminares da investigação de novos níveis do espectro do Ar V, os quais serão objeto de trabalhos futuros.

5.2.1 Ar V (I).

Título:	New Spectroscopic Results in Ar V. (Novos Resultados Espectroscópicos no Ar V.)
Submetido à:	Journal of the Optical Society of America B.
Autores:	C J B Pagan, M Gallardo, F Bredice, M Raineri, J G Reyna Almandos e A G Trigueiros.
Participação do autor desta tese:	Em todas as etapas da realização do projeto, desde o experimento até a análise espectral, inclusive fazendo os cálculos <i>ab-initio</i> e de ajustes.

I. Introdução.

O átomo de Argônio quatro vezes ionizado, Ar V, faz parte da sequência isoeletrônica do Silício, possuindo portanto 14 elétrons. Seu nível fundamental é $3s^2 3p^2 \text{ } ^3P_0$. As primeiras linhas do espectro do Ar V foram apresentadas no trabalho de Boyce

[1935], onde as energias dos níveis $^3P_{j=0,1,2}$ pertencentes à configuração fundamental e primeira excitada ($3s3p^3 : ^3D_{j=1,2,3}$ e $^3P_{j=1-2}$) são determinados, bem como a maioria das transições entre estes³. Phillips e Parker publicaram mais tarde dois trabalhos⁴, nos quais são classificadas 29 transições e 14 níveis novos, incluindo as configurações $3p3d$ e $3p4s$. Linhas proibidas⁵ foram identificadas a partir de observações astrofísicas por Robinson [1936] e Bowen [1936 e ref. contidas neste trabalho], como pertencentes à transições dentro da configuração fundamental. As energias correspondentes à estas transições foram confirmadas no laboratório no trabalho de Phillips e Parker [1941]. Edlén [1963] mediu linhas no espectro do Ar V, confirmando algumas transições anteriormente classificadas. Schönheit [1966] estudando o espectro dos gases raros, observou 15 transições novas usando uma fonte de descarga capilar, classificando apenas o grau de ionização das linhas. Fawcett et al. [1967], encontrou o nível $3p3d : ^1F_3$ a partir da transição com o nível 1D_2 da configuração fundamental. Ekberg e Svenson [1970], a partir dos dados de Schönheit identificaram 5 transições novas. Fawcett et al. [1978] usando um theta-pinch de 30 KJ para estudar o espectro de Ar V à Ar X obteve resultados na região de 250 à 400 Å para o Ar V, classificando 16 novas transições e introduzindo as configurações $3p4d$ e $3p5s$, além da identificação de três linhas pertencentes à transição entre $3s3p^24s : ^5P$ e $3s3p^3 : ^5S$. De-Ye et al. [1984] obtiveram a energia do nível $3p3d : ^1D_2$ e revisaram o valor do nível $3p3d : ^1P_1$. Lesteven-Vaïsse et al. [1986] observaram o espectro do Argônio e Neônio, resultando na classificação dos níveis 1P_1 e 1D_2 da configuração $3p4d$ além da tentativa de classificação de outras quatro transições. Mais tarde, Lesteven-Vaïsse et al. [1988] publicaram um trabalho analisando principalmente

³Não se distingue aqui entre as energias dos níveis 3P_1 e 3P_2 .

⁴Parker e Phillips [1940] e Phillips e Parker [1941]. Este último contém muito mais informação que o primeiro.

⁵Chamamos linhas proibidas aquelas que não são permitidas pela regra de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$ de dipolo elétrico.

o espectro do Ar VI e VII, confirmando transições anteriormente observadas no espectro do Ar V.

O interesse nos dados espectroscópicos dos gases raros está vinculado a suas aplicações na física de lasers, física de colisões e diagnóstico de plasmas. Neste último campo o estudo das linhas de intercombinação ⁶ é importante para o diagnóstico do plasma astrofísico e de laboratório, em especial para o plasma produzido em tokamaks, pois estes são ambientes de pressão bastante baixas, possibilitando o decaimento radiativo (e não colisional) dos estados iniciais que produzem estas transições, uma vez que estas possuem taxas de transição bastante baixas se comparadas às demais transição de dipolo elétrico. No presente trabalho, os novos dados obtidos são aplicados ao estudo da configuração fundamental e das configurações excitadas $3s3p^3$, $3p3d$ e $3p4s$.

II. Experimento.

Em nossa investigação experimental o TDC e o TP-III foram utilizados como fonte de luz espectral. O espectro do TP-III, obtido à tensão de 13 KV não foi suficiente para produzir a informação necessária a análise espectral realizada, por isso utilizamos para fins de análise os dados do TDC, deixando as linhas obtidas no TP-III como confirmação experimental.

O TDC, bem como a técnica experimental de classificação das linhas estão descritos no capítulo 3. O espectro foi registrado num espectrógrafo de incidência normal de 3 m de distância focal, utilizando-se placas Ilford Q-2 para gravar o espectro na região

⁶Linhas de intercombinação são transições de dipolo elétrico, que violam a regra de seleção $\Delta S = 0$, quando assumimos a representação LS na descrição do sistema.

do UVV. Linhas de C, N, O, Si e linhas conhecidas de Argônio foram utilizadas como padrões internos.

Um bom espectro para o Ar V foi obtido com os seguintes parâmetros: pressão de 175 mtorr, tensão de 18 KV e capacitância de 20 nF. A incerteza na posição das linhas foi estimada em 0,01 Å.

A configuração atual do sistema TP-III, descrita no capítulo 3, inclui uma fonte de alta tensão de 60 KV, equipamento com o qual foi possível subir a tensão do experimento para valores da ordem de 25 KV. Estimamos que um espectro rico em linhas de Ar V possa ser obtido à tensão de 20 KV e à uma pressão de 10 mtorr.

III. Análise.

As linhas de Ar classificadas neste trabalho, são dadas na tabela (5.8), sendo que para 9 delas a classificação é feita pela primeira vez. A energia dos níveis é dada na tabela (5.9). Seus valores foram revisados, a partir de um procedimento de ajuste onde levamos em conta os números de onda das linhas observadas, sendo que para cada linha atribuímos um "peso", proporcional à sua incerteza⁷.

Destas linhas novas, 8 transições são entre níveis de paridade ímpar e o nível 1D_2 da configuração fundamental. As linhas em 769,99 Å e 797,06 Å, (respectivamente $125472,5 \text{ cm}^{-1}$ e $125461,1 \text{ cm}^{-1}$) confirmam a diferença de energia entre os níveis 3P_1 e 3P_2 da configuração $3s3p^3$ [Phillips e Parker 1941]. Para o mesmo multiplete não foi possível

⁷Um programa de ajuste desse tipo foi feito pelo autor desta tese, o qual está escrito em VAX/FORTRAN (similar ao FORTRAN 77).

identificar o nível 3P_0 . Uma nova linha foi identificada à $657,08 \text{ \AA}$ ($152187,8 \text{ cm}^{-1}$) classificada como a transição $3s^23p^2 :^3P_2 - 3s3p^3 :^1D_2$. Isto confirma a energia do nível 1D_2 adotada por Ekberg e Svensson [1970] e confirmada pelos cálculos de Bi'emont [1986 e 1986a]. Este nível apresenta uma mistura da ordem de 50 % com o nível 1D_2 da configuração $3p3d$, conforme se vê na tabela (5.9). No trabalho de Lesteven-Vaïsse [1988] é apresentada uma linha em $482,5 \text{ \AA}$ como sendo a transição $3s3p^3 :^1D_2 - 3s^23p^2 :^1D_2$ de acordo com a previsão de Fawcett [1987]. Nós observamos que esta linha em primeira ordem de difração encoberta por uma linha de Ar III. Porém em segunda ordem, a linha do Ar V se apresenta com um comprimento de onda de $482,55 \text{ \AA}$ ($207234,4 \text{ cm}^{-1}$). Considerando nossa designação para o nível $3s3p^3 :^1D_2$, a linha em $482,55 \text{ \AA}$ é classificada por nós como sendo $3s^23p^2 :^1D_2 - 3p3d :^1D_2$. Então, de acordo com Träbert et al. [1988], nós rejeitamos o comprimento de onda dado por De-Ye et al. [1984] para esta transição.

Foram observadas linhas correspondentes a transições entre o nível $3s3p^3 :^5S_2$ e a configuração fundamental, as quais confirmam o valor desse nível proposto anteriormente por Träbert et al. [1988] e [1988a]. A linha observada em $1175,25 \text{ \AA}$ ($85088,52 \text{ \AA}$), classificada como sendo a transição $3s^23p^2 :^3P_1 - 3s3p^3 :^5S_2$ está encoberta em nosso experimento por uma linha intensa de C III. A transição $3s^23p^2 :^3P_2 - 3s3p^3 :^5S_2$ observada à $1193,02 \text{ \AA}$ ($83820,85 \text{ cm}^{-1}$) esta encoberta por uma linha de C I. Devido ao fato de que ambas as linhas estão encobertas, não foi possível observar a razão de intensidades entre ambas as transições prevista por Ellis e Martinson [1984]. As linhas correspondentes a transição dos níveis $3s3p^24s :^5P_{j=1,2,3}$ anteriormente classificadas por Fawcett [1978], foram identificadas, porém esta configuração não é estudada neste trabalho⁸. A energia

⁸Na próxima seção discutiremos as transições destes níveis com a configuração $3p4s$, as quais confirmam indiretamente a energia do nível 5S_2 .

do nível 5S_2 foi estabelecida tomando-se a média ponderada de acordo com a incerteza na observação de cada linha, encontrando-se o valor de $85851,2 \text{ cm}^{-1}$. Este valor esta em boa concordância com a energia previamente indicada por Träbert et al. [1988a].

No estudo do nível 1S_0 da configuração fundamental, nós observamos que o valor conhecido deste nível era determinado por transições com o nível 1P_1 da configuração $3s3p^3$ e com os níveis 3D_1 e 1P_1 da configuração $3p3d$. Dentre estas, a linha em $536,76 \text{ \AA}$ ($186303,5 \text{ cm}^{-1}$), correspondente à transição $3s^23p^2 : {}^1S_0 - 3p3d : {}^3D_1$, foi identificada por nós como pertencendo ao espectro do Ar III. Para nós, a linha observada por Schönheit [1966] em $466,82 \text{ \AA}$ (214220 cm^{-1}) e classificada por Ekberg e Svensson [1970] como $3s^23p^2 : {}^1S_0 - 3p3d : {}^1P_1$ não corresponde a uma linha de Ar V. Ao invés, nós observamos a linha em $465,00 \text{ \AA}$ ($215053,6 \text{ cm}^{-1}$) previamente classificada por De-Ye et al. [1984] e Lesteven-Vaisse et al. [1988] para esta transição. Nós observamos uma linha em $379,69 \text{ \AA}$ ($263375,8 \text{ cm}^{-1}$) previamente identificada pelos mesmos autores como $3s^23p^2 : {}^1S_0 - 3p4s : {}^1P_1$ e clasificamos uma nova linha em $650,96 \text{ \AA}$ ($153618,8 \text{ cm}^{-1}$) como sendo a transição $3s^23p^2 : {}^1S_0 - 3s3p^3 : {}^3S_1$. Considerando todos estas transições com o nível 1S_0 e levando em consideração as incertezas das linhas observadas, nós estimamos o valor experimental do nível $3s^23p^2 : {}^1S_0$ em $37916,0 \text{ cm}^{-1}$.

Para a configuração $3p3d$, não foi possível estabelecer os valores dos níveis ${}^3F_{j=2,3,4}$. As transições com a configuração fundamental possivelmente não estão presentes em nosso espectro.

IV. Interpretação Teórica.

Ao fazer a análise espectral, os cálculos computacionais descritos na seção 4.3

foram realizados. Os níveis de energia foram interpretados teóricamente pelo programa RCE, de maneira a ajustar os valores teóricos aos níveis experimentais.

As configurações consideradas foram $3s3p^3$, $3p3d$ e $3p4s$. Entretanto um bom ajuste não foi possível considerando-se apenas essas três configurações. Observamos durante o processo de ajuste que os níveis 3S_1 e 1P_1 da configuração $3s3p^3$ invertiam de designação (da mesma forma que no cálculo de Huang [1985]), o que discorda da sistemática encontrada na sequência isoeletrônica do Si I. A correção desse efeito, que era devido a fortes interações de configuração então desprezadas só foi possível com a introdução no cálculo das configurações $3s3p^23d$ e $3p^33d$, o que colocou os níveis com a atribuição de energia correta e reduziu o erro no ajuste dos níveis.

Como todos os níveis experimentais correspondentes às configurações incluídas posteriormente no cálculo são desconhecidos, todos os parâmetros teóricos relativos a estes foram mantidos fixos. As integrais de Slater, foram fixadas em 85% de seu valor HF, enquanto os parâmetros spin-órbita correspondentes foram fixados em 95% de seu valor. Estes valores são baseados na prática dos cálculos de ajuste que em geral diminuem o valor destes parâmetros por um fator entre 80% e 90% para as integrais eletrostáticas. Uma interpretação teórica deste efeito encontra-se na seção 2.4 desta tese.

A extrapolação isoeletrônica do valor do parâmetro α [Biémont 1986 e 1986a] produziu um valor da ordem de $-420 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Em nosso cálculo este parâmetro converiu para o valor -23 cm^{-1} , o que pode ser interpretado pelo fato de que as configurações consideradas no cálculo de Biémont inclui além das que nós consideramos, também as configurações $3p3d^3$ e $3s3p^24p$.

O resultado final do cálculo de ajuste produziu um desvio padrão da diferença (calculado - observado) de 395 cm^{-1} , que é um resultado bastante satisfatório⁹ embora possa ser melhorado se incluirmos outras interações agora desprezadas.

5.2.2 Perspectivas Futuras e Resultados Preliminares.

Outros dados se apresentaram durante o processo de análise espectral do Ar V, os quais dependem de análise mais profunda para que se possa chegar a resultados conclusivos.

$3s3p^24s : ^5P$: A confirmação das linhas $3s3p^3 : ^5S_2 - 3s3p^24s : ^5P_j$ relatadas por Fawcett et al. [1978] e o conhecimento do nível 5S_2 da configuração $3s3p^3$, levaram a uma estimativa da energia dos níveis $3s3p^24s : ^5P_j$. A confirmação da energia destes níveis virá da observação das transições radiativas para outras configurações.

Uma tentativa foi feita por nós na procura das transições com os níveis $3p4s : ^3P$, onde utilizamos o programa RCG de Cowan [1968] para prever as taxas de transição dessas linhas de intercombinação, encontrando valores da ordem de $3 \cdot 10^4 \text{ seg}^{-1}$. Um total de 6 linhas se apresentaram como candidatas. Apesar disso, não pudemos chegar a um resultado conclusivo, pois as intensidades experimentais observadas contradizem a previsão teórica. A solução proposta para se resolver este impasse será a procura de outros níveis da configuração $3s3p^24s$, cuja previsão teórica indica taxas de transição maiores (da ordem de 10^8 seg^{-1}) com outros termos da configuração $3s3p^3$, e portanto

⁹Cowan [1981] recomenda que um bom ajuste deve produzir um desvio padrão menor que 1% das energias dos níveis envolvidos, ou seja da ordem de 1000 cm^{-1} em nosso cálculo.

Intens.	Comprimento de onda [Å]	Número de onda [cm ⁻¹]		Transição	
		Observado	Calculado		
2	336,57 ^{c,d}	297119,1	8,8	3s ² 3p ² : ³ P ₁₋	3s ² 3p4s : ³ P ₂
2	337,58 ^d	296227,7	35,6	"	³ P ₀₋ " ³ P ₁
2	338,01 ^d	295852,8	3,5	"	³ P ₂₋ " ³ P ₂
2	338,45 ^d	295463,0	71,7	"	³ P ₁₋ " ³ P ₁
2	339,02 ^d	294965,6	,6	"	³ P ₁₋ " ³ P ₀
2	339,89 ^d	294213,4	206,4	"	³ P ₂₋ " ³ P ₁
4	350,88 ^d	284994,0	,0	"	¹ D ₂₋ " ¹ P ₁
2	357,22 ^{c,a}	279942,8	36,2	"	¹ D ₂₋ " ³ P ₁
6	379,69 ^c	263375,8	7,4	"	¹ S ₀₋ " ¹ P ₁
6A	436,61 ^{c,d}	229039,7	,7	"	¹ D ₂₋ 3s ² 3p3d : ¹ F ₃
6	446,01 ^d	224208,5	11,7	"	³ P ₀₋ " ³ D ₁
6	446,96 ^d	223731,6	3,4	"	³ P ₁₋ " ³ D ₂
6	447,53 ^{c,d}	223447,1	,8	"	³ P ₁₋ " ³ D ₁
4	449,06 ^{c,d}	222685,9	2,9	"	³ P ₂₋ " ³ D ₃
6	449,50 ^d	222469,8	8,1	"	³ P ₂₋ " ³ D ₂
4	450,07 ^d	222185,4	2,5	"	³ P ₂₋ " ³ D ₁
6	458,11 ^{c,d}	218287,5	5,5	"	³ P ₀₋ " ³ P ₁
6	458,98 ^{c,d}	217875,5	,5	"	³ P ₁₋ " ³ P ₀
6	459,73 ^{c,d}	217519,6	21,6	"	³ P ₁₋ " ³ P ₁
6	461,23 ^{c,d}	216811,3	10,5	"	³ P ₁₋ " ³ P ₂
4	462,41 ^d	216259,2	6,3	"	³ P ₂₋ " ³ P ₁
6	463,94 ^d	215544,0	5,2	"	³ P ₂₋ " ³ P ₂
8	465,00 ^{c,c}	215053,6	,7	"	¹ S ₀₋ " ¹ P ₁
6	479,82 ^{c,a}	208409,6	12,7	"	¹ D ₂₋ " ³ D ₃
2E	480,99 ^{c,a}	207916,2	2,3	"	¹ D ₂₋ " ³ D ₁
6	482,55 ^{c,a}	207234,4	,4	"	¹ D ₂₋ " ¹ D ₂
2	495,09 ^c	201983,3	6,1	"	¹ D ₂₋ " ³ P ₁
4	496,83 ^c	201275,4	,0	"	¹ D ₂₋ " ³ P ₂
6	511,89 ^d	195353,5	6,6	"	³ P ₀₋ 3s3p ³ : ¹ P ₁
6	513,90 ^{c,d}	194591,6	2,7	"	³ P ₁₋ " ¹ P ₁
6A	517,25 ^{c,d}	193330,1	27,4	"	³ P ₂₋ " ¹ P ₁
6	522,10 ^{c,d}	191534,0	6,2	"	³ P ₀₋ " ³ S ₁
6	524,19 ^d	190771,2	2,3	"	³ P ₁₋ " ³ S ₁
6	527,68 ^c	189507,5	,0	"	³ P ₂₋ " ³ S ₁
8	558,48 ^d	179056,9	7,2	"	¹ D ₂₋ " ¹ P ₁
6	570,66 ^{c,d}	175236,9	,8	"	¹ D ₂₋ " ³ S ₁
8	635,17 ^d	157442,4	40,6	"	¹ S ₀₋ " ¹ P ₁

Tabela 5.8: Continua na próxima página.

Intens.	Comprimento de onda [Å]	Número de onda [cm ⁻¹]		Transição			
		Observado	Calculado				
6	65 0,96 ^d	153618,8	20,2	"	¹ S ₀ -	"	³ S ₁
6	651,72 ^e	153440,6	5,3	"	³ P ₁ -	"	¹ D ₂
4	657,08 ^{e,a}	152187,8	80,0	"	³ P ₂ -	"	¹ D ₂
8A	705,37 ^{c,d}	141769,8	8,0	"	³ P ₀ -	"	³ P ₁
8LA	709,22 ^{c,d}	141000,8	4,1	"	³ P ₁ -	"	³ P ₁
"	"	"	40994,8	"	³ P ₁ -	"	³ P ₂
8E	715,66 ^{c,d}	139731,3	8,8	"	³ P ₂ -	"	³ P ₁
8E	715,71 ^{c,d}	139722,1	9,5	"	³ P ₂ -	"	³ P ₂
8	725,11 ^c	137910,5	09,8	"	¹ D ₂ -	"	³ D ₂
6E	796,99 ^a	125472,5	68,6	"	¹ D ₂ -	"	³ P ₁
6E	797,06 ^a	125461,1	59,3	"	¹ D ₂ -	"	³ P ₂
10L	822,12 ^d	121637,0	30,0	"	³ P ₀ -	"	³ D ₁
10L	827,03 ^d	120914,0	1,9	"	³ P ₁ -	"	³ D ₂
8L	827,35 ^d	120867,2	6,1	"	³ P ₁ -	"	³ D ₁
8L	834,91 ^d	119772,9	3,6	"	³ P ₂ -	"	³ D ₃
8	835,79 ^d	119646,9	,6	"	³ P ₂ -	"	³ D ₂
8	836,14 ^d	119597,9	600,8	"	³ P ₂ -	"	³ D ₁
8	947,84 ^a	105503,6	,4	"	¹ D ₂ -	"	³ D ₃
4	948,98 ^a	105375,9	6,4	"	¹ D ₂ -	"	³ D ₂
4	949,38 ^a	105331,7	30,6	"	¹ D ₂ -	"	³ D ₁
10LE	1175,25 ^f	85088,5	7,3	"	³ P ₁ -	"	⁵ S ₂
4E	1193,02 ^f	83820,8	2,0	"	³ P ₁ -	"	⁵ S ₂

Tabela 5.8: Linhas classificadas do espectro do Ar V: a) linha nova, b) Lesteven-Vaišse et al. [1986], c) medida em segunda ordem, d) Schönheit [1966], e) De-Ye et al. [1984], f) Träbert et al. [1987] e [1988]. A) linha assimétrica, L) linha larga, E) linha encoberta.

configuração	nível	Energia [cm ⁻¹]	Composição
3s ² 3p ²	³ P ₀	0,0	100
	³ P ₁	763,9	100
	³ P ₂	2029,2	100
	¹ D ₂	16299,4	100
	¹ S ₀	37916,0	100
3s3p ³	⁵ S ₂	85851,2	99
	³ D ₁	121630,0	84(3s3p ³ : ³ D) + 13(3p3d : ³ D)
	³ D ₂	121675,8	84(3s3p ³ : ³ D) + 14(3p3d : ³ D)
	³ D ₃	121802,8	84(3s3p ³ : ³ D) + 13(3p3d : ³ D)
	³ P ₂	141758,7	83(3s3p ³ : ³ P) + 14(3p3d : ³ P)
	³ P ₁	141768,0	84(3s3p ³ : ³ P) + 13(3p3d : ³ P)
	¹ D ₂	154209,2	48(3s3p ³ : ¹ D) + 48(3p3d : ¹ D)
	³ S ₁	191536,2	90(3s3p ³ : ³ S) + 5(3s3p3d ² : ³ S)
	¹ P ₁	195356,6	77(3s3p ³ : ¹ P) + 15(3p3d : ¹ P) + 4(3s3p ³ : ³ S)
	3s ² 3p3d	³ P ₂	217574,4
³ P ₁		218285,5	81(3p3d : ³ P) + 13(3s3p ³ : ³ P)
³ P ₀		218639,4	82(3p3d : ³ P) + 13(3s3p ³ : ³ P)
¹ D ₂		223533,8	47(3p3d : ¹ D) + 46(3s3p ³ : ¹ D)
³ D ₁		224211,7	81(3p3d : ³ D) + 13(3s3p ³ : ³ D)
³ D ₂		224497,3	81(3p3d : ³ D) + 13(3s3p ³ : ³ D)
³ D ₃		224712,1	82(3p3d : ³ D) + 13(3s3p ³ : ³ D)
¹ F ₃		245339,1	96
¹ P ₁		252969,7	81(3p3d : ¹ P) + 14(3s3p ³ : ¹ P)
3s ² 3p4s		³ P ₀	295729,5
	³ P ₁	296235,6	96
	³ P ₂	297882,7	100
	¹ P ₁	301293,4	96

Tabela 5.9: Níveis de energia do Ar V. A pureza média na representação LS é de 84%. Componentes menores que 4% foram omitidas da expansão.

Configuração	Parâmetro	Valor HF (cm^{-1})	Valor Ajustado (cm^{-1})	Ajst/HF
$3s3p^3$	E_{av}	146332	160168	1,094
	$F^2(3p, 3p)$	75481	68056	0,901
	$G^1(3s, 3p)$	102193	90810	0,889
	ζ_{3p}	1354	1457	1,076
$3s^23p3d$	E_{av}	210645	218346	1,036
	$F^2(3p, 3d)$	69435	62477	0,900
	$G^1(3p, 3d)$	86326	73100	0,847
	$G^3(3p, 3d)$	53336	47480	0,890
	ζ_{3p}	1492	1504	1,008
	ζ_{3d}		47(Fix)	
$3s^23p4s$	E_{av}	300777	298067	0,991
	$G^1(3p, 4s)$	8953	5863	0,654
	ζ_{3p}	1451	1437	0,990
$3s3p^3 - 3p3d$	$R^1(3p3p, 3s3d)$	92594	84428	0,912
$3s3p^3 - 3p4s$	$H^1(3p3p, 3s4s)$		5428 (Fix)	0,85
$3p3d - 3p4s$	$R^2(3p3d, 3p4s)$		367 (Fix)	0,85

Tabela 5.10: Valores ajustados dos parâmetros teóricos pelo programa RCE ("Least-Squares"). O desvio padrão do ajuste foi de 395 cm^{-1} , para 22 níveis observados.

devem estar presentes em nossas tabelas. A comparação das intensidades poderá ou não confirmar a classificação preliminar daquelas linhas de intercombinação.

$3p^4$: Um outro dado, foi a descoberta de um conjunto de transições com os níveis pertencentes à configuração $3s3p^3$, os quais determinam a presença de níveis ainda não classificados.

Comparando-se as transições e intensidades observadas, pudemos concluir que se tratam de três níveis pertencentes à um 3P e outro sendo um 1D , provavelmente. A tentativa de atribuição da configuração, feita a partir do cálculo Dirac-Fock feito por Ranieri [1990] leva à concluir que se trata da configuração $3p^4$, a qual não possui nenhuma observação anterior na sequência isoeletrônica do Silício.

Ao todo foram observadas 10 transições, que são em geral as mesmas e com intensidade comparável à aquelas observadas na sequência homóloga. As intensidades das linhas observadas por nós foram comparadas as intensidades das linhas dos espectros de O III [Pettersson 1982], F IV, Ne V, Na VI, Mg VII e Al VIII [Kelly e Palumbo 1973]¹⁰

A concordância dos números de onda com a energia estimada dos níveis está dentro da margem de erro experimental e a classificação das linhas¹¹ indica que pertencem ao espectro do Ar V.

Um cálculo de ajuste de níveis foi realizado produzindo bom ajuste, porém a

¹⁰Para o Al VIII e Mg VII, observamos apenas a ocorrência da linha.

¹¹A excessão da transição do nível 1D_2 com o nível $3s3p^3 : ^1P_1$ que é atribuído ao Ar VI (classificação nova).

→ foi observada

integral de interação de configuração ficou muito abaixo do valor esperado¹² o que indica a presença de fortes interações de configuração desprezadas.

De fato, um cálculo HF mais detalhado mostrou que as configurações $3s3p^23d$, $3s^23d^2$ e $3s^23p4p$ devem ser incluídas no cálculo. A primeira destas possui uma energia média E_{av} (HF) muito próxima do valor calculado para $3p^4$, além da integral de interação apresentar um valor de 92814 cm^{-1} .

As conclusões no estudo destes níveis depende agora de um bom cálculo de ajustes, para que se possa confirmar a classificação dada por nós.

¹²O valor ajustado foi de 4% do valor HF, quando deveríamos ter um valor da ordem de 80%.

Conclusão

Nos tres anos e dez meses que durou este projeto de Tese - de maio de 1987 a março de 1991 - foi montada uma infraestrutura que permite a realização de experimentos de espectroscopia atômica em gases medianamente ionizados. O laboratório foi construído quase na sua totalidade por mim. Também escrevi ou adaptei ao FORTRAN 77 do VAX, os programas de computador necessários à análise espectral (a excessão do MCHF77). Os primeiros frutos desse trabalho podem ser vistos no capítulo 5 desta dissertação.

O carater de originalidade desta Tese fica por conta das transições e níveis energéticos classificados pela primeira vez, colaborando para aumentar o conhecimento em nossa área de pesquisa. Um destaque especial ao trabalho sobre o Xe IV - onde minha contribuição foi na análise espectral - de grande importância no objetivo de se determinar as transições laser do laser iônico de Xenônio [Di Rocco, 1986]. Também ao Ar V, ion no qual realizei desde o experimento até a análise espectral.

A estadia no Grupo de Espectroscopia Atômica do CIOp - onde tive como orientador o Dr. Jorge Guillermo Reyna Almandos - foi muito importante para minha formação profissional, além de servir para consolidar a colaboração internacional com aquele grupo. Foi no CIOp que realizei experimentos com o Argonio do UVV até o visível, e onde pude medir e analisar os dados obtidos no experimento da UNICAMP.

A principal consequência deste projeto, é que a UNICAMP passa a contar com um novo laboratório de pesquisas na área de espectroscopia atômica de gases, sendo que

além da continuidade do estudo do Argônio, podemos estudar Ne, Kr, Xe, C, N e O e com mudanças no sistema de vácuo podemos estudar gases corrosivos como Cl e F, ou seja, temos a possibilidade de fornecer informações inéditas na área de espectroscopia atômica pelos próximos anos, além da infraestrutura computacional necessária para se realizar a análise espectral.

Bibliografia

- [1] Biémont E 1986, $3s^23p^2 - 3s3p^3$, $3s^23p^2 - 3s^23p3d$, and $3s^23p^2 - 3s^23p4s$ Transitions in the Silicon Sequence for Elements Potassium through Titanium J. Opt. Soc. Am. B **3** 163-176.
- [2] Biémont E 1986a, "Energy-Level Scheme and Oscillator Strengths for the $3s-3p$ and $3p-3d$ Transitions in Silicon Sequence for Elements Vanadium Through Nickel" Phys. Scr. **33** 325-335
- [3] Bokasten K, Reinhold H e Nilsson N R 1966, A Theta-Pinch Discharge as Spectroscopic Light Source Ark. för Fysik **32** 437-446.
- [4] Boyce J C 1935. *The Spectra of Argon in Extreme Ultraviolet* Phys. Rev. **48**, 396-402.
- [5] Boyce J C 1941, *Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet* Rev. Mod. Phys. **13**, 1-57.
- [6] Bowen I S 1936, *Forbidden Lines* Rev. Mod. Phys. **8**, 55-81.
- [7] Bowen I S e Edlén B 1939, *Forbidden Lines of Fe VII in the Spectrum of Nova RR Pictoris (1925)* Nature **143** 374-375.
- [8] Chen^{Y.G.} 1975, *High Voltage Pulse Technology* (Curso), UNICAMP.
- [9] Condon E U e Shortley G H 1935, *The Theory of Atomic Spectra* Reedição com correções de 1970, University Press, Cambridge, Inglaterra.

- [10] Cowan R D 1968, *Theoretical Calculation of Atomic Spectra Using Digital Computers* J. Opt. Soc. Am. **58**, 808-818.
- [11] Cowan R D 1977, *Spectra of Highly Ionized Atoms of Tokamak Interest* Rep. LA-6679-MS, Los Alamos Cient. Lab., Los Alamos, Estados Unidos.
- [12] Cowan R D 1981, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* University of California Press, Berkeley, Estados Unidos.
- [13] Davis S P 1970 "Diffraction Grating Spectrographs" HOLT, RINEHART AND WINSTON, NY, USA.
- [14] Denne B e Hinnov E 1987, *Spectral Lines of Highly Ionized Atoms for the Diagnostics of Fusion Plasmas* Phys. Scr. **35**, 811-818.
- [15] Di Rocco H O, Reyna Almandos J G, Gallardo M e Person M 1986, *Spectrum of Trebly Ionized Xenon (Xe IV)* Phys. Rev. A **33**, 2114-2116.
- [16] Douglas R 1983, *Curso de Vácuo e Criogenia*- UNICAMP.
- [17] Edlén B 1963, *Wavelength Measurements in the Vacuum Ultra-Violet* Rep. Prog. Phys. **26** 181-212.
- [18] Edlén B 1942, *Die Deutung der Emissionslinien im Spektrum der Sonnenkorona* Z. Astrophys. **22** 30-64.
- [19] Edlén B 1945, *The Identification of the Coronal Lines* Mon. Not. R. Astr. Soc. **105** 323-333 (Nota: No Brasil esta referência encontra-se no IAG - USP).
- [20] Edlén B 1963, *Wavelength Measurements in the Vacuum Ultra-Violet* Rep. Prog. Phys. **26**, 181-212.

- [21] Edlén B 1964, *Atomic Spectra* Handbuch der Physik, vol. 27 ed. S. Flügge p. 80-220 Springer-Verlag, Berlin, Alemanha.
- [22] Edmonds A R 1974, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* 3a edição, Princeton University Press, Princeton N J, Estados Unidos.
- [23] Ellis D G and Martinson I 1984, *The $3s3p^3 \text{ } ^5S_2$ Level in the Silicon Isoelectronic Sequence* Phys. Scr. **30**, 255-259.
- [24] Elton R C, Datla R U, Roberts J R e Bathia A K 1990, *The Measurement of Vacuum-UV Line Intensities for Neon-like Ions Generated in a Θ -Pinch Device* Phys. Scr. **41** 440-444.
- [25] Ekberg J O e Svenson L Å 1970, *Analyses of the XUV spectra of K, Ca, Sc y Ti Isoelectronic whit P I, Si I and Al I* Phys. Scr. **2** 283-297.
- [26] De-Ye J, Li-Kang S, Li-Zeng Z e Wen-Shu W 1984, *A Study of Highly Ionized Argon Spectrum in the Vacuum Ultraviolet Region* Acta Phys. Sinica **33**, 508-514.
- [27] Fano U 1965, *Interaction Between Configurations With Several Open Shells* Phys. Rev. **140**, A67-A75.
- [28] Fawcett B C, Jones B B e Wilson R 1961, *Vacuum Ultra Violet Spectra of Multiply Ionized Inert Gases* Proc. Phys. Soc. London **78** 1223-1226.
- [29] Fawcett B C, Gabriel A H e Saunders P A H 1967, Proc. Phys. Soc. **90**, 863-.
- [30] Fawcett B C, Ridgeley A e Bromage G E 1978, *The Spectrum Ar IX and Extended Spectral Classification in Ar V to Ar VIII and Ar X* Phys. Scrp. **2**, 283-297.
- [31] Fawcett B C e Bromage G E 1980, *Classification of Krypton IV V and Xe VI Spectral Lines* J. Phys. B **13** 2711-2716.

- [32] Fawcett B C 1987, *Calculated Wavelengths, Oscillator Strengths, and Energy Levels for Allowed $s-s$ Transitions for Ions in the Si-Like Isoelectronic Sequence Between Si I and Ni XV* Atom. Nucl. Dat. Tab. **36** 129-149.
- [33] Froese Fischer C 1977, *The Hartree-Fock Method for Atoms* John Wiley & Sons, NY, Estados Unidos.
- [34] Froese Fischer C 1978, *A General Multi-Configuracion Hartree-Fock Program* Comp. Phys. Comm. **14**, 145-153.
- [35] Gallardo M, Bredice F, Raineri M e Reyna Almandos J G 1989, *Light Source for Obtaining Spectra of Higly Ionized Gases* Appl. Opt. **28**, 4513-4515.
- [36] Grant I P, Mackenzie B J, Norrington P H, Mayers D F e Pyper N C 1980, *An Atomic Multiconfiguracional Dirac-Fock Packages* Comp. Phys. Comm. **21**, 207-231.
- [37] Huang K-N 1985, *Energy-Level Scheme and Transitions Probabilities of Si-Like Ions* Atom. Nuc. Dat. Tab. **32**, 503-566.
- [38] Hutchinson I H 1990, *Lectures in Plasma Diagnostics IV* Latin-American Workshop on Plasma Physics "courses", pag. 143-206, Buenos Aires, Argentina.
- [39] Hylleraas E A 1929, *Die Energie des Helimatoms im Grundzustande*, Z. Phys. **54**, 347 (conforme [Slater 1960, capítulo 18]).
- [40] Kelly R L e Palumbo L J 1973, *Atomic and Ionic Emission Lines Below 2000 Angstroms - Hydrogen Through Krypton* Naval Research Laboratory, Washington, Estados Unidos.

- [41] Kelly R L 1987, *Atomic and Ionic Emission Lines Below 2000 Angstroms - Hydrogen Through Krypton* J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, suplemento 1, 1-1678.
- [42] Kuhn H G 1969, *Atomic Spectra* Green & Co. Ltd., Londres, Reino Unido.
- [43] Irwin D J G, Kernahan J A, Pinnington E H e Livingstone A E 1976, *Beam-Foil Mean-Life Measurements in Krypton* J. Opt. Soc. Am. B **66** 1396-1400.
- [44] Layzer D, Horak Z, Lewis M N e Thompson D P 1964, *Second, Order Z-Dependent Theory of Many Electrons Atoms* Ann. Phys. **29**, 101-.
- [45] Lesteven-Vaïsse I, Chantepie J P, Hennecart D, Husson X, Lecler D, Buchet J P, Buchet-Polizac M C, J Desquelles e Martin S 1986, *VUV Spectra of Multicharged Recoil-Ions: Neon y Argon*, Phys. Scrp. **34**, 138-142.
- [46] Lesteven-Vaïsse I, Folkmann F, Ben Sitel A, Chantepie M e Lecler D 1988, *High Resolution VUV Spectroscopy of Argon Recoil Ions Induced by Ion Beam* Phys. Scrp. **38** 45-54.
- [47] Livingstone A E 1976, *New Identifications in the Spectra of Kr VI - Kr VII* J. Phys. B **9**, L215-L218.
- [48] Machida M 1977, *Estudo da Compressão Magnética de Plasma em um Sistema "Theta-Pinch"* Tese de Mestrado, IFGW - UNICAMP
- [49] Martin W S 1986, *Comunicação privada com I. Martinson*. Ver [Martinson 1989].
- [50] Martinson I 1978, *Excited States in Quantum Chemistry*, editado por Nicolaides A e Beck D R, D Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holanda.
- [51] Martinson I 1980, em *Atomic Processes in Controlled Thermonuclear Fusion*, ed. Mc Dowel M R C e Ferendeci A M, Plenum Press. NY, Estados Unidos.

- [52] Martinson I 1983, *Atomic Physics of Highly Ionized Atoms*, ed. Marrus R, Plenum Press. NY, Estados Unidos.
- [53] Martinson I 1989, *The Spectroscopy of Highly Ionised Atoms* Rep. Prog. Phys. **52**, 157-226.
- [54] Moore C E 1971, *Atomic Energy Levels* Nat. Bur. Stan., Ref. Data, Ser. Cir. n. 467 (US GPO, Washington DC) Estados Unidos.
- [55] Parker W L e Phillips L W 1940, *Spectra of Highly Ionized Argon* Phys. Rev. **58**, 93-94.
- [56] Petttersson S-G 1982, *The Spectrum of O III* Phys. Scr. **26**, 296
- [57] Persson W e Minnhagen L 1968, *The nf and ng configurations of Ne II* Ark. Fys. **37** 273-300.
- [58] Phillips L W e Parker W L 1941, *Spectra of Argon in the Extreme Ultraviolet* Phys. Rev. **60** 301-307.
- [59] Racah G 1942 [Racah I], *Theory of Complex Spectra I* Phys. Rev. **61**, 174.
- [60] Racah G 1942 [Racah II], *Theory of Complex Spectra II* Phys. Rev. **62**, 438.
- [61] Racah G 1943 [Racah III], *Theory of Complex Spectra III* Phys. Rev. **63**, 367.
- [62] Racah G 1949 [Racah IV], *Theory of Complex Spectra IV* Phys. Rev. **76**, 1352.
- [63] Raineri M 1990, Comunicação pessoal.
- [64] Rajnak e Wyborne 1963, *Configuration Interaction Effects in l^n Configurations* Phys. Rev. **132**, 280-290.

- [65] Reyna Almandos J G, Gallardo M e Garavaglia M 1982, *Opt. Pura Apl.* **15** 1.
- [66] Reyna Almandos J G, Bredice F, Di Rocco H e Gallardo M 1985, *Opt. Pura Apl.* **18** 87.
- [67] Robinson H A 1936, *Nebular Spectra due to Elements of the Second Period* *Nature* **37**, 992-992.
- [68] Russell H N e Saunders F A 1925, *Astrophys. J.* **61**, 38, conforme citado em [Cowan 1981] página 57.
- [69] Schönheit V E 1966, *Die Spektren von Hochionisiertem Neon, Argon, Krypton and Xenon einer neuen Lichtquelle für das Vacuum-Ultraviolett* *Optik* **23**, 409-435.
- [70] Seaton M J 1983, *Quantum Defect Theory* *Rep. Prog. Phys.* **46**, 167-257.
- [71] Slater J C 1960, *Quantum Theory of Atomic Structure vols. I e II* Mc Graw-Hill Book Co., New York, Estados Unidos.
- [72] Smitt R, Svensson L Å e Outred M 1976, *An Experimental Study of $3s^23p^k$ and $3s3p^{k-1}$ in the Cl I, S I, P I, Si I and Al I Isoelectronic Sequences* *Phys. Scr.* **13**, 293-307.
- [73] Sobel'man I I 1979, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* Springer-Verlag, Berlin, Alemanha.
- [74] Striganov A R e Sventitskii N S 1968, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* IFI/Plenum, NY, Estados Unidos.
- [75] Svensson L Å 1976 *The Spectrum of Four-Times-Ionised Titanium - Ti V* *Phys. Scr.* **13**, 235-239.

- [76] Träbert E, Hutton R e Marntinson I 1987, *Intercombination Lines of Mg I-, Al I-, and Si I-Like Ions in the Beam Foil Spectra of Ti, Fe, Ni and Cu Z*. Phys. D **5** 125-131.
- [77] Träbert E, Hutton R e Marntinson I 1987a, *Identification of Intercombination Transitions in Fe XIV and Fe XII in the Spectra of Foil-Excited Ions and Solar Flares* Mon. Not. R. Astr. Soc. **227**, 27p-31p.
- [78] Träbert E, Herkman P H, Hutton R, e Marntinson I 1988, *Intercombination Lines in Delayed Beam-Foil Spectra* J. Opt. Soc. Am. B **5**, 2173-2182.
- [79] Träbert E, Hutton R, Engström L, Bliman S L, Berry H G e Kurtz C 1988a, *Delayed Beam-Foil Spectra of 3 MeV Ar Ions* Phys. Lett. A **129**, 381-385.
- [80] Zaide'l A N, Prokofév V K, Raiskii S M, Slavnyi V A e Shreider E Ya 1970, *Tables of Spectral Lines* IFI/Plenum NY Estados Unidos.

Apêndice

As linhas observadas no TP-III estão apresentadas neste apêndice. As medidas foram realizadas na exposição onde a pressão interna do tubo era de 10 mtorr, a uma tensão constante de 13 kV. A classificação ionica foi realizada conforme descrito no capítulo 3 desta Tese.

Na primeira coluna, temos a medida do comprimento de onda em primeira ordem de difração. Na segunda coluna, temos a medida em segunda ordem, sempre que a linha apareça e que seja distinguível. Na terceira coluna temos os últimos algarismos significativos das medidas anteriores, isto é, feitas por outros autores. Na próxima coluna, temos o valor da energia do fóton e na quinta coluna a característica da linha, conforme descrito anteriormente:

- 2 - Larga
- 3 - Superposta
- 4 - Difusa
- 5 - Assimétrica.

Na sexta coluna, temos a intensidade da linha, na escala de 00 à 5. Finalmente a última coluna apresenta a classificação da linha. Caso apareça apenas um número em algarismo romano, significa que é uma linha de Argônio para aquele espectro: por exemplo, III significa Ar III. Outros átomos são indicados diretamente. A precisão das

medidas de comprimento de onda das linhas depende de sua característica. Linhas não normais, ou seja com característica ente 2 e 5, apresentam em geral maior incerteza de medida. Sempre que possível nestes casos, recorreremos à medida de segunda ordem, que fornece informação mais precisa. O erro assumido para uma linha normal é de $0,03 \text{ \AA}$, em primeira ordem, e de $0,015 \text{ \AA}$, da medida em segunda ordem.