

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS

Estudos espectroscópicos em átomos e moléculas:
Cálculos de forças de osciladores e tempos de vida para íons de Si,
medidas de momento de recuo de íons em átomos de Cs resfriados a
laser e medidas de multicoincidência em moléculas de N₂ e O₂

Lúcia Helena Coutinho

*Tese apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas para a obtenção do Título de
DOUTORA EM CIÊNCIAS*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito – Orientador
Profa. Dra. Ione Iga
Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes
Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz
Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho

Campinas, 2003

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

C837e

Coutinho, Lúcia Helena

Estudos espectroscópicos em átomos e moléculas : cálculos de forças de osciladores e tempos de vida para íons de Si, medidas de momento de recuo de íons em átomos de Cs resfriados a laser e medidas de multicoincidência em moléculas de N₂ e O₂ / Lúcia Helena Coutinho. -- Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Arnaldo Naves de Brito.

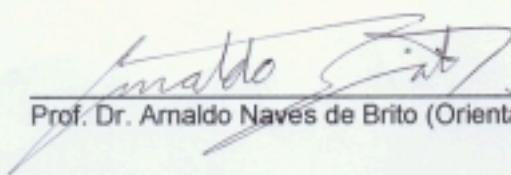
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

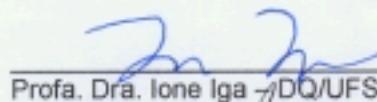
1. Fotoionização. 2. Radiação sincrotronica.
3. Espectroscopia atômica. 4. Espectroscopia molecular. 5. Espectroscopia de ultravioleta.
6. Átomos - Resfriamento. I. Brito, Arnaldo Naves de.
- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.



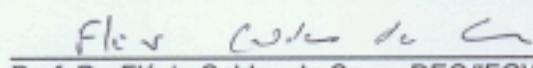
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LÚCIA HELENA COUTINHO - RA 920796 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25 / 09 / 2003.

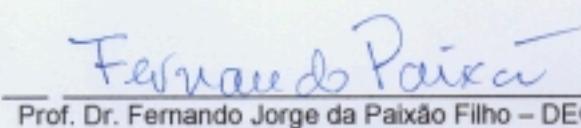
COMISSÃO JULGADORA:


Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito (Orientador do Candidato) – IF/UnB e LNLS


Profa. Dra. Ione Iga – DQ/UFSCar


Profa. Dra. Maria Cristina Andreolli Lopes – DF/UFJF


Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz - DEQ/IFGW/UNICAMP


Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho – DEQ/IFGW/UNICAMP

Nothing shocks me. I'm a scientist.
Indiana Jones

Este trabalho foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – **FAPESP**, sob o processo número 98/15947-1.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antonio Trigueiros, que me orientou nos dois primeiros anos do doutorado e ao Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito, que me recebeu e orientou nos dois anos finais.

Agradeço também ao Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz me muito me auxiliou na etapa final. Aos professores da UFRJ, Dr. Gerson Bezerra e Dra. Maria Luiza Rocco com quem tive a oportunidade de trabalhar.

Aos companheiros de laboratório na Unicamp, Andrés, Annette, Fernando, Renata e Newton, que me auxiliaram muito no momento de mudança de orientação, e aos amigos de laboratório no sincrotron Ricardo, Alexandra, Emerson, Florian e Karoline, que me receberam com paciência, entusiasmo e carinho.

Aos amigos da pós-graduação, em especial Scheila, Romarly e Ana Cláudia.

Aos indispensáveis funcionários do LNLS, Paulo, Pacheco, Cristiano, Edson, Evandro, Tamura, Tatiane, Thiago, Simone, Wesley, Rodrigo, Costa, Reginaldo, Hélio, Marcelo, Milton, Giancarlo, Reinaldo, Eli e tantos outros para quem dei um “pouquinho” de trabalho.

Aos corajosos que me acompanharam no experimento com átomos frios, Reinaldo, Túlio, David Figueira, David Ortega, Haroldo, Gustavo e Sérgio, um agradecimento especial.

À FAPESP por ter acreditado no projeto e o te apoiado financeiramente.

Um agradecimento especial aos meus grandes amigos Sílvia, Marcelo e Cândida que estiveram sempre prontos a ouvir meus lamentos e sucessos.

Aos meus pais, irmãs e sobrinhos pelo incentivo, compreensão e amor.

Ao Ramon, que me acompanhou em todas as etapas com um amor muito especial. Esta conquista também é sua.

A todos, muito obrigada!

Resumo

Este trabalho apresenta estudos em física atômica e molecular, tanto teóricos quanto experimentais. Foram realizados cálculos de forças de osciladores ponderadas para os seguintes íons de silício: Si I, Si XI, Si XII e Si XIII. Estes cálculos são realizados em uma aproximação relativística multiconfiguracional Hartree-Fock. Os parâmetros eletrostáticos foram otimizados por um procedimento de mínimos quadrados, para um melhor ajuste com dados experimentais de níveis energéticos e comprimentos de onda de transições. Um outro trabalho na área de física atômica foi a construção de um novo espectrômetro de massa por tempo de vôo para medidas de momento de recuo de íons em átomos resfriados com laser, após fotoionização por radiação síncrotron. Este é um trabalho pioneiro que abre uma nova linha de pesquisa. Com este equipamento foram realizadas medidas de momento de recuo em íons Cs^+ , e foi possível também a obtenção do parâmetro de assimetria β para as energias estudadas, entre 13 e 40 eV.

Os estudos em física molecular compreenderam medidas de multicoincidência elétron-íon (PEPICO – PhotoElectron-PhotoIon COincidence) e elétron-íon-íon (PEPIPICO – PhotoElectron-PhotoIon-PhotoIon COincidence) em N_2 e O_2 próximas aos limiares de ionização N 1s e O 1s, respectivamente. Espectros de produção total de íons também foram obtidos para estas moléculas. Foram realizadas também medidas de coincidência elétron-íon (PEPICO) para alguns aminoácidos em sua forma gasosa pela primeira vez.

Abstract

This thesis comprises atomic and molecular physics studies, both theoretical and experimental. Weighted oscillator strengths and lifetimes were calculated for the following silicon ions: Si I, Si XI, Si XII and Si XIII. The calculations were carried out in a multiconfiguration Hartree-Fock relativistic approach. The electrostatic parameters were optimized by a least-squares procedure in order to improve the adjustment to experimental energy levels and transitions wavelengths. Another work in the atomic physics area was the construction of a new time-of-flight spectrometer to measure ion recoil momentum in laser-cooled atoms, after photoionization by synchrotron radiation. This is a pioneering work that opens up a new research area. With this equipment ion recoil momentum were measured for the Cs^+ ion, and it was possible to determine the β assymetry parameter in the energy range studied, 13 to 40 eV.

The molecular physics studies comprised multicoincidence measurements (PEPICO and PEPIPICO) in N_2 and O_2 near the ionization thresholds N 1s and O 1s, respectively. Total Ion Yield (TIY) spectra were also obtained for these molecules. Coincidence spectra (PEPICO) for some aminoacids in their gas phase were also taken for the first time.

Lista de artigos

O trabalho desenvolvido neste projeto resultou nos seguintes artigos, anexados no final da tese:

- 1. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si I spectrum**
L. H. Coutinho e A. G. Trigueiros
J. Quant. Spectr. Rad. Transfer 75, 357 (2002).
- 2. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si XI spectrum**
L. H. Coutinho e A. G. Trigueiros
J. Quant. Spectr. Rad. Transfer 68, 643 (2001).
- 3. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si XII and Si XIII spectra**
L. H. Coutinho e A. G. Trigueiros
J. Quant. Spectr. Rad. Transfer 72, 485 (2002).
- 4. A new Time-of-Flight spectrometer for synchrotron radiation based recoil ion momentum spectroscopy in laser cooled atoms**
L. H. Coutinho, G. Tosin, P. T. Fonseca e A. Naves de Brito
Em manuscrito.
- 5. Synchrotron radiation spectroscopy in laser cooled atoms**
L. H. Coutinho, R. L. Cavasso-Filho, T. C. R. Rocha, M. G. P. Homem, D. S. L. Figueira, P. T. Fonseca, F. C. Cruz e A. Naves de Brito
Submetido a *Physical Review Letters*.
- 6. Description and performance of a new electron-ion coincidence TOF spectrometer used at the Brazilian synchrotron facility LNLS**
F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, K. Wiesner, M. A. A. Morais, A. Mocellin, O. Björneholm, S. L. Sorensen, P. T. Fonseca, J. G. Pacheco e A. Naves de Brito
Submetido a *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phen.* em Outubro de 2003.

7. Polarization dependent effects in photo-fragmentation dynamics of free molecules

A. Mocellin, R. R. T. Marinho, L. H. Coutinho, F. Burmeister, K. Wiesner e A. Naves de Brito
Chem. Phys. 289, 163 (2003).

8. Dissociative photoionization of amino acids following valence level excitation

A. F. Lago, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, A. Naves de Brito e G. G. B. de Souza
Submetido a Chem. Phys. em Agosto de 2003.

9. Gas phase absorption and mass spectra in soft X-ray region for L-alanine and L-proline

R. R. T. Marinho, L. H. Coutinho, A. F. Lago, G. G. B. de Souza e A. Naves de Brito
Em manuscrito.

A seguir está uma lista de artigos em que contribui, mas que não estão incluídos nesta tese:

A compilation of wavelengths and energy levels for the spectrum of neutral rubidium (Rb I)

F. R. T. Luna, G. H. Cavalcanti, L. H. Coutinho LH, A. G. Trigueiros
J. Quant. Spectr. Rad. Transfer 75, 559 (2002).

Multi-Coincidence measurements in gas phase of D-alaninol after core level ionization at N1s edge

R.R.T. Marinho, F. Burmeister, R. Fernández, L. H. Coutinho, O. Björneholm and A. Naves de Brito.
Em manuscrito.

Conteúdo

1	Introdução	7
2	Física Atômica	9
2.1	O Hamiltoniano	9
2.2	Aproximação do campo central	10
2.3	Equações de Hartree-Fock	11
2.4	Interação entre átomos e radiação	13
2.4.1	Probabilidades de transição	17
2.4.2	Forças de Osciladores	19
2.4.3	Coeficientes de Einstein e tempos de vida atômicos . .	20
2.5	Cálculos teóricos para íons do silício	22
2.5.1	Método de cálculo de forças de osciladores ponderadas e tempos de vida	22
2.5.2	Resultados obtidos	28
2.6	Especroscopia de momento de recuo em átomos resfriados a laser	35
2.6.1	Fotoionização atômica: seção de choque e distribuição angular	36
2.6.2	Átomos ultra-frios	40
2.6.3	Especrômetro de massa por tempo de vôo para medi- das com átomos frios	46
2.6.4	Simulações: trajetórias dos íons e espectros de mo- mento de recuo	52
2.6.5	Montagem do especlômetro	54
2.6.6	Câmera experimental	59
2.6.7	Radiação síncrotron e a linha de luz "Toroidal Grating Monochromator" - TGM	62
2.6.8	Resultados obtidos	63
3	Física Molecular	71
3.1	Estrutura eletrônica molecular	71
3.2	Processos de fotoexcitação e fotoionização	73
3.3	Fotodissociação molecular	76
3.3.1	Dissociação ultra-rápida	79
3.4	Medidas de multicoincidência para as moléculas N ₂ e O ₂ . .	81
3.4.1	Especrômetro de massa por tempo de vôo	82

3.4.2	Linha de Luz "Spherical Grating Monochromator" - SGM	87
3.4.3	Espectros de absorção	87
3.4.4	Espectros PEPICO e PEPIPICO	90
3.4.5	Energia cinética liberada	97
3.5	Espectros de absorção e coincidência elétron-íon para aminoácidos	101
4	Conclusões e perspectivas futuras	105
4.1	Minha participação nos trabalhos apresentados	106
5	Anexos	112
5.1	Anexo 1 : artigo Si I	112
5.2	Anexo 2: artigo Si XI	144
5.3	Anexo 3: artigo Si XII e Si XIII	158
5.4	Anexo 4: artigo TOF átomos frios	169
5.5	Anexo 5: artigo Cs	179
5.6	Anexo 6: artigo TOF moléculas	184
5.7	Anexo 7: artigo alinhamento de moléculas	205
5.8	Anexo 8: artigo aminoácidos/valências	218
5.9	Anexo 9: artigo aminoácidos/UV	230

Lista de Figuras

- | | | |
|---|--|----|
| 1 | Distribuição angular dos fotoelétrons após ionização por radiação linearmente polarizada horizontalmente. Se $\beta=2$ a distribuição é paralela ao vetor de polarização e se $\beta=-1$ é perpendicular a este vetor. | 40 |
| 2 | O ciclo de resfriamento: Um átomo de dois níveis , inicialmente em seu estado fundamental (topo), absorve um fóton de momento $h\nu$. Agora ele está em um estado excitado e aumentou sua velocidade em $h\nu/m$ na direção do feixe incidente. A energia interna é liberada por emissão espontânea de um fóton isotropicamente, então na média a variação na velocidade associada a este processo é nula. O átomo então retorna a seu estado fundamental e está pronto para reiniciar o ciclo. | 42 |

3	A armadilha magneto-óptica. (a) Diagrama do posicionamento das bobinas anti-Helmholtz e dois feixes de lasers contrapropagantes. (b) Um átomo com uma transição $J=0$ para $J'=1$ é colocado em um campo magnético linear. Se o átomo está em uma posição do eixo de coordenadas z positiva, o feixe σ^- , <i>paratransição</i> $\Delta m = -1$, sofre deslocamento Zeeman para a ressonância e empurra o átomo de volta para $z=0$	43
4	Geometria básica de um espectrômetro de massa por tempo de vôo (TOF).	47
5	Gráfico tri-dimensional da resolução espacial temporal como função dos parâmetros d e k.	51
6	Simulação das trajetórias de íons Cs^+ com energia inicial de 0,1 eV. Os íons foram ejetados em diversos ângulos entre 0° e 360° . Todos os íons chegaram ao detector, sem discriminação angular.	53
7	Produção de picos duplos para valores positivos do parâmetro β e de picos simples para β negativo.	54
8	Espectros simulados de Cs^+ com energia inicial de $54 \mu eV$ para alguns valores do parâmetro de assimetria.	55
9	Grade de extração de íons, com cortes laterais elípticos para passagem dos feixes de laser.	56
10	Esquema de montagem das grades de extração e tubo de vôo. A montagem é feita em quatro barras rosadas através de anéis de teflon, que além da fixação também são responsáveis pelo isolamento elétrico.	57
11	Esquema de construção da linha de transmissão cônica.	58
12	Esquema de construção do anodo cônico para casamento de impedância.	59
13	Sinais fornecidos pelos detectores MCP's após a detecção de um íon. O conjunto MCP#1 foi montado para detecção de partículas positivas ou negativas e o conjunto MCP#2 apenas para partículas positivas.	60
14	Desenho esquemático da câmara experimental, com as bobinas anti-Helmholtz e as janelas para entrada dos lasers.	61
15	Esquema da linha de luz TGM.	64
16	Espectro de produção total de íons para o césio ao redor do limiar de ionização do nível 5p (marcado na figura com linha vertical tracejada).	65

17	Espectros de Cs ⁺ para diferentes valores de energia dos fótons. Podemos ver as mudanças que o parâmetro β causa nos picos, que vão de simples a duplos. Podemos observar também que os picos vão se alargando, correspondendo a um maior momento de recuo.	67
18	Espectros de Cs ⁺ para diferentes valores de energia dos fótons acima do limiar de ionização do nível 5p. Podemos ver as mudanças que o parâmetro β causa nos picos, que vão de simples a duplos. Podemos observar também que os picos vão se alargando, correspondendo a um maior momento de recuo.	68
19	Espectros de tempo de vôo dos íons Cs ⁺ . Os espectros foram obtidos para diferentes energias dos fótons incidentes: a) 16,02 eV; b) 17 eV; c) 35,0 eV. Os limiares de ionização dos níveis 6s e 5p do césio são: 3,89 eV e 17,2 eV, respectivamente.	70
20	Esquema de construção dos orbitais moleculares de N ₂ as partir dos orbitais atômicos.	73
21	Processos de decaimento Auger: (a) estrutura eletrônica da molécula em seu estado fundamental; após a absorção de um fóton a molécula pode estar em um estado excitado (b) ou pode ter emitido um elétron do caroço (c). O estado excitado decai emitindo um elétron da valência através de um processo Auger espectador (d) ou Auger participador (e). A molécula ionizada com uma vacância no caroço decai emitindo um elétron da valência, através do processo Auger normal (f).	74
22	Tipos de fotodissociação através da absorção de um único fóton no ultravioleta (a) ou de muitos fótons no infravermelho (b). R _{AB} é a separação intermolecular dos fragmentos A e B. Os gráficos (c) e (d) são exemplos de predissociação eletrônica e vibracional, respectivamente, e os gráficos (e) e (f) são ilustrações de decaimentos unimoleculares induzidos por excitações eletrônicas.	78
23	Representação esquemática do processo de dissociação ultra-rápida seguindo excitação de caroço.	80
24	Desenho esquemático do TOF utilizado para medidas em moléculas. Os elétrons são acelerados para o detector à esquerda e os íons para o detector à direita.	84

25	Dependência do espectro de tempo de vôo com a posição do detector causada pela polarização linear da luz síncrotron. Efeitos de alinhamento molecular.	85
26	Esquema da linha de luz SGM.	88
27	Espectro de produção total de íons do oxigênio molecular. O limiar de ionização do nível 1s está representado pela linha tracejada.	89
28	Espectro de produção total de íons do N ₂ . O limiar de ionização do nível 1s está marcado por uma linha tracejada. . . .	90
29	Espectro de tempo de vôo típico do N ₂ , gravado em 401 eV. .	92
30	Espectro de duplas coincidências de N ₂ . No eixo x temos o tempo de chegada do primeiro íon e no eixo y o tempo de chegada do segundo íon.	93
31	Produção relativa do O ₂ , fragmentos que participam do espectro de coincidência simples.	95
32	Produção relativa de fragmentos após ionização de O ₂ . Fragmentos que participam do espectro de duplas coincidências. Os pontos representam as produções relativas dos canais e a curva tracejada é o espectro de absorção.	96
33	Espectros de produção parcial de íons do N ₂ ao redor do limiar de ionização N 1s, gravados em 54,7°. Os pontos representam os valores calculados para cada canal e a curva pontilhada é o espectro de absorção.	98
34	Especetros de produção relativa de N ₂	99
35	Energia cinética dos fragmentos de O ₂ . a) O ₂ ⁺ ; b) ion O ⁺ do canal O ⁺ - O ⁰ ; c) ions O ⁺ do canal O ⁺ - O ⁺	100
36	Energia cinética para fragmentos de N ₂ . Energia inicial da molécula ionizada N ₂ ⁺ (a), e energia cinética dos íons N ⁺ nos canais (b) N ⁺ - N ⁰ e (c) N ⁺ - N ⁺	102

Listas de Tabelas

1	Parâmetros de Hartree-Fock para as configurações pares do Si XI.	29
2	Continuação da tabela 1.	30
3	Continuação da tabela 1.	31

4	Parâmetros de Hartree-Fock para as configurações ímpares do Si XI.	32
5	Continuação da tabela 4.	33
6	Continuação da tabela 4.	34
7	Parâmetros utilizados na construção do espectrômetro.	51

1 Introdução

O projeto de doutorado aqui descrito engloba duas fases distintas, os dois primeiros anos sob orientação do Prof. Dr. Antonio Trigueiros onde foram desenvolvidos cálculos teóricos de forças de osciladores ponderadas e tempos de vida para íons do silício, e os dois anos finais sob orientação do Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito onde foram realizadas pesquisas experimentais de fotoionização em moléculas e átomos ultra-frios.

Foram calculados tempos de vida e forças de osciladores ponderadas para os seguintes íons do silício: Si I, Si XI, Si XII e Si XIII. O conhecimento destas quantidades é muito importante na astrofísica, onde são utilizadas na análise de espectros de absorção estelares. Íons de silício são abundantes em espectros solares, estelares e interestelares. Com a possibilidade de observações astronómicas com resolução espectral na região do ultravioleta, proporcionadas por observatórios orbitais como o telescópio espacial Hubble, o interesse no conhecimento destes valores aumentou significativamente. Também em espectroscopia laser as forças de osciladores tem sua importância, já que podem expressar as probabilidades para interações não-lineares de transições atómicas ou moleculares. A obtenção experimental destas quantidades é feita indiretamente a partir de espectros de fluorescência induzida por laser.

Após a mudança de orientação no final do segundo ano um novo projeto de trabalho foi proposto. Este projeto compreendia estudos experimentais de fotoionização usando radiação síncrotron como fonte ionizante, e se dividia em duas partes. Na primeira seriam realizadas medidas de multicoincidência elétron-íon e elétron-íon-íon em moléculas diatômicas atmosféricas, N_2 e O_2 . Na segunda parte seria construído um equipamento para medidas em átomos resfriados a laser usando radiação síncrotron. Este tipo de radiação nunca havia sido utilizada para espectroscopia de amostras ultra-frias, e foi feito um estudo completo de viabilidade e possíveis medidas que poderiam ser realizadas. Foi construído um espectrômetro de massa por tempo de vôo para medidas de coincidência elétron-íon ou fóton-íon, com resolução suficiente para permitir medidas da transferência de momento que um íon sofre após a ejeção de um elétron. Uma câmara de vácuo para acomodar estes experimentos foi construída, onde o espectrômetro foi montado. Foi ainda desenvolvida uma linha de transmissão especial para acoplar os sinais coletados em um detector MCP (Microchannel Plate) a um cabo coaxial por onde o sinal seguiria para a placa de aquisição.

Por compreender três assuntos diversos e aparentemente desconectados

entre si, esta tese foi dividida em duas partes principais, uma devotada à física atômica e outra à física molecular. Na parte dedicada à física atômica uma segunda divisão será feita, com um capítulo descrevendo os cálculos de forças de osciladores e tempos de vida que foram realizados e outro mostrando o projeto de medidas com átomos ultra-frios.

2 Física Atômica

Neste capítulo será feita uma introdução à teoria quântica atômica. Começamos estudando o Hamiltoniano para um átomo de N elétrons, e o método de Hartree-Fock para a resolução deste problema é apresentado. A seguir trataremos da interação entre átomos e um campo de radiação eletromagnética, estudando as probabilidades de transição, forças de osciladores ponderadas e tempos de vida. Os resultados dos cálculos dos tempos de vida e das forças de osciladores ponderadas que foram realizados para íons do silício (Si I, Si XI, Si XII e Si XIII) serão apresentados em seguida.

Na segunda parte deste capítulo sobre física atômica será feito o estudo de seção de choque de fotoionização e do parâmetro de assimetria beta, com a apresentação do experimento de momento de recuo de íons em átomos ultra-frios de césio. O espectrômetro que foi construído para este tipo de experimentos, assim como a câmara de vácuo e os resultados que foram obtidos também serão apresentados.

2.1 O Hamiltoniano

O tratamento teórico para átomos contendo N elétrons requer o conhecimento do operador Hamiltoniano apropriado. Iniciamos o tratamento considerando um átomo de um elétron e vamos somando os outros elétrons, adicionando um termo referente a interações Coulombianas eletrostáticas e somando sobre todos os pares de elétrons. Fazendo isso o Hamiltoniano para átomos complexos é:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 + H_2 \\ &= \sum_i^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i) (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) \end{aligned} \quad (1)$$

onde r_i é a distância entre o núcleo e o i -ésimo elétron com carga e , massa m , e operador momento \vec{p}_i ; r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétrons. Neste Hamiltoniano o primeiro termo contém energia cinética e energia potencial de interação do elétron com o núcleo, o segundo termo representa a repulsão Coulombiana entre os elétrons e o terceiro a interação spin-órbita. Outros efeitos associados como correções relativísticas e termos devidos a interações hiperfinas podem ser tratados como perturbações.

Os efeitos relativos de H_1 e H_2 dependem do número atômico Z . Para átomos com Z pequeno, H_1 é dominante com relação a H_2 , que pode assim ser tratado como perturbação, ocorrendo o contrário para átomos com número atômico alto.

2.2 Aproximação do campo central

A partir deste ponto vamos considerar apenas o Hamiltoniano formado por $H_0 + H_1$. A dificuldade na resolução da equação de Schrödinger com este Hamiltoniano está no fato de que a repulsão Coulombiana entre os elétrons é um efeito muito grande para ser tratado como uma perturbação. Para facilitar o trabalho construímos uma função de energia potencial $U(r_i)$ esfericamente simétrica e assumimos que ela pode ser construída com a precisão necessária. O Hamiltoniano então pode ser escrito como:

$$H = H'_0 + H'_1$$

com

$$H'_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(r_i) \right), \quad (2)$$

$$\sum_i U(r_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (3)$$

$$\begin{aligned} H'_1 &= - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N U(r_i) \\ &= \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

onde $\left\langle \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$ é a média sobre uma esfera de repulsão eletrônica, sendo então independente das coordenadas angulares. Agora H'_1 se torna o Hamiltoniano que contém a parte não esférica da repulsão eletrônica, enquanto H'_0 contém a energia cinética, energia potencial no campo do núcleo, e média da energia de repulsão eletrônica:

$$H'_0 = \sum_i^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \left\langle \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (5)$$

Esta é a aproximação de campo central. O H'_0 é considerado como uma perturbação que produz uma separação na energia de uma configuração. Já que esta mudança está contida em $\sum \frac{e^2}{r_{ij}}$, é suficiente calcularmos os elementos de matriz deste operador. A energia da configuração é então separada em termos com os quais os valores específicos de L e S são associados. Quando levamos em consideração a interação spin-órbita há uma nova separação entre os níveis de acordo com os valores permitidos de J , e a degenerescência destes termos é quebrada. A separação dos níveis é conhecida como estrutura fina e o conjunto completo de níveis pertencentes a uma dada configuração eletrônica é um *multiplet*.

2.3 Equações de Hartree-Fock

Vamos considerar a solução da equação de Schrödinger com o Hamiltoniano da equação 6 de um ponto de vista que irá nos levar ao cálculo das funções de onda radiais nos orbitais de campo central. Assim, teremos que calcular os potenciais $U(r_i)$.

$$H = \sum_i^N H_0(i) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$H_0(i) = \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) - \left(\frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (7)$$

Nossa principal preocupação será com o estado estacionário do átomo, que será representado pelo determinante de Slater a seguir:

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \psi_1(\lambda_1) \psi_2(\lambda_2) \dots \psi_N(\lambda_N) \} \quad (8)$$

As funções de onda $\psi_{i(\lambda_i)}$ são construídas a partir da função de onda de partícula independente, tendo a forma:

$$\psi_i(\lambda_i) = \frac{1}{r_i} P_{n_il_i} Y_{n_il_i}(\theta, \phi) \chi(m_{s_i}) \quad (9)$$

Estas funções de onda estão sujeitas à condição de ortonormalidade e devem satisfazer o princípio variacional

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (10)$$

Esta é a aproximação de Hartree-Fock, onde assumimos que uma função de onda de N elétrons Ψ , representada por um único determinante de Slater e satisfazendo as condições de ortonormalidade e o princípio variacional, é uma solução aproximada à equação de Schrödinger de N elétrons.

A energia total do sistema de N elétrons E é dada por:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (11)$$

que pode ser escrita em função das integrais de Slater:

$$E = \sum_i I_i + \sum_{i < j} [J(i, j) - K(i, j)] \quad (12)$$

com I_i , $J(i, j)$ e $K(i, j)$ dados por:

$$I_i = \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle \quad (13)$$

$$J(i, j) = \left\langle \psi_i(1) \psi_j(2) \right| \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \left| \psi_i(1) \psi_j(2) \right\rangle \quad (14)$$

$$K(i, j) = \left\langle \psi_i(1) \psi_j(2) \right| \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \left| \psi_i(2) \psi_j(1) \right\rangle \quad (15)$$

Podemos também calcular a energia média de uma configuração E_{av} através de:

$$E_{av} = I_{nl} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (16)$$

onde I_{nl} é a energia cinética mais a energia de interação eletrostática com o núcleo para um elétron em uma sub-camada nl . O segundo termo na expressão para a energia média é a soma das energias de interação entre pares de elétrons pertencentes à mesma camada nl ou a camadas diferentes.

Em uma configuração $1s^2 2s^2 2p$, por exemplo, temos:

$$\sum I_{nl} = 2I(1s) + 2I(2s) + I(2p) \quad (17)$$

$$\sum_{\text{pares}} \rightarrow E_c(1s, 1s) + E_c(2s, 2s) + 4E_c(1s, 2s) + 2E_c(1s, 2p) + 2E_c(2s, 2p) \quad (18)$$

onde E_c na expressão acima é a energia de repulsão coulombiana, e é dada por:

$$E_c = \langle LSM_L M_S | \frac{e^2}{r_{12}} | LSM_L M_S \rangle \quad (19)$$

O ket $|LSM_L M_S\rangle$ pode ser escrito em função de determinantes de Slater, e o termo $\frac{e^2}{r_{12}}$ pode ser expresso em função de harmônicos esféricos. Podemos reescrever E_c :

$$\begin{aligned} E_c &= \langle l_1 l_2 LS | \frac{e^2}{r_{12}} | l_1 l_2 LS \rangle \\ &= \sum_k (f_k F^k \pm g_k G^k) \end{aligned} \quad (20)$$

O termo F^k é a interação direta, e o termo G^k é a interação de troca. Eles são dados por:

$$F^k = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_1 l_1}^2(r_1) P_{n_2 l_2}^2(r_2) dr_1 dr_2 \quad (21)$$

$$G^k = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_1 l_1}(r_1) P_{n_2 l_2}(r_2) P_{n_2 l_2}(r_1) P_{n_1 l_1}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (22)$$

Nestas expressões $r_{<}$ é a menor e $r_{>}$ a maior distância.

2.4 Interação entre átomos e radiação

O Hamiltoniano total para um campo de radiação interagindo com um sistema atômico é representado por:

$$H = H_{rad} + H_{atm} + H_{int} \quad (23)$$

$$H_{rad} = \sum_{k\lambda} \hbar w_k \left(a_{k\lambda}^* a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (24)$$

$$H_{atm} = \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) + V \quad (25)$$

$$H_{int} = \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \nabla \times \vec{A} \quad (26)$$

onde chamamos de H_{rad} o Hamiltoniano do campo de radiação, H_{atm} o Hamiltoniano do sistema atômico a ser considerado, e H_{int} o Hamiltoniano de interação entre os dois sistemas.

Na equação 25 o segundo termo à direita contém todos os termos necessários para definir o estado atômico (interação Coulombiana com o núcleo, repulsão Coulombiana entre elétrons, interação spin-órbita, campos externos, etc).

A interação H_{int} possui os termos comuns da interação entre um átomo e um campo eletromagnético representado pelo potencial \vec{A} . Os dois primeiros termos contém energia cinética e termos de interação, e o terceiro termo é a interação entre o momento magnético de spin $\vec{\sigma}$ e o campo magnético $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$.

Se considerarmos o Hamiltoniano de interação como uma perturbação, então o Hamiltoniano total será:

$$H = H_0 + H_{int} \quad (27)$$

No Hamiltoniano da interação (eq.26) o primeiro termo é dominante em interações eletromagnéticas. Com o potencial vetor na representação de Schrödinger temos:

$$H_1 = \sum_{k\lambda} \left(\frac{e}{m} \right) \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Vw_k}} (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \vec{p}) [a_{k\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} + a_{k\lambda}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}] \quad (28)$$

$$H_1 = H_1^{(-)} + H_1^{(+)}$$

onde $H_1^{(-)}$ e $H_1^{(+)}$ são dados por:

$$H_1^{(-)} = \sum_{k\lambda} \left(\frac{e}{m} \right) \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Vw_k}} (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \vec{p}) a_{k\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} \quad (29)$$

$$H_1^{(+)} = \sum_{k\lambda} \left(\frac{e}{m} \right) \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{Vw_k}} (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \vec{p}) a_{k\lambda}^* e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} \quad (30)$$

A função de onda de ordem zero (na ausência de radiação) será o produto de uma função de onda atômica e uma função de onda descrevendo um campo de radiação:

$$\Psi_a |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv |\Psi_a; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (31)$$

e os elementos de matriz de $H_1^{(-)}$ e $H_1^{(+)}$ serão calculados de:

$$\langle \Psi_b; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots | H_1^{(-)} | \Psi_a; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle \quad (32)$$

$$\langle \Psi_b; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots | H_1^{(+)} | \Psi_a; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle \quad (33)$$

Um resultado não-nulo para os elementos de matriz ocorrerão apenas quando houver pelo menos um modo tal que $n_i' = n_i - 1$ para a eq.32 ou $n_i' = n_i + 1$ para a eq.33. Se o estado atômico inicial for $|a\rangle \equiv |\Psi_a\rangle$ e o estado atômico final for $|b\rangle \equiv |\Psi_b\rangle$, então:

$$\begin{aligned} \langle b; n_{k\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{k\lambda} \rangle &= \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{w_k V}} \langle b; n_{k\lambda} - 1 | (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \vec{p}) a_{k\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a; n_{k\lambda} \rangle \\ &= \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar n_{k\lambda}}{w_k V}} \langle b | (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \vec{p}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle \end{aligned} \quad (34)$$

$$\langle b; n_{k\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{k\lambda} \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar (n_{k\lambda} + 1)}{w_k V}} \langle b | (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \vec{p}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle \quad (35)$$

Precisamos agora resolver os elementos de matriz $\langle b | (\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \vec{p}) e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle$. Se $k \cdot r$ for muito menor que 1, tal que $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$, a resolução fica simplificada. Esta aproximação onde apenas o primeiro termo na expansão em série da exponencial é considerado, é conhecida como aproximação do dipolo elétrico (E1). Se usamos a expressão para o Hamiltoniano atômico (eq.25) e as relações de comutação entre coordenadas de posição e momento podemos escrever os elementos de matriz nas equações 34 e 35 de uma maneira mais simples:

$$e_{k\lambda} \cdot \langle b | e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} p | a \rangle = e_{k\lambda} \langle b | p | a \rangle = im w_k e_{k\lambda} \cdot \langle b | r | a \rangle \quad (36)$$

$$\langle b; n_{k\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{E1} = ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k n_{k\lambda}}{V}} \mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | r | a \rangle \quad (37)$$

$$\langle b; n_{k\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{E1} = ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k (n_{k\lambda} + 1)}{V}} \mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | r | a \rangle \quad (38)$$

A freqüência presente nestas equações é $w_k = (E_b - E_a)$ onde E_a e E_b são os autovalores dos estados a e b respectivamente.

Se usamos mais um termo da expansão em séries da exponencial, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + k \cdot r$, então os elementos de matriz de H_1 (eq.28) serão associados com transições de dipolo magnético (M1) e transições de quadrupolo elétrico (E2). Transições deste tipo são conhecidas por transições proibidas.

-Dipolo elétrico (E1)

$$\begin{aligned} \langle b; n_{k\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{E1} &= ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k n_{k\lambda}}{V}} \mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{R} | a \rangle \\ \langle b; n_{k\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{E1} &= ie \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k (n_{k\lambda} + 1)}{V}} \mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{R} | a \rangle \end{aligned} \quad (39)$$

-Dipolo magnético (M1)

$$\begin{aligned} \langle b; n_{k\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{M1} &= -i \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k n_{k\lambda}}{V}} (\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{k\lambda}) \cdot \langle b | \sum_j \mu_j | a \rangle \\ \langle b; n_{k\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{M1} &= -i \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k (n_{k\lambda} + 1)}{V}} (\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{k\lambda}) \cdot \langle b | \sum_j \mu_j | a \rangle \end{aligned} \quad (40)$$

-Quadrupolo elétrico (E2)

$$\begin{aligned} \langle b; n_{k\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{E2} &= \frac{-e}{2c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k^3 n_{k\lambda}}{V}} \mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | \sum_j Q_j | a \rangle \cdot \mathbf{k} \\ \langle b; n_{k\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{k\lambda} \rangle_{E2} &= \frac{e}{2c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar w_k^3 (n_{k\lambda} + 1)}{V}} \mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | \sum_j Q_j | a \rangle \cdot \mathbf{k} \end{aligned} \quad (41)$$

Nas equações para o dipolo magnético (eq.40) μ_j é o operador de momento magnético associado com o momento angular orbital $L = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})$, e nas equações para o quadrupolo elétrico (eq.41) $Q = rr - \frac{1}{3}r^2\delta_{ij}$.

2.4.1 Probabilidades de transição

Em processos de emissão ou absorção de fótons por átomos podemos deslocar a totalidade dos estados atômicos pelos dois estados discretos participantes na transição. Esta simplificação pode ser feita se a energia de separação entre os dois estados do átomo corresponder a um fóton de energia $\hbar w$, enquanto todos os outros níveis estiverem espaçados de tal maneira que nenhuma energia de separação seja próxima de $\hbar w$.

Consideremos um átomo no estado $|a\rangle$ interagindo com um campo de radiação descrito por $|n_{k\lambda}\rangle$. Se um fóton for absorvido o átomo realizará uma transição para o estado $|b\rangle$ e haverá um fóton a menos no campo de radiação, teremos:

$$|A\rangle = |a; n_{k\lambda}\rangle \quad (42)$$

$$E_A = E_a + \left(n_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar w_k \quad (43)$$

$$|B\rangle = |b; n_{k\lambda} - 1\rangle \quad (44)$$

$$E_B = E_b + \left(n_{k\lambda} - \frac{1}{2} \right) \hbar w_k \quad (45)$$

$$E_B - E_A = E_b - E_a - \hbar w_k = \hbar (w_{ba} - w_k) \quad (46)$$

onde E_b e E_a são as energias dos estados atômicos final e inicial, respectivamente.

A probabilidade por unidade de tempo para uma transição de um estado arbitrário $|m\rangle$ para um estado $|l\rangle$ em primeira ordem é dada por [1]:

$$W_{lm} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |\langle l | V | m \rangle|^2 \delta(E_l - E_m) \quad (47)$$

onde V é o potencial da perturbação na representação de Schrödinger. Da primeira equação para o dipolo elétrico (eq.39) temos para absorção [1]:

$$W_{abs} = \left(\frac{4\pi^2 e^2 w_k n_{k\lambda}}{V} \right) |\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a) \quad (48)$$

a função δ assegura a conservação de energia para o sistema.

Se ao invés de considerarmos apenas uma freqüência discreta w_k , nós considerarmos uma distribuição de modos em um pequeno range de freqüências, o número de modos por unidade de energia será:

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dN}{dw_k} = \frac{V}{(2\pi)^3 \hbar c^3} w_k^2 d\Omega \quad (49)$$

Trocando a distribuição de densidade na eq.48 pela descrita acima (eq.49):

$$dW_{abs} = \frac{\alpha w_k^3 n_{k\lambda}}{2\pi c^2} |\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 d\Omega \quad (50)$$

onde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ é a constante de estrutura fina e quantidades como w_k e $n_{k\lambda}$ são médias no intervalo considerado.

Para emissão os cálculos seguem a mesma linha, mas os elementos de matriz utilizados são os da segunda equação para dipolo elétrico na eq.39. O resultado final será:

$$dW_{ems} = \frac{\alpha w_k^3 (n_{k\lambda} + 1)}{2\pi c^2} |\mathbf{e}_{k\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 d\Omega \quad (51)$$

As equações 50 e 51 são as probabilidades por unidade de tempo para absorção e emissão respectivamente, de um fóton com vetor de onda \vec{k} , polarização λ , e freqüência angular w_k , contido em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$. Se fazemos a soma sobre as duas polarizações independentes e integramos no elemento de volume temos:

$$W_{abs} = \frac{4\alpha w^3 n}{3c^2} |\langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 \quad (52)$$

$$W_{ems} = \frac{4\alpha w^3 (n + 1)}{3c^2} |\langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 \quad (53)$$

A equação para a emissão (eq.53) pode ser separada em duas partes, onde uma delas é idêntica à equação para absorção (eq.52):

$$W_{ems} = W_i + W_s$$

$$W_i = \frac{4\alpha w^3 n}{3c^2} |\langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 \quad (54)$$

$$W_s = \frac{4\alpha w^3}{3c^2} |\langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 \quad (55)$$

A quantidade W_i , que é idêntica à W_{abs} , é conhecida como probabilidade de emissão estimulada por unidade de tempo, já que depende do número de fótons com freqüência w , n . Já a quantidade W_s não depende de n e é conhecida como probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo. Assim, se $n = 0$ não haverá absorção nem emissão induzida, mas já que W_s não é nulo pode ocorrer emissão espontânea.

Se $W(ba)$ representa a probabilidade de transição por unidade de tempo de um estado $|\alpha_a, J_a, M_a\rangle$ g_a vezes degenerado, para um estado $|\alpha_b, J_b, M_b\rangle$ g_b vezes degenerado, com α_a e α_b representando os números quânticos necessários para uma especificação completa dos respectivos estados, então:

$$W_{abs}(ba) = \frac{1}{g_a} \sum_{M_a M_b} \frac{4\alpha w^3 n}{3c^2} |\langle \alpha_b, J_b, M_b | \mathbf{R} | \alpha_a, J_a, M_a \rangle|^2 \quad (56)$$

$$W_{ems}(ba) = \frac{1}{g_a} \sum_{M_a M_b} \frac{4\alpha w^3 (n+1)}{3c^2} |\langle \alpha_b, J_b, M_b | \mathbf{R} | \alpha_a, J_a, M_a \rangle|^2 \quad (57)$$

Note que $W(ab) = \left(\frac{g_a}{g_b}\right) W(ba)$.

É mais conveniente trabalhar com quantidades que não dependam das degenerescências, e com esta finalidade introduzimos a linha de força S , que é simétrica nos estados inicial e final, e é definida por:

$$S(ab) = S(ba) = e^2 \sum_{M_a M_b} |\langle \alpha_b, J_b, M_b | \mathbf{R} | \alpha_a, J_a, M_a \rangle|^2 \quad (58)$$

2.4.2 Forças de Osciladores

Para dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ ($E_b > E_a$) a força de oscilador $f(ba)$ para absorção $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ é definida por:

$$f(ba) = \left(\frac{2mw_{ba}}{3\hbar e^2 g_a} \right) S(ba) \quad (59)$$

A força de oscilador ponderada é uma quantidade simétrica aos níveis mais baixo e mais alto, e pode ser expressa como:

$$gf = (2J_a + 1) f(ba) \quad (60)$$

$$gf = \frac{2mw_{ba}}{3\hbar} |\langle \alpha_b J_b | |\mathbf{R}| |\alpha_a J_a \rangle|^2 \quad (61)$$

A força de osciladores é uma quantidade adimensional que tem origem na teoria clássica, onde um átomo emitindo ou absorvendo radiação é considerado um conjunto de osciladores interagindo com os campos clássicos. A força de osciladores quântica para uma transição atômica corresponde ao número de osciladores clássicos que poderiam emitir ou absorver a mesma quantidade de radiação.

2.4.3 Coeficientes de Einstein e tempos de vida atômicos

O tempo de vida espontâneo τ de um estado $|a\rangle$ é o recíproco do coeficiente de Einstein A na aproximação de dipolo elétrico, que é definido por:

$$A = W_s = \left(\frac{4\alpha w^3}{3c^2} \right) |\langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 \quad (62)$$

$$\tau = \frac{1}{A} \quad (63)$$

Se em um instante inicial $t = 0$ existem N_0 átomos em um estado excitado $|b\rangle$, após um tempo t poderão ter ocorrido emissões espontâneas e o número de átomos neste estado será:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (64)$$

O coeficiente de Einstein B está relacionado com a probabilidade de absorção (ou emissão estimulada) por unidade de tempo pela relação:

$$W_{abs} = W_i = BU_\omega \quad (65)$$

onde $U_\omega d\omega$ é a energia por unidade de volume para fôtons no intervalo $\omega + d\omega$. Esta quantidade consiste do produto do número de modos no intervalo $d\omega d\Omega$, número de polarizações independentes, número médio de fôtons em

$d\omega$, e energia média do fóton; este produto é então integrado sobre $d\Omega$ e dividido pelo volume V:

$$U_\omega d\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi c^3} 2n\hbar\omega \frac{1}{V} \int d\Omega \quad (66)$$

$$U_\omega = \frac{n\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \quad (67)$$

O coeficiente de Einstein B pode então ser escrito como:

$$\begin{aligned} B &= \left(\frac{4\pi^2\alpha c}{3\hbar} \right) |\langle b | \mathbf{R} | a \rangle|^2 \\ &= \left(\frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} \right) A \end{aligned} \quad (68)$$

2.5 Cálculos teóricos para íons do silício

A motivação para realizar estes cálculos em silício está diretamente ligada à grande proporção com que este elemento e seus íons aparecem em meios estelares e interestelares. Em estimativas de abundância de elementos no sistema solar feitas com observações do espectro solar, o silício é o sétimo elemento mais abundante, atrás apenas de H, He, O, C, N e Mg, nesta ordem [3]. Para o estudo e interpretação dos espectros estelares é necessário o conhecimento tanto das forças de osciladores quanto dos tempos de vida, justificando seu estudo.

2.5.1 Método de cálculo de forças de osciladores ponderadas e tempos de vida

Para os cálculos mencionados foi utilizado um pacote de programas em Fortran 77 desenvolvido pelo Prof. Dr. Robert Cowan do "Laboratório Nacional de Los Alamos". A partir destes programas podemos obter informações sobre energia média de configurações, parâmetros energéticos de Slater e de acoplamento spin-órbita, integrais de interação entre configurações, níveis de energia, comprimentos de onda e probabilidades de transição, entre outros.

Nas próximas subseções serão apresentados os passos seguidos para a obtenção dos tempos de vida e forças de osciladores ponderadas.

Cálculo de níveis de energia e comprimentos de onda O procedimento utilizado para cálculo segue uma abordagem semi-empírica, com uso de valores experimentais de comprimentos de onda e níveis energéticos para um ajuste dos valores calculados teoricamente.

Uma cuidadosa pesquisa bibliográfica é feita para cada íon, e valores de níveis energéticos, comprimentos de onda de transições e erros experimentais são tabelados. Com estes valores fazemos um ajuste inicial da energia dos níveis através do programa Energy Level Calculation (ELCALC).

O programa utiliza valores experimentais de níveis de energia e comprimentos de onda de transições obtidos de diferentes trabalhos e agrupa pesos diferentes para cada transição de acordo com o erro do experimento que o definiu. A partir destes dados, novos valores para os níveis de energia são calculados e apresentados na saída do programa, assim como o desvio padrão para cada nível e o número de transições utilizadas para o cálculo.

A saída deste programa é utilizada como entrada no programa Selection

Transition (STRANS), que recalcula os comprimentos de onda para todas as transições possíveis a partir dos níveis fornecidos. Os valores fornecidos na saída deste programa são apresentados nas tabelas dos artigos nos anexos 1 a 3.

Cálculo das funções de onda As funções de onda radiais $P_i(r)$ que correspondem à energia do centro de gravidade (E_{av}), as integrais de Coulomb F^k e G^k (equações 21 e 22) e as integrais de spin-órbita ξ_i , são calculadas usando as fórmulas do potencial central:

$$F_{ij}^k = R^k(ij, ij) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_-^k}{r_+^{k+1}} |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (69)$$

$$G_{ij}^k = R^k(ij, ji) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_-^k}{r_+^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (70)$$

$$\xi_i = \int_0^\infty \xi(r) |P_i(r)|^2 dr = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left(\frac{dV}{dr} \right) |P_i(r)|^2 dr \quad (71)$$

Estes cálculos são feitos através do pacote Cowan [2], por meio do programa interno RCN. Outro programa interno deste pacote, o RCN2, calcula as integrais de interação de configuração de Coulomb R^k entre cada par de configurações que interagem, e as integrais radiais de dipolo e quadrupolo elétrico (E_1 e E_2) para cada par de configurações.

O arquivo de entrada para o programa RCN contém as configurações do átomo ou íon a ser analisado, seu número atômico Z , seu grau de ionização, o rótulo de cada configuração, a especificação dos orbitais e suas respectivas ocupações eletrônicas. Inicialmente é calculado o número de elétrons no íon, e em seguida dá-se início ao processo de obtenção das configurações. Isto é feito tomando-se como base a configuração fundamental do gás nobre cujo número atômico Z seja o mais próximo do número de elétrons N em questão, com a condição $Z \leq N$. A esta configuração são adicionados os elétrons necessários para a obtenção da configuração desejada, e um autovalor para cada orbital é calculado.

O potencial inicial será estimado a partir das funções $-\frac{2Z}{r}$ para r pequenos, e $-\frac{2(Z-N+1)}{r}$ para r grande. Com isto tem-se um potencial inicial $V^i(r)$ que pode ser usado para calcular funções de prova $P_i^r(r)$ para os orbitais n_il_i no primeiro ciclo da interação ($m=1$). Para os ciclos seguintes

o cálculo pode ser efetuado com o método desejado, que pode ser Hartree (H), Hartree-Fock-Slater(HFS), Hartree-plus-statistical-exchange (HX), ou Hartree-Slater (HS), e as funções $P_j(r)$ obtidas no ciclo anterior são utilizadas.

Para que a convergência ocorra mais rapidamente cada função de prova $P_i(r)$ usada para calcular $V^i(r)$ a partir do terceiro ciclo será uma combinação linear da função de prova de entrada e da integral da equação diferencial do ciclo imediatamente anterior.

Usando as funções de onda finais várias integrais radiais de um-elétron (como energia cinética, energia potencial eletro-nuclear, entre outras) são computadas. O arquivo de saída é utilizado como entrada do programa seguinte (RCN2). Neste arquivo estão a energia do centro de gravidade E_{av} , as integrais radiais de Coulomb F^k e G^k , e integrais de spin-órbita (ξ_i) para cada configuração.

O programa RCN2 do pacote Cowan usa as funções de onda obtidas na fase anterior para calcular as integrais de Coulomb R^k entre cada par de configurações que interagem, e as integrais radiais de dipolo (E1) ou quadrupolo (E2) elétricos.

Para que os cálculos do espectro e dos níveis de energia sejam realizados satisfatoriamente é necessário que as configurações eletrônicas estejam apropriadamente ordenadas no arquivo de entrada. A primeira configuração deve ser a de menor energia, seguida pelas outras de mesma paridade. Em sequência são colocadas as configurações da paridade oposta, também ordenadas em energia. Dentro de cada paridade as configurações pertencentes a uma série de Rydberg devem ser colocadas em conjunto.

Cálculo das probabilidades de transição e fatores angulares As probabilidades de transição entre configurações e os fatores angulares de vários elementos de matriz na teoria da estrutura e espectro atômicos são calculados pelo programa RCG utilizando álgebra de Racah [2]. As matrizes de energia são resolvidas e seus autovalores e autovetores são apresentados. Os cálculos das forças de osciladores ponderadas (gf) para as transições de dipolo elétrico e dos tempos de vida para cada configuração também são realizados.

Os fatores angulares estudados são os coeficientes de E_{av} (energia do centro de gravidade de cada configuração), os coeficientes f_k , g_k e d das integrais F^k , G^k e $\xi(r)$, os coeficientes r_{dk} e r_{ek} de R_k , os elementos de matriz de dipolo

magnético e os coeficientes angulares de dipolo e de quadrupolo elétricos.

Ao final deste passo temos valores teóricos *ab initio* para tempos de vida e forças de osciladores ponderadas, além de vários outros fatores. O ajuste pelo método dos mínimos quadrados através de valores experimentais de comprimentos de onda e níveis de energia é feito a partir do arquivo de saída deste programa.

Ajuste pelo método dos mínimos quadrados Após o cálculo *ab initio* concluído pelo programa RCG é feito um ajuste entre os valores teóricos e experimentais através do método dos mínimos quadrados. O programa que realiza este ajuste é o RCE19, que também faz parte do pacote de Cowan.

Valores teóricos de níveis de energia são substituídos pelos experimentais na saída do programa RCG, e os parâmetros energéticos que entrarão no ajuste são determinados pelo usuário. Existem três opções de ação: manter o parâmetro fixo em seu valor teórico, liberá-lo para que seja ajustado livremente, ou liberá-lo para que seja ajustado em conjunto com outros parâmetros.

O ajuste é feito por um procedimento iterativo até que os valores dos parâmetros não mudem mais de um ciclo para o outro, ou por um número máximo de ciclos especificado. O ajuste é feito nas integrais radiais E_{av} , F^k , G^k , R^k e ξ . As integrais são consideradas parâmetros ajustáveis cujos valores serão determinados para que se obtenha o melhor ajuste entre os autovalores calculados pelo programa RCG e os valores de energia experimentais. A precisão do ajuste será dada pelo desvio padrão:

$$s = \left[\frac{\sum_k (E_k - T_k)^2}{N_k - N_p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (72)$$

onde E_k são as energias calculadas, T_k são os valores experimentais de energia, N_k é o número de níveis que estão sendo ajustados e N_p é o número de parâmetros envolvidos no ajuste. O ajuste é considerado satisfatório se o desvio padrão for menor que 1% do intervalo de energias coberto pelo ajuste [2].

O método dos mínimos quadrados utilizado para o ajuste será descrito a seguir. Os parâmetros envolvidos são denotados pelos símbolos x_l ($1 \leq l \leq N_p$) e descritos pela matriz coluna

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_p \end{pmatrix} \quad (73)$$

Os coeficientes angulares e o Hamiltoniano são descritos por

$$C^l = c_{ij}^l \quad (74)$$

$$H = \sum_l C^l x_l \quad (75)$$

$$H_{ij} = \sum_l c_{ij}^l x_l \quad (76)$$

Assim, a equação dos autovalores se torna

$$HY^k = E^k Y^k \quad (77)$$

$$\begin{aligned} E^k &= (Y^k)_{tr} HY^k \\ &= \sum_i \sum_j y_i^k H_{ij} y_j^k \\ &= \sum_l \left(\sum_i \sum_j y_i^k c_{ij}^l y_j^k \right) x_l \end{aligned} \quad (78)$$

Definindo uma matriz V ($N_k \times N_p$) cujos elementos são

$$v_{kl} = \sum_i \sum_j y_i^k c_{ij}^l y_j^k \simeq \frac{\partial E^k}{\partial x_l} \quad (79)$$

podemos escrever a equação 78 na forma matricial $E = VX$, onde E é uma matriz coluna com os valores das energias. Se escrevemos os valores experimentais das energias também em uma forma matricial, então teremos que minimizar o resíduo

$$\begin{aligned}
R &= \sum_k (E^k - T^k)^2 \\
&= |E - T|^2 \\
&= (VX - T)_{tr} (VX - T) \\
&= X^* V^* V X - X^* V^* T - T^* V X - T^* T
\end{aligned} \tag{80}$$

O valor mínimo de R ocorrerá no ponto em que sua derivada for nula

$$\frac{\partial R}{\partial x_l} = 2V^* V X - 2V^* T = 0 \tag{81}$$

ou

$$(V^* V) X = (V^* T) \tag{82}$$

A equação acima representa um conjunto de N_p equações lineares não-homogêneas nos x_l e pode ser resolvida por métodos usuais. Em seguida o programa compara os parâmetros obtidos pela equação 82 com os respectivos valores iniciais. Se a diferença entre estes valores for menor que um valor predeterminado o programa para, senão começa um novo ciclo de cálculos.

Os parâmetros assim ajustados são substituídos no arquivo de entrada do programa RCG, que então refaz os cálculos chegando a valores para forças de osciladores ponderadas e tempos de vida, entre outros, mais condizentes com as medidas experimentais. Assim foram calculados os tempos de vida e as forças de osciladores ponderadas para os íons de silício estudados.

2.5.2 Resultados obtidos

Os resultados obtidos foram publicados na revista Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer e cópias dos artigos podem ser encontradas nas seções 5.1, 5.2 e 5.3.

Si I A configuração fundamental do silício neutro, Si I, é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ com termo 3P . Seu potencial de ionização é $65747,55 \text{ cm}^{-1}$ ($8,152 \text{ eV}$).

As forças de osciladores ponderadas foram calculadas para 712 transições envolvendo as 5 configurações pares: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, $3s^2 3p4p$, $3s^2 3p5p$, $3s3p^2 4s$ e $3s3p^2 3d$; e as configurações ímpares $1s^2 2s^2 2p^6 3s3p^3$, e séries $3s^2 3pns$ ($4 < n < 22$) e $3s^2 3pnd$ ($3 < n < 24$). Os tempos de vida foram calculados para 288 níveis energéticos. Estes valores podem ser apreciados no artigo da seção 5.1, assim como um histórico sobre este átomo.

Si XI O silício dez vezes ionizado, Si XI, pertence à seqüência isoeletrônica do Be I e a configuração de seu estado fundamental é $1s^2 2s^2$ com termo 1S . O potencial de ionização do Si XI é 3890800 cm^{-1} ($476,08 \text{ eV}$).

Foram calculadas forças de osciladores ponderadas para 278 transições, que envolviam 32 configurações. Os tempos de vida foram calculados para 137 níveis. As configurações pares estudadas foram $2s^2$, $2p^2$, $2s3s$, $2s3d$, $2p3p$, $2s4s$, $2s4d$, $2p4p$, $2p4f$, $2s5d$, $2s5g$, $2s5d$, $2s6d$, $2p5p$ e $2p5f$, e as configurações ímpares $2s2p$, $2s3p$, $2p3s$, $2p3d$, $2s4p$, $2s4f$, $2p4d$, $2s5p$, $2s5f$, $2s6h$, $2p5d$, $2p5g$, e $2p6g$.

Os valores dos parâmetros utilizados no cálculo para as configurações pares estão apresentados nas tabelas 1, 2 e 3, e os parâmetros para as configurações ímpares nas tabelas 4, 5 e 6. Nestas tabelas a primeira coluna identifica a configuração e a segunda os parâmetros em questão. A terceira coluna traz os valores para os parâmetros calculados usando Hartree-Fock, e a quarta apresenta os valores ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Finalmente, a quinta e última coluna faz uma comparação entre os valores calculados pelo método Hartree-Fock e os valores ajustados. Estas tabelas só serão apresentadas para este íon, como ilustração. Os valores calculados de forças de osciladores ponderadas para as 278 transições e os tempos de vida para os 137 níveis energéticos estudados do Si XI podem ser encontrados no artigo do anexo 5.2. Ainda neste anexo pode ser encontrado um histórico com os experimentos realizados com este íon.

Tabela 1: Parâmetros de Hartree-Fock para as configurações pares do Si XI.

Configurações	Parâmetros	Hartree-Fock (HF) 1000 cm ⁻¹	Ajustados 1000 cm ⁻¹	HF/Ajustados
2s ²	E ^{av}	0,000	39310,000	-
2p ²	E ^{av}	442948,200	473977,000	0,935
	F ² (2p2p)	226852,210	203860,000	1,113
	α	0,000	0,000	-
	ζ_{2p}	5018,020	4853,000	1,034
2s3s	E ^{av}	2192219,40	2224861,000	0,985
	G ⁰ (2s3s)	19146,640	17666,000	1,084
2s4s	E ^{av}	2924896,100	2954126,000	0,990
	G ⁰ (2s4s)	6066,940	5918,000	1,025
2s3d	E ^{av}	2309730,700	2341830,000	0,986
	ζ_{3d}	233,720	234,000	0,999
	G ² (2s3d)	76953,040	68805,000	1,118
2s4d	E ^{av}	2971739,100	3001101,000	0,990
	ζ_{4d}	99,220	99,000	1
	G ² (2s4d)	25159,340	22495,000	1,118
2s5d	E ^{av}	3276070,900	3305383,000	0,991
	ζ_{5d}	50,820	51,000	0,996
	G ² (2s5d)	11510,040	10291,000	1,118
2s6d	E ^{av}	3440729,600	3470868,000	0,991
	ζ_{6d}	29,420	29,000	1,014
	G ² (2s6d)	6280,340	5615,000	1,118
2s5g	E ^{av}	3280823,500	3307169,000	0,992
	ζ_{5g}	7,920	7,920	1
	G ⁴ (2s5g)	215,940	215,940	1

Tabela 2: Continuação da tabela 1.

Configurações	Parâmetros	Hartree-Fock (HF) 1000 cm ⁻¹	Ajustados 1000 cm ⁻¹	HF/Ajustados
2p3p	E ^{av}	2466666,600	2498975,000	0,987
	ζ_{2p}	5361,920	4904,000	1,093
	ζ_{3p}	1388,420	1388,000	1,000
	F ² (2p3p)	62663,030	60169,000	1,041
	G ⁰ (2p3p)	26217,340	23436,000	1,119
	G ² (2p3p)	27732,740	24792,000	1,119
2p4p	E ^{av}	3153769,000	3182320,000	0,991
	ζ_{2p}	5400,220	5409,000	0,998
	ζ_{4p}	576,420	576,420	1
	F ² (2p4p)	23517,830	19813,000	1,187
	G ⁰ (2p4p)	8405,540	7465,000	1,126
	G ² (2p4p)	9790,640	8696,000	1,126
2p5p	E ^{av}	3466163,600	3493794,000	0,992
	ζ_{2p}	5413,520	5413,000	1,000
	ζ_{5p}	292,220	292,220	1
	F ² (2p5p)	11273,330	15927,000	0,708
	G ⁰ (2p5p)	3840,140	3840,140	1
	G ² (2p5p)	4645,240	4645,240	1
2p4f	E ^{av}	3177409,900	3207644,000	0,991
	ζ_{2p}	5422,020	5487,000	0,988
	ζ_{4f}	32,420	32,420	1
	F ² (2p4f)	20205,930	17110,000	1,181
	G ² (2p4f)	5023,540	5024,000	1,000
	G ⁴ (2p4f)	3272,040	3272,000	1,000
2p5f	E ^{av}	3478173,300	3507305,000	0,992
	ζ_{2p}	5423,520	5277,000	1,028
	ζ_{5f}	16,820	16,820	1
	F ² (2p5f)	9846,830	8338,000	1,181
	G ² (2p5f)	3274,740	3274,740	1
	G ⁴ (2p5f)	2149,640	2149,640	1

Tabela 3: Continuação da tabela 1.

Configurações	Parâmetros	Hartree-Fock (HF)	Ajustados	HF/Ajustados
		1000 cm ⁻¹	1000 cm ⁻¹	
2s2p ²	E ^{av}	14859959,100	14859959,100	1
	F ² (2p2p)	237641,31	237641,31	1
	α	0,000	0,000	1
	ζ_{2p}	6377,320	6377,320	1
	G ⁰ (2s2p)	58325,340	58325,340	1
	G ¹ (2s2p)	120282,940	120282,940	1
	G ¹ (2p2p)	255844,640	255844,640	1

Si XII A configuração do estado fundamental do silício onze vezes ionizado, Si XII, é 1s²2s com termo ²S. Este íons pertence à seqüência isoeletrônica do Li I e seu potencial de ionização é 4222400cm⁻¹(523,52 eV).

Foram calculados forças de osciladores ponderadas para 45 transições e tempos de vida para 36 níveis energéticos. As configurações pares estudadas foram 1s²2s, 1s²3s, 1s²5s, 1s²3d, 1s²4d, 1s²5d, 1s²6d, 1s²7d, 1s²9d, 1s2p² e 1s2p3p, e as configurações ímpares foram 1s²2p, 1s²3p, 1s²4p, 1s²6p, 1s²7p, 1s²4f, 1s²5f, 1s2s2p, 1s2s3p e 1s3p3d.

No artigo da seção 5.3 os valores calculados de forças de osciladores ponderadas e tempos de vida podem ser encontrados, assim como um histórico com os experimentos realizados com este íon até o momento de seu estudo.

Si XIII O silício doze vezes ionizado, Si XIII, pertence à seqüência isoeletrônica do He I. A configuração de seu estado fundamental é 1s²com termo ¹S . O potencial de ionização para este íon é 19661500 cm⁻¹(2437,74 eV).

As configurações pares estudadas foram 1s², 1s2s, 1s3d e 2p², e as configurações ímpares foram 1s2p, 1s3p, 1s4p, 1s5p, 1s6p, 2s2p e 2p3d. Foram calculados tempos de vida para 24 níveis de energia e forças de osciladores ponderadas para 17 transições. Estes valores podem ser vistos no artigo da seção 5.3, onde um histórico sobre o íon também pode ser encontrado.

Tabela 4: Parâmetros de Hartree-Fock para as configurações ímpares do Si XI.

Configurações	Parâmetros	Hartree-Fock (HF) 1000 cm ⁻¹	Ajustados 1000 cm ⁻¹	HF/Ajustados
2s2p	E_{av}	182074,800	215384,000	0,845
	ζ_{2p}	5099,220	5014,000	1,017
	$G^1(2s2p)$	251885,040	238970,000	1,054
2s3p	E_{av}	2263650,400	2294116,000	0,987
	ζ_{3p}	1414,020	1414,020	1
	$G^1(2s3p)$	19650,440	12278,000	1,600
2s4p	E_{av}	2953599,500	2982022,000	0,990
	ζ_{4p}	584,520	584,520	1
	$G^1(2s4p)$	6693,540	6433,000	1,041
2s5p	E_{av}	3267007,600	3295792,000	0,991
	ζ_{5p}	295,720	295,720	1
	$G^1(2s5p)$	3143,740	3143,740	1
2s4f	E_{av}	2978864,30	3009841,000	0,990
	ζ_{4f}	32,520	32,520	1
	$G^3(2s4f)$	5861,240	5861,240	1
2s5f	E_{av}	3279830,500	3309420,000	0,991
	ζ_{5f}	16,820	16,820	1
	$G^3(2s5f)$	3795,940	3795,940	1
2s6f	E_{av}	3442888,500	3474250,000	0,991
	ζ_{6f}	9,720	9,720	1
	$G^3(2s6f)$	2388,940	2388,940	1
2s6h	E_{av}	3443796,300	3474275,000	0,991
	ζ_{6h}	2,620	2,620	1
	$G^5(2s6h)$	4,640	4,640	1

Tabela 5: Continuação da tabela 4.

Configurações	Parâmetros	Hartree-Fock (HF) 1000 cm ⁻¹	Ajustados 1000 cm ⁻¹	HF/Ajustados
2p3s	E_{av}	2401477,900	2437319,000	0,985
	ζ_{2p}	5363,620	5068,000	1,058
	$G^1(2p3s)$	24786,740	44416,000	0,558
2p4s	E_{av}	3126810,300	3156329,000	0,991
	ζ_{2p}	5402,320	5354,000	1,009
	$G^1(2p4s)$	8350,040	8350,040	1
2p3d	E_{av}	2512162,900	2544441,00	0,987
	ζ_{2p}	5360,020	5480,00	0,978
	ζ_{3d}	228,420	228,420	1
	$F^2(2p3d)$	85015,130	74135,000	1,147
	$G^1(2p3d)$	80914,540	75469,000	1,072
	$G^3(2p3d)$	47019,040	28594,000	1,644
2p4d	E_{av}	3171648,700	3200595,000	0,991
	ζ_{2p}	5401,820	5521,000	0,978
	ζ_{4d}	96,720	96,720	1
	$F^2(2p4d)$	30070,130	27894,000	1,078
	$G^1(2p4d)$	27648,840	25648,000	1,078
	$G^3(2p4d)$	16756,140	15543,000	1,078
2p5d	E_{av}	3475081,900	3503090,000	0,992
	ζ_{2p}	5414,620	5414,620	1
	ζ_{5d}	49,520	49,520	1
	$F^2(2p5d)$	14198,430	12785,000	1,111
	$G^1(2p5d)$	12925,440	11639,000	1,111
	$G^3(2p5d)$	7969,940	7177,000	1,110
2p5g	E_{av}	3478994,000	3507168,000	0,992
	ζ_{2p}	5428,120	5072,000	1,070
	ζ_{5g}	7,920	7,920	1
	$F^2(2p5g)$	5186,830	5186,830	1
	$G^3(2p5g)$	169,840	169,840	1
	$G^5(2p5g)$	119,140	119,140	1

Tabela 6: Continuação da tabela 4.

Configurações	Parâmetros	Hartree-Fock (HF)	Ajustados	HF/Ajustados
		1000 cm ⁻¹	1000 cm ⁻¹	
2p6g	E_{av}	3641562,100	3670486,000	0,992
	ζ_{2p}	5428,120	5295,000	1,025
	ζ_{6g}	4,520	4,520	1
	$F^2(2p6g)$	2980,730	2980,730	1
	$G^3(2p6g)$	161,540	161,540	1
	$G^5(2p6g)$	113,640	113,640	1
2s ² 2p	E_{av}	14692517,200	14692517,200	1
	ζ_{2p}	6484,420	6484,420	1
	$G^1(2s2p)$	121511,840	121511,840	1
1s2p ³	E_{av}	15108723,300	15108723,300	1
	$F^2(2p2p)$	235733,810	235733,810	1
	α	0,000	0,000	1
	ζ_{2p}	6251,220	6251,220	1
	$G^1(1s2p)$	119126,840	119126,840	1

2.6 Espectroscopia de momento de recuo em átomos resfriados a laser

No evento de fotoionização há a ejeção de um ou mais elétrons com um momento inicial determinado pela dinâmica do processo. Para que haja conservação de momento os íons resultantes sofrem um recuo, que também tem seu ângulo e momento característicos. A medida dos momentos envolvidos é importante para a análise do evento em si, podendo fornecer informações de estrutura eletrônica e dinâmica de ionização, entre outras coisas.

Um dos problemas quando se quer medir o momento dos fotoelétrons é a dificuldade de detecção de todos os produzidos, já que são liberados em diferentes ângulos e com diversas energias iniciais. Uma solução é medir o momento transferido para o íon, que devido a sua maior massa resultará em uma energia menor que a do elétron. No césio, por exemplo, esta energia é cerca de 240 mil vezes menor que a do elétron correspondente. Assim sendo, podemos coletar com maior facilidade todos os íons que são produzidos.

A espectroscopia de momento de recuo de íons surgiu no final da década de 1980 para superar as dificuldades experimentais na determinação dos momentos dos elétrons ejetados, que são emitidos em um largo contínuo de momentos finais correspondendo a energias que podem ir de meV a mais de keV. As primeiras medidas foram feitas em Frankfurt em 1987 [4] e a grande maioria dos experimentos de momento de recuo de íons são realizados com detectores sensíveis à posição. Medindo o tempo de vôo e as posições de chegada dos íons no detector, suas trajetórias podem ser reconstruídas sem duplicidade e os vetores completos dos momentos iniciais podem ser calculados.

Apesar da aparente vantagem em se medir o recuo dos íons ao invés do momento dos elétrons, um outro problema deve ser considerado. A energia de recuo dos íons é da ordem de μeV e pode ser facilmente superada pela energia térmica do átomo antes do processo de ionização. Para amostras em temperatura ambiente a energia térmica é da ordem de 30 meV ($E \propto kT$, $T = 300K$), e nos obriga a utilizar técnicas de resfriamento nos átomos a serem estudados. Há dois tipos de técnicas que podem ser utilizadas: jatos supersônicos ou átomos resfriados a laser. Escolhemos para nosso experimento a segunda opção, por oferecer energias térmicas menores, ao redor de neV, em comparação à primeira opção, onde o mínimo conseguido até o momento foi de 10 μeV em uma das direções de propagação do feixe [5].

Para o experimento foi construído um espetrômetro de massa por tempo

de vôo que será descrito a seguir. Uma câmara de vácuo para acomodar este espectrômetro também foi desenvolvida. O resfriamento e aprisionamento dos átomos apresenta muitas dificuldades técnicas, principalmente no que diz respeito ao travamento e estabilização dos lasers que devem ser utilizados, e por isso estabelecemos uma colaboração com o Grupo de Lasers e Aplicações da Universidade Estadual de Campinas, sob a coordenação do Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz, que possui larga experiência na área e se encarregou de toda esta parte.

Em nosso experimento apenas os tempos de vôo foram medidos, e só pudemos obter informações sobre a componente longitudinal do momento, isto é, na direção da polarização da radiação incidente. Além da projeção longitudinal do momento de recuo dos íons, o experimento realizado também possibilitou o mapeamento do parâmetro de assimetria β , contido na expressão para seção de choque diferencial. Aperfeiçoamentos a serem realizados no espectrômetro prevêem a inclusão de um detector sensível à posição.

Será apresentada um introdução à teoria de fotoionização e também à teoria de resfriamento e aprisionamento de átomos com lasers. O projeto e construção do espectrômetro de massa por tempo de vôo serão apresentados em seguida. Por último os primeiros resultados experimentais obtidos serão mostrados.

2.6.1 Fotoionização atômica: seção de choque e distribuição angular

Para chegarmos à dedução da seção de choque de fotoionização vamos começar estudando a absorção de um feixe monocromático por um gás composto por átomos de um mesmo elemento. A direção de propagação deste feixe será o eixo x . A intensidade do feixe, $I_\omega(x)$, vai variar por uma quantidade $dI_\omega(x)$ após atravessar uma camada $x + dx$ do gás:

$$dI_\omega(x) = -\mu_\omega I_\omega(x) dx \quad (83)$$

O sinal negativo indica uma redução na intensidade do feixe monocromático, e μ_ω é o coeficiente linear de absorção de fótons com energia $\hbar\omega$ por um dado material. Usando a condição de contorno $I(0) = I_0$ e integrando a equação 83 temos:

$$I_\omega(x) = I_0 e^{-\mu_\omega x} \quad (84)$$

Além do coeficiente de absorção apresentado, uma seção de choque atômica efetiva, σ_ω , que descreve como fótons de freqüência ω são absorvidos por um único átomo, deve ser considerada (na realidade esta seção de choque está incluída no conceito de μ_ω). A seção de choque de fotoabsorção é igual à razão entre o número de fótons, n_ω , absorvido por um átomo por unidade de tempo e a densidade do fluxo incidente de fótons, j_ω :

$$\sigma_\omega = \frac{n_\omega}{j_\omega} \quad (85)$$

Multiplicando o numerador e o denominador pelo quantum de energia:

$$\sigma_\omega = \frac{n_\omega \hbar \omega}{I_\omega} \quad (86)$$

onde $n_\omega \hbar \omega$ é a quantidade de energia absorvida por unidade de tempo por um único átomo. Se existem N_0 átomos por unidade de volume e cada átomo absorve independentemente dos outros, a intensidade absorvida em uma camada entre x e $x + dx$ é

$$dI_\omega(x) = -n_\omega \hbar \omega N_0 dx = -\sigma_\omega N_0 I_\omega(x) dx \quad (87)$$

Comparando as equações 83 e 87, encontramos a relação entre a seção de choque e o coeficiente de fotoabsorção, $\sigma_\omega = \mu_\omega / N_0$.

Se existem n fótons em um cubo de volume V_{ol} e a condição de campo eletromagnético periódico nas fronteiras é imposta, a densidade de fluxo de fótons e a seção de choque são dados por:

$$\begin{aligned} j &= \frac{cn}{V_{ol}} \\ \sigma &= \frac{WV_{ol}}{cn} \end{aligned}$$

Podemos considerar $V_{ol} = 1$ e $n = 1$, e a seção de choque fica sendo $\sigma = W/c$.

A probabilidade de que um sistema sofra uma transição de seu estado inicial $|m\rangle$ para estados finais do contínuo $|f\rangle$, $|f + df\rangle$ em uma unidade de tempo é dada, de acordo com a equação 47, por:

$$dW_{fm} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |\langle f | V | m \rangle|^2 \delta(E_f - E_m) df \quad (88)$$

Nesta expressão V é o potencial agindo no sistema. Se $n_{k\rho}$ é o número de fótons com vetor de onda \mathbf{k} e vetor de polarização unitário $\hat{\epsilon}_{k\rho}$, a probabilidade de ionização por um fóton produzindo um íon e um fotoelétron com vetor de onda no intervalo \mathbf{q} , $\mathbf{q} + d\mathbf{q}$ é:

$$dW(m \rightarrow f) = \frac{2\pi}{\hbar} \langle fn_{k\rho} - 1 | V | mn_{k\rho} \rangle^2 \delta(E_f - E_m - \hbar\omega) q^2 dq d\Omega \quad (89)$$

A função de onda do fotoelétron foi normalizada para $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$.

A seção de choque diferencial de fotoionização para um átomo que tem um elétron sendo ejetado em um ângulo espacial Ω , $\Omega + d\Omega$ é obtida fazendo a média da seção de choque sobre as projeções do momento angular total do estado inicial M e somando sobre as projeções do momento angular total do estado final M' e do spin do elétron μ . Na aproximação do dipolo elétrico teremos [6]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 mq\omega}{c\hbar^2} [J]^{-1} \sum_{MM'\mu} |\langle \gamma' J' M' \mathbf{q}\mu | \hat{\epsilon}_{k\rho} \cdot \mathbf{D} | \gamma JM \mathbf{q}\mu \rangle|^2 \quad (90)$$

J' é o momento angular total do íon. Descrevemos o fotoelétron pela função de onda $\psi_{\mathbf{q}\mu}^-$ que, fora do átomo, é a superposição de ondas plana e esférica evanescente.

$$\psi_{\mathbf{q}\mu}^-(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{q} \sum_{lm} i^l e^{-i\vartheta_l} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{q}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \frac{P_{ql}(r)}{r} \varkappa_\mu(\sigma) \quad (91)$$

onde Y_{lm} é o harmônico esférico, \varkappa_μ é a função de spin, P_{ql} é a função de onda radial, e ϑ_l é a fase do espalhamento.

Se substituímos $\psi_{\mathbf{q}\mu}^-$ na equação 90, o momento angular do íon e do fotoelétron são re-acoplados em um momento comum, e se aplicamos o teorema de Wigner-Eckart à amplitude da transição, podemos fazer a somatória sobre as projeções. Quando realizamos esta operação em átomos randomicamente orientados apenas os termos com $p = 0$ e $m' = m$ são mantidos na expansão do produto dos harmônicos esféricos:

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{q}}) &= (-1)^m \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{vp} [l, l', v]^{1/2} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l & l' & v \\ -m & m' & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & v \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{vp}(\hat{\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad (92)$$

e v na aproximação de dipolo é limitado aos valores 0 e 2. A função $Y_{v0}(\hat{\mathbf{q}})$ é, a menos de uma constante, igual ao polinômio de Legendre de ordem v , e depende somente do ângulo polar θ :

$$Y_{v0}(\hat{\mathbf{q}}) = \left[\frac{2v+1}{4\pi} \right]^{1/2} P_v(\cos \theta) \quad (93)$$

Feixes linearmente polarizados são geralmente usados para estudos de distribuição angular de fotoelétrons e proporcionam anisotropia máxima. A seção de choque diferencial para a ejeção de um fotoelétron da camada nl é dada em termos da seção de choque de fotoionização total e do parâmetro de assimetria β_{nl} :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} [1 + \beta_{nl} P_2(\cos \theta)] \quad (94)$$

Aqui, θ é o ângulo entre o vetor de polarização e a direção em que há a ejeção do fotoelétron. Quando ocorre fotoionização de uma camada fechada podemos representar o parâmetro de assimetria por:

$$\begin{aligned} \beta_{nl} = & \{l(l-1)\langle nl|r|\varepsilon l-1\rangle^2 + (l+1)(l+2)\langle nl|r|\varepsilon l+1\rangle^2 - \\ & - 6l(l+1)\langle nl|r|\varepsilon l+1\rangle\langle nl|r|\varepsilon l-1\rangle \cos[\vartheta_{l+1}(\varepsilon) - \vartheta_{l-1}(\varepsilon)]\} \times \\ & \times (2l+1)^{-1} [l\langle nl|r|\varepsilon l-1\rangle^2 + (l+1)\langle nl|r|\varepsilon l+1\rangle^2]^{-1} \end{aligned} \quad (95)$$

Para que a seção de choque não seja negativa é preciso que $-1 \leq \beta \leq 2$. Quando $\beta = 2$ a distribuição é proporcional a $\cos^2 \theta$ e tem seu máximo ao longo do vetor de polarização. Para $\beta = 0$ a distribuição é isotrópica, e para $\beta = -1$ a distribuição é proporcional a $\sin^2 \theta$, tendo seu máximo perpendicular ao vetor de polarização. Para $\theta = 54,7^\circ$ o termo $P_2(\cos \theta)$ se anula e o fluxo de fotoelétrons sendo ejetados nesta direção é independente de β , sendo proporcional à seção de choque total. Este ângulo é conhecido como ângulo mágico. Na figura 1 há uma representação esquemática de alguns valores possíveis do parâmetro de assimetria β .

Este parâmetro de assimetria foi obtido para o césio em algumas energias entre 13 e 40 eV pela primeira vez através de nosso experimento, os resultados serão apresentados no final desta seção. Nesta faixa de energia há poucos cálculos feitos para este parâmetro, e estão de acordo com os resultados que obtivemos.

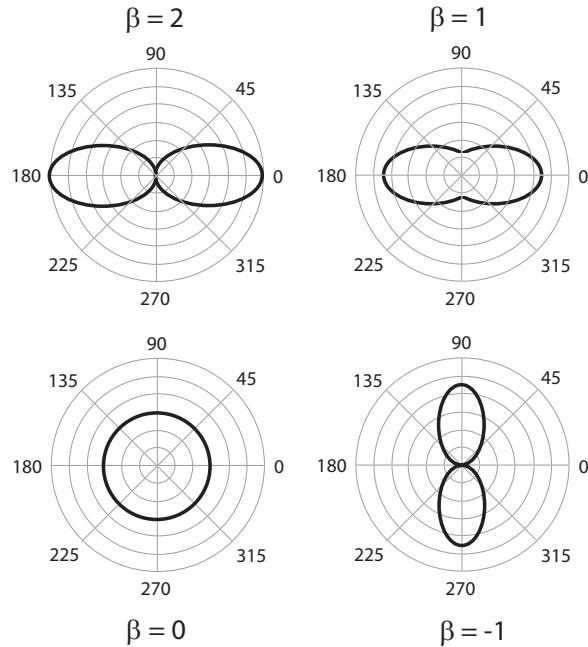


Figura 1: Distribuição angular dos fotoelétrons após ionização por radiação linearmente polarizada horizontalmente. Se $\beta=2$ a distribuição é paralela ao vetor de polarização e se $\beta=-1$ é perpendicular a este vetor.

2.6.2 Átomos ultra-frios

A idéia de se resfriar e aprisionar átomos com pressão de radiação surgiu no início do século XX, mas foi com o desenvolvimento de lasers sintonizáveis que ela começou a sair do papel. O primeiro experimento bem sucedido de diminuição da velocidade de um feixe térmico usando lasers foi realizada em 1982 por W. Phillips e H. Metcalf [7]. Três anos depois, em março de 1985, este mesmo grupo noticiou ter obtido um "gás" estacionário de átomos de sódio com temperatura efetiva de 100 mK [8], e em junho do mesmo ano conseguiram aprisionar átomos neutros magneticamente, através de um campo de quadrupolo produzido por duas espiras em configuração anti-Helmholtz [9]. A constante de tempo de decaimento desta armadilha era de 0,83 s, limitada por colisões com os átomos do fundo. O primeiro confinamento viscoso tri-dimensional, com o uso de seis feixes de laser contrapropagantes, foi

conseguido por um outro grupo ainda em 1985 [10]. No ano seguinte este grupo conseguiu confinar átomos opticamente , no foco de um feixe gaussiano [11]. A primeira armadilha nos moldes da que foi construída no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para estes experimentos de fotoionização, surgiu em 1987. Ela fazia uso de um par de espiras em configuração anti-Helmholtz e três pares de lasers circularmente polarizados contrapropagantes [12]. A interseção destes feixes ocorria no centro do campo de quadrupolo produzido pelas espiras. Esta armadilha era capaz de confinar os átomos por 2 minutos em média, devido à excelente pressão de fundo na câmara de vácuo (5×10^{-11} Torr), e recebeu o nome de armadilha magneto-óptica (MOT - Magneto-Optical Trap).

O processo de resfriamento e aprisionamento de átomos A idéia básica por trás do resfriamento por laser é a conservação de energia e momento durante a absorção e emissão de radiação. O resfriamento sozinho pode causar um significante aumento na densidade do espaço de fases, mas ele funciona ainda melhor em conjunto com uma armadilha. Este tipo de montagem, conhecido como MOT, foi extremamente bem sucedido e hoje é o principal alicerce da maioria dos experimentos com átomos frios. Um MOT típico contém até 10^{10} átomos, com temperatura da ordem de 10-100 μK e densidade de até 10^{12} cm^{-3} .

Diminuindo a velocidade de um feixe de átomos Se um átomo de massa m absorve um fóton, a energia $h\nu$ é quase inteiramente convertida em energia interna, ou seja, o átomo termina o processo em um estado excitado. O momento, entretanto, faz com que o átomo recue na direção da luz incidente e mude sua velocidade \mathbf{v} por uma quantidade $\hbar k/m$. O átomo logo retorna a seu estado fundamental por emissão espontânea de um fóton, e a conservação de momento neste processo faz com que o átomo sofra outro recuo, desta vez no sentido oposto ao do fóton emitido. Como emissão espontânea é um processo aleatório com uma distribuição simétrica dada pelo padrão da radiação de dipolo apropriado, ela não contribui para a mudança total do momento quando feita uma média sobre muitos ciclos de absorção/emissão ou sobre um número grande de átomos. A figura 2 ilustra como um átomo, na média, muda sua velocidade por uma quantidade $\hbar k/m$ cada vez que completa um ciclo.

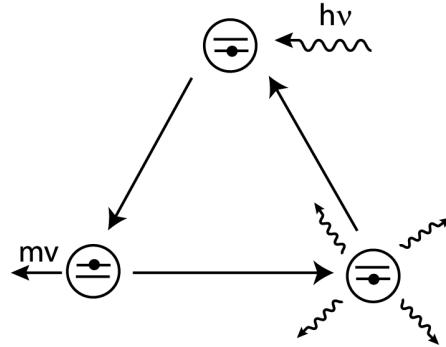


Figura 2: O ciclo de resfriamento: Um átomo de dois níveis , inicialmente em seu estado fundamental (topo), absorve um fóton de momento $h\nu$. Agora ele está em um estado excitado e aumentou sua velocidade em $h\nu/m$ na direção do feixe incidente. A energia interna é liberada por emissão espontânea de um fóton isotropicamente, então na média a variação na velocidade associada a este processo é nula. O átomo então retorna a seu estado fundamental e está pronto para reiniciar o ciclo.

A armadilha magneto-óptica (MOT) Raab et al. [12] apresentou a configuração de armadilha mais utilizada atualmente. Ela usa o gradiente de campo magnético produzido por um campo quadrupolo e três pares de feixes ópticos contra-propagantes e circularmente polarizados, desintonizados para o vermelho da transição atômica e que se interceptam em ângulos retos na posição onde o campo magnético é nulo. O MOT explora o efeito Zeeman dependente da posição dos níveis eletrônicos quando o átomo se move no campo magnético radialmente crescente. O uso de radiação circularmente polarizada, sintonizada $\sim \Gamma$ para o vermelho resulta em uma probabilidade de transição com dependência espacial cujo efeito líquido é produzir uma força restauradora que empurra o átomo em direção à origem do campo magnético.

Para ficar mais claro como este esquema funciona, considere um átomo de dois níveis com uma transição $J = 0 \rightarrow J = 1$ se movendo ao longo da direção z (os mesmos argumentos se aplicam para as direções x e y). Aplicamos um campo magnético que cresce linearmente a partir da origem. O deslocamento Zeeman dos níveis eletrônicos é dependente da posição, como

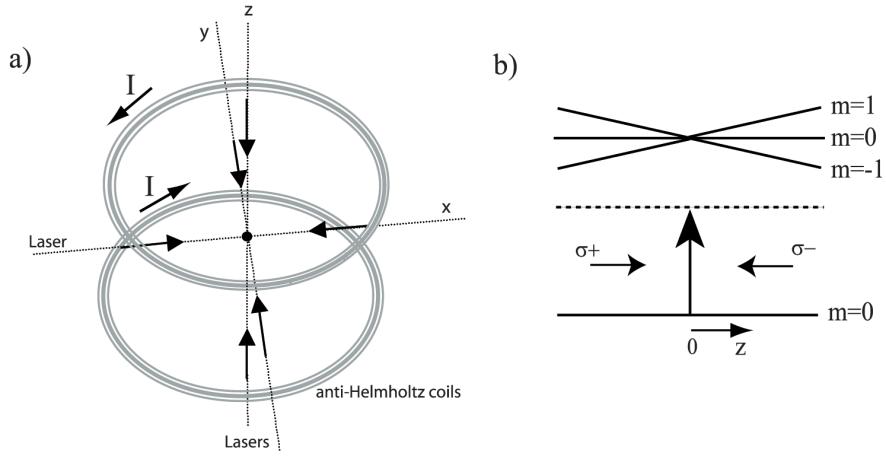


Figura 3: A armadilha magneto-óptica. (a) Diagrama do posicionamento das bobinas anti-Helmholtz e dois feixes de lasers contra-propagantes. (b) Um átomo com uma transição $J=0$ para $J'=1$ é colocado em um campo magnético linear. Se o átomo está em uma posição do eixo de coordenadas z positiva, o feixe σ^- , *paratransição* $\Delta m = -1$, sofre deslocamento Zeeman para a ressonância e empurra o átomo de volta para $z=0$.

mostrado na fig.3b. Também aplicamos campos ópticos contra-propagantes ao longo das direções $\pm z$ com polarizações circulares opostas e desintonizados para o vermelho da transição atômica. Da fig.3 podemos ver que um átomo movendo na direção $+z$ vai espalhar fôtons σ^- em uma taxa maior que fôtons σ^+ porque o efeito Zeeman irá aproximar a transição $\Delta M_J = -1$ da freqüência da luz.

$$F_{+z} = -\frac{\hbar k}{2} \Gamma \times \frac{\Omega^2/2}{[\Delta + kv_z + (\mu_B/\hbar)(dB/dz)z]^2 + (\Gamma/2)^2 + \Omega^2/2} \quad (96)$$

De maneira semelhante, se o átomo se move na direção $-z$ ele irá espalhar fôtons σ^+ em uma taxa maior da transição $\Delta M_J = +1$.

$$F_{-z} = +\frac{\hbar k}{2}\Gamma \times \frac{\Omega^2/2}{[\Delta - kv_z - (\mu_B/\hbar)(dB/dz)z]^2 + (\Gamma/2)^2 + \Omega^2/2} \quad (97)$$

O átomo vai então experimentar uma força restauradora o empurrando de volta à origem. Se os feixes de luz forem sintonizados para o vermelho $\sim \Gamma$, então o deslocamento Doppler do movimento atômico irá introduzir um termo dependente da velocidade à força restauradora tal que, para pequenos deslocamentos e velocidades, a força total pode ser expressa como a soma de um termo linear na velocidade e um termo linear no deslocamento.

$$F_{MOT} = F_{+z} + F_{-z} = -\alpha \dot{z} - K z \quad (98)$$

A equação 98 expressa a equação de movimento de um oscilador harmônico amortecido com massa m ,

$$\ddot{z} + \frac{2\alpha}{m}\dot{z} + \frac{K}{m}z = 0 \quad (99)$$

A constante de amortecimento α e a constante de mola K podem ser escritas em termos dos parâmetros atômicos e dos campos como

$$\alpha = \hbar k \Gamma \frac{16 |\Delta'| (\Omega')^2 (k/\Gamma)}{\left[1 + 2(\Omega')^2\right]^2 \left\{1 + 4(\Delta')^2 / \left[1 + 2(\Omega')^2\right]\right\}^2} \quad (100)$$

e

$$K = \hbar k \Gamma \frac{16 |\Delta'| (\Omega')^2 (d\omega_0/dz)}{\left[1 + 2(\Omega')^2\right]^2 \left\{1 + 4(\Delta')^2 / \left[1 + 2(\Omega')^2\right]\right\}^2} \quad (101)$$

onde Ω' , Δ' , e $d\omega_0/dz = [(\mu_B/\hbar)(dB/dz)]/\Gamma$ são normalizados por Γ . Condições de operações típicas de um MOT fixam $\Omega' = 1/2$, $\Delta' = 1$, tal que α e K se reduzem (em unidades MKS) a

$$\alpha(Nm^{-1}s) \simeq (0, 132)\hbar k^2 \quad (102)$$

$$K(Nm^{-1}) \simeq (1, 16 \times 10^{10})\hbar k \frac{dB}{dz} \quad (103)$$

A extensão destes resultados para três dimensões é imediata se levamos em consideração que o gradiente do campo quadrupolo na direção z é o dobro que o gradiente nas direções x e y , tal que $K_z = 2K_x = 2K_y$. O termo de amortecimento dependente da velocidade implica que energia cinética E é dissipada do átomo como $E/E_0 = e^{-(2\alpha/m)t}$ onde m é a massa do átomo e E_0 a energia cinética no início do processo de resfriamento. Assim, o termo dissipativo resfria o conjunto de átomos e o termo de deslocamento os confina. É importante ter em mente que um MOT é anisotrópico, já que a força restauradora no eixo z do campo quadrupolo é o dobro da força restauradora no plano xy . Além disso, um MOT é uma armadilha dissipativa, sendo então mais correto caracterizar sua velocidade de captura máxima ao invés de sua "profundidade".

Os primeiros experimentos com armadilhas magneto-ópticas foram feitos diminuindo a velocidade de um feixe atômico para carregar a armadilha [12]. Mais tarde uma fonte contínua não-resfriada foi usada, demonstrando que a armadilha poderia ser carregada com os átomos lentos de um vapor em temperatura ambiente [13]. O próximo avanço no desenvolvimento dos MOT's foi a introdução da armadilha magneto-óptica com célula de vapor. Esta variação capture átomos frios diretamente da extremidade de baixa velocidade da distribuição de Maxwell-Boltzmann sempre presente no background de uma cela de vapor [14]. Sem a necessidade de carregar o MOT com um feixe atômico, os aparelhos experimentais se tornaram mais simples, e agora muitos grupos em todo o mundo usam esta técnica para aplicações que variam de espectroscopia de precisão a controle óptico de colisões reativas.

Densidades em um MOT O MOT capture em torno de um milhão de átomos em um volume com menos de um milímetro de diâmetro, resultando em densidades de $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Dois processos limitam a densidade alcançável: perdas por colisão e forças repulsivas entre os átomos causadas por reabsorção de fôtons espalhados do interior da armadilha, [15] e [16]. Perdas por colisão surgem de dois fatores: átomos quentes no background que se chocam com os átomos frios, e encontros entre os próprios átomos frios. A repulsão induzida por fôtons ocorre quando um átomo próximo ao centro do MOT emite espontaneamente um fôton que é reabsorvido por outro átomo antes de sair do volume do MOT. Esta absorção resulta em um aumento de $2\hbar k$ no momento relativo do par atômico e produz uma força repulsiva proporcional ao produto das seções de choque para absorção da luz incidente

e para a fluorescência espalhada.

O MOT construído no LNLS Para os experimentos uma armadilha magneto-óptica de césio foi construída no LNLS pelo Grupo de Lasers e Aplicações da UNICAMP. Átomos de ^{133}Cs foram obtidos a partir de uma cela de vapor a uma pressão de aproximadamente 4×10^{-9} mbar, o gradiente de campo magnético utilizado foi de 10 G/cm e o aprisionamento foi realizado utilizando as transições no infravermelho $^2\text{P}_{1/2}-^2\text{P}_{3/2}$ próximas a 852 nm. O laser para aprisionamento é sintonizado para o vermelho da transição $F=4$ $F'=5$ do césio com um modulador acusto-óptico, e um outro laser é utilizado para realimentar o estado $F=4$, sintonizado para o vermelho da transição $F=3$ $F'=3$. A armadilha se manteve operante durante duas semanas seguidas, e em várias ocasiões permaneceu por mais de 5 horas sem necessidade de ajustes nas freqüências dos lasers. Esta estabilidade se deveu a um bom isolamento vibracional da mesa onde os lasers foram montados.

2.6.3 Espectrômetro de massa por tempo de vôo para medidas com átomos frios

Devido às características do experimento que nos havíamos proposto realizar, a medição de energias de recuo da ordem de μeV , foi necessária a construção de um novo espectrômetro de massa por tempo de vôo. O espectrômetro deveria apresentar resolução da ordem de 1 μeV , além de possibilitar estudos de distribuição angular de fotoíons.

O passo inicial para a construção foi a realização de um estudo geométrico, delimitando as regiões que deveriam ficar livres para a passagem de feixes lasers de até 20 mm de diâmetro que seriam usados para resfriar os átomos. Em seguida as grades extratoras de íons e elétrons foram desenhadas, e foram feitas simulações para se obter a voltagem mínima a ser aplicada nas mesmas para se obter uma eficiência razoável (100% para íons de 1 eV).

Com a definição da posição e voltagem da grade de íons, o próximo passo foi definir o tamanho do tubo de vôo. Para isto foram utilizadas as equações de Wiley e McLaren [17], e foram feitas várias simulações para diferentes tamanhos do tubo e distâncias entre este e a primeira grade. Na figura 4 há um esquema básico de construção de um espectrômetro de massa por tempo de vôo, com indicação das dimensões necessárias para o estudo de focalização que será apresentado a seguir.

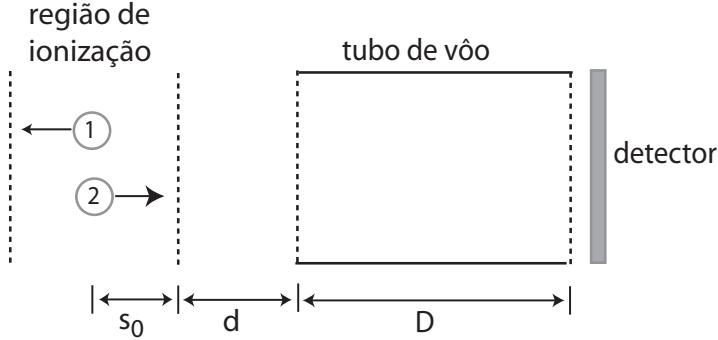


Figura 4: Geometria básica de um espectrômetro de massa por tempo de vôo (TOF).

Ao se mover através da fonte, qualquer íon com energia inicial U_0 aumentará sua energia para um valor, U , que é independente de sua massa m , mas dependente de U_0 , s , e q ,

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d \quad (104)$$

Sob estas condições, o tempo de vôo será,

$$T = T_s + T_d + T_D \quad (105)$$

onde

$$T_s = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{qE_s} \left[(U_0 + qsE_s)^{1/2} \pm (U_0)^{1/2} \right] \quad (106)$$

$$T_d = 1,02 \frac{\sqrt{2m}}{qE_d} \left[U^{1/2} - (U_0 + qsE_s)^{1/2} \right] \quad (107)$$

$$T_D = 1,02\sqrt{2m} \frac{D}{2U^{1/2}} \quad (108)$$

Os sinais + e - em T_s correspondem a velocidades iniciais dirigidas respectivamente em direção contrária e na direção do coletor. As unidades usadas são cm, V/cm, eV, u.m.a. e μ s.

Considerando agora que a energia inicial do íon é $U_0 = 0$ e que $s = s_0$, definimos,

$$U_T = qs_0E_s + qdE_d \quad (109)$$

e

$$k_0 = \frac{s_0E_s + dE_d}{s_0E_s} \quad (110)$$

então, de uma substituição das equações 109 e 110 na equação 105, temos:

$$T(0, s_0) = 1,02 \left(\frac{m}{2U_T} \right)^{\frac{1}{2}} \left(2k_0^{1/2} + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2} + 1} d + D \right) \quad (111)$$

Resolução Espacial Resolução espacial depende do fato que um íon inicialmente mais próximo ao detector (e, portanto com menor valor de s) adquire menos energia e é então eventualmente ultrapassado pelos íons que possuíam valores iniciais de s maiores. Este alargamento é causado pelo tamanho do feixe ionizante na amostra. Para encontrar a posição onde íons com diferentes valores iniciais $s = s_0 \pm \frac{1}{2}\delta s$ se encontram, tomamos $(dT/ds)_{0,s_0} = 0$, usando a equação 105 para T e, substituindo das equações 109 e 110:

$$D = 2s_0k_0^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}s_0} \frac{d}{k_0} \right) \quad (112)$$

Esta condição de foco é a mesma para todos os íons e é independente da energia total do sistema. Se s_0 , d , e D são fixos, E_d/E_s é unicamente determinado pela equação 112, já que k_0 pode ter apenas um valor fisicamente significante.

A condição de foco, $(dT/ds)_{0,s_0} = 0$, indica que $T(0, s_0)$ tem tanto um ponto de máximo, mínimo, ou ponto de inflexão em $s = s_0$. O ponto de inflexão ocorre quando $(d^2T/ds^2)_{0,s_0} = 0$, que requer em adição à condição de foco que:

$$\frac{d}{s_0} = \left(\frac{k_0 - 3}{k_0} \right) \frac{D}{2s_0} \quad (113)$$

Se d/s_0 é maior que este valor, $T(0, s)$ é um ponto de mínimo; se d/s_0 é menor, então $T(0, s)$ é um ponto máximo. Se $k_0 \leq 3$, então $T(0, s)$ é sempre

um ponto de mínimo tal que para a fonte de campo único ($d = 0, k_0 = 1$), o ponto $T(0, s)$ é um mínimo.

Utilizando a expansão em séries de $T(0, s)$ ao redor de s_0 , podemos mostrar que $\Delta T_{\Delta s}$, a variação no tempo de vôo correspondente a uma pequena variação Δs em s em torno de s_0 , é dada por

$$\Delta T_{\Delta s} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n T}{ds^n}(0, s) \right)_{s_0} (\Delta s)^n \quad (114)$$

A medida de resolução espacial, M_s , é o máximo valor de m para o qual $\Delta T_{\Delta s} \leq T_{m+1} - T_m$. A separação temporal de massas adjacentes é obtida das equações 105 ou 111,

$$T_{m+1} - T_m = \left[\left(1 + \frac{1}{m} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] T_m \approx \frac{T_m}{2m} \quad (115)$$

O primeiro termo na equação 114 é feito nulo pela condição de focalização na equação 112. Se $T(0, s)$ é um ponto de máximo ou mínimo, $\Delta T_{\Delta s}$ pode ser calculado pela equação 112 com Δs substituído pelo desvio máximo de s de s_0 , $\Delta s/2$. Os termos sucessivos são complicados, mas podem ser simplificados pelo uso de aproximações sem introduzir erros apreciáveis. Apenas o primeiro termo não nulo da série será usado. Se $k_0 \gg 1$ e $k_0 \gg d/s_0$ nas equações 111, 114, e 115 então,

$$M_s \approx 16k_0 \left(\frac{s_0}{\Delta s} \right)^2 \quad (116)$$

A equação 116 mostra que se pode adequar a resolução espacial variando Δs em relação a s_0 . Isto é dependente de D ser grande, já que D/s_0 determina k_0 . Aumentar d (já que isso aumenta k_0) também melhora a resolução espacial. Além disso, quando a razão d/s_0 se torna maior (aproximando de k_0) o valor de M_s é consideravelmente maior que o dado pela equação 116.

Resolução em energia Para investigar os efeitos de velocidades iniciais vamos considerar dois íons formados na mesma posição inicial s , com velocidades iguais mas opostas em direção, como mostrado na figura 4. O íon 1 se afasta do coletor, desacelerando devido ao campo elétrico E_s até que para. Ele é então acelerado na direção oposta, voltando a s com sua velocidade original. A partir daí seu movimento é idêntico ao do íon 2. A diferença de

tempo, ΔT_θ , introduzida pelas energias iniciais é o "tempo de retorno" de um íon contendo a energia inicial máxima considerada,

$$\Delta T_\theta = 1,02 \frac{2(2mU_0)^{\frac{1}{2}}}{qE_s} \quad (117)$$

Se considerarmos apenas os efeitos das energias iniciais, a maior massa que pode ser resolvida, M_θ , é aquela para a qual a diferença de tempo ΔT_θ iguala o tempo entre picos de massas adjacentes, $T/2m$ (isto é, $M_\theta = T/2\Delta T_\theta$). Isto é calculado por substituição nas equações 111 e 117.

$$M_\theta = \frac{1}{4} \left(\frac{U_T}{U_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k_0 + 1}{k_0^{1/2}} - \frac{k_0^{1/2} - 1}{k_0 + k_0^{1/2} s_0} \frac{d}{d} \right) \quad (118)$$

Em geral M_θ aumenta com o aumento de D ou com o decréscimo de s_0 e d .

Resolução geral A máxima massa que pode ser resolvida, M , depende das funções de distribuição espacial e de energia iniciais. O problema exato é de difícil resolução, mas limites inferiores e superiores podem ser estabelecidos a partir da análise anterior. M será menor que M_s ou M_θ , mas será pelo menos tão grande quanto o valor $M_{s,\theta}$ obtido de

$$\frac{1}{M_{s,\theta}} = \frac{1}{M_s} + \frac{1}{M_\theta} \quad (119)$$

Os parâmetros s , d , D e k_0 utilizados para a construção do espectrômetro foram escolhidos após muitos cálculos e simulações. Inicialmente se definiu o mínimo valor possível de s para que as grades não ficassem no caminho dos feixes de lasers, considerando feixes de até 2 cm de diâmetro. O próximo passo foi definir o mínimo campo elétrico necessário para atrair os íons em direção ao detector. Com os parâmetros s e E_s fixos, foram usadas as equações 110 e 112 para determinar os valores de d , E_d e D adequados. A figura 5 ajuda a visualizar melhor a influência dos parâmetros escolhidos na resolução espacial. Variando a distância entre a grade de extração e tubo de vôo, d , e o parâmetro k_0 dado pela equação 110, a diferença de tempo de vôo entre dois íons formados em posições diferentes é mostrada. Para que $\Delta T_{\Delta s}$ seja mínimo é necessário que k_0 não seja muito pequeno ($k_0 > 2$), e que d seja tão grande quanto possível. A partir destas "condições" testamos várias combinações de valores dos parâmetros, até chegarmos à melhor combinação

realizável. O valor de k_0 foi escolhido após várias simulações com diferentes valores para este parâmetro e D (que também é relacionado a d), para que o alargamento produzido pelo tamanho da região de ionização não fosse maior que o alargamento produzido pelo momento de recuo de um íon após a ejeção de um fotoelétron com 1 eV de energia. Os valores finais obtidos estão na tabela 7.

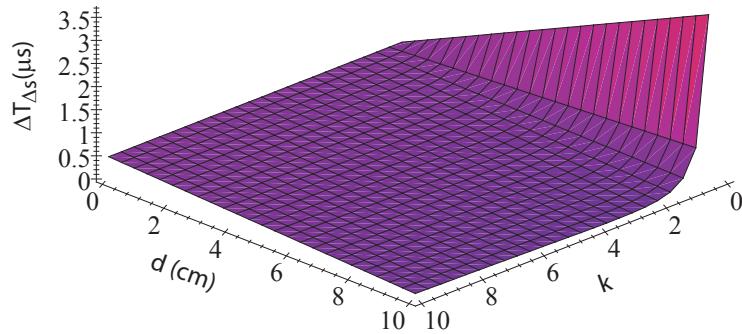


Figura 5: Gráfico tri-dimensional da resolução espacial temporal como função dos parâmetros d e k .

Tabela 7: Parâmetros utilizados na construção do espectrômetro.

Parâmetro	s (cm)	E_s (V/cm)	d (cm)	E_d (V/cm)	D (cm)	k_0
Valor	3,0	6,7	3,0	40,0	99,6	7,0

As resoluções em massa para os valores escolhidos (considerando $U_0 = 4,13 \mu eV$, recuo sofrido após ejeção de fotoelétron com 1 eV) são:

$$M_s = 1,12 \times 10^6 u.m.a.$$

$$M_\theta = 8,31 \times 10^3 u.m.a.$$

$$M_{s,\theta} = 8,25 \times 10^3 u.m.a.$$

Um artigo sobre o desenvolvimento deste espectrômetro foi produzido e pode ser lido na seção 5.4. Foi dada maior ênfase em se obter boa resolução espacial, explicando a opção por um longo tubo de vôo, relação $s/\Delta s$ grande e $k_0 > d/s_0$.

2.6.4 Simulações: trajetórias dos íons e espectros de momento de recuo

O programa de simulação de trajetórias de íons e elétrons em campos eletromagnéticos SIMION 3D foi utilizado durante o desenvolvimento do projeto do espectrômetro. Com este programa foram feitas simulações para valores diferentes de k_0 e tamanhos de tubo de vôo, até que se chegasse à melhor configuração possível, isto é, boa resolução para momento de recuo de íons considerando feixe de ionização de até 1 mm de diâmetro.

Na figura 6 apresentamos uma simulação feita considerando $U_0 = 100\text{meV}$. Foram liberados 12 íons do centro da região de ionização, sendo que o primeiro tinha ângulo azimutal igual a zero e os seguintes sofriam incremento de 30 graus. Os valores de campo elétrico utilizados são os apresentados na tabela 7. Podemos ver da simulação que 100% dos íons chegam ao detector. Esta condição é muito confortável para os experimentos que queríamos realizar, já que as energias de recuo dos íons estarão em torno de dezenas de μeV .

Com o programa SIMION podemos obter o tempo de vôo dos íons que serão formados no processo de fotoionização, e se temos cuidado na seleção das condições iniciais podemos construir o espectro resultante. Simulamos tempos de vôo para íons sendo ejetados em diferentes ângulos iniciais (101 íons separados por 1.8°) com a energia de recuo esperada. Consideramos ainda na simulação o tamanho finito da fonte, que vai introduzir alargamento no espectro final. Com estes valores de tempos de chegada construímos o espectro dando pesos diferentes para cada íon de acordo com seu ângulo de ejeção, usando a relação para seção de choque diferencial de fotoionização (eq. 94).

Esta variação no espectro dependendo do ângulo de ejeção pode ser compreendida mais facilmente com a ajuda da figura 7. Para o caso de polarização linear com vetor do campo elétrico paralelo ao eixo do TOF, e perpendicular ao detector, percebemos que para β positivo a distribuição dos fotoelétrons (e consequentemente dos íons correspondentes) ocorre paralelamente ao vetor da polarização, e íons sofrendo recuo na direção do detector chegarão antes que os íons que recuaram no sentido oposto a ele, produzindo dois picos distintos. Já no caso do parâmetro β ser negativo a distribuição dos fotoelétrons ocorre perpendicularmente à polarização da radiação ionizante, e íons sendo ejetados em direções opostas chegarão ao detector no mesmo tempo, produzindo um único pico. Para $\beta = 0$ a distribuição é isotrópica e temos um caso intermediário aos dois discutidos acima. Na figura 8 temos

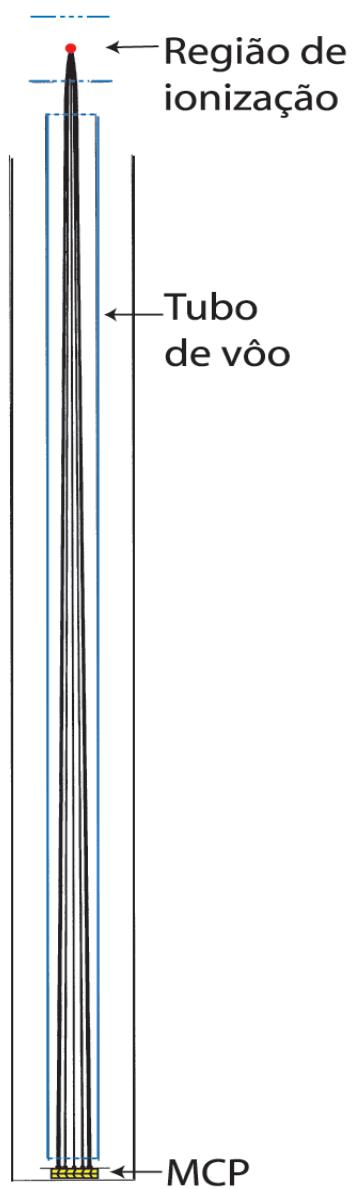


Figura 6: Simulação das trajetórias dos íons Cs^+ com energia inicial de 0,1 eV. Os íons foram ejetados em diversos ângulos entre 0° e 360° . Todos os íons chegaram ao detector, sem discriminação angular.

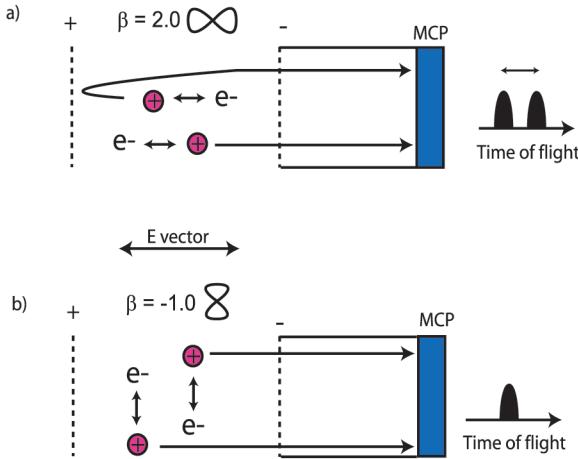


Figura 7: Produção de picos duplos para valores positivos do parâmetro β e de picos simples para β negativo.

espectros simulados para um íon Cs^+ ejetado com energia de $54 \mu\text{eV}$, para alguns valores de parâmetro de assimetria. Por estas simulações podemos esperar que o mapeamento do parâmetro β seja possível de ser realizado com este espectrômetro.

2.6.5 Montagem do espectrômetro

Com a definição das dimensões envolvidas na construção do espectrômetro o passo seguinte foi o desenho das grades extratoras e montagem do conjunto. Pelas simulações as grades extratoras teriam diâmetro interno de 27 mm e externo de 30 mm, para que não interferissem no caminho dos lasers. Neste anel inicial seria esticada uma fina malha de ouro com 89% de transparência para uniformizar o campo elétrico no centro da região de ionização. Estes anéis então foram construídos com o diâmetro externo de 45 mm e dois cortes elípticos foram feitos nas laterais para a passagem dos lasers. Um desenho desta peça pode ser visto na figura 9. As grades foram feitas a partir de chapas de aço inoxidável de 1 mm de espessura cortadas com um laser de CO_2 do LNLS.

Para o tubo de vôo foi usado um tubo de alumínio com 44 mm de diâmetro

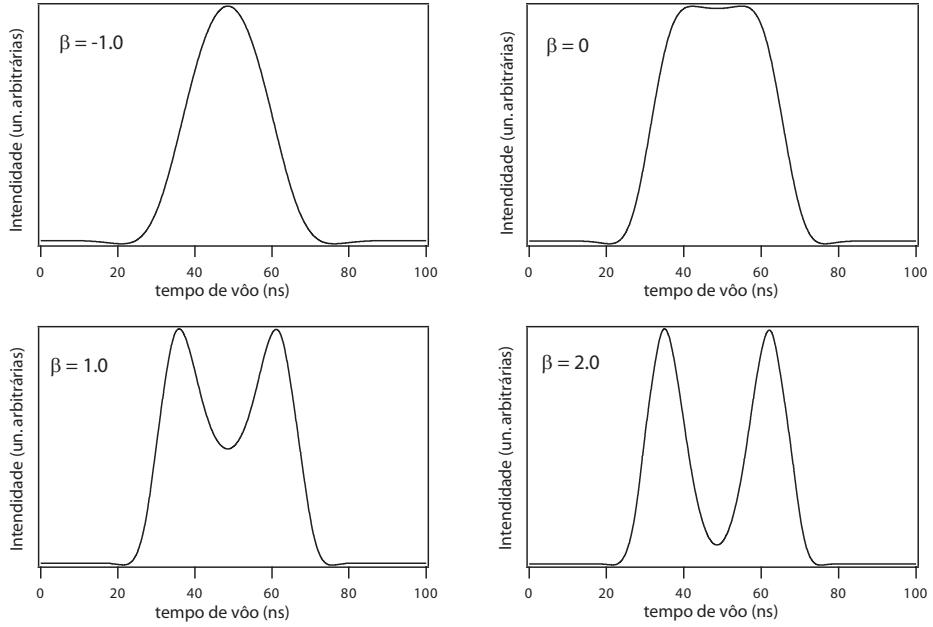


Figura 8: Espectros simulados de Cs^+ com energia inicial de $54 \mu\text{eV}$ para alguns valores do parâmetro de assimetria.

externo e 40 mm de diâmetro interno. Ele foi preso a quatro barras rosadas através de anéis de teflon, que além da sustentação fariam o isolamento elétrico. A grade extratora também foi presa a estas barras rosadas através de peças de teflon. Foram construidos dois conjuntos iguais de grade+tubo de vôo, colocados na câmara experimental de frente um para o outro. Uma perspectiva da montagem destas peças pode ser vista na figura 10.

Foram usados Microchannel Plates (MCP) para a detecção dos íons. Os MCP's foram comprados da Burle Electro-Optics e montados no LNLS. Para a montagem foram construídas algumas peças para suporte das placas, que também foram acopladas às barras rosadas no final do tubo de vôo. Dois MCP's são usados na montagem para aumentar o ganho, separados por um pequeno anel de 0.1 mm de espessura. Na frente do primeiro MCP foi colocada uma malha de ouro, separada dele por 1 mm. Nesta malha de ouro foram aplicados -3500 V, e no primeiro MCP -2500 V. Esta diferença de voltagem, apesar de diminuir a velocidade de impacto dos íons a serem de-

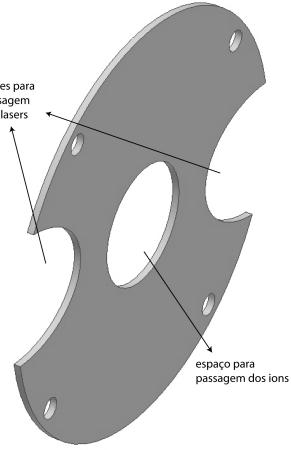


Figura 9: Grade de extração de íons, com cortes laterais elípticos para passagem dos feixes de laser.

tectados, previne que elétrons criados no MCP escapem na direção do tubo de vôo, e aumenta a eficiência do detector. O segundo MCP trabalhava com -700 V, mantendo assim uma diferença de voltagem entre as placas de 1800 V. Cada placa tem área efetiva de 27 mm de diâmetro. Os sinais produzidos foram coletados por um anodo de aço com o mesmo diâmetro dos MCP's. Para operar o detector em condições ótimas, o sistema de transmissão do sinal deve conter uma linha com impedância de 50Ω para acoplar os pulsos a uma linha de transmissão comercial com reflexões mínimas, no caso um conector tipo BNC.

Anodo com impedância casada Um anodo plano é o método mais utilizado para transmitir os sinais de um MCP. Se não forem tomadas certas precauções para casamento de impedância, um cabo coaxial é simplesmente acoplado ao anodo para a leitura do sinal. Se a performance temporal for uma preocupação, a transmissão do sinal entre o anodo e o cabo com impedância de 50Ω deve ser feita com mais sofisticação. Basicamente, é necessário projetar uma maneira de conectar uma linha de transmissão "grossa", no caso o anodo do MCP, a um cabo de sinal padrão, que possui um diâmetro muito menor que o da área ativa do anodo. A impedância Z_L de uma linha coaxial é dada por [18]:

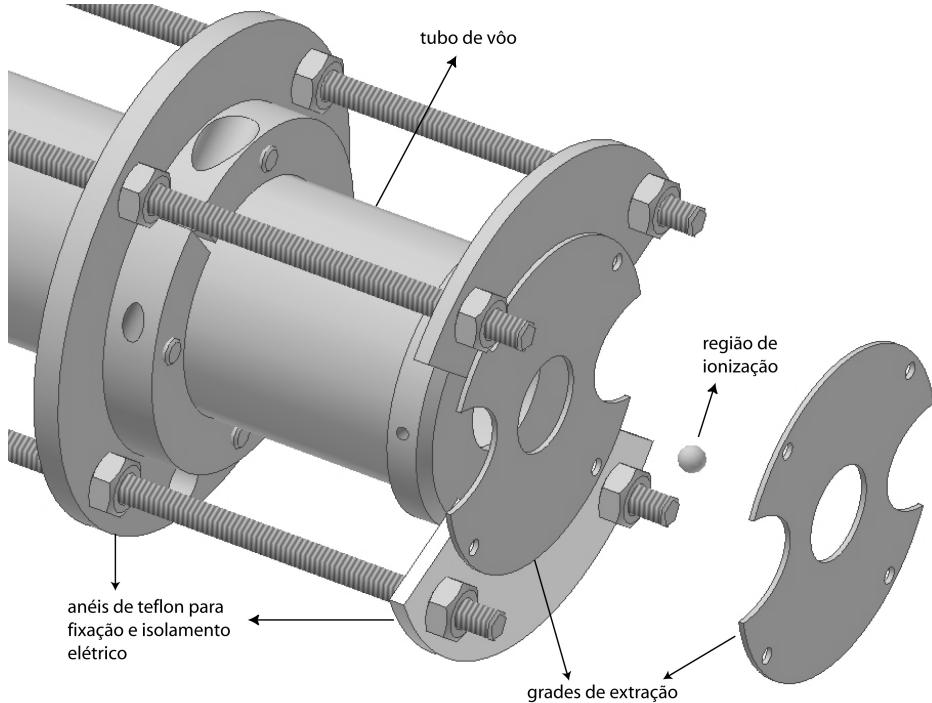


Figura 10: Esquema de montagem das grades de extração e tubo de vôo. A montagem é feita em quatro barras rosadas através de anéis de teflon, que além da fixação também são responsáveis pelo isolamento elétrico.

$$Z_L = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{1}{2\pi\sqrt{\epsilon_r}} \log\left(\frac{D}{d}\right) \quad \text{com } \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = 60\Omega \quad (120)$$

onde d é o diâmetro interno e D o diâmetro externo da linha coaxial, ϵ_r é a constante dielétrica relativa, ϵ_0 a constante dielétrica no vácuo e μ_0 a permeabilidade no vácuo (ver figura 11). Dado o material dielétrico a impedância é somente governada pela razão entre os diâmetros interno e externo da linha de transmissão. O modo mais simples de acoplar duas linhas de transmissão com diâmetros diferentes (mas com mesma razão D/d) é o uso de uma transmissão em degrau. Entretanto, reflexões e distorções podem ocorrer. A transição em degrau funciona no caso em que o tamanho do degrau é pequeno comparado com o comprimento de onda do sinal. Uma solução melhor é usar uma linha côncica, que usa dois cones concêntricos

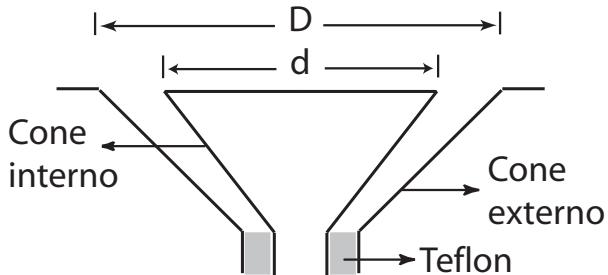


Figura 11: Esquema de construção da linha de transmissão cônica.

com uma ponta em comum [19]. Com os cones, descontinuidades só serão introduzidas no final da linha de transmissão onde o cone se torna uma linha reta. Estas descontinuidades podem ser minimizadas usando cones com pequenos ângulos de abertura. Assim sendo, quanto mais longo o cone melhor a qualidade do sinal obtido. Infelizmente não podemos seguir esta regra à risca, senão teremos linhas de transmissão muito longas (é importante manter em mente que toda esta linha deve ser mantida em alto vácuo dentro da câmara experimental). O anodo que foi construído para ser acoplado ao MCP e fazer o transporte do sinal até a placa de aquisição possui dois cones concêntricos, sendo que o cone interno é maciço e o cone externo é apenas uma casca. No início da linha de transmissão o cone interno possui 27 mm de diâmetro (mesmo tamanho do MCP) e a equação 120 foi utilizada para a determinação do diâmetro do cone externo. A partir daí a única regra a ser seguida é manter a razão entre estes diâmetros, levando em consideração o meio dielétrico que os separa. No início da linha este meio dielétrico é o vácuo, mas na base dos cones, onde é feita a ligação com o cabo padrão de $50\ \Omega$, este meio é preenchido com teflon, que além de garantir o isolamento elétrico serve como sustentação do cone interno. Então, na região preenchida com teflon a razão entre os diâmetros é modificada para levar em consideração este novo meio dielétrico. Na figura 12 a montagem dos cones é mostrada, com os MCP's e a ligação com o conector tipo BNC.

Toda a montagem foi acoplada a um flange CF100, por onde também era feita a alimentação elétrica dos componentes e por onde o sinal do detector era coletado. Na figura 13, perfis dos sinais produzidos pelos detectores podem ser vistos. Estes sinais correspondem a um único íon sendo detectado, possuem 5 ns de largura e aproximadamente 500 mV de intensidade, após

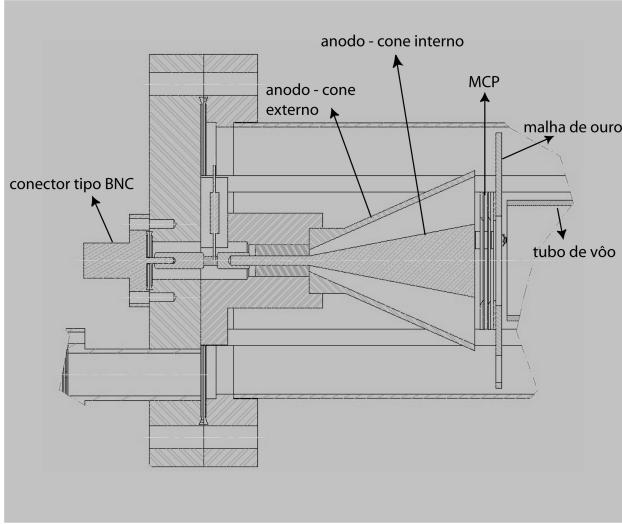


Figura 12: Esquema de construção do anodo cônico para casamento de impedância.

passar por um pré-amplificador comercial da marca ORTEC, modelo 9306 de 1 GHz. Podemos observar nestes gráficos que os sinais não apresentam reflexões relevantes, comprovando o bom casamento de impedância conseguido com o anodo cônico. Os dois detectores foram acoplados à câmara, cada um ao final de um tubo de vôo. Esta montagem dupla foi feita por várias razões, entre elas a possibilidade de detecção dos elétrons, passo que será implementado nas próximas medidas.

2.6.6 Câmara experimental

Uma câmara de vácuo foi construída especialmente para experimentos com átomos resfriados a laser usando radiação sincrotron. Esta câmara possui seis janelas para a entrada dos lasers de resfriamento, uma abertura para o acoplamento à linha de luz e passagem do feixe de luz sincrotron, janelas de observação e aberturas para bombas de vácuo, medidores e válvulas. Para as amostras a serem analisadas existem flanges para acoplamento de ampolas (quando o MOT for alimentado por átomos com baixa pressão de vapor, como foi o caso do césio) ou para ligação de um forno para vaporização da amostra. Neste último caso um feixe térmico é obtido e uma janela oposta à

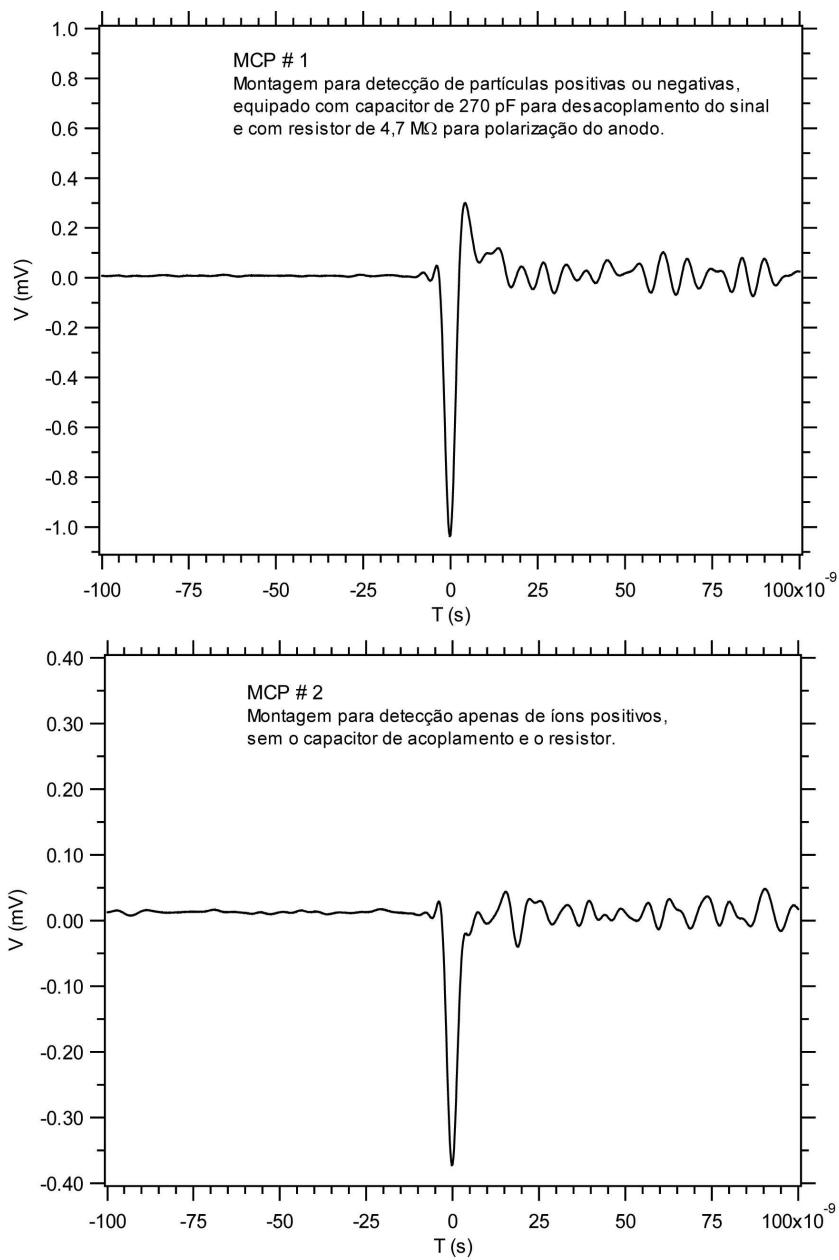


Figura 13: Sinais fornecidos pelos detectores MCP's após a detecção de um íon. O conjunto MCP#1 foi montado para detecção de partículas positivas ou negativas, e o conjunto MCP#2 apenas para partículas positivas.

saída do forno é utilizada para entrada de uma laser de desaceleração. Duas bobinas foram desenhadas e construídas especialmente para o experimento, produzindo o campo de quadrupolo para aprisionamento dos átomos. O campo criado por estas bobinas em configuração anti-Helmholtz pode chegar a até 60 G/cm. No experimento com o césio usamos 10 G/cm.

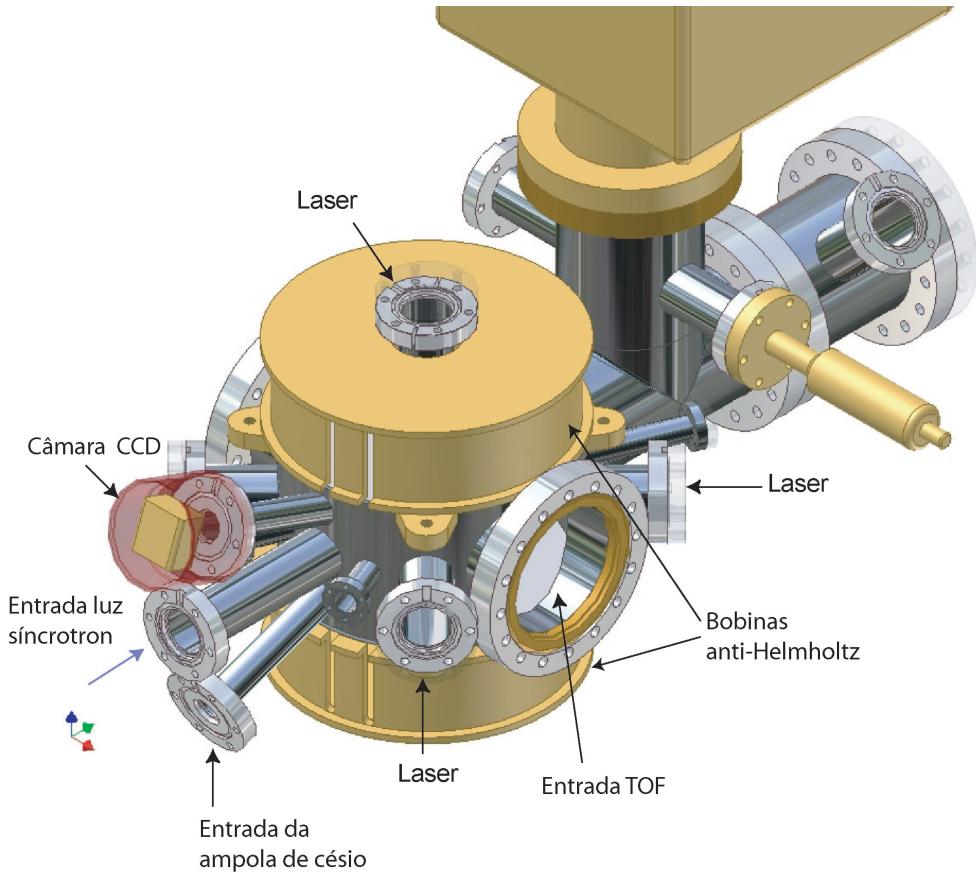


Figura 14: Desenho esquemático da câmara experimental, com as bobinas anti-Helmholtz e as janelas para entrada dos lasers.

A figura 14 apresenta um esquema da câmara experimental, com as bobinas acopladas. Uma câmara CCD (Charge-coupled device) é instalada para monitorar os átomos aprisionados através de sua fluorescência. O artigo da seção 5.4 também apresenta detalhes da câmara de vácuo e das bobinas anti-Helmholtz que foram construídas, além da descrição do TOF.

2.6.7 Radiação síncrotron e a linha de luz "Toroidal Grating Monochromator" - TGM

Os experimentos com átomos frios e os experimentos com moléculas que serão apresentados no capítulo seguinte, foram realizados utilizando radiação síncrotron como fonte de excitação. A radiação síncrotron (SR - synchrotron radiation) é radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas se movendo em órbitas circulares com velocidades relativísticas. O espectro emitido se estende do visível ao ultravioleta extremo, raios X moles até os raios X, continuamente. A teoria de SR começou a ser desenvolvida na década de 1940, com estudos da emissão em aceleradores de partículas circulares [20],[21] e [22], e a primeira observação de radiação síncrotron ocorreu em 1946 em um laboratório da General Electric nos Estados Unidos [23]. Nos anos que se seguiram pesquisas sistemáticas sobre radiação síncrotron foram conduzidas, mas demorou anos até que um anel de armazenamento fosse construído exclusivamente como fonte de luz, isto só ocorreu em 1976 [24]. Atualmente existem vários laboratórios de radiação síncrotron espalhados pelo mundo, sendo que a grande maioria deles se encontra no hemisfério norte. De fato o laboratório brasileiro localizado em Campinas é o único em operação atualmente no hemisfério sul.

A radiação síncrotron possui propriedades marcantes que a tornam uma das mais úteis fontes para espectroscopia com fótons acima do visível, como:

- Espectro contínuo do infravermelho à região dos raios X;
- Colimação da radiação emitida na direção de vôo das partículas emissorais (dispersão angular da ordem de 1 mrad);
- Polarização linear com o vetor da polarização paralelo ao plano da órbita;
- Polarização circular acima e abaixo do plano da órbita;
- Estrutura temporal com pulsos menores que 100 ps.

Dentre as vantagens em se utilizar tal fonte de radiação descritas acima, nosso interesse especial estava na possibilidade de sintonizar facilmente, e sobre uma larga faixa, a energia dos fótons. Além disso a radiação síncrotron é a melhor opção quando se quer realizar experimentos com luz ultravioleta ou raios X moles, como é o caso de nossos estudos, tanto em átomos frios quanto em moléculas.

Os experimentos em átomos ultra-frios foram realizados na linha de luz "Toroidal Grating Monochromator" - TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Esta linha de luz fornece fótons com energias entre 12 eV e 310 eV, selecionados em energia por meio de três grades de difração toroidais

que cobrem diferentes regiões do espectro. A resolução espectral obtida vai depender da grade em uso, mas em geral temos $E/\Delta E$ melhor que 300 em condições normais de uso, i.e., com fendas de entrada e saída de $100\mu\text{m}$. Durante o modo de operação em single-bunch, usado para estes experimentos, a resolução final obtida foi bem menor, devido ao uso de fendas de entrada e saída maiores, $E/\Delta E$ foi melhor que 60. As fendas foram abertas para compensar o menor fluxo de fótons na amostra quando em modo de pacote único ("single-bunch").

No modo de pacote único que foi utilizado para a realização deste experimento o anel de armazenamento é preenchido com apenas um pacote de elétrons, que gera um pulso de radiação síncrotron cada vez que passa no dipolo da linha de luz. A taxa de repetição deste pulso é determinada pelo tamanho do anel, e no LNLS é de 311 ns. Cada pulso tem aproximadamente 60 ps de largura. Este modo foi necessário para o experimento porque o sinal do feixe pulsado foi utilizado como início da contagem do tempo de vôo dos íons. Isto evitou que perdêssemos a possibilidade de detectar íons emitidos em todas as direções sem discriminação. Normalmente utiliza-se o modo "multi-bunch" e o elétron ejetado como marcador do início da contagem, mas as voltagens de extração devem ser muito maiores para atrair os elétrons em direção ao detector. Isto no entanto destruiria os objetivos do experimento.

Em condições de operação em modo multi-bunch o fluxo de fótons desta linha chega a 10^{13} por segundo ($1,3\text{GeV}@100\text{mA}$, fendas em $100\mu\text{m}$), em nossos experimentos a corrente máxima no anel de armazenamento era de 10mA, com fluxo da ordem de 10^{11} s^{-1} .

A figura 15 mostra um desenho esquemático desta linha de luz, que foi recentemente reformulada para que se tivesse acesso à polarização elíptica direita e esquerda.

2.6.8 Resultados obtidos

Foram realizadas medidas de multicoincidência fóton-íon acima do limiar de ionização do nível 6s (3,89 eV) e em torno do limiar do nível 5p do césio (17,2 eV) [25]. Nestas medidas foi possível determinar o momento de recuo dos íons e o parâmetro de assimetria para as energias de fótons em questão. O espectro de produção total de íons para o césio foi obtido pela primeira vez, e pode ser visto na figura 16. Para a produção deste espectro a energia do fóton foi variada em passos constantes de 0,02 eV a partir de 13 eV e o número total de íons que chegavam no detector foram gravados. O tempo de

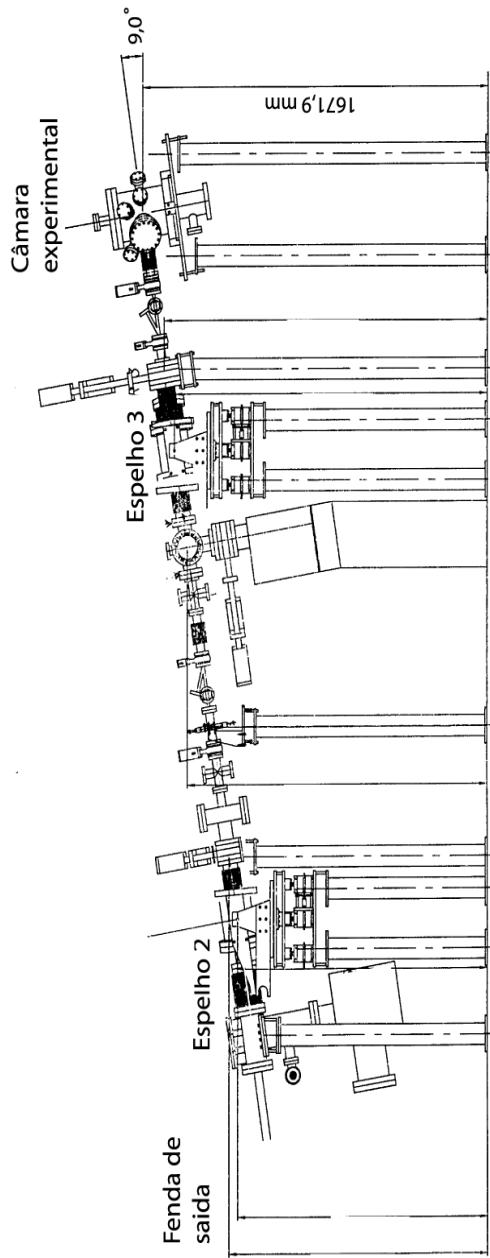


Figura 15: Esquema da linha de luz TGM.

contagem de íons para cada energia de fóton era de 1 segundo. Neste espectro o limiar de ionização do nível 5p está marcado, e algumas das ressonâncias que ocorrem entre 15,5 eV e 16,5 eV estão assinaladas. Este assinalamento foi feito a partir de cálculos Hartree-Fock relativísticos efetuados usando o código computacional de Robert D. Cowan, descrito na seção 2.5.

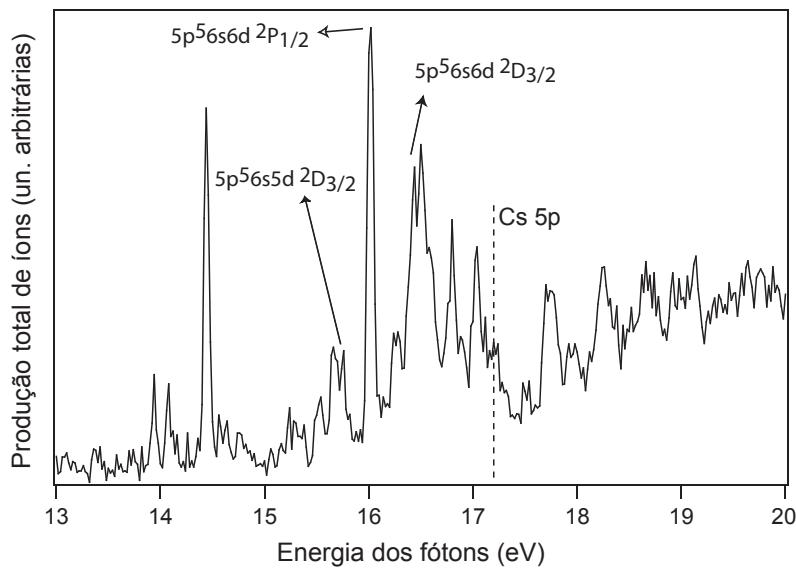


Figura 16: Espectro de produção total de íons para o césio ao redor do limiar de ionização do nível 5p (marcado na figura com linha vertical tracejada).

Foram feitas medidas de coincidência fóton-íon para várias energias entre 13,94 eV e 40 eV. Neste caso a energia de fótons permanece fixa e os íons produzidos são identificados e somados de acordo com a relação massa/carga. Valores típicos de taxas de produção de íons durante os experimentos giravam em torno de 100/s. O íon estudado foi o Cs^+ , por ser o único a manter a relação de distribuição angular dos fotoelétrons ejetados. Cada vez que o átomo absorve um fóton e emite um elétron ele sofre um recuo no sentido oposto ao do elétron ejetado, cujo ângulo de ejeção é determinado pela seção de choque diferencial de fotoionização. Esta direção será fortemente dependente da energia do fóton absorvido através do parâmetro de assimetria β , como foi visto na seção 2.6.1

Os dois gráficos seguintes, figuras 17 e 18, mostram os picos de Cs^+ para diferentes energias dos fótons incidentes. Na figura 17 os elétrons foram ionizados do nível 6s, e podemos ver que há uma variação substancial no parâmetro β , que em algumas energias produz picos duplos ($\beta > 0$) e em outras o pico não é duplicado ($\beta \leq 0$). Vemos também que a energia de recuo cresce proporcionalmente à energia do fóton, o que era esperado (a energia de recuo determina o alargamento total do pico, independente dele ser duplo ou não). O espectro em 17 eV será explicado mais para frente.

Na figura 18 os espectros de Cs^+ para ionização de elétrons do nível 5p são mostrados. Novamente podemos comprovar o alargamento do pico com o aumento da energia dos fótons (e consequentemente da energia de recuo) e uma variação no parâmetro de assimetria para diferentes energias.

A figura 19 ilustra melhor como podemos obter a energia de recuo e o parâmetro de assimetria a partir do espectro de tempo de vôo. Espectros com três energias de fótons, 16 eV, 17 eV e 35 eV, são mostrados onde um ajuste do pico experimental foi realizado para a determinação destes parâmetros. Nestes gráficos as cruzes representam os resultados experimentais e as linhas sólidas são ajustes feitos usando o método de simulação de espectros apresentado na seção 2.6.4. No primeiro caso a energia do fóton era 16,02 eV e apenas elétrons do nível 6s eram ejetados. A partir do ajuste se chegou a energia de recuo de $53,5 \mu\text{eV}$ e $\beta = 0,75$. No último caso, figura 19c, a energia dos fótons era de 35 eV e, por estarmos acima do limiar de ionização do nível 5p e em uma região onde sua seção de choque era bem maior que a do nível 6s, elétrons eram ejetados majoritariamente deste nível. Com o ajuste da curva experimental se chegou a energia de recuo de $74,3 \mu\text{eV}$ e $\beta = 1,44$. Para este ultimo caso de fotoionização do nível 5p há um cálculo teórico com $\beta = 1,44$, mostrando excelente concordância com o valor experimental [26].

Para o espectro da figura 19b a energia dos fótons era de 17 eV, muito próxima ao limiar de ionização do nível 5p em 17,21 eV. Como a resolução da linha de luz era de 0,3 eV para esta energia, elétrons poderiam ser ejetados tanto do nível 6s quanto do nível 5p, e os dois picos referentes aos íons resultantes destes dois casos se sobrepujaram para formar a curva apresentada. O pico referente a ionização de elétrons do nível 6s é mais largo, e aparece na base da figura. O ajuste apresentou energia de recuo de $55,3 \mu\text{eV}$, que era esperado para recuo após ejeção de um elétron com aproximadamente 13 eV. O parâmetro de assimetria ajustado foi $\beta = 0$. Para o caso de elétrons ejetados do nível 5p o pico é bem mais estreito, e pode ser observado no topo da figura. Para este pico o parâmetro de assimetria ajustado foi $\beta = 1,5$ e

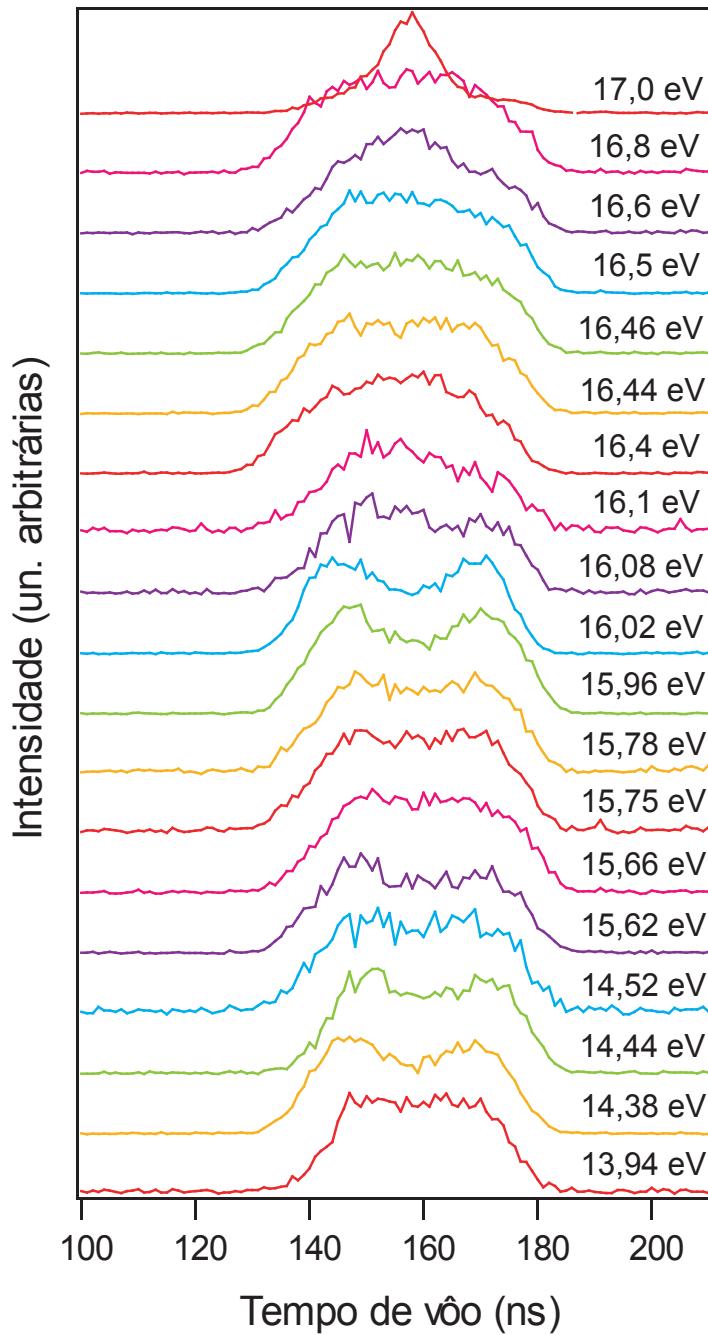


Figura 17: Espectros de Cs^+ para diferentes valores de energia dos fótons. Podemos ver as mudanças que o parâmetro β causa nos picos, que vão de simples a duplos. Podemos observar também que os picos vão se alargando, correspondendo a um maior momento de recuo.

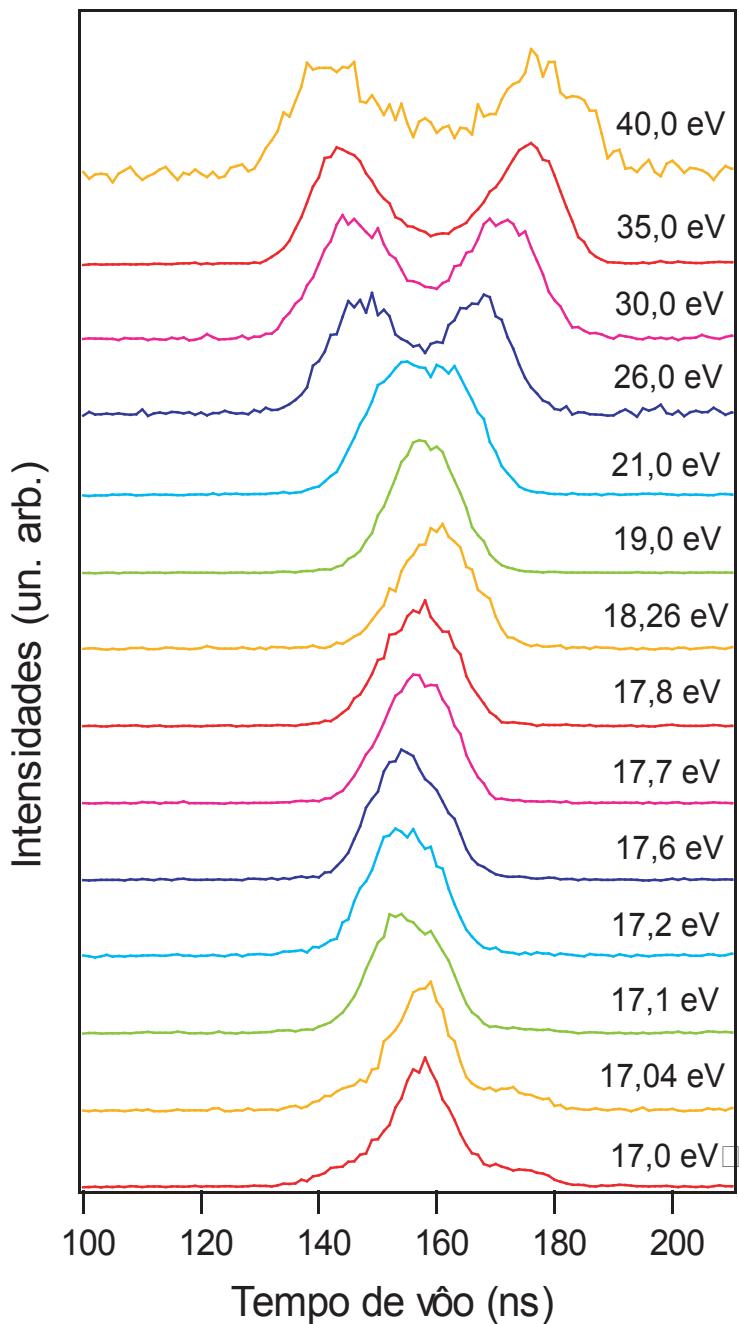


Figura 18: Espectros de Cs^+ para diferentes valores de energia dos fótons acima do limiar de ionização do 5p. Podemos ver as mudanças que o parâmetro β causa nos picos, que vão de simples a duplos. Podemos observar também que os picos vão se alargando, correspondendo a um maior momento de recuo.

a energia de recuo foi de $0,5 \mu\text{eV}$. Assim, podemos concluir que para fótons com esta energia dois eventos de ionização distintos foram observados, um onde o átomo excitado após a absorção de um fóton decaia emitindo um elétron do nível 6s e outro onde este átomo excitado decaia emitindo elétrons do nível 5p. Estes eventos puderam ser identificados graças à boa relação sinal/ruído do experimento.

O experimento de momento de recuo de íons em átomos ultra-frios aqui introduzido abre uma nova linha de investigações na física atômica atual. Poderemos realizar medidas de distribuição angular em regiões espectrais onde experimentos com fotoelétrons são muito difíceis, como os limiares de ionização. Nos limiares as energias dos fotoelétrons são muito baixas e pequenas perturbações atrapalham a medida do estado inicial. Além disso a técnica apresenta claras vantagens em relação aos COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy), onde jatos supersônicos são utilizados. Apenas poucas amostras podem ser resfriadas através da produção destes jatos, e na prática apenas os gases nobres são utilizados. A técnica de resfriamento a laser pode ser aplicada a um número maior de amostras, e tem a grande vantagem de resfriar os átomos em três dimensões (com jatos supersônicos as amostras são resfriadas apenas em duas). Além disto as temperaturas finais obtidas são muito menores que com jatos supersônicos.

Outras discussões dos resultados deste experimento podem ser vistas no artigo da seção 5.5.

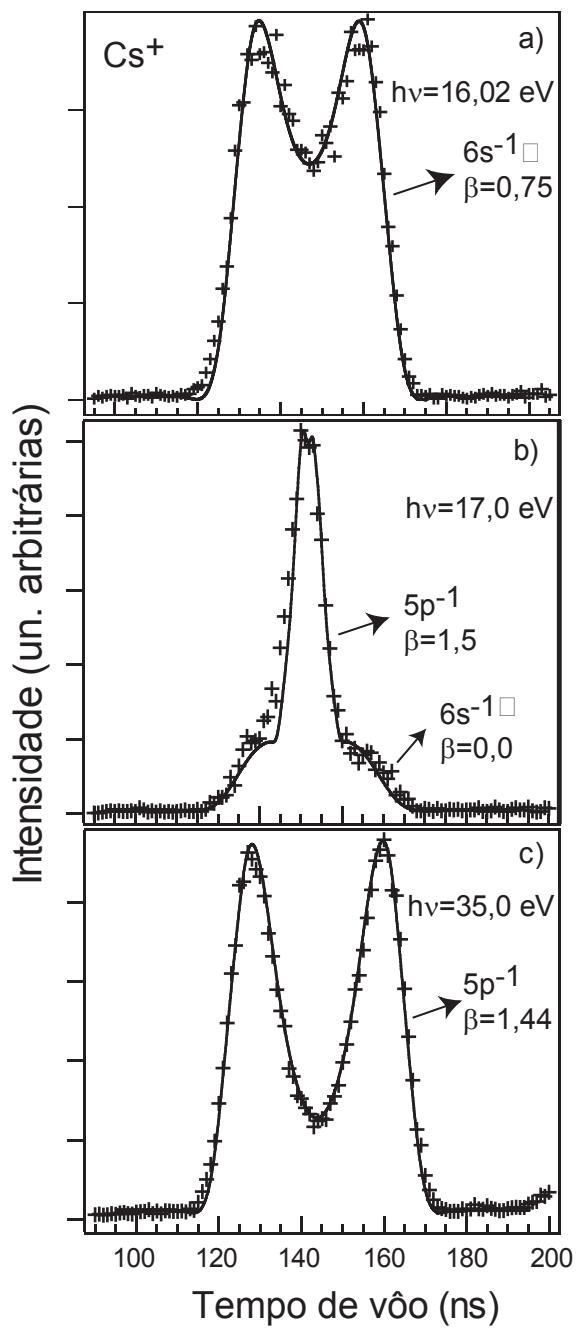


Figura 19: Espectros de tempo de vôo dos íons Cs^+ . Os espectros foram obtidos para diferentes energias dos fótons incidentes: a) 16,02 eV; b) 17 eV; c) 35,0 eV. Os limiares de ionização dos níveis 6s e 5p do césio são: 3,89 eV e 17,2 eV, respectivamente.

3 Física Molecular

Dentro do grande campo que a física molecular engloba, foram realizados estudos experimentais de fotoionização em dois conjuntos de moléculas, as diatônicas N₂ e O₂, e os aminoácidos quirais L-alanina e L-prolina. Este último trabalho faz parte um projeto maior do grupo do Prof. Arnaldo e foi feito em colaboração com o Laboratório de Ionização por Fótons e Elétrons - LIFE da UFRJ.

As medidas foram realizadas usando radiação sincrotron como fonte de ionização, e um espectrômetro de massa por tempo de vôo semelhante ao apresentado no capítulo anterior foi utilizado para analisar os produtos do processo de fotoionização. A ionização foi feita em orbitais do caroço, N 1s e O 1s, tanto nas moléculas diatônicas quanto nos aminoácidos, estas regiões de energia são cobertas pela linha de luz Spherical Grating Monochromator - SGM, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Um trabalho complementar usando radiação de uma lâmpada de He I foi realizado nos aminoácidos, para estudarmos ionização da valência.

Serão apresentados espectros de absorção e de tempo de vôo para as moléculas estudadas, e para N₂ e O₂ espectros de produção parcial dos fragmentos gerados foram calculados.

3.1 Estrutura eletrônica molecular

A grande variedade de tamanhos e formas moleculares levou ao desenvolvimento de numerosos modelos teóricos para a obtenção da estrutura molecular, adaptadas para tipos especiais de moléculas, mas a maioria destas técnicas emprega a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - linear combination of atomic orbitals) como base para a resolução das equações de Hartree-Fock. Os orbitais moleculares Ψ_i são construídos adicionando os orbitais atômicos que contribuem para cada átomo da molécula [27], sendo considerados pesos $c_{\mu i}$ para os orbitais atômicos ocupados ou desocupados φ_μ :

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (121)$$

Podemos considerar que a função de onda dos elétrons mais próximos do núcleo se aproximam das funções de onda atômicas, e chamamos os níveis mais internos de níveis de caroço. As energias de ionização destes níveis de

caroço podem, em uma primeira aproximação, ser consideradas semelhantes às energias de ionização para estes níveis nos átomos individuais, pois não são muito afetadas pelas mudanças que acompanham a formação das ligações. Apenas pequenas variações nestas energias são observadas, dependendo do sítio molecular onde estes átomos estão inseridos na molécula. Já os elétrons mais externos e que participam mais ativamente das ligações moleculares são considerados de valência, estes níveis se sobrepõem formando os orbitais moleculares, que ficam delocalizados sobre toda a molécula. Nos processos de fotoexcitação ou fotoionização a escolha cuidadosa da energia do fóton possibilita o acesso a um determinado sítio atômico na molécula, devido às diferenças nos limites de ionização dos átomos de natureza diferente ou mesmo idênticos mas localizados em ambientes diferentes.

Na expressão para construção das funções de onda moleculares (eq. 121) o sinal dos coeficientes $c_{\mu i}$ é importante para determinar a energia dos orbitais e se eles interferem construtiva ou destrutivamente em diferentes regiões da molécula. Se a energia dos orbitais atômicos que se unem é diminuída quando a molécula é formada, houve interferência construtiva entre estes orbitais, e o orbital molecular constituído é chamado de ligante. Um elétron em um orbital deste tipo tem maior probabilidade de ser encontrado próximo à região internuclear, e interage fortemente com os dois núcleos. No caso dos orbitais atômicos interferirem destrutivamente, a energia da molécula será maior e haverá a criação de um plano nodal entre os dois núcleos. Os orbitais formados são chamados de anti-ligantes e os elétrons nestes orbitais são excluídos da região internuclear. A identificação de orbitais anti-ligantes é feita com o uso de um asterisco (*) ao lado da denominação principal. Os orbitais moleculares formados são nomeados de acordo com a sua simetria. Orbitais com simetria cilíndrica ao redor do eixo que une as moléculas (eixo z), formados por orbitais atômicos s ou p_z , são chamados de σ . Quando a interação ocorre entre orbitais com simetria perpendicular ao eixo de ligação molecular z, como é o caso de orbitais p_x e p_y , o orbital molecular formado é chamado de π , e apresenta simetria semelhante. Um exemplo de construção de orbitais moleculares é dado na figura 20 para a molécula N_2 .

Para a resolução da equação de Schrödinger de uma molécula aproximações devem ser feitas, devido à impossibilidade de resolvê-la exatamente. A aproximação mais utilizada considera que os núcleos, por ser muito mais pesados que os elétrons, são estacionários, e os elétrons se movem em relação a estes núcleos. Esta aproximação é conhecida por Born-Oppenheimer. Da mesma maneira para resolver as funções de onda nucleares consideraremos o

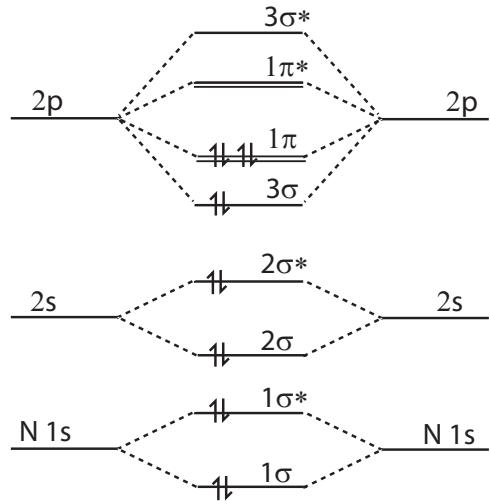


Figura 20: Esquema de construção dos orbitais moleculares de N_2 as partir dos orbitais atômicos.

núcleo se movendo em um campo médio de elétrons. A função de onda do sistema será uma combinação das funções de onda nuclear e eletrônica:

$$\Psi(r_i, R_n) = \psi_{e^-}(r_i, R_n)\varphi_{nuc}(R_n) \quad (122)$$

onde r_i e R_n são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente.

3.2 Processos de fotoexcitação e fotoionização

Os processos de relaxação de uma molécula excitada nos níveis de caroço pela absorção de um fóton são complexos e ricos em informações. A análise detalhada destes processos rendem informações sobre a estrutura eletrônica da molécula, as correlações eletrônicas, os efeitos de transferência de carga, entre outros. Após a absorção de um fóton que excite um elétron do caroço para um nível da valência ou remova este elétron do caroço, a molécula estará em um estado altamente excitado, com um buraco no caroço. Este estado altamente excitado irá relaxar com o decaimento de um elétron da valência para ocupar a vacância do caroço, liberando o excesso de energia através de um dos processos: 1) emissão de um fóton em um processo conhecido

por fluorescência, ou 2) emissão de um elétron da valência por um processo conhecido como efeito Auger. A escala de tempo típica destes decaimentos para excitações na faixa de energia do ultravioleta e raios X moles é da ordem de femtosegundos (10^{-15} s).

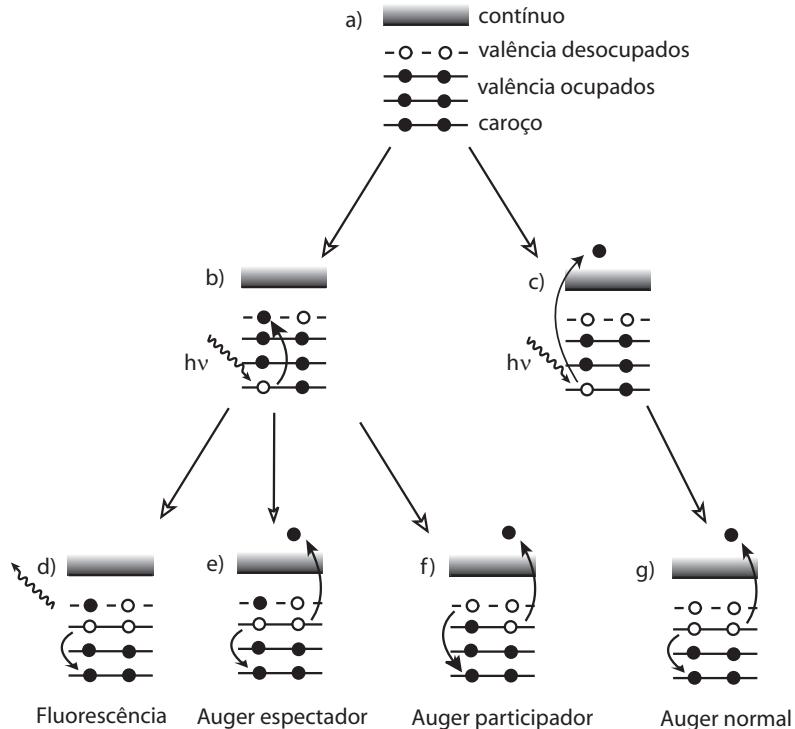


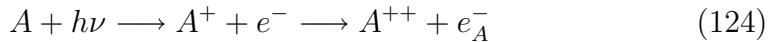
Figura 21: Processos de decaimento Auger: (a) estrutura eletrônica da molécula em seu estado fundamental; após a absorção de um fóton a molécula pode estar em um estado excitado (b) ou pode ter emitido um elétron do caroço (c). O estado excitado decai emitindo um elétron da valência através de um processo Auger espectador (d) ou Auger participador (e). A molécula ionizada com uma vacância no caroço decai emitindo um elétron da valência, através do processo Auger normal (f).

A figura 21 ilustra os processos de decaimento Auger, após a excitação ou ionização de um elétron de caroço. A estrutura eletrônica do estado fundamental está representada na figura 21a, e a energia de ionização do elétron do caroço é E_b . Quando uma molécula é atingida por um fóton de

energia $h\nu$ sua estrutura eletrônica sofrerá modificações para absorver esta energia. Se $h\nu \geq E_b$ poderá haver a emissão de um elétron do sistema (figura 21c), que será liberado com energia cinética E_k dada por:

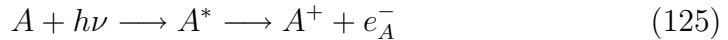
$$E_k = h\nu - E_b \quad (123)$$

Após a emissão deste elétron a molécula ionizada terá uma vacância no caroço, que será preenchida pelo decaimento de um elétron da valência. Neste processo um outro elétron da valência é emitido, deixando a molécula duplamente ionizada (fig. 21f). Este processo não-ressonante é chamado de Auger normal. O segundo elétron que foi emitido é chamado de elétron Auger, e possui energia cinética dada pela diferença de energia entre o estado ionizado A^+ e o estado final A^{++} .



Podem ocorrer ainda outras emissões eletrônicas simultâneas ou posteriores de um ou mais elétrons.

Dependendo da energia do fóton absorvido a ionização da molécula pode não ocorrer, e ficar em um estado excitado onde o elétron do caroço ocupa um nível da valência desocupado (fig. 21b). Este estado excitado irá decair com o preenchimento da vacância no caroço por um elétron da valência, e neste processo um outro elétron será emitido (fig. 21d e 21e). Há duas maneiras de ocorrer este decaimento ressonante: se o elétron excitado permanece no mesmo orbital e outros dois elétrons da valência participam do processo de relaxação temos o processo Auger espectador; se o elétron excitado participa do processo de relaxamento juntamente com outro elétron da valência temos o processo Auger participador. No primeiro caso o estado final terá duas vacâncias na valência e uma partícula, e no segundo caso o estado final terá uma vacância na valência. Nos dois casos a molécula estará simplesmente ionizada.

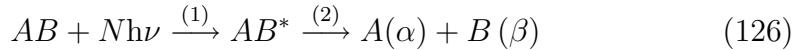


Para que ocorram os processos Auger ressonantes é preciso que a energia dos fótons esteja sintonizada com a transição da excitação, fazendo do mapeamento destas ressonâncias um espelho da estrutura eletrônica da molécula em estudo. Este mapeamento é feito através de espectros de absorção, onde a energia dos fótons é variada e a intensidade da radiação absorvida é medida (Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAS). Espectros de absorção

de raios X de estrutura fina próximos da borda (NEXAFS - Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) são obtidos quando os orbitais desocupados são sondados em processos de fotoexcitação como os explicados acima. Uma variação destes espectros muito utilizada é a medida da intensidade de íons ou elétrons produzidos para diferentes energias dos fótons. Estes espectros são qualitativamente semelhantes aos NEXAFS, ao passar por uma ressonância o aumento na seção de choque fará com que o número de íons (ou elétrons) produzidos aumente, criando um pico no espectro. É possível também se mapear a produção de um íon isoladamente, ou fazer o mapeamento parcial de elétrons, coletando apenas os que estejam dentro de uma faixa de energia cinética de interesse.

3.3 Fotodissociação molecular

Ao processo de fragmentação de uma molécula após a absorção de um ou mais fótons se dá o nome de fotodissociação. A energia dos fótons é convertida em energia interna da molécula e, se a energia transferida excede a energia de ligação da ligação mais fraca, a molécula vai se separar. O processo obedece a ordem:



onde $h\nu$ é a energia de um fóton com freqüência ν e N é o número de fótons absorvidos. AB^* representa a molécula excitada e $A(\alpha)$ e $B(\beta)$ os fragmentos gerados após a dissociação. A figura 22 (a) e (b) representa os dois tipos básicos de fotodissociação. Na figura 22(a) o fóton excita a molécula do estado fundamental para um estado eletrônico superior. Se o potencial deste estado mais energético é repulsivo ao longo da coordenada intermolecular R_{AB} , a molécula excitada vai se dissociar. Parte da energia do fóton será consumida pela quebra da ligação e o restante será dividida entre os fragmentos gerados (incluindo energia vibracional, rotacional e cinética). Neste tipo de fotodissociação os fótons têm energia na faixa do ultravioleta, e o estado quântico superior pode ser escolhido sintonizando a energia dos fótons. A figura 22(b) ilustra o processo de dissociação multi-fóton, que ocorre quando a energia do fóton é menor que a energia de ligação mais baixa e vários fótons são absorvidos (fótons na região do infravermelho). Como o número exato de fótons absorvidos não pode ser controlado, é criada uma amostra de estados quânticos acima do limiar de dissociação com uma

distribuição de energias $P(E_f)$. Como consequência, dissociação multi-fóton está sujeita a uma média sobre muitos estados quânticos. A seguir vamos estudar apenas os processos de dissociação após absorção de um fóton no ultravioleta.

A figura 22(a) ilustra um processo de dissociação direta, após a excitação os dois fragmentos imediatamente se repelem e a quebra da molécula ocorre em uma escala temporal muito pequena. Processos indiretos também podem ocorrer, e dois exemplos são dados na figura 22 (c) e (d). Nas figuras 22(c) um fóton excita a molécula para um estado mais energético atrativo, e não há a dissociação. Entretanto, se ocorrer uma transição entre este estado e outro estado eletrônico com potencial repulsivo, a molécula excitada vai se dissociar com uma taxa dependente do acoplamento entre os dois estados eletrônicos. Este processo é chamado de predissociação eletrônica. Na figura 22(d) há um tipo diferente de predissociação. Após a absorção a molécula vai a um estado mais energético cujo potencial apresenta um poço próximo a uma barreira que bloqueia o canal de dissociação. A molécula está em um estado quasi-estável dentro de um poço de potencial. A dissociação pode ocorrer através de dois processos: tunelamento pela barreira de potencial ou redistribuição de energia vibracional interna entre os vários graus de liberdade nucleares se mais que dois átomos estão envolvidos. O tempo de vida deste estado excitado vai depender da taxa de tunelamento e/ou da eficiência da transferência de energia interna. Este tipo de dissociação é chamado de predissociação vibracional.

Ainda há dois outros tipos possíveis de dissociação. Na figura 22(e) o fóton excita inicialmente um estado eletrônico com potencial atrativo que decai seguindo uma transição para o estado eletrônico menos energético. Isto produz um nível quântico vibracional-rotacional altamente excitado acima do limiar de dissociação do estado fundamental que eventualmente causa a quebra da ligação molecular. Um outro processo que pode ocorrer, representado na fig. 22(f), é a criação direta de um estado altamente excitado acima do limiar de dissociação, que também irá causar a fotodissociação. Estes dois últimos processos são chamados de reações unimoleculares.

O que há de comum nos processos de fotodissociação direta, predissociação e reação unimolecular (com exceção da dissociação multi-fóton) é a possibilidade de especificar o estado onde ocorrerá o processo. A absorção de um único fóton define unicamente a energia do estado dissociativo, fazendo da espectroscopia de absorção um espelho dos estados eletrônicos moleculares.

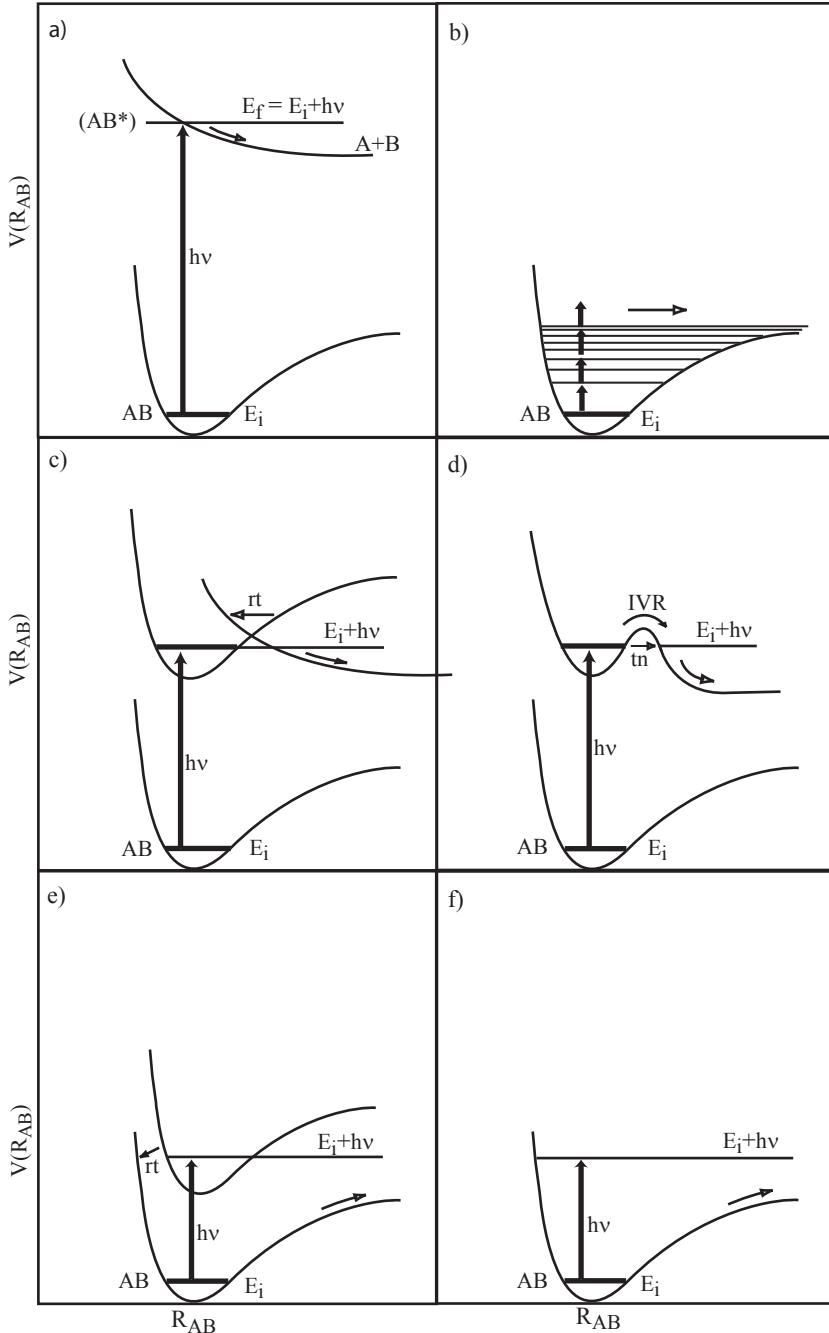
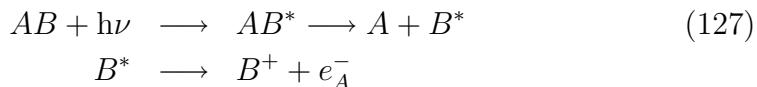


Figura 22: Tipos de fotodissociação através da absorção de um único fóton no ultravioleta (a) ou de muitos fótons no infravermelho (b). R_{AB} é a separação intermolecular dos fragmentos A e B. Os gráficos (c) e (d) são exemplos de predissociação eletrônica e vibracional, respectivamente, e os gráficos (e) e (f) são ilustrações de decaimentos unimoleculares induzidos por excitações eletrônicas.

3.3.1 Dissociação ultra-rápida

O processo de relaxação eletrônica em uma molécula excitada em camada interna ocorre em uma escala de tempo da ordem de femtosegundos, mas mesmo assim em algumas situações é possível que a dissociação ocorra antes da relaxação eletrônica. Na dissociação ultra-rápida um elétron do caroço é excitado para um orbital anti-ligante previamente desocupado (fig. 23). A natureza deste estado pode ser entendida qualitativamente pela aproximação Z+1, onde o efeito do buraco no caroço na estrutura eletrônica da valência é modelado substituindo o átomo do caroço excitado pelo próximo na tabela periódica. Para o HBr, por exemplo, o estado excitado HBr* é descrito como HKr, que na distância de ligação do equilíbrio é fortemente repulsiva, se fragmentando rapidamente. Excitação de caroço pode então produzir estados altamente dissociativos, onde a dissociação ocorre na mesma escala de tempo do tempo de vida do buraco no caroço, ou seja, alguns femtosegundos. O decaimento do buraco no caroço é um processo exponencial, então alguns processos ocorrerão em uma geometria molecular e outros em uma geometria do fragmento dissociado (fig. 23).

O processo é caracterizado pelo movimento nuclear que leva à quebra da ligação molecular em escala de femtosegundos, em competição ou mesmo antes da relaxação eletrônica. Após este processo teremos a vacância inicial concentrada em um dos fragmentos liberados e o outro fragmento será neutro. A relaxação eletrônica irá ocorrer neste fragmento excitado, de forma semelhante a uma relaxação atômica (no caso de moléculas diatônicas). O processo pode ser esquematizado da seguinte maneira:



A molécula AB absorve um fóton e fica em um estado excitado AB^* , que ao invés de decair com a emissão eletrônica e posterior dissociação vai primeiro sofrer um movimento nuclear que leva à sua dissociação em A e B^* , com a excitação localizada no fragmento B que foi o sítio absorvedor. A relaxação irá ocorrer neste fragmento com a emissão de um elétron Auger.

A primeira observação experimental deste processo foi realizada em 1986 por P. Morin e I. Nenner em moléculas de HBr com excitação em camada interna [28]. Após esta demonstração inicial vários outros experimentos

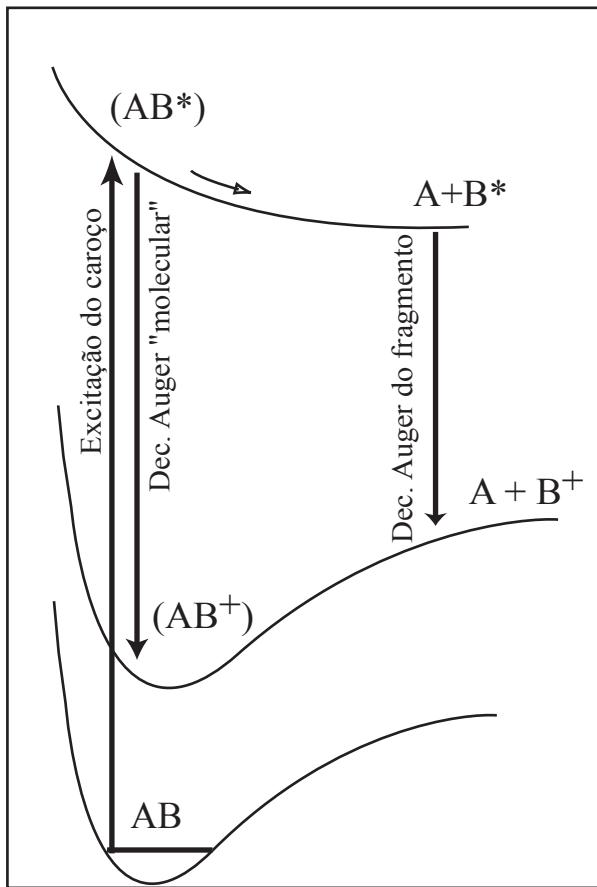


Figura 23: Representação esquematica do processo de dissociacão ultra-rapida seguindo excitacão de caroço.

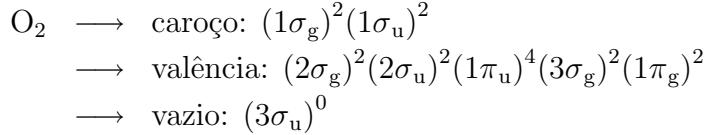
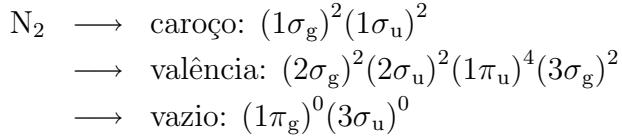
foram realizados, e a dissociacão ultra-rápida foi observada nas moléculas HCl [29][30], H₂S [31][32], H₂O [33], HF [34], O₂ [35][36] e O₃ [37].

A dissociacão ultra-rápida sera estudada neste trabalho atraves de espectroscopia de multicoincidência para excitacões de camada interna em N₂ e O₂. Este metodo ainda não foi utilizado para analisar este processo, e nosso objetivo e estabelecer a tecnica. Uma vantagem em se utilizar espectroscopia de ions ao inves de espectroscopia de eletrons e o fato de poder ser feita com uma instrumentacão mais simples, alem de não discriminar os fragmentos em energia e direcão de ejecao.

3.4 Medidas de multicoincidência para as moléculas N₂ e O₂

As moléculas de nitrogênio e oxigênio foram estudadas em torno dos limiares de ionização dos níveis N 1s e O 1s, respectivamente. Os espectros foram gravados na linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, que será descrita a seguir. A linha de luz foi equipada com um espectrômetro de massa por tempo de vôo posicionado em uma câmara de vácuo rotativa. O uso desta câmara de vácuo possibilita que espectros sejam gravados com o eixo do espetrômetro fazendo ângulos de 0° a 90° em relação ao vetor de polarização do feixe de radiação síncrotron.

As moléculas em questão são lineares e pertencentes ao grupo de simetria D_{an}. As ligações possuem comprimentos de 1,09 Å para o N₂ e 1,21 Å para o O₂, e as estruturas eletrônicas são as apresentadas abaixo:



Os níveis de caroço em uma molécula, como é o caso do N 1s e O 1s, são muito localizados ao redor do átomo, tendo pequena participação nas ligações químicas. Após a excitação destes níveis a molécula fica em um estado excitado até decair através da emissão de fótons ou elétrons. Após este decaimento a molécula pode sofrer dissociação. Apesar deste ser o caminho de decaimento mais provável, em algumas situações pode ocorrer um processo diferente, onde a molécula em estado excitado sofre um movimento nuclear que leva à sua dissociação antes da emissão do elétron. Como o processo de emissão de elétrons ocorre na escala de femtosegundos, para que a dissociação ocorra antes deste processo o movimento de separação nuclear deve ser muito rápido, o que deu nome a este processo de "dissociação ultra-rápida".

A ocorrência de dissociação ultra-rápida tem sido muito estudada para a molécula de N₂ na região do limiar de ionização no nível N 1s (409,94 eV [38],

e ainda não há um consenso sobre sua existência ou não em determinadas ressonâncias. O espectro de absorção do nitrogênio apresenta ressonâncias duplas (após absorção do fóton há excitação do elétron do caroço e excitação simultânea de um elétron da valência) próximas a este limiar de ionização, sendo que uma delas ocorre abaixo deste limiar, em 408,5 eV, e outras duas aparecem em 414 eV e 416 eV [39]. Em 1996 um trabalho apontou que poderia haver dissociação ultra-rápida na primeira destas ressonâncias, a partir de estudos de espectroscopia de fotoelétrons onde observaram linhas atômicas nesta região de energia [40]. Alguns anos mais tarde este mesmo grupo publicou outro trabalho onde novamente lançava estas suspeitas e incluiu as ressonâncias em 414 eV e 416 eV na lista de possíveis regiões com dissociação ultra-rápida [39]. Um trabalho realizado pelo Dr. Arnaldo Naves de Brito et. al, que orienta esta tese, no laboratório de luz síncrotron da Suécia, contestou os resultados anteriores para a ressonância dupla abaixo do limiar de ionização. Através de espectros Auger ressonantes as linhas "atômicas" previamente observadas foram relacionadas a progressões vibracionais que podem ser associadas com os estados finais $C\ ^2\Sigma_u^+$ e dois $^2\Pi_g$ em N_2^+ [41]. Com o intuito de tirar a prova sobre a existência ou não da dissociação ultra-rápida no nitrogênio que se desenvolveram os estudos de produção parcial de íons que serão aqui apresentados. Esperamos que a partir da análise dos fragmentos produzidos após o evento de ionização se consiga determinar o caminho da dissociação.

Dissociação ultra-rápida já foi comprovada para o oxigênio, e seu estudo servirá para determinar os efeitos que este processo deixa nos espectros de produção parcial de íons para posteriormente aplicarmos o mesmo método para a investigação do nitrogênio. Neste molécula a dissociação ultra-rápida ocorre na região da ressonância O 1s para σ^* , em torno de 539.5 eV [42].

3.4.1 Espectrômetro de massa por tempo de vôo

Para as medidas de coincidência elétron-íon em moléculas foi usado um espectrômetro diferente do utilizado para as medidas com átomos frios. Este privilegia a eficiência de detecção de elétrons e íons ao invés de privilegiar a resolução em energia. Como não estamos interessados em determinar a energia dos fragmentos produzidos, podemos aplicar voltagens maiores nas regiões de aceleração, atraindo um número maior de íons e elétrons para os detectores. Este equipamento tem sido utilizado em vários outros experimentos e no anexo 5.6 maiores informações sobre ele podem ser encontradas.

Para a construção deste espectrômetro as condições de focalização descritas na seção 2.6.3 foram utilizadas. Na figura 24 um desenho esquemático é apresentado com suas dimensões e com as voltagens utilizadas durante o experimento. Os gases a serem analisados são inseridos na câmara de vácuo através de uma agulha com 0,2 mm de diâmetro interno, posicionada perpendicularmente ao eixo do espectrômetro e à direção de propagação do feixe de radiação síncrotron. Esta agulha é alinhada cuidadosamente com o feixe de radiação síncrotron, sendo posicionada pouco acima do foco (~ 1 mm) e igualmente espaçada das grades de extração de íons e elétrons. Um campo elétrico uniforme é criado na região de ionização para acelerar os íons na direção do tubo de vôo e os elétrons na direção do detector de elétrons. Após um evento de ionização um elétron é coletado dando início à contagem do tempo de vôo dos fragmentos iônicos produzidos no processo. Uma janela de tempo é determinada e todos os íons que chegarem dentro desta janela serão relacionados ao elétron que marcou o início da contagem. Podemos fazer medidas de coincidência entre um elétron e um íon (PEPICO, PhotoElectron-PhotoIon-COincidence), entre um elétron e dois íons (PEPIPICO, PhotoElectron-PhotoIon-PhotoIon-COincidence) ou entre um elétron e mais de dois íons (PEnPICO). Em eventos onde mais de um elétron é ejetado apenas o primeiro a chegar ao detector é considerado para o início da marcação do tempo.

Na figura apresentada foram omitidas algumas lentes focalizadoras que compõem o espectrômetro. A montagem completa pode ser vista na figura 1 do artigo da seção 5.6. As voltagens utilizadas nos experimentos aqui apresentados são as constantes da figura 24.

Este espectrômetro está montado em uma câmara de vácuo que pode girar no eixo de propagação da radiação. Com esta câmara é possível variar o ângulo entre o eixo do TOF e o vetor de polarização da radiação síncrotron entre 0 e 90 graus, possibilitando medidas em diferentes ângulos. A medida em vários ângulos é justificada se nos voltarmos para a equação de seção de choque diferencial de fotoionização:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} [1 + \beta_{nl} P_2(\cos \theta)] \quad (128)$$

Esta equação continua válida para ionização de moléculas, e irá determinar probabilidade de excitação para moléculas alinhadas. Teremos então uma medida da probabilidade de fotoexcitação da molécula dependendo de sua orientação relativa ao vetor \mathbf{E} . Aqui θ é o ângulo entre o vetor de campo

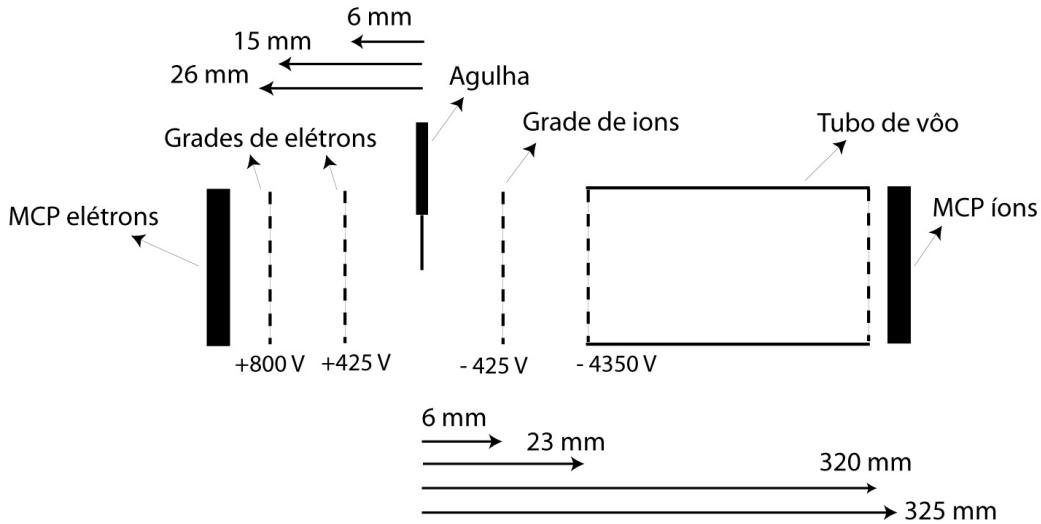


Figura 24: Desenho esquemático do TOF utilizado para medidas em moléculas. Os elétrons são acelerados para o detector à esquerda e os íons para o detector à direita.

elétrico da radiação e o vetor apontando ao longo da maior amplitude do orbital do estado intermediário. Para excitações para orbitais σ este vetor é paralelo ao eixo de ligação molecular e para orbitais π é perpendicular a este eixo. Então, as moléculas terão maior probabilidade de serem excitadas quando: em uma excitação para um orbital σ o vetor de polarização estiver alinhado paralelamente ao eixo de ligação da molécula, e para uma excitação para um orbital π o vetor de polarização estiver alinhado perpendicularmente a este eixo. Quando o ângulo for de $54,7^\circ$ a seção de choque diferencial será igual à integral e teremos uma medida independente do parâmetro de assimetria.

De uma forma semelhante ao experimento de momento de recuo de íons em césio, podemos usar a polarização linear da luz sincrotron para estudarmos os estados intermediários após a absorção de fótons. Neste caso iremos explorar a possibilidade de posicionar o TOF em diferentes ângulos para observarmos os efeitos nos picos de tempo de vôo. A figura 25 irá facilitar a compreensão desta proposta. Quando selecionamos o fóton para uma ressonância com estado final do tipo σ , as moléculas que estiverem orientadas paralelamente ao vetor de polarização terão uma probabilidade maior de

Excitação do 1s para um orbital σ^*

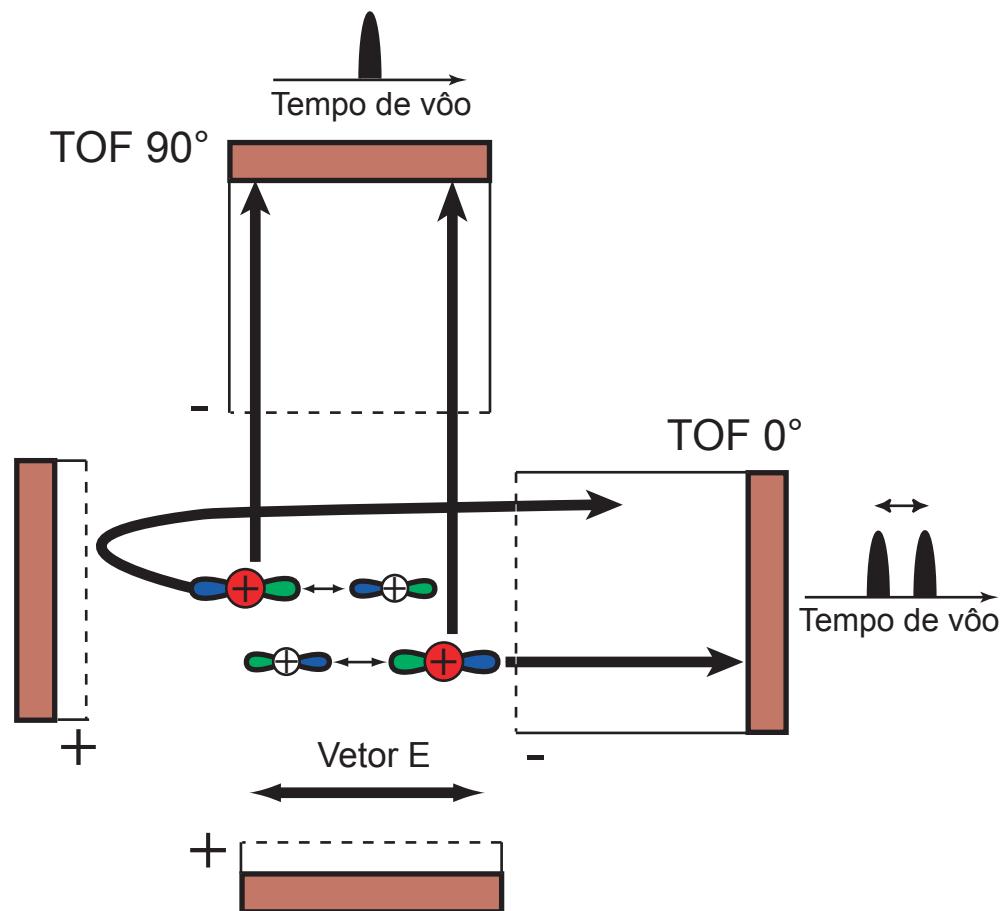


Figura 25: Dependência do espectro de tempo de vôo com a posição do detector causada pela polarização linear da luz síncrotron. Efeitos de alinhamento molecular.

serem excitadas. Após a quebra da ligação os fragmentos terão uma energia cinética orientada na direção da polarização, e ao posicionarmos o TOF em 0° teremos os picos de tempo de vôo duplicados, o que não ocorrerá se o TOF estiver posicionado a 90° . Já para uma excitação para um orbital π , as moléculas com maior probabilidade de serem excitadas serão as que estiverem com seu eixo de ligação molecular perpendicular ao vetor de polarização da luz, e ao posicionarmos o TOF em 0° ou 90° um efeito inverso ao anterior será observado.

O alinhamento de moléculas e a seletividade e localização de excitação de caroço por luz linearmente polarizada foram estudados por nosso grupo, sendo observados em moléculas relativamente grandes, metacrilato de metila e ácido fórmico, além do próprio N_2 . Os resultados destes experimentos estão publicados no artigo do anexo 5.7.

Cálculo de eficiência de detecção de íons e elétrons Durante o programa de doutorado pude desenvolver um método para obtenção de eficiências de detecção de íons e elétrons. As medidas para eficiência de detecção de um elétron eram realizadas em argônio abaixo do limite de dupla ionização, e a partir desta medida as eficiências para detecção de mais elétrons eram obtidas também em argônio por comparação com resultados de produções parciais de íons da literatura. O inconveniente deste método é a necessidade de se realizar medidas com fôtons de baixas energias, o que nem sempre é possível dependendo da linha de luz em que se esteja trabalhando. Mesmo quando esta medida é possível a contaminação por harmônicos de segunda, terceira ou outras ordens na radiação sincrotron, podem gerar resultados falsos. No método desenvolvido os cálculos são feitos a partir de comparações entre espectros de monóxido de carbono CO feitos nas mesmas condições dos experimentos que serão calibrados e resultados para produção parcial de íons desta molécula existentes na literatura [43]. As medidas são feitas próximas aos limiares de ionização do C 1s e do O 1s, e espectros de coincidência elétron-íon (PEPICO) e elétron-íon-íon (PEPIPICO) são analisados. As eficiências para detecção de um íon e para detecção de um, dois ou três elétrons são ajustadas iterativamente para que as produções parciais dos fragmentos em nosso experimento se aproximem das produções parciais obtidas no experimento da referência [43].

Os resultados obtidos para as eficiências nos experimentos realizados foram: $f_i = 0,076$ (eficiência para detecção de um íon); $f_{e1} = 0,079$, $f_{e2} = 0,146$,

$f_{e3} = 0,451$ (eficiências para detecção de um, dois ou três elétrons). Os valores crescentes para detecção de um ou mais elétrons ocorrem porque apenas um elétron é necessário para dar início à contagem do tempo, então quando mais de um é ejetado a probabilidade de detecção aumenta. O método de obtenção das eficiências está descrito no artigo do anexo 5.6.

3.4.2 Linha de Luz "Spherical Grating Monochromator" - SGM

Radiação ionizante da linha de luz "Spherical Grating Monochromator" - SGM foi utilizada para as medidas de fotoionização nas moléculas N₂ e O₂, assim como para as medidas em aminoácidos. Esta linha de luz utiliza grade esférica para monocromatizar o feixe, dependendo da faixa de energia que se queira acessar, e a resolução espectral $E/\Delta E$ é melhor que 3000. A faixa de energia dos fótons coberta vai de 250 a 1000 eV.

Um desenho esquemático desta linha de luz pode ser visto na figura 26.

3.4.3 Espectros de absorção

Foram gravados espectros de produção total de íons, que são equivalentes aos espectros de absorção, para as duas moléculas em estudo. Para estes espectros a energia do fóton é variada dentro de uma região pré-determinada e o número total de íons produzidos em um tempo também pré-determinado são contados. Nestes gráficos temos informações sobre as ressonâncias, já que nestas posições há um aumento na seção de choque do processo de decaimento Auger e um aumento dos fragmentos produzidos. Espectros de produção total ou parcial (selecionados em energia cinética) de elétrons também podem ser obtidos de maneira semelhante.

Os espectros de absorção de N₂ e O₂ já foram exaustivamente estudados, e sua obtenção foi útil para fazermos a calibração em energia da linha de luz. Além disso estes espectros servem como guia para os estudos de multicoincidência e para a análise dos espectros de produção relativa de fragmentos.

A figura 27 mostra o espectro de produção total de íons para o O₂ na região do limiar de ionização do nível O 1s em 543,37 eV e 544,48 eV. Este espectro foi gravado com o espectrômetro em ângulo de 54,7° em relação à polarização da luz. O espectro de absorção do oxigênio ficou muito tempo sendo estudado para a determinação das ressonâncias presentes. A razão para a dificuldade nestes assinalamentos vem do fato do estado fundamental do O₂ ser magnético, apresentados picos duplicados por interações de troca.

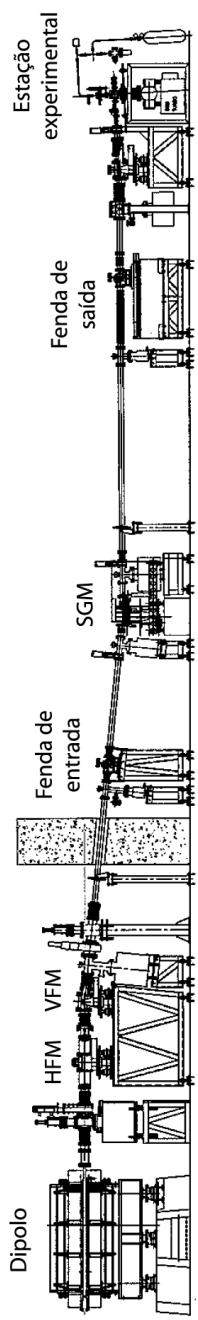


Figura 26: Esquema da linha de luz SGM.

A ressonância O 1s $\longrightarrow \pi^*$ ocorre em 531 eV e não é objeto das discussões, que se focalizam na localização da ressonância O 1s $\longrightarrow \sigma^*$. As duas possibilidades discutidas são a localização desta ressonância no primeiro pico acima de 535 eV, aproximadamente em 539,5 eV [42], ou a localização da ressonância duplicada nos dois picos largos acima de 535 eV, em 539,5 eV e 542 eV [44]. Na primeira possibilidade o pico também é duplicado, mas a diferença entre os picos é de apenas 0,4 eV e ambos formam o pico largo em 539,5 eV. Estudos recentes apontam para a segunda hipótese como sendo a real, com a ressonância de forma O 1s $\longrightarrow \sigma^*$ situada entre 537 eV e 543 eV [45]. Já foi demonstrado que na ressonância O 1s $\longrightarrow \sigma^*$ ocorre dissociação ultra-rápida, em [42] e [47], e recentemente foi observado que ela só ocorre na primeira ressonância, em torno de 539,5 eV [46]. Os efeitos que este processo tem na produção de íons serão usados como parâmetro para a análise do N₂.

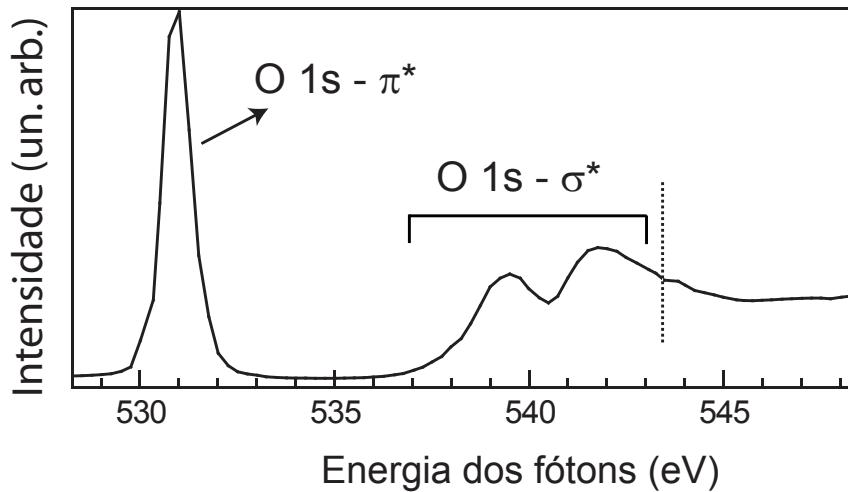


Figura 27: Espectro de produção total de íons do oxigênio molecular. O limiar de ionização do nível 1s está representado pela linha tracejada.

O espetro de produção total de íons do N₂ pode ser visto na figura 28. Ele também foi gravado com a câmara em 54,7°, com passos de 0,25 eV entre cada ponto obtido. Foram somados todos os íons produzidos para uma energia fixa durante 600 segundos. O espetro apresenta uma ressonância N 1s $\longrightarrow \pi^*$ em 401,1 eV, ressonâncias de Rydberg na região entre 405 e 409 eV,

ressonâncias duplas acima do limiar de ionização do nível 1s (409.94 eV) e uma ressonância $N\ 1s \rightarrow \sigma^*$ em 419 eV. A ressonância π^* é muito mais forte que as demais, e o espectro foi dividido para facilitar sua leitura. A região acima das ressonâncias de Rydberg, incluindo estas, foi multiplicada por seis. Este espectro foi muito estudado no passado e todas as ressonâncias foram assinaladas. Estes assinalamentos podem ser encontrados em C. T. Chen et. al [38]. As ressonâncias duplas em 414 eV e 416 eV são objeto de investigação quanto à ocorrência de dissociação ultra-rápida.

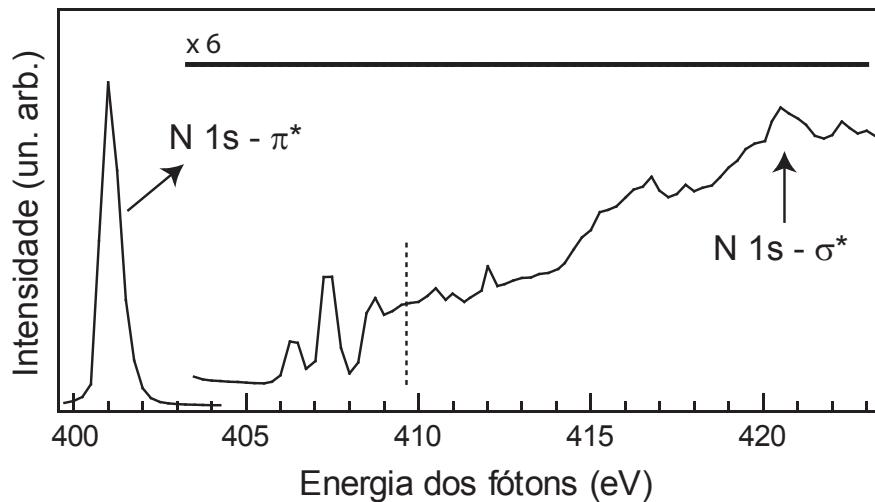


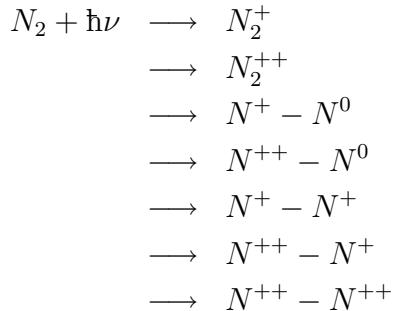
Figura 28: Espectro de produção total de íons do N_2 . O limiar de ionização do nível 1s está marcado por uma linha tracejada.

3.4.4 Espectros PEPICO e PEPIPOCO

Os espectros de coincidência para as moléculas de oxigênio e nitrogênio foram obtidos simultaneamente aos espectros de produção total de íons. O programa de aquisição seleciona os fragmentos produzidos durante o tempo de aquisição (600 segundo por energia de fóton, aproximadamente), e fornece além da produção total de íons a produção parcial por fragmento. Após a coleção dos dados as informações para produções parciais não estão prontas para serem usadas, e precisam passar por um tratamento preliminar. Este

tratamento é necessário porque a eficiência de detecção não é unitária, causando perdas de contagens e contagens falsas.

Antes de prosseguirmos vamos retornar à explicação dos espectros de coincidência. Após o evento de fotoionização um elétron que tenha sido ejetado é detectado e dá início à contagem de tempo. Todos os íons que chegam ao detector dentro de uma janela de tempo pré-determinada contribuem para o espectro de tempo de vôo, somando uma contagem. Para moléculas diatômicas que estão em estudo aqui existem sete canais de relaxação possíveis. No nitrogênio eles são:



Canais semelhantes são possíveis na excitação do oxigênio. Para os dois primeiros canais possíveis em cada janela aberta na contagem de tempo apenas um íon será detectado. Nos dois casos seguintes há a produção de dois fragmentos, um neutro e outro ionizado. Como os fragmentos neutros não são detectados, novamente apenas um íon chegará ao detector dentro da janela de contagem de tempo. Estes quatro canais iniciais irão gerar o espectro PEPICO, ou seja, um elétron e um íon em coincidência. A todo N^+ ou N^{++} neste espectro estará associado um fragmento neutro N^0 . Os três canais finais de relaxação possíveis são formados por dois fragmentos iônicos. A cada início de contagem de tempo dada por um elétron correlacionado a um destes eventos, dois íons chegarão ao detector, e serão contados no espectro PEPIPICO, ou seja, um elétron e dois íons em coincidência.

Os problemas que podem surgir deste método de análise são basicamente dois: contagens falsas e contagens abortadas. As contagens falsas ocorrem sempre que um íon chega ao detector sem relação com o elétron que deu início à contagem do tempo. O tempo deste íon é aleatório e ele contribui para a linha de base do espectro. Estas contagens falsas ocorrem porque a eficiência de detecção de elétrons não é unitária, e para alguns eventos pode

acontecer de nenhum elétron ser detectado. O tratamento deste tipo de erro não é complicado, basta considerar apenas o pico relativo às contagens verdadeiras subtraindo a linha de base do espectro. Em espectros gravados com boa resolução esta linha de base costuma ser desprezível, como podemos ver no espectro de N_2 da figura 29. Esta figura apresenta um espectro típico do nitrogênio, com os quatro fragmentos possíveis de serem encontrados no PEPICO para excitação com fótons ultravioleta. Como o tempo de vôo é determinado pela relação carga/massa os picos de N^+ e N_2^{++} aparecem sobrepostos e devem ser separados durante o procedimento de tratamento dos dados. Um fato importante de ser mencionado é que com nosso sistema de aquisições conseguimos detectar os dois íons de N^+ produzidos em um canal de dupla coincidência N^+-N^+ (ou íons N^{++} de um canal $N^{++}-N^{++}$). Isto ocorre porque usamos resolução de "multi-hit" de 1 ns, ou seja, conseguimos identificar e separar dois íons que cheguem com diferenças de tempo de vôo de 1 ns.

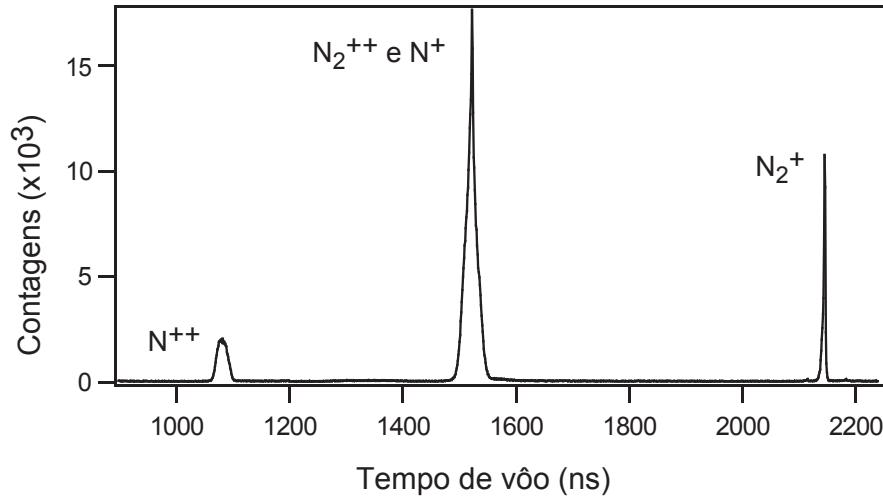


Figura 29: Espectro de tempo de vôo típico do N_2 , gravado em 401 eV.

As coincidências falsas também podem aparecer em espectros de dupla coincidência PEPIPICO, onde também terão tempos de vôo aleatórios e podem ser simplesmente subtraídas na contagem das coincidências verdadeiras. Um espectro PEPIPICO típico do N_2 pode ser visto na figura 30, com as duplas coincidências nomeadas. Os pontos que aparecem perdidos no espec-

tro com tempos de vôo aleatórios são as coincidências falsas, e podem ser eliminadas da contagem.

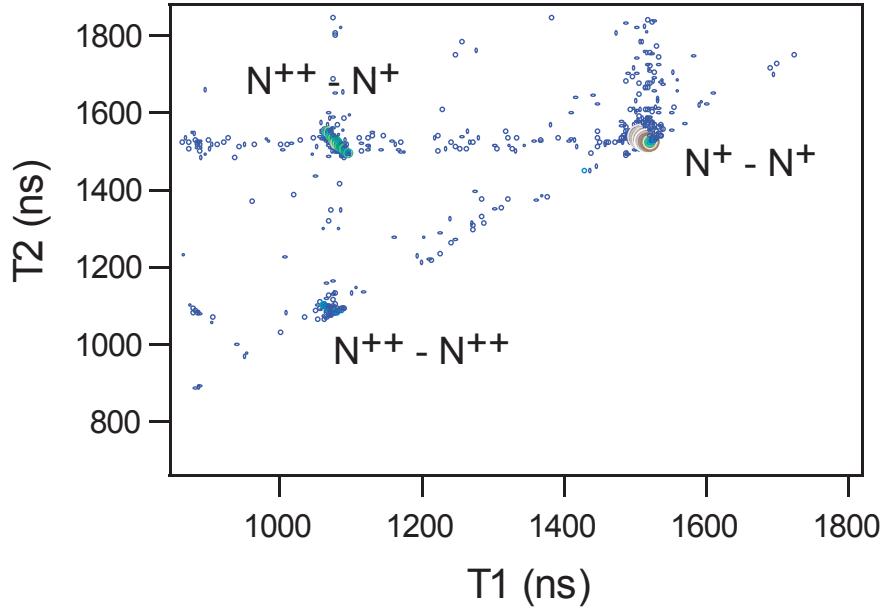


Figura 30: Espectro de duplas coincidências de N_2 . No eixo x temos o tempo de chegado do primeiro íon e no eixo y o tempo de chegada do segundo íon.

Outro ponto que dificulta a análise dos espectros são as coincidências ditas abortadas. Elas ocorrem quando o produto da ionização são dois íons carregados, mas apenas um deles é detectado. Neste caso o íon está relacionado ao elétron que deu início à contagem de tempo e será somado ao espectro de coincidências simples, ao invés do espectro de coincidências duplas como era esperado. Seu tempo de vôo é correto e ele irá aumentar o pico deste íon no PEPICO. Este erro ocorre porque a eficiência de detecção de íons não é unitária, e sua correção é feita a partir da expressão:

$$PCS = \text{ProjS} - \alpha_i PCD \quad (129)$$

onde PCS é a projeção correta das coincidências simples que se quer obter, ProjS é o número de coincidências simples que foram gravadas e PCD

é o número correto de coincidências duplas. O fator α_i está relacionado à eficiência de detecção de um íon f_i por:

$$\alpha_i = \frac{f_i}{1 + f_i} \quad (130)$$

Após a correção teremos o número correto de eventos que geraram coincidências simples e poderemos compará-los com os eventos que geraram dupla coincidência. Com estes dados em mãos calculamos qual a porcentagem produzida de cada canal após a fotoinização para cada energia do fóton que foi estudada, e teremos um espectro de produção relativa de íons na região de interesse. Estes gráficos foram produzidos tanto para o oxigênio quanto para o nitrogênio, e os canais mais abundantes serão apresentados agora.

As figuras 31 e 32 mostram os canais de relaxação do oxigênio, para espectros gravados em 54,7°. O canal O_2^{++} participa com menos de 1% e não foi mostrado. Os canais predominantes são $O^+ - O^0$ e $O^+ - O^+$, que sozinhos correspondem a mais de 80% dos eventos. Estes canais serão considerados para a verificação de dissociação ultra-rápida. Após a absorção do fóton a molécula estará excitada com um elétron a mais na valência e um buraco no caroço. Este estado eletrônico excitado poderá decair com a emissão de um ou mais elétrons e em seguida poderá ocorrer a quebra da molécula produzindo dois fragmentos iônicos. Quando a situação é favorável à dissociação ultra-rápida os núcleos da molécula excitada terão tempo de se distanciarem antes da emissão do elétron Auger, ocorrendo a dissociação molecular em dois fragmentos neutros, um deles no estado fundamental e o outro em um estado excitado, onde ocorrerá o decaimento Auger. Assim, na ocorrência de dissociação ultra-rápida é esperado que os canais $O^+ - O^0$ e $O^{++} - O^0$ tenham um aumento em suas produções relativas acompanhado por uma diminuição na produção relativa do canal $O^+ - O^+$. Observando as figuras 31(b) e 32(a) vemos que é realmente isto que ocorre na primeira ressonância σ^* , a produção de $O^+ - O^0$ aumenta de 45% para 60% e ao mesmo tempo $O^+ - O^+$ diminui de 35% para 30%. Podemos observar também que os canais $O^{++} - O^+$ e $O^{++} - O^{++}$ diminuem sua produção nesta região do espectro. Na região da segunda ressonância, em torno de 542 eV, estes canais não parecem mais os sinais de dissociação neutra seguida de autoionização do fragmento excitado, confirmamos assim as observações feitas por I. Hjelte [46] de ocorrência de dissociação ultra-rápida apenas na primeira ressonância $O\ 1s \longrightarrow \sigma^*$.

Podemos considerar que a marca que esperávamos que a dissociação ultra-rápida deixasse nos espectros de produção de íons foi confirmada, e podemos

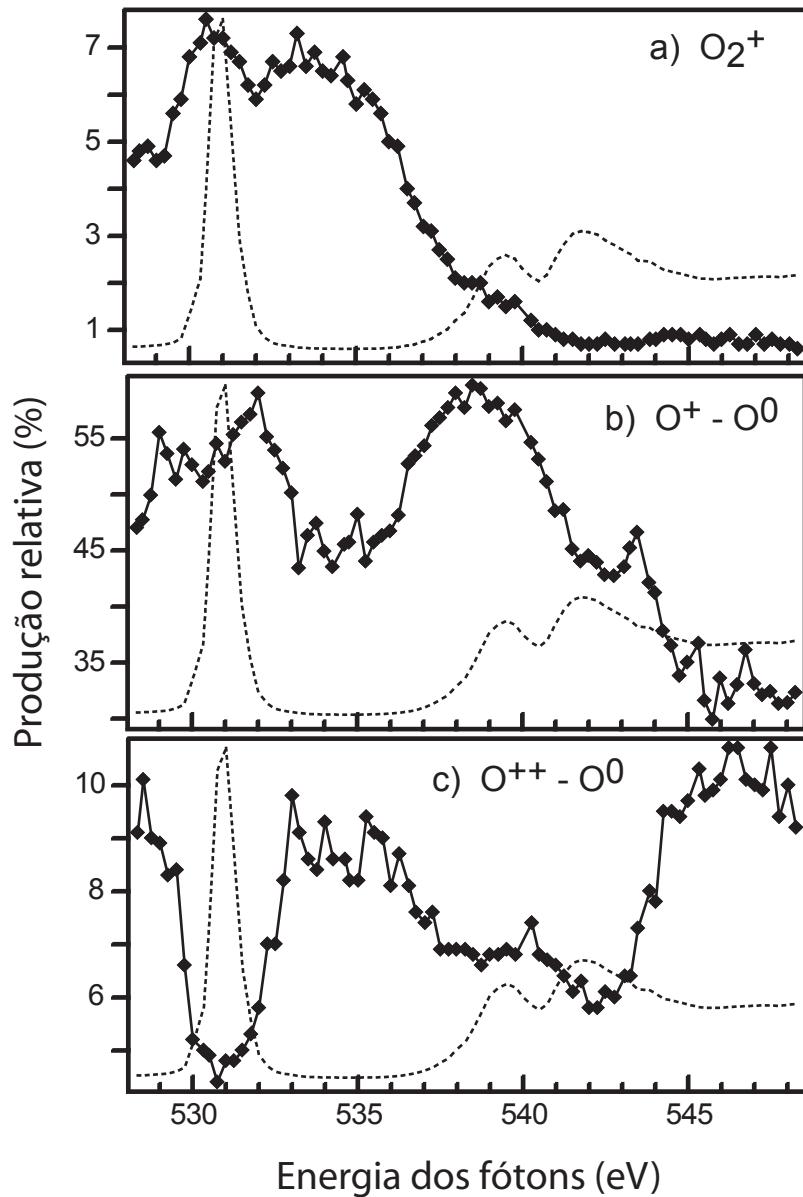


Figura 31: Produção relativa do O_2 , fragmentos que participam do espectro de coincidência simples.

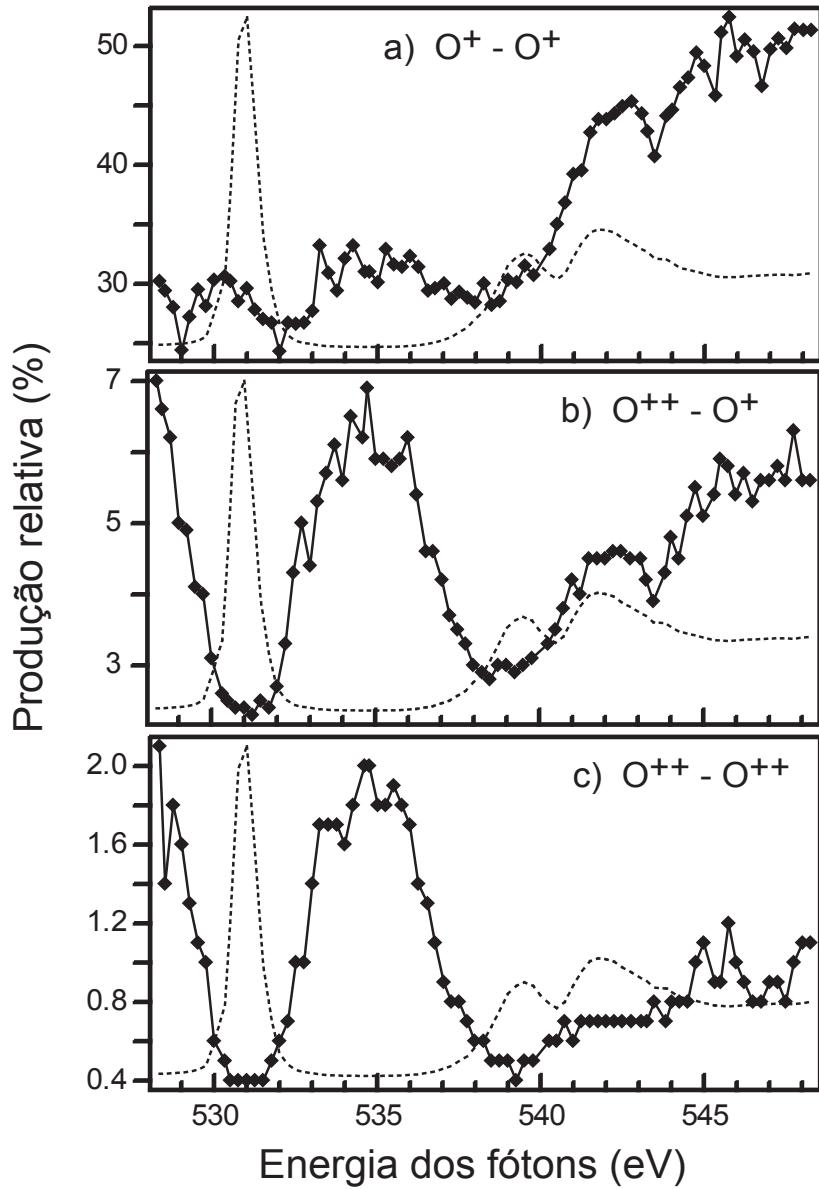


Figura 32: Produção relativa de fragmentos após ionização de O_2 . Fragmentos que participam do espectro de duplas coincidências. Os pontos representam as produções relativas dos canais e a curva tracejada é o espectro de absorção.

então partir para a análise dos espectros de produção relativa do N₂. Em um estudo comparativo queremos determinar se ocorre esta dissociação mais rápida em competição com a relaxação eletrônica para as ressonâncias duplas em 414 e 416 eV, e também próxima ao limiar de ionização do N 1s em 409,9 eV. Os gráficos estão apresentados nas figuras 33 e 34. Estes espectros também foram gravados em 54,7°.

Para o nitrogênio molecular os canais mais abundantes de relaxação são N⁺ - N⁰ e N⁺ - N⁺, que correspondem a aproximadamente 80% dos eventos ocorridos. Ao analisarmos estes canais para verificarmos a existência de dissociação ultra-rápida nas regiões de interesse (410, 414 e 416 eV), entretanto, não há uma interpretação conclusiva, pois a produção relativa oscila muito de um ponto a outro. Se incluirmos na comparação o canal N⁺⁺ - N⁰, que também pode resultar da dissociação ultra-rápida, vemos que na região de interesse há um aumento na produção relativa. Entretanto, os resultados aqui apresentados não nos permitem concluir que ocorra a dissociação ultra-rápida no nitrogênio.

Observamos então que no oxigênio a ocorrência de dissociação molecular antes da relaxação eletrônica leva à produção de um fragmento neutro e um fragmento simplesmente ionizado O⁺. Nos espectros de nitrogênio vemos um aumento exagerado nos canais N₂⁺, N⁺⁺ - N⁰, N⁺⁺ - N⁺ e N⁺⁺ - N⁺⁺, na região entre 403 e 406 eV. Acreditamos que este aumento é devido à contribuição de harmônicos no feixe de luz sincrotron mono cromático. Por esta região não conter ressonâncias, o efeito dos harmônicos de ordem superior é maior.

3.4.5 Energia cinética liberada

A energia cinética de alguns dos fragmentos produzidos foi calculada através da medida da largura dos picos de tempo de vôo. De acordo com a equação 117, a largura do pico está relacionada com a energia inicial do íon, e pode ser utilizada para o cálculo. Após fazermos um ajuste dos picos de tempo de vôo por uma curva gaussiana, a largura a meia altura (Full Width Half Maximum - FWHM) do pico ajustado é substituída na equação 117, e obtemos o valor da energia cinética. Para o O₂ calculamos a energia dos íons O₂⁺ e O⁺, este último nos dois canais O⁺-O⁰ e O⁺-O⁺. Os valores obtidos podem ser vistos na figura 35. Para O₂⁺ a energia inicial é majoritariamente energia térmica, em torno de 300 meV, como era esperado para uma amostra em temperatura ambiente. Para o canal O⁺-O⁰, a energia inicial do íon O⁺ é mais

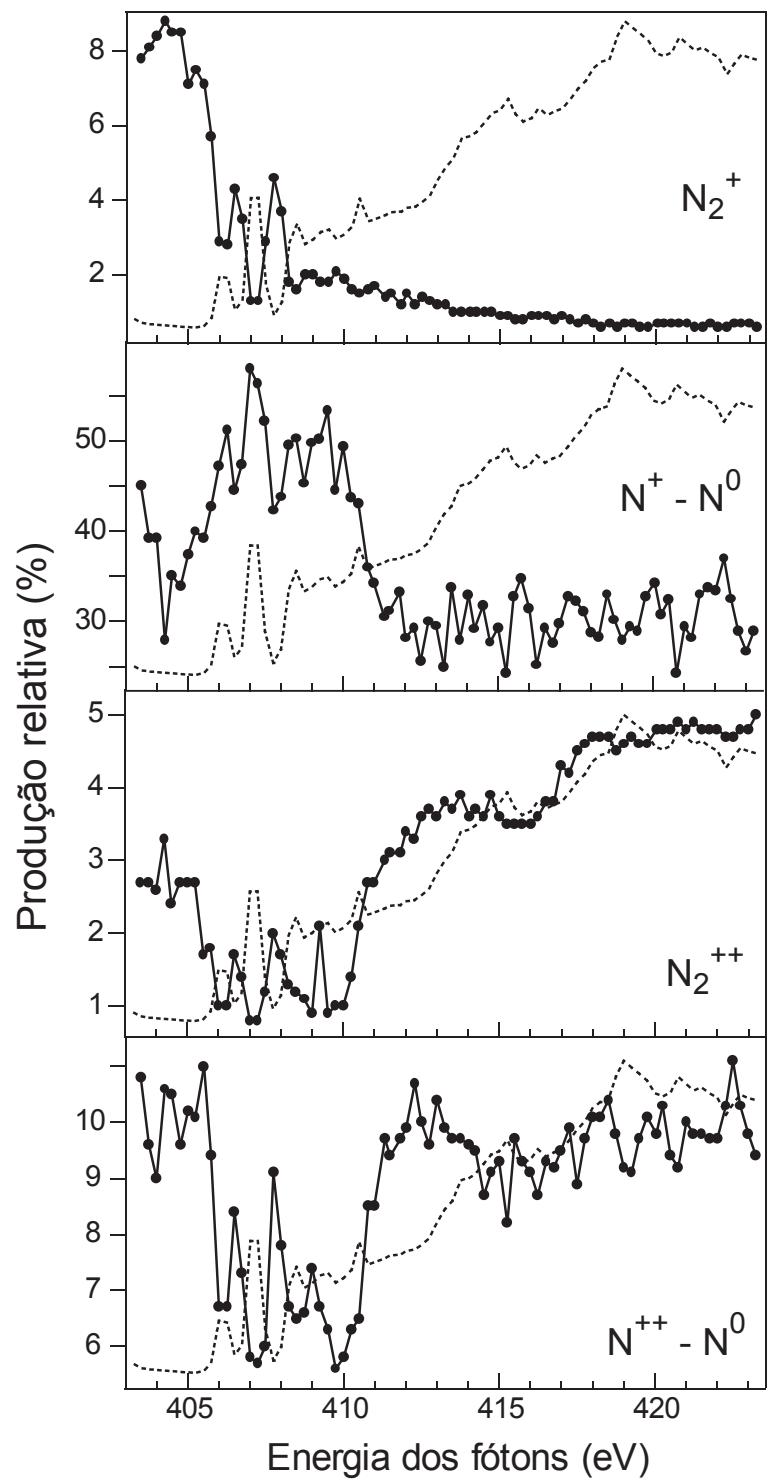


Figura 33: Espectros de produção parcial de íons do N_2 ao redor do limiar de ionização N 1s, gravados em $54,7^\circ$. Os pontos representam os valores calculados para cada canal e a curva pontilhada é o espectro de absorção.

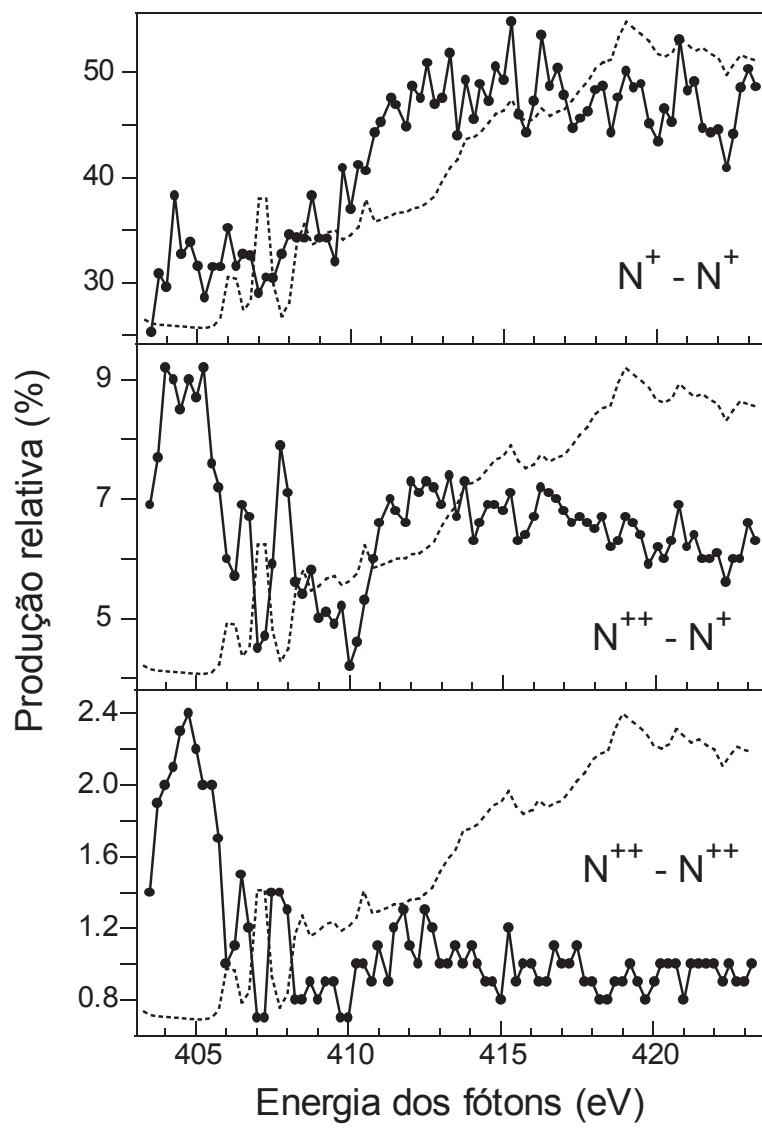


Figura 34: Espectros de produção relativa de N₂ gravados em 54,7°. Canais com produção de dois fragmentos iônicos.

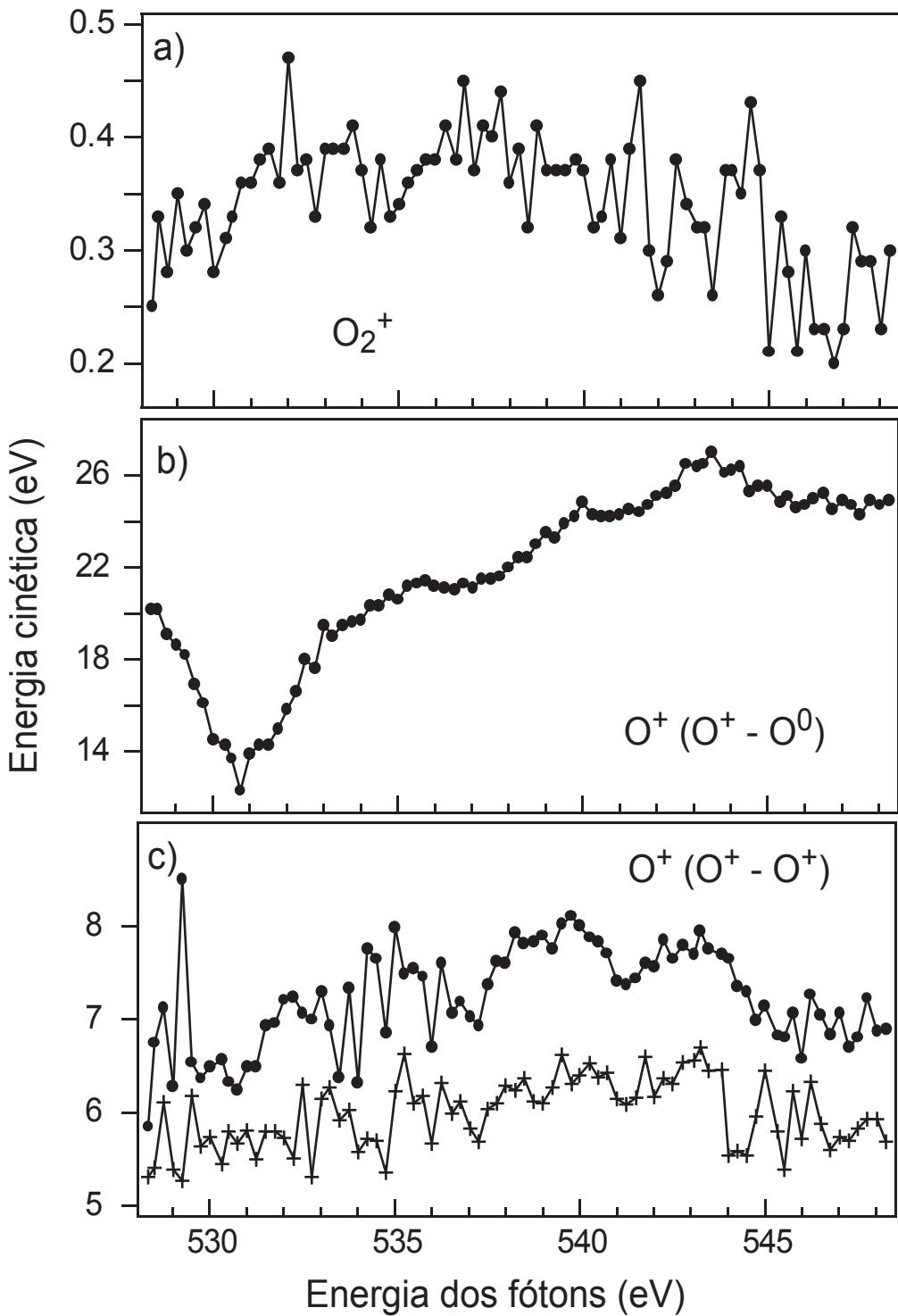


Figura 35: Energia cinética dos fragmentos de O_2 . a) O_2^+ ; b) íon O^+ do canal $O^+ - O^0$; c) íons O^+ do canal $O^+ - O^+$.

interessante, com um valor médio em torno de 24 eV e grande queda em torno da ressonância O 1s $\longrightarrow \pi^*$. Para o canal O⁺-O⁺ a energia inicial está em torno de 7,5 eV, não apresentando variações significativas na região estudada. Os valores para os dois íons deveriam ser iguais, por conservação de momento, e a pequena diferença observada pode ser devida a erros sistemáticos na aquisição dos dados e ajuste das curvas.

Para o nitrogênio os cálculos foram feitos para os canais semelhantes, N₂⁺, N⁺-N⁰ e N⁺-N⁺, e os resultados obtidos podem ser vistos na figura 36. Para esta molécula os resultados são semelhantes, os íons N⁺ possuem energia cinética em torno de 15 eV para o caso onde o segundo fragmento é neutro, e em torno de 4,5 eV para o canal onde o segundo fragmento também é simplesmente ionizado. A molécula ionizada apresenta energia cinética em torno de 80 meV.

3.5 Espectros de absorção e coincidência elétron-íon para aminoácidos

Um outro projeto do grupo no qual tive oportunidade de colaborar foram os primeiros estudos espectroscópicos com radiação síncrotron em aminoácidos na fase gasosa. Aminoácidos são a base para a formação de proteínas e são encontrados na forma cristalina. Os estudos anteriores de fotoionização nestas amostras eram realizados em multicamadas, que introduzem efeitos indesejados devidos à superfície de transporte ("carrier"). A principal contribuição de nosso grupo foi realizar medidas em fase gasosa. Em nossos experimentos conseguimos vaporizar estas amostras cristalinas (sem deterioração das mesmas) e introduzi-las na região de interação do TOF através de uma agulha, da mesma forma como os experimentos em oxigênio e nitrogênio foram realizados. Assim, pudemos obter espectros de fotoionização da molécula isolada, que foram comparados com resultados teóricos. Este foi um passo importante para os estudos futuros planejados pelo grupo, que é estudar o dicroismo circular nestas moléculas.

Alguns aminoácidos apresentam quiralidade, ou seja, a molécula é distingível de sua imagem especular. Moléculas quirais apresentam atividade óptica e rotacionam o plano da luz polarizada. Uma molécula quiral e sua imagem especular são chamadas de enantiômeros. Esperamos ver nestas amostras respostas diferentes à absorção de luz circularmente polarizada para a esquerda ou a direita, dependendo do enantiômero em estudo.

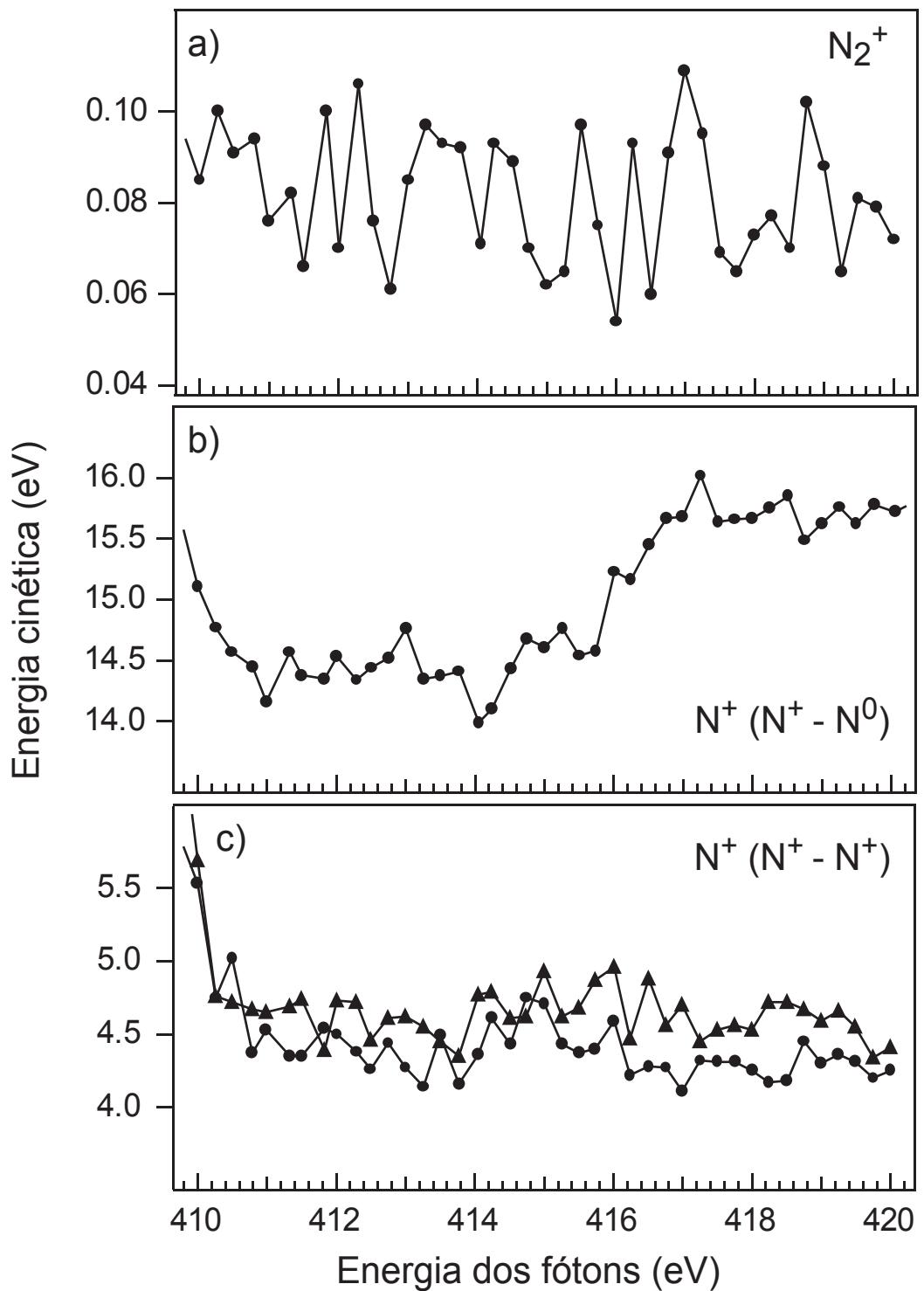


Figura 36: Energia cinética dos fragmentos de N_2 . Energia inicial da molécula ionizada N_2^+ (a), e a energia cinética dos íons N^+ nos canais (b) $\text{N}^+ - \text{N}^0$ e (c) $\text{N}^+ - \text{N}^+$.

A vaporização das amostras foi feita com o uso de um pequeno forno em vácuo. Este forno foi desenvolvido no Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons (LIFE - UFRJ), que também participou destes estudos. No LIFE foram feitos testes de vaporização de alguns aminoácidos e medidas na valência, usando uma lâmpada de He I. Observamos que nem todos os aminoácidos podem ser vaporizados desta maneira, alguns degradam antes que isso ocorra. Para os que podem, as temperaturas de vaporização estão entre 110° C e 150° C.

As medidas na valência foram realizadas com um espectrômetro de massa por tempo de vôo do LIFE, e espectros de multicoincidência PEPICO foram obtidos. As produções parciais dos fragmentos resultantes da fotoionização, assim como a energia cinética com que foram liberados, foram calculados e estão apresentados nas tabelas I, II, III e IV do artigo do anexo 5.8. Foram estudados L-alanina, L-prolina, glicina (que não apresenta quiralidade) e L-valina. A figura 1 deste artigo apresenta um desenho da montagem do forno de sublimação, e na figura 2 os espectros obtidos podem ser apreciados. Nestes espectros foi possível observar que o caminho de fragmentação para 21,21 eV era determinado pela separação do fragmento COOH, com a carga localizada no nitrogênio e carbono alfa.

No LNLS as medidas foram realizadas na linha de luz SGM, e foram obtidos espectros de absorção (produção total de íon) e tempo de vôo (PEPICO) nas bordas do N 1s e O 1s. Foram realizadas medidas em L-alanina, L-prolina e glicina, mas apenas as duas primeiras foram analisadas. As medidas com glicina apresentaram contaminação com nitrogênio e terão que ser refeitas. O artigo do anexo 5.9 tem os resultados obtidos, e uma comparação entre os espectros de absorção experimentais e calculados. Os cálculos foram efetuados por um grupo da Suécia com o qual temos colaboração. As tabelas I e II deste artigo apresentam os principais fragmentos produzidos após a fotoionização para a L-alanina e a L-prolina, respectivamente. Nas figuras 2 e 3 são apresentados os espectros de absorção da L-alanina, e nas figuras 4 e 5 espectros de massa para várias energias dos fótons para esta molécula. As figuras 6 e 7 mostram os espectros PEPICO para a L-prolina em várias energias, assim como uma rota de quebra das ligações desta molécula. Dos espectros de tempo de vôo pudemos observar pequenas variações no padrão de fragmentação em função da energia dos fótons. Foi observado também que na L-prolina a existência de um fragmento cílico altera o caminho de fragmentação (em comparação à L-alanina), e pode ser usado para identificar um aminoácido em particular e também em estudos de formação de

aminoacidos.

4 Conclusões e perspectivas futuras

Foram calculados forças de osciladores ponderadas e tempos de vida para os espectros de Si I, Si XI, Si XII e Si XIII. Para isto foi feita uma compilação dos níveis de energia e transições obtidos experimentalmente até o momento, e estes valores foram utilizados em um ajuste pelo método dos mínimos quadrados com os valores teóricos calculados. Os valores obtidos após este procedimento estão mais próximos aos obtidos experimentalmente, comprovando a aplicabilidade da técnica.

O espectrômetro de massa por tempo de vôo desenvolvido foi testado com sucesso para medidas de momento de recuo em átomos de césio resfriados a laser, e resultados pioneiros do parâmetro de assimetria β foram obtidos na faixa de energia entre 13 e 40 eV. Pudemos observar efeitos de correlação eletrônica em ressonâncias do tipo Fano para fotoionização de elétrons do orbital 6s, e efeitos relativísticos para processos de ionização simples de elétrons do mesmo orbital. Conseguimos ainda realizar medidas de distribuição eletrônica no limiar de ionização do nível 5p, onde a energia dos fotoelétrons ejetados são muito pequenas.

Para o futuro se planeja continuar os estudos com átomos resfriados por laser, e o passo inicial será a incorporação de um detector sensível à posição ao espectrômetro para que possamos medir o vetor de momento de recuo completo, e não apenas sua projeção no eixo do espectrômetro, como é feito atualmente. Para o uso deste detector serão necessárias modificações no espectrômetro TOF com a inserção de lentes eletrostáticas para separarem espacialmente os íons, dependendo de seu ângulo e energia de recuo iniciais. Atualmente os íons chegam no detector em um área muito restrita, com apenas 1mm de diâmetro, diminuindo a resolução possível de ser conseguida com o detector sensível à posição. Esperamos conseguir "abrir" as trajetórias dos íons com o uso das lentes e utilizarmos toda a área efetiva de um MCP com pelo menos 40 mm de diâmetro para a detecção.

Quanto aos estudos de fotoionização em moléculas concluimos que a espectroscopia de multicoincidência é uma técnica válida para o estudo de dissociação ultra-rápida, e demostramos isto através de medidas em O₂. A investigação deste processo em nitrogênio molecular não confirmou as suspeitas de dissociação ultra-rápida na região das ressonâncias duplas em 414 e 416 eV, já que os dados coletados até o momento foram inconclusivos quanto à ocorrência do processo, tanto na região das ressonâncias duplas quanto em torno do limiar de ionização do nível N 1s. Medidas futuras concentradas

nesta região do espectro e com um tempo maior de aquisição devem ser feitas para o fechamento deste caso.

As medidas com aminoácidos terão continuidade. Há uma grande quantidade de amostras para serem estudadas e também queremos refazer as medidas em L-alanina e L-prolina nas bordas do O 1s e N 1s. O objetivo principal deste projeto é estudar dicroismo circular nestas amostras, que apresentam quiralidade. Queremos analisar as diferenças nos espectros de absorção destas amostras usando radiação síncrotron circularmente polarizada para a esquerda e a direita. Serão analisadas tanto as amostras levógiras quanto as destróginas.

4.1 Minha participação nos trabalhos apresentados

Para finalizar gostaria de contar qual foi minha participação nos trabalhos aqui apresentados. A primeira parte, referente aos cálculos atômicos, foi feita inteiramente por mim, com o acompanhamento cuidadoso do orientador. Isto foi possível principalmente por ser um trabalho teórico, em que o pesquisador deve sentar na frente de seu computador e, pacientemente, analisar os resultados oferecidos pelos programas usados e optar pelo melhor caminho a seguir. Os trabalhos experimentais apresentados em seguida, tanto os com átomos frios de célio quanto os trabalhos com moléculas, foram realizados com a participação de um número maior de pessoas. O projeto de construção de um espectrômetro de massa para medidas com átomos frios teve seu início tão logo se deu a mudança de orientador, no meio do segundo ano de doutorado. Inicialmente fiz um estudo da viabilidade do projeto, e em seguida comecei a trabalhar no projeto da câmara de vácuo e espectrômetro. A câmara foi desenhada com a ajuda do Paulo de Tarso e posteriormente do Weslei, ambos funcionários do LNLS. Já o projeto do espectrômetro foi feito mais solitariamente, sob a supervisão do Arnaldo. Foram meses de simulações e mudanças nos parâmetros, até se chegar a uma configuração inicial. Esta configuração foi completamente alterada nos meses finais do doutorado, e chegamos ao espectrômetro com mais de 1 metro de comprimento, coisa impensável no início do projeto. Durante os experimentos contei com a ajuda de várias pessoas, e pudemos aproveitar inteiramente os 10 dias que nos foram concedidos na linha de luz TGM. No projeto com as moléculas N₂ e O₂ tive a maior responsabilidade, fazendo a análise dos resultados e escrevendo o artigo. Os co-autores participaram nas discussões que ocorreram tanto na preparação do experimento quanto na interpretação dos resultados,

além de terem participado ativamente durante os experimentos. Já para o projeto dos aminoácidos participei das discussões e durante a realização dos experimentos, mas não fui a principal pessoa responsável pela escrita dos artigos.

Referências

- [1] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules* (Academic Press, New York, 1978).
- [2] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Un. California Press, Berkeley, 1981).
- [3] J. M. Greenberg, Surface Science 500, 793 (2002).
- [4] J. Ullrich e H. Schmidt-Böcking, Phys. Lett. 125A, 193 (1987).
- [5] R. Moshammer, J. Ullrich, M. Unverzagt, W. Schmidt, P. Jardin, R. E. Olson, R. Mann, R. Dörner, V. Mergel, U. Buck e H. Schmidt-Böcking, Phys. Rev. Lett. 73, 3371 (1994).
- [6] R. Karazija, *Introduction to the Theory of X-ray and Electronic Spectra of Free Atoms* (Plenum Press, New York, 1996).
- [7] W. D. Phillips e H. Metcalf, Phys. Rev. Lett. 48, 596 (1982).
- [8] J. V. Prodan, A. Migdall, W. D. Phillips, I. So, H. Metcalf e J. Dalibard, Phys. Rev. Lett. 54, 992 (1985).
- [9] A. Migdall, J. V. Prodan, W. D. Phillips, T. Bergeman e H. Metcalf, Phys. Rev. Lett. 54, 2596 (1985).
- [10] S. Chu, L. Hollberg, J. E. Bjorkholm, A. Cable e A. Ashkin, Phys. Rev. Lett. 55, 48 (1985).
- [11] S. Chu, J. E. Bjorkholm, A. Ashkin e A. Cable, Phys. Rev. Lett. 57, 314 (1986).
- [12] E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu e D. E. Pritchard, Phys. Rev. Lett. 59, 2631 (1987).
- [13] A. Cable, M. Prentiss e N. P. Bigelow, Opt. Lett. 15, 507 (1990).
- [14] C. Monroe, W. Swann, H. Robinson e C. Wieman, Phys. Rev. Lett. 65, 1571 (1990).
- [15] T. Walker, G. Sesko e C. Wieman, Phys. Rev. Lett. 64, 408 (1990).

- [16] D. W. Sesko, T. G. Walker e C. Wieman, J. Opt. Soc. Am. B 8, 946 (1991).
- [17] W. E. Wiley e I. W. McLaren, Rev. Sci. Instr. 26, 1150 (1955).
- [18] O. Zinke e H. Brunswig, *Lehrbuch der Hochfrequenztechnik* (Springer-Verlag, Berlin, 1973).
- [19] J. L. Wiza, Nucl. Instrum. Meth. 162, 587 (1979).
- [20] D. D. Ivenko e I. Pommeranchuk, Phys. Rev. 65, 343 (1944).
- [21] J. Schwinger, Phys. Rev. 70, 798 (1946).
- [22] J. Schwinger, Phys. Rev. 75, 1912 (1949).
- [23] J. P. Blewet, Phys. Rev. 69, 87 (1946).
- [24] T. Miyahara, H. Kitamura, T. Katayama, M. Watanabe, S. Sato, E. Ishiguro, M. Endo, S. Yamaguchi, T. Yamakawa, S. Yamaguchi e T. Sasaki, Particle Accel. 7, 163 (1976).
- [25] Th. Prescher, M. Richter, E. Schmidt, B. Sonntag e H. E. Wetzel, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 19, 1645 (1986).
- [26] J.-J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters* (Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, 1993).
- [27] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [28] P. Morin e I. Nenner, Phys. Rev. Lett. 56, 1913 (1986).
- [29] O. Björneholm, S. Sundin, S. Svensson, R.R.T. Marinho, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov e H. Agren, Phys. Rev. Lett. 79, 3150 (1997).
- [30] H. Aksela, S. Aksela, M. Ala-Korpela, O.-P. Sairanen, M. Hotokka, G.M. Bancroft, K.H. Tan e J. Tulkki, Phys. Rev. A 41, 6000 (1990).
- [31] A. Naves de Brito, O. Björneholm, J. Neto, A. Machado, S. Svensson, A. Ausmees, S. Osborne, L. Saethre, H. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Kivimäki, E. Nommiste e S. Aksela, J. Mol. Structure (Theochem) 394, 135 (1997).

- [32] A. Naves de Brito e H. Agren, Phys. Rev. A 45, 7953 (1992).
- [33] I. Hjelte, M.N. Piancastelli, R.F. Fink, O. Björneholm, M. Bässler, R. Feifel, A. Giertz, H. Wang, K. Wiesner, A. Ausmees, C. Miron, S.L. Sorensen e S. Svensson, Chem. Phys. Lett. 334, 151 (2001).
- [34] P. Salek, V. Caravetta, F. K. Gel'mukhanov, H. Agren, B. Schimelpfenning, M.N. Piancastelli, S.L. Sorensen, R. Feifel, I. Hjelte, M. Bässler, S. Svensson, O. Björneholm e A. Naves de Brito, Chem. Phys. Lett. 343, 332 (2001).
- [35] S. J. Schaphorst, C.D. Caldwell, M.O. Krause e J. Jimenez-Mier, Chem. Phys. Lett. 213, 315 (1993).
- [36] C.D. Caldwell, S.J. Schaphorst, M.O. Krause e J. Jimenez-Mier, J. Elec. Spec. Rel. Phen. 67, 243 (1994).
- [37] L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bässler, R. Feifel, I. Hjelte, C. Miron, H. Wang, M.N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm e S.L. Sorensen, J. Chem. Phys. 115, 3614 (2001).
- [38] C. T. Chen, Y. Ma e F. Sette, Phys. Rev. A 40, 6737 (1989).
- [39] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw e N. Kosugi, Chem. Phys. Lett. 320, 217 (2000).
- [40] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus e A. M. Bradshaw, Phys. Rev. Lett. 76, 2250 (1996).
- [41] A. Naves de Brito, I. Hjelte, K. Wiesner, R. Feifel, M. Bässler, S. L. Sorensen, O. Björneholm, M. N. Piancastelli, L. Karlsson e S. Svensson, Phys. Rev. A 64, 4702 (2001).
- [42] P. Kuiper and B. I. Dunlap, J. Chem. Phys. 100, 4087 (1994).
- [43] A. P. Hitchcock, P. Lablanquie, P. Morin, E. Lizon, A. Lugrin, M. Simon, P. Thiry e I. Nenner, Phys. Rev. A 37, 2448 (1988).
- [44] M. Neeb, J. -E. Rubensson, M. Biermann, e W. Eberhardt, Phys. Rev. Lett. 71, 3091 (1993).

- [45] M. N. Piancastelli, A. Kivimäki, V. Carravetta, I. Cacelli, R. Cimiraglia, C. Angeli, H. Wang, M. Coreno, M. D. Simone, G. Turri e K. C. Prince, Phys. Rev. Lett. 88, 3002 (2002).
- [46] I. Hjelte, *Temporal Studies of Molecular Processes using Resonant Spectroscopy*, Tese de doutorado apresentada à Universidade de Uppsala, Uppsala, Suécia, 2002.
- [47] O. Björneholm, M. Bässler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M. N. Piancastelli, S. Svensson, S. L. Sorensen, F. Gel'mukhanov e H. Agren, Phys. Rev. Lett. 84, 2826 (2000).

5 Anexos

5.1 Anexo 1 : artigo Si I



PERGAMON

Journal of Quantitative Spectroscopy &
Radiative Transfer 75 (2002) 357–387

Journal of
Quantitative
Spectroscopy &
Radiative
Transfer

www.elsevier.com/locate/jqsrt

Note

Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si I spectrum

L.H. Coutinho^{a,*}, A.G. Trigueiros^b

^a*Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

^b*Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, 20550-013 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

Received 1 October 2001

Abstract

The weighted oscillator strengths (gf) and the lifetimes for Si I presented in this work were carried out in a multiconfiguration Hartree–Fock relativistic approach. In this calculation, the electrostatic parameters were optimized by a least-squares procedure, in order to improve the adjustment to experimental energy levels. This method produces gf -values that are in better agreement with intensity observations and lifetime values that are closer to the experimental ones. In this work we present all the experimentally known electric dipole Si I spectral lines. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The ground-state configuration of neutral silicon, Si I, is $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ with the term 3P . Its ionization potential is $65\ 747.55\ \text{cm}^{-1}$ (8.152 eV). The arc spectrum of Si I was analyzed by Radziemski and Andrew [1], who investigated from 1976 to 12270 Å by using plane and concave grating spectrographs and Fabry–Perot interferometers. They observed 179 new lines and classified 174. Kaufman et al. [2] measured 112 new lines in the region 1548–2000 Å. Radziemski et al. [3] recalculated vacuum ultraviolet Si I wavelengths using all the available low-pressure-source data at the time. A few years later, Brown et al. [4] presented the absorption spectrum in the region 1500–1900 Å. Kelly [5] summarized all the wavelengths published for Si I and Martin and Zalubas [6] published energy levels data for the atom and all the positive ions of silicon.

* Corresponding author. Fax: +55-19-3287-4632.

E-mail address: lucia@ifi.unicamp.br (L.H. Coutinho).

¹ Present address: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Box 6192, 13084-971 Campinas, SP, Brazil.

The purpose of this work is to present a review of all the experimentally known electric dipole transitions of Si I, their oscillator strengths calculated from fitted values of the energy parameters and the lifetimes, calculated by the same method, for all known experimental energy levels. Both parameters are important in the study of laboratory and solar spectra, as silicon is an important element in astrophysics Table 1.

A theoretical introduction for the calculated parameters can be found in Coutinho and Trigueiros [7].

2. Discussion

The theoretical predictions for the energy levels of the configurations were obtained by diagonalizing the energy matrices with appropriate Hartree–Fock relativistic (HFR) values for the energy parameters. For this purpose, the computer code developed by Cowan [8] was used.

The program allowed us to calculate energy levels, wavelengths, lifetimes, oscillator strengths and transition probabilities Table 2. For the even-parity configurations of Si I we have the following picture: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, $3s^2 3p4p$, $3s^2 3p5p$, $3s3p^2 4s$ and $3s3p^2 3d$. For the odd-parity case we study the configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s3p^3$, and the series $3s^2 3pns$ ($4 < n < 22$), and $3s^2 3pnd$ ($3 < n < 24$).

The interpretation of the configuration level structures was made by a least-squares fit of the observed levels. The energy level values were determined from the observed wavelengths by an interactive optimization procedure using the program ELCALC, Radziemski and Kaufman [9], in which the individual wavelengths are weighted according to their uncertainties. The energy levels adjusted by this method were used to optimize the electrostatic parameters by a least-squares procedure, and finally these optimized parameters were used again to calculate the gf - and lifetime values. This method produces gf -values that are in better agreement with line intensity observations and lifetime values that are closer to the experimental ones.

The program failed to calculate the weighted oscillator strengths for the transitions that involved the terms of the Rydberg series $3s^2 3pnd$ with $n \geq 22$. The lifetimes for these levels were not calculated.

Our results for gf -values are in good agreement with the measurements of Becker et al. [10]. For the transition $3s^2 3p^2 {}^3P_0 - 3p3d {}^1P_1$ our result is 1.50×10^{-3} and Becker et al.'s is 1.58×10^{-3} . For the transitions $3s^2 3p^2 {}^3P_{1,2} - 3p4s {}^3P_2$ the results we obtained are 2.68×10^{-1} and 8.03×10^{-1} , while Becker's results are 2.95×10^{-1} and 7.76×10^{-1} . Our calculations also agree with the measures made by Smith et al. [11], for the transitions $3s^2 3p^2 {}^3P_{1,2} - 3p5d {}^3D_{2,3}$. Our results are 1.73×10^{-1} and 3.16×10^{-1} and Smith et al.'s are 1.73×10^{-1} and 3.55×10^{-1} . Comparing the transitions $3s^2 3p^2 {}^3P_0 - 3p4d {}^3P_1$ and $3s^2 3p^2 {}^3P_1 - 3p6s {}^3P_2$, we have 2.13×10^{-2} and 1.39×10^{-2} , and Smith et al. [11] present the results 2.18×10^{-2} and 1.41×10^{-2} .

We have presented oscillator strengths and lifetimes for most of the known electric dipole transitions in Si I. The present work is a part of an ongoing program, whose goal is to obtain weighted oscillator strengths, gf , and lifetimes for the elements of astrophysical importance. The works for Si III, Si IV, Si V, Si VI, Si VII, Si VIII, Si IX, Si X and Si XI have been concluded, Callegari and Trigueiros [12], Siems et al. [13], Trigueiros and Jupén [14], Coutinho and Trigueiros [15], Coutinho and Trigueiros [16], Orłoski and Trigueiros [17], Orłoski et al. [18], Cavalcanti et al. [19] and Coutinho and Trigueiros [7]. In this particular work on Si I, the results are a part of Coutinho's Ph.D. thesis that is in progress.

Table 1
Weighted oscillator strengths and spectral lines for the Si I spectrum

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
5.63 × 10 ⁻¹	10	1255.276	1255.273	0.000	79663.950	3s ² 3p ²	³ S3p ³	³ P _– ³ S ⁰	0–1	[1,5]
1.69 × 10 ⁰	40	1256.490	1256.489	77.106	79663.950	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P _– ³ S ⁰	1–1	[1,5]
2.83 × 10 ⁰	50	1258.795	1258.799	223.142	79663.950	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P _– ³ S ⁰	2–1	[1,5]
—	1	1517.130	1517.130	77.106	65991.036	3s ² 3p ²	3p(² P)50d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.169	1517.169	77.106	65989.341	3s ² 3p ²	3p(² P)49d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.214	1517.214	77.106	65987.388	3s ² 3p ²	3p(² P)48d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.264	1517.264	77.106	65985.246	3s ² 3p ²	3p(² P)47d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.306	1517.306	77.106	65983.388	3s ² 3p ²	3p(² P)46d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.369	1517.369	77.106	65980.653	3s ² 3p ²	3p(² P)45d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.426	1517.426	77.106	65978.177	3s ² 3p ²	3p(² P)44d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.490	1517.490	77.106	65975.403	3s ² 3p ²	3p(² P)43d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.554	1517.554	77.106	65972.622	3s ² 3p ²	3p(² P)42d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.624	1517.624	77.106	65969.583	3s ² 3p ²	3p(² P)41d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.703	1517.703	77.106	65966.153	3s ² 3p ²	3p(² P)40d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	1	1517.782	1517.782	77.106	65962.724	3s ² 3p ²	3p(² P)39d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1517.867	1517.867	77.106	65959.036	3s ² 3p ²	3p(² P)38d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1517.963	1517.963	77.106	65954.864	3s ² 3p ²	3p(² P)37d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1518.069	1518.069	77.106	65950.263	3s ² 3p ²	3p(² P)36d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1518.187	1518.187	77.106	65945.146	3s ² 3p ²	3p(² P)35d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1518.307	1518.307	77.106	65939.942	3s ² 3p ²	3p(² P)34d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1518.434	1518.434	77.106	65934.435	3s ² 3p ²	3p(² P)33d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1518.594	1518.594	77.106	65927.489	3s ² 3p ²	3p(² P)32d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1518.720	1518.725	0.000	65844.690	3s ² 3p ²	3p(² P)24d	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
—	5	1518.763	1518.763	77.106	65920.169	3s ² 3p ²	3p(² P)31d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1518.926	1518.926	77.106	65913.099	3s ² 3p ²	3p(² P)30d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1519.125	1519.125	77.106	65904.474	3s ² 3p ²	3p(² P)29d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1519.364	1519.364	77.106	65894.122	3s ² 3p ²	3p(² P)28d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	10	1519.584	1519.852	77.106	65884.672	3s ² 3p ²	3p(² P)27d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	10	1519.857	1519.856	77.106	65872.832	3s ² 3p ²	3p(² P)26d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1520.157	1520.159	77.106	65859.706	3s ² 3p ²	3p(² P)25d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1520.291	1520.291	223.142	66000.025	3s ² 3p ²	3p(² P)56d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.324	1520.324	223.142	65998.595	3s ² 3p ²	3p(² P)55d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.353	1520.353	223.142	65997.337	3s ² 3p ²	3p(² P)54d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
—	5	1520.389	1520.389	223.142	65995.783	3s ² 3p ²	3p(^2P)53d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.423	1520.423	223.142	65994.314	3s ² 3p ²	3p(^2P)52d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.463	1520.463	223.142	65992.580	3s ² 3p ²	3p(^2P)51d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1520.503	1520.503	223.142	65990.853	3s ² 3p ²	3p(^2P)50d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.540	1520.540	223.142	65989.251	3s ² 3p ²	3p(^2P)49d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.586	1520.586	223.142	65987.259	3s ² 3p ²	3p(^2P)48d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.637	1520.637	223.142	65985.056	3s ² 3p ²	3p(^2P)47d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.685	1520.685	223.142	65982.978	3s ² 3p ²	3p(^2P)46d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.732	1520.732	223.142	65980.947	3s ² 3p ²	3p(^2P)45d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.796	1520.796	223.142	65978.181	3s ² 3p ²	3p(^2P)44d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.859	1520.859	223.142	65975.455	3s ² 3p ²	3p(^2P)43d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1520.892	1520.893	77.106	65827.964	3s ² 3p ²	3p(^2P)23d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1520.926	1520.926	223.142	65972.556	3s ² 3p ²	3p(^2P)42d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1520.996	1520.995	223.142	65969.647	3s ² 3p ²	3p(^2P)41d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1521.073	1521.074	223.142	65966.521	3s ² 3p ²	3p(^2P)40d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1521.156	1521.154	223.142	65962.588	3s ² 3p ²	3p(^2P)39d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1521.246	1521.242	223.142	65958.895	3s ² 3p ²	3p(^2P)38d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	15	1521.338	1521.338	223.142	65954.742	3s ² 3p ²	3p(^2P)37d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
5.00 × 10 ^{–4}	5	1521.415	1521.421	0.000	65728.037	3s ² 3p ²	3p(^2P)19d	³ P _– ³ D ⁰	0–1	[4,5]
—	5	1521.445	1521.444	223.142	65950.165	3s ² 3p ²	3p(^2P)36d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1521.559	1521.560	223.142	65945.164	3s ² 3p ²	3p(^2P)35d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1521.686	1521.686	223.142	65939.720	3s ² 3p ²	3p(^2P)34d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	10	1521.820	1521.820	223.142	65933.939	3s ² 3p ²	3p(^2P)33d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
7.00 × 10 ^{–4}	10	1521.840	1521.843	77.106	65786.901	3s ² 3p ²	3p(^2P)21d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	5	1521.970	1521.973	223.142	65927.311	3s ² 3p ²	3p(^2P)32d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
7.03 × 10 ^{–6}	1	1522.036	1522.029	0.000	65701.756	3s ² 3p ²	3p(^2P)20s	³ P _– ¹ P ⁰	0–1	[4,5]
8.28 × 10 ^{–6}	1	1522.111	1522.118	0.000	65697.940	3s ² 3p ²	3p(^2P)18d	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
—	10	1522.131	1522.133	223.142	65920.412	3s ² 3p ²	3p(^2P)31d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
2.00 × 10 ^{–4}	5	1522.231	1522.227	0.000	65693.246	3s ² 3p ²	3p(^2P)18d	³ P _– ³ D ⁰	0–1	[4,5]
—	10	1522.315	1522.315	223.142	65912.586	3s ² 3p ²	3p(^2P)30d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
7.00 × 10 ^{–4}	10	1522.433	1522.436	77.106	65761.299	3s ² 3p ²	3p(^2P)20d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
—	15	1522.510	1522.511	223.142	65904.104	3s ² 3p ²	3p(^2P)29d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	15	1522.734	1522.734	223.142	65894.494	3s ² 3p ²	3p(^2P)28d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
—	5	1522.960	1522.962	223.142	65884.672	3s ² 3p ²	3p(^2P)27d	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
—	15	1522.983	1522.983	223.142	65883.776	3s ² 3p ²	3p(^2P)27d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]

gf-value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
1.40×10^{-3}	5	1523.109	1523.110	77.106	65732.253	3s ² 3p ²	3p(^2P)19d	³ P ₋ 3P ⁰	1–1
1.10×10^{-3}	5	1523.200	1523.199	0.000	65651.307	3s ² 3p ²	3p(^2P)17d	³ P ₋ 3D ⁰	0–1
—	1	1523.235	1523.237	223.142	65872.832	3s ² 3p ²	3p(^2P)26d	³ P ₋ 3P ⁰	2–1
—	10	1523.259	1523.259	223.142	65871.840	3s ² 3p ²	3p(^2P)26d	³ P ₋ 3D ⁰	2–3
—	5	1523.543	1523.541	223.142	65859.706	3s ² 3p ²	3p(^2P)25d	³ P ₋ 3P ⁰	2–1
—	10	1523.568	1523.570	223.142	65858.469	3s ² 3p ²	3p(^2P)25d	³ P ₋ 3D ⁰	2–3
9.51×10^{-7}	5	1523.806	1523.818	77.106	65701.756	3s ² 3p ²	3p(^2P)20s	³ P ₋ 1P ⁰	1–1
—	1	1523.895	1523.890	223.142	65844.690	3s ² 3p ²	3p(^2P)24d	³ P ₋ 3P ⁰	2–1
1.00×10^{-3}	15	1523.915	1523.915	77.106	65697.560	3s ² 3p ²	3p(^2P)18d	³ P ₋ 3P ⁰	1–0
2.90×10^{-3}	1	1523.966	1523.963	77.106	65695.498	3s ² 3p ²	3p(^2P)18d	³ P ₋ 3P ⁰	1–2
3.45×10^{-5}	5	1524.011	1524.015	77.106	65693.246	3s ² 3p ²	3p(^2P)18d	³ P ₋ 3D ⁰	1–1
1.00×10^{-4}	5	1524.067	1524.066	0.000	65613.953	3s ² 3p ²	3p(^2P)18s	³ P ₋ 1P ⁰	0–1
1.39×10^{-5}	10	1524.192	1524.193	0.000	65608.481	3s ² 3p ²	3p(^2P)16d	³ P ₋ 3P ⁰	0–1
—	5	1524.279	1524.278	223.142	65827.964	3s ² 3p ²	3p(^2P)23d	³ P ₋ 3P ⁰	2–1
—	5	1524.292	1524.292	223.142	65827.369	3s ² 3p ²	3p(^2P)23d	³ P ₋ 3P ⁰	2–2
—	10	1524.316	1524.316	223.142	65826.337	3s ² 3p ²	3p(^2P)23d	³ P ₋ 3D ⁰	2–3
3.80×10^{-3}	10	1524.345	1524.346	0.000	65601.899	3s ² 3p ²	3p(^2P)16d	³ P ₋ 3D ⁰	0–1
1.66×10^{-5}	1	1524.478	1524.482	77.106	65673.151	3s ² 3p ²	3p(^2P)18d	³ P ₋ 3F ⁰	1–2
—	5	1524.723	1524.723	223.142	65808.822	3s ² 3p ²	3p(^2P)22d	³ P ₋ 3P ⁰	2–1
—	10	1524.742	1524.742	223.142	65809.009	3s ² 3p ²	3p(^2P)22d	³ P ₋ 3P ⁰	2–2
—	5	1524.767	1524.767	223.142	65806.922	3s ² 3p ²	3p(^2P)22d	³ P ₋ 3D ⁰	2–3
9.00×10^{-4}	5	1524.852	1524.852	77.106	65657.239	3s ² 3p ²	3p(^2P)17d	³ P ₋ 3P ⁰	1–0
1.90×10^{-3}	5	1524.873	1524.873	77.106	65656.320	3s ² 3p ²	3p(^2P)17d	³ P ₋ 3P ⁰	1–1
2.00×10^{-4}	1	1524.989	1524.990	223.142	65652.414	3s ² 3p ²	3p(^2P)17d	³ P ₋ 3D ⁰	2–3
4.00×10^{-4}	10	1525.236	1525.233	223.142	65786.901	3s ² 3p ²	3p(^2P)21d	³ P ₋ 3P ⁰	2–1
1.00×10^{-4}	5	1525.254	1525.254	223.142	65785.994	3s ² 3p ²	3p(^2P)21d	³ P ₋ 3P ⁰	2–2
1.90×10^{-3}	10	1525.285	1525.286	223.142	65784.632	3s ² 3p ²	3p(^2P)21d	³ P ₋ 3D ⁰	2–3
1.00×10^{-4}	5	1525.381	1525.382	0.000	65557.370	3s ² 3p ²	3p(^2P)17s	³ P ₋ 1P ⁰	0–1
1.84×10^{-5}	1	1525.579	1525.577	0.000	65548.951	3s ² 3p ²	3p(^2P)15d	³ P ₋ 3P ⁰	0–1
9.00×10^{-4}	5	1525.758	1525.758	0.000	65541.192	3s ² 3p ²	3p(^2P)15d	³ P ₋ 3D ⁰	0–1
4.00×10^{-4}	5	1525.832	1525.829	223.142	65761.299	3s ² 3p ²	3p(^2P)20d	³ P ₋ 3P ⁰	2–1
1.00×10^{-4}	5	1525.851	1525.851	223.142	65760.345	3s ² 3p ²	3p(^2P)20d	³ P ₋ 3P ⁰	2–2
2.40×10^{-3}	15	1525.886	1525.886	223.142	65758.854	3s ² 3p ²	3p(^2P)20d	³ P ₋ 3D ⁰	2–3

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
9.00 × 10 ⁻⁴	15	1525.983	1525.983	77.106	65608.634	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ P ⁰	1–0 [4,5]
4.60 × 10 ⁻³	5	1526.054	1526.055	77.106	65605.558	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ P ⁰	1–2 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	10	1526.141	1526.140	77.106	65601.899	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ D ⁰	1–1 [4,5]
9.00 × 10 ⁻⁴	10	1526.506	1526.505	223.142	65732.253	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	³ P _– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	1	1526.549	1526.549	223.142	65730.376	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
4.00 × 10 ⁻³	15	1526.585	1526.585	223.142	65728.830	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	³ P _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
3.09 × 10 ⁻⁶	1	1526.609	1526.603	223.142	65728.037	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	³ P _– ³ D ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1527.027	1527.029	0.000	65486.659	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _– ¹ P ⁰	0–1 [4,5]
—	10	1527.185	1527.187	77.106	65556.983	3s ² 3p ²	3p(² P)24d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1527.223	1527.223	0.000	65478.335	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ³ P ⁰	0–1 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1527.252	1527.248	77.106	65554.377	3s ² 3p ²	3p(² P)17s	³ P _– ³ P ⁰	1–2 [4,5]
1.20 × 10 ⁻³	10	1527.301	1527.305	223.142	65697.940	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻³	10	1527.343	1527.343	77.106	65550.282	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ³ P ⁰	1–0 [4,5]
1.00 × 10 ⁻³	10	1527.367	1527.362	223.142	65697.940	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
4.80 × 10 ⁻³	20	1527.399	1527.400	223.142	65693.884	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
5.00 × 10 ⁻³	5	1527.460	1527.460	77.106	65545.267	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ³ P ⁰	1–2 [4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	5	1527.555	1527.555	77.106	65541.192	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ³ D ⁰	1–1 [4,5]
—	15	1527.588	1527.587	77.106	65539.814	3s ² 3p ²	3p(² P)23d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	1	1527.941	1527.940	0.000	65447.601	3s ² 3p ²	3p(² P)21s	³ P _– ³ P ⁰	0–1 [4,5]
—	15	1527.989	1527.991	77.106	65522.520	3s ² 3p ²	3p(² P)22d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1528.072	1528.072	0.000	65441.941	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	³ P _– ¹ P ⁰	0–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1528.144	1528.144	223.142	65662.005	3s ² 3p ²	3p(² P)19s	³ P _– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	5	1528.185	1528.185	223.142	65660.244	3s ² 3p ²	3p(² P)19s	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
1.20 × 10 ⁻³	10	1528.277	1528.277	223.142	65656.320	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	10	1528.328	1528.328	223.142	65654.123	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
6.00 × 10 ⁻³	15	1528.372	1528.368	223.142	65652.414	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
1.00 × 10 ⁻³	10	1528.485	1528.485	223.142	65647.436	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	15	1528.596	1528.597	77.106	65496.573	3s ² 3p ²	3p(² P)21d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	1	1528.726	1528.725	0.000	65414.004	3s ² 3p ²	3p(² P)20s	³ P _– ³ P ⁰	0–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	15	1528.871	1528.871	0.000	65407.730	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _– ¹ P ⁰	0–1 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	5	1528.890	1528.895	77.106	65483.830	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _– ³ P ⁰	1–2 [4,5]
1.50 × 10 ⁻³	15	1529.004	1529.004	77.106	65479.157	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ³ P ⁰	1–0 [4,5]
2.80 × 10 ⁻³	15	1529.022	1529.023	77.106	65478.335	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ³ P ⁰	1–1 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	15	1529.061	1529.062	0.000	65399.588	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _– ¹ P ⁰	0–1 [4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	15	1529.202	1529.202	77.106	65470.689	3s ² 3p ²	3p(² P)20d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
6.00×10^{-4}	5	1529.268	1529.266	77.106	65467.959	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ³ D ⁰	1–1 [4,5]
6.00×10^{-4}	10	1529.307	1529.307	223.142	65612.236	3s ² 3p ²	3p(² P)18s	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
1.20×10^{-3}	15	1529.396	1529.395	223.142	65608.481	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
7.00×10^{-3}	15	1529.464	1529.463	223.142	65605.558	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
7.70×10^{-3}	20	1529.532	1529.532	223.142	65602.619	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
6.70×10^{-3}	10	1529.561	1529.564	0.000	65378.122	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ³ D ⁰	0–1 [4,5]
1.00×10^{-4}	10	1529.686	1529.686	0.000	65372.747	3s ² 3p ²	3p(² P)19s	³ P _– ³ P ⁰	0–1 [4,5]
4.69×10^{-5}	1	1529.746	1529.746	77.106	65447.439	3s ² 3p ²	3p(² P)21s	³ P _– ³ P ⁰	1–0 [4,5]
6.00×10^{-4}	15	1529.778	1529.779	77.106	65446.032	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]
8.90×10^{-3}	5	1529.826	1529.826	223.142	65590.041	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
2.00×10^{-4}	15	1529.870	1529.870	0.000	65365.047	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _– ¹ P ⁰	0–1 [4,5]
1.00×10^{-4}	1	1530.311	1529.201	77.106	65470.716	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ³ P ⁰	1–2 [4,5]
—	10	1530.325	1530.323	223.142	65568.842	3s ² 3p ²	3p(² P)25d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00×10^{-4}	1	1530.544	1530.544	77.106	65413.356	3s ² 3p ²	3p(² P)20s	³ P _– ³ P ⁰	1–0 [4,5]
—	10	1530.602	1530.600	223.142	65556.983	3s ² 3p ²	3p(² P)24d	³ P _– ³ D ⁰	2–2 [4,5]
—	5	1530.638	1530.647	223.142	65555.011	3s ² 3p ²	3p(² P)24d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
7.00×10^{-4}	10	1530.657	1530.661	223.142	65554.377	3s ² 3p ²	3p(² P)17s	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
5.86×10^{-6}	4	1530.676	1530.676	77.106	65407.730	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _– ¹ P ⁰	1–1 [5]
7.00×10^{-4}	15	1530.690	1530.686	77.106	65407.291	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]
1.40×10^{-3}	15	1530.787	1530.788	223.142	65548.951	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00×10^{-4}	15	1530.867	1530.866	77.106	65399.588	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _– ¹ P ⁰	1–1 [5]
2.00×10^{-4}	20	1530.875	1530.875	223.142	65545.267	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
9.90×10^{-3}	20	1530.929	1530.928	223.142	65543.003	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	20	1531.002	1531.003	223.142	65539.814	3s ² 3p ²	3p(² P)23d	³ P _– ³ D ⁰	2–2 [4,5]
1.80×10^{-3}	15	1531.070	1531.070	77.106	65390.907	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ³ P ⁰	1–0 [4,5]
4.00×10^{-3}	15	1531.116	1531.116	77.106	65388.950	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ³ P ⁰	1–1 [4,5]
1.10×10^{-3}	10	1531.276	1531.276	223.142	65528.172	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
6.00×10^{-4}	10	1531.373	1531.370	77.106	65378.122	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ³ D ⁰	1–1 [4,5]
—	1	1531.410	1531.408	223.142	65522.520	3s ² 3p ²	3p(² P)22d	³ P _– ³ D ⁰	2–2 [4,5]
1.00×10^{-4}	5	1531.491	1531.491	77.106	65372.954	3s ² 3p ²	3p(² P)19s	³ P _– ³ P ⁰	1–0 [4,5]
7.00×10^{-4}	25	1531.602	1531.602	77.106	65368.216	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _– ³ D ⁰	1–2 [4,5]
1.94×10^{-5}	5	1531.676	1531.676	77.106	65365.047	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _– ¹ P ⁰	1–1 [4,5]
1.00×10^{-4}	10	1531.904	1531.905	0.000	65278.213	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ P ⁰	0–1 [4,5]
1.60×10^{-3}	5	1532.018	1532.017	223.142	65496.573	3s ² 3p ²	3p(² P)21d	³ P _– ³ D ⁰	2–2 [4,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^f	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
8.00 × 10 ⁻⁴	10	1532.077	1532.077	223.142	65494.027	3s ² 3p ²	3p(² P)21d	³ P _{–1} F ⁰	2–3	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	1	1532.252	1532.250	223.142	65486.659	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _{–1} P ⁰	2–1	[4,5]
5.90 × 10 ⁻³	10	1532.295	1532.295	0.000	65261.586	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _{–3} D ⁰	0–1	[4,5]
9.00 × 10 ⁻⁴	5	1532.316	1532.316	223.142	65483.830	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _{–3} P ⁰	2–2	[4,5]
2.00 × 10 ⁻³	15	1532.446	1532.445	223.142	65479.157	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _{–3} P ⁰	2–1	[4,5]
8.00 × 10 ⁻⁴	20	1532.490	1523.490	77.106	65330.372	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _{–3} F ⁰	1–2	[4,5]
1.34 × 10 ⁻²	10	1532.603	1532.604	223.142	65471.555	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _{–3} D ⁰	2–3	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	15	1532.624	1532.624	223.142	65470.716	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _{–3} P ⁰	2–2	[4,5]
7.00 × 10 ⁻⁴	30	1532.646	1532.647	223.142	65469.753	3s ² 3p ²	3p(² P)20d	³ P _{–1} F ⁰	2–3	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1532.815	1532.816	77.106	65316.487	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _{–1} P ⁰	1–1	[4,5]
8.00 × 10 ⁻⁴	15	1532.929	1532.927	77.106	65311.785	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _{–3} D ⁰	1–2	[4,5]
1.47 × 10 ⁻³	10	1533.036	1533.035	223.142	65453.221	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _{–3} F ⁰	2–3	[4,5]
4.28 × 10 ⁻⁵	1	1533.166	1533.167	223.142	65447.601	3s ² 3p ²	3p(² P)21s	³ P _{–3} P ⁰	2–1	[4,5]
3.20 × 10 ⁻³	5	1533.205	1533.204	223.142	65446.032	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	³ P _{–3} D ⁰	2–2	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	80	1533.410	1533.410	77.106	65291.236	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	³ P _{–1} P ⁰	1–1	[5]
5.00 × 10 ⁻⁴	10	1533.508	1533.510	77.106	65287.003	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	³ P _{–3} P ⁰	1–2	[4,5]
2.30 × 10 ⁻³	15	1533.672	1533.672	77.106	65280.095	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _{–3} P ⁰	1–0	[4,5]
4.50 × 10 ⁻³	15	1533.717	1533.716	77.106	65278.213	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _{–3} P ⁰	1–1	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1533.791	1533.790	0.000	65197.985	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _{–3} P ⁰	0–1	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1533.937	1533.935	77.106	65268.916	3s ² 3p ²	3p(² P)17s	³ P _{–3} P ⁰	1–1	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1533.972	1533.972	77.106	65267.341	3s ² 3p ²	3p(² P)17s	³ P _{–3} P ⁰	1–0	[4,5]
8.00 × 10 ⁻⁴	20	1534.112	1534.108	77.106	65261.586	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _{–3} D ⁰	1–1	[4,5]
9.00 × 10 ⁻⁴	20	1534.184	1534.112	77.106	65258.336	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _{–3} D ⁰	1–2	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1534.236	1534.234	223.142	65402.228	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _{–1} F ⁰	2–3	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1534.255	1534.273	77.106	65254.550	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _{–1} P ⁰	1–1	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1534.299	1534.297	223.142	65399.588	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _{–1} P ⁰	2–1	[4,5]
1.10 × 10 ⁻³	10	1534.364	1534.364	223.142	65396.724	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _{–3} P ⁰	2–2	[4,5]
1.04 × 10 ⁻⁵	15	1534.431	1534.431	223.142	65393.883	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	³ P _{–1} D ⁰	2–2	[4,5]
2.30 × 10 ⁻³	15	1534.547	1534.547	223.142	65388.950	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _{–3} P ⁰	2–1	[4,5]
1.20 × 10 ⁻³	25	1534.707	1534.707	223.142	65382.158	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _{–3} P ⁰	2–2	[4,5]
8.20 × 10 ⁻³	25	1534.778	1534.777	223.142	65379.193	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _{–3} D ⁰	2–3	[4,5]
1.90 × 10 ⁻³	1	1534.818	1534.821	77.106	65231.301	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _{–1} D ⁰	1–2	[4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	10	1534.883	1534.880	0.000	65151.651	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _{–1} P ⁰	0–1	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	20	1534.932	1534.929	223.142	65372.747	3s ² 3p ²	3p(² P)19s	³ P _{–3} P ⁰	2–1	[5]
1.00 × 10 ⁻⁴	20	1534.996	1534.995	223.142	65369.920	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	³ P _{–1} F ⁰	2–3	[4,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
1.01×10^{-5}	10	1535.266	1535.266	0.000	65135.281	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
1.44×10^{-2}	15	1535.472	1535.472	223.142	65349.693	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ³ F ⁰	2–3	[4,5]
1.00×10^{-4}	1	1535.604	1535.606	77.106	65197.985	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
2.00×10^{-4}	5	1535.634	1535.634	77.106	65196.790	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _– ³ P ⁰	1–0	[4,5]
9.20×10^{-3}	15	1535.705	1535.712	0.000	65116.374	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ D ⁰	0–1	[4,5]
2.00×10^{-4}	15	1535.896	1535.895	0.000	65108.618	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
2.44×10^{-6}	10	1535.931	1535.938	77.106	65183.885	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ¹ P ⁰	1–1	[4,5]
1.00×10^{-4}	5	1536.035	1536.033	223.142	65325.893	3s ² 3p ²	3p(² P)18s	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
9.00×10^{-4}	20	1536.085	1536.085	77.106	65177.693	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ³ D ⁰	1–2	[4,5]
1.97×10^{-5}	1	1536.257	1536.255	223.142	65316.487	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ¹ P ⁰	2–1	[4,5]
2.60×10^{-3}	15	1536.285	1536.291	0.000	65091.827	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ¹ P ⁰	0–1	[4,5]
4.90×10^{-3}	10	1536.366	1536.366	223.142	65311.785	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ³ D ⁰	2–2	[4,5]
5.00×10^{-4}	15	1536.473	1536.472	223.142	65307.309	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3	[4,5]
3.40×10^{-3}	1	1536.672	1536.673	77.106	65152.750	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ¹ D ⁰	1–2	[4,5]
2.00×10^{-4}	1	1536.699	1536.699	77.106	65151.651	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _– ¹ P ⁰	1–1	[4,5]
1.29×10^{-5}	10	1536.763	1536.763	223.142	65295.002	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	³ P _– ¹ D ⁰	2–2	[4,5]
6.00×10^{-4}	10	1536.830	1536.829	77.106	65146.132	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _– ³ P ⁰	1–2	[4,5]
2.00×10^{-4}	5	1536.852	1536.852	223.142	65291.236	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	³ P _– ¹ P ⁰	2–1	[4,5]
1.50×10^{-3}	10	1536.953	1536.951	223.142	65287.003	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	³ P _– ³ P ⁰	2–2	[4,5]
3.00×10^{-3}	15	1537.016	1537.016	77.106	65138.239	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ P ⁰	1–0	[4,5]
6.50×10^{-3}	15	1537.086	1537.086	77.106	65135.281	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
3.10×10^{-3}	15	1537.159	1537.159	223.142	65278.213	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
8.00×10^{-4}	25	1537.297	1537.289	223.142	65272.702	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ P ⁰	2–2	[4,5]
1.25×10^{-2}	10	1537.322	1537.328	77.106	65125.034	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ P ⁰	1–2	[4,5]
2.00×10^{-4}	10	1537.382	1537.379	223.142	65268.916	3s ² 3p ²	3p(² P)17s	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
1.92×10^{-2}	20	1537.474	1537.474	223.142	65264.890	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
1.70×10^{-3}	15	1537.524	1537.533	77.106	65116.374	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ D ⁰	1–1	[4,5]
1.10×10^{-3}	25	1537.618	1537.617	223.142	65258.824	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3	[4,5]
3.00×10^{-4}	5	1537.696	1537.696	77.106	65109.466	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _– ³ P ⁰	1–0	[4,5]
2.00×10^{-4}	5	1537.714	1537.716	77.106	65108.618	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
1.80×10^{-3}	25	1537.935	1537.935	77.106	65099.356	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ³ D ⁰	1–2	[4,5]
5.00×10^{-4}	15	1538.109	1538.113	77.106	65091.827	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ¹ P ⁰	1–1	[4,5]
1.86×10^{-5}	5	1538.271	1538.268	223.142	65231.301	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	³ P _– ¹ D ⁰	2–2	[4,5]
9.60×10^{-3}	10	1538.380	1538.380	223.142	65226.571	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ F ⁰	2–3	[4,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^f	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1538.410	1538.410	0.000	65002.160	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
5.80 × 10 ⁻³	20	1538.876	1538.888	0.000	64981.988	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ¹ P ⁰	0–1	[4,5]
1.10 × 10 ⁻³	10	1538.922	1538.922	223.142	65203.709	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ F ⁰	2–2	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1539.057	1539.057	223.142	65197.985	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	20	1539.236	1539.235	0.000	64967.331	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _– ¹ P ⁰	0–1	[4,5]
1.10 × 10 ⁻⁴	5	1539.384	1539.391	223.142	65183.885	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ¹ P ⁰	2–1	[4,5]
8.20 × 10 ⁻³	15	1539.537	1539.538	223.142	65177.693	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ³ D ⁰	2–2	[4,5]
1.14 × 10 ⁻⁵	25	1539.705	1539.705	223.142	65170.643	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3	[4,5]
4.72 × 10 ⁻⁶	5	1539.738	1539.738	0.000	64946.123	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
2.30 × 10 ⁻⁵	15	1540.131	1540.129	223.142	65152.750	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	³ P _– ¹ D ⁰	2–2	[4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	10	1540.152	1540.155	223.142	65151.651	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _– ¹ P ⁰	2–1	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1540.239	1540.237	77.106	65002.160	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
1.90 × 10 ⁻³	15	1540.286	1540.286	223.142	65146.132	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _– ³ P ⁰	2–2	[4,5]
2.59 × 10 ⁻⁵	15	1540.354	1540.361	0.000	64919.866	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ³ D ⁰	0–1	[4,5]
3.70 × 10 ⁻³	20	1540.544	1540.544	223.142	65135.281	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
1.70 × 10 ⁻³	30	1540.707	1540.708	77.106	64982.319	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ D ⁰	1–2	[4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	30	1540.783	1540.787	223.142	65125.034	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ P ⁰	2–2	[4,5]
1.37 × 10 ⁻²	40	1540.963	1540.969	223.142	65117.356	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1540.978	1540.993	223.142	65116.374	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ D ⁰	2–1	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1541.064	1541.064	77.106	64967.331	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _– ¹ P ⁰	1–1	[4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	5	1541.178	1541.177	223.142	65108.618	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
9.00 × 10 ⁻⁴	10	1541.198	1541.199	77.106	65272.702	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ P ⁰	1–2	[4,5]
1.80 × 10 ⁻³	25	1541.322	1541.322	223.142	65102.530	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3	[4,5]
3.50 × 10 ⁻³	20	1541.415	1541.415	77.106	64952.560	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ³ P ⁰	1–0	[4,5]
7.50 × 10 ⁻³	20	1541.569	1541.568	77.106	64946.123	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
4.40 × 10 ⁻³	15	1541.620	1541.620	77.106	64943.925	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ¹ D ⁰	1–2	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	10	1541.758	1541.758	0.000	64861.006	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
6.68 × 10 ⁻⁶	15	1542.185	1542.192	77.106	64919.866	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ³ D ⁰	1–1	[4,5]
1.83 × 10 ⁻²	15	1542.270	1542.269	77.106	64916.633	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ³ P ⁰	1–2	[4,5]
1.47 × 10 ⁻⁵	25	1542.432	1542.432	223.142	65055.822	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	³ P _– ¹ D ⁰	2–2	[4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	5	1543.158	1543.159	223.142	65025.282	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ F ⁰	2–2	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	1	1543.593	1543.593	77.106	64861.006	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	5	1543.631	1543.631	77.106	64859.431	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _– ³ P ⁰	1–0	[4,5]
3.10 × 10 ⁻³	35	1543.724	1543.726	77.106	64855.455	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _– ³ D ⁰	1–2	[4,5]
1.20 × 10 ⁻²	15	1544.184	1544.183	223.142	64982.319	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _– ³ D ⁰	2–2	[4,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
4.00 × 10 ⁻⁴	10	1544.266	1544.279	77.106	64832.253	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _{–1} P ⁰	1–1 [4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	10	1544.540	1544.540	223.142	64967.331	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _{–1} P ⁰	2–1 [4,5]
2.50 × 10 ⁻³	15	1544.591	1544.594	223.142	64965.080	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _{–1} F ⁰	2–3 [4,5]
2.59 × 10 ⁻³	10	1544.676	1544.675	223.142	64961.667	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _{–1} P ⁰	2–2 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	10	1545.025	1545.025	0.000	64723.871	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _{–1} P ⁰	0–1 [4,5]
4.60 × 10 ⁻³	10	1545.045	1545.046	223.142	64946.123	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–3} P ⁰	2–1 [4,5]
3.26 × 10 ⁻⁵	10	1545.099	1545.099	223.142	64943.925	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	³ P _{–1} D ⁰	2–2 [4,5]
2.20 × 10 ⁻³	15	1545.163	1545.159	77.106	64795.377	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _{–1} D ⁰	1–2 [4,5]
2.61 × 10 ⁻²	25	1545.575	1545.576	223.142	64923.933	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–3} D ⁰	2–3 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	20	1545.612	1545.617	0.000	64699.078	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} P ⁰	0–1 [4,5]
2.19 × 10 ⁻⁷	1	1545.664	1545.673	223.142	64919.866	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–3} D ⁰	2–1 [4,5]
2.10 × 10 ⁻³	15	1545.749	1545.751	223.142	64916.633	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–3} P ⁰	2–2 [4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	5	1546.098	1546.099	0.000	64678.910	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _{–3} P ⁰	0–1 [4,5]
4.15 × 10 ⁻⁵	30	1546.590	1546.593	223.142	64881.416	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–3} F ⁰	2–3 [4,5]
3.90 × 10 ⁻³	25	1546.674	1546.679	0.000	64919.866	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} D ⁰	0–1 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1546.869	1546.868	77.106	64723.871	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _{–1} P ⁰	1–1 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	10	1547.079	1547.081	223.142	64861.006	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	³ P _{–3} P ⁰	2–1 [4,5]
1.20 × 10 ⁻³	20	1547.129	1547.128	77.106	64713.009	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _{–3} P ⁰	1–2 [4,5]
1.27 × 10 ⁻²	10	1547.214	1547.214	223.142	64855.455	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _{–3} D ⁰	2–2 [4,5]
2.57 × 10 ⁻²	25	1547.362	1547.362	77.106	64703.224	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} P ⁰	1–0 [4,5]
1.17 × 10 ⁻²	20	1547.452	1547.461	77.106	64699.078	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} P ⁰	1–1 [4,5]
2.57 × 10 ⁻²	5	1547.731	1547.732	77.106	64687.759	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} P ⁰	1–2 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	15	1547.943	1547.944	77.106	64678.910	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _{–3} P ⁰	1–1 [4,5]
7.00 × 10 ⁻⁴	10	1548.048	1548.048	77.106	64674.587	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _{–3} P ⁰	1–0 [4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	20	1548.518	1548.518	77.106	64654.649	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} D ⁰	1–1 [4,5]
2.11 × 10 ⁻⁵	15	1548.649	1548.653	223.142	64795.377	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	³ P _{–1} D ⁰	2–2 [4,5]
3.60 × 10 ⁻³	25	1548.716	1548.716	77.106	64646.728	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–3} D ⁰	1–2 [4,5]
1.30 × 10 ⁻³	15	1548.978	1548.988	77.106	64635.405	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–1} P ⁰	1–1 [4,5]
5.60 × 10 ⁻³	10	1549.536	1549.536	223.142	64916.633	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _{–3} F ⁰	2–2 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	5	1550.369	1550.370	223.142	64723.871	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _{–1} P ⁰	2–1 [4,5]
3.50 × 10 ⁻³	15	1550.630	1550.631	223.142	64713.009	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _{–3} P ⁰	2–2 [4,5]
6.40 × 10 ⁻³	20	1550.958	1550.966	223.142	64699.078	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} P ⁰	2–1 [4,5]
2.00 × 10 ⁻³	25	1551.240	1551.239	223.142	64687.759	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _{–3} P ⁰	2–2 [4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	10	1551.454	1551.452	223.142	64678.910	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	³ P _{–3} P ⁰	2–1 [4,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^f	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
1.81 × 10 ⁻²	20	1551.856	1551.857	223.142	64662.074	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	10	1552.022	1552.023	0.000	64432.027	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
3.35 × 10 ⁻²	45	1552.209	1552.209	223.142	64647.447	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3	[4,5]
1.00 × 10 ⁻³	5	1552.515	1552.516	77.106	64488.688	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ³ F ⁰	1–2	[4,5]
1.50 × 10 ⁻²	25	1552.948	1552.954	0.000	64393.426	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ¹ P ⁰	0–1	[4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	30	1553.370	1553.370	0.000	64376.177	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	³ P _– ¹ P ⁰	0–1	[4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	5	1553.883	1553.883	77.106	64432.027	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
1.00 × 10 ⁻³	10	1554.029	1554.029	77.106	64425.966	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _– ³ P ⁰	1–0	[4,5]
1.13 × 10 ⁻⁶	5	1554.297	1554.303	0.000	64337.541	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
4.42 × 10 ⁻⁵	1	1554.476	1554.476	223.142	64553.505	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	³ P _– ¹ D ⁰	2–2	[4,5]
5.60 × 10 ⁻³	30	1554.700	1554.703	77.106	64398.055	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ³ D ⁰	1–2	[4,5]
1.90 × 10 ⁻³	1	1554.808	1554.815	77.106	64393.426	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ¹ P ⁰	1–1	[4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	10	1555.233	1555.232	77.106	64376.177	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	³ P _– ¹ P ⁰	1–1	[4,5]
1.80 × 10 ⁻³	15	1555.463	1555.463	77.106	64366.652	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	³ P _– ³ P ⁰	1–2	[4,5]
1.54 × 10 ⁻²	20	1555.514	1555.519	0.000	64287.211	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ D ⁰	0–1	[4,5]
7.10 × 10 ⁻³	25	1555.660	1555.660	77.106	64358.505	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ P ⁰	1–0	[4,5]
3.10 × 10 ⁻³	5	1556.043	1556.044	223.142	64488.688	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ³ F ⁰	2–2	[4,5]
1.55 × 10 ⁻²	20	1556.160	1556.168	77.106	64337.541	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ P ⁰	1–1	[4,5]
3.42 × 10 ⁻²	30	1556.527	1556.526	77.106	64322.724	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ P ⁰	1–2	[4,5]
6.25 × 10 ⁻⁶	20	1556.547	1556.547	77.106	64321.878	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P _– ¹ D ⁰	1–2	[4,5]
2.70 × 10 ⁻³	20	1557.382	1557.387	77.106	64287.211	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ D ⁰	1–1	[4,5]
8.00 × 10 ⁻⁴	10	1557.416	1557.417	223.142	64432.027	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
2.06 × 10 ⁻²	25	1558.238	1558.241	223.142	64398.055	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ³ D ⁰	2–2	[4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	10	1558.349	1558.354	223.142	64393.426	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ¹ P ⁰	2–1	[4,5]
3.00 × 10 ⁻³	15	1558.453	1558.451	77.106	64243.366	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ¹ D ⁰	1–2	[4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	20	1558.773	1558.773	223.142	64376.177	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	³ P _– ¹ P ⁰	2–1	[4,5]
5.30 × 10 ⁻³	20	1559.004	1559.004	223.142	64366.652	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	³ P _– ³ P ⁰	2–2	[4,5]
2.80 × 10 ⁻²	30	1559.362	1559.363	223.142	64351.910	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	³ P _– ¹ F ⁰	2–3	[4,5]
9.20 × 10 ⁻³	25	1559.705	1559.712	223.142	64337.541	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ P ⁰	2–1	[4,5]
1.80 × 10 ⁻³	30	1560.072	1560.073	223.142	64322.724	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ P ⁰	2–2	[4,5]
1.40 × 10 ⁻³	20	1560.093	1560.093	223.142	64321.878	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P _– ¹ D ⁰	2–2	[4,5]
9.00 × 10 ⁻⁴	15	1560.406	1560.407	0.000	64085.851	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	³ P _– ³ P ⁰	0–1	[4,5]
4.33 × 10 ⁻²	8	1560.743	1560.743	223.142	64295.196	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ D ⁰	2–3	[3,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1560.934	1560.937	223.142	64287.211	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ D ⁰	2–1	[4,5]
7.80 × 10 ⁻³	30	1561.822	1561.823	77.106	64104.853	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	³ P _– ³ D ⁰	1–2	[4,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
2.87×10^{-5}	4	1562.006	1562.006	223.142	64243.366	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9d$	$^3P_1^-D^0$	2–2	[3,5]
7.00×10^{-4}	5	1562.286	1562.287	77.106	64085.851	$3s^23p^2$	$3p(^2P)10s$	$^3P_2^-P^0$	1–1	[4,5]
1.40×10^{-3}	10	1562.436	1562.436	77.106	64079.728	$3s^23p^2$	$3p(^2P)10s$	$^3P_3^-P^0$	1–0	[4,5]
3.20×10^{-5}	25	1563.364	1563.363	223.142	64187.806	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8d$	$^3P_1^-F^0$	2–3	[4,5]
2.00×10^{-4}	15	1563.886	1563.890	77.106	64020.219	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8d$	$^3P_2^-P^0$	1–1	[4,5]
7.00×10^{-4}	8	1564.614	1564.614	77.106	63990.644	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8d$	$^3P_3^-F^0$	1–2	[3,5]
7.00×10^{-4}	20	1565.322	1565.325	0.000	63884.478	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_1^-P^0$	0–1	[4,5]
3.49×10^{-2}	15	1565.395	1565.393	223.142	64104.853	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8d$	$^3P_2^-D^0$	2–2	[4,5]
1.20×10^{-3}	10	1565.861	1565.859	223.142	64085.851	$3s^23p^2$	$3p(^2P)10s$	$^3P_3^-P^0$	2–1	[4,5]
1.00×10^{-4}	10	1566.303	1566.302	0.000	63844.643	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_2^-P^0$	0–1	[4,5]
5.00×10^{-4}	5	1567.212	1567.217	77.106	63884.478	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_1^-P^0$	1–1	[4,5]
3.66×10^{-6}	5	1567.465	1567.470	223.142	64020.219	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8d$	$^3P_2^-P^0$	2–1	[4,5]
2.70×10^{-3}	8	1567.726	1567.726	77.106	63863.771	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_3^-P^0$	1–2	[3,5]
7.70×10^{-3}	15	1567.808	1567.808	77.106	63860.436	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8d$	$^3P_1^-D^0$	1–2	[4,5]
2.22×10^{-2}	10	1568.196	1568.196	77.106	63844.643	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_3^-P^0$	1–1	[3,5]
3.14×10^{-2}	3	1568.618	1568.618	0.000	63750.397	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_2^-D^0$	0–1	[3,5]
1.20×10^{-2}	8	1569.318	1569.318	223.142	63945.091	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8d$	$^3P_3^-F^0$	2–3	[3,5]
9.70×10^{-3}	25	1570.026	1570.027	77.106	63770.283	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_2^-P^0$	1–2	[4,5]
6.10×10^{-3}	3	1570.517	1570.517	77.106	63750.397	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_3^-D^0$	1–1	[3,5]
8.00×10^{-4}	20	1570.808	1570.812	223.142	63884.478	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_1^-P^0$	2–1	[4,5]
8.10×10^{-3}	25	1571.321	1571.323	223.142	63863.771	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_2^-P^0$	2–2	[4,5]
4.64×10^{-2}	10	1571.406	1571.406	77.106	63695.144	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_2^-D^0$	1–2	[3,5]
1.42×10^{-2}	35	1571.796	1571.796	223.142	63844.643	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_3^-P^0$	2–1	[4,5]
1.60×10^{-3}	30	1572.718	1572.717	0.000	63584.209	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_2^-P^0$	0–1	[4,5]
5.68×10^{-2}	10	1573.635	1573.635	223.142	63770.283	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_3^-P^0$	2–2	[3,5]
8.81×10^{-2}	25	1573.884	1573.884	223.142	63760.224	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_2^-D^0$	2–3	[3,5]
3.00×10^{-4}	10	1574.126	1574.127	223.142	63750.397	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_3^-D^0$	2–1	[4,5]
1.20×10^{-3}	5	1574.625	1574.627	77.106	63584.209	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_2^-P^0$	1–1	[4,5]
2.20×10^{-3}	10	1574.810	1574.810	77.106	63576.829	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_3^-P^0$	1–0	[4,5]
4.65×10^{-2}	45	1574.847	1571.881	77.106	63695.144	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_2^-D^0$	1–2	[4,5]
9.90×10^{-3}	10	1575.127	1575.128	0.000	63486.917	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_1^-P^0$	0–1	[3,5]
1.47×10^{-2}	40	1576.825	1576.824	223.142	63641.750	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_3^-F^0$	2–3	[4,5]
1.50×10^{-3}	30	1577.042	1577.043	77.106	63486.917	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^3P_2^-P^0$	1–1	[4,5]
2.00×10^{-3}	25	1578.258	1578.256	223.142	63584.209	$3s^23p^2$	$3p(^2P)9s$	$^3P_3^-P^0$	2–1	[4,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
1.80 × 10 ⁻³	25	1578.478	1575.498	223.142	63695.144	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	³ P ⁻³ D ⁰	2–2	[4,5]
7.00 × 10 ⁻⁴	12	1580.300	1580.300	77.106	63356.218	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	³ P ⁻³ F ⁰	1–2	[3,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1580.684	1580.683	223.142	63486.917	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	³ P ⁻¹ P ⁰	2–1	[4,5]
2.20 × 10 ⁻³	25	1583.958	1583.956	223.142	63356.218	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	³ P ⁻³ F ⁰	2–2	[4,5]
8.00 × 10 ⁻⁴	8	1584.021	1584.027	0.000	63130.253	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻¹ P ⁰	0–1	[3,5]
1.94 × 10 ⁻²	12	1584.346	1584.346	223.142	63340.666	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	³ P ⁻³ F ⁰	2–3	[3,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	30	1584.855	1584.852	0.000	63097.362	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ P ⁰	0–1	[4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	3	1585.958	1585.964	77.106	63130.253	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻¹ P ⁰	1–1	[3,5]
1.74 × 10 ⁻²	15	1586.137	1586.137	77.106	63123.364	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ P ⁰	1–0	[3,5]
3.40 × 10 ⁻²	20	1586.791	1586.791	77.106	63097.362	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ P ⁰	1–1	[3,5]
4.00 × 10 ⁻³	3	1586.892	1586.891	77.106	63093.415	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻³ P ⁰	1–2	[3,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	15	1587.762	1587.762	223.142	63204.869	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	³ P ⁻¹ D ⁰	2–2	[3,5]
1.17 × 10 ⁻²	25	1588.731	1591.005	77.106	62930.474	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ P ⁰	1–2	[4,5]
5.69 × 10 ⁻²	15	1589.173	1589.177	0.000	62925.664	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ D ⁰	0–1	[3,5]
9.00 × 10 ⁻⁴	7	1589.640	1589.645	223.142	63130.253	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻¹ P ⁰	2–1	[3,5]
2.35 × 10 ⁻²	20	1590.477	1590.477	223.142	63097.362	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ P ⁰	2–1	[3,5]
1.21 × 10 ⁻²	15	1590.576	1590.576	223.142	63093.415	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻³ P ⁰	2–2	[3,5]
1.27 × 10 ⁻²	20	1591.123	1591.126	77.106	62925.664	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ D ⁰	1–1	[3,5]
1.17 × 10 ⁻²		1591.240	1594.710	223.142	62930.474	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ P ⁰	1–2	[5]
2.40 × 10 ⁻³	20	1592.020	1592.020	0.000	62813.249	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻³ P ⁰	0–1	[3,5]
3.20 × 10 ⁻³	15	1594.147	1594.147	77.106	62806.579	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻³ P ⁰	1–0	[4,5]
1.63 × 10 ⁻¹	70	1594.565	1594.566	223.142	62936.131	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ D ⁰	2–3	[3,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	10	1594.832	1594.832	223.142	62925.664	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ D ⁰	2–1	[4,5]
9.52 × 10 ⁻²	70	1594.949	1594.950	223.142	62930.474	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ P ⁰	2–2	[3,5]
7.00 × 10 ⁻³	30	1595.755	1595.755	0.000	62666.255	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻¹ P ⁰	0–1	[3,5]
3.10 × 10 ⁻³	10	1597.700	1597.697	223.142	62813.249	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	³ P ⁻³ P ⁰	2–1	[4,5]
1.10 × 10 ⁻³	50	1597.720	1597.721	77.106	62666.255	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻¹ P ⁰	1–1	[4,5]
8.50 × 10 ⁻³	60	1597.962	1597.962	223.142	62802.846	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻¹ F ⁰	2–3	[3,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	1	1598.674	1598.674	223.142	62774.982	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ D ⁰	2–2	[4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1601.459	1601.458	223.142	62666.255	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻¹ P ⁰	2–1	[4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	20	1605.837	1605.838	77.106	62349.882	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ F ⁰	1–2	[3,5]
2.28 × 10 ⁻²	25	1608.916	1608.916	223.142	62376.807	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻³ F ⁰	2–3	[3,5]
5.62 × 10 ⁻²	5	1610.829	1610.832	77.106	62156.839	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻¹ D ⁰	1–2	[4,5]
3.10 × 10 ⁻³	30	1614.566	1614.562	0.000	61936.304	3s ² 3p ²	3p(² P)5d	³ P ⁻³ P ⁰	0–1	[3,5]
1.50 × 10 ⁻³	25	1614.631	1614.630	223.142	62156.839	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	³ P ⁻¹ D ⁰	2–2	[3,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
3.04×10^{-2}	50	1615.949	1615.949	77.106	61960.247	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3P^0$	1–0	[3,5]
1.20×10^{-3}	5	1615.990	1615.989	0.000	61881.594	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^1P^0$	0–1	[4,5]
5.38×10^{-2}	70	1616.579	1616.574	77.106	61936.304	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3P^0$	1–1	[3,5]
9.00×10^{-4}	8	1618.005	1618.005	77.106	61881.594	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^1P^0$	1–1	[3,5]
9.40×10^{-3}	8	1619.046	1619.045	77.106	61481.916	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3P^0$	1–2	[3,5]
7.30×10^{-3}	15	1619.527	1619.527	77.106	61823.540	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^3P^0$	1–2	[3,5]
4.17×10^{-2}	60	1620.405	1620.400	223.142	61936.304	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3P^0$	2–1	[3,5]
1.40×10^{-3}	1	1621.838	1621.838	223.142	61881.594	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^1P^0$	2–1	[4,5]
1.72×10^{-1}	90	1622.881	1622.882	223.142	61841.916	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3P^0$	2–2	[3,5]
2.20×10^{-2}	8	1623.366	1623.366	223.142	61823.540	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^3P^0$	2–2	[3,5]
4.70×10^{-3}	10	1623.497	1623.495	0.000	61595.495	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^3P^0$	0–1	[3,5]
3.50×10^{-3}	35	1625.532	1625.530	77.106	61595.495	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^3P^0$	1–1	[3,5]
1.04×10^{-1}	70	1625.705	1625.701	0.000	61511.912	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3D^0$	0–1	[3,5]
5.90×10^{-3}	20	1627.050	1627.050	77.106	61538.032	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^3P^0$	1–0	[3,5]
2.95×10^{-2}	30	1627.746	1627.742	77.106	61511.912	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3D^0$	1–1	[3,5]
6.00×10^{-3}	15	1629.404	1629.398	223.142	61595.495	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^3P_-^3P^0$	2–1	[4,5]
1.73×10^{-1}	50	1629.439	1629.441	77.106	61447.852	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3D^0$	1–2	[4,5]
3.16×10^{-1}	100	1629.948	1629.948	223.142	61574.790	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3D^0$	2–3	[3,5]
5.40×10^{-3}	35	1631.170	1631.170	0.000	61305.686	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^1P^0$	0–1	[4,5]
1.00×10^{-4}	10	1631.623	1631.620	223.142	61511.912	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3D^0$	2–1	[4,5]
8.00×10^{-4}	30	1633.224	1633.224	77.106	61305.686	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^1P^0$	1–1	[4,5]
1.00×10^{-4}	40	1633.328	1633.327	223.142	61447.852	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3D^0$	2–2	[3,5]
5.60×10^{-3}	90	1633.985	1633.985	223.142	61423.221	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^1F^0$	2–3	[3,5]
1.20×10^0	4	1637.011	1637.011	33316.379	94403.326	$3s3p^3$	$3p(^2P)3d$	$^5S^0_--^5P$	2–1	[2,5]
1.00×10^{-4}	5	1637.128	1637.129	223.142	61305.686	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^1P^0$	2–1	[4,5]
2.10×10^0	2	1638.282	1638.282	33316.379	94355.935	$3s3p^3$	$3p(^2P)3d$	$^5S^0_--^5P$	2–2	[2,5]
3.89×10^0	1	1640.267	1640.267	33316.379	94282.064	$3s3p^3$	$3p(^2P)3d$	$^5S^0_--^5P$	2–3	[2,5]
5.00×10^{-4}	25	1651.028	1651.028	77.106	60645.441	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3F^0$	1–2	[3,5]
2.05×10^{-2}	40	1653.376	1653.376	223.142	60705.447	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3F^0$	2–3	[3,5]
2.30×10^{-3}	15	1655.017	1655.018	223.142	60645.441	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^3F^0$	2–2	[4,5]
3.81×10^{-2}	15	1660.475	1660.475	77.106	60300.841	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^1D^0$	1–2	[3,5]
5.00×10^{-4}	35	1664.511	1664.511	223.142	60300.841	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^3P_-^1D^0$	2–2	[3,5]
2.13×10^{-2}	60	1666.376	1666.370	0.000	60010.684	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^3P_-^1P^0$	0–1	[3,5]
6.86×10^{-2}	70	1667.629	1667.629	77.106	60042.481	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^3P_-^3P^0$	1–0	[3,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
9.83 × 10 ⁻²	70	1668.520	1668.514	77.106	60010.684	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P _– ³ P ⁰	1–1 [3,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	40	1671.117	1671.117	77.106	59917.329	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P _– ³ P ⁰	1–2 [3,5]
9.46 × 10 ⁻²	80	1672.596	1672.589	223.142	60010.684	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P _– ³ P ⁰	2–1 [3,5]
3.77 × 10 ⁻¹	200	1675.205	1675.205	223.142	59917.329	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [3,5]
—	1	1675.859	1675.861	6298.834	65969.647	3s ² 3p ²	3p(² P)41d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1675.943	1675.949	6298.834	65966.521	3s ² 3p ²	3p(² P)40d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1676.060	1676.060	6298.834	65962.588	3s ² 3p ²	3p(² P)39d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1676.160	1676.163	6298.834	65958.895	3s ² 3p ²	3p(² P)38d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1676.280	1676.280	6298.834	65954.742	3s ² 3p ²	3p(² P)37d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1676.408	1676.409	6298.834	65950.165	3s ² 3p ²	3p(² P)36d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1676.550	1676.549	6298.834	65945.164	3s ² 3p ²	3p(² P)35d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
1.50 × 10 ⁻³	15	1676.821	1676.812	0.000	59273.886	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P _– ¹ P ⁰	0–1 [3,5]
—	1	1677.054	1677.051	6298.834	65927.311	3s ² 3p ²	3p(² P)32d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1677.247	1677.245	6298.834	65920.412	3s ² 3p ²	3p(² P)31d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1677.465	1677.465	6298.834	65912.586	3s ² 3p ²	3p(² P)30d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1677.705	1677.704	6298.834	65904.104	3s ² 3p ²	3p(² P)29d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	5	1678.276	1678.276	6298.834	65883.776	3s ² 3p ²	3p(² P)27d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	5	1678.613	1678.613	6298.834	65871.840	3s ² 3p ²	3p(² P)26d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	5	1678.991	1678.989	6298.834	65858.469	3s ² 3p ²	3p(² P)25d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	5	1679.413	1679.413	6298.834	65843.451	3s ² 3p ²	3p(² P)24d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1680.322	1680.322	6298.834	65811.236	3s ² 3p ²	3p(² P)24s	¹ D _– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
—	5	1680.444	1680.444	6298.834	65806.922	3s ² 3p ²	3p(² P)22d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
—	1	1680.935	1680.935	6298.834	65789.533	3s ² 3p ²	3p(² P)23s	¹ D _– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1681.074	1681.073	6298.834	65784.632	3s ² 3p ²	3p(² P)21d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	1	1681.639	1681.639	6298.834	65764.627	3s ² 3p ²	3p(² P)22s	¹ D _– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1681.802	1681.802	6298.834	65758.854	3s ² 3p ²	3p(² P)20d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
1.73 × 10 ⁻⁵	1	1682.448	1682.448	6298.834	65736.033	3s ² 3p ²	3p(² P)21s	¹ D _– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.39 × 10 ⁻²	70	1682.673	1682.673	77.106	59506.361	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P _– ³ P ⁰	1–2 [3,5]
4.18 × 10 ⁻²	3	1683.119	1683.110	223.142	59506.361	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P _– ³ P ⁰	2–2 [3,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	1	1683.423	1683.419	6298.834	65701.756	3s ² 3p ²	3p(² P)20s	¹ D _– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	1	1683.590	1683.596	6298.834	65695.498	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	¹ D _– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1683.643	1683.642	6298.834	65693.884	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
3.26 × 10 ⁻⁵	1	1684.235	1684.230	6298.834	65673.151	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	¹ D _– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	5	1684.546	1684.546	6298.834	65662.005	3s ² 3p ²	3p(² P)19s	¹ D _– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	10	1684.815	1684.818	6298.834	65652.414	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	¹ D _– ³ D ⁰	2–3 [4,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
3.60×10^{-3}	5	1684.959	1684.960	6298.834	65647.436	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	¹ D– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
4.21×10^{-5}	1	1685.505	1685.505	6298.834	65628.232	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	¹ D– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
6.00×10^{-4}	1	1685.910	1685.911	6298.834	65613.953	3s ² 3p ²	3p(² P)18s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
9.00×10^{-4}	5	1686.591	1686.591	6298.834	65590.041	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	¹ D– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
4.18×10^{-2}	100	1686.818	1688.818	223.142	59506.361	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P– ³ P ⁰	2–2 [3,5]
4.17×10^{-5}	1	1686.993	1686.993	6298.834	65575.900	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	¹ D– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
9.80×10^{-3}	20	1687.092	1687.084	0.000	59636.977	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P– ³ P ⁰	0–1 [3,5]
—	5	1687.192	1687.194	6298.834	65568.842	3s ² 3p ²	3p(² P)25d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
8.00×10^{-4}	1	1687.521	1687.521	6298.834	65557.370	3s ² 3p ²	3p(² P)17s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
2.32×10^{-10}	5	1687.595	1687.588	6298.834	65555.011	3s ² 3p ²	3p(² P)24d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00×10^{-4}	10	1687.929	1687.930	6298.834	65543.003	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	¹ D– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
2.31×10^{-11}	5	1688.016	1688.016	6298.834	65539.978	3s ² 3p ²	3p(² P)23d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
2.34×10^{-2}	5	1688.352	1688.352	6298.834	65528.172	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	¹ D– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00×10^{-4}	5	1688.962	1688.962	6298.834	65506.794	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	¹ D– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
7.40×10^{-3}	60	1689.290	1689.281	77.106	59636.977	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P– ³ P ⁰	1–1 [3,5]
2.70×10^{-3}	5	1689.326	1689.326	6298.834	65494.027	3s ² 3p ²	3p(² P)21d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00×10^{-3}	5	1689.536	1689.537	6298.834	65486.659	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00×10^{-4}	15	1689.969	1689.968	6298.834	65471.555	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
2.40×10^{-3}	10	1690.020	1690.019	6298.834	65469.753	3s ² 3p ²	3p(² P)20d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00×10^{-4}	1	1690.069	1690.071	6298.834	65467.959	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ³ D ⁰	2–1 [4,5]
3.70×10^{-3}	5	1690.491	1690.492	6298.834	65453.221	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
1.14×10^{-2}	60	1690.789	1690.789	77.106	59221.095	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P– ³ P ⁰	1–0 [3,5]
8.80×10^{-3}	1	1691.065	1691.065	6298.834	65433.169	3s ² 3p ²	3p(² P)19d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00×10^{-4}	5	1691.352	1691.352	6298.834	65423.132	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
4.03×10^{-5}	1	1691.612	1691.613	6298.834	65414.004	3s ² 3p ²	3p(² P)20s	¹ D– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
1.30×10^{-5}	1	1691.802	1691.805	6298.834	65407.291	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	¹ D– ³ D ⁰	2–2 [4,5]
3.20×10^{-3}	10	1691.949	1691.950	6298.834	65402.228	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
6.00×10^{-4}	5	1692.024	1692.026	6298.834	65399.588	3s ² 3p ²	3p(² P)15s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00×10^{-4}	1	1692.189	1692.189	6298.834	65392.883	3s ² 3p ²	3p(² P)18d	¹ D– ¹ D ⁰	2–2 [4,5]
3.00×10^{-4}	20	1692.609	1692.610	6298.834	65379.193	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	¹ D– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
3.75×10^{-5}	5	1692.640	1692.641	6298.834	65378.122	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	¹ D– ³ D ⁰	2–1 [4,5]
4.50×10^{-3}	20	1692.875	1692.876	6298.834	65369.920	3s ² 3p ²	3p(² P)17d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
2.41×10^{-1}	125	1693.293	1693.284	0.000	59056.842	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ³ D ⁰	0–1 [3,5]
1.23×10^{-2}	60	1693.468	1693.459	223.142	59636.977	3s ² 3p ²	3p(² P)6s	³ P– ³ P ⁰	2–1 [3,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1694.010	1694.010	6298.834	65330.372	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	¹ D– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	1	1694.137	1694.138	6298.834	65325.893	3s ² 3p ²	3p(² P)18s	¹ D– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
1.59 × 10 ⁻⁵	5	1694.542	1694.543	6298.834	65311.785	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	¹ D– ³ D ⁰	2–2 [4,5]
1.15 × 10 ⁻²	10	1694.671	1694.672	6298.834	65307.309	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	1	1695.025	1695.025	6298.834	65395.002	3s ² 3p ²	3p(² P)16d	¹ D– ¹ D ⁰	2–2 [4,5]
1.20 × 10 ⁻³	5	1695.133	1695.134	6298.834	65291.236	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻¹	90	1695.507	1695.498	77.106	59056.842	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ³ D ⁰	1–1 [3,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	1	1695.660	1695.666	6298.834	64961.667	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ D– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	1	1695.771	1695.775	6298.834	65268.916	3s ² 3p ²	3p(² P)17s	¹ D– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	20	1695.891	1695.891	6298.834	65624.890	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ D– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	1	1695.982	1695.986	6298.834	65261.586	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ D– ³ D ⁰	2–1 [4,5]
2.28 × 10 ⁻²	15	1696.065	1696.065	6298.834	65258.824	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
5.13 × 10 ⁻¹	200	1696.207	1696.207	77.106	59032.170	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ³ D ⁰	1–2 [3,5]
8.10 × 10 ⁻³	1	1696.994	1696.994	6298.834	65226.571	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ D– ³ F ⁰	2–3 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1697.652	1697.652	6298.834	65203.709	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ D– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	1	1697.818	1697.817	6298.834	65197.985	3s ² 3p ²	3p(² P)16s	¹ D– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
8.08 × 10 ⁻¹	250	1697.941	1697.941	223.142	59118.002	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ³ D ⁰	2–3 [3,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	1	1698.209	1698.224	6298.834	65183.885	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
2.01 × 10 ⁻⁵	5	1698.403	1698.403	6298.834	65177.693	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ³ D ⁰	2–2 [4,5]
2.72 × 10 ⁻²	15	1698.606	1698.606	6298.834	65170.643	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	1	1699.122	1699.122	6298.834	65152.750	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ D– ¹ D ⁰	2–2 [4,5]
1.00 × 10 ⁻³	5	1699.155	1699.154	6298.834	65151.651	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
7.00 × 10 ⁻⁴	10	1699.716	1699.706	223.142	59056.842	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ³ D ⁰	2–1 [3,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	1	1699.931	1699.923	6298.834	65125.034	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ D– ³ P ⁰	2–2 [4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	1	1700.150	1700.145	6298.834	65117.356	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ D– ³ D ⁰	2–3 [4,5]
2.50 × 10 ⁻²	90	1700.419	1700.419	223.142	59032.170	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ³ D ⁰	2–2 [3,5]
8.30 × 10 ⁻³	20	1700.573	1700.573	6298.834	65102.530	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3 [4,5]
4.10 × 10 ⁻³	80	1700.636	1700.626	0.000	58801.886	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ¹ P ⁰	0–1 [3,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	1	1700.863	1700.883	6298.834	65091.827	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	10	1702.811	1702.810	6298.834	65025.282	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ D– ³ F ⁰	2–2 [4,5]
6.00 × 10 ⁻⁴	70	1702.869	1702.859	77.106	58801.886	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ¹ P ⁰	1–1 [3,5]
1.20 × 10 ⁻³	5	1703.480	1703.481	6298.834	65002.160	3s ² 3p ²	3p(² P)14s	¹ D– ³ P ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1704.055	1704.057	6298.834	64981.988	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]
3.30 × 10 ⁻³	100	1704.442	1704.442	223.142	58893.371	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P– ¹ F ⁰	2–3 [3,5]
1.70 × 10 ⁻³	5	1704.492	1704.492	6298.834	64967.331	3s ² 3p ²	3p(² P)12s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1 [4,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
5.60 × 10 ⁻³	30	1704.560	1704.558	6298.834	64965.080	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ D ⁻¹ F ⁰	2–3 [4,5]
7.00 × 10 ⁻⁴	35	1705.755	1705.754	6298.834	64923.933	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–3 [4,5]
1.00 × 10 ⁻³	5	1705.866	1705.872	6298.834	64919.866	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–1 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	1	1705.967	1705.966	6298.834	64916.633	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ D ⁻³ P ⁰	2–2 [4,5]
5.40 × 10 ⁻³	30	1706.994	1706.992	6298.834	64881.416	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ D ⁻³ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	8	1707.115	1707.104	223.142	58801.886	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P ⁻¹ P ⁰	2–1 [3,5]
1.30 × 10 ⁻³	5	1707.589	1707.587	6298.834	64861.006	3s ² 3p ²	3p(² P)13s	¹ D ⁻³ P ⁰	2–1 [4,5]
9.46 × 10 ⁻⁵	5	1707.750	1707.749	6298.834	64855.455	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–2 [4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	5	1708.417	1708.426	6298.834	64832.253	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [4,5]
2.53 × 10 ⁻²	25	1709.502	1709.502	6298.834	64795.404	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ D ⁻¹ F ⁰	2–3 [4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	15	1710.579	1710.579	6298.834	64758.580	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ D ⁻³ F ⁰	2–2 [4,5]
3.10 × 10 ⁻³	20	1711.595	1711.595	6298.834	64723.871	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [4,5]
1.20 × 10 ⁻³	45	1713.408	1713.407	6298.834	64662.074	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–3 [4,5]
1.30 × 10 ⁻³	1	1713.616	1713.625	6298.834	64654.649	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–1 [4,5]
5.40 × 10 ⁻³	35	1713.837	1713.837	6298.834	64647.447	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ D ⁻¹ F ⁰	2–3 [4,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	5	1714.182	1714.191	6298.834	64635.405	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [4,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	20	1718.514	1718.513	6298.834	64488.688	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ D ⁻³ F ⁰	2–2 [4,5]
1.50 × 10 ⁻³	15	1720.189	1720.188	6298.834	64432.027	3s ² 3p ²	3p(² P)11s	¹ D ⁻³ P ⁰	2–1 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	1	1721.199	1721.193	6298.834	64398.055	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–2 [4,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	10	1721.326	1721.331	6298.834	64393.426	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [4,5]
3.20 × 10 ⁻³	10	1721.841	1721.842	6298.834	64376.177	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [4,5]
2.07 × 10 ⁻²	45	1722.562	1722.562	6298.834	64351.910	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ D ⁻¹ F ⁰	2–3 [4,5]
1.80 × 10 ⁻³	40	1724.243	1724.246	6298.834	64295.196	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–3 [4,5]
9.00 × 10 ⁻⁴	10	1724.477	1724.484	6298.834	64287.211	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–1 [4,5]
2.00 × 10 ⁻³	5	1725.791	1725.788	6298.834	64243.366	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ D ⁻¹ D ⁰	2–2 [4,5]
1.93 × 10 ⁰	30	1727.444	1727.445	6298.834	64187.806	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻¹ F ⁰	2–3 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	20	1729.923	1729.924	6298.834	64104.853	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻³ D ⁰	2–2 [4,5]
1.80 × 10 ⁻³	10	1730.492	1730.492	6298.834	64085.851	3s ² 3p ²	3p(² P)10s	¹ D ⁻³ P ⁰	2–1 [4,5]
2.76 × 10 ⁻²	10	1732.453	1732.460	6298.834	64020.219	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [4,5]
8.00 × 10 ⁻⁴	15	1733.344	1733.348	6298.834	63990.644	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻³ F ⁰	2–2 [4,5]
5.74 × 10 ⁻²	50	1734.718	1734.718	6298.834	63945.091	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻³ F ⁰	2–3 [4,5]
5.00 × 10 ⁻³	25	1736.539	1736.544	6298.834	63884.478	3s ² 3p ²	3p(² P)9s	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [4,5]
2.90 × 10 ⁻³	5	1737.269	1737.269	6298.834	63860.436	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ D ⁻¹ D ⁰	2–2 [4,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	5	1739.993	1739.994	6298.834	63770.283	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ⁻³ P ⁰	2–2 [4,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
2.10 × 10 ⁻³	20	1740.299	1740.299	6298.834	63760.224	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₃ D ⁰	2–3	[3,5]
7.00 × 10 ⁻⁴	20	1740.597	1740.597	6298.834	63750.397	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₃ D ⁰	2–1	[4,5]
9.94 × 10 ⁻²	20	1743.894	1743.895	6298.834	63641.750	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₁ F ⁰	2–3	[3,5]
4.27 × 10 ⁻⁵	25	1745.348	1745.348	77.106	57372.271	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P ₋₃ F ⁰	1–2	[3,5]
2.10 × 10 ⁻³	5	1745.646	1745.646	6298.834	63584.209	3s ² 3p ²	3p(² P)9s	¹ D ₋₃ P ⁰	2–1	[4,5]
1.60 × 10 ⁻³	5	1745.916	1742.272	6298.834	63695.144	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₃ D ⁰	2–2	[4,5]
1.42 × 10 ⁻²	40	1747.414	1747.414	223.142	57450.566	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P ₋₃ F ⁰	2–3	[3,5]
1.90 × 10 ⁻³	5	1748.616	1748.616	6298.834	63486.917	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₁ P ⁰	2–1	[4,5]
2.10 × 10 ⁻³	3	1749.808	1749.808	223.142	57372.271	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P ₋₃ F ⁰	2–2	[3,5]
1.40 × 10 ⁻³	10	1752.624	1752.624	6298.834	63356.218	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₃ F ⁰	2–2	[4,5]
3.73 × 10 ⁻²	20	1753.101	1753.099	6298.834	63340.666	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₃ F ⁰	2–3	[4,5]
3.80 × 10 ⁻³	3	1757.283	1757.283	6298.834	63204.869	3s ² 3p ²	3p(² P)7d	¹ D ₋₁ D ⁰	2–2	[3,5]
1.06 × 10 ⁻²	10	1759.583	1759.590	6298.834	63130.253	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	¹ D ₋₁ P ⁰	2–1	[3,5]
5.60 × 10 ⁻⁸	1	1760.600	1760.609	6298.834	63097.362	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₃ P ⁰	2–1	[4,5]
3.00 × 10 ⁻⁴	1	1762.999	1765.797	6298.834	62930.474	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₃ P ⁰	2–2	[4,5]
2.20 × 10 ⁻¹	80	1763.661	1763.646	0.000	56700.735	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P ₋₃ P ⁰	0–1	[3,5]
2.22 × 10 ⁻¹	90	1765.030	1765.030	77.106	56733.368	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P ₋₃ P ⁰	1–0	[3,5]
2.40 × 10 ⁻³	50	1765.622	1765.621	6298.834	62936.131	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₃ D ⁰	2–3	[3,5]
5.00 × 10 ⁻⁴	10	1765.945	1765.947	6298.834	62925.664	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₃ D ⁰	2–1	[4,5]
1.75 × 10 ⁻¹	100	1766.063	1766.047	77.106	56700.735	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P ₋₃ P ⁰	1–1	[3,5]
2.72 × 10 ⁻¹	50	1766.354	1766.354	77.106	56690.894	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P ₋₃ P ⁰	1–2	[3,5]
3.50 × 10 ⁻³	5	1769.461	1769.460	6298.834	62813.249	3s ² 3p ²	3p(² P)8s	¹ D ₋₃ P ⁰	2–1	[4,5]
2.07 × 10 ⁻¹	70	1769.786	1769.786	6298.834	62802.846	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₁ F ⁰	2–3	[3,5]
2.78 × 10 ⁻¹	125	1770.630	1770.614	223.142	56700.735	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P ₋₃ P ⁰	2–1	[3,5]
8.71 × 10 ⁻¹	300	1770.922	1770.922	223.142	56690.894	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P ₋₃ P ⁰	2–2	[3,5]
1.38 × 10 ⁻²	12	1772.225	1772.226	77.106	56503.333	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P ₋₁ D ⁰	1–2	[3,5]
3.80 × 10 ⁻³	5	1774.076	1774.074	6298.834	62666.255	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₁ P ⁰	2–1	[4,5]
1.86 × 10 ⁻⁵	150	1776.824	1776.824	223.142	56503.333	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	³ P ₋₁ D ⁰	2–2	[3,5]
2.31 × 10 ⁻²	25	1783.231	1783.231	6298.834	62376.807	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₃ F ⁰	2–3	[3,5]
2.40 × 10 ⁻³	8	1784.088	1784.088	6298.834	62349.882	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₃ F ⁰	2–2	[3,5]
4.10 × 10 ⁻³	25	1790.255	1790.254	6298.834	62156.839	3s ² 3p ²	3p(² P)6d	¹ D ₋₁ D ⁰	2–2	[3,5]
4.67 × 10 ⁻⁷	6	1797.356	1797.350	6298.834	61936.604	3s ² 3p ²	3p(² P)5d	¹ D ₋₃ P ⁰	2–1	[3,5]
1.52 × 10 ⁻²	30	1799.119	1799.119	6298.834	61881.594	3s ² 3p ²	3p(² P)7s	¹ D ₋₁ P ⁰	2–1	[3,5]
4.00 × 10 ⁻⁴	1	1800.406	1800.404	6298.834	61841.916	3s ² 3p ²	3p(² P)5d	¹ D ₋₃ P ⁰	2–2	[4,5]
3.80 × 10 ⁻³	20	1808.430	1808.427	6298.834	61595.495	3s ² 3p ²	3p(² P)7s	¹ D ₋₃ P ⁰	2–1	[3,5]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f	
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper					
2.60×10^{-3}	100	1809.105	1809.105	6298.834	61574.790	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1D_{-3}D^0$	2–3	[3,5]
2.30×10^{-3}	1	1813.270	1813.269	6298.834	61447.852	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1D_{-3}D^0$	2–2	[5]
3.41×10^{-1}	250	1814.079	1814.079	6298.834	61423.221	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1D_{-1}F^0$	2–3	[3,5]
6.30×10^{-3}	10	1817.956	1817.955	6298.834	61305.686	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1D_{-1}P^0$	2–1	[3,5]
2.70×10^{-3}	30	1822.455	1822.577	0.000	54867.373	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-1}P^0$	0–1	[3,5]
2.30×10^{-3}	10	1825.021	1825.142	77.106	54867.373	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-1}P^0$	1–1	[4,5]
2.90×10^{-3}	10	1829.898	1830.019	223.142	54867.373	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-1}P^0$	2–1	[3,5]
7.74×10^{-2}	200	1836.510	1836.741	77.106	54521.355	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-3}P^0$	1–2	[3,5]
1.40×10^{-2}	40	1838.012	1838.012	6298.834	60705.447	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1D_{-3}F^0$	2–3	[3,5]
4.10×10^{-3}	8	1840.042	1840.041	6298.834	60645.441	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1D_{-3}F^0$	2–2	[3,5]
6.37×10^{-2}	125	1841.152	1841.274	0.000	54310.236	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-3}P^0$	0–1	[3,5]
2.35×10^{-1}	400	1841.449	1841.681	223.142	54521.355	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-3}P^0$	2–2	[3,5]
4.82×10^{-2}	200	1843.770	1843.891	77.106	54310.236	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-3}P^0$	1–1	[3,5]
5.34×10^{-1}	200	1845.520	1845.642	0.000	54181.687	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-3}D^0$	0–1	[3,5]
6.86×10^{-2}	200	1846.112	1846.112	77.106	54245.001	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-3}P^0$	1–0	[3,5]
1.20×10^0	300	1847.474	1847.705	77.106	54198.295	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-3}D^0$	1–2	[3,5]
3.32×10^{-1}	200	1848.150	1848.272	77.106	54181.687	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-3}D^0$	1–1	[3,5]
8.00×10^{-2}	250	1848.748	1848.870	223.142	54310.236	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^3P_{-3}P^0$	2–1	[3,5]
2.05×10^0	400	1850.672	1850.996	223.142	54248.108	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-3}D^0$	2–3	[3,5]
9.90×10^{-3}	70	1851.783	1851.783	6298.834	60300.841	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1D_{-1}D^0$	2–2	[3,5]
2.61×10^{-1}	250	1852.472	1852.704	223.142	54198.295	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-3}D^0$	2–2	[3,5]
1.42×10^{-2}	35	1853.152	1853.275	223.142	54181.687	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-3}D^0$	2–1	[3,5]
3.94×10^{-6}	1	1861.799	1861.787	6298.834	60010.684	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1D_{-3}P^0$	2–1	[4,5]
1.50×10^{-3}	1	1865.028	1865.028	6298.834	59917.329	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1D_{-3}P^0$	2–2	[4,5]
1.50×10^{-3}	25	1873.104	1873.226	0.000	53383.843	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-1}P^0$	0–1	[3,5]
8.90×10^{-3}	175	1874.842	1874.831	6298.834	59273.886	$3s^23p^2$	$3p(^2P)6s$	$^1D_{-1}P^0$	2–1	[3,5]
2.00×10^{-4}	30	1875.813	1875.935	77.106	53383.843	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-1}P^0$	1–1	[3,5]
1.00×10^{-4}	5	1880.966	1881.089	223.142	53383.843	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-1}P^0$	2–1	[3,5]
6.00×10^{-4}	30	1881.854	1881.904	223.142	53360.809	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-1}F^0$	2–3	[3,5]
1.40×10^{-3}	45	1887.693	1887.681	6298.834	59636.977	$3s^23p^2$	$3p(^2P)6s$	$^1D_{-3}P^0$	2–1	[3,5]
2.70×10^{-3}	175	1893.252	1893.252	6298.834	59118.002	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1D_{-3}D^0$	2–3	[2,5]
3.00×10^{-4}	1	1895.461	1895.447	6298.834	59056.842	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1D_{-3}D^0$	2–1	[2,5]
2.10×10^{-3}	1	1896.339	1896.334	6298.834	59032.170	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1D_{-3}D^0$	2–2	[2,5]
9.84×10^{-1}	400	1901.338	1901.338	6298.834	58893.371	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1D_{-1}F^0$	2–3	[3,5]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
1.72 × 10 ⁻²	40	1904.665	1904.651	6298.834	58801.886	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [3,5]
6.00 × 10 ⁻³	50	1954.968	1954.968	6298.834	57450.566	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	¹ D ⁻³ F ⁰	2–3 [3,5]
6.98 × 10 ⁻²	1	1957.965	1957.965	6298.834	57372.271	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	¹ D ⁻³ F ⁰	2–2 [2,5]
1.27 × 10 ⁻¹	400	1977.598	1977.552	0.000	50567.557	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ P ⁰	0–1 [3,5]
1.73 × 10 ⁻¹	400	1979.206	1979.206	77.106	50602.415	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ P ⁰	1–0 [3,5]
1.66 × 10 ⁻¹	300	1980.618	1980.572	77.106	50567.557	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ P ⁰	1–1 [3,5]
1.15 × 10 ⁻¹	300	1983.233	1983.478	77.106	50493.607	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ P ⁰	1–2 [3,5]
2.00 × 10 ⁻⁴	3	1984.072	1984.052	6298.834	56700.735	3s ² 3p ²	3s3p ³	¹ D ⁻³ P ⁰	2–1 [3,5]
1.00 × 10 ⁻⁴	20	1984.440	1984.440	6298.834	56690.894	3s ² 3p ²	3s3p ³	¹ D ⁻³ P ⁰	2–2 [3,5]
2.25 × 10 ⁻¹	500	1986.364	1986.318	223.142	50567.557	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ P ⁰	2–1 [3,5]
7.50 × 10 ⁻¹	1000	1988.994	1989.240	223.142	50493.607	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ P ⁰	2–2 [3,5]
9.93 × 10 ⁻²	50	1991.854	1991.853	6298.834	56503.333	3s ² 3p ²	3p(² P)4d	¹ D ⁻¹ D ⁰	2–2 [3,5]
5.30 × 10 ⁻³		2005.577	2005.558	15409.254	65254.550	3s ² 3p ²	3p(² P)15d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
6.00 × 10 ⁻⁴		2008.440	2008.406	15409.254	65183.885	3s ² 3p ²	3p(² P)14d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
3.70 × 10 ⁻³		2009.089	2009.043	77.106	49835.963	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ F ⁰	1–2 [1]
3.60 × 10 ⁻³		2011.166	2011.134	15409.254	65116.374	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ S ⁻³ D ⁰	0–1 [1]
7.50 × 10 ⁻³		2011.643	2011.576	223.142	49919.353	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ F ⁰	2–3 [1]
1.50 × 10 ⁻³		2012.164	2012.128	15409.254	65091.827	3s ² 3p ²	3p(² P)13d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
4.00 × 10 ⁻⁴		2015.007	2014.957	223.142	49835.963	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	³ P ⁻³ F ⁰	2–2 [1]
1.20 × 10 ⁻³		2016.614	2016.587	15409.254	64981.988	3s ² 3p ²	3p(² P)12d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
1.17 × 10 ⁻²		2019.150	2019.117	15409.254	64919.866	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ S ⁻³ D ⁰	0–1 [1]
5.30 × 10 ⁻³		2022.722	2022.697	15409.254	64832.253	3s ² 3p ²	3p(² P)11d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
2.19 × 10 ⁻⁵		2028.187	2028.163	15409.254	64699.078	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ S ⁻³ P ⁰	0–1 [1]
1.51 × 10 ⁻²		2030.019	2029.993	15409.254	64656.649	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ S ⁻³ D ⁰	0–1 [1]
1.30 × 10 ⁻³		2030.808	2030.787	15409.254	64635.405	3s ² 3p ²	3p(² P)10d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
5.30 × 10 ⁻³		2040.845	2040.820	15409.254	64393.426	3s ² 3p ²	3p(² P)9d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
2.97 × 10 ⁻⁵		2043.173	2043.152	15409.254	64337.541	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ S ⁻³ P ⁰	0–1 [1]
1.03 × 10 ⁻²		2045.279	2045.256	15409.254	64287.211	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ S ⁻³ D ⁰	0–1 [1]
1.37 × 10 ⁰		2055.486	2055.486	33316.379	81951.099	3s3p ³	3p(² ⁴ P)4s	⁵ S ⁰ _− ⁵ P ⁰	2–3 [1]
3.12 × 10 ⁻¹		2056.510	2056.491	15409.254	64020.219	3s ² 3p ²	3p(² P)8d	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
1.70 × 10 ⁻¹		2058.7995	2058.287	6298.834	54867.373	3s ² 3p ²	3p(² P)5s	¹ D ⁻¹ P ⁰	2–1 [1]
9.73 × 10 ⁻¹		2061.851	2061.851	33316.379	81800.990	3s3p ³	3p(² ⁴ P)4s	⁵ S ⁰ _− ⁵ P ⁰	2–2 [1]
6.00 × 10 ⁻⁴		2062.270	2062.250	15409.254	63884.478	3s ² 3p ²	3p(² P)9s	¹ S ⁻¹ P ⁰	0–1 [1]
5.82 × 10 ⁻¹		2066.176	2066.176	33316.379	81699.509	3s3p ³	3p(² ⁴ P)4s	⁵ S ⁰ _− ⁵ P ⁰	2–1 [1]
4.60 × 10 ⁻⁵		2073.426	2073.058	6298.834	54521.355	3s ² 3p ²	3p(² P)5s	¹ D ⁻³ P ⁰	2–2 [1]

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
2.26×10^{-2}	2079.320	2079.305	15409.254	63486.917	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7d$	$^1S_{-1}P^0$	0–1	[1]
8.30×10^{-3}	2082.686	2082.175	6298.834	54310.236	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5s$	$^1D_{-3}P^0$	2–1	[1]
3.00×10^{-4}	2085.131	2084.874	6298.834	54248.408	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-3}D^0$	2–3	[1]
2.00×10^{-4}	2087.409	2087.042	6298.834	54198.295	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-3}D^0$	2–2	[1]
2.00×10^{-4}	2088.280	2087.766	6298.834	54181.687	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-3}D^0$	2–1	[1]
1.00×10^{-3}	2094.876	2094.848	15409.254	63130.253	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8s$	$^1S_{-1}P^0$	0–1	[1]
1.00×10^{-4}	2096.310	2096.293	15409.254	63097.362	$3s^23p^2$	$3p(^2P)6d$	$^1S_{-3}P^0$	0–1	[1]
5.60×10^{-3}	2103.880	2103.869	15409.254	62925.664	$3s^23p^2$	$3p(^2P)6d$	$^1S_{-3}D^0$	0–1	[1]
3.00×10^{-4}	2108.870	2108.858	15409.254	62813.249	$3s^23p^2$	$3p(^2P)8s$	$^1S_{-3}P^0$	0–1	[1]
8.00×10^{-4}	2115.300	2115.254	77.106	47337.797	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-1}D^0$	1–2	[1]
4.48×10^{-2}	2115.420	2115.419	15409.254	62666.255	$3s^23p^2$	$3p(^2P)6d$	$^1S_{-1}P^0$	0–1	[1]
1.00×10^{-3}	2121.865	2121.811	223.142	47337.797	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^3P_{-1}D^0$	2–2	[1]
6.78×10^{-2}	2123.665	2123.147	6298.834	53383.843	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-1}P^0$	2–1	[1]
1.74×10^0	2124.794	2124.186	6298.834	53360.809	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-1}F^0$	2–3	[1]
2.00×10^{-4}	2148.587	2148.611	15409.254	61936.304	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1S_{-3}P^0$	0–1	[1]
8.00×10^{-4}	2151.140	2151.141	15409.254	61881.594	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^1S_{-1}P^0$	0–1	[1]
2.00×10^{-4}	2164.453	2164.467	15409.254	61595.495	$3s^23p^2$	$3p(^2P)7s$	$^1S_{-3}P^0$	0–1	[1]
4.40×10^{-3}	2168.380	2168.392	15409.254	61511.912	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1S_{-3}D^0$	0–1	[1]
7.76×10^{-2}	2178.118	2178.136	15409.254	61305.686	$3s^23p^2$	$3p(^2P)5d$	$^1S_{-1}P^0$	0–1	[1]
4.10×10^{-1}	2208.667	2208.621	0.000	45263.008	$3s^23p^2$	$3s3p^3$	$^3P_{-3}D^0$	0–1	[1]
9.20×10^{-1}	2211.583	2211.527	77.106	45280.644	$3s^23p^2$	$3s3p^3$	$^3P_{-3}D^0$	1–2	[1]
2.97×10^{-1}	2212.433	2212.390	77.106	45263.008	$3s^23p^2$	$3s3p^3$	$^3P_{-3}D^0$	1–1	[1]
1.69×10^0	2217.359	2217.285	223.142	45309.298	$3s^23p^2$	$3s3p^3$	$^3P_{-3}D^0$	2–3	[1]
2.87×10^{-1}	2218.748	2218.695	223.142	45280.644	$3s^23p^2$	$3s3p^3$	$^3P_{-3}D^0$	2–2	[1]
1.86×10^{-2}	2219.606	2219.564	223.142	45263.008	$3s^23p^2$	$3s3p^3$	$^3P_{-3}D^0$	2–1	[1]
9.00×10^{-4}	2241.343	2241.385	15409.254	60010.684	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1S_{-3}P^0$	0–1	[1]
2.30×10^{-3}	2260.286	2260.326	15409.254	59273.886	$3s^23p^2$	$3p(^2P)6s$	$^1S_{-1}P^0$	0–1	[1]
1.50×10^{-3}	2262.393	2262.011	6298.834	50493.607	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-3}P^0$	2–2	[1]
3.00×10^{-4}	2278.985	2279.037	15409.254	59636.977	$3s^23p^2$	$3p(^2P)6s$	$^1S_{-3}P^0$	0–1	[1]
4.80×10^{-3}	2290.313	2290.371	15409.254	59056.842	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1S_{-3}D^0$	0–1	[1]
1.50×10^{-3}	2291.740	2291.793	6298.834	49919.353	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-3}F^0$	2–3	[1]
2.85×10^{-2}	2296.108	2296.182	6298.834	49835.963	$3s^23p^2$	$3p(^2P)3d$	$^1D_{-3}F^0$	2–2	[1]
3.87×10^{-1}	2303.767	2303.829	15409.254	59273.886	$3s^23p^2$	$3p(^2P)4d$	$^1S_{-1}P^0$	0–1	[1]
1.00×10^{-4}	2420.970	2421.072	15409.254	56700.735	$3s^23p^2$	$3s3p^3$	$^1S_{-3}P^0$	0–1	[1]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

<i>gf</i> -value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
6.20×10^{-1}	2435.893	2435.970	6298.834	47337.797	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	¹ D– ¹ D ⁰	2–2	[1]
1.70×10^{-3}	2439.507	2439.450	0.000	40980.427	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–1} ⁰	0–1	[1]
1.80×10^{-3}	2444.105	2444.049	77.106	40980.427	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–1} ⁰	1–1	[1]
1.20×10^{-3}	2452.860	2452.806	223.142	40980.427	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–1} ⁰	2–1	[1]
2.68×10^{-1}	2507.653	2507.587	77.106	39944.072	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–3} ⁰	1–2	[1]
2.12×10^{-1}	2515.073	2515.013	0.000	37749.263	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–3} ⁰	0–1	[1]
8.03×10^{-1}	2516.870	2516.807	223.142	39944.072	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–3} ⁰	2–2	[1]
1.59×10^{-1}	2519.960	2519.901	77.106	39749.263	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–3} ⁰	1–1	[1]
2.14×10^{-1}	2524.867	2524.866	77.106	39671.267	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–3} ⁰	1–0	[1]
2.66×10^{-1}	2529.269	2529.212	223.142	39479.263	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	³ P _{–3} ⁰	2–1	[1]
3.68×10^{-2}	2533.142	2533.571	15409.254	54867.373	3s ² 3p ²	3p(² P)5s	¹ S _{–1} ⁰	0–1	[1]
4.00×10^{-4}	2562.590	2562.647	6298.834	45309.298	3s3p ³	¹ D– ³ D ⁰	2–3	[1]	
1.00×10^{-4}	2564.447	2564.530	6298.834	45280.644	3s3p ³	¹ D– ³ D ⁰	2–2	[1]	
6.49×10^{-7}	2565.593	2565.691	6298.834	45263.008	3s3p ³	¹ D– ³ D ⁰	2–1	[1]	
1.70×10^{-3}	2569.410	2569.859	15409.254	54310.236	3s ² 3p ²	3p(² P)5s	¹ S _{–3} ⁰	0–1	[1]
8.00×10^{-4}	2577.923	2578.380	15409.254	54181.687	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	¹ S _{–3} ⁰	0–1	[1]
5.73×10^{-1}	2632.066	2632.555	15409.254	53383.843	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	¹ S _{–1} ⁰	0–1	[1]
6.00×10^{-4}	2843.170	2843.442	15409.254	50567.557	3s ² 3p ²	3p(² P)3d	¹ S _{–3} ⁰	0–1	[1]
1.17×10^0	2882.424	2882.528	6298.834	40980.427	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	¹ D– ¹ P ⁰	2–1	[1]
2.00×10^{-4}	2971.222	2971.321	6298.834	39944.072	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	¹ D– ³ P ⁰	2–2	[1]
1.09×10^{-2}	2988.517	2988.627	6298.834	39749.263	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	¹ D– ³ P ⁰	2–1	[1]
9.66×10^{-7}	3007.615	3007.613	77.106	33316.379	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P _{–5} ⁰	1–2	[1]
2.81×10^{-6}	3020.884	3020.886	223.142	33316.379	3s ² 3p ²	3s3p ³	³ P _{–5} ⁰	2–2	[1]
2.63×10^{-1}	3905.521	3909.546	15409.254	40980.427	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	¹ S _{–1} ⁰	0–1	[1]
2.30×10^{-3}	4102.935	4107.303	15409.254	39749.263	3s ² 3p ²	3p(² P)4s	¹ S _{–3} ⁰	0–1	[1]
4.00×10^{-3}	5597.940	5597.850	39671.267	57530.309	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} S	0–1	[1]
6.30×10^{-3}	5622.221	5622.405	39749.263	57530.309	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} S	1–1	[1]
2.70×10^{-2}	5645.611	5645.603	39749.263	54457.246	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} P	1–2	[1]
1.74×10^{-2}	5665.554	5665.464	39671.267	57317.173	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} P	0–1	[1]
2.00×10^{-4}	5684.485	5684.687	39944.072	57530.309	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} S	2–1	[1]
1.18×10^{-2}	5690.427	5690.618	39749.263	57317.173	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} P	1–1	[1]
2.21×10^{-2}	5701.105	5701.104	39749.263	57284.859	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} P	1–0	[1]
8.02×10^{-2}	5708.397	5708.403	39944.072	57457.246	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} P	2–2	[1]
3.06×10^{-2}	5754.219	5754.428	39944.072	57317.173	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} P	2–1	[1]
2.75×10^{-1}	5772.145	5772.144	40980.427	58300.208	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	¹ P _{–1} ^{–1} S	1–0	[1]
5.00×10^{-4}	5780.384	5780.293	39671.267	56966.629	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P _{–3} ^{–3} D	0–1	[1]

gf-value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
4.00 × 10 ⁻⁴	5793.071	5793.062	39749.263	57006.502	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P ₀ – ³ D	1–2	[1]
1.16 × 10 ⁻⁵	5797.860	5797.859	39944.072	57187.036	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P ₀ – ³ D	2–3	[1]
3.00 × 10 ⁻⁴	5806.277	5806.479	39749.263	56966.629	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P ₀ – ³ D	1–1	[1]
1.10 × 10 ⁻³	5859.198	5859.204	39944.072	57006.502	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P ₀ – ³ D	2–2	[1]
2.00 × 10 ⁻⁴	5872.708	5872.929	39944.072	56966.629	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	³ P ₀ – ³ D	2–1	[1]
4.17 × 10 ⁻¹	5948.540	5948.539	40980.427	57786.620	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	¹ P ₀ – ¹ D	1–2	[1]
1.39 × 10 ⁻²	6331.957	6331.956	40980.427	56786.968	3p(² P)4s	3p(⁴ P)5p	¹ P ₀ – ¹ P	1–1	[1]
1.15 × 10 ⁻²	6518.740	6838.066	48584.884	63204.869	3p(⁴ P)4p	3p(² P)7d	³ D _{–1} D ⁰	1–2	[1]
1.16 × 10 ⁻²	6553.890	6410.654	47605.837	63204.869	3p(⁴ P)4p	3p(² P)7d	³ D _{–1} D ⁰	2–2	[1]
1.76 × 10 ⁻¹	6555.462	6555.462	47599.553	62849.796	3p(⁴ P)4p	3p(² P)7d	³ D– ³ F ⁰	3–4	[1]
9.61 × 10 ⁻²	6560.566	6355.328	47605.837	63340.666	3p(⁴ P)4p	3p(² P)7d	³ D– ³ F ⁰	2–3	[1]
3.00 × 10 ⁻⁴	6624.230	6408.073	47599.553	63204.869	3p(⁴ P)4p	3p(² P)7d	³ D _{–1} D ⁰	3–2	[1]
1.10 × 10 ⁻³	6631.048	6352.791	47599.553	63340.666	3p(⁴ P)4p	3p(² P)7d	³ D– ³ F ⁰	3–3	[1]
6.23 × 10 ⁻²	6721.840	6386.541	46498.911	62156.839	3p(⁴ P)4p	3p(² P)6d	¹ P _{–1} D ⁰	1–2	[1]
1.20 × 10 ⁻¹	6976.520	7264.803	48584.884	62349.882	3p(⁴ P)4p	3p(² P)6d	³ D– ³ F ⁰	1–2	[1]
2.30 × 10 ⁻¹	7003.567	7161.701	47605.837	62376.807	3p(⁴ P)4p	3p(² P)6d	³ D– ³ F ⁰	2–3	[1]
3.60 × 10 ⁻¹	7005.888	7005.888	47599.553	61869.326	3p(⁴ P)4p	3p(² P)6d	³ D– ³ F ⁰	3–4	[1]
1.85 × 10 ⁻²	7016.794	6782.399	47605.837	62349.882	3p(⁴ P)4p	3p(² P)6d	³ D– ³ F ⁰	2–2	[1]
6.60 × 10 ⁻³	7083.947	6767.157	47599.553	62376.807	3p(⁴ P)4p	3p(² P)6d	³ D– ³ F ⁰	3–3	[1]
1.00 × 10 ⁻⁴	7097.480	6779.510	47599.553	62349.882	3p(⁴ P)4p	3p(² P)6d	³ D– ³ F ⁰	3–2	[1]
3.14 × 10 ⁻¹	7680.265	7245.364	46498.911	60300.841	3p(⁴ P)4p	3p(² P)5d	¹ P _{–1} D ⁰	1–2	[1]
3.40 × 10 ⁻¹	7918.382	8291.491	48584.884	60645.441	3p(⁴ P)4p	3p(² P)5d	³ D– ³ F ⁰	1–2	[1]
7.47 × 10 ⁻¹	7932.348	7633.815	47605.837	60705.447	3p(⁴ P)4p	3p(² P)5d	³ D– ³ F ⁰	2–3	[1]
1.08 × 10 ⁰	7943.998	7943.999	47599.553	60184.212	3p(⁴ P)4p	3p(² P)5d	³ D– ³ F ⁰	3–4	[1]
6.03 × 10 ⁻²	7970.305	7668.945	47605.837	60645.441	3p(⁴ P)4p	3p(² P)5d	³ D– ³ F ⁰	2–2	[1]
4.57 × 10 ⁻²	8035.618	7630.155	47599.553	60705.447	3p(⁴ P)4p	3p(² P)5d	³ D– ³ F ⁰	3–3	[1]
2.85 × 10 ⁻²	8065.023	11572.986	39944.072	48584.884	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ₀ – ³ D	2–1	[1]
8.00 × 10 ⁻⁴	8074.572	7665.251	47599.553	60645.441	3p(⁴ P)4p	3p(² P)5d	³ D– ³ F ⁰	3–2	[1]
4.45 × 10 ⁻¹	8147.270	13051.823	39944.072	47605.837	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ₀ – ³ D	2–2	[1]
4.51 × 10 ⁻¹	8259.789	11317.824	39749.263	48584.884	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ₀ – ³ D	1–1	[1]
2.78 × 10 ⁰	8309.239	13062.537	39944.072	47599.553	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ₀ – ³ D	2–3	[1]
6.87 × 10 ⁻¹	8336.916	11218.790	39671.267	48584.884	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ₀ – ³ D	0–1	[1]
1.54 × 10 ⁰	8342.036	12728.194	39749.263	47605.837	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ₀ – ³ D	1–2	[1]
7.61 × 10 ⁻²	8680.080	8128.115	46498.911	58801.886	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	¹ P _{–1} P ⁰	1–1	[1]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

gf-value ^a	Intensities ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Reference ^f
		Observed ^g	Calculated	Lower	Upper				
7.29 × 10 ⁻¹	9105.548	9595.630	39944.072	50365.483	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ P	2–1	[1]
1.20 × 10 ⁻³	9108.012	10232.568	47599.553	57372.271	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	³ D– ³ F ⁰	3–2	[1]
7.04 × 10 ⁻²	9186.293	10151.240	47599.553	57450.566	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	³ D– ³ F ⁰	3–3	[1]
2.79 × 10 ⁰	9197.503	9197.498	40980.427	51849.963	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	¹ P ⁰ – ¹ D	1–2	[1]
1.48 × 10 ⁻¹	9219.291	9995.580	46498.911	56503.333	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	¹ P ^{–1} D ⁰	1–2	[1]
1.89 × 10 ⁰	9233.565	9439.402	39944.072	50537.963	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ P	2–2	[1]
4.90 × 10 ⁻¹	9268.006	9268.003	39749.263	50536.113	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ P	1–0	[1]
5.29 × 10 ⁻²	9269.981	10239.152	47605.837	57372.271	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	³ D– ³ F ⁰	2–2	[1]
3.15 × 10 ⁻¹	9300.314	9419.549	39749.263	50365.482	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ P	1–1	[1]
9.79 × 10 ⁻¹	9319.368	9319.371	47599.553	58326.950	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	³ D– ³ F ⁰	3–4	[1]
6.82 × 10 ⁻¹	9348.262	10157.720	47605.837	57450.566	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	³ D– ³ F ⁰	2–3	[1]
2.40 × 10 ⁻¹	9352.228	11379.947	48584.884	57372.271	3p(⁴ P)4p	3p(² P)4d	³ D– ³ F ⁰	1–2	[1]
4.26 × 10 ⁻¹	9377.441	9350.849	39671.267	50365.483	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ P	0–1	[1]
4.82 × 10 ⁻¹	9413.506	9413.502	40980.427	51600.551	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	¹ P ⁰ – ¹ S	1–0	[1]
5.67 × 10 ⁻¹	9428.330	9268.957	39749.263	50537.963	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ P	1–2	[1]
6.63 × 10 ⁻¹	9444.619	9954.504	39944.072	49989.776	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ S	2–1	[1]
5.23 × 10 ⁻¹	9639.384	9765.136	39749.263	49989.776	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ S	1–1	[1]
1.97 × 10 ⁻¹	9716.511	9691.323	39671.267	49989.776	3p(² P)4s	3p(⁴ P)4p	³ P ⁰ – ³ S	0–1	[1]

^aWeighted oscillator strengths for atomic transition obtained by the method described in Section 2.

^bObserved line intensities.

^cWavelength corresponding to the energy levels difference between the adjusted experimental energy level values.

^dNumerical values of the energy levels are those obtained by an optimized procedure using the program ELCALC.

^eLevel designations for the transition, including configuration parentage, term, and total angular momentum. For practical purposes, we show them in three separate columns.

^fReference: Number of the references used in this work.

^gThis energy value was calculated using the observed wavelength.

Table 2

Lifetimes for the Si I spectrum

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a	Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a
3s ² 3p ²	³ P ₀	0.000	—	3s ² 3p3d	³ F ₂	49835.963	102.300
	³ P ₁	77.106	—		³ F ₃	49919.353	328.800
	³ P ₂	223.142	—		³ P ₂	50493.607	3.137
	¹ D ₂	6298.834	—		³ P ₁	50567.557	3.121
	¹ S ₀	15409.254	—		³ P ₀	50602.415	3.121
	¹ P ₁	46498.911	130.200		¹ F ₃	53360.809	2.654
	³ D ₃	47599.553	57.140		¹ P ₁	53383.843	4.257
	³ D ₂	47605.837	56.940		³ D ₁	54181.687	1.908
	³ D ₁	48584.884	57.240		³ D ₂	54198.295	1.922
	³ S ₁	49989.776	36.150		³ D ₃	54248.108	1.920
3s ² 3p4p	³ P ₁	50365.483	27.150	3s ² 3p5s	³ P ₀	54245.001	6.889
	³ P ₀	50536.113	27.040		³ P ₁	54310.236	7.104
	³ P ₂	50537.963	27.090		³ P ₂	54521.355	7.462
	¹ S ₀	51600.551	18.680		¹ P ₁	54867.373	8.768
	¹ D ₂	51849.963	21.180		¹ D ₂	56503.333	19.770
	¹ P ₁	56768.968	443.200		³ F ₂	57372.271	28.970
	³ D ₁	56966.629	423.200		³ F ₃	57450.566	69.130
	³ D ₂	57006.502	413.800		³ F ₄	58326.950	119.300
	³ D ₃	57187.036	451.100		¹ P ₁	58801.886	5.069
	³ P ₀	57284.859	117.200		¹ F ₃	58893.371	3.610
3s ² 3p5p	³ P ₁	57317.173	126.300		³ D ₂	59032.170	3.919
	³ P ₂	57457.246	120.300		³ D ₁	59056.842	3.686
	³ S ₁	57530.309	269.600		³ D ₃	59118.002	3.670
	¹ D ₂	57786.620	41.990		³ P ₂	59917.329	5.558
	¹ S ₀	58300.208	11.200		³ P ₁	60010.684	5.835
	⁵ P ₁	81699.509	2.212		³ P ₀	60042.481	6.062
	⁵ P ₂	81800.990	2.198	3s ² 3p6s	³ P ₀	59221.095	32.990
	⁵ P ₃	81951.099	2.178		³ P ₁	59273.886	35.640
3s3p ² 3d	⁵ P ₃	94282.064	0.504		³ P ₂	59506.361	33.420
	⁵ P ₂	94355.935	0.577		¹ P ₁	59636.977	59.730
	⁵ P ₁	94403.326	0.683	3s ² 3p5d	³ F ₄	60184.212	58.680
3s3p ³	⁵ S ₂	33316.379	—		¹ D ₂	60300.841	25.980
	³ D ₁	45263.008	3.109		³ F ₂	60645.441	49.450
	³ D ₂	45280.644	3.124		³ F ₃	60705.447	36.670
	³ D ₃	45309.298	3.148		¹ P ₁	61305.686	21.030
	³ P ₂	56690.894	2.365		¹ F ₃	61423.221	9.706
	³ P ₁	56700.735	2.404		³ D ₂	61447.852	10.640
	³ P ₀	56733.368	2.424		³ D ₁	61511.912	8.485
	¹ D ₂	64321.878	2.722		³ D ₃	61574.790	8.442
	³ S ₁	79663.950	0.137		³ P ₂	61841.916	10.580
	³ P ₀	39671.267	4.478		³ P ₁	61936.304	11.530
3s ² 3p4s	³ P ₁	39749.263	4.436	3s ² 3p7s	³ P ₀	61960.247	12.400
	³ P ₂	39944.072	4.431		³ P ₀	61538.032	64.510
	¹ P ₁	40980.427	2.839		³ P ₁	61595.495	65.640
	¹ D ₂	47337.797	6.249		³ P ₂	61823.540	64.650

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a	Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a
3s ² 3p6d	³ F ₄	61869.326	139.300	3s ² 3p9d	¹ F ₃	64351.910	53.580
	¹ D ₂	62156.839	27.220		¹ P ₁	64393.426	50.040
	³ F ₂	62349.882	103.600		³ D ₂	64398.055	63.760
	³ F ₃	62376.807	46.330		³ F ₂	64488.688	256.000
	¹ P ₁	62666.255	30.120		³ D ₁	64654.649	73.130
	³ D ₂	62774.982	27.440		³ D ₃	64662.074	113.100
	¹ F ₃	62802.846	14.810		³ P ₂	64687.759	60.590
	³ D ₁	62925.664	14.980		³ P ₁	64699.078	55.820
	³ P ₂	62930.474	17.030		³ P ₀	64703.224	65.060
	³ D ₃	62936.131	15.400		³ P ₀	64425.966	295.800
	³ P ₁	63097.362	18.620		³ P ₁	64432.027	282.500
	³ P ₀	63123.364	20.550		³ P ₂	64713.009	308.600
	³ P ₀	62806.579	113.200	3s ² 3p10d	¹ P ₁	64723.871	252.200
3s ² 3p8s	³ P ₁	62813.249	107.000		¹ D ₂	64553.505	220.200
	³ P ₂	63093.415	113.100		¹ P ₁	64635.405	62.120
	¹ P ₁	63130.253	96.530		³ D ₂	64646.728	77.600
3s ² 3p7d	³ F ₄	62849.796	248.100	3s ² 3p12s	¹ F ₃	64647.447	58.430
	¹ D ₂	63204.869	62.810		³ F ₂	64758.580	185.100
	³ F ₃	63340.666	45.440		³ F ₃	64881.416	62.760
	³ F ₂	63356.218	164.300		³ P ₂	64916.633	81.880
	¹ P ₁	63486.917	40.910		³ D ₁	64919.866	138.600
	¹ F ₃	63641.750	26.330		³ D ₃	64923.933	86.970
	³ D ₂	63695.144	34.340		³ P ₀	64946.123	82.300
	³ D ₁	63750.397	25.010		³ P ₀	64952.560	93.450
	³ D ₃	63760.224	27.120		³ P ₀	64674.587	409.700
	³ P ₂	63770.283	26.490		³ P ₁	64678.910	376.400
	³ P ₁	63844.643	28.660		³ P ₂	64961.667	413.300
3s ² 3p9s	³ P ₀	63576.829	134.700		¹ P ₁	64967.331	368.900
	³ P ₁	63584.209	137.400	3s ² 3p11d	¹ D ₂	64795.377	444.000
	³ P ₂	63863.771	133.300		¹ F ₃	64795.404	108.700
	¹ P ₁	63884.478	143.600		¹ P ₁	64832.253	158.800
3s ² 3p8d	¹ D ₂	63860.436	129.300	3s ² 3p11d	³ D ₂	64855.455	105.300
	³ F ₃	63945.091	41.280		³ F ₂	65025.282	904.900
	³ F ₂	63990.644	231.800		³ D ₁	65116.374	76.360
	¹ P ₁	64020.219	4.832		³ D ₃	65117.356	159.900
	³ D ₂	64104.853	40.240		³ P ₂	65125.034	123.500
	¹ F ₃	64187.806	1.492		³ P ₁	65135.281	97.230
	³ D ₁	64287.211	41.990		³ P ₀	65138.239	110.000
	³ D ₃	64295.196	51.940		³ P ₀	64859.431	551.300
	³ P ₂	64322.724	46.390		³ P ₁	64861.006	462.900
	³ P ₁	64337.541	41.510		³ P ₂	65146.132	549.100
3s ² 3p10s	³ P ₀	64358.505	47.620	3s ² 3p12d	¹ P ₁	65151.651	496.300
	³ P ₀	64079.728	205.500		¹ D ₂	64943.925	311.200
	³ P ₁	64085.851	201.400		¹ F ₃	64965.080	312.300
	³ P ₂	64366.652	201.500		¹ P ₁	64981.988	129.300
	¹ P ₁	64376.177	206.600		³ D ₂	64982.319	122.000
3s ² 3p9d	¹ D ₂	64243.366	250.600		³ F ₂	65203.709	724.700

Table 2 (continued)

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a	Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a
3s ² 3p12d	³ F ₃	65226.571	144.900	3s ² 3p16d	³ P ₁	65268.916	1050.000
	³ D ₁	65261.586	125.300		³ P ₂	65554.377	1413.000
	³ D ₃	65264.890	120.700		¹ P ₁	65557.370	1033.000
	³ P ₂	65272.702	139.400		¹ D ₂	65295.002	966.700
	³ P ₁	65278.213	130.200		¹ F ₃	65307.309	242.500
	³ P ₀	65280.095	141.700		³ D ₂	65311.785	289.300
3s ² 3p14s	³ P ₁	65002.160	584.300		¹ P ₁	65316.487	365.100
	³ P ₂	65287.003	714.700		³ F ₂	65575.900	658.600
	¹ P ₁	65291.236	590.200		³ F ₃	65590.041	242.700
3s ² 3p13d	¹ D ₂	65055.822	695.500		³ D ₁	65601.899	225.900
	¹ P ₁	65091.827	244.500		³ D ₃	65602.619	296.400
	³ D ₂	65099.356	180.000		³ P ₂	65605.558	307.000
	¹ F ₃	65102.530	271.700		³ P ₁	65608.481	317.900
	³ F ₂	65330.372	464.300		³ P ₀	65608.634	359.200
	³ F ₃	65349.693	144.900	3s ² 3p18s	³ P ₁	65325.893	1324.000
	³ D ₁	65378.122	127.900		³ P ₂	65612.236	1736.000
	³ D ₃	65379.193	265.300		¹ P ₁	65613.953	1211.000
	³ P ₂	65382.158	164.600	3s ² 3p17d	¹ P ₁	65365.047	1062.000
	³ P ₁	65388.950	158.000		³ D ₂	65368.216	306.800
3s ² 3p15s	³ P ₀	65390.907	176.900		¹ F ₃	65369.920	632.100
	³ P ₁	65108.618	809.500		³ F ₂	65628.232	3501.000
	³ P ₀	65109.466	911.800		³ F ₃	65647.436	605.600
	³ P ₂	65396.724	921.000		³ D ₁	65651.307	508.800
3s ² 3p14d	¹ P ₁	65399.588	801.300		³ D ₃	65652.414	379.300
	¹ D ₂	65152.750	417.800		³ P ₂	65654.123	366.900
	¹ F ₃	65170.643	110.700		³ P ₁	65656.320	315.000
	³ D ₂	65177.693	182.000		³ P ₀	65657.239	345.500
	¹ P ₁	65183.885	251.200	3s ² 3p19s	³ P ₁	65372.747	1706.000
	³ F ₃	65453.221	495.600		³ P ₀	65372.954	2161.000
	³ P ₂	65470.716	266.600		³ P ₂	65660.244	2127.000
	³ D ₃	65471.555	173.000		¹ P ₁	65662.005	1368.000
	³ P ₁	65478.335	196.800	3s ² 3p18d	¹ D ₂	65393.883	2283.000
	³ P ₀	65479.157	214.100		¹ F ₃	65402.228	899.400
3s ² 3p16s	³ P ₀	65196.790	1154.000		³ D ₂	65407.291	323.400
	³ P ₁	65197.985	944.400		³ D ₁	65693.246	815.900
	³ P ₂	65483.830	1137.000		³ P ₂	65695.498	528.200
	¹ P ₁	65486.659	857.000		³ P ₁	65697.940	307.400
3s ² 3p15d	¹ D ₂	65231.301	649.800	3s ² 3p20s	³ P ₀	65697.560	323.200
	¹ P ₁	65254.550	213.500		³ P ₀	65413.356	1987.000
	¹ F ₃	65258.824	120.600		³ P ₁	65414.004	891.400
3s ² 3p15d	³ F ₂	65506.794	1949.000	3s ² 3p19d	¹ P ₁	65701.756	3491.000
	³ F ₃	65528.172	116.200		¹ F ₃	65433.169	327.100
	³ D ₃	65543.003	231.800		¹ P ₁	65441.941	727.200
	³ P ₂	65545.267	305.500		³ D ₂	65446.032	431.300
	³ P ₁	65548.951	276.500		³ D ₁	65728.037	568.300
	³ P ₀	65550.282	318.700		³ D ₃	65728.830	559.100
	³ P ₀	65267.341	1549.000		³ P ₂	65730.376	516.800

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a	Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ns) ^a
3s ² 3p19d	³ P ₁	65732.253	424.300	3s ² 3p20d	³ P ₁	65761.299	840.500
3s ² 3p21s	³ P ₀	65447.439	4569.000	3s ² 3p22s	¹ P ₁	65764.627	3351.000
	³ P ₁	65447.601	2797.000	3s ² 3p21d	¹ F ₃	65494.027	772.800
	¹ P ₁	65736.033	1553.000		³ D ₂	65496.573	830.200
3s ² 3p20d	¹ F ₃	65469.753	870.800		³ D ₃	65784.632	1097.000
	³ D ₂	65470.689	739.900		³ P ₂	65785.994	988.400
	³ D ₃	65758.854	886.700		³ P ₁	65786.901	921.900
	³ P ₂	65760.345	857.200				

^aLifetimes for the energy levels.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brazil, and by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. Computations were carried out at the Prof. John David Rogers Computational Center, UNICAMP.

References

- [1] Radziemski LJ, Andrew KL. Arc spectrum of silicon. *J Opt Soc Am* 1965;55:474–91.
- [2] Kaufman V, Radziemski LJ, Andrew KL. Vacuum ultraviolet spectrum of neutral silicon. *J Opt Soc Am* 1966;56: 911–5.
- [3] Radziemski LJ, Andrew KL, Kaufman V, Litzén U. Vacuum ultraviolet wavelength standards and improved energy levels in the first spectrum of silicon. *J Opt Soc Am* 1967;57:336–40.
- [4] Brown CM, Tilford SG, Tousey R, Ginter ML. Absorption spectrum of SiI between 1500 and 1900 Å. *J Opt Soc Am* 1974;64:1665–82.
- [5] Kelly RL. Atomic and ionic spectrum lines of hydrogen through krypton. *J Phys Chem Ref Data* 1987;16:253–67.
- [6] Martin WC, Zalubas R. Energy levels of silicon, SiI through Si XIV. *J Phys Chem Ref Data* 1983;12:323–80.
- [7] Coutinho LH, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si XI spectrum. *JQSRT* 2001;68: 643–55.
- [8] Cowan RD. The theory of atomic structure and spectra. Berkeley, CA: University of California Press, 1981.
- [9] Radziemski LJ, Kaufman V. Wavelengths, energy levels, and analysis of neutral atomic chlorine (Cl I). *J Opt Soc Am* 1969;59:424–43.
- [10] Becker U, Kerkhoff H, Kwiatkowski M, Schmidt M, Teppner U, Zimmermann P. Lifetimes of the SiI 3p4s¹P₁ and 3p3d¹P₁ states. *Phys Lett* 1980;76A:125–7.
- [11] Smith PL, Huber MCE, Tozzi GP, Griesinger HE, Cardon BL, Lombardi GG. Absolute oscillator strengths for 108 lines of SiI between 163 and 410 nm. *Astrophys J* 1987;322:573–83.
- [12] Callegari F, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si III spectrum. *Astrophys J Suppl Ser* 1998;119:181–8.
- [13] Siems A, Luna FRT, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si IV spectrum. *JQSRT* 2001;68:635–41.
- [14] Trigueiros AG, Jupén C. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si V spectrum. *JQSRT* 1996;56:713–23.
- [15] Coutinho LH, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si VI spectrum. *Astrophys J Suppl Ser* 1999;121:591–7.

- [16] Coutinho LH, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si VII spectrum. *Astrophys J Suppl Ser* 1998;115:315–9.
- [17] Orłoski RV, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si VIII spectrum. *JQSRT* 2001;69: 13–21.
- [18] Orłoski RV, Trigueiros AG, Cavalcanti GH. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si IX spectrum. *JQSRT* 1999;61:665–9.
- [19] Cavalcanti GH, Luna FRT, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si X spectrum. *JQSRT* 2000;64:5–13.

5.2 Anexo 2: artigo Si XI



PERGAMON

Journal of Quantitative Spectroscopy &
Radiative Transfer 68 (2001) 643–655

Journal of
Quantitative
Spectroscopy &
Radiative
Transfer

www.elsevier.com/locate/jqsrt

Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si XI spectrum

L.H. Coutinho^{a,*}, A.G. Trigueiros^{a,b}

^a*Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP 13083-970 Campinas, São Paulo,
Brazil*

^b*Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ 20550-013 Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

Abstract

The weighted oscillator strengths (gf) and the lifetimes presented in this work were carried out in a multiconfiguration Hartree-Fock relativistic (HFR) approach. In this calculation, the electrostatic parameters were optimized by a least-squares procedure, in order to improve the adjustment to experimental energy levels. This method produces gf -values that are in good agreement with intensity observations and lifetime values that are closer to the experimental ones. In this work we revised all the experimentally known electric dipole Si XI spectrum lines. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The ground state configuration of 10 times ionized silicon, Si XI, is $1s^2\ 2s^2$ with the term 1S_0 . Si XI belongs to the Be I isoelectronic sequence and its ionization potential is $3\ 839\ 800\ \text{cm}^{-1}$ (476.08 eV). The spectrum was analyzed for the first time by Ferner [1,2] in the extreme ultraviolet region and 12 lines were classified in the range 43–49 Å. Tondello [3] published Si XI lines in the range 33–50 Å but the characteristic of his light source, a laser produced plasma, limited the accuracy and the resolution of the lines. Hoory et al. [4] using a high-voltage low inductance vacuum spark identified new lines in the range 30–60 Å. Moore [5] summarized the energy levels of Ferner [1,2]. Fawcett [6–8] classified Si XI lines obtained with laser produced plasma. Träbert et al. [9] and Griffin et al. [10], using the beam-foil technique, studied the spectra of highly ionized stripped silicon ions in the extreme ultraviolet and some Si XI lines were classified. Träbert and Fawcett [11] classified Si XI lines in the X-ray region. Martin and Zalubas [12] published energy level data

* Corresponding author. Fax: + 55-19-788-5427.

E-mail address: lucia@ifi.unicamp.br (L.H. Coutinho).

for the atom and all positive ions of silicon. Kelly [13] summarized all the wavelengths published for Si XI. Mosnier et al. [14] identified three new lines in the X-ray region using the beam-foil technique. Kramida and Träbert [15] extended the analysis of Si XI spectrum and furthermore they improved the accuracy of the majority of the known levels.

The purpose of this work is to present a review of all known electric dipole transitions of Si XI, their oscillator strengths calculated from fitted values of the energy parameters and the lifetimes, calculated by the same method, for all known experimental energy levels. The work we present here was stimulated by the desire to determine weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si XI spectrum. Both parameters are important in the study of laboratory and solar spectra, as silicon is an important element in astrophysics.

2. Calculation

The oscillator strength $f(\gamma\gamma')$ is a physical quantity related to line intensity I and transition probability $W(\gamma\gamma')$, as given by Sobelman [16]:

$$W(\gamma\gamma') = \frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} |f(\gamma\gamma')| \quad (1)$$

with

$$I \propto gW(\gamma\gamma') \propto g|f(\gamma\gamma')| = gf.$$

Here m is the electron mass, e the electron charge, γ the initial quantum state, $\omega = (E(\gamma) - E(\gamma'))/\hbar$, $E(\gamma)$ the initial state energy, and $g = (2J + 1)$ is the number of degenerate quantum states with angular momentum J (in the formula for the initial state). Quantities with primes refer to the final state.

In the equation above, the weighted oscillator strength, gf , is given by Cowan [17]:

$$gf = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S, \quad (2)$$

where $\sigma = |E(\gamma) - E(\gamma')|/hc$, h is Planck's constant, c is the light velocity, a_0 is the Bohr radius, and the electric dipole line strength is defined by

$$\mathbf{S} = |\langle \gamma J || \mathbf{P}^1 || \gamma' J' \rangle|^2. \quad (3)$$

This quantity is a measure of the total strength of the spectral line, including all possible transitions between m , m' and different J_z eigenstates. The tensor operator \mathbf{P}^1 (first order) in the reduced matrix element is the classical dipole moment for the atom in units of $-ea_0$.

To obtain gf , we need to calculate \mathbf{S} first, or its square root

$$\mathbf{S}_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \langle \gamma J || \mathbf{P}^1 || \gamma' J' \rangle. \quad (4)$$

In a multiconfiguration calculation we have to expand the wavefunction $|\gamma J\rangle$ in terms of single configuration wavefunctions, $|\beta J\rangle$, for both upper and lower levels

$$|\gamma J\rangle = \sum_{\beta} y_{\beta J}^{\gamma} |\beta J\rangle. \quad (5)$$

Therefore, we can have the multiconfigurational expression for $S_{\gamma\gamma'}^{1/2}$:

$$\mathbf{S}_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} y_{\beta J}^{\gamma} \langle \beta J || \mathbf{P}^1 || \beta' J' \rangle y_{\beta' J'}^{\gamma'} \quad (6)$$

The probability per unit time of an atom in a specific state γJ to make a spontaneous transition to any state with lower energy is

$$P(\gamma J) = \sum A(\gamma J, \gamma' J'), \quad (7)$$

where $A(\gamma J, \gamma' J')$ is the Einstein spontaneous emission transition probability rate for a transition from the γJ to the $\gamma' J'$ state. The sum is over all $\gamma' J'$ states with $E(\gamma' J') < E(\gamma J)$.

The Einstein probability rate is related to gf through the following relation given by [17]

$$gA = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{mc} gf \quad (8)$$

Since the natural lifetime $\tau(\gamma J)$ is the inverse of the probability $P(\gamma J)$, then

$$\tau(\gamma J) = (\sum A(\gamma J, \gamma' J'))^{-1} \quad (9)$$

The natural lifetime is applicable to an isolated atom. The interaction with matter or radiation will reduce the lifetime of a state.

The values for gf and lifetime given in Tables 1 and 2, respectively, were calculated according to these equations.

In order to obtain better values for oscillator strengths, we calculated the reduced matrix elements \mathbf{P}^1 by using optimized values of energy parameters which were adjusted from a least-squares calculation. In this adjustment, the code tries to fit experimental energy values by varying the electrostatic parameters. This procedure improves σ values used in Eq. (2) and $y_{\beta J}^{\gamma}$ and $y_{\beta' J'}^{\gamma'}$ values used in Eq. (6).

3. Discussion

The theoretical predictions for the energy levels of the configurations were obtained by diagonalizing the energy matrices with appropriate Hartree–Fock relativistic (HFR) values for the energy parameters. For this purpose the computer code developed by Cowan [17] was used.

The program allowed us to calculate energy levels, wavelengths, lifetimes, and transition probabilities. For the even-parity configurations we have the following picture: 2s², 2p², 2s3s, 2s3d, 2p3p, 2s4s, 2s4d, 2p4p, 2p4f, 2s5d, 2s5g, 2s5d, 2s6d, 2p5p, and 2p5f. For the odd-parity case we study the 2s2p, 2s3p, 2p3s, 2p3d, 2s4p, 2s4f, 2p4d, 2s5p, 2s5f, 2s6h, 2p5d, 2p5g, and 2p6g configurations.

The interpretation of the configuration level structures were made by a least-squares fit of the observed levels. The energy level values were determined from the observed wavelengths by an interactive optimization procedure using the program ELCALC, Radziemski and Kaufman [18], in which the individual wavelengths are weighted according to their uncertainties. The energy levels adjusted by this method were used to optimize the electrostatic parameters by a least-squares procedure, and finally these optimized parameters were used again to calculate the gf - and lifetime

Table 1
Weighted oscillator strengths and spectral lines for the Si XI spectrum

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	j-j ^e	Reference	
		Observed	Calculated	Lower	Upper					
3.29×10^0		6.530	—	0	15 313 936 ^f	2s ²	1s2p ³	¹ S ₋₁ P ⁰	0-1	[11]
7.34×10^1		6.772	—	0	14 766 686 ^f	2s ²	1s2s ² 2p	¹ S ₋₁ P ⁰	0-1	[14]
1.08×10^0		6.774	—	329 687	14 432 640 ^f	2s2p	1s2s2p ²	¹ P ⁰⁻¹ P	1-1	[14]
1.50×10^{-3}		6.874	—	177 306	14 370 265 ^f	2s2p	1s2s2p ²	³ P ⁰⁻⁵ P	2-2	[14]
4.98×10^{-2}	5	30.126	30.128	177 306	3 496 529	2s2p	2p5p	³ P ⁰⁻³ P	2-2	[4,15]
5.73×10^{-2}	5	30.322	30.322	172 161	3 470 097	2s2p	2s6d	³ P ⁰⁻³ D	1-2	[4,15]
1.04×10^{-1}	10	30.368	30.369	177 306	3 470 172	2s2p	2s6d	³ P ⁰⁻³ D	2-3	[4,15]
1.06×10^{-1}	8	31.924	31.924	172 161	3 304 643	2s2p	2s5d	³ P ⁰⁻³ D	1-2	[4,15]
1.97×10^{-1}	20	31.980	31.978	177 306	3 304 438	2s2p	2s5d	³ P ⁰⁻³ D	2-3	[4,15]
7.16×10^1	8	32.735	32.736	450 978	3 505 760	2p ²	2p5d	³ P ₋₃ D ⁰	2-3	[4,15]
1.10×10^2	8	33.153	33.153	495 211	3 511 529	2p ²	2p5d	¹ D ₋₁ F ⁰	2-3	[4,15]
1.10×10^{-1}	14	33.222	33.218	177 306	3 187 677	2s2p	2p4p	³ P ⁰⁻³ P	2-2	[4,15]
1.50×10^{-1}	14	33.298	33.300	177 306	3 180 351	2s2p	2p4p	³ P ⁰⁻³ D	2-3	[4,15]
4.99×10^{-5}	13	33.515	33.513	0	2 983 895	2s ²	2s4p	¹ S ₋₁ P ⁰	0-1	[4,15]
1.48×10^{-1}	7	33.573	33.573	329 687	3 308 263	2s2p	2s5d	¹ P ⁰⁻¹ D	1-2	[4,15]
1.60×10^{-1}	12	34.910	34.909	329 687	3 194 255	2s2p	2p4p	¹ P ⁰⁻¹ D	1-2	[4,15]
1.30×10^{-1}	5	35.353	35.353	169 802	2 998 381	2s2p	2s4d	³ P ⁰⁻³ D	0-1	[4,15]
2.93×10^{-1}	32	35.383	35.382	172 161	2 998 438	2s2p	2s4d	³ P ⁰⁻³ D	1-2	[4,15]
9.73×10^{-2}	53	35.446	35.447	177 306	2 998 438	2s2p	2s4d	³ P ⁰⁻³ D	2-2	[4,15]
6.96×10^{-1}	5	36.238	36.239	446 499	3 205 938	2p ²	2p4d	³ P ₋₃ P ⁰	1-1	[4,15]
2.08×10^0	40	36.311	36.312	446 499	3 200 383	2p ²	2p4d	³ P ₋₃ D ⁰	1-2	[4,15]
4.28×10^0	80	36.335	36.336	450 978	3 203 064	2p ²	2p4d	³ P ₋₃ D ⁰	2-3	[4,15]
4.73×10^0	70	36.772	36.772	495 211	3 214 675	2p ²	2p4d	¹ D ₋₁ F ⁰	2-3	[4,15]
6.58×10^{-1}	10	37.060	37.060	495 211	3 193 535	2p ²	2p4d	¹ D ₋₁ D ⁰	2-2	[4,15]
3.62×10^{-1}	20	37.340	37.337	329 687	3 007 976	2s2p	2s4d	¹ P ⁰⁻¹ D	1-2	[4,15]
9.29×10^{-1}	20	38.336	38.337	608 788	3 217 209	2p ²	2p4d	¹ S ₋₁ P ⁰	0-1	[4,15]
1.00×10^{-1}	40	42.730	42.730	172 161	2 512 425	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ P	1-2	[4,15]
4.62×10^{-2}	10	42.773	42.772	172 161	2 510 127	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ P	1-1	[4,15]
3.73×10^{-1}	70	42.826	42.824	177 306	2 512 425	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ P	2-2	[4,15]
1.73×10^{-1}	30	42.866	42.867	177 306	2 510 127	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ P	2-1	[4,15]
4.73×10^{-2}	10	42.910	42.908	169 802	2 500 385	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ S	0-1	[4,15]
1.20×10^{-1}	20	42.950	42.951	172 161	2 500 385	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ S	1-1	[4,15]
9.37×10^{-2}	20	43.046	43.046	177 306	2 500 385	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ S	2-1	[4,15]
2.38×10^{-1}	10	43.290	43.290	172 161	2 482 186	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ D	1-2	[1,15]
4.69×10^{-2}	10	43.329	43.329	172 161	2 480 084	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ D	1-1	[4,15]
5.68×10^{-2}	10	43.385	43.386	177 306	2 482 186	2s2p	2p3p	³ P ⁰⁻³ D	2-2	[4,15]
4.99×10^{-5}	10	43.763	43.756	0	2 285 387	2s ²	2s3p	¹ S ₋₁ P ⁰	0-1	[1,15]
8.60×10^{-1}	30	44.655	44.654	329 687	2 569 121	2s2p	2p3p	¹ P ⁰⁻¹ S	1-0	[15]
7.39×10^{-1}	10	45.398	45.399	329 687	2 532 397	2s2p	2p3p	¹ P ⁰⁻¹ D	1-2	[1,15]
7.12×10^{-1}	10	46.264	46.264	169 802	2 331 332	2s2p	2s3d	³ P ⁰⁻³ D	0-1	[1,15]
1.60×10^0	50	46.300	46.294	172 161	2 332 266	2s2p	2s3d	³ P ⁰⁻³ D	1-2	[1,15]
2.97×10^0	100	46.401	46.401	177 306	2 332 415	2s2p	2s3d	³ P ⁰⁻³ D	2-3	[1,15]
3.11×10^{-1}	40	46.662	46.662	329 687	2 472 761	2s2p	2p3p	¹ P ⁰⁻¹ P	1-1	[4,15]
1.00×10^{-4}	20	47.293	47.290	443 692	2 558 311	2p ²	2p3d	³ P ⁰⁻³ P ⁰	0-1	[4,15]
2.00×10^{-4}	8	47.350	47.353	446 499	2 558 311	2p ²	2p3d	³ P ⁰⁻³ P ⁰	1-1	[4,15]

Table 1. (Continued)

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	j-j ^e	Reference	
		Observed	Calculated	Lower	Upper					
1.00 × 10 ⁻⁴	2	47.385	47.386	446 499	2 556 805	2p ²	2p3d	³ P ₋ ³ P ⁰	1-2	[4,15]
3.00 × 10 ⁻⁴	2	47.453	47.453	450 978	2 558 311	2p ²	2p3d	³ P ₋ ³ P ⁰	2-1	[4,15]
8.00 × 10 ⁻⁴	60	47.489	47.487	450 978	2 556 805	2p ²	2p3d	³ P ₋ ³ P ⁰	2-2	[1,15]
6.00 × 10 ⁻⁴	50	47.607	47.603	446 499	2 547 207	2p ²	2p3d	³ P ₋ ³ D ⁰	1-2	[1,15]
9.00 × 10 ⁻⁴	50	47.653	47.653	450 978	2 549 472	2p ²	2p3d	³ P ₋ ³ D ⁰	2-3	[1,15]
4.99 × 10 ⁻⁵	5	47.702	47.705	450 978	2 556 805	2p ²	2p3d	³ P ₋ ³ D ⁰	2-2	[4,15]
1.90 × 10 ⁻³	20	47.735	47.739	495 211	2 589 935	2p ²	2p3d	¹ D ₋ ¹ P ⁰	2-1	[4,15]
3.41 × 10 ⁻²	50	47.899	47.899	495 211	2 582 923	2p ²	2p3d	¹ D ₋ ¹ F ⁰	2-3	[4,15]
9.00 × 10 ⁻⁵	20	48.381	48.382	450 978	2 517 878	2p ²	2p3d	³ P ₋ ³ F ⁰	2-2	[15]
3.27 × 10 ⁻²	20	48.991	48.995	169 802	2 210 823	2s2p	2s3s	³ P ₀ ⁻ ³ S	0-1	[4,15]
9.78 × 10 ⁻²	30	49.052	49.052	172 161	2 210 823	2s2p	2s3s	³ P ₀ ⁻ ³ S	1-1	[4,15]
1.62 × 10 ⁻¹	30	49.181	49.176	177 306	2 210 823	2s2p	2s3s	³ P ₀ ⁻ ³ S	2-1	[4,15]
1.67 × 10 ⁰	50	49.222	49.229	329 687	2 361 003	2s2p	2s3d	¹ P ₀ ⁻ ¹ D	1-2	[4,15]
5.00 × 10 ⁻⁴	10	49.265	49.271	495 211	2 524 812	2p ²	2p3d	¹ D ₋ ¹ D ⁰	2-2	[4,15]
2.00 × 10 ⁻⁴	50	49.441	49.440	495 211	2 517 878	2p ²	2p3d	¹ D ₋ ³ F ⁰	2-2	[4,15]
5.00 × 10 ⁻⁴	5	50.617	50.616	495 211	2 470 885	2p ²	2p3s	¹ D ₋ ¹ P ⁰	2-1	[4,15]
3.27 × 10 ⁻²	100	52.296	52.296	329 687	2 241 886	2s2p	2s3s	¹ P ₀ ⁻ ¹ S	1-0	[4,15]
3.38 × 10 ⁻¹	0	97.750	97.764	2 285 387	3 308 263	2s3p	2s5d	¹ P ₀ ⁻ ¹ D	1-2	[15]
6.25 × 10 ⁻¹	20	98.470	98.470	2 487 344	3 502 882	2p3p	2p5d	³ D ₋ ³ F ⁰	3-4	[15]
8.97 × 10 ⁻²	0	99.340	99.372	2 500 385	3 506 706	2p3p	2p5d	³ S ₋ ³ P ⁰	1-2	[15]
7.06 × 10 ⁻²	0	99.710	99.710	2 500 385	3 503 293	2p3p	2p5d	³ S ₋ ³ D ⁰	1-2	[15]
1.97 × 10 ⁻¹	0	100.600	100.575	2 512 425	3 506 706	2p3p	2p5d	³ P ₋ ³ P ⁰	2-2	[15]
1.89 × 10 ⁻¹	0	101.070	101.069	2 521 884	3 511 305	2p3d	2p5f	³ F ₀ ⁻ ¹ G	3-4	[15]
1.22 × 10 ⁰	40	101.680	101.680	2 525 880	3 509 358	2p3d	2p5f	³ F ₀ ⁻ ³ G	4-5	[15]
1.04 × 10 ⁰	50	102.300	102.300	2 332 415	3 309 932	2s3d	2s5f	³ D ₋ ³ F ⁰	3-4	[15]
5.27 × 10 ⁻¹	70	104.880	104.880	2 556 805	3 510 276	2p3d	2p5f	³ P ₀ ⁻ ³ D	2-3	[15]
8.05 × 10 ⁻¹	20	105.300	105.309	2 361 003	3 310 593	2s3d	2s5f	¹ D ₋ ¹ F ⁰	2-3	[15]
1.03 × 10 ⁻¹	20	106.100	106.100	2 569 121	3 511 623	2p3p	2p5d	¹ S ₋ ¹ P ⁰	0-1	[15]
2.26 × 10 ⁻²	0	106.720	106.743	2 361 003	3 297 828	2s3d	2s5p	¹ D ₋ ¹ P ⁰	2-1	[15]
7.72 × 10 ⁻¹	20	107.720	107.714	2 582 923	3 511 305	2p3d	2p5f	¹ F ₀ ⁻ ¹ G	3-4	[15]
4.99 × 10 ⁻⁵	50	107.800	108.346	2 547 207	3 470 172	2p3d	2s5d	³ D ₋ ³ D	2-3	[10,13]
1.58 × 10 ⁻¹	0	107.910	107.910	2 582 923	3 509 621	2p3d	2p5f	¹ F ₀ ⁻ ³ G	3-4	[15]
3.74 × 10 ⁻¹	0	108.480	108.480	2 589 935	3 511 764	2p3d	2p5f	¹ P ₀ ⁻ ¹ D	1-2	[15]
4.99 × 10 ⁻⁵	20	111.900	112.708	2 582 923	3 470 172	2p3d	2s6d	¹ F ₀ ⁻ ³ D	3-3	[10,13]
1.99 × 10 ⁻²	0	112.360	112.360	2 582 923	3 472 919	2p3d	2s6d	¹ F ₀ ⁻ ¹ D	3-2	[15]
9.00 × 10 ⁻⁵	20	119.800	119.939	2 470 885	3 304 643	2p3s	2s5d	¹ P ₀ ⁻ ³ D	1-2	[10,13]
1.00 × 10 ⁻⁴	50	121.900	121.202	2 472 761	3 297 828	2p3p	2s5p	¹ P ₋ ¹ P ⁰	1-1	[10,13]
4.99 × 10 ⁻⁵	20	127.600	126.952	2 510 127	3 297 828	2p3p	2s5p	³ P ₋ ¹ P ⁰	1-1	[10,13]
4.99 × 10 ⁻⁵	20	128.000	127.323	2 512 425	3 297 828	2p3p	2s5p	³ P ₋ ¹ P ⁰	2-1	[10,13]
4.99 × 10 ⁻⁵		129.280	129.354	2 210 823	2 983 895	2s3s	2s4p	³ S ₋ ¹ P ⁰	1-1	[9]
4.00 × 10 ⁻⁴	90	129.910	129.854	2 210 823	2 980 921	2s3s	2s4p	³ S ₋ ³ P ⁰	1-2	[15]
2.00 × 10 ⁻⁴	160	129.990	129.955	2 210 823	2 980 319	2s3s	2s4p	³ S ₋ ³ P ⁰	1-1	[15]
1.00 × 10 ⁻⁴	30	130.110	130.110	2 210 823	2 979 403	2s3s	2s4p	³ S ₋ ³ P ⁰	1-0	[15]
4.39 × 10 ⁻¹	10	132.280	132.255	2 431 565	3 187 677	2p3s	2p4p	³ P ₀ ⁻ ³ P	2-2	[15]
1.74 × 10 ⁻¹	10	132.380	132.396	2 426 772	3 182 082	2p3s	2p4p	³ P ₀ ⁻ ³ S	1-1	[15]
2.75 × 10 ⁻¹	10	132.440	132.433	2 431 565	3 186 665	2p3s	2p4p	³ P ₀ ⁻ ³ P	2-1	[15]

(Table continued on next page)

Table 1. (Continued)

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	j-j ^e	Reference	
		Observed	Calculated	Lower	Upper					
8.36×10^{-2}	0	133.160	133.174	2 423 904	3 174 798	2p3s	2p4p	³ P ⁰ - ³ D	0-1	[15]
7.56×10^{-1}	10	133.560	133.549	2 431 565	3 180 351	2p3s	2p4p	³ P ⁰ - ³ D	2-3	[15]
4.78×10^{-1}	10	133.630	133.604	2 426 772	3 175 253	2p3s	2p4p	³ P ⁰ - ³ D	1-2	[15]
1.77×10^{-1}	10	133.960	133.834	2 423 904	3 171 099	2p3s	2p4p	³ P ⁰ - ¹ P	0-1	[15]
2.33×10^{-1}	0	134.330	134.328	2 472 761	3 217 209	2p3p	2p4d	¹ P ⁻¹ P ⁰	1-1	[15]
5.59×10^{-2}	0	134.510	134.465	2 431 565	3 175 253	2p3s	2p4p	³ P ⁰ - ³ D	2-2	[15]
3.60×10^{-3}	0	134.770	134.769	2 241 886	2 983 895	2s3s	2s4p	¹ S ⁻¹ P ⁰	0-1	[15]
2.16×10^{-2}	0	136.530	136.521	2 482 186	3 214 675	2p3p	2p4d	³ D ⁻¹ F ⁰	2-3	[15]
8.56×10^{-2}	0	137.930	137.937	2 472 761	3 197 729	2p3p	2p4d	¹ P ⁻³ D ⁰	1-1	[15]
4.03×10^{-2}	0	138.170	138.169	2 482 186	3 205 938	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ P ⁰	2-1	[15]
1.27×10^0	10	138.370	138.391	2 285 387	3 007 976	2s3p	2s4d	¹ P ⁰ - ¹ D	1-2	[15]
3.42×10^{-1}	10	138.720	138.740	2 472 761	3 193 535	2p3p	2p4d	¹ P ⁰ - ¹ D ⁰	1-2	[9,10,15]
1.09×10^{-1}	10	139.170	139.123	2 289 185	3 007 976	2s3p	2s4d	³ P ⁰ - ¹ D	1-2	[15]
2.72×10^{-1}	10	139.250	139.238	2 482 186	3 200 383	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ D ⁰	2-2	[15]
8.75×10^{-2}	0	139.340	139.345	2 480 084	3 197 729	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ D ⁰	1-1	[15]
7.21×10^{-1}	10	139.640	139.639	2 472 761	3 188 895	2p3p	2p4d	¹ P ⁻³ F ⁰	1-2	[15]
6.27×10^{-1}	10	139.690	139.720	2 487 344	3 203 064	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ D ⁰	3-3	[15]
2.60×10^{-2}	0	139.760	139.754	2 482 186	3 197 729	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ D ⁰	2-1	[15]
7.31×10^{-1}	0	140.180	140.164	2 480 084	3 193 535	2p3p	2p4d	³ D ⁻¹ D ⁰	1-2	[15]
8.12×10^{-2}	10	140.600	140.608	2 470 885	3 182 082	2p3s	2p4p	¹ P ⁰ - ³ S	1-1	[15]
5.23×10^{-1}	10	140.790	140.778	2 288 045	2 998 381	2s3p	2s4d	³ P ⁰ - ³ D	0-1	[15]
1.99×10^0	40	140.980	140.980	2 482 186	3 191 507	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ F ⁰	2-3	[15]
2.79×10^0	70	141.060	141.060	2 487 344	3 196 263	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ F ⁰	3-4	[15]
5.74×10^{-1}	70	141.080	141.081	2 480 084	3 188 895	2p3p	2p4d	³ D ⁻³ F ⁰	1-2	[15]
2.19×10^0	30	141.120	141.135	2 289 799	2 998 340	2s3p	2s4d	³ P ⁰ - ³ D	2-3	[15]
3.00×10^{-3}	50	141.500	141.426	2 510 127	3 217 209	2p3p	2p4d	³ P ⁻¹ P ⁰	1-1	[10,13]
1.11×10^{-1}	0	141.680	141.668	2 500 385	3 206 259	2p3p	2p4d	³ S ⁻³ P ⁰	1-0	[15]
2.94×10^{-1}	10	141.730	141.733	2 500 385	3 205 938	2p3p	2p4d	³ S ⁻³ P ⁰	1-1	[15]
1.29×10^{-1}	10	142.030	142.063	2 470 885	3 174 798	2p3s	2p4p	¹ P ⁰ - ³ D	1-1	[15]
4.28×10^{-1}	10	142.870	142.858	2 500 385	3 200 383	2p3p	2p4d	³ S ⁻³ D ⁰	1-2	[15]
1.09×10^{-1}	0	143.420	143.401	2 500 385	3 197 729	2p3p	2p4d	³ S ⁻³ D ⁰	1-1	[15]
1.84×10^{-1}	10	143.640	143.651	2 510 127	3 206 259	2p3p	2p4d	³ P ⁻³ P ⁰	1-0	[15]
3.80×10^{-1}	0	143.720	143.717	2 510 127	3 205 938	2p3p	2p4d	³ P ⁻³ P ⁰	1-1	[15]
1.49×10^{-1}	10	143.910	143.911	2 510 127	3 205 000	2p3p	2p4d	³ P ⁻³ P ⁰	1-2	[15]
1.83×10^{-1}	10	144.200	144.193	2 512 425	3 205 938	2p3p	2p4d	³ P ⁻³ P ⁰	2-1	[15]
1.01×10^{-1}	0	144.300	144.269	2 500 385	3 193 535	2p3p	2p4d	³ S ⁻¹ D ⁰	1-2	[15]
7.45×10^{-1}	10	144.390	144.389	2 512 425	3 205 000	2p3p	2p4d	³ P ⁻³ P ⁰	2-2	[15]
1.57×10^0	20	144.800	144.793	2 512 435	3 203 064	2p3p	2p4d	⁴ P ⁻³ D ⁰	2-3	[15]
5.96×10^{-1}	10	144.860	144.874	2 510 127	3 200 383	2p3p	2p4d	³ P ⁻³ D ⁰	1-2	[15]
1.97×10^{-1}	10	144.920	144.917	2 517 878	3 207 927	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ G	2-3	[15]
3.41×10^{-1}	30	145.060	145.030	2 524 812	3 214 324	2p3d	2p4f	¹ D ⁰ - ¹ D	2-2	[15]
9.78×10^{-1}	30	145.110	145.114	2 521 884	3 210 997	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ¹ G	3-4	[15]
1.14×10^{-1}	10	145.420	145.433	2 510 127	3 197 729	2p3p	2p4d	³ P ⁻³ D ⁰	1-1	[15]
1.58×10^{-1}	20	145.470	145.443	2 524 812	3 212 367	2p3d	2p4f	¹ D ⁰ - ³ D	2-2	[15]
2.20×10^{-1}	20	145.630	145.572	2 524 812	3 211 757	2p3d	2p4f	¹ D ⁰ - ³ D	2-3	[15]
1.59×10^0	20	145.670	145.658	2 521 884	3 208 423	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ G	3-4	[15]

Table 1. (Continued)

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	j-j ^e	Reference
		Observed	Calculated	Lower	Upper				
4.85 × 10 ¹	20	145.740	145.763	2 521 884	3 207 927	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ G	3-3 [15]
4.14 × 10 ²	10	145.800	145.799	2 525 880	3 211 757	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ D	4-3 [15]
1.66 × 10 ²	100	146.200	146.026	2 532 397	3 217 209	2p3p	2p4d	¹ D- ¹ P ⁰	2-1 [10,13]
3.59 × 10 ⁻¹	70	146.230	146.247	2 517 878	3 201 651	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ F	2-2 [15]
7.44 × 10 ⁰	120	146.260	146.260	2 525 880	3 209 594	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ G	4-5 [15]
1.43 × 10 ⁻¹	60	146.300	146.325	2 510 127	3 193 535	2p3p	2p4d	³ P ₋₁ - ¹ D ⁰	1-2 [15]
2.35 × 10 ⁰	90	146.430	146.388	2 524 812	3 207 927	2p3d	2p4f	¹ D ⁰ - ³ G	2-3 [15]
4.20 × 10 ⁰	100	146.470	146.467	2 517 878	3 200 624	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ¹ F	2-3 [15]
1.05 × 10 ⁰	60	146.510	146.511	2 525 880	3 208 423	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ G	4-4 [15]
2.10 × 10 ⁰	50	146.550	146.568	2 532 397	3 214 675	2p3p	2p4d	¹ D- ¹ F ⁰	2-3 [15]
1.75 × 10 ⁻¹	30	147.090	147.102	2 521 884	3 201 683	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ F	3-3 [15]
3.29 × 10 ⁰	80	147.150	147.151	2 521 884	3 201 459	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ³ F	3-4 [15]
1.13 × 10 ⁻¹	10	147.330	147.332	2 521 884	3 200 624	2p3d	2p4f	³ F ⁰ - ¹ F	3-3 [15]
3.86 × 10 ⁻²	10	147.370	147.394	2 472 761	3 151 214	2p3p	2p4s	¹ P ₋₃ - ³ P ⁰	1-1 [15]
2.95 × 10 ⁰	80	147.480	147.478	2 331 332	3 009 400	2s3d	2s4f	³ D- ³ F ⁰	1-2 [15]
4.37 × 10 ⁰	170	147.530	147.540	2 332 266	3 010 047	2s3d	2s4f	³ D- ³ F ⁰	2-3 [15]
5.45 × 10 ⁻¹	190	147.580	147.573	2 332 415	3 010 047	2s3d	2s4f	³ D- ³ F ⁰	3-3 [15]
6.32 × 10 ⁰	190	147.610	147.609	2 332 415	3 009 880	2s3d	2s4f	³ D- ³ F ⁰	3-4 [7,10,15]
5.46 × 10 ⁻¹	70	147.680	147.681	2 332 266	3 009 400	2s3d	2s4f	³ D- ³ F ⁰	2-2 [15]
1.50 × 10 ⁻¹	20	147.730	147.780	2 285 387	2 962 069	2s3p	2s4s	¹ P ⁰ - ¹ S	1-0 [15]
1.76 × 10 ⁰	40	147.770	147.739	2 524 812	3 201 683	2p3d	2p4f	¹ D ⁰ - ³ F	2-3 [15]
1.00 × 10 ⁻¹	10	148.040	147.970	2 524 812	3 200 624	2p3d	2p4f	¹ D ⁰ - ¹ F	2-3 [15]
5.38 × 10 ⁻²	50	148.600	154.730	2 524 812	3 171 099	2p3d	2p4p	¹ D ⁰ - ¹ P	2-1 [10,13]
3.03 × 10 ⁻¹	10	149.250	149.227	2 487 344	3 157 464	2p3p	2p4s	³ D- ³ P ⁰	3-2 [15]
7.41 × 10 ⁻²	10	149.420	149.431	2 480 084	3 149 289	2p3p	2p4s	³ D- ³ P ⁰	1-0 [15]
1.65 × 10 ⁻¹	20	149.490	149.471	2 482 186	3 151 214	2p3p	2p4s	³ D- ³ P ⁰	2-1 [15]
1.23 × 10 ⁻¹	10	149.550	149.569	2 545 734	3 214 324	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ¹ D	1-2 [15]
3.00 × 10 ⁻⁴	10	149.690	149.704	2 532 397	3 200 383	2p3p	2p4d	¹ D- ³ D ⁰	2-2 [15]
1.02 × 10 ⁻¹	20	149.820	149.822	2 545 734	3 213 192	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ D	1-1 [15]
3.48 × 10 ⁻¹	20	150.330	150.340	2 547 207	3 212 367	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ D	2-2 [15]
2.27 × 10 ⁻²	10	150.460	150.478	2 547 207	3 211 757	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ D	2-3 [15]
9.34 × 10 ⁻²	10	150.830	150.854	2 549 472	3 212 367	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ D	3-2 [15]
1.03 × 10 ⁰	10	150.990	150.993	2 549 472	3 211 757	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ D	3-3 [15]
5.06 × 10 ⁻²	10	151.030	151.036	2 288 045	2 950 138	2s3p	2s4s	³ P ⁰ - ³ S	0-1 [15]
1.40 × 10 ⁻¹	10	151.270	151.297	2 289 185	2 950 138	2s3p	2s4s	³ P ⁰ - ³ S	1-1 [15]
1.41 × 10 ⁰	30	151.330	151.350	2 547 207	3 207 927	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ G	2-3 [15]
2.52 × 10 ⁻¹	10	151.450	151.437	2 289 799	2 950 138	2s3p	2s4s	³ P ⁰ - ³ S	2-1 [15]
3.40 × 10 ⁰	60	151.760	151.756	2 549 472	3 208 423	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ G	3-4 [15]
1.87 × 10 ⁻¹	20	151.880	151.871	2 549 472	3 207 927	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ G	3-3 [15]
3.21 × 10 ⁻¹	10	152.090	152.087	2 556 805	3 214 324	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ¹ D	2-2 [15]
2.23 × 10 ⁻²	20	152.220	152.189	2 500 385	3 157 464	2p3p	2p4s	³ S- ³ P ⁰	1-2 [15]
9.39 × 10 ⁻²	10	152.340	152.349	2 556 805	3 213 192	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ³ D	2-1 [15]
3.96 × 10 ⁻¹	60	152.410	152.436	2 558 311	3 214 324	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ¹ D	1-2 [15]
2.76 × 10 ⁰	70	152.470	152.458	2 545 734	3 201 651	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ F	1-2 [15]
3.55 × 10 ⁰	90	152.660	152.683	2 556 805	3 211 757	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ³ D	2-3 [15]
9.03 × 10 ⁻¹	80	152.710	152.699	2 558 311	3 213 192	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ³ D	1-1 [15]

(Table continued on next page)

Table 1. (Continued)

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	j-j ^e	Reference	
		Observed	Calculated	Lower	Upper					
2.81 × 10 ⁰	50	152.800	152.794	2 547 207	3 201 683	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ F	2-3	[15]
1.66 × 10 ⁰	40	152.910	152.892	2 558 311	3 212 367	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ³ D	1-2	[15]
1.24 × 10 ⁻¹	10	153.000	153.042	2 547 207	3 200 624	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ¹ F	2-3	[15]
9.18 × 10 ⁻²	0	153.100	153.053	2 521 884	3 175 253	2p3d	2p4p	³ F ⁰ - ³ D	3-2	[15]
3.40 × 10 ⁻³	10	153.240	153.087	2 517 878	3 171 099	2p3d	2p4p	³ F ⁰ - ¹ P	2-1	[15]
2.21 × 10 ⁰	40	153.370	153.377	2 549 472	3 201 459	2p3d	2p4f	³ D ⁰ - ³ F	3-4	[15]
5.07 × 10 ⁰	120	153.650	153.650	2 361 003	3 011 833	2s3d	2s4f	¹ D ⁻¹ F ⁰	2-3	[15]
2.60 × 10 ⁻³	10	153.870	153.849	2 524 812	3 174 798	2p3d	2p4p	¹ D ⁰ - ³ D	2-1	[15]
2.15 × 10 ⁻²	10	154.110	154.106	2 500 385	3 149 289	2p3p	2p4s	³ S- ³ P ⁰	1-0	[15]
1.97 × 10 ⁻²	10	154.160	154.165	2 332 266	2 980 921	2s3d	2s4p	³ D- ³ P ⁰	2-2	[15]
1.10 × 10 ⁻¹	10	154.230	154.200	2 332 415	2 980 921	2s3d	2s4p	³ D- ³ P ⁰	3-2	[15]
5.19 × 10 ⁻¹	10	154.300	154.300	2 569 121	3 217 209	2p3p	2p4d	¹ S- ¹ P ⁰	0-1	[15]
5.84 × 10 ⁻²	10	154.400	154.308	2 332 266	2 980 319	2s3d	2s4p	³ D- ³ P ⁰	2-1	[15]
1.28 × 10 ⁻¹	10	154.480	154.479	2 510 127	3 157 464	2p3p	2p4s	³ P- ³ P ⁰	1-2	[15]
3.02 × 10 ⁻¹	10	155.020	155.029	2 512 424	3 157 464	2p3p	2p4s	³ P- ³ P ⁰	2-2	[15]
7.36 × 10 ⁻²	10	155.240	155.240	2 507 050	3 151 214	2p3p	2p4s	³ P- ³ P ⁰	0-1	[15]
6.16 × 10 ⁻²	20	155.320	155.323	2 556 805	3 200 624	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ¹ F	2-3	[15]
2.46 × 10 ⁻²	10	155.430	155.439	2 558 311	3 201 651	2p3d	2p4f	³ P ⁰ - ³ F	1-2	[15]
1.49 × 10 ⁻²	0	156.380	156.382	2 547 207	3 186 665	2p3d	2p4p	³ D ⁰ - ³ P	2-1	[15]
5.64 × 10 ⁻²	10	156.460	156.455	2 510 127	3 149 289	2p3p	2p4s	³ P- ³ P ⁰	1-0	[15]
8.08 × 10 ⁻²	10	156.550	156.546	2 512 425	3 151 214	2p3p	2p4s	³ P- ³ P ⁰	2-1	[15]
7.48 × 10 ⁻²	10	156.690	156.689	2 549 472	3 187 677	2p3d	2p4p	³ D ⁰ - ³ P	3-2	[15]
2.20 × 10 ⁻²	10	157.180	157.180	2 545 734	3 181 947	2p3d	2p4p	³ D ⁰ - ³ P	1-0	[15]
2.95 × 10 ⁻²	10	157.540	157.511	2 547 207	3 182 082	2p3d	2p4p	³ D ⁰ - ³ S	2-1	[15]
3.17 × 10 ⁻²	20	158.490	158.509	2 549 472	3 180 351	2p3d	2p4p	³ D ⁰ - ³ D	3-3	[9,10,15]
3.03 × 10 ⁻²	10	158.770	158.766	2 556 805	3 186 665	2p3d	2p4p	³ P ⁰ - ³ P	2-1	[15]
8.84 × 10 ⁻²	10	159.030	159.025	2 582 923	3 211 757	2p3d	2p4f	¹ F ⁰ - ³ D	3-3	[15]
2.92 × 10 ⁻²	20	159.140	159.146	2 558 311	3 186 665	2p3d	2p4p	³ P ⁰ - ³ P	1-1	[15]
5.28 × 10 ⁰	50	159.220	159.217	2 582 923	3 210 997	2p3d	2p4f	¹ F ⁰ - ¹ G	3-4	[15]
2.78 × 10 ⁻¹	20	159.860	159.872	2 582 923	3 208 423	2p3d	2p4f	¹ F ⁰ - ³ G	3-4	[15]
4.32 × 10 ⁻²	10	159.930	159.929	2 556 805	3 182 082	2p3d	2p4p	³ P ⁰ - ³ S	2-1	[15]
2.28 × 10 ⁻¹	10	160.000	159.999	2 582 923	3 207 927	2p3d	2p4f	¹ F ⁰ - ³ G	3-3	[15]
2.42 × 10 ⁰	10	160.180	160.157	2 589 935	3 214 324	2p3d	2p4f	¹ P ⁰ - ¹ D	1-2	[15]
2.19 × 10 ⁻²	10	160.300	160.315	2 558 311	3 182 082	2p3d	2p4p	³ P ⁰ - ³ S	1-1	[15]
5.71 × 10 ⁻²	10	160.360	160.373	2 556 805	3 180 351	2p3d	2p4p	³ P ⁰ - ³ D	2-3	[15]
1.08 × 10 ⁻¹	0	160.580	160.541	2 361 003	2 983 895	2s3d	2s4p	¹ D ⁻¹ P ⁰	2-1	[15]
5.36 × 10 ⁻¹	10	160.660	160.660	2 589 935	3 212 367	2p3d	2p4f	¹ P ⁰ - ³ D	1-2	[15]
1.10 × 10 ⁻³	20	161.300	161.468	2 361 003	2 980 319	2s3d	2s4p	¹ D ⁻³ P ⁰	2-1	[10,13]
1.31 × 10 ⁻¹	10	161.600	161.613	2 582 923	3 201 683	2p3d	2p4f	¹ F ⁰ - ³ F	3-3	[15]
7.81 × 10 ⁻¹	10	161.680	161.672	2 582 923	3 201 459	2p3d	2p4f	¹ F ⁰ - ³ F	3-4	[15]
2.06 × 10 ⁻¹	20	161.890	161.891	2 582 923	3 200 624	2p3d	2p4f	¹ F ⁰ - ¹ F	3-3	[15]
2.24 × 10 ⁻²	30	162.150	162.090	2 558 311	3 175 253	2p3d	2p4p	³ P ⁰ - ³ D	1-2	[15]
1.49 × 10 ⁻¹	10	163.490	163.475	2 589 935	3 201 651	2p3d	2p4f	¹ P ⁰ - ³ F	1-2	[15]
1.46 × 10 ⁻¹	0	163.610	163.577	2 582 923	3 194 255	2p3d	2p4p	¹ F ⁰ - ¹ D	3-2	[15]
4.74 × 10 ⁻²	165.120	165.475	2 589 935	3 194 255	2p3d	2p4p	¹ P ⁰ - ¹ D	1-2	[9]	
7.00 × 10 ⁻⁴	50	169.000	170.847	2 589 935	3 175 253	2p3d	2p4p	¹ P ⁰ - ³ D	1-2	[15]

Table 1. (Continued)

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	j-j ^e	Reference
		Observed	Calculated	Lower	Upper				
1.97 × 10 ⁻²	10	171.000	170.980	2 589 935	3 174 798	2p3d	2p4p	¹ P ⁰ - ³ D	1-1 [15]
2.49 × 10 ⁻²	20	172.320	172.068	2 589 935	3 171 099	2p3d	2p4p	¹ P ⁰ - ¹ P	1-1 [15]
4.99 × 10 ⁻⁵	50	173.100	173.487	2 431 565	3 007 976	2p3s	2s4d	³ P ⁰ - ¹ D	2-2 [9,10,13]
1.30 × 10 ⁻¹	10	186.270	186.188	2 470 885	3 007 976	2p3s	2s4d	¹ P ⁰ - ¹ D	1-2 [15]
1.70 × 10 ⁻³		197.100	196.709	2 998 340	3 506 706	2s4d	2p5d	³ D- ³ P ⁰	3-2 [9,13]
5.70 × 10 ⁻¹	5	204.400	204.394	2 980 921	3 470 172	2s4p	2s6d	³ P ⁰ - ³ D	2-3 [15]
3.00 × 10 ⁻⁴	20	206.500	206.969	2 524 812	3 007 976	2p3d	2s4d	¹ D ⁰ - ¹ D	2-2 [10,13]
2.00 × 10 ⁻⁴	50	207.700	208.362	2 500 385	2 980 319	2p3p	2s4p	³ S- ³ P ⁰	1-1 [10,13]
1.20 × 10 ⁰	5	210.260	210.265	2 998 340	3 473 931	2s4d	2s6f	³ D- ³ F ⁰	3-4 [15]
4.99 × 10 ⁻⁵	50	211.900	212.102	2 512 425	2 983 895	2p3p	2s4p	³ P ⁰ - ¹ P ⁰	2-1 [10,13]
9.94 × 10 ⁻¹	0	214.200	214.200	3 007 976	3 474 829	2s4d	2s6f	¹ D- ¹ F ⁰	2-3 [15]
3.00 × 10 ⁻⁴	50	216.400	216.337	2 545 734	3 007 976	2p3d	2s4d	³ D ⁰ - ¹ D	1-2 [10,13]
3.20 × 10 ⁻³	50	289.000	289.000	2 210 823	2 556 843	2s3s	2p3d	³ S- ³ P ⁰	1-0 [10,13]
5.84 × 10 ⁻¹	20	289.170	289.169	2 210 823	3 295 956	2s4s	2s5p	³ S- ³ P ⁰	1-2 [15]
5.49 × 10 ⁻¹	0	294.930	294.929	3 157 464	3 496 529	2p4s	2p5p	³ P ⁰ - ³ P	2-2 [15]
8.53 × 10 ⁻¹	0	296.770	296.770	3 157 464	3 494 425	2p4s	2p5p	³ P ⁰ - ³ D	2-3 [15]
2.94 × 10 ⁻¹	0	297.640	297.833	2 962 069	3 297 828	2s4s	2s5p	¹ S- ¹ P ⁰	0-1 [15]
2.38 × 10 ⁻¹	100	303.318	303.318	0	3 297 828	2s ²	2s2p	¹ S- ¹ P ⁰	0-1 [8,15]
6.32 × 10 ⁻¹	0	307.300	307.306	3 180 351	3 505 760	2p4p	2p5d	³ D- ³ D ⁰	3-3 [15]
1.40 × 10 ⁰	0	308.300	308.293	2 983 895	3 308 263	2s4p	2s5d	¹ P ⁰ - ¹ D	1-2 [15]
1.44 × 10 ⁰	15	314.390	314.383	3 187 677	3 505 760	2p4p	2p5d	³ P- ³ D ⁰	2-3 [15]
3.32 × 10 ⁻²	5	319.870	319.870	3 188 895	3 501 522	2p4d	2p5f	³ F ⁰ - ¹ F	2-3 [15]
4.82 × 10 ⁻¹	0	322.010	322.010	3 191 507	3 502 056	2p4d	2p5f	³ F ⁰ - ³ F	3-4 [15]
2.26 × 10 ⁻¹	0	322.900	322.900	3 200 383	3 510 076	2p4d	2p5f	³ D ⁰ - ³ D	2-2 [15]
9.03 × 10 ⁰	0	331.360	331.360	3 208 423	3 510 209	2p4f	2p5g	³ G- ³ H ⁰	4-5 [15]
1.07 × 10 ¹	15	332.310	332.310	3 201 459	3 502 383	2p4f	2p5g	³ F- ³ G ⁰	4-5 [15]
7.83 × 10 ⁻¹	0	332.960	332.960	3 208 423	3 508 759	2p4f	2p5g	³ G- ¹ H ⁰	4-5 [15]
4.23 × 10 ⁻¹	0	334.880	334.880	3 211 757	3 510 371	2p4f	2p5g	³ D- ³ F ⁰	3-4 [15]
1.16 × 10 ¹	0	335.710	335.710	3 009 880	3 307 757	2s4f	2s5g	³ F ⁰ - ³ G	4-5 [15]
2.34 × 10 ⁻¹	100	358.290	358.292	329 687	608 788	2s2p	2p ²	¹ P ⁰ - ¹ S	1-0 [6,15]
1.37 × 10 ⁻¹	100	358.630	358.658	172 161	450 978	2s2p	2p ²	³ P ⁰ - ³ P	1-2 [6,10,15]
1.09 × 10 ⁻¹	50	361.410	361.405	169 802	446 499	2s2p	2p ²	³ P ⁰ - ³ P	0-1 [6,10,15]
8.08 × 10 ⁻²	50	364.500	364.513	172 161	446 499	2s2p	2p ²	³ P ⁰ - ³ P	1-1 [6,10,15]
4.01 × 10 ⁻¹	100	365.420	365.401	177 306	450 978	2s2p	2p ²	³ P ⁰ - ³ P	2-2 [6,10,15]
1.07 × 10 ⁻¹	50	368.290	368.283	172 161	443 692	2s2p	2p ²	³ P ⁰ - ³ P	1-0 [6,10,15]
1.32 × 10 ⁻¹	100	371.480	371.480	177 306	446 499	2s2p	2p ²	³ P ⁰ - ³ P	2-1 [6,10,15]
2.83 × 10 ⁻¹	0	460.700	460.707	2 332 415	2 549 472	2s3d	2p3d	³ D- ³ D ⁰	3-3 [15]
1.71 × 10 ⁻¹	0	482.330	482.332	2 950 138	3 157 464	2s4s	2p4s	³ S- ³ P ⁰	1-2 [15]
2.00 × 10 ⁰	0	493.250	493.250	3 307 757	3 510 493	2s5g	2p5g	³ G- ³ H ⁰	5-6 [15]
4.95 × 10 ⁻¹	0	494.300	494.301	3 307 903	3 510 209	2s5g	2p5g	³ G- ³ H ⁰	4-5 [15]
4.15 × 10 ⁻¹	0	498.220	498.225	3 310 593	3 511 305	2s5f	2p5f	¹ F ⁰ - ¹ G	3-4 [15]
1.01 × 10 ⁻²		508.320	508.133	2 285 387	2 482 186	2s3p	2p3p	¹ P ⁰ - ³ D	1-2 [9,13]
1.18 × 10 ⁰	0	572.700	572.700	3 295 485	3 470 097	2s5p	2s6d	³ P ⁰ - ³ D	1-2 [15]
2.19 × 10 ⁰	0	574.000	573.999	3 295 956	3 470 172	2s5p	2s6d	³ P ⁰ - ³ D	2-3 [15]
4.99 × 10 ⁻⁵	1	580.850	580.851	0	172 161	2s ²	2s2p	¹ S- ³ P ⁰	0-1 [15]
4.96 × 10 ⁰	0	590.000	589.995	3 304 438	3 473 931	2s5d	2s6f	³ D- ³ F ⁰	3-4 [15]

(Table continued on next page)

Table 1. (Continued)

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	j-j ^e	Reference	
		Observed	Calculated	Lower	Upper					
1.71 × 10 ¹	0	602.400	602.401	3 307 757	3 473 759	2s5g	2s6h	³ G- ³ H ⁰	5-6	[15]
3.05 × 10 ⁻¹	1	604.140	604.141	329 687	495 211	2s2p	2p ²	¹ P ₀ - ¹ D	1-2	[6,15]
1.19 × 10 ¹	0	610.900	610.901	2 509 358	3 673 051	2p5f	2p6g	³ G- ³ H ⁰	5-6	[15]
4.17 × 10 ⁻²	0	611.800	611.800	3 509 621	3 673 073	2p5f	2p6g	³ G- ³ G ⁰	4-5	[15]
1.77 × 10 ⁻²	0	613.000	613.000	3 502 056	3 665 189	2p5f	2p6g	³ F- ³ H ⁰	4-5	[15]

^aWeighted oscillator strengths for atomic transition obtained by the method described in Section 2.^bObserved line intensities.^cWavelength corresponding to the energy levels difference between the experimental adjusted energy level values.^dNumerical values of the energy levels are those obtained by an optimized procedure using the program ELCALC.^eLevel designations for the transition, including configuration parentage, term, and total angular momentum. For practical purposes, we show them in three separate columns.^fThese energy values were calculated using the observed wavelengths.

Table 2

Lifetimes for the Si XI spectrum

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ps) ^a	Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ps) ^a
2s ²	¹ S ₀	0	-	2p4f	³ D ₁	3 213 192	4.761
2p ²	³ P ₀	443 692	190.200		¹ D ₂	3 214 324	4.775
	³ P ₁	446 499	187.500	2s5d	³ D ₂	3 304 643	3.853
	³ P ₂	450 978	184.000		³ D ₃	3 304 438	3.884
	¹ D ₂	495 211	865.600	2s5g	³ G ₅	3 307 757	15.840
	¹ S ₀	608 788	82.310		³ G ₄	3 307 903	15.860
2s3s	³ S ₁	2 210 823	3.705	2s5d	¹ D ₂	3 308 263	3.981
	¹ S ₀	2 241 886	12.540	2s6d	³ D ₂	3 470 097	6.141
2s3d	³ D ₁	2 331 332	0.753		³ D ₃	3 470 172	6.306
	³ D ₂	2 332 266	0.756		¹ D ₂	3 472 919	6.481
	³ D ₃	2 332 415	0.762	2p5p	³ D ₃	3 494 425	9.671
	¹ D ₂	2 361 003	1.090		³ P ₂	3 496 529	8.575
2p3p	¹ P ₁	2 472 761	2.846	2p5f	¹ F ₃	3 501 522	9.110
	³ D ₁	2 480 084	4.338		³ F ₄	3 502 056	9.188
	³ D ₂	2 482 186	4.724		³ G ₅	3 509 358	9.076
	³ D ₃	2 487 344	4.654		³ G ₄	3 509 621	9.330
	³ S ₁	2 500 385	3.126		³ D ₂	3 510 076	8.942
	³ P ₀	2 507 050	2.866		³ D ₃	3 510 276	9.131
	³ P ₁	2 510 127	2.874		³ D ₃	3 470 172	6.306
	³ P ₂	2 512 425	2.850		¹ G ₄	3 511 305	9.799
	¹ D ₂	2 532 397	2.074		¹ D ₂	3 511 764	8.702
	¹ S ₀	2 569 121	3.454	2s2p	³ P ₀	169 802	—
2s4s	³ S ₁	2 950 138	7.818		³ P ₁	172 161	—
	¹ S ₀	2 962 069	8.815		³ P ₂	177 306	—
2s4d	³ D ₁	2 998 381	1.913		¹ P ₁	329 687	173.000

Table 2. (Continued)

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ps) ^a	Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ps) ^a
2s4d	³ D ₂	2998 438	1.919	2s3p	¹ P ₁	2 285 387	391.300
	³ D ₃	2998 340	1.929		³ P ₀	2 288 045	10160.000
2p4p	¹ D ₂	3 007 976	2.233	2p3s	³ P ₁	2 289 185	3418.000
	¹ P ₁	3 171 099	4.798		³ P ₂	2 289 799	9990.000
	³ D ₁	3 174 798	4.937		³ P ₀	2 423 904	21610.000
	³ D ₂	3 175 253	5.509		³ P ₁	2 426 772	17530.000
	³ D ₃	3 180 351	5.733		³ P ₂	2 431 565	19930.000
	³ P ₀	3 181 947	5.022		¹ P ₁	2 470 885	598.500
	³ S ₁	3 182 082	4.708		³ F ₂	2 517 878	2024.000
	³ P ₁	3 186 665	4.912		³ F ₃	2 521 884	2472.000
	³ P ₂	3 187 677	4.968		¹ D ₂	2 524 812	1084.000
	¹ D ₂	3 194 255	4.251		³ F ₄	2 525 880	2513.000
2p4f	¹ F ₃	3 200 624	4.669	2p3d	³ D ₁	2 545 734	458.600
	³ F ₄	3 201 459	4.854		³ D ₂	2 547 207	514.500
	³ F ₂	3 201 651	4.750		³ D ₃	2 549 472	508.300
	³ F ₃	3 201 683	4.742		³ P ₂	2 556 805	379.800
	³ G ₃	3 207 927	4.705		³ P ₁	2 558 311	357.400
	³ G ₄	3 208 423	4.770		³ P ₀	2 556 843	361.100
	³ G ₅	3 209 594	4.735		¹ F ₃	2 582 923	67.590
	¹ G ₄	3 210 997	5.236		¹ P ₁	2 589 935	36.450
	³ D ₃	3 211 757	4.808		³ P ₀	2 979 403	75.910
	³ D ₂	3 212 367	4.761		³ P ₁	2 980 319	74.450
2s4p	³ P ₂	2 980 921	74.610	2s5p	³ P ₂	3 295 956	43.300
	¹ P ₁	2 983 895	37.040		¹ P ₁	3 297 828	41.260
2s4f	³ F ₂	3 009 400	4.613	2s6h	³ F ₄	3 309 932	8.881
	³ F ₄	3 009 880	4.621		¹ F ₃	3 310 593	7.710
	³ F ₃	3 010 047	4.616		³ H ₆	3 473 759	37.900
	¹ F ₃	3 011 833	4.831		³ F ₄	3 473 931	14.880
	³ P ₀	3 149 289	16.780		¹ F ₃	3 474 829	4718.000
	³ P ₁	3 151 214	16.440		³ F ₄	3 502 882	13.910
	³ P ₂	3 157 464	14.950		³ D ₂	3 503 293	0.027
	³ F ₂	3 188 895	2.411		³ D ₃	3 505 760	0.016
	³ F ₃	3 191 507	2.299		³ P ₂	3 506 706	0.017
	¹ D ₂	3 193 535	0.685	2p5g	³ G ₅	3 502 383	16.030
2p4d	³ F ₄	3 196 263	9.520		³ H ₅	3 510 209	15.930
	³ D ₁	3 197 729	0.313		³ F ₄	3 510 371	15.770
	³ D ₂	3 200 383	0.410		³ H ₆	3 510 493	16.200
	³ D ₃	3 203 064	0.313		¹ H ₅	3 508 759	16.290
	³ P ₂	3 205 000	0.410		¹ F ₃	3 511 529	0.010
	³ P ₁	3 205 938	0.463		¹ P ₁	3 511 628	0.017
	³ P ₀	3 206 259	0.520		³ H ₅	3 665 189	27.400
	¹ F ₃	3 214 675	0.290		³ G ₅	3 673 073	20950.000
	¹ P ₁	3 217 209	0.528		³ H ₆	3 673 051	27.170
2s5p	³ P ₁	3 295 485	44.710				

^aLifetimes for the energy level obtained by the method described in Section 2.

values. This method produces gf -values that are in better agreement with line intensity observations and lifetime values that are closer to the experimental ones.

Our results for gf -values are in good agreement with Verner et al. [19] calculations. For the transition $2s^2 \ ^1S_0 - 2s2p \ ^1P_1$ our result is 2.38×10^{-1} and Verner result is 2.65×10^{-1} .

We have presented oscillator strengths and lifetimes for all known electric dipole transitions in Si XI. The present work is part of an ongoing program, whose goal is to obtain weighted oscillator strength, gf , and lifetimes for elements of astrophysical importance. The works for Si III, Si V, Si VI, Si VII and Si IX have been concluded, Callegari and Trigueiros [20], Trigueiros and Jupén [21], Coutinho and Trigueiros [22], Coutinho and Trigueiros [23], Orloski et al. [24]. In this particular work on Si XI, the results are part of Coutinhos's Ph.D. thesis that is in progress.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brazil, and by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. Computations were carried out at Prof. John David Rogers Computational Center, UNICAMP.

References

- [1] Ferner E. Vakuumfunkenspektrum von Silicium im extremen Ultraviolet. *Ark Mat Astr Fys* 1941;28A:4–21.
- [2] Ferner E. Die Spektren von hochionisiertem Aluminium, Silicium und Schwefel. *Ark Mat Astr Fys* 1948;36A:1–65.
- [3] Tondello G. Grazing incidence spectra of Si XI and Si XII ions. *J Phys B* 1969;2:727–9.
- [4] Hoory S, Feldman U, Goldsmith S, Behring W, Cohen L. Spectra of Mg IX, Al X, and Si XI isoelectronic with Be I. *J Opt Soc Am* 1970;60:1449–53.
- [5] Moore CE. Nat Stand Ref Data Ser, Nat Bur Stand (US) 1971;35/V.I:160–1.
- [6] Fawcett BC. Classification of highly ionized emission lines due to transitions from singly and doubly excited levels in sodium, magnesium, aluminium, silicon, phosphorous, sulphur and chlorine. *J Phys B* 1970;3:1152–63.
- [7] Fawcett BC. Spectral line classification in the period between fluorine and silicon, of transitions between levels of principal quantum numbers 3 and 4. *J Phys B* 1971;4:1115–8.
- [8] Fawcett BC. Recent progress in the classification of the spectra of highly ionized atoms. In: Bates DR, Bederson B. editors. *Advances in atomic and molecular physics*, vol. 10. New York: Academic Press, 1974. p. 223–93.
- [9] Träbert E, Heckmann PH, Buttlar Hv, Brand K. Beam-foil spectrum of silicon in the extreme. U.V. *Z Phys A* 1976;279:127–33.
- [10] Griffin PM, Pegg DJ, Sellin IA. Extreme ultraviolet spectra of highly stripped silicon ions. In: Sellin IA, Pegg DJ, editors. *Beam-foil spectroscopy*, vol. 1. New York: Plenum Press, 1976 p. 321–9.
- [11] Träbert E, Fawcett BC. Identification of satellite lines in the X-ray-spectrum of foil-excited silicon. *J Phys B* 1979;12:L441–7.
- [12] Martin WC, Zalubas R. Energy levels of silicon, Si I through Si XIV. *J Phys Chem Ref Data* 1983;12:370–2.
- [13] Kelly RL. Atomic and ionic spectrum lines of hydrogen though krypton. *J Phys Chem Ref Data* 1987;16:291–3.
- [14] Mosnier JP, Barchewitz R, Cukier M, Dei-Cas R, Senemaud C, Bruneau J. Beam-foil spectroscopy of 2P-1S transitions in Si XI to Si XIV ions. *J Phys B* 1986;19:2531–46.
- [15] Kramida AE, Träbert E. Extended analysis of the spectrum Si XI — compilation plus new measurements. *Phys Scripta* 1995;51:209–26.
- [16] Sobelman I. *Atomic spectra and radiative transitions*. Berlin: Springer, 1979.
- [17] Cowan RD. *The theory of atomic structure and spectra*. Berkeley, CA: University of California Press, 1981.

- [18] Radziemski LJ, Kaufman V. Wavelengths, energy levels, and analysis of neutral atomic chlorine (Cl I). *J Opt Soc Am* 1969;59:424–43.
- [19] Verner DA, Verner EM, Ferland GJ. Atomic data for permitted resonance lines of atoms and ions from H to Si, and S, Ar, Ca and Fe. *At Data Nucl Data Tables* 1996;64:1–180.
- [20] Callegari F, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si III spectrum. *Astrophys J Suppl Ser* 1998;119:181–8.
- [21] Trigueiros AG, Jupén C. Weighted oscillator strengths and lifetimes for Si V spectrum. *JQSRT* 1996;56:713–23.
- [22] Coutinho LH, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si VI spectrum. *Astrophys J Suppl Ser* 1999;121:591–7.
- [23] Coutinho LH, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si VII spectrum. *Astrophys J Suppl Ser* 1998;115:315–9.
- [24] Orłoski RV, Trigueiros AG, Cavalcanti GH. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si IX spectrum. *JQSRT* 1999;61:665–9.

5.3 Anexo 3: artigo Si XII e Si XIII



PERGAMON

Journal of Quantitative Spectroscopy &
Radiative Transfer 72 (2002) 485–494

Journal of
Quantitative
Spectroscopy &
Radiative
Transfer

www.elsevier.com/locate/jqsrt

Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si XII and Si XIII spectra

L.H. Coutinho^{a,*}, A.G. Trigueiros^{a,b}

^a*Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 13083-970 Campinas,
São Paulo, Brazil*

^b*Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, 20550-013 Maracanã,
Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

Received 2 August 2000; accepted 26 March 2001

Abstract

The weighted oscillator strengths (*gf*) and the lifetimes for Si XII and Si XIII presented in this work were carried out in a multiconfiguration Hartree–Fock relativistic (HFR) approach. In this calculation, the electrostatic parameters were optimized by a least-squares procedure, in order to improve the adjustment to experimental energy levels. This method produces *gf*-values that are in better agreement with intensity observations and lifetime values that are closer to the experimental ones. In this work we present all the experimentally known electric dipole Si XII and Si XIII spectral lines. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Si XII; Si XIII; *Gf*-values

1. Introduction

The ground state configuration of eleven times ionized silicon, Si XII, is $1s^22s$ with the term 2S . Si XII belongs to the Li I isoelectronic sequence and its ionization potential is $4\ 222\ 400\ \text{cm}^{-1}$ (523.52 eV). For the twelve times ionized silicon, Si XIII, the ground state configuration is $1s^2$ with the term 1S . Si XIII belongs to the He I isoelectronic sequence and its ionization potential is $19\ 661\ 500\ \text{cm}^{-1}$ (2 437.74 eV). The spectrum of Si XII was analyzed for the first time by Ferner [1], who classified 3 lines in the short-wavelength region, 44–45 Å. Tondello [2] and Feldman et al. [3] extended the observations in the grazing incidence region. Fawcett [4,5], by means of laser-produced plasmas as a light source, identified transitions in the 126–521 Å range. The spectrum of Si XIII was analyzed for the first time by Walker and Rugge [6], who

* Corresponding author. Fax: +55-19-788-5427.

E-mail addresses: lucia@ifi.unicamp.br (L.H. Coutinho); agtri@ifi.unicamp.br (A.G. Trigueiros).

also observed Si XII lines in the solar corona. Moore [7] summarized the energy levels of Ferner [1]. Lines in the X-ray region for the spectra of both ions were classified by Doschek [8], Feldman et al. [9], Aglitskii et al. [10], and Walker et al. [11]. Fawcett [12] tabulated a list of solar emission lines below 1000 Å for highly ionized atoms, including Si XII and Si XIII transitions. The beam-foil technique was used by Träbert et al. [13] to study the spectrum of silicon in the extreme UV. Sandlin et al. [14], Griffin et al. [15], and Träbert et al. [16] classified Si XII lines. Laser plasmas were used by Boiko et al. [17] to study multiple-charged ions in the X-ray region. Parsignault et al. [18] presented Si XIII emission lines obtained using the ANS Bragg crystal spectrometer. Träbert et al. [19] presented lines in the range 3–9 Å for the spectra of Si XII and Si XIII. Martin and Zalubas [20] published energy level data for the atom and all positive ions of silicon. Mosnier et al. [21] used beam-foil spectroscopy to study $2p \rightarrow 1s$ transitions in Si XI to Si XIV ion. Kelly [22] summarized all the wavelengths published for Si XII and Si XIII.

The purpose of this work is to present a review of all known electric dipole transitions of Si XII and Si XIII, their oscillator strengths calculated from fitted values of the energy parameters and the lifetimes, calculated by the same method, for all known experimental energy levels. The work we present here was stimulated by the desire to determine weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si XII and Si XIII spectra. Both parameters are important in the study of laboratory and solar spectra, as silicon is an important element in astrophysics.

2. Calculation

The oscillator strength $f(\gamma\gamma')$ is a physical quantity related to line intensity I and transition probability $W(\gamma\gamma')$, as given by Sobelman [23].

$$W(\gamma\gamma') = \frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} |f(\gamma\gamma')| \quad (1)$$

with

$$I \propto gW(\gamma\gamma') \propto g|f(\gamma\gamma')| = gf.$$

Here m = electron mass, e = electron charge, γ = initial quantum state, $\omega = (E(\gamma) - E(\gamma'))/\hbar$, $E(\gamma)$ = initial state energy, $g = (2J + 1)$ is the number of degenerate quantum states with angular momentum J (in the formula for the initial state). Quantities with primes refer to the final state.

In the equation above, the weighted oscillator strength, gf , is given by Cowan [24]

$$gf = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h} S, \quad (2)$$

where $\sigma = |E(\gamma) - E(\gamma')|/hc$, h is the Planck's constant, c is the light velocity, and a_0 is the Bohr radius, and the electric dipole line strength is defined by

$$S = |\langle \gamma J || \mathbf{P}^1 || \gamma' J' \rangle|^2. \quad (3)$$

This quantity is a measure of the total strength of the spectral line, including all possible transitions between m , m' different J_z eigenstates. The tensor operator \mathbf{P}^1 (first order) in the reduced matrix element is the classical dipole moment for the atom in units of $-ea_0$.

To obtain gf , we need to calculate \mathbf{S} first, or its square root

$$\mathbf{S}_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \langle \gamma J || \mathbf{P}^1 || \gamma' J' \rangle. \quad (4)$$

In a multiconfiguration calculation we have to expand the wavefunction $|\gamma J\rangle$ in terms of single configuration wavefunctions, $|\beta J\rangle$, for both upper and lower levels

$$|\gamma J\rangle = \sum_{\beta} y_{\beta J}^{\gamma} |\beta J\rangle. \quad (5)$$

Therefore, we can have the multiconfigurational expression for $S_{\gamma\gamma'}^{1/2}$

$$\mathbf{S}_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} y_{\beta J}^{\gamma} \langle \beta J || \mathbf{P}^1 || \beta' J' \rangle y_{\beta' J'}^{\gamma'}. \quad (6)$$

The probability per unit time of an atom in a specific state γJ to make a spontaneous transition to any state with lower energy is

$$P(\gamma J) = \sum A(\gamma J, \gamma' J'), \quad (7)$$

where $A(\gamma J, \gamma' J')$ is the Einstein spontaneous emission transition probability rate for a transition from the γJ to the $\gamma' J'$ state. The sum is over all $\gamma' J'$ states with $E(\gamma' J') < E(\gamma J)$.

The Einstein probability rate is related to gf through the following relation given by Cowan [24]:

$$gA = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{mc} gf. \quad (8)$$

Since the natural lifetime $\tau(\gamma J)$ is the inverse of the probability $P(\gamma J)$,

$$\tau(\gamma J) = \left(\sum A(\gamma J, \gamma' J') \right)^{-1}. \quad (9)$$

Natural lifetime is applicable to an isolated atom. Interaction with matter or radiation will reduce the lifetime of a state.

The values for gf and lifetimes given in Tables 1 and 3 for the Si XII and Tables 2 and 4 for the Si XIII were calculated according to these equations.

In order to obtain better values for oscillator strengths, we calculated the reduced matrix elements \mathbf{P}^1 by using optimized values of energy parameters which were adjusted from a least-squares calculation. In this adjustment, the code tries to fit experimental energy values by varying the electrostatic parameters. This procedure improves σ values used in Eq. (2) and $y_{\beta J}^{\gamma}$ and $y_{\beta' J'}^{\gamma'}$ values used in Eq. (6).

3. Discussion

The theoretical predictions for the energy levels of the configurations were obtained by diagonalizing the energy matrices with appropriate Hartree–Fock relativistic (HFR) values for the energy parameters. For this purpose the computer code developed by Cowan [24] was used.

Table 1
Weighted oscillator strengths and spectral lines for the Si XII spectrum

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Ref. ^f
		Observed	Calculated	Lower	Upper				
7.66 × 10 ⁻²		5.680	5.680	2 464 477	20 070 111	1s ² 3d	1s3p3d	² D– ² P ⁰	5/2–3/2 [9,22]
1.25 × 10 ⁻¹		5.768	5.768	0	17 337 032	1s ² 2s	1s(2s3p(¹ P ⁰))	² S– ² P ⁰	1/2–3/2 [8,9]
4.49 × 10 ⁻²		5.793	5.795	200 241	17 457 716	1s ² 2p	1s2p(³ P ⁰)3p	² P ⁰ – ² P	3/2–3/2 [10,22]
3.19 × 10 ⁻²		5.803	5.804	192 060	17 421 192	1s ² 2p	1s2p(³ P ⁰)3p	² P ⁰ – ² S	1/2–1/2 [17,22]
6.35 × 10 ⁻²	6	5.808	5.807	200 241	17 421 192	1s ² 2p	1s2p(³ P ⁰)3p	² P ⁰ – ² S	3/2–1/2 [9,19]
1.44 × 10 ⁻¹		5.813	5.813	192 060	17 394 880	1s ² 2p	1s2p(³ P ⁰)3p	² P ⁰ – ² D	1/2–3/2 [10,22]
2.61 × 10 ⁻¹		5.816	—	200 241	17 394 189 ^f	1s ² 2p	1s2p(³ P ⁰)3p	² P ⁰ – ² D	3/2–5/2 [17,22]
3.72 × 10 ⁻²		6.662	6.661	2 444 468	17 457 716	1s ² 3p	1s2p(³ P ⁰)3p	² P ⁰ – ² P	3/2–3/2 [17,22]
9.53 × 10 ⁻¹	20	6.718	6.718	0	14 885 383	1s ² 2s	1s(2s2p(³ P ⁰))	² S– ² P ⁰	1/2–3/2 [9,11]
1.38 × 10 ⁰		6.727	6.727	200 241	15 065 708	1s ² 2p	1s2p ²	² P ⁰ – ² P	3/2–3/2 [19,21]
5.19 × 10 ⁻¹		6.738	6.738	182 060	15 033 259	1s ² 2p	1s2p ² ,	² P ⁰ – ² D	1/2–3/2 [10,19]
7.60 × 10 ⁻¹		6.742	6.742	200 241	15 032 635	1s ² 2p	1s2p ²	² P ⁰ – ² D	3/2–5/2 [9,21]
1.00 × 10 ⁻⁴	7	6.787	6.787	0	14 734 050	1s ² 2s	1s(2s2p(³ P ⁰))	² S– ⁴ P ⁰	1/2–1/2 [11]
1.52 × 10 ⁻²	1	25.655	25.655	0	3 897 876	1s ² 2s	1s ² 7p	² S– ² P ⁰	1/2–3/2 [3,22]
1.95 × 10 ⁻²		26.030	26.030	200 241	4 041 962	1s ² 2p	1s ² 9d	² P ⁰ – ² D	3/2–5/2 [2,22]
2.56 × 10 ⁻²	3	26.460	26.460	0	3 779 290	1s ² 2s	1s ² 6p	² S– ² P ⁰	1/2–3/2 [3,22]
2.53 × 10 ⁻²		26.980	26.980	192 060	3 898 509	1s ² 2p	1s ² 7d	² P ⁰ – ² D	1/2–3/2 [3,22]
4.55 × 10 ⁻²	1	27.035	27.035	200 241	3 899 176	1s ² 2p	1s ² 7d	² P ⁰ – ² D	3/2–5/2 [3,22]
4.43 × 10 ⁻²	3	27.850	27.850	192 060	3 782 724	1s ² 2p	1s ² 6d	² P ⁰ – ² D	1/2–3/2 [3,22]
7.96 × 10 ⁻²	10	27.909	27.908	200 241	3 783 436	1s ² 2p	1s ² 6d	² P ⁰ – ² D	3/2–5/2 [3,22]
9.05 × 10 ⁻²	10	29.439	29.439	192 060	3 588 914	1s ² 2p	1s ² 5d	² P ⁰ – ² D	1/2–3/2 [3,22]
1.63 × 10 ⁻¹	20	29.509	29.509	200 241	3 589 037	1s ² 2p	1s ² 5d	² P ⁰ – ² D	3/2–5/2 [3,22]
3.40 × 10 ⁻³	1	29.574	29.576	192 060	3 573 177	1s ² 2p	1s ² 5s	² P ⁰ – ² S	1/2–1/2 [3,22]
6.80 × 10 ⁻³	3	29.645	29.648	200 241	3 573 177	1s ² 2p	1s ² 5s	² P ⁰ – ² S	3/2–1/2 [3,22]
1.17 × 10 ⁻¹	60	31.015	31.016	0	3 224 185	1s ² 2s	1s ² 4p	² S– ² P ⁰	1/2–3/2 [3,22]
2.45 × 10 ⁻¹	35	32.888	32.890	192 060	3 232 542	1s ² 2p	1s ² 4d	² P ⁰ – ² D	1/2–3/2 [3,22]
4.40 × 10 ⁻¹	90	32.972	32.970	200 241	3 233 276	1s ² 2p	1s ² 4d	² P ⁰ – ² D	3/2–5/2 [3,22]

4.51×10^{-1}	200	40.911	40.909	0	2 444 468	1s ² s	1s ² 3p	² S ₋ ² P ⁰	1/2–3/2	[3,22]
2.25×10^{-1}	200	40.951	40.950	0	2 441 995	1s ² s	1s ² 3p	² S ₋ ² P ⁰	1/2–1/2	[3,22]
1.35×10^0	200	44.021	44.021	192 060	2 463 703	1s ² 2p	1s ² 3d	² P ⁰ ₋ ² D	1/2–3/2	[1–3]
2.42×10^0	250	44.165	44.165	200 241	2 464 477	1s ² 2p	1s ² 3d	² P ⁰ ₋ ² D	3/2–5/2	[1,2,12]
4.18×10^{-2}	10	45.519	45.520	192 060	2 388 875	1s ² 2p	1s ² 3s	² P ⁰ ₋ ² S	1/2–1/2	[2,3,22]
8.34×10^{-2}	20	45.692	45.691	200 241	2 388 875	1s ² 2p	1s ² 3s	² P ⁰ ₋ ² S	3/2–1/2	[3,22]
4.12×10^{-2}		88.600	88.597	2 444 468	3 573 177	1s ² 3p	1s ² 5s	² P ⁰ ₋ ² S	3/2–1/2	[13,22]
8.96×10^{-1}		88.840	88.840	2 464 477	3 590 096	1s ² 3d	1s ² 5f	² D ₋ ² F ⁰	5/2–7/2	[2,22]
1.16×10^0		126.500	126.495	2 441 995	3 232 542	1s ² 3p	1s ² 4d	² P ⁰ ₋ ² D	1/2–3/2	[5]
2.09×10^0	50	126.770	126.774	2 444 468	3 233 276	1s ² 3p	1s ² 4d	² P ⁰ ₋ ² D	3/2–5/2	[5,15]
4.05×10^0	50	129.890	129.890	2 463 703	3 233 585	1s ² 3d	1s ² 4f	² D ₋ ² F ⁰	3/2–5/2	[15,16]
5.78×10^0	20	130.020	130.020	2 464 477	3 233 589	1s ² 3d	1s ² 4f	² D ₋ ² F ⁰	5/2–7/2	[2,15,22]
4.48×10^{-2}		131.460	131.460	2 463 703	3 224 390	1s ² 3d	1s ² 4p	² D ₋ ² P ⁰	3/2–1/2	[13,22]
2.19×10^{-1}		148.150	148.150	3 224 185	3 899 176	1s ² 4p	1s ² 7d	² P ⁰ ₋ ² D	3/2–5/2	[13,22]
5.14×10^{-1}	50	178.800	178.811	3 224 185	3 783 436	1s ² 4p	1s ² 6d	² P ⁰ ₋ ² D	3/2–5/2	[15,22]
4.27×10^{-2}	20	335.700	335.701	17 123 307	17 421 192	1s(2s3p(³ P ⁰))	1s2p(³ P ⁰)3p	² P ⁰ ₋ ² S	3/2–1/2	[15,22]
1.44×10^{-1}	33	499.400	499.399	0	200 241	1s ² s	1s ² 2p	² S ₋ ² P ⁰	1/2–3/2	[12,14]
6.91×10^{-2}	17	520.670	520.672	0	192 060	1s ² s	1s ² 2p	² S ₋ ² P ⁰	1/2–1/2	[4,14,16]

^aWeighted oscillator strengths for atomic transition obtained by the method described in Section 2.

^b Observed line intensities.

^cWavelength corresponding to the energy levels difference between the experimental adjusted energy level values.

^dNumerical values of the energy levels are those obtained by an optimized procedure using the program ELCALC.

^eLevel designations for the transition, including configuration parentage, term, and total angular momentum. For practical purposes, we show them in three separate columns.

^fRef.: Number of the references used in this work.

Table 2

Weighted oscillator strengths and spectral lines for the Si XIII spectrum

gf-Value ^a	Int. ^b	Wavelengths (Å) ^c		Levels (cm ⁻¹) ^d		Configurations ^e	Terms ^e	J–J ^e	Ref. ^f
		Observed	Calculated	Lower	Upper				
1.67 × 10 ⁻²	5.219	5.219		0 19 160 760	1s ²	1s6p	¹ S– ¹ P ⁰	0–1	[11]
2.87 × 10 ⁻²	5.285	5.285		0 18 921 476	1s ²	1s5p	¹ S– ¹ P ⁰	0–1	[10,11,17,19]
5.78 × 10 ⁻²	5.405	5.405		0 18 501 386	1s ²	1s4p	¹ S– ¹ P ⁰	0–1	[8,10–12]
1.50 × 10 ⁻¹	5.681	5.681		0 17 602 534	1s ²	1s3p	¹ S– ¹ P ⁰	0–1	[6,8,12,19]
7.00 × 10 ⁻⁴	5.688	5.688		0 17 580 872	1s ²	1s3p	¹ S– ³ P ⁰	0–1	[22]
2.73 × 10 ⁻¹	6.200	6.200	15 042 118	31 171 151	1s2p	2p ²	¹ P ⁰ – ¹ S	1–0	[11]
3.99 × 10 ⁻¹	6.213	6.213	14 902 352	30 997 637	1s2s	2s2p	¹ S– ¹ P ⁰	0–1	[11]
6.68 × 10 ⁻¹	6.236	6.236	15 310 870	31 346 790	1s2s	2s2p	³ S– ³ P ⁰	1–2	[11]
9.94 × 10 ⁻¹	6.251	6.251	14 960 663	30 958 104	1s2p	2p ²	³ P ⁰ – ³ P	2–2	[19]
3.90 × 10 ⁻¹	6.259	6.259	17 624 421	33 601 415	1s3d	2p3d	¹ D– ¹ P ⁰	2–1	[11,21]
7.92 × 10 ⁻¹	6.262	6.262	17 624 421	33 593 760	1s3d	2p3d	¹ D– ¹ F ⁰	2–3	[21]
1.30 × 10 ⁰	6.264	6.264	15 042 118	31 006 358	1s2p	2p ²	¹ P ⁰ – ¹ D	1–2	[6,8,9]
1.22 × 10 ⁰	6.291	6.291	17 527 622	33 423 346	1s3d	2p3d	³ D– ³ F ⁰	3–4	[21]
6.26 × 10 ⁻¹	6.293	6.293	17 597 453	33 488 125	1s3d	2p3d	³ D– ³ F ⁰	2–3	[21]
4.00 × 10 ⁻¹	6.336	6.336	15 310 870	31 093 697	1s2s	2s2p	³ S– ³ P ⁰	1–1	[21]
7.96 × 10 ⁻¹	6.648	6.648	0 15 042 118	1s ²	1s2p	¹ S– ¹ P ⁰	0–1	[8,10,17–19]	
2.70 × 10 ⁻³	6.687	6.687	0 14 954 390	1s ²	1s2p	¹ S– ³ P ⁰	0–1	[8,10,17–19]	

^aWeighted oscillator strengths for atomic transition obtained by the method described in Section 2.^bObserved line intensities.^cWavelength corresponding to the energy levels difference between the experimental adjusted energy level values.^dNumerical values of the energy levels are those obtained by an optimized procedure using the program ELCALC.^eLevel designations for the transition, including configuration parentage, term, and total angular momentum. For practical purposes, we show them in three separate columns.^fRef.: Number of the references used in this work.

The program allowed us to calculate energy levels, wavelengths, lifetimes, and transition probabilities. For the even-parity configurations of Si XII we have the following picture: 1s²2s, 1s²3s, 1s²5s, 1s²3d, 1s²4d, 1s²5d, 1s²6d, 1s²7d, 1s²9d, 1s2p² and 1s2p3p. For the odd-parity case we study the configurations 1s²2p, 1s²3p, 1s²4p, 1s²6p, 1s²7p, 1s²4f, 1s²5f, 1s2s2p, 1s2s3p and 1s3p3d. The configurations of Si XIII studied were 1s², 1s2s, 1s3d and 2p² for the even-parity and 1s2p, 1s3p, 1s4p, 1s5p, 1s6p, 2s2p and 2p3d for the odd-parity.

The interpretation of the configuration level structures were made by a least-squares fit of the observed levels. The energy level values were determined from the observed wavelengths by an interactive optimization procedure using the program ELCALC, Radziemski and Kaufman [25], in which the individual wavelengths are weighted according to their uncertainties. The energy levels adjusted by this method were used to optimize the electrostatic parameters by a least-squares procedure, and finally these optimized parameters were used again to calculate the gf- and lifetime values. This method produces gf-values that are in better agreement with line intensity observations and lifetime values that are closer to the experimental ones.

Our results for gf-values are in good agreement with Verner et al. [26] calculations. For the Si XII transitions 1s²2s ²S_{1/2}–1s²2p ²P_{1/2,3/2}, our results are 6.91 × 10⁻² and 1.44 × 10⁻¹, and

Table 3
Lifetimes for the Si XII spectrum

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ps) ^a
1s ² 2s	² S _{1/2}	0	—
1s ² 3s	² S _{1/2}	2 388 875	4.986
1s ² 3d	² D _{3/2}	2 463 703	0.721
	² D _{5/2}	2 464 477	0.726
1s ² 4d	² D _{3/2}	3 232 542	1.673
	² D _{5/2}	3 233 276	1.684
1s ² 5s	² S _{1/2}	3 573 177	11.900
1s ² 5d	² D _{3/2}	3 588 914	3.210
	² D _{5/2}	3 589 037	3.228
1s ² 6d	² D _{3/2}	3 782 724	5.768
	² D _{5/2}	3 783 436	5.798
1s ² 7d	² D _{3/2}	3 898 509	9.149
	² D _{5/2}	3 899 176	9.193
1s ² 9d	² D _{5/2}	4 041 962	18.960
1s2p ²	² D _{5/2}	15 032 635	0.054
	² D _{3/2}	15 033 259	0.051
	² P _{3/2}	15 065 708	0.018
1s2p(³ P ⁰)3p	² D _{3/2}	17 394 880	0.075
1s2p(³ P ⁰)3p	² S _{1/2}	17 421 192	0.054
	² P _{3/2}	17 457 716	0.191
1s ² 2p	² P _{1/2}	192 060	1169.000
	² P _{3/2}	200 241	1032.000
1s ² 3p	² P _{1/2}	2 441 995	2.231
	² P _{3/2}	2 444 468	2.224
1s ² 4p	² P _{3/2}	3 224 185	3.737
	² P _{1/2}	3 224 390	3.743
1s ² 4f	² F _{5/2}	3 233 585	3.498
	² F _{7/2}	3 233 589	3.505
1s ² 5f	² F _{7/2}	3 590 096	6.736
1s ² 6p	² P _{3/2}	3 779 290	11.050
1s ² 7p	² P _{3/2}	3 897 876	17.140
1s(2s2p(³ P ⁰))	⁴ P _{1/2}	14 734 050	104.000
	² P _{3/2}	14 885 383	0.028
1s(2s3p(³ P ⁰))	² P _{3/2}	17 123 307	0.140
1s(2s3p(¹ P ⁰))	² P _{3/2}	17 337 032	0.312
1s3p3d	² P _{3/2}	20 070 111	0.350

^aLifetimes for the energy levels.

Verner's 6.90×10^{-2} and 1.44×10^{-1} , respectively. For the transitions $1s^2 2s\ ^2S_{1/2} - 1s^2 3p\ ^2P_{1/2,3/2}$, the results we obtained are 2.25×10^{-1} and 4.51×10^{-1} ; Verner results are 2.28×10^{-1} and 4.58×10^{-1} . For the transition $1s^2 2s\ ^2S_{1/2} - 1s^2 6p\ ^2P_{3/2}$, our result is 2.56×10^{-2} and Verner's 2.58×10^{-2} . In the Si XIII case, the results are: transition $1s^2\ ^1S_0 - 1s2p^1P_1$, our result is 7.96×10^{-1} and Verner's 7.57×10^{-1} ; for the transition $1s^2\ ^1S_0 - 1s3p^1P_1$, our result is 1.50×10^{-1} and

Table 4
Lifetimes for the Si XIII spectrum

Configuration	Terms	Energy (cm ⁻¹)	Lifetimes (ps) ^a
1s ²	¹ S ₀	0	—
1s2s	³ S ₁	15 310 870	5017
	¹ S ₀	14 902 352	1488
1s3d	³ D ₂	17 597 453	0.539
	³ D ₃	17 527 622	0.541
	¹ D ₂	17 624 421	0.554
2p ²	³ P ₂	30 958 104	0.022
	¹ D ₂	31 006 358	0.022
	¹ S ₀	31 171 151	0.021
1s2p	³ P ₁	14 954 390	7.494
	³ P ₂	14 960 663	—
	¹ P ₁	15 042 118	0.025
1s3p	³ P ₁	17 580 872	1.733
	¹ P ₁	17 602 534	0.093
1s4p	¹ P ₁	18 501 386	0.216
1s5p	¹ P ₁	18 921 476	0.416
1s6p	¹ P ₁	19 160 760	0.698
2s2p	³ P ₁	31 093 698	0.044
	³ P ₂	31 346 790	0.044
	¹ P ₁	30 997 637	0.043
2p3d	³ F ₃	33 488 125	0.044
	³ F ₄	33 423 346	0.044
	¹ F ₃	33 593 760	0.039
	¹ P ₁	33 601 415	0.039

^aLifetimes for the energy levels.

Verner's 1.52×10^{-1} ; for the transition $1s^2\ ^1S_0 - 1s4p\ ^1P_1$, our result is 5.78×10^{-2} and Verner's 5.68×10^{-2} ; for the transition $1s^2\ ^1S_0 - 1s5p\ ^1P_1$, our result is 2.87×10^{-2} and Verner's 2.75×10^{-2} ; for the transition $1s^2\ ^1S_0 - 1s6p\ ^1P_1$, our result is 1.67×10^{-2} and Verner result is 1.54×10^{-2} .

We have presented oscillator strengths and lifetimes for all known electric dipole transitions in Si XII and Si XIII. The present work is part of an ongoing program, whose goal is to obtain weighted oscillator strengths, gf , and lifetimes for elements of astrophysical importance. The works for Si III, Si V, Si VI, Si VII, Si IX and Si X have been concluded, Callegari and Trigueiros [27], Trigueiros and Jupén [28], Coutinho and Trigueiros [29], Coutinho and Trigueiros [30], Orloski et al. [31] and Cavalcanti et al. [32]. In this particular work on Si XII and Si XIII, the results are part of Coutinho's Ph.D. Thesis that is in progress.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Fundação de Amparo, Pesquisa do Estado, São Paulo (FAPESP), Brazil, and by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e

Tecnológico (CNPq), Brazil. Computations were carried out at the Prof. John David Rogers Computational Center, UNICAMP.

References

- [1] Ferner E. Vakuumfunkenspektrum von silicium im extremen ultraviolet. *Ark Mat Astron Fys* 1941;28A:1–21.
- [2] Tondello G. Grazing incidence spectra of Si XI and Si XII ions. *J Phys B* 1969;2:727–9.
- [3] Feldman U, Cohen L, Behring W. Lithium-like spectra in Mg, Al, and Si. *J Opt Soc Am* 1970;60:891–3.
- [4] Fawcett BC. Classification of highly ionized emission lines due to transitions from singly and doubly excited levels in Sodium, Magnesium, Aluminium, Silicon, Phosphorous, Sulphur and Chlorine. *J Phys B* 1970;3: 1152–63.
- [5] Fawcett BC. Spectral line classification in the period between Fluorine and Silicon, of transitions between levels of principal quantum numbers 3 and 4. *J Phys B* 1971;4:1115–8.
- [6] Walker ABC, Rugge HR. Observation of autoionizing states in the solar corona. *Astrophys J* 1971;164:181–90.
- [7] Moore CE. Atomic Energy Levels. *Nat Stand Ref Data Ser, Nat Bur Stand (US)* 1971;35(1):156–7.
- [8] Doschek GA. The solar flare plasma: observation and interpretation. *Space Sci Rev* 1972;13:765–821.
- [9] Feldman U, Doschek GA, Nagel DJ, Cowan RD, Whitlock RR. Satellite line spectra from laser-produced plasmas. *Astrophys J* 1974;192:213–20.
- [10] Aglitskii EV, Boiko VA, Zakharov SM, Pikuz SA, Faenov AYa. Observation in laser plasmas and identification of dielectron satellites of spectral lines of Hydrogen- and Helium-like ions of elements in the Na–V range. *Sov J Quantum Electron* 1974;4:500–13.
- [11] Walker ABC, Rugge HR, Weiss K. Relative coronal abundances from X-ray observations. I. Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Sulfur, and Argon. *Astrophys J* 1974;188:423–40.
- [12] Fawcett BC. Recent progress in the classification of the spectra of highly ionized atoms. In: Bates DR, Bederson B, editors. *Advances in atomic and molecular physics*, vol. 10. New York: Academic Press, 1974, p. 223–93.
- [13] Träbert E, Heckmann PH, Buttlar Hv, Brand K. Beam-foil spectrum of silicon in the extreme UV. *Z Phys A* 1976;279:127–33.
- [14] Sandlin GD, Brueckner GE, Scherrer VE, Tousey R. High-temperature flare lines in the solar spectrum 171 Å–630 Å. *Astrophys J* 1976;205:L47–50.
- [15] Griffin PM, Pegg DJ, Sellin IA, Jones KW, Pisano DJ, Kruse TH, Bashkin S. Extreme ultraviolet spectra of highly stripped silicon ions. In: Sellin IA, Pegg DJ, editors. *Beam-foil Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1976;1:321–9.
- [16] Träbert E, Heckmann PH, Buttlar Hv. Beam-foil lifetimes of highly ionized Silicon. *Z Phys A* 1977;281:333–9.
- [17] Boiko VA, Faenov AYa, Pikuz SA. X-ray spectroscopy of multiply-charged ions from laser plasmas. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1978;19:11–50.
- [18] Parsignault DR, Delvaille JP, Epstein A, Grindlay JE, Schnopper HW. Si XIII and Si XIV line emission search with the ANS crystal spectrometer. *Astrophys J* 1978;226:486–93.
- [19] Träbert E, Armour IA, Bashkin S, Jelley NA, O'Brien R, Silver JD. The X-ray spectra of H-like, He-like and Li-like Silicon ions after foil excitation. *J Phys B* 1979;12:1665–76.
- [20] Martin WC, Zalubas R. Energy levels of Silicon, Si I through Si XIV. *J Phys Chem Ref Data* 1983;12:364–7.
- [21] Mosnier JP, Barchewitz R, Cukiers M, Dei-Cas R, Senemaud C, Bruneau J. Beam-foil spectroscopy of 2p → 1s transitions in Si XI to Si XIV ions. *J Phys B* 1986;19:2531–46.
- [22] Kelly RL. Atomic and ionic spectrum lines of Hydrogen through Krypton. *J Phys Chem Ref Data* 1987;16: 285–7.
- [23] Sobelman I. *Atomic spectra and radiative transitions*. Berlin: Springer, 1979.
- [24] Cowan RD. *The theory of atomic structure and spectra*. Berkeley: Univ California Press, 1981.
- [25] Radziemski LJ, Kaufman V. Wavelengths, energy levels, and analysis of neutral atomic chlorine (Cl I). *J Opt Soc Am* 1969;59:424–43.
- [26] Verner DA, Verner EM, Ferland GJ. Atomic data for permitted resonance lines of atoms and ions from H to Si, and S, Ar, Ca and Fe. *At Data Nucl Data Tables* 1996;64:1–180.

- [27] Callegari F, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si III spectrum. *Astrophys J Suppl S* 1998;119:181–8.
- [28] Trigueiros AG, Jupén C. Weighted oscillator strengths and lifetimes for Si V spectrum. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1996;56:713–23.
- [29] Coutinho LH, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si VI spectrum. *Astrophys J Suppl S* 1999;121:591–7.
- [30] Coutinho LH, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si VII spectrum. *Astrophys J Suppl S* 1998;115:315–9.
- [31] Orłoski RV, Trigueiros AG, Cavalcanti GH. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si IX spectrum. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1999;61:665–9.
- [32] Cavalcanti GH, Luna FRT, Trigueiros AG. Weighted oscillator strengths and lifetimes for the Si X spectrum. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2000;1:5–13.

5.4 Anexo 4: artigo TOF átomos frios

A new time of flight spectrometer for synchrotron radiation based recoil ion momentum spectroscopy in laser cooled atoms

L. H. Coutinho,^{1,2} G. Tosin,² P. T. Fonseca,² R. L. Cavasso-Filho,² F. C. Cruz,¹ and A. Naves de Brito^{2,3,*}

¹*Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP/IFGW,*

Box 6165, CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS,*

Box 6192, CEP 13084-971 Campinas-SP, Brazil

³*Universidade de Brasília - UnB, Box 4455, CEP 70910-900 Brasília-DF, Brazil*

(Dated: December 9, 2003)

We describe a new time-of-flight spectrometer (TOF) for coincidence measurements between photons and ions. This spectrometer is used for synchrotron radiation recoil ion momentum spectroscopy in laser cooled samples. Flight trajectories and expected detection efficiencies are presented.

I. INTRODUCTION

The description of a new time-of-flight (TOF) spectrometer for the measurement of the minuscule recoil momentum imparted by the electron on an ion after a photoionization process, using synchrotron radiation as the excitation source, will be made here. The spectrometer has been constructed at the LNLS synchrotron facility in Brazil and is in operation since March 2003. It performs coincidence measurements between the light pulse and the ions resulting from photoionization, thus a pulsed ionizing beam must be used. This is done by operating the LNLS acceleration ring in the single-bunch mode [1]. The spectrometer was optimized to compensate differences in the ions time-of-flight arriving from the use of a relatively large spot of the ionizing beam, as is the case for synchrotron radiation from a bending magnet beam line when compared to a laser beam. The acquisition setup allows for 1 ns multihit resolution, which allows us to perform detailed peak shape analysis. With this

*Corresponding author: arnaldo@lnls.br

analyzer we can obtain information about ions recoil momentum, asymmetry parameter β and branching ratios of produced ions.

The first measurements of the ion recoil momentum were done in the end of 1980 to overcome experimental difficulties in the electrons momentum determination. The high kinetic energy of the ejected electrons restricts their angular detection efficiency, and even when their energy is small, detection is also very difficult due to large background noise. The ions, on the other hand, have very small kinetic energies due to their much larger masses, and can be detected with unity angular efficiency. Measuring the arriving time and position of the ions on the detector, their trajectories can be reconstructed unambiguously and complete initial momentum vectors can be obtained.

Despite the apparent advantage of measuring the momentum imparted in the ion instead of the electron momentum, another difficulty should be considered. The energy of the recoiled ion is in the μeV range and is largely overcame by the initial thermal energy of the atom. In ordinary samples this thermal energy is approximately 30 meV ($E \propto kT$, $T = 300K$), and pre-cooled samples are then needed for the measurements. Two types of samples have been used: supersonic jets and laser cooled atoms. We chose for our experiment the second option, which provides smaller thermal energies when compared with supersonic jets. With laser cooled atoms we can achieve 3D velocity reduction, with final thermal energies in the order of neV.

The experiment has been planned to run in the Toroidal Grating Monochromator - TGM and the Spherical Grating Monochromator - SGM beam lines in the LNLS, which are bending magnet beam lines in the VUV and soft X-ray spectral regions. The TGM beam line provides photons in the energy range of 12-320 eV and the SGM beam line in the 300-1000 eV energy range [2]. For the coincidence experiments the synchrotron light source must be operated in the single-bunch mode. At LNLS this mode provides 60 ps light pulses at every 311 ns.

II. GEOMETRY AND POTENTIALS

The basic geometry of the spectrometer with all the dimensions involved is shown in figure 1. The ionization occurs between two parallel gold grids with inverse voltages, that accelerate the ions formed in the direction of the detector. These grids present two oval cuts to provide access of the laser beams into the ionization region. At the end of the flight

tube two microchannel plates (MCP) were mounted in the chevron configuration to collect the ions. A impedance matched (50Ω) conical anode was constructed to guide the signal without reflections to a Time-to-Digital-Converter (TDC) card, model Fast ComTec P7886s [3].

The Wiley-McLaren space focusing conditions [4] were used to adjust the relation between the voltages applied to the extraction region and TOF-tube in order to minimize line broadening due to a relatively large source. In the TGM beam line the beam has approximately 0.5 mm in the focus. Care was also taken with the energy focusing conditions, since the parameters to be measured are in the 10^{-6} eV range. In order to achieve these goals the flight tube is near 1 meter long, and the electrical field in the first acceleration region is very small compared to other TOF spectrometers [6], only 6.67 V/ cm. Two layers of μ -metal were placed around the flight-tube to magnetically isolate it from magnetic fields produced by the trapping anti-Helmholtz coils. The TOF is supported by a base plate that can be driven slightly in the horizontal and vertical directions. Small rotations can also be performed if necessary to align the spectrometer with respect to the photon beam. The spectrometer is placed perpendicular to the propagation vector of the incident light and parallel to the polarization vector, allowing for angular distribution measurements.

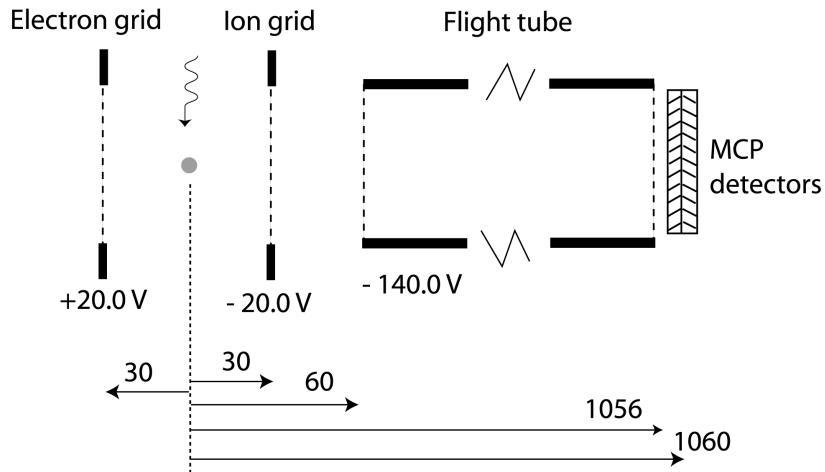


FIG. 1: Schematic diagram of the spectrometer, with the relevant dimensions and applied voltages indicated.

The voltages in the grids and flight tube are coupled by the space focusing conditions and must be carefully set, preferably with high precision power supplies. From simulations and

tests we found the spectral resolution to be highly affected by small changes in the voltages, and a small variation of only 0.1 V can be very harmful for the momentum resolution.

A. Detection efficiencies and simulations

From all the ions produced by the ionization process only a fraction is effectively detected by the MCP's. The losses are caused by many factors, including the non-unitary transmittance of the gold grids and the detection efficiency of the MCP's. The ions have to cross four grids before they reach the MCP surface: one extraction grid, two grids on the entrance and exit of the flight tube and one grid in front of the MCP. Each one has a transmittance of approximately 0.89, giving a total transmission of 0.63. The surface of the detector is composed by 65 microchannels and 35 voids, thus resulting in 0.65 detection efficiency. According to these values we expect to collect up to 41% of the produced ions, regardless of their initial energy.

Another factor that can lower this efficiency is the kinetic energy of the ion, that can be high enough to cause it to escape from the electric potential. We used the simulation software SimIon7 [7] to find the maximum kinetic energy that an ion can carry and still reach the MCP. This software simulates electron and ion trajectories in electric and magnetic potential environments. The ions trajectory were simulated and the expected collection efficiency and time spread caused by the initial energy were obtained. In the simulations we considered Cs⁺ ions being created in the ionization region with different initial momentum, and obtained the value of 24 KeV as the maximum initial kinetic energy for which all produced ions would be detected without angular discrimination. Using the simulation software we could also determine the average flight time for singly ionized fragments of some candidates as cesium, rubidium and calcium: 84 μ s, 67 μ s and 46 μ s, respectively. In these simulations we used the voltages showed in figure 1.

III. THE VACUUM CHAMBER

Since the experiments were planned to be made on laser cooled samples in magneto-optical traps, care was taken to provide easy access for the cooling lasers and for the atomic beam or vapor, depending on the atom to be studied. The magneto-optical trap configura-

tion makes use of three pairs of counter propagating laser beams intercepting in the center of a quadrupole magnetic field. Two magnetic coils were developed to provide a quadrupole field in the center of the chamber with a gradient of up to 6 Gauss/mm. The lasers enter the chamber through six viewports with anti-reflection coatings customized for each atom, depending on the transition wavelength to be used for the cooling and trapping. Three turbomolecular pumps are used to evacuate the chamber, two miniature Alcatel model ATH30+ positioned above each detector assembly and one Varian model Turbo V-250 Macro-Torr in the main chamber. With this assembly the pressure is kept below 5×10^{-9} mBar.

IV. THE MAGNETO-OPTICAL TRAP (MOT)

In our first experiment we set up a system for cooling and trapping of neutral ^{133}Cs atoms, using the $6^2\text{S}_{1/2} - 6^2\text{P}_{3/2}$ infrared transition near 852 nm. The strong $F = 4 - F' = 5$ transition is used. Most of the atoms excited by the cooling laser do not decay to the $F = 4$ ground state, but to the $F = 3$, making it necessary to use another laser to repump them back. We employed two Distributed Bragg Reflector (DBR) diode lasers (Spectra Diode Laboratory model SDL-8722-H1) to generate coherent radiation to trap and repump the atoms. The lasers were mounted on a separated homemade vibration isolated pneumatic table, in order to reduce frequency jitter linked to environmental conditions. For absolute frequency references we performed saturated absorption spectroscopy in Cs vapor cells [5]. The trap and repump laser beams were superposed and split in three, whose polarizations were adjusted to produce a retro-reflected $\sigma_+ - \sigma_-$ 3D MOT configuration. The anti-Helmholtz coils were set to produce an axial field gradient of 10 Gauss/cm, which showed to give the best results. Both the trap and repump lasers were adjusted to optimize the ion counts.

A. Anti-Helmholtz magnet

A quadrupole magnetic field profile was obtained by coils in anti-Helmholtz configuration, exciting a carbon steel core, with geometry as presented in the figure 2. As the available space for the magnet installation was reduced, the utilization of a ferromagnetic core arises from the future need of relatively high gradients (up to 60 Gauss/cm).

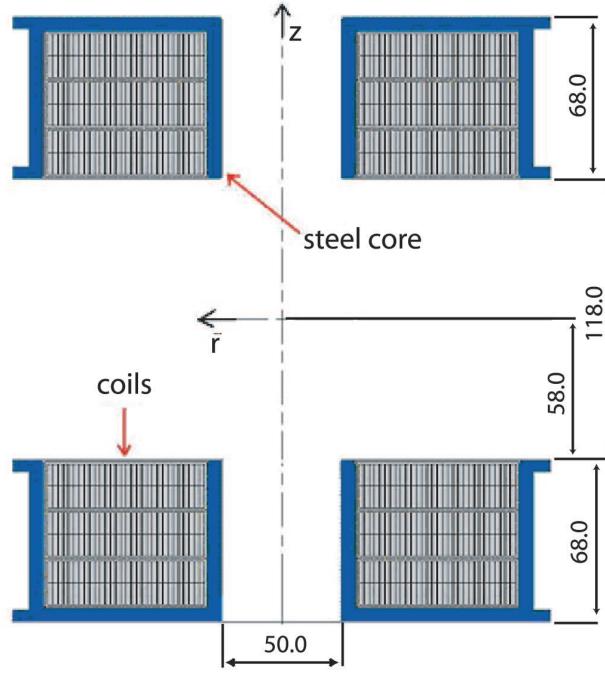


FIG. 2: Main dimensions of Anti-Helmholtz magnet. This picture has cylindrical symmetry rotating on axis (z). All dimensions are in millimeters.

The design of the magnet was optimized by numerical simulations, using the code Poisson [6]. Figure 3 shows the magnetic field lines calculated in a cylindrical geometry. The part of the magnet shown corresponds to the fourth quadrant of the figure 2.

The magnetic characterization was performed using one axis Hall probe of Group 3 manufacturer, scanning the radial field component (B_r) on the radial axis (r) and the axial field component (B_z) on the axial axis (z). The measuring results are presented in figures 4 and 5, having an agreement of approximately 98% concerned to simulated values.

The maximum current density is 1.43 Amps/mm². This density is a little high for an option without water cooling, a study is needed about the magnet temperature. Figure 6 illustrates the average temperature of the magnet when installed with all instrumentation used to cool the atoms. Table 1 summarizes the main characteristics of this magnet.

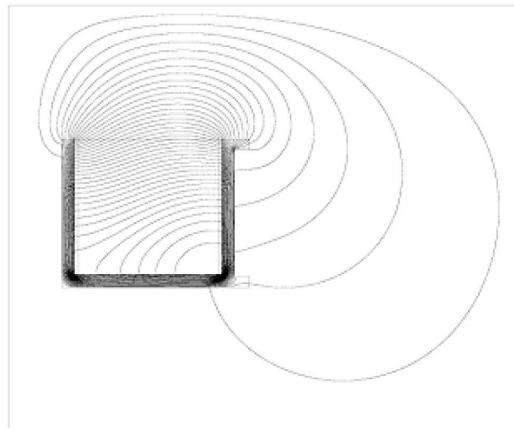


FIG. 3: Magnetic field lines for anti-Helmholtz magnet.

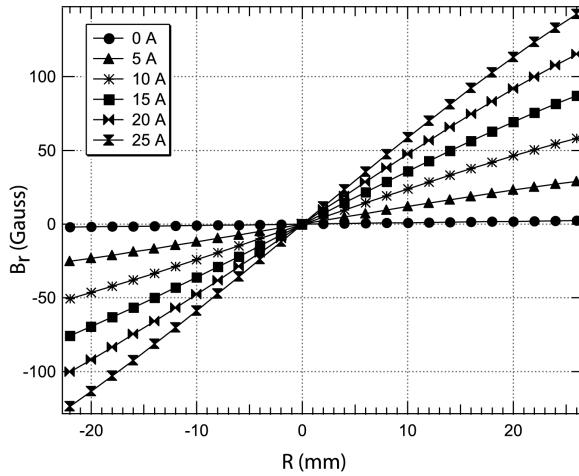


FIG. 4: Radial component B_r measured on the central plane of the magnets ($z=0$) for several values of current.

V. FIRST RESULTS

The first experiments with this spectrometer were made using laser cooled cesium atoms. The choice of this element for the first experiment was based mainly in the necessity to test the spectrometer capabilities. Since cesium is one of the heaviest atoms that can be confined

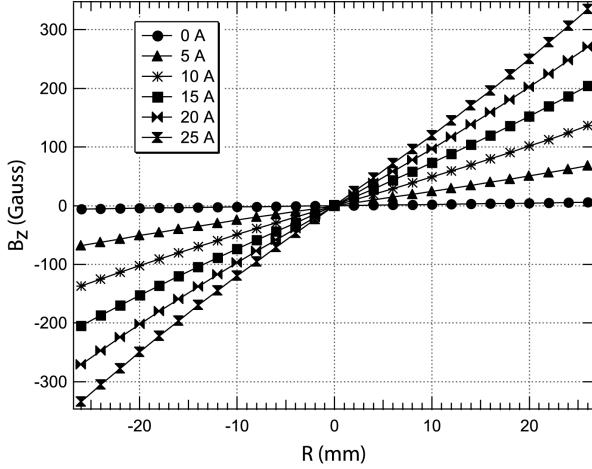


FIG. 5: Axial component B_z measured on the central line of the magnet (z axis) for several values of current.

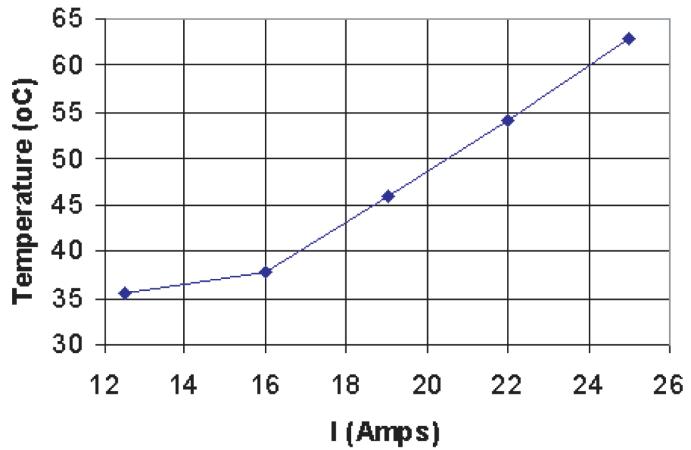


FIG. 6: Average magnet temperature as a function of applied current.

in a magneto-optical trap, and the fragment weight is a limiting for the resolution, if the recoil momentum could be detected in this situation the other experiments to come would present an even increased resolution.

In figure 7 we show two spectra taken for different beam waist size of the synchrotron radiation. The photon energy was set to 35 eV, and electrons were ejected mainly from the 5p level. The first peak in the spectrum refers to Cs^+ ions, and its double structure

TABLE I: Main parameters of the anti-Helmholtz magnet.

Conductor section (mm ²)	17.43
Total number of coil turns	360
Current range (Amperes)	0-25
Maximum NI (Ampere.turn)	9000
Maximum current density (Amps/mm ²)	1.43
Maximum gradient of B _r (Gauss/mm)	6
Maximum gradient of B _z (Gauss/mm)	12
Resistance at 22°C (Ω)	0.146
Resistance at 65°C (Ω)	0.169
Power at 65°C (Watts) and 25 Amps	105

will be explained later. The next two peaks have been assigned to Cs⁺⁺⁺ and Cs⁺⁺ ions. According to the mass/charge relation that determines the flight times of the fragments, it is expected that the Cs⁺ peak should appear after the Cs⁺⁺ peak, what does not occur in the presented spectra. This is due to the high repetition rate of the pulsed synchrotron radiation, determined by the time taken for the electron's bunch to complete one turn in the accelerating ring. To overcome this problem we set the experiment window to 311 ns and sum up the ions created in different ionization pulses, loosing the correct time dependence. It should be noticed in the spectra (a) and (b) that the size of the exciting beam is very important for the peak resolution. In the first spectrum the synchrotron beam had 500 μm in the focus, which broadened the peaks in comparison with the ones in the (b) spectrum, where the beam had 300 μm in the focus. We achieved this smaller beam waist by introducing a 0.2 mm glass capillary in the synchrotron path.

The double structure present in the Cs⁺ peak is easily understood if we take into account the differential photoionization cross-section for linearly polarized radiation and the asymmetry parameter β :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1)$$

where $P_2(\cos \theta)$ is the Legendre polynomial of second order. The asymmetry parameter takes values between -1 and 2, to keep the differential cross-section positive, and characterizes

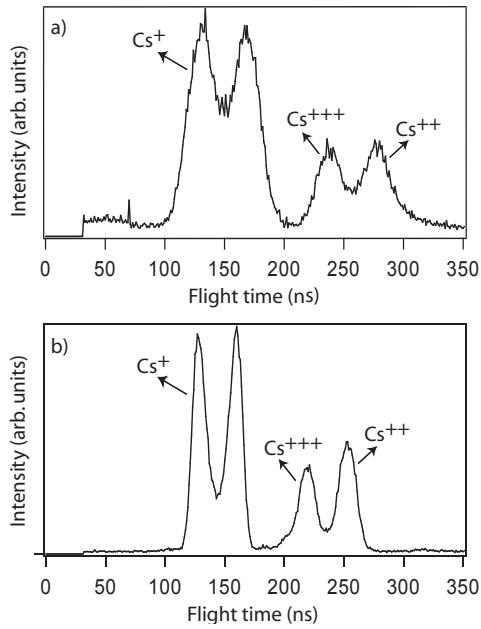


FIG. 7: A typical time of flight spectrum for laser cooled cesium atoms, with the three ions produced by the photoionization process. The photon energy was set to 35 eV. The two spectrum were taken at different synchrotron beam waist at the focus, a) $500 \mu\text{m}$ and b) $300 \mu\text{m}$.

the angular distribution. For $\beta = 0$ the angular distribution is isotopic; if $\beta = 2$ the distribution is peaked along the electric vector of light and when $\beta = -1$ the distribution is peaked perpendicular to this electric vector. Figure 8 illustrates the last two cases. The spectrometer axis is placed parallel with the electric vector of the light, so when $\beta = 2$ most of the electrons are ejected in the direction or opposite to the detector, and two peaks are formed in the flight time spectrum, figure 8a. The ion ejected in the direction of the detector arrives earlier than another ion ejected opposite to the detector, that has to decelerate and change its direction before reaching the detector. In figure 8b we have the inverse situation, $\beta = -1$, and the electrons are ejected perpendicular to the spectrometer axis, forming only one peak in the spectrum. While the asymmetry parameter determines the peak shape (single or doubled), the recoil momentum will determine the width of the peak, regardless the angular distribution. For the ions Cs^{++} and Cs^{+++} more than one electron is ejected and the angular distribution of the recoiled ions do not show the angular dependence given by equation 1.

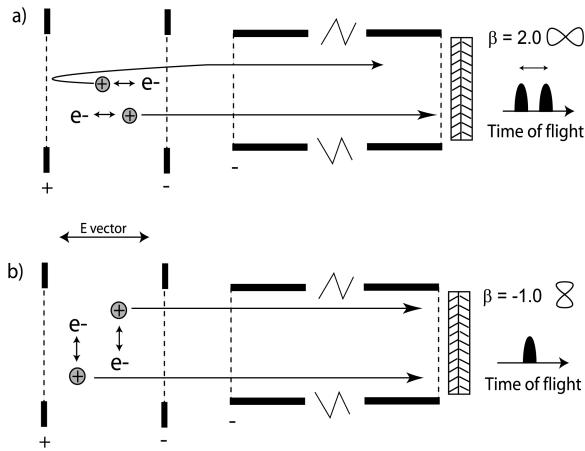


FIG. 8: Effects of the asymmetry parameter β on the Cs^+ peak shape.

VI. CONCLUSION

With the TOF spectrometer described here we were able to measure for the first time ion recoil momentum of laser cooled cesium atoms after photoionization by ultraviolet light. The spectrometer has also showed to be an efficient tool for the measure of the asymmetry parameter.

- [1] P. F. Tavares, H. J. Onisto and S. R. Marques, PAC 2003-Abstracts, 217 (2003).
- [2] P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. d'A Samogin and A. R. B. Castro, Rev. Sci. Instrum. 63, 1256 (1992).
- [3] www.fastcomtec.com
- [4] W. E. Wiley e I. W. McLaren, Rev. Sci. Instr. 26, 1150 (1955).
- [5] W. Demtroder, Laser Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [6] F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, K. Wiesner, M. A. A. de Morais, A. Mocellin, O. Bjorneholm, S. Sorensen, P. T. Fonseca, J. G. Pacheco and A. Naves de Brito, unpublished.
- [7] D. A. Dahl, SimIon 3D version 7.0 User's Manual (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, USA, 2000).

- [8] E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu and D. E. Pritchard, Phys. Rev. Lett. 59, 2631 (1987).
- [9] Reference Manual for POISSON/SUPERFISH, Los Alamos Code Group, LA-UR-87-126.

5.5 Anexo 5: artigo Cs

Revealing details of photoionization angular distribution by synchrotron spectroscopy of laser cooled atoms

L. H. Coutinho^{1,2}, R. L. Cavasso-Filho¹, T. C. R. Rocha^{1,2}, M. G. P. Homem², D. S. L. Figueira¹, P. T. Fonseca², F. C. Cruz¹ and A. Naves de Brito^{2,3,*}

¹ Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Box 6165 CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil

² Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, Box 6192 CEP 13084-971 Campinas-SP, Brazil

³ Instituto de Física, Universidade de Brasília - UnB, Box 4455 CEP 70910-900 Brasilia-DF, Brazil

(Received 10 November 2003)

We investigate the angular distribution of photoionization fragments at low photon energies in an open shell atom, finding dramatic changes due to relativistic effects and electronic correlation. These effects can be studied separately in Fano-type resonances or in processes involving ionization of only one electron. For this we have established synchrotron radiation recoil ion momentum spectroscopy in a laser cooled sample, using Cesium atoms for which relativistic effects play an important role and the recoil is relatively small. Furthermore, we investigated an unexplored region very close to the threshold, not accessed by electron spectroscopy.

PACS numbers: 32.80.Fb, 32.80.Pj

The study of the photoionization process via simultaneous detection of the photoion charged state and momenta of the ejected photoelectron(s) can reveal significant information on the dynamics of photon-atom collisions. In particular, it is possible to determine the photoelectron angular distribution (differential cross sections) which depends upon ratios of amplitudes and their relative phases for transitions to the various possible final states. This information is unavailable from the integrated cross section which depends only on the square of the amplitudes [1,2]. Although determination of the energy dependence of the angular distribution arising from interference among the alternative final states is particularly important [3], there is a lack of theoretical and experimental work for one-electron, H-like atoms at low energies (below 100 eV). Here we report a new and powerful way to experimentally investigate the photoionization angular distribution. We show that for an open shell, one-electron atom with large mass such as Cesium, it suffers dramatic changes as function of photon energy, arising from relativistic spin-orbit effects and electronic correlation. In addition, these contributions can be experimentally distinguished by selecting energies corresponding either to resonant processes in which one electron is ejected and another is excited (Fano resonances) or to processes involving ionization of only one electron. For this we have for the first time performed spectroscopy of recoiled ions in a laser cooled sample [4], using synchrotron as the ionizing radiation. The wide tunability of synchrotrons from UV to X-rays allows a much deeper access into the electronic structure and the ion detection on the other hand allows unity angular detection efficiency, determination of the photoion charged state and, very important, the possibility to explore regions very close to ionization thresholds, which are not accessed by electron spectroscopy [5].

In fact, spectroscopy of atoms and molecules in the UV and X-ray regions has been very restricted to the analysis of the kinetic energy of the ejected electron that is represented by the well-established field of photoelectron spectroscopy [5]. Indeed the high kinetic energy of ejected electrons sets severe restrictions on their angular detection efficiency [6]. Even when their energies are small, close to ionization thresholds, detection is also very difficult due to large background noise from spurious low kinetic energy electrons, and therefore these important regions can not be investigated by electron spectroscopy. The ions on the other hand have very small kinetic energies, simply due to their much larger masses, but that however are much smaller (by three to four

orders of magnitude) than their mean thermal energy, preventing spectroscopy of the ejected ions. Cold targets are then required for ion detection and one solution is given by the technique of Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS) [7,8,9] which uses supersonic beams for 1D velocity compression. Nevertheless, the supersonic beam technique cannot be easily extended to every element (heavier and/or low vapor pressure samples) and is very much restricted to noble gases, i.e. closed shell atoms. More recently, laser cooled samples with 3D velocity reduction have been employed for ion momentum spectroscopy using lasers as the ionizing radiation [10,11], and for scattering experiments using ion beams [12,13]. Here we show that the use of synchrotron as the ionizing radiation combined with ion detection in a laser cooled sample constitutes a powerful way for investigating photon-atom interactions. We have used laser cooled and trapped Cesium atoms, whose large mass ($Z=55$, $A = 133$) makes relativistic effects more pronounced and, on the other hand, the relatively small ion recoil provides a good test for the technique resolution and sensitivity.

The experiment was performed at the Brazilian synchrotron light source (LNLS) at the Toroidal Grating Monochromator (TGM) beamline, which provided photons in the interval of 12-320 eV. The storage ring was operated at the special single-bunch mode, providing 60 ps light pulses at every 311 ns [14]. At this condition the photon flux was approximately 10^{11} s^{-1} with a resolving power, $E/\Delta E$, better than 200. The resulting photoions were detected by a microchannel plate positioned at the end of a one-meter long time-of-flight (TOF) spectrometer. The TOF was constructed following the Wiley-McLaren space focusing condition [15]. Care was taken to find a set of conditions which minimized broadening of the TOF spectra due to the synchrotron beam size of 300 μm . A small extraction field of 6.67 V/cm was employed for this purpose. Ion angular detection over 4π has been achieved, with typical ion counts rate of 100 s^{-1} . In fact they arrive in the 25-mm in diameter detector within a spot smaller than 1 mm in diameter. Under these conditions the ejected electrons are easily lost and thus the use of a single-bunch operation of the electron ring was of key importance to provide a start signal. A detailed description of this TOF spectrometer will be given elsewhere [16].

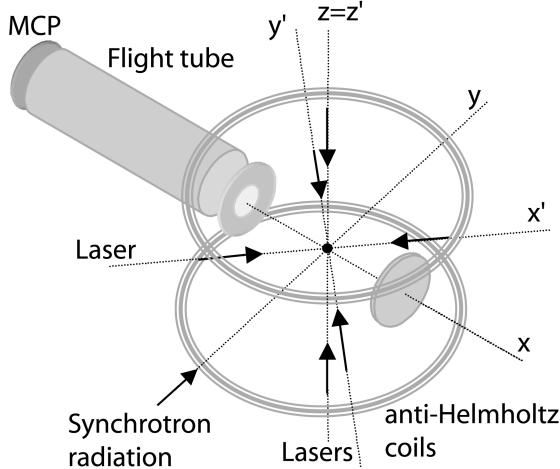


FIG. 1. Schematic view of the experimental setup. The TOF spectrometer and the synchrotron light beam are placed perpendicular to one another along the axis x and y , respectively. The six cooling laser beams are located along three orthogonal axis, x' , y' and z' . The TOF spectrometer and the MOT coils are not depicted on scale. MCP: micro channel plate.

The ^{133}Cs atoms were captured in a magneto-optical trap (MOT) loaded from a vapor cell at a pressure of 4×10^{-9} mbar. The MOT employs three pairs of counter propagating $\sigma^- - \sigma^+$ polarized laser beams and a magnetic field gradient of approximately 10 G/cm produced by a pair of anti-Helmholtz coils. To generate coherent radiation to trap and repump the atoms we used two distributed Bragg reflector diode lasers (SDL-8722-H1). To improve their long term frequency stability, they have been actively locked to the side of saturated absorption resonances in two vapor cells. The trap laser is locked to the blue side of the strong $F=4 - F'=4,5$ crossover transition and it is tuned to the red of the $F=4 - F'=5$ cooling-trapping transition with an acousto-optic modulator. Another laser, locked to the red of the $F=3 - F'=3$ transition, is used to repump the atoms that have spontaneously decayed out of the cooling transition. Due to good passive vibration and acoustic isolation of the optical setup and the performance of the feedback-loop, we have observed continuous operation of the trap over one week. Not very often, around every five hours, small laser frequency adjustments were required to compensate drifts caused by temperature changes in the vapor cells, which affected the pressure and absorption coefficient, causing offsets in the saturated absorption error signal. The frequencies of both lasers were adjusted to optimize the ion count. The average kinetic energy of the trapped atoms is estimated to be near 10 neV, corresponding to the Doppler temperature limit of 124 μK for Cesium [4].

After photoionization by linearly polarized light the angular distribution of ejected electrons is anisotropic and changes with the excitation energy. Indeed, according to the differential photoionization cross section for linearly polarized radiation in the dipole approximation [17], the photoelectrons have an angular dependence given by the β parameter:

$$\frac{d\sigma(hv)}{d\Omega} = \frac{\sigma(hv)}{4\pi} \left[1 + \beta(hv) \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} \right]$$

where θ is the angle defined by the directions of the polarization vector and the photoelectron and σ is the partial cross section. The asymmetry parameter β can vary in the range from -1 to 2 , determined by the requirement that the cross-section be non-negative. In the absence of correlations and relativistic effects β

should be equal to 2 for “s” type orbitals such as the $6s$ of Cs [18]. Multipole terms could also contribute, but are expected to be negligible below 100 eV [2]. Since the partial cross section can also be determined, once the geometry and density of the sample are known [16], complete information on the differential cross section can be obtained in our experiment. However, we will concentrate here on the asymmetry parameter β .

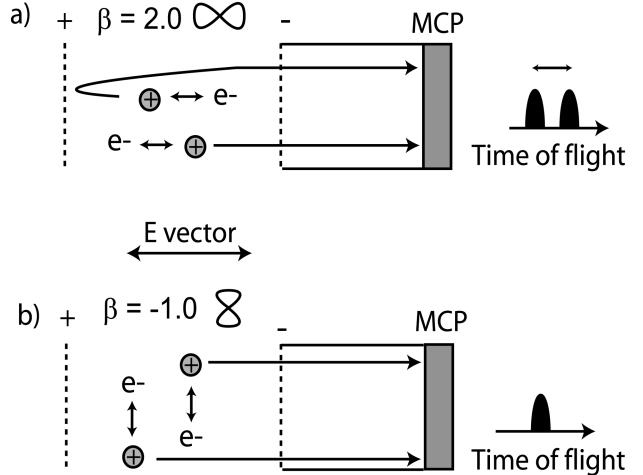


FIG. 2. Effect of the asymmetry parameter β on time-of-flight spectra of cold samples. When $\beta > 0$ it is possible to discriminate ions ejected in different angles (a), which does not occur if $\beta \leq 0$ (b).

Depending on the β parameter, the time-of-flight spectra in Doppler-free samples can have different shapes and may present one or two peaks, as shown in Figs. 2 and 3. When $\beta = 2$ the photoelectrons distribution is along the electric vector of the light, forming two peaks in the time-of-flight spectrum. For values near $\beta = 0$ the distribution is isotropic, and for $\beta = -1$ it is perpendicular to the electric vector of the light, resulting in only one peak. Fig. 3 shows three TOF spectra taken at different photon energies. The circles represent the experimental data, while the solid line is a Monte Carlo simulation of the ions trajectory, including all relevant parameters, i.e., recoil energy, source size and degree of linear polarization. The asymmetry parameter is obtained from this simulation procedure. To explain the different lineshapes one needs to take into account the cross section of all electronic levels available for photoionization at a particular photon energy, their asymmetry parameters and the recoil energies associated with each ionic state. A few factors can broaden the spectral features such as source size, thermal Doppler contribution as well as instrumental resolution [11].

The flight time for Cs^+ ions is about 85 μs , but as our experimental window was determined by the synchrotron pulse period of 311 ns, the arriving ions were summed up in this time interval. The cesium outer valence configuration is given by: Core; inner-valence; $4d^{10}5p^66s^1$. The binding energies of interest are: $6s^{-1} = 3.89$ eV; $5p^{-1}(P_{3/2}) = 17.2$ eV; $5p^{-1}(P_{1/2}) = 17.6$ eV [19]. In Fig. 3(a) the photon energy was set to 16.02 ± 0.07 eV where photoelectrons are ejected only from the orbital $6s$. This energy corresponds to a strong resonant process (assigned as $5p^56s6d^2P_{1/2}$) where one electron is ejected and another is excited, as indicated by the total ion yield (TIY) spectrum of Fig. 4. Here we can verify that the electronic correlation affects the distribution of the ejected electrons, causing the asymmetry parameter to depart from the asymptotic non-relativistic value of 2 . From the simulation we obtained ion recoil energy of 5.35×10^{-5} eV, in good

agreement with the excess energy of the ejected electrons. The double peak structure is characteristic of an asymmetry parameter larger than zero, and we have obtained 0.75 ± 0.05 . The spectrum on Fig. 3(b) was obtained near the Cs 5p ionization threshold, at 17.20 ± 0.07 eV. Electrons ejected from 5p level carry much smaller kinetic energy, accounting for the narrow peak. In addition, a contribution from 6s ejected electrons is clearly identified, giving rise to the pedestal. These electrons carry larger kinetic energy, which reflect in larger ion recoil. For 6s electrons, we obtained a recoil energy of 5.53×10^{-5} eV and $\beta = 0.0 \pm 0.1$, and for 5p electrons a recoil energy of 8×10^{-7} eV and $\beta = 1.5 \pm 0.1$. Here it is important to notice the very small kinetic energy carried by the 5p electrons, which would not be accessed by electron spectroscopy due to strong low kinetic energy electron background. By using ion recoil momentum spectroscopy and by lowering the extraction voltage, an even higher precision could be achieved in the β determination. This spectrum allows the determination of the ratio between ionization cross-sections for 5p and 6s electrons, found to be $\sigma_{5p}/\sigma_{6s} = (1.5 \pm 0.5) \times 10^3$. Finally, in Fig. 3(c) the photon energy was set to 35.00 ± 0.14 eV, where the photoelectrons are ejected mainly from the 5p orbital, since in this case the cross-section for 6s electrons is small compared to the 5p [20]. The ions recoil energy was determined as 7.43×10^{-5} eV and the asymmetry parameter 1.44 ± 0.05 . Although a simple theoretical calculation made for the Cs 5p level [21] is in good agreement with this specific value, we notice that no theoretical and experimental work has been done for Cesium at the energies that we explored here. Therefore we could not compare our results with a theoretical β versus energy function.

In Fig. 4 the TIY spectrum for cesium is shown, with the 5p ionization threshold marked. The three TOF spectra in the upper part of this figure were taken at the top of resonant excitations, while the two other are off-resonant spectra. We can see that β suffers a rapid variation in a short energy range. For photons of 15.76 eV, which is a weak resonance in the TIY spectrum, there is only a slight separation between the two peaks, characteristic of a small positive asymmetry parameter ($\beta = 0.3 \pm 0.1$). At 16.02 eV, a stronger resonance mentioned before, only 0.26 eV above the previous case, the two peaks are clearly identified ($\beta = 0.75 \pm 0.05$). For the curve taken at 16.40 eV, only one peak is present, corresponding to a negative value of the β parameter ($\beta = -0.4 \pm 0.1$). Tentative assignments, based on relativistic Hartree-Fock calculations [22], for these three resonances are: $5p^5 6s 5d^2 D_{3/2}$ (15.76 eV); $5p^5 6s 6d^2 P_{1/2}$ (16.02 eV); $5p^5 6s 6d^2 D_{3/2}$ (16.40 eV). These results show that the wide tuning of synchrotron radiation combined with the severe thermal broadening reduction achieved with laser cooling lead to a powerful technique to study electron-electron correlation at specific atomic resonances, adding a new dimension to what was previously available. For the two off-resonant TOF spectra taken at 14.38 and 15.96 eV, where correlations play a minor role, the deduced values for β are 0.6 ± 0.2 and 0.7 ± 0.2 , which are much smaller than 2, the expected value in the absence of relativistic spin-orbit effects. Again, just by tuning the energy one can enhance classes of effects that otherwise would be difficult to study separately.

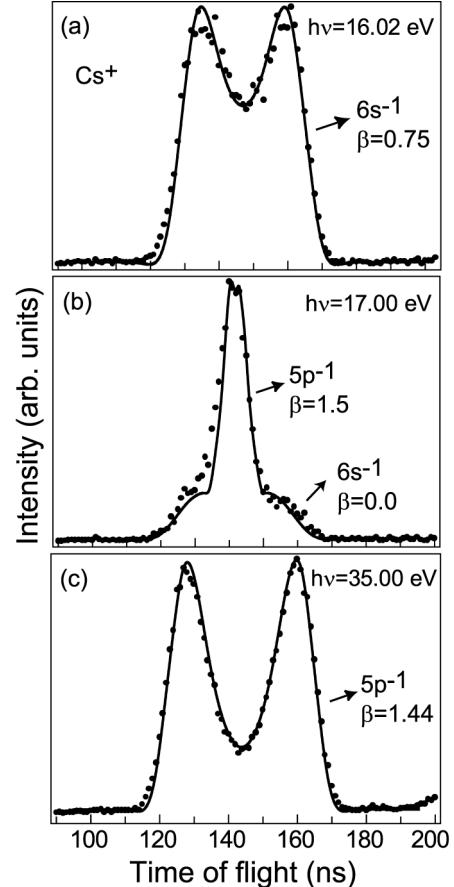


FIG. 3. TOF spectra for Cs^+ , taken at the following excitation energies: (a) 16.02 eV, above the Cs 6s ionization threshold (3.89 eV); (b) 17.0 ± 0.3 eV, near the Cs 5p threshold, contributions from the 6s and 5p orbitals can be seen; (c) 35 eV, above the Cs 5p $P_{3/2}$ ionization threshold (17.21 eV). The crosses represent the experimental data and the solid line is a simulation.

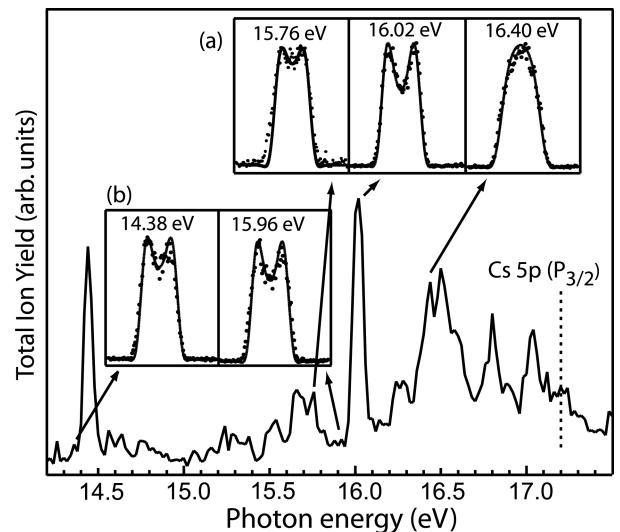


FIG. 4. Total ion yield spectra of cesium around the Cs 5p ionization threshold (dashed mark). From the inserted figures, which are TOF spectra taken at the pointed energies, we can see rapid variations of the asymmetry parameter due to electron correlations (a) and relativistic effects (b).

In conclusion, we have reported the first use of laser cooled and trapped atoms for spectroscopy of the photoionized ions using synchrotron radiation in the still very little studied low energy region below 100 eV. At these conditions, for illustration, the electrons carry away basically all the excess photon energy and are ejected at temperatures of a few 10^5 Kelvin, while the ions acquire temperatures near 1 Kelvin. Therefore, complete angular detection over 4π can be obtained for ions. By scanning the synchrotron wavelength and detecting the ions time of flight, we determined the angular distribution or anisotropy parameter β , with unprecedented detail for an open shell atom [23]. We have detected significant variations of β due to relativistic effects [24,25,26] and electronic correlations [27]. These effects can be investigated separately by selecting the photon energy to access specific electronic processes. Unfortunately we could not find any theoretical prediction to compare our results, and hope that this work will stimulate further investigation, both theoretical and experimental. Other atoms that can be laser cooled and are candidates for similar studies are the metal-alkaline, alkaline-earth and metastable noble gases. A very interesting possibility of the technique described here would be to measure β across resonances. Other prospects include the study of photoionization of atoms in excited states, spin aligned samples [28] and ultracold molecules formed by photo-association [29]. Finally, a fascinating possibility would be to explore the high coherence of both photons and atoms, provided by the use of free-electron lasers in combination with Bose-Einstein condensates or Fermi gases.

This work was supported by the Brazilian agencies FAPESP, CNPq, CAPES and CEPOF. We would like to acknowledge the lending of several optical components and instruments from LNLS, UNICAMP, USP-São Carlos and CEPOF. The authors would like to thank D.Ugarte, A. Rubens Britto, F. Paixão Filho, L. E. Guimarães and M.A.P. Lima for fruitful discussions and critical reading of this manuscript.

* Corresponding author: arnaldo@lnls.br

- [1] X. Flechard, Phys. Rev. Lett. **87**, 123203 (2001).
- [2] A. F. Starace, in *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, edited by G. F. W. Drake (AIP Press, New York, 1996), Chap. 24.
- [3] Z. Altun and S. T. Manson, Phys. Rev. A **61**, 030702 (2000).
- [4] H. J. Metcalf and P. van der Straten, *Laser Cooling and Trapping* (Springer-Verlag, New York, 1999).
- [5] K. Siegbahn, Rev. Mod. Phys. **54**, 709 (1982).
- [6] O. Hemmers et al., Rev. Sci. Instrum. **69**, 3809 (1998).
- [7] R. Moshammer et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 447 (2000).
- [8] R. Dörner et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 1024 (1996).
- [9] J. W. Turkstra et al., Phys. Rev. Lett. **87** 123202 (2001).
- [10] S. Wolf and H. Helm, Phys. Rev. A **56**, 4385 (1997).
- [11] S. Wolf and H. Helm, Phys. Rev. A **62**, 3408 (2000).
- [12] M. van der Poel, C. V. Nielsen, M. A. Gearba and N. Andersen, Phys. Rev. Lett. **87**, 123201 (2001).
- [13] X. Flechard, H.Nguyen, E. Wells, I.Ben-Itzhak, and B.D.DePaola, Phys.Rev.Lett. **87**, 123203 (2001).
- [14] P. F. Tavares, H. J. Onisto and S. R. Marques, PAC 2003-Abstracts, 217 (2003).
- [15] W. E. Wiley and I. W. McLaren, Rev. Sci. Instr. **26**, 1150 (1955).
- [16] L. H. Coutinho et al.(unpublished).
- [17] V. L. Jacobs, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **5**, 2257 (1972).
- [18] T. E. H. Walker and J. T. Walber, Phys. Rev. Lett. **30**, 307 (1973).
- [19] Th. Prescher et al., J. Phys. B: At. Mol. Phys. **19**, 1645 (1986).
- [20] At this energy we are above the 5s threshold (28.2 eV) as well, but the ionization cross section of this level is negligible compared to the 5p.
- [21] J.-J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters* (Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, 1993).
- [22] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Univ. California Press, Berkeley, 1981).
- [23] S. B. Whitfield, K. Kehoe, M. O. Krause and C. D. Caldwell, Phys. Rev. Lett. **84**, 4818 (2000).
- [24] U. Fano, Phys. Rev. **178**, 131 (1969);
- [25] S. T. Manson et al., Phys. Rev. A **28**, 2885 (1983).
- [26] C. D. Caldwell and M. O. Krause, in *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, edited by G. F. W. Drake (AIP Press, New York, 1996), Chap. 59.
- [27] M.Ya. Amusia (Chap. 23), and A. Temkin, (Chap. 25), in *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, G. F. W. Drake, Eds., (AIP Press, New York, 1996).
- [28] M. Zielonkowski et al., Europhys. Lett. **44**, 700 (1998).
- [29] J. Weiner et al., Rev. Mod. Phys. **71**, 1 (1999).

5.6 Anexo 6: artigo TOF moléculas

Description and performance of an electron-ion coincidence TOF spectrometer used at the Brazilian synchrotron facility LNLS

F. Burmeister,¹ L. H. Coutinho,^{2,3} R. R. T. Marinho,² K. Wiesner,¹ M. A. A. de Morais,⁴ A. Mocellin,² O. Björneholm,¹ S. Sorensen,⁵ P. de Tarso Fonseca,² J. G. Pacheco,² and
A. Naves de Brito²

¹*Department of Physics, Uppsala University, Box 530, S-751 21 Uppsala, Sweden*

²*LNLS, Box 6192, 13084-971, Campinas SP, Brazil*

³*Institute of Physics "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970 Campinas SP, Brazil*

⁴*Institute of Physics, University of Brasilia, 70910-900 Brasilia DF, Brasil*

⁵*Dep. of Synchrotron Radiation Research, University of Lund, Box 118, S-221 00 Lund, Sweden*

(February 6, 2003)

Abstract

A Time-Of-Flight, TOF, spectrometer for coincidence measurements between electrons and ions has been developed joint in Sweden and Brazil. The spectrometer is used for inner-shell photoexcitation of molecules in gas-phase. The setup is used at the synchrotron facility LNLS in Campinas, Brazil. This paper reports the characteristics of the spectrometer.

PACS:33:80.Eh, 33.70.Ca, 34.50.Gb

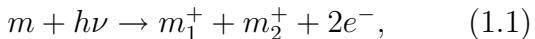
Typeset using REVTEX

I. INTRODUCTION

This paper reports about the setup and performance of a triple coincidence, photoelectron-photoion-photoion co-

incidence, PEPIPICO, spectrometer, developed in Brazil and Sweden. The spectrometer is used at the LNLS synchrotron facility in Campinas, Brazil. The important characteristic of our apparatus is that it has been

optimized to reduce all kinds of discrimination (against electron velocity, ion mass, kinetic energy, charge state). The acquisition setup allows a multihit capability of 1 ns resolution. We thus end up with high counting rates which allow us to perform a detailed peak shape analysis. The main use of the spectrometer is to study photofragmentation of core-excited molecules in gas-phase. An example of a fragmentation route of a PEPIPICO event is:



where m is the mother particle, $h\nu$ is the photon, m_i are the ion fragments, and e^- are the photo- (or Auger) electrons. Information of kinetic energy release, KER, as well as branching ratios of fragmentation species can be obtained.

An overview of research performed in the field can be found in¹. The PEPIPICO technique was introduced independently in 1986 by two groups in England, John Eland *et al*^{2,3} and L. Frasinsky *et al*⁴. John Eland used He(II) light from a discharge lamp as an ionizing source, whereas L. Frasinsky *et al* used multiphoton ionization. PEPIPICO spectrometers to be used at synchrotron facilities for

core electron ionization of molecules were developed at the Photon Factory in Japan in 1989⁵ and by the group of Paul Morin in Paris, France in 1991⁶. Reading of the continuous development of elaborated coincidence techniques can be found in^{7–12}.

II. GEOMETRY AND POTENTIALS

In Fig. 1, the geometry of the spectrometer is shown. The spectrometer is cylindrically symmetric.

FIGURES

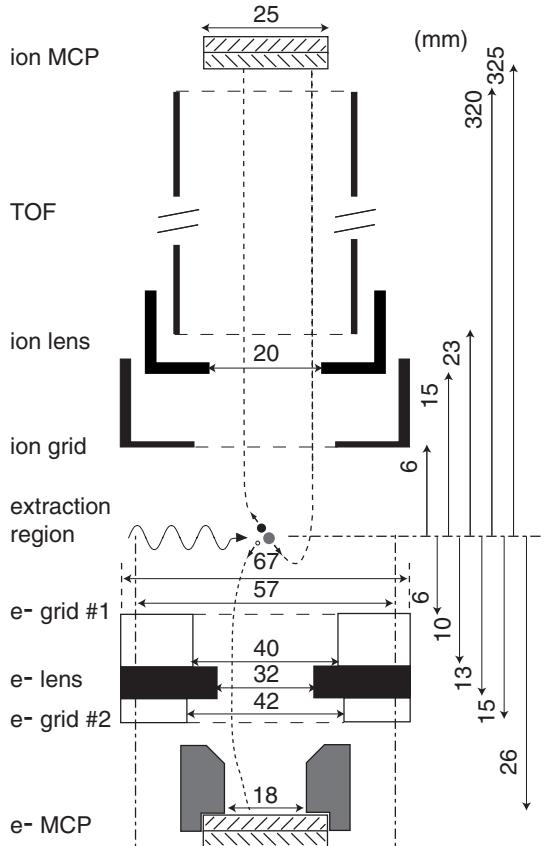


FIG. 1. Overall geometry of the spectrometer. The dimensions of the sketch are not in scale.

The synchrotron light is represented by the wiggled line. An effusive gasjet, not shown in Figure, is mounted perpendicular to the spectrometer and to the synchrotron source. Gas-phase molecules coming from the gas jet interact with the synchrotron light. Molecules are ionized, i. e. photo- or Auger electrons are created, and the remaining ions are possibly fragmented. Electrons are at-

tracted towards and detected by the electron Multi-Channel Plate, MCP, whereas ion fragments are attracted to and detected by the ion MCP.

On the rear side of the grids in the extraction region, lenses are mounted to improve detection efficiency of electrons and ions. Simulations in Section III have been used to show the influence of the lenses.

Two sets of voltages for the spectrometer are used: Efficiency and Resolution mode, respectively. The electrode potentials for the modes are shown in Table I.

TABLES

TABLE I. Electrode potentials for Efficiency and Resolution modes.

Electrode	Eff. mode (V)	Res. mode (V)
Ion MCP	-4250	-4250
TOF	-4350	-1802
Ion lens	-1100	-450
Ion grid	-425	-178
e ⁻ grid #1	+425	+178
e ⁻ lens	-1100	-450
e ⁻ grid #2	+800	+800
e ⁻ MCP	+1600	+1600

For the Efficiency mode higher potentials are used, avoiding discrimination of fragments up to a certain kinetic energy. The Resolution mode is used to observe Kinetic Energy Release, KER, of the fragments. The KER effects are better resolved in the Resolution mode, due to a lower potential gradient in the extraction region. The relation between the applied voltages on the extraction region and the TOF-tube have been set to implement Wiley-Mclaren conditions in order to obtain space focusing of the ions. *I. e.* ions with the same mass, charge and momentum instantaneously after ionization and/or fragmentation, but at different distances from the ion grid in the extraction region, will get the same time-of-flight.

III. SIMULATIONS

The software SimIon7¹³, developed for simulating electron and ion trajectories in electric and magnetic potential environments, has been used for determination of collection efficiency of electrons and fragments. In Fig. 2 a Simion run example is shown. To ensure that the geometry and potential definitions are valid,

the TOF of different fragments with different charges have been compared with experimental data, and the accuracy is in the order of $\Delta\text{TOF}/\text{TOF}=20/3300$ ns for the Resolution mode, and in the order of $\Delta\text{TOF}/\text{TOF}=20/2135$ ns for the Efficiency mode. The results are convincing enough to justify a conservative estimate of the discrimination limits for the electrons and ions.

For testing the transmission of the particles, we performed a simulations, with the spectrometer potentials set to Resolution mode, see Table I. The ionic fragment used in Fig. 2 at the run is H^+ . The initial azimuthal direction of the fragment was varied 2π . The conclusion can be drawn that independently of the initial direction, fragments do not escape the potentials.

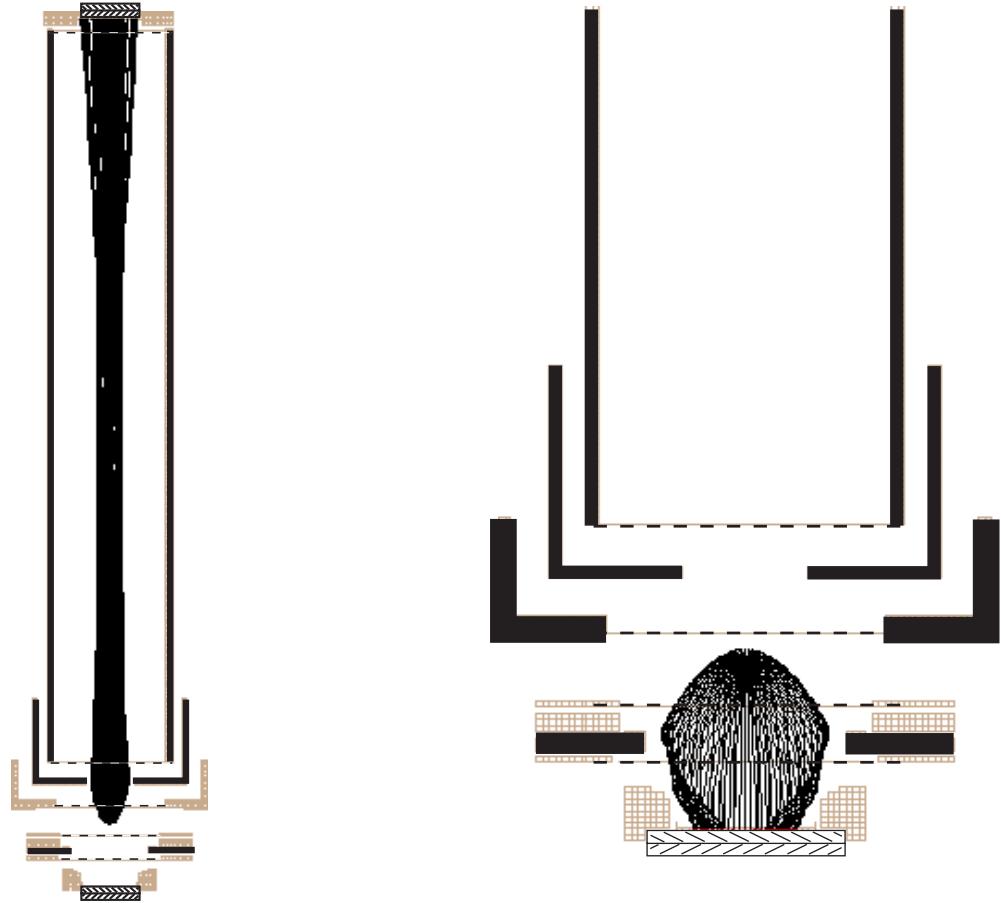


FIG. 2. An example of a SimIon run. The spectrometer is set in Resolution mode. H^+ fragments with 30 eV kinetic energy are collected independently of initial direction.

FIG. 3. A SimIon run of electrons. The electron detection side of the spectrometer has been zoomed. The spectrometer has been set to Resolution mode. Electrons with 100 eV kinetic energy are collected independently of initial direction.

In Fig. 3, electron trajectories have been simulated, also in Resolution mode. The electron kinetic energy has been fixed to 100 eV, and the initial direction has been swept over 2π . No electrons escape the potentials with kinetic energy less than 100 eV. A systematic study using SimIon has been performed to study the kinetic energy limit of the electron and ion fragments concerning discrimination with angular distribution. The results are shown in Table II.

TABLE II. Kinetic energy discrimination limit for electrons and ions.

Particle	Res. mode (eV)	Eff. mode (eV)
Ion fragment	30	70
Electron	125	230

The discrimination limits are independent of the ion fragment mass. The result is valid for a 2x2 mm square in the center of the extraction region. 2 mm is larger than the spotsize of the light. We have assumed that the size of the gas target (2 mm in the simulations) is well-defined by the gas needle, which has an inner diameter of 130 μm . At the setup of the measurements care has been taken so that the tip of the gas needle is as close to the lightspot as possible. Then the direct source target is optimized with respect to background pressure. It is also favourable to have as high differential pumping of the experimental chamber as possible, to reduce background pressure. A discussion about gas beam sources, and how the flux and flow depends on the dimensions of the gas inlet system can be found in Ref.¹⁴. We can say that there is no angular discrimination on the ion side, 30 eV kinetic energy is more than what ionic fragments typically gain at the dissociation process. However, on the electron side, above the discrimination limit there is a significant angular loss. In Fig. 4, the study of the angular discrimina-

tion is shown. For higher electron energies, the electrons which have an initial momentum which is not towards or away from the electron MCP direction are not captured by the electrostatic potential.

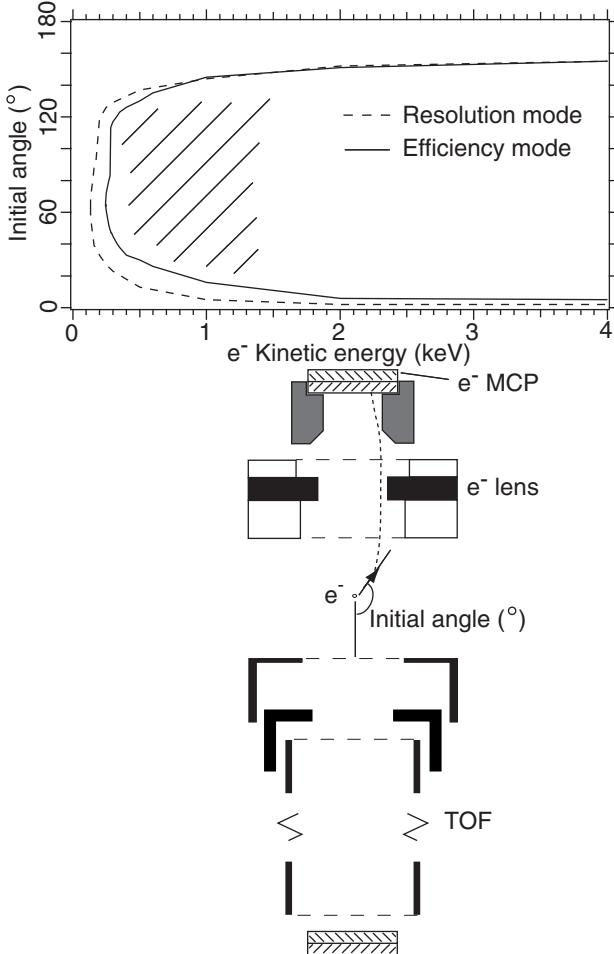


FIG. 4. Angular discrimination of electrons of different kinetic energies for Efficiency and Resolution modes. Electrons inside the area marked with tilted lines in the plot escape the electrostatic potential and are not detected by the electron MCP.

Simion has been used to check that the

spectrometer works under Wiley-McLaren conditions. Since an electrostatic lens is used between the ion grid and the TOF, it will disturb these conditions to some extent. In Fig. 5, a comparison is shown between an active and an inactive lens mode. The active lens mode is the Efficiency mode shown in Table I, where the lens is set to -1100 V, whereas in the inactive lens mode, the lens is set to a potential between the grid and the TOF (-3000 V), equivalent to the removing of the lens.

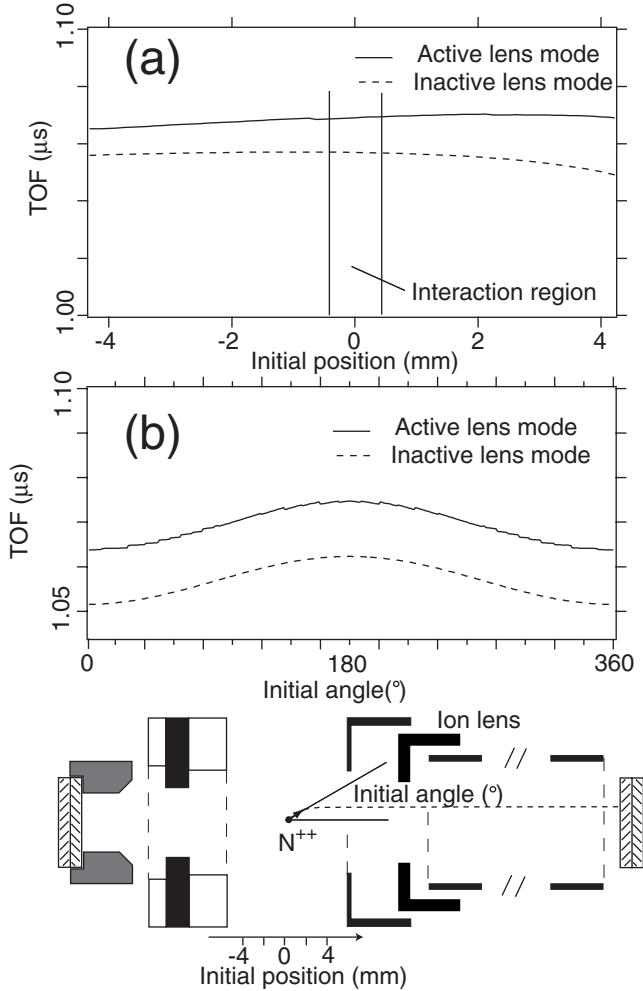


FIG. 5. Comparison between two ion lens modes. See text for details.

A doubly charged N^{++} ion was used. In Fig. 5(a), the initial position relative to the center of the extraction region was varied, whereas the initial kinetic energy of the ion was set to zero. The interaction region, where the synchrotron light interacts with the molecules, is shown with two vertical lines. In this region, the gradient of the slope is close to zero for both lens modes, and the

TOF increases uniformly for the active lens mode. In Fig. 5(b), the initial position relative was set to the center of the extraction region was set to the center of the extraction region, the initial kinetic energy was set to 1 eV, and the initial angle of momentum was swept from 0 to 360° . The time-of-flight decreases uniformly with $\approx 0.01 \mu\text{s}$ for all angles for the Inactive lens mode. One can conclude that the Wiley-McLaren conditions are not significantly violated by the ion lens.

IV. DETECTION EFFICIENCIES

A part of the electrons and ion fragments, created by interaction between molecules and the light source, are not detected. There are several reasons why. In this Section we give a summary of the upper limits of detection efficiency for electrons and ions, and compare with the achieved efficiencies.

1. 89% of the area of the grids is transparent. On the ion side, with three grids, a rough estimate is that $89\%^3 \approx 70\%$ of the ions pass all three grids. On the electron side with two grids, $89\%^2 \approx 78\%$ of the electrons pass the grids.

2. The detection efficiency of an MCP is limited by the Open Area Ratio (OAR), since events strinking the interchannel web area are not typically collected. The OAR is 65% in our case, which gives a further loss of 35% of the detection efficiency.

3. The ion signal amplitude depends on the ion impact energy when impinging on the MCP. Typically, the amplitude is independent on the ion mass for a given impact energy¹⁵. Changing the discrimination level on the detector signals, and observing the change of relative intensity between different masses can be done. If the relative intensity does not change, it means that mass discrimination can be neglected. In Ref.¹⁶, a systematic study of pulse heights as a function of fragment mass and voltage over the MCP has been performed.

4. If the electrons and fragments have kinetic energy and direction to escape from the electric potential, the event will pass unnoticed. Detailed information about the transmission of elec-

trons and fragments with respect to kinetic energy and initial direction can be found in Section III. Below the thresholds listed in Table II, the full solid angle is collected.

When taking all the factors above into account, and assuming that the signal thresholds are sufficiently low for all pulses to be recorded, and the electrons and ions have sufficiently low kinetic energy to be collected by the electrostatic potentials, then we can estimate a detection efficiency for a created ion (electron) to be $70\% * 65\% = 45\%$ ($78\% * 65\% = 51\%$), where the percentage figures were taken from points 1 and 2 in the list above. In Section VIII, the experimental results with regard to possible discrimination channels is discussed. In Ref.¹², a similar discussion about possible discrimination channels for a TOF-setup can be found.

A. experimental detection efficiency

The detection efficiencies of a single ion (f_i) and one, two or three electrons (f_{e_1} , f_{e_2} and f_{e_3}) were determined by measuring the ionization of CO near the C 1s threshold. The relative abundances of the end products

from the ionization are derived in the following equations:

$$\begin{aligned}\sigma_{(C^+, O^0)} &= \frac{N_{(C^+, O^0)}}{f_i f_{e_1} N_{(total)}} \\ \sigma_{(C^{++}, O^0)} &= \frac{N_{(C^{++}, O^0)}}{f_i f_{e_2} N_{(total)}} \\ \sigma_{(C^+, O^+)} &= \frac{N_{(C^+, O^+)}}{(f_i)^2 f_{e_2} N_{(total)}} \\ \sigma_{(C^{++}, O^+)} &= \frac{N_{(C^{++}, O^+)}}{(f_i)^2 f_{e_3} N_{(total)}}\end{aligned}\quad (4.1)$$

where N denotes the number of coincidences between one or more ions and one electron, and σ the number of pairs produced by the ionization process. The pairs (C^0, O^+) , CO^+ , (C^0, O^{++}) , CO^{++} and (C^+, O^{++}) have equivalent equations. $N_{(total)}$ is the normalization factor and is given by:

$$\begin{aligned}N_{(total)} &= \frac{N_{C^+, O^0} + N_{C^0, O^+} + N_{CO^+}}{f_i f_{e_1}} \\ &+ \frac{N_{C^{++}, O^0} + N_{C^0, O^{++}} + N_{CO^{++}}}{f_i f_{e_2}} \\ &+ \frac{N_{C^+, O^+}}{(f_i)^2 f_{e_2}} \\ &+ \frac{N_{C^{++}, O^+} + N_{C^+, O^{++}}}{(f_i)^2 f_{e_3}}\end{aligned}\quad (4.2)$$

The number of coincidences N for each channel can be determined from the experiment and thus be used to calculate the number of events produced by the ionization, σ , through Equations 4.1. These results are then compared with the ones in Ref.¹⁷ by varying interactively the values for the efficiencies until we

reach a minimum in the differences between the two experiments.

This method was used to compute ions and electrons efficiencies for the Efficiency mode. The results obtained are shown in Table III.

TABLE III. Detection efficiency for Efficiency mode, two different voltages over the MCPs

efficiency	1850 V	1650 V
f_i	0.29	0.076
f_{e_1}	0.12	0.079
f_{e_2}	0.44	0.15
f_{e_3}	0.87	0.45

The figures in Table III for 1650 V over the MCPs are smaller than expected, this is accounting for the fact that during the experiments the voltage over the two MCP's was less than recommended, thus diminishing the number of events collected. This low voltage was set in order to reduce noise when working with 1 ns multihit resolution.

The procedure for calculating detection efficiencies shown above presents advantages when compared with the ones previously used⁶. One is the possibility of obtaining the detection efficiencies for electrons without the necessity of measuring argon below the double ionization threshold, which at some beamlines is impracticable. Even when measurements are possible, a second complication arises: in the low photon energy range the contributions from second, third or higher orders of the synchrotron radiation may generate false results. Another advantage of the procedure presented here is the fact that all the pairs produced by the ionization process are considered in the calculation, making it a super-determined system. This increases the reliability of the results.

V. EXPERIMENTAL CHAMBER

An experimental chamber has been built at the synchrotron facility LNLS in Campinas, Brazil, which is 90° rotatable around the polarization plane of the linear polarized light provided by the synchrotron. Hereby, a study of the ion fragmentation momentum with respect to the polarization of the light can be performed.

VI. DATA ACQUISITION SETUP

The MCP pulses are collected by anodes, impedance matched (50Ω), and coupled through a capacitor as near to the anode as possible to reduce signal reflections, which cause false multicoincidences. The pulses are then pre-amplified and recorded by a Time-to-Digital-Converter (TDC) card, model P7886s, manufactured by FAST-ComTec¹⁸. Internal discriminators of the card can be used, providing a multi-hit resolution of 1 ns. Data graphing and analysis program Igor Pro, manufactured by WaveMetrics¹⁹, is used as interface. The group has

developed a connection between Igor Pro and the TDC card, a part of the graphical user interface, GUI is shown in Fig. 6.

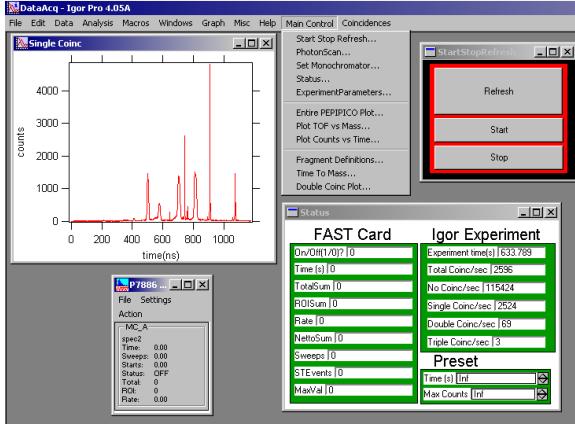


FIG. 6. The Igor user interface developed by the group, to be used with TDC card P7886s, manufactured by the FASTComTec company.

It is available as freeware and manufactured by the authors.

VII. BEAMLINES

Two bending-magnet beamlines are used at the synchrotron light source LNLS in Brazil. The SGM beamline operates between 240 and 1000 eV, with an energy resolution of 3000, and provides elliptically polarized light. The TGM beamline operates between 12 and 300 eV, with an energy resolution of 400, see Ref.²⁰.

VIII. SOME RESULTS

In order to illustrate the major characteristics of the apparatus we have included measurements taken with argon, Ar, and nitrogen, N₂. In Fig. 7 we show a typical PEPICO spectrum of argon taken at 240 eV, which is below the 2p threshold.

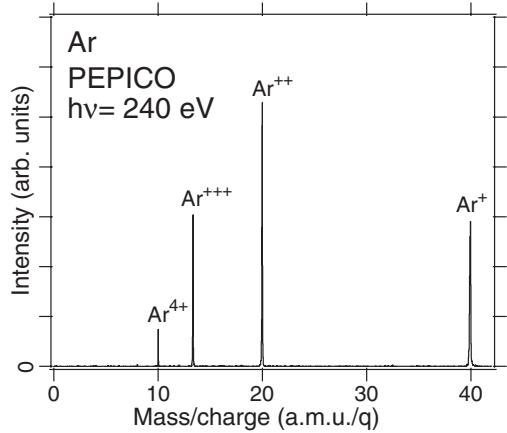


FIG. 7. PEPICO spectrum of Argon.

At this energy the Ar⁺ ions are more abundant than Ar⁺⁺ according to absolute measurements²¹. In Fig. 7 however, the reverse is observed which is due to the higher probability to collect one out of two electrons for the doubly charged Ar⁺⁺ ions. This spectrum was taken using the Efficiency mode, see Table I. Worth to notice in Fig. 7 is the good signal-to-noise ratio and the symmetry of the peaks. The Ar⁺ peak has a FWHM of 4 ns which is close to the same time as the

electron arrival time spread due to their ejection in different directions (2 ns). A minor part of this broadening comes from thermal doppler effect ($\lesssim 2$ ns), the finite source size of $\lesssim 1\text{mm}$ ($\lesssim 1$ ns) (both values are estimated using SimIon) and broadening due to the detector plus electronics which is estimated to contribute to an additional width of about 1 ns.

One of the interesting characteristics of this instrument is the good multi-hit capability. In the setup the discriminator is combined with the TDC card allowing detection of two ions arriving in the ion detector with a time difference of only 1 ns. This feature is critical for the study of fragmentation of molecules containing two identical atoms such as N_2 . Due to the kinetic energy release, KER, after fragmentation, fragment pairs such as N^+/N^+ and $\text{N}^{++}/\text{N}^{++}$ typically arrive at the detector at small differences in time-of-flight. In Fig. 8(a), we show the photoion photoion coincidence (PIPICO) spectra of N^+/N^+ from N_2 .

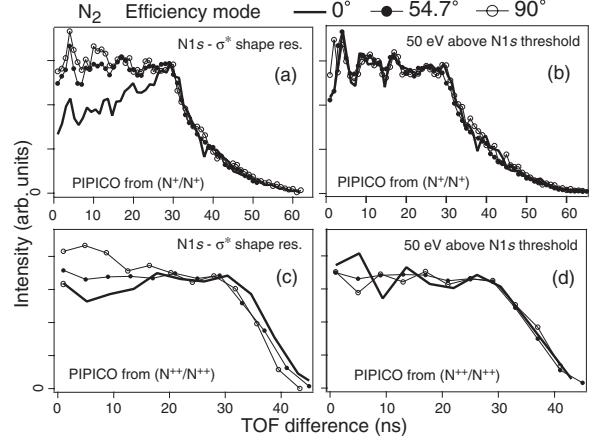


FIG. 8. PIPICO spectrum of N_2 in Efficiency mode.

These spectra were taken by tuning the photon energy to the excitation from the spherically symmetric $\text{N}1s$ orbital to the σ^* shape resonance, *i.e.* at 420 eV. In these spectra, the spectrometer axis was placed in three different angles relative to the polarization vector of the excitation beam.

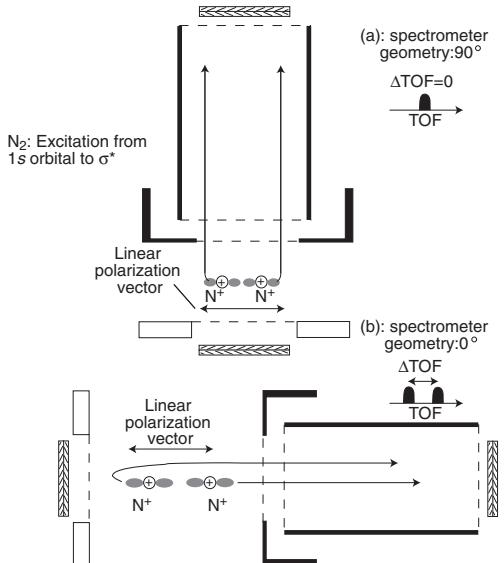


FIG. 9. Spectrometer positions (a) and (b) relative to the polarization vector. The fragments from the N_2 molecule dissociate after excitation to the σ^* antibonding orbital. Note that the molecular fragments and the linear polarization vector cases are identical for the two cases (a) and (b): only the spectrometer geometry is changed. This results in (a): the same time-of-flight, TOF, for the fragments, and in (b): different TOFs.

A rotatable chamber allows positioning of the spectrometer at any angle between parallel (0°) and perpendicular (90°) angles while maintaining the alignment within 0.1 mm in angles 0-90°. The beam at beamline SGM, see Section VII, where these measurements were performed, is linearly polarized to an extent higher than 95% ($\pm 5\%$). At this condition, out of randomly oriented N_2 molecules those with the molecular axis parallel to the polarization directions are excited with higher probability, see for example Ref.²². After core excitation and decay, the fragments N^+/N^+ may be formed, due to the quasi-alignment conditions one of the fragments will be ejected towards the TOF tube while another may be ejected away from

the TOF tube. The electrostatic potential over the extraction region is strong enough to collect the fragments towards the TOF tube, but the fragment ejected away from the tube will gain additional time-of-flight. Consequently, a double peak structure will be formed as can be seen in Fig. 8(a). If the spectrometer axis is placed perpendicular to the polarization vector axis, both ions will arrive at approximately the same time, creating only one peak as can be seen in Fig. 8(a). Finally when the spectrometer is placed at 54.7° the quasi-alignment does not affect the lineshape, see Refs.^{23,24}. At this angle quasi-alignment effects in the lineshape may be disentangled from effects in the lineshape caused by the possible transmission discrimination against energetic fragments (Item 4 in Section IV). The other Items in Section IV have isotropic discrimination with respect to the geometric parameters considered here. The effect of the discrimination in the lineshape would appear as a lack of intensity at small time difference between N^+ and N^+ ions in the PIPICO spectrum. As can be seen from Fig. 8(a), no discrimination can be observed when the spectrometer is set at 54.7° . This agrees well with the SimIon

simulations, which predict no discriminations against ions with KER up to 70 eV, see Table II. From this analysis the importance of the 1 ns multi-hit resolution is evident since both the quasi-alignment effect and discrimination against energetic ions appears, to a large extent, at small time differences in the PIPICO spectra. A precise determination of the lineshape is also critical in order to properly determine the branching ratios between different fragmentation channels.

In order to profit from a higher multi-hit resolution, care must be taken to avoid spurious double counting after arrival of a single ion. During optimization we have noticed that by increasing the voltage over the MCPs, energetic ions arriving at the detector tend to create two pulses. The second is a ghost peak, and the peaks are separated by a few ns. If proper tuning of the MCP voltage difference is carried out, the problem is reduced strongly. A voltage difference of 1650 V over the ion MCP was shown to give a reasonable compromise between signal optimization and ghost peak minimization. Indeed, in Fig. 8(a), only a small peak still remains at about 5 ns time difference. The problem is enhanced as the charge of an ionic fragment is increased. This

is probably due to the higher velocity and impact of a higher charged ion when hitting the detector. As the voltage across the detector is reduced, the price we have to pay is a decrease in the efficiency of detecting heavier ions or ions with lower charge multiplicity. The reason for this has been discussed in Ref.⁶. Briefly, the pulse height generated for heavier fragments is smaller than average, and smaller pulses may not trigger the discriminator. In our setup either increasing the MCP voltage difference or decreasing discriminator level to a point where no discriminations are observed leads to the appearance of the double counting problems described above. In order to circumvent this problem, when measurements of branching ratios are required, we recorded the same spectrum using low and high acceleration voltage while keeping discrimination constant.

Let us return to the angular discrimination issues. A confirmation that no angular discrimination against energetic ions is present can be found in Fig. 8(b). Again in this case we have recorded PIPICO spectrum as in Fig. 8(a) but at excitation energy 50 eV above the N1s threshold. In this case, we are promoting an electron from a spherically

symmetric orbital to the continuum and no quasi-alignment should be present, see Ref.²⁵. Measurements performed at three angles confirm this prediction since spectra at all angles are very similar as expected. The effect of quasi-alignment should also be expected to be present in another ion pair, such as N⁺⁺/N⁺⁺. In Fig. 8(c) and (d) the PIPICO spectrum of this pair is shown. Comparison between 0°, 54.7° and 90° in Fig 8(c) shows smaller changes in profile as compared to what was observed for the N⁺/N⁺ pair. A decrease in intensity at 0° for time difference below 10 ns is however a good sign that the quasi-alignment effect is still present in this case. Another feature in these spectra is the slight increase in Δ TOF for the spectrum taken at 0° as compared to 90°. This can also be regarded as a sign of quasi-alignment.

In Fig. 8(d), the same spectra taken 50 eV above threshold show very small changes for different angles. This is expected, if we assume no angular discrimination for the N⁺⁺ ion pairs.

In order to illustrate the usefulness of different modes of operation, we present data taken under Resolution mode conditions (see

Table I) in Fig. 8. The only parameter changed between the measurements in Figs. 8 and 10 the Efficiency/Resolution mode configuration.

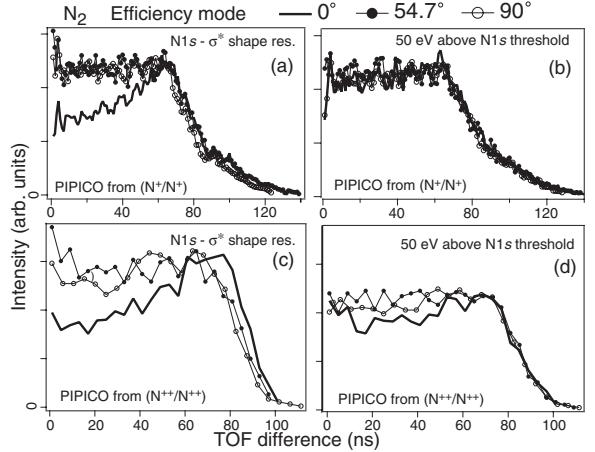


FIG. 10. PIPICO spectrum of N₂ in Resolution mode.

In the Resolution mode, the extraction voltage is lower. Therefore the TOF difference between an ion ejected towards and away from the ion detector is increased. Consequently, we expect to better analyze the lineshape, as well as measure the KER with higher precision. In Fig. 10(a) and (b) PIPICO are shown, of N⁺/N⁺, where the N₂ molecules were excited: N1s → σ^* shape resonance, and 50 eV above the N1s ionization threshold, respectively. The TOF difference is approximately twice as that shown in Fig. 8(a) and (b) respectively. The quasi-

alignment is more clearly observed in this mode when we compare the measurement carried out with the TOF placed parallel to the electric vector and those measurements performed both at 54.7° and at 90° . Angular discrimination for the ion pair is not affecting the measurements, since we cannot observe differences in the lineshape if we compare the spectra taken in all angles as we can see in Fig. 10(b). In Fig. 10(a) we can see a small change in the width of the peaks comparing 90° and 0° geometries. Quasi-alignment effects do explain this feature in the same way as we explained it in Fig. 8(c). The N^{++}/N^{++}

spectra, is using the Resolution mode, are shown in Fig. 10(c) and (d). Comparison between Fig. 8(c) and Fig. 10(c) shows a clear quasi-alignment effect at Resolution mode.

Below 5 ns in Fig. 10(c) we notice an increase in the intensity in all spectra. This is due to the spurious double counting described in Fig. 8. The width of the peak is also larger for 0° due to the quasi-alignment effect. Finally in Fig. 10(d) we have recorded the same series as in Fig. 10(c) but at excitation energy 50 eV above threshold.

The lineshape is similar for all angles but a possible small discrimination against en-

ergetic ions for 0° geometry may influence the result. It is interesting to notice that such discrimination seems not to affect the 54.7° geometry measurement. A small mis-alignment of the needle with respect to the spectrometer and to the photon beam can be responsible for this changes in the lineshape. The N^{++}/N^{++} ions carry a larger KER as compared to the N^+ pair due to the stronger Coulomb force in a quadruply charged mother ion. Therefore in this extreme case extra care must be taken in the data analysis and in the experimental setup alignment.

Fig. 11 shows the experimental PEPICO spectra of N_2 taken on the σ -shape resonance at 420 eV photon energy. Efficiency mode was used.

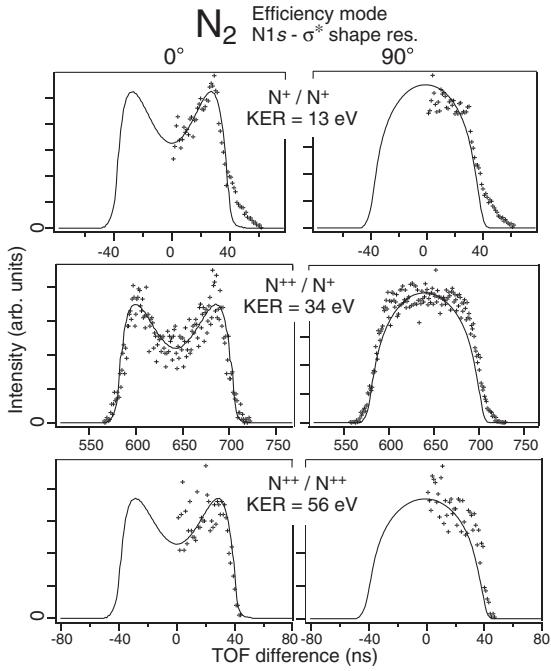


FIG. 11. PIPICO spectra, with simulations, of N_2 in Efficiency mode.

The double coincidences of N^+/N^+ , N^{++}/N^+ and $\text{N}^{++}/\text{N}^{++}$ are shown in intensity over time-of-flight difference, which is equal to the projection of the PEPIPICO spectrum onto the diagonal through the coincidence ellipse. This way of treating the data enhances the broadening through kinetic energy of the fragments and makes the analysis more accurate. The experiment has been done with the TOF parallel (0°) and perpendicular (90°) to the light vector, respectively. Included in the graphs are simulated spectra. The simulations were done with a routine, which takes into account the geometry of the

experiment and the mass/charge ratios of the fragments.

With two free parameters:

1. Kinetic energy release (KER)
2. Excitation symmetry

with which the simulated spectra have been fit to the experiment. The first information gained from the simulation is the percentage of σ and π character of the intermediate state orbital. The shape resonance has 65% σ character and 35% π character with an accuracy of $\pm 5\%$. The second information gained from the simulation is the KER for the three coincidences. The results are as follows: 13 eV for N^+/N^+ , 34 eV for N^{++}/N^+ and 56 eV for $\text{N}^{++}/\text{N}^{++}$, with an accuracy of ± 2 eV. Thus, the maximum kinetic energy of a singular fragment is 28 ± 1 eV for N^{++} . This is inside of the limit of non-discrimination of this experimental setup, see Table II. Indeed, from the experimental spectra taken at 54.7° , see Fig. 8, we confirm the absence of angular discrimination.

IX. CONCLUSIONS

Th It has been shown that no ion fragments below KER 30 (70) eV are discriminated by the electrostatic potentials of the spectrometer. Since the KER of photofragmentation fragments usually not extend 10 eV, this Paper shows that the TOF coincidence spectrometer described in this Paper can be used for quantitative analysis of fragmentation ratios and KER.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Mathieu Gisselbrecht at LURE in Paris, France for very stimulating discussions. The support of the LNLS staff was greatly appreciated. Financial support from FAPESP, CNPq and the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- ¹ I. Nenner and P. Morin, in *VUV and soft X-ray Photoionization*, edited by U. Becker and D. A. Shirley (Plenum Press, New York, 1996), Chap. Electronic and Nuclear relaxation of core-excited molecules.
- ² J. H. D. Eland, F. S. Wort, and R. N. Royds, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **41**, 297 (1986).
- ³ J. H. D. Eland, *Mol. Phys.* **61**, 725 (1987).
- ⁴ L. J. Frasinsky *et al.*, *J. Phys. B* **19**, L819 (1986).
- ⁵ K. Ueda *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **7**, 2193 (1989).
- ⁶ M. Simon *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods B* **62**, 167 (1991).
- ⁷ C. Miron, M. Simon, N. Leclercq, and P. Morin, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3728 (1997).
- ⁸ U. Becker, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **112**, 47 (2000).
- ⁹ J. H. D. Eland, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **112**, 1 (2000).
- ¹⁰ A. Hiraya, Y. Senba, H. Yoshida, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Related*

- Phenom. **101-103**, 1025 (1999).
- ¹¹ M. Lavollée, Rev. Sci. Instrum. **70**, 2968 (1999).
- ¹² D. L. Hansen *et al.*, Phys. Rev. A **57**, 2608 (1998).
- ¹³ D. A. Dahl, *SimIon 3D Version 7.0 User's Manual* (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, ID 83415, USA, 2000).
- ¹⁴ J. M. Guevremont, S. Sheldon, and F. Zera, Rev. Sci. Instrum. **71**, 3869 (2000).
- ¹⁵ M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, and Y. C. Picard, Rev. Sci. Instrum. **71**, 2050 (2000).
- ¹⁶ K. Furuya and Y. Hatano, Intern. Jour. M. Spec. **218**, 237 (2002).
- ¹⁷ A. P. Hitchcock *et al.*, Phys. Rev. A **37**, 2448 (1988).
- ¹⁸ www.fastcomtec.com.
- ¹⁹ www.wavemetrics.com.
- ²⁰ <http://www.lnls.br/infra/infra.htm>.
- ²¹ D. M. P. Holland, J. B. W. K. Codling, and G. V. Marr, J. Phys. B **12**, 2465 (1979).
- ²² J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy* (Springer, Berlin, 1992).
- ²³ J. D. Bozek, N. Saito, and I. H. Suzuki, J. Chem. Phys. **100**, 393 (1994).
- ²⁴ N. Saito and I. H. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **61**, 2740 (1988).
- ²⁵ A. Mocellin *et al.*, accepted for publication in Chem. Phys. Lett. (unpublished).

5.7 Anexo 7: artigo alinhamento de moléculas



Available online at www.sciencedirect.com



Chemical Physics 289 (2003) 163–174

Chemical
Physics

www.elsevier.com/locate/chemphys

Polarization dependent effects in photo-fragmentation dynamics of free molecules

A. Mocellin^{a,b}, R.R.T. Marinho^{a,c}, L.H. Coutinho^{a,b}, F. Burmeister^d,
K. Wiesner^d, A. Naves de Brito^{a,c,*}

^a Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Box 6192, CEP 13084-971 Campinas-SP, Brazil

^b Campinas State University – UNICAMP/IFGW, Box 6165, CEP 13083-970 Campinas-SP, Brazil

^c Institute of Physics, Brasília University, Box 4455, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

^d Department of Physics, Uppsala University, Box 530, S-751 21 Uppsala, Sweden

Received 10 December 2001

Abstract

We present multicoincidence spectra of nitrogen, formic acid and methyl methacrylate. We demonstrate how to probe the local symmetry of molecular orbitals from molecules core excited with linearly polarized synchrotron radiation. The intensity distribution of the photoelectron photo-ion photo-ion coincidence (PEPIPICO) spectrum reflects the selectivity and localization of core excitation by polarized light. By simulating the spectra the angular dependence of the fragmentation is determined.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It has been shown that the probability of core exciting di- and tri-atomic molecules depends upon the relative orientation of the e-vector and the maximum electron density of the intermediate-state orbital. The basic idea in this paper is to show that this dependence is valid even for larger molecules. Here the excitation is localized to the core-hole site, thus the excitation probability depends on the relative orientation of the e-vector and the bonds to the core-excited atom. The molecules

chosen for this study are formic acid and methyl methacrylate.

The localized character of core orbitals as compared to valence orbitals, often delocalized, produces a rich variety of new phenomena that are the subject of vigorous activities in the field [1–4]. For example, localization may be responsible for selective photo-fragmentation as a function of the excitation site. Apart from the characteristic of being localized, a core orbital may present a non-bonding character. This is however not always true. For example, core ionized fluorine, using the well-known $Z + 1$ approximation would be replaced by argon which, being a closed shell atom, often may lead to a weakening of the chemical bond. If this core electron is instead promoted to

* Corresponding author.

E-mail address: arnaldo@lnls.br (A. Naves de Brito).

an empty valence orbital its character needs to be taken into account when discussing molecular fragmentation. In diatomic molecules, composed by first row atoms such as C, N, O and F, the lower unoccupied orbitals are π^* and σ^* . In general, the σ^* orbital can be strongly anti-bonding. The core-excited states have a typical lifetime of a few femtoseconds which is much shorter than vibrational or rotational motion. Still it has been observed, for several molecules, that dissociation occurs during these femtoseconds [5–8]. In this so-called ultra-fast processes, dissociation occurs in competition with the secondary resonant Auger decay following the core excitation. Even if the molecule is not dissociating ultra fast, during the core-excited state, small nuclear motion may take place leading to a weakening of specific bonds. In ozone, such a process has been observed by our group using quasi-alignment effects due to excitation of K-shell orbitals by linearly polarized light [9]. The results of these measurements and interpretation were further confirmed using an independent technique, the resonant Auger spectroscopy (RAS) [10].

An interesting feature of core excitation is the dependence of its intensity as a function of the orientation of the intermediate state orbital with respect to the e-vector. Out of a set of randomly oriented molecules only a subset of these molecules are excited to, say, σ or π like resonances. This subset will be composed by quasi-aligned species. This idea has been demonstrated in diatomic molecules such as N₂, CO, NO, see for example references [11–14]. It has also been extended to linear triatomic molecules such as CO₂ and N₂O [15,16]. An extension of this concept to larger molecules, without a well-defined axis of symmetry, still remains to be done and is the subject of the present paper. The quasi-alignment property has been used both in photoelectron spectroscopy as well as photoelectron photo-ion photo-ion coincidence (PEPIPO) spectroscopy. One example is a study performed in O₂ where the so-called Doppler red and blue shift in the emitted electrons after ultra-fast dissociation has been observed [17]. Quasi-alignment in O₂ molecules producing fragments moving either away or towards the electron detector was crucial in these measurements. In the

present paper, we explore the quasi-alignment property upon core excitation but from the ion-spectroscopic point of view.

Let us explain in more detail how molecular quasi-alignment happens in the first place. For simplicity, we will restrict ourselves to K-shell excitation. The initial state, 1s orbital, in this case is spherically symmetric. Let us also restrict ourselves to diatomic molecules as well as only to two possible final orbitals: namely the π^* and the σ^* orbitals. Although at the first sight this may seem quite restrictive, because of the core localization, we aim to show that even more complex systems may be described, as a good approximation, with the help of this simplified theory. According to Stöhr [18] the excitation probability, α , is given by

$$\alpha \propto |e \cdot \langle \vartheta | r | \Theta \rangle|^2, \quad (1)$$

where e is the electric field vector and $\langle \vartheta | r | \Theta \rangle$ the dipole matrix element between the initial, $|\Theta\rangle$, and final state $\langle \vartheta |$. The initial state $|\Theta\rangle$, to a very good approximation, can be described by the spherically symmetric 1s orbital. Due to the localization of the core orbital, only the atomic valence components of the excited atom dominate in the evaluation of the dipole matrix element [19]. All these arguments simplify substantially the evaluation of equation [1]. In particular, if we consider excitation to σ^* orbitals this formula reduces to:

$$\alpha \propto \cos^2 \theta, \quad (2)$$

where θ is the angle between the electric field vector and the vector pointing along the largest amplitude of the intermediate state orbitals.

In Fig. 1 we illustrate which subset of molecules is preferentially excited in the case of excitation from a 1s to a σ^* orbital. Also indicated in Fig. 1 is the possibility to include a time-of-flight (TOF) detector in two positions. Let us discuss this detector in more detail. After core excitation and decay, one or more electrons are emitted. An applied strong field in this region accelerates the ejected electrons towards the electron detector which are used to mark the moment of the ionization. The created fragmented ions will be accelerated in the opposite direction towards the ion detector shown in Fig. 1. Kinetic-energy release (KER) from the molecular fragmentation will be

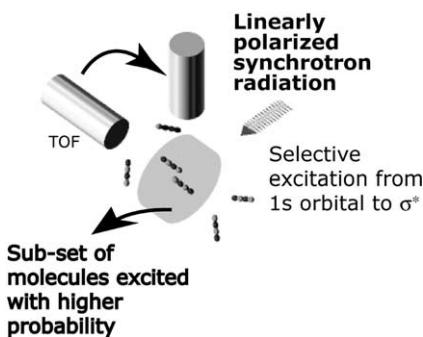


Fig. 1. Schematic view of the experiment. Linearly polarized synchrotron radiation resonantly excites only a sub-set of the available molecules depending on the orientation of the σ^* orbital with respect to e-vector.

reflected in the TOF of the fragments according to the formula:

$$t = t_0 + \frac{|p| \cos \phi}{a}, \quad (3)$$

where t_0 is proportional to the mass to charge ratio of a given ion initially at rest. The momentum “ p ” of the ion projected on to the axis of the TOF is given by $|p| \cos \phi$, ϕ is the angle between this momentum vector and the axis of the TOF. In addition “ a ” is proportional to the extraction field in the ionization region. As a good approximation, we can assume ejection of the fragment ions along the bond axis (the well-known axial recoil approximation). This formula shows that the KER is proportional to changes in the TOF for a given fragment. Recent developments in the detector technology allow measurements of both time and arrival position of the ionic fragment, thus giving information of the momentum vector [20,21]. In this paper, we show that detecting the ionic fragments from quasi-aligned molecules at different angles between the spectrometer and e-vector we get information about the electron density distribution of the intermediate state orbitals in diatomic and polyatomic molecules.

The spectra of N_2 are considered in order to illustrate the excitation dependence, mentioned above, for a diatomic molecule. At the same time, the sigma-character of the shape resonance in N_2 is confirmed.

Formic acid (FA) and methyl methacrylate (MMA) are related molecules in the sense that

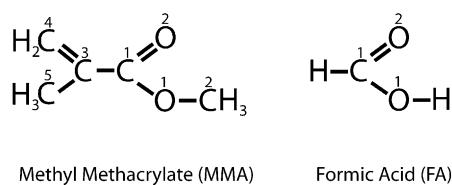


Fig. 2. Chemical formula and numbering of each carbon in formic acid (FA) and methyl methacrylate (MMA).

both have a carboxy group ($-O-C=O$), see Fig. 2. Each oxygen atom is chemically shifted and their binding energies were obtained both theoretically and experimentally [22,23]. These two molecules have been studied in the context of model molecules for the polymer polymethyl methacrylate (PMMA), which has numerous practical applications. One particular area where this polymer is widely used is as photo resist for deep lithography using synchrotron radiation (see, for example, [24]). A photo resist becomes more or less soluble after exposure to VUV and soft X-ray light. The process behind, not fully understood yet, involves photo-induced bond break which changes the chemical properties of the polymer and its solubility.

Recently, an important step was taken to improve our understanding in this area. Monochromatic X-ray at the O1s edge has been employed to study selective fragmentation as a function of the excitation energy in PMMA [25]. Although studies dealing directly with the polymer are of highest importance, they are very difficult. Research in free molecules, related to the monomer, can give precious information, which are very difficult, or even impossible, to obtain directly from the polymer. For example, sophisticated quantum mechanical calculations with high accuracy can only be performed in free molecules. The application of multi-coincidence spectroscopies, such as PEPIInCO, to the entire polymer, yield extremely complicated spectra with high background. In order to overcome this problem, more sophisticated measurements need to be carried out. For example, by detecting the kinetic energy of the ejected electrons one could simplify the analysis of PEPIInCO spectra enormously.

Core-excitation studies on a series of related gas phase molecules have been extrapolated to the

polymer in a few important cases [23,26]. Following this idea, methyl methacrylate was studied using PEPICO and PEPIPOCO techniques as a model system for PMMA [27].

An interesting feature observed in [27] was a broadening, in some fragment ion peaks such as $-\text{OCH}_x$ ($x = 0, 1, 2$) as well as C_3H_x ($x = 0, 1, 2, 3$), at excitation energies connected to locally " σ^* "_{C=O} and " σ^* "_{C=O} resonances as compared to excitation to locally " π^* "_{C=O} resonance. The index C–O means that the electron density is, to a large extent, more concentrated along the C₁–O bond (C₁ being the O–C₁=O carbon), see Fig. 2. In contrast, a few other fragments, such as the parent ion and the CH_x group, produced no noticeable broadening. The first interpretation proposed was based upon an increased KER of these fragments at particular resonances.

In the present paper, we relate changes in line width to the symmetry of the intermediate-state orbital of the core excitation. This is first illustrated for N₂. We show that the line shape of some of the dissociation channels in the PEPIPOCO spectrum of the polyatomic molecules FA and MMA are affected in the same way. This is explained with the excitation probability being locally dependant on the orientation of the intermediate-state orbital. The studies were performed at the oxygen edge since, instead of five carbons, only two chemically shifted oxygen atoms are present, thus simplifying the analysis. Also the " σ^* " orbital chosen, (C₁–O), presents an electron density near to one of the oxygen atoms. This simplifies the interpretation.

2. Experimental set-up

The experiments were performed at the Brazilian synchrotron light source "Laboratório Nacional de Luz Síncrotron" (LNLS) at a bending magnet beamline. Monochromatic light was obtained using a Spherical Grating Monochromator (SGM) which provides about 10^{10} photons per second in a 0.5×0.5 mm spot with a resolving power of $\Delta E/E = 3000$. The beamline is equipped with a newly built end-station composed by a TOF spectrometer, which is rotatable with respect to the polarization vector of the exciting beam. The

pressure in the gas cell was kept at about 2×10^{-6} mbar in order to reduce the probability of false coincidences. Formic acid and methyl methacrylate were purchased from Aldrich Chemical Company. N₂ was bought from White Martins. The N₂ sample had a purity of 99.999%, formic acid a purity of 99.8% and methyl methacrylate 99.5%. The TOF analyzer operates in space focusing conditions and is equipped with a lens system. This system allows detection of ions with kinetic energy as high as 50 eV without angular discrimination. More details about the spectrometer are given elsewhere [8]. Important for this paper is the fact that no angular discrimination of energetic fragments has to be taken into account.

The instrumental broadening is the same for the different positions of the TOF analyser and does not affect the line shape in the TOF spectra. This has been carefully checked with measurements on Argon gas. Since there is no angular excitation dependence of argon the peak shape should be the same for any position of the TOF spectrometer with respect to the e-vector. The set-up used for the presented study does not produce any difference in line shape for different analyzer positions.

3. Method

Fig. 3 shows a diagram to describe the PEPICO spectrum when the TOF axis is perpendicular to the exciting e-vector. Two dissociating diatomic molecules are shown with two atomic p-orbitals parallel to the bond axis, forming a molecular σ orbital. The first step in the studied process is the electronic excitation. The excitation probability from a 1s orbital to a σ orbital is maximum for the exciting e-vector parallel to the bond axis of the molecule. The excitation probability is dropping off with \cos^2 of the angle between e-vector and molecular axis. The next step after, or sometimes during electronic deexcitation, is the dissociation. According to the axial recoil approximation, the molecule is dissociating in line with the breaking bond. In case of a diatomic molecule, there is no other possibility. Positioning the detector parallel to the e-vector leads to a difference in TOF for the two fragments pushed into opposite directions by

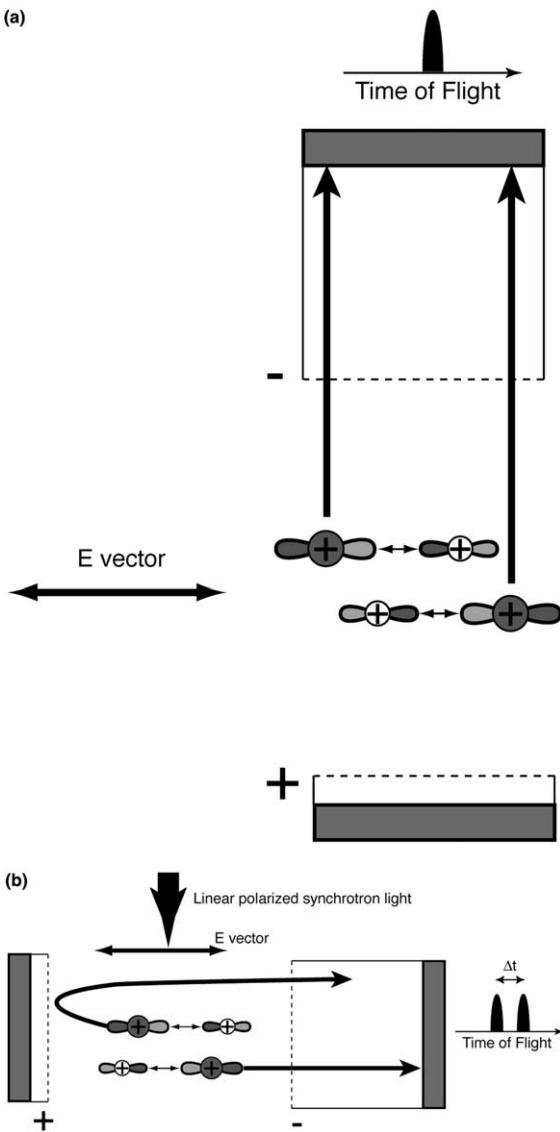


Fig. 3. Illustration of the TOF spectra dependency as a function of the detector position with respect to the exciting e-vector for excitation from the 1s orbital to a σ^* orbital. The e-vector is placed at perpendicular in (a) (parallel in (b)) to the TOF axis.

the KER (Fig. 3(a)). Whereas positioning the detector perpendicular to the e-vector does not generate any flight difference for fragments pushed to the left or to the right (Fig. 3(b)).

In order to evaluate the KER and line shape, we have performed a rotation of the double coincidence spectrum as shown in Fig. 4. This rotation

can be easily accomplished by transforming TOF T_1 and T_2 of each fragment according to the formula: $T_{\text{plus}} = qT_1 + vT_2$ and $T_{\text{minus}} = qT_1 - vT_2$, where q and v are the charge multiplicity of the first and second fragments. In the right-hand side of Fig. 4 the corresponding rotated diagram is shown together with the appropriate integrated projections. The projection in the T_{plus} axis reflects the instrumental and Doppler broadenings while projection in the T_{minus} axis is proportional to the KER. The center part of the projection, at about 640 (ns) is composed by ion pairs ejected perpendicular to the TOF axis while ion pairs ejected along the TOF axis are responsible for the intensity observed around 600 and 680 ns. This projection is a good way to detect possible alignment effects. In the rest of this paper we will only compare the T_{minus} projection, which contains all relevant information concerning the quasi-alignment effects.

4. N₂ discussion

We illustrate the above explained excitation dependence for the case of N₂.

In Fig. 5, the measured T_{minus} projection of N⁺ + N⁺⁺ is shown. We have three groups of spectra taken at the following excitation energies: N1s $\rightarrow \sigma^*$ shape resonance at 418 eV (Fig. 5(a)); N1s $\rightarrow \pi^*$ at 401.0 eV (Fig. 5(b)) and 50 eV above the N1s threshold, (Fig. 5(c)). At each energy, three spectra were taken with the TOF placed in the following positions: zero degrees with respect to the polarization vector, at the pseudo-magic angle (54.7°) and perpendicular. As shown in [11], by measuring TOF spectra at the pseudo-magic angle we can disentangle between quasi-alignment effects and possible angular discrimination problems against energetic ions since only the later may be present. Analysis of the spectra, taken at this angle, confirms that possible angular discrimination against KER must be regarded as negligible.

The excitation energy has been tuned to the N1s $\rightarrow \sigma^*$ resonance in Fig. 5(a) which shows the experimental data. When the TOF is placed perpendicular to the excitation beam (90°), only one peak is observed whereas when the TOF axis is

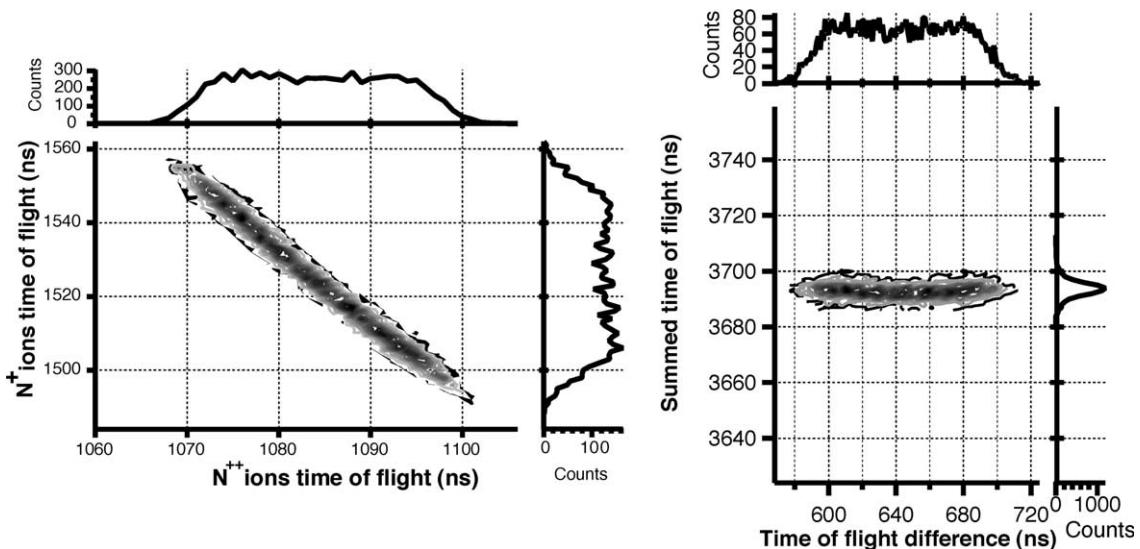


Fig. 4. At the right side the PEPICO spectra of the pair $\text{N}^+ + \text{N}^{++}$ from N_2 taken at 50 eV above N1s threshold. The integrated spectrum is also shown. At the right-hand side the rotated spectrum is shown in the gray scale contour plot. The projections are also shown. The projection along the summed TOF axis reflects the instrumental and thermal broadening. Projection along the TOF difference axis shows a flat top, characteristics of the absence of alignment effects. This type of projection will be used to study quasi-alignment effects.

placed parallel (0°) to the electric vector a double peak structure is observed. This is exactly what is schematically illustrated in Fig. 3.

In Fig. 5(b), the excitation energy has been tuned to the first π^* resonance. The π^* orbital has an electron density distribution perpendicular to the bond axis and is doubly degenerate due to the triple bond. The predicted TOF spectrum, for this resonance, is a broadened or double peak structure when the TOF axis is perpendicular to the excitation beam and a single narrower structure in the parallel geometry. Fig. 5(b) fits very well with these predictions.

5. Simulations

In order to determine the symmetry character for the different excitations we performed Monte Carlo simulations of the N_2 PEPICO-spectra using the following procedure. The TOF spectrum is determined with the kinetic energy and angular distribution of the ionic fragments, the orientation of the TOF-tube with respect to the e-vector and

its geometry and applied electric fields. Only energy and angular distribution are unknown parameters in the simulation. The TOF spectrum taken at 54.7° is, in first order, independent of the angular distribution of the intermediate state orbital which determines the angular distribution of dissociation. Thus, we determined the kinetic-energy distribution from the TOF spectrum at 54.7° . With the kinetic-energy distribution we determined the angular distribution of the fragmentation simulating the TOF spectra taken at 0° and 90° . In this calculation the photon beam is assumed to be 100% linearly polarized. The result of the simulation is shown in Fig. 6. The simulation lead to the following symmetry of the intermediate state orbitals: The $\text{N}1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ shape-resonant excitation has $55 \pm 10\%$ σ character. The $\text{N}1\text{s} \rightarrow \pi^*$ excitation has $65 \pm 10\%$ π character.

6. Results and discussion

Let us start by briefly discussing the ion yield (TIY) spectra of FA and MMA. These spectra,

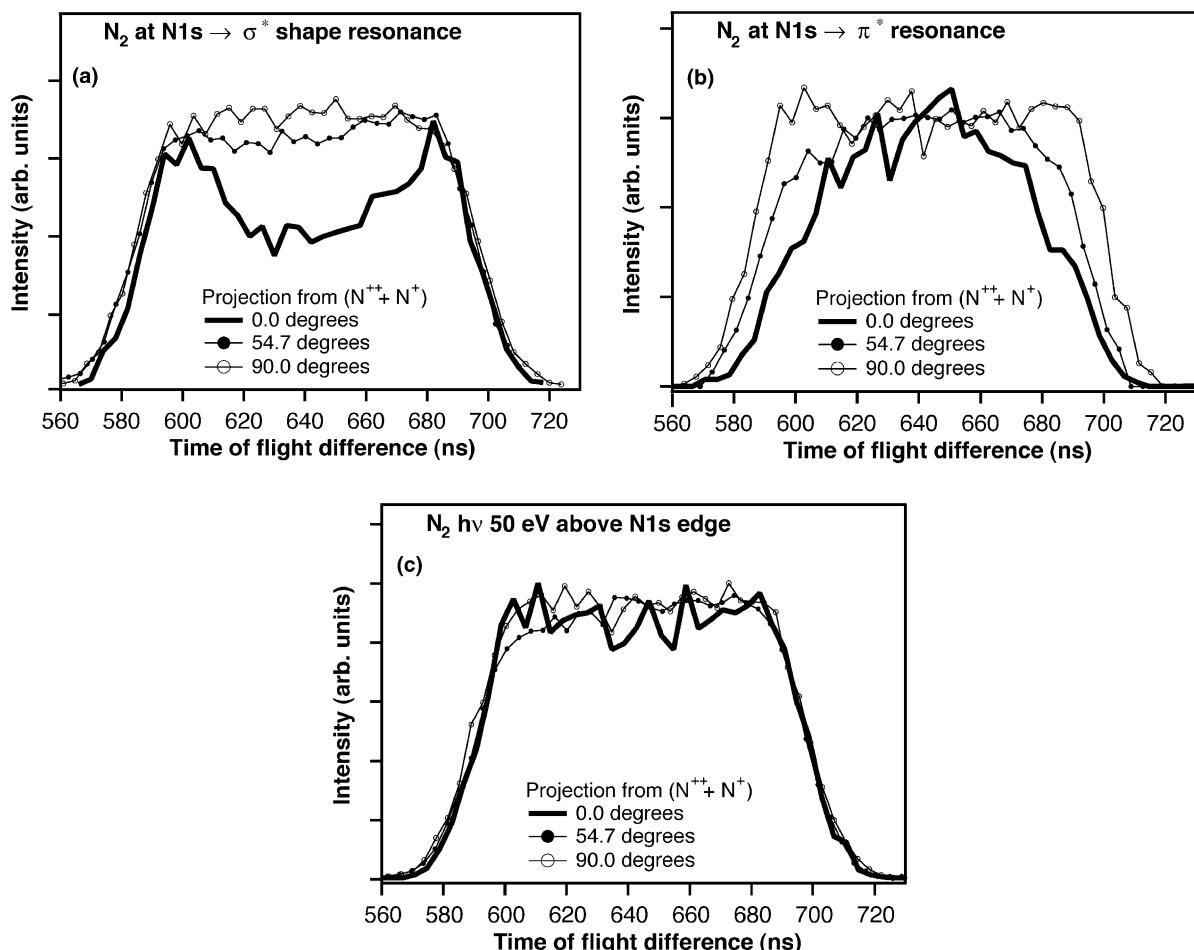


Fig. 5. The measured T_{minus} projection of $\text{N}^+ + \text{N}^{++}$ from N_2 is shown. We have three groups of spectra taken at the following excitation energies: $\text{N}1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ (a), $\text{N}1\text{s} \rightarrow \pi^*$ (b) and 50 eV above the $\text{N}1\text{s}$ threshold (c). At each energy, three spectra were taken with the TOF placed parallel, perpendicular and at the magic angle with respect to the polarization e-vector.

taken at the oxygen edge, are presented in Fig. 7. The assignment of the structures of interest in FA where based on [28]. In the case of the MMA spectrum, the assignment was made after comparison with the spectrum of PMMA and related molecules [18]. Calibration of the MMA TIY was performed using the FA spectrum. The FA and MMA spectra were recorded in sequence and in the same storage ring injection. The same photon energy shift applied to the FA TIY was also applied to the MMA TIY.

The PEPICO spectrum of FA is presented in Fig. 8. H^+ is the strongest peak, four other groups can

also be distinguished. Three of them are CH_x^+ , OH_x^+ and COH_x^+ ($x = 0, 1$). The fourth group is composed by the parent molecular ion and fragment ions such as COOH_x^+ ($x = 1, 2, 3, 4$). In the case of $x = 3, 4$, one or two hydrogen attached to the molecules during their entrance in the gas inlet system. At very low sample pressure (2×10^{-7} mbar) in the experiment this recombination process disappeared. The width of the other peaks in the TOF spectrum remained unchanged in both situations. The PEPICO spectrum can be used to study molecular quasi-alignment, however a peak in this spectrum may also contain one or more contributions from aborted

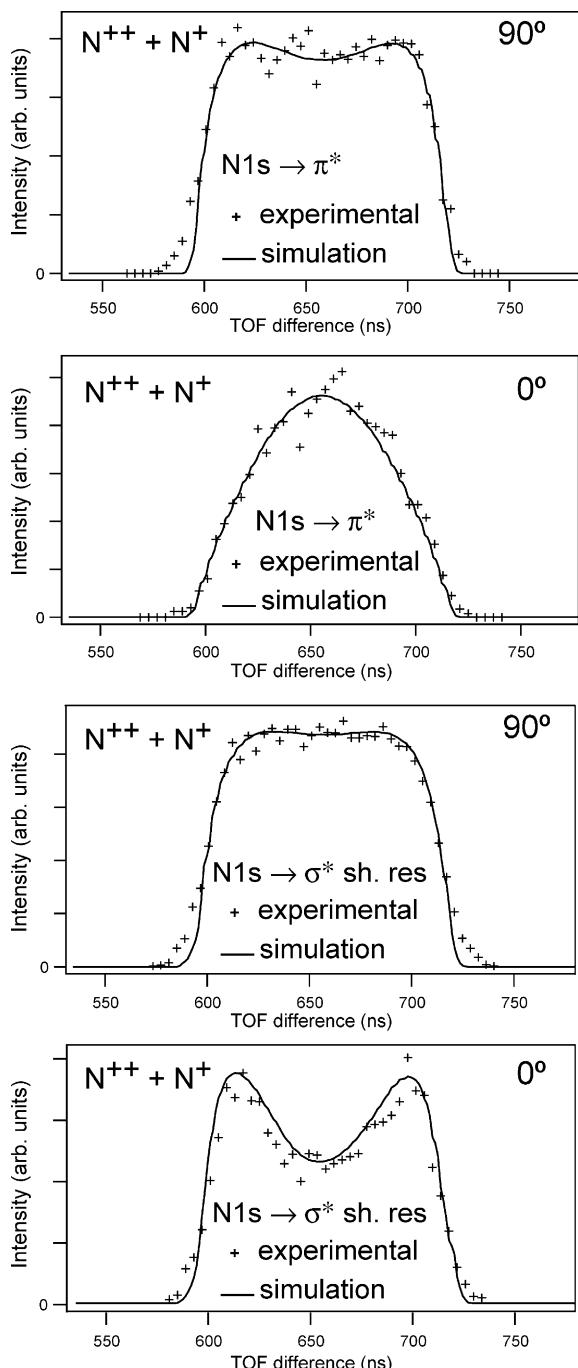


Fig. 6. Comparison between experiment and simulation. We show $\text{N}1\text{s} \rightarrow \pi^*$ and $\text{N}1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ shape resonances with the TOF placed parallel and perpendicular with respect to the e-vector. Similar good agreement were also obtained for the TOF placed at magical angle.

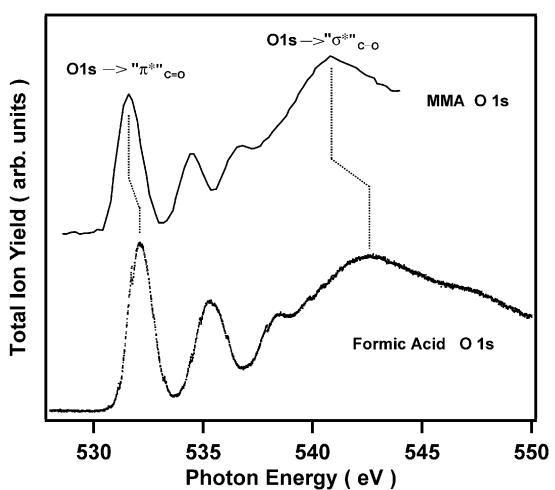


Fig. 7. Total ion yield spectra of formic acid and methyl methacrylate shown at the lower and upper parts, respectively. The peaks assignments important for the present discussion are given.

events from higher order coincidences which may very well wash out the effect. In order to avoid this problem, we will focus the present study on the double coincidence: $\text{H}(\text{O})\text{C}^+ + \text{OH}^+$ at the excitation energies $\text{O}1\text{s} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{O}}^*$ which was identified in Fig. 7. In this case, the fragment HCO^+ , most likely, corresponds to $\text{HC}=\text{O}^+$ since the double bond $\text{C}=\text{O}$ is stronger and an unlikely recombination would need to be considered if other assignment would be chosen. In addition, the C–O bond will be weakened after excitation from the O1s to the antibonding $\sigma_{\text{C}-\text{O}}^*$ orbital. If our prediction is right the excitation probability from the localized O1s to

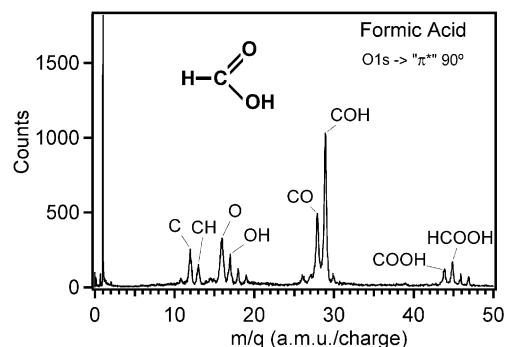


Fig. 8. The PEPICO spectrum of formic acid is shown. Different fragments are identified.

the “ $\sigma_{\text{C}-\text{O}}^*$ ” orbital will depend upon the localized electronic distribution of the core-excited orbital which is along the C–O bond. Therefore, a quasi-alignment of this bond with the e-vector will result in a line shape similar to that of the $\text{N}^+ + \text{N}^{++}$ pair. Some differences, not related to the degree of quasi-alignment, are however expected to modify the profile of the pair $\text{HCO}^+ + \text{OH}^+$ as compared to the $\text{N}^+ + \text{N}^{++}$. They are: (1) the KER is likely to be smaller since both ions are singly charged which results in a smaller Coulomb repulsion; (2) the fragment mass is larger which decreases the TOF difference between the ejected fragments towards and opposite to the ion detector. In Fig. 9(a) the PIPICO projection is shown for the TOF spectrometer placed in three angles with respect to the polarization vector. A clear double peak structure is readily observed when the TOF is placed parallel to the electric vector thus confirming the quasi-alignment theory and the fact that the excitation probability is increased when the C–O bond is parallel to the electric vector. The spectrum is shown in units of TOF since, according to formula 3, there is a direct connection between this unit and the momentum acquired by the fragments. In Fig. 9(b), the PIPICO projection taken 50 eV above the O1s → “ π^* ” is shown. In this case, the excitation

from a spherically symmetric orbital to the continuum will not produce quasi-alignment. The profile taken at the three angles, shown in Fig. 9(b), are also consistent with our predictions.

As a last step, let us analyze the spectrum of MMA and investigate possible effects due to the alignment. The PEPICO spectrum of MMA is shown in Fig. 10. Apart from the H^+ peak, three main groups are identified: CH_x^+ , COH_x^+ ($x = 0, 1$) and a third group is dominated by the fragment C_3H_x ($x = 1, 2, 3, 4$). Larger fragments, such as C_4H_6^+ , C_4OH_6^+ , and $\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_9^+$ have substantially smaller intensity. This is also valid for excitation around the C1s edge. In order to proceed with a similar analysis as done to FA, we tuned the excitation energy to the O1s → “ $\sigma_{\text{C}-\text{O}}^*$ ” resonance and tried to compare the double coincidence between $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CCO}^+$ and OCH_3^+ . This task however turned out to be impracticable since the two fragments do not survive long enough to be detected. To overcome this problem, a compromise choice was made by studying the CCH_3C^+ fragment in coincidence with the OCH^+ or CH_3^+ fragments. The CCH_3C^+ fragment comes from $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CCO}^+$ after two hydrogens and a CO group are lost. The CO group is most possibly the $\text{C}=\text{O}$ since it is reasonable that the double bond is

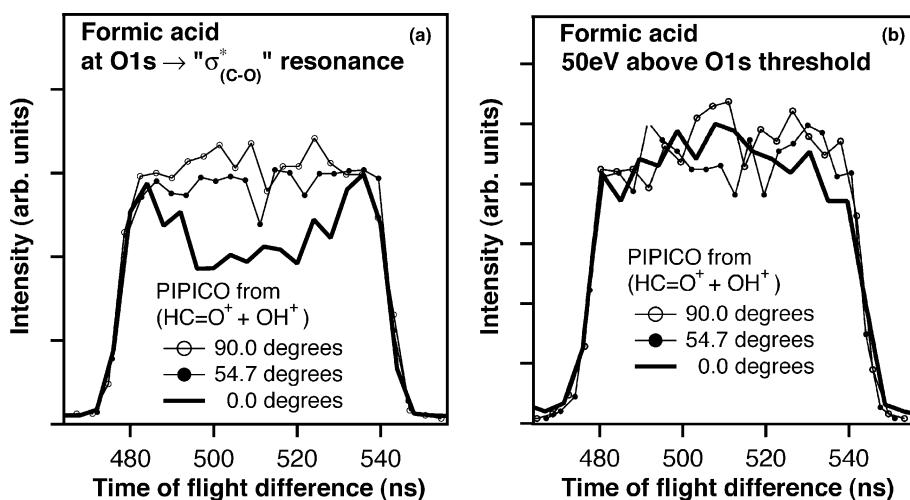


Fig. 9. PIPICO spectra of formic acid taken with the TOF axis at three angles with respect to the polarization e-vector. The double peak structure present in (a) when the TOF is parallel (0°) to the e-vector shows the presence of a quasi-alignment effect in polyatomic molecules without an axis of symmetry. See text for further discussion. In (b) similar profiles for all detection angles are present at 50 eV above threshold which is expected if no alignment is present.

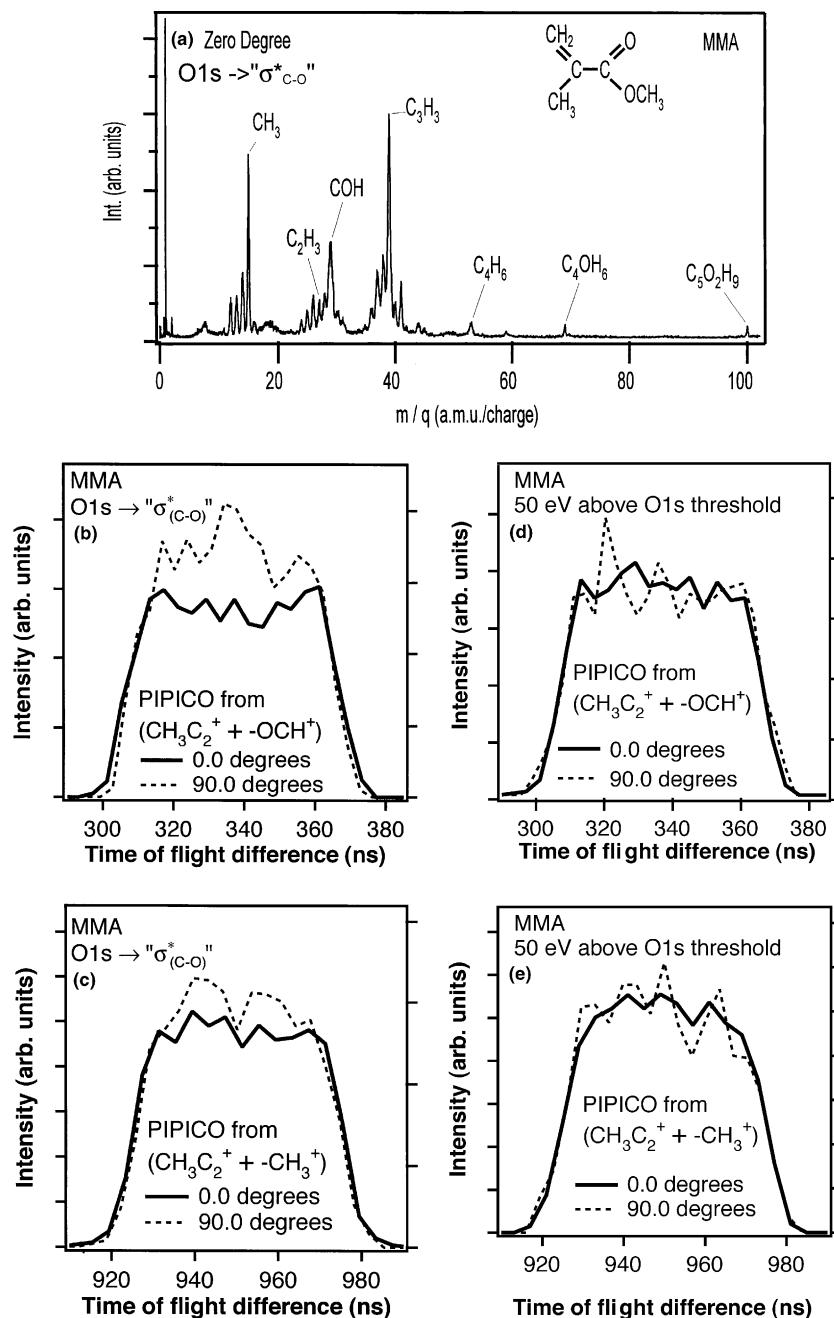


Fig. 10. In (a) it is shown the PEPICO spectra of MMA. In (b,c) (d,e) we show the PIPICO projection from the pair $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + \text{-OCH}^+$ and $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + \text{-CH}_3^+$, respectively both at the $\text{O}_{1s} \rightarrow \sigma_{c-o}$ (50 eV above threshold). Signs of quasi-alignment in (b) favors the proposal that this effect remains even in larger polyatomic molecules such as MMA. See text for discussion.

less likely to break. The OCH^+ group comes from the OCH_3 group with two missing hydrogens. The group CH_3^+ comes from the OCH_3^+ without the

oxygen atom. The other possibility would involve recombination, a double bond break and another bond partially broken. This seems to be unlikely

and we favor the first assignment. The consequence of secondary fragmentation for the quasi-alignment line profile shall be a partially wash out of the effects. This would be proportional to the size of the fragment lost and whether the fragment is directly connected to the quasi-aligned bond in consideration. The two pair, $\text{CCH}_3\text{C}^+ + \text{OCH}^+$ and $\text{CCH}_3\text{C}^+ + \text{CH}_3^+$, differs only by the second part of the pair, i.e., OCH^+ as opposed to CH_3^+ . Therefore we will base our discussion, to explain changes in the line profile between the two pairs, only on the second part of the pair. The pair containing the group OCH^+ should be less affected since this group is directly connected to the quasi-aligned bond and only two hydrogen are lost before detection. The second pair, containing the group CH_3^+ , should suffer from a larger washout since this group is not connected directly to the quasi-aligned bond and a heavier atom, O, is lost before detection. Another reduction of the quasi-alignment effects to be considered, as the size of the molecule increases, is the contribution from other resonances as well as background at a particular excitation energy. For each of these geometries, the ejection angle of the discussed groups changes. Having these considerations in mind, let us analyze Fig. 10(b). The PIPICO projection of the fragments $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + -\text{OCH}^+$, corresponding to the analyzer placed at zero degrees with respect the e-vector, presents an unequivocal change in line shape as compared to the spectrum taken with the TOF placed perpendicular to the e-vector. A much less pronounced change is present in the case of the pair $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + \text{CH}_3^+$ as expected from our previous discussion Fig. 10(c). Following the procedure applied to the other molecules, we also show the same spectra taken with excitation energy 50 eV above the O1s threshold. At this energy no alignment effect shall be present, which is confirmed by the spectra shown in Fig. 10(d) corresponding to the pair $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + -\text{OCH}^+$ and Fig. 10(e) corresponding to the pair $\text{CH}_3\text{C}_2^+ + \text{CH}_3^+$.

7. Conclusion

The aim of this paper was to show that, depending on the symmetry of the excited state, one

can produce quasi-alignment of the core-excited molecules even for a complex molecule without a defined single axis of symmetry such as FA and MMA. Accordingly, effects of quasi-alignment in the line profile spectra of double coincidence spectra were observed in three molecules with increasing size. The effect decreases with the size of the molecule, which could be explained as due to the presence of other underlying resonances. In the case of MMA, the presence of secondary fragmentation leads to randomly angle-distributed momenta transmitted to the detected ion by the lost of the secondary fragments, further reducing the alignment effect.

This shows that the locality of the core excitation and quasi-alignment needs to be taken into account even for molecules with more than three atoms. An interesting perspective is to use this effect to get information about the symmetry of the populated orbitals during core excitation from the line shape of the multicoincidence peaks if the detector is placed both perpendicular and parallel to the electric vector.

Acknowledgements

The authors are grateful for the help from the LNLS staff, as well as financial support from the São Paulo Research Foundation (FAPESP), the Brazilian Natural Research Council (CNPq), the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT) and the Swedish Natural Research Council (NFR). ANB would like to thank Prof. G.G.B. de Souza for valuable discussions.

References

- [1] K. Ueda, M. Simon, C. Miron, N. Leclercq, R. Guillemin, P. Morin, S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3800.
- [2] R. Feifel, F. Burmeister, P. Salek, M.N. Piancastelli, M. Bässler, C. Miron, H. Wang, I. Hjelte, O. Björneholm, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, S. Svensson, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3133.
- [3] T. Ibuki, K. Okada, K. Saito, T. Gejo, J. Electron. Spectrosc. 107 (2000) 39.
- [4] C. Miron, M. Simon, P. Morin, S. Nanbu, N. Kosugi, S.L. Sorensen, A. Naves de Brito, M.N. Piancastelli,

- O. Björneholm, R. Feifel, M. Bässler, S. Svensson, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 864.
- [5] P. Morin, I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1913.
- [6] H. Aksela, S. Aksela, M. Ala-Korpela, O.-P. Sairanen, M. Hotokka, G.M. Brancroft, K.H. Tan, J. Tulkki, *Phys. Rev. A* 41 (1990) 6000.
- [7] O. Björneholm, S. Sundin, S. Svensson, R.R.T. Marinho, A. Naves de Brito, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3150.
- [8] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A.B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S.L. Sorensen, O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* 309 (1999) 377.
- [9] A. Naves de Brito, S. Sundin, R.R. Marinho, I. Hjelte, G. Fraguas, T. Gejo, N. Kosugi, S. Sorensen, O. Björneholm, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 177.
- [10] L. Rosenqvist, K. Wiesner, A. Naves de Brito, M. Bässler, R. Feifel, I. Hjelte, C. Miron, H. Wang, M.N. Piancastelli, S. Svensson, O. Björneholm, S.L. Sorensen, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 3614.
- [11] N. Saito, I.H. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2740.
- [12] A. Yagishita, H. Maezawa, M. Ukai, E. Shigemasa, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 36.
- [13] N. Kosugi, J. Adachi, E. Shigemasa, A. Yagishita, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 8842.
- [14] J.D. Bozek, N. Saito, I.H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 393.
- [15] J.D. Bozek, N. Saito, I.H. Suzuki, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4652.
- [16] J.D. Bozek, N. Saito, I.H. Suzuki, *Phys. Rev. A* 51 (1995) 4563.
- [17] O. Björneholm, M. Bässler, A. Ausmees, I. Hjelte, R. Feifel, H. Wang, C. Miron, M.N. Piancastelli, S. Svensson, S.L. Sorensen, F. Gel'mukhanov, H. Ågren, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2826.
- [18] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science, vol. 25, Springer, Berlin, 1992.
- [19] K. Wiesner et al., to be published, 2003.
- [20] M. Lavallée, V. Brems, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 918.
- [21] U. Becker, *J. Electron Relat. Phenom.* 112 (2000) 47.
- [22] A. Naves de Brito, N. Correia, S. Svensson, H. Ågren, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 2965.
- [23] A. Naves de Brito, M.P. Keane, N. Correia, S. Svensson, U. Gelius, B.J. Lindberg, *Surf. Interface Anal.* 17 (1991) 94.
- [24] J.O. Choi, J.A. Moore, J.C. Corelli, J.P. Silverman, H.J. Bakhu, *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988) 2286.
- [25] E. Ikenaga, K. Kudara, K. Kusaba, K. Isari, S.A. Sardar, S. Wada, K. Mase, T. Sekitani, K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114 (2001) 585.
- [26] J.J. Pireaux, S. Svensson, E. Basilier, P.-Å. Malmqvist, U. Gelius, R. Caudano, K. Siegbahn, *Phys. Rev. A* 14 (1976) 2133.
- [27] J.B. Maciel, Ph.D. Thesis, Rio de Janeiro Federal University, 2000.
- [28] I. Ishii, A.P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 830.

5.8 Anexo 8: artigo aminoácidos/valênciam

Dissociative photoionization of amino acids following valence level excitation

A.F. Lago^{a*}, L.H. Coutinho^{b,c}, R.R.T. Marinho^{b,d}, A. Naves de Brito^{b,d} and G.G.B. de Souza^a

^a*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil,*

^b*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Box 6192, 13083-360, Campinas, SP, Brazil*

^c*Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Box 6155, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

^d*Instituto de Física, Universidade de Brasília, Box 4455, 70919-970, Brasília, DF, Brazil*

Abstract

Ionic fragmentation of the sublimated α -amino acids, glycine, L-alanine, L-proline and L-valine has been studied using a time-of-flight mass spectrometer coupled to a He I lamp ($h\nu = 21.21$ eV). Partial ion yields and kinetic energy releases for the fragments have been determined and discussed in a comparative way. The spectra basically resembles similar mass spectra obtained through electron impact (70 eV) demonstrating that the ionic dissociation induced by energetic electrons is also dominated by processes involving low-energy valence-shell orbitals. A previously unreported fragment has been observed at $m/z = 32$ in the spectra of valine and praline.

Keywords: TOFMS; PEPICO, He I, Amino acids, Sublimation

1. Introduction

The investigation of photoprocesses in amino acids, activated by vacuum ultraviolet (VUV) radiation (above 6 eV), is relevant to several fields such as space chemistry and origin of life [1,2]. In particular, ionization processes are important as they play a dominant role in molecular radiation damage in the VUV photon energy range.

Several papers have been devoted to the study of the electronic excitation and photoionization of amino acids. Dodonova [2] reviewed results related to the VUV absorption and photochemistry of aromatic and aliphatic amino acids and other biomolecules. Cannington and Ham [3] reported the valence photoelectron spectra, excited by He I radiation, for a set of amino acids in vapour phase, in which the low-energy bands of glycine are expected to be originated from electrons ionized from non-bonding p orbital mainly located at the nitrogen and oxygen atoms at energies lower than 13 eV. Slaughter and Banna [4] have measured the core binding energies of glycine vapor using X-ray photoelectron spectroscopy, and the values obtained were compared with results from related molecules. Hoppilliard *et al.* [5], studied the fragmentation mechanisms for the ionic complexes formed after electrospray ionization of methanol/water solutions of alpha amino acids, by collisional activation and by a theoretical study. Kaznacheev *et al.* [6], have recently presented measurements of the carbon K edge near-edge X-ray absorption (NEXAFS) spectra, using synchrotron radiation, on solid phase multi-layers for twelve amino acids occurring in nature, in which qualitative trends among the spectra with similar chemical character were identified and spectral features were compared with ab initio calculations. From mass spectra and matrix-isolation infrared spectra it has been deduced that glycine, alanine, proline and valine in the vapour phase exist as neutral molecules [7,8], despite the well known zwitterion character [9] of amino acids in the condensed phase.

In the present paper, mass spectra for four natural amino acids, namely glycine, alanine, proline and valine, have been obtained in gas phase, using a Helium I (21.21 eV) radiation lamp and a time-of-flight mass spectrometer. Within our knowledge, similar data are not available in the literature. Partial ion yields (branching ratio) and the kinetic energy release have also been determined.

2. Experimental Section

2.1 Sublimation Apparatus

A schematic representation of the home made sublimation set-up is shown in fig.1. It consists of a stainless steel container with 40mm height and 5mm internal diameter, designed to store a maximum of approximately 800mg of a sample per experiment. This container is involved by an isolated low resistance tungsten wire. Application of a low DC voltage (0-10V) assures a controlled heating up to at least 350°C. The temperature is measured by a copper-constantan thermocouple wire, and read by an accurate digital multimeter. The sublimated sample passes through a heated nozzle of 0.8mm internal diameter and intersects the light beam. This apparatus has been coupled to a standard vacuum chamber. A precise alignment of the tip of the nozzle can be made by means of a standard XYZ manipulator.

2.2 Chemicals and Sublimation

The free amino acids glycine, L-alanine, L-proline and L-valine were obtained in the form of crystalline powders with minimum purity of 99%. The samples were used without further purification. Information on the sublimation of amino acids as well as on the extent of decomposition is available in the literature [10-12]. Due to the low vapor pressure of these amino acids, it is necessary to use a heated source for sublimation, even under an ultra high vacuum. One-half to one hour was usually allowed for the sublimation temperature equilibrium to be established. The experiment was conducted usually 20-30°C above the temperature at which a sublimate was first noted, and the pressure was kept in the range of 10^{-6} torr during experiments. A similar sublimation procedure was applied to two other amino acids, aspartic acid and L-serine, but the samples were observed to decompose. As a result we discarded these samples in the present study. The base pressure in the vacuum chamber was kept below 3×10^{-7} torr before starting the sublimation procedure. The mass spectra were recorded at samples temperatures in the range from 115°C to 165°C.

2.3 Time-of-Flight Mass Spectrometry

The experimental set up has been described in details elsewhere [13-15]. Briefly, measurements of the molecular fragmentation were performed at Federal University of Rio de Janeiro, Brazil, using photons from a noble gas resonance lamp with helium (He: $\lambda = 21.21$ eV). A Wiley-McLaren type time-of-flight mass spectrometer was used for mass/charge analysis of the resulting ionic fragments. A base pressure in the order of 10^{-7} torr is usually maintained inside the vacuum chamber.

The ionized recoil fragments produced by the interaction of the sample with the light beam are accelerated by a two-stage electric field and detected by a pair of micro-channel plate detectors mounted in a chevron configuration. Arrival of the ions gives rise to stop signals to a time-to-digital converter (TDC). Electrons, accelerated in the opposite direction with respect to the positive ions, are recorded without energy analysis by two micro-channel plate detectors and provide the start signal to the TDC. A 500 V/cm DC electric field is applied to the first ion acceleration stage. The time-of-flight spectrometer was designed to have 100 % efficiency for ions with kinetic energies up to 30 eV [16]. The electrons produced in the ionization region are focused by an electrostatic lens. Time-of-flight mass spectra have been obtained using the correlation between electrons and positive fragments (PEPICO mode).

3. Results and discussion

Mass spectra obtained for the four amino acids are presented in Fig. 2. Only singly charged fragments were observed, as expected, due to the low photon energy (21.21 eV), well below the double ionization potential for those molecules. Basically the photon induced spectra are similar to the equivalent spectra obtained through electron impact at 70 eV incident energy (NIST). Some general observations are in order. Firstly, we observe in all cases that the parent ions are of low intensities, suggesting instability of these species in the time scale of the experiments and an efficient molecular bond rupture. Secondly, it is observed, in agreement with previous electron impact measurements, that in each spectrum the most intense fragment corresponds to the loss of a neutral fragment (COOH) by the

parent molecule. A reasonable explanation for the mass spectra of the aliphatic amino acids is that the dominant and most energetically favorable process is the removal of one electron from the nitrogen lone pair and as a consequence ionization mainly results in the charge being localized on the nitrogen and on the adjacent α -carbon atom. Beynon *et al.*[17], used this hypothesis to explain the mass spectra of several organic compounds containing a functional constituent. Nonetheless, it would be expected that delocalized electrons could also be removed, resulting in extensive fragmentation.

Also in agreement with the previous electron impact results by Junk and Svec [7] and Biemann *et al.*[18], several fragments resulting from rearrangement reactions (for instance, H_2O^+ , O_2^+ and NO^+) have been observed. Assignments for the observed ionic fragments as well as their percentual ion yields are presented in tables I to IV. From table I, we observe that the fragmentation of glycine is dominated by an ion of mass to charge ratio of 30, mainly corresponding to the loss of CHOOH , (ion yield equal to 65.66%). A contribution from NO^+ can not be discarded [17]. Fragmentation of alanine is summarized in table II. The dominant ion ($m/z=44$) is also assigned to a loss of COOH by the parent molecule (ion yield equal to 77.38%). The peak at $m/z=44$ is also believed to contain a minor contribution from CO_2^+ . The rearrangement fragment H_2O^+ ($m/z=18$) can be clearly observed with a contribution of 6.68%. Results for valine are presented in table III. The dominant peak in the spectrum of valine corresponds to a $m/z=72$. This ion has been assigned to a loss of COOH by the parent molecule ($m/z=44$) corresponding to a percentual yield of 49.48%. Junk and Svec [6] reported a contribution of 27.80% for this fragment under electron impact ionization. Due to our very good signal to noise ratio, a previously unreported fragment has been observed, albeit with a low intensity, at $m/z=32$ in the spectra of both valine and proline. We assign this peak to O_2^+ , obviously associated with a rearrangement reaction. Although not previously observed in the electron impact spectra of these amino acids, this species was, on the other hand, reported by Biemann *et al.*[18] in their mass spectrometry study of ethyl-ester derivatives of amino acids. Finally, the assignment and partial ion yield values for the fragments generated from the photoionization of proline are shown in table IV. The spectrum for proline is again dominated by fragment associated with a loss of COOH ($m/z=70$), corresponding to a yield of 59.82%. Junk and Svec [7] reported a contribution of 43.40% for this ion.

Although in every case the dominant fragmentation pathway may be represented by the loss of a neutral COOH , the corresponding COOH^+ ion is almost absent from the mass spectra of the amino acids. This may be explained in terms of the instability of this ion and its fast dissociation into CO^+ and OH^+ . The very low intensity of the COOH^+ fragment in the spectra also seems to give support to idea of charge localization on the nitrogen and α -carbon atoms [7,17].

The present time-of-flight spectrometer was designed in order to obey the Wiley-McLaren conditions for space focusing [16]. Within the space focusing conditions, the observed broadening of the peaks in the spectra is mainly due to the kinetic energy release of the fragments. Considering that the electric field in the interaction region is uniform, we can determine the released energy in the fragmentation process (U_0) from the peak width using the equation 1 [19,20]:

$$U_0 = \left(\frac{qE\Delta t}{2} \right)^2 \frac{1}{2m} \quad (1)$$

Where q is the ion fragment charge, E the electric field in the interaction region, Δt the peak width (FWHM), and m is the mass of the fragment. In fact, the calculated values are upper limits, due to the deviation from ideal conditions. However, Eq. (1) gives a satisfactory estimation for kinetic energy release of ionic fragments. In order to test the above equation, we have measured the Argon mass spectrum, under the same experimental conditions, and a $U_0 = 39\text{meV}$ value was achieved for the Ar^+ ion, in very good agreement with the mean kinetic energy $(3/2)kT$ obtained assuming Maxwell's distribution law. The calculated values for kinetic energy release (U_0) for the amino acids fragments are also shown in tables I to IV. We observe that the highest kinetic energy release (1 eV) is associated with the lightest fragment, H^+ ($m/z=1$), as expected. Extremely fast ionic fragment, usually associated with the dissociation of doubly- or multiply-charged ions are not of course observed in the present case, due to the low photon energy.

As a last observation we would like to point out to the fact that the extreme similarity between the present, photon induced spectra, and previously reported electron impact data seems to demonstrate that the ionic dissociation induced by electron impact (70 eV) is also dominated by valence-shell processes.

4. Summary and conclusions

Mass spectra for a set of amino acids (glycine, valine, alanine and proline) has been determined using a time-of-flight spectrometer coupled to a HeI lamp (21.21 eV). was used as ionizing photon source. Good mass resolution, coupled with an efficient extraction field and excellent signal-to-noise ratio, has made possible the observation of very low intensity ionic fragments. The photon induced mass spectra present a good agreement with previously reported electron impact (70 eV) data [7,17]. Both in the electron and photon induced mass spectra the dominant peaks correspond to the loss of the COOH fragment from the parent molecule. Due to a very good signal to noise ratio, a previously unreported fragment has been observed, at $m/z = 32$, in the mass spectra of both valine and proline. This ionic fragment corresponds to O_2^+ , and originates from a rearrangement reaction. Values for the branching ratios and kinetic energy release for all fragments have also been presented.

Acknowledgements:

We wish to acknowledge our appreciation to Prof. Gilberto Domont for providing us with the amino acid samples and to the staff of the Brazilian Synchrotron National Facility (LNLS). This work has been supported by the Brazilian agencies FAPERJ, FAPESP, CAPES and CNPq.

*Corresponding author. E-mail: gerson@iq.ufrj.br

References

- [1] S.L. Miller, Science 117(1953) 528.
- [2] N.Y. Dodonova, J. Photochem. Photobiol. B 18 (1993) 111.
- [3] P.H. Cannington and N.S. Ham, J. Elect. Spectr. Relat. Phenom. 15 (1979) 79.
- [4] A.R. Slaughter and M.S. Banna, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2165.
- [5] F. Rogalewicz, Y. Hoppilliard, G. Ohanessian, Int. J. Mass Spectrom. 195/196 (2000) 565.
- [6] K. Kasnacheiev et al., J. Phys. Chem. A 106 (2002) 3153.
- [7] G. Junk and H. Svec, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 839.
- [8] I.D. Reva et al. , Chem. Phys. Lett. 232 (1995) 141.
- [9] T.W.G. Solomons, and C.B. Fryhle, Organic Chemistry, Wiley & Sons, 7th edition., 2000.
- [10] D. Gross and G. Grodsky, J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 1678.
- [11] J.F. Scott et al. , Science 107 (1948) 302.
- [12] R. Ostwald, P.R. Adams and B.M. Tolbert, J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 2425.
- [13] J.B. Maciel, E. Morikawa and G.G.B. de Souza, AIP Conf. Proc. 417 (1997).
- [14] G.G.B. de Souza, A. C. F. Santos, M. L. M. Rocco, C. A. Lucas, H. M. Boechat-Roberty and A. N. de Brito, Química Nova 24 (2000) 311.
- [15] A. C. F. Santos, C. A. Lucas and G. G. B. de Souza, Chemical Physics, 282 (2002) 315.
- [16] W. E. Willey and I. W. McLaren , Rev. Sci. Instr. 26 (1955) 1150.
- [17] J.H. Beynon, G.R. Lester and A.E. Williams, J. Phys. Chem. 63 (1959) 1861.
- [18] K. Biemann, J. Seibl and F. Gapp, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 3795.
- [19] M. Simon, T. LeBrun, P. Morin, M. Lavolée, J.L. Maréchal, Nucl. Instrum. Methods B 62 (1991) 167.
- [20] D.L. Hansen et al., Phys. Rev. A, 58 (1998) 5.

Figure Caption:

Figure 1 – Schematic representation of the sublimation apparatus

Figure 2. – Time-of-flight mass spectra of amino acids molecules at 21.21 eV.

Table I – Relative Intensities of the PEPICO spectra of glycine ($C_2H_5O_2$) as well as kinetic energy release

Fragments	m/z	% yield	U_0 (eV)
H^+	1	0.33	0.95
NH_2^+	16	0.19	0.04
OH^+	17	1.00	0.06
H_2O^+	18	2.30	0.07
CO^+, CNH_2^+	28	13.20	0.23
COH^+, CNH_3^+	29	3.46	0.17
CNH_4^+, NO^+	30	65.66	0.12
$C_2NH_4^+, C_2H_2O^+$	42	0.65	0.04
$C_2H_3O^+$	43	0.89	0.13
CO_2^+	44	1.02	0.06
CHO_2^+	45	0.93	0.18
$CH_2O_2^+$	46	0.54	0.02
$C_2NO_2^+$	70	0.87	0.04
$C_2H_5NO_2^+$	75	8.96	0.05

Table II – Relative Intensities of the PEPICO spectra of L-alanine ($C_3H_7NO_2$) as well as kinetic energy release

Fragments	m/z	% yield	U_0 (eV)
H^+	1	0.87	1.04
OH^+	17	0.91	0.11
H_2O^+	18	6.68	0.23
$HCN^+, C_2H_3^+$,	27	1.19	0.11
CO^+, CNH_2^+	28	4.94	0.18
COH^+, CNH_3^+	29	0.94	0.40
$C_2NH_4^+, C_2H_2O^+$	42	3.78	0.22
$C_2NH_5^+, C_2H_3O^+$	43	1.24	0.02
$C_2NH_6^+, CO_2^+$	44	77.38	0.10
$C_2H_4NO_2^+$	74	1.69	0.04
$C_3H_7NO_2^+$	89	0.35	0.03

Table III – Relative Intensities of the PEPICO spectra of L-valine ($C_5H_{11}NO_2$) as well as kinetic energy release

Fragments	m/z	% yield	U_0 (eV)
H^+	1	0.92	1.03

OH^+	17	1.61	0.12
H_2O^+	18	4.12	0.09
$\text{CO}^+, \text{CNH}_2^+, \text{C}_2\text{H}_4^+$	28	3.84	0.13
$\text{COH}^+, \text{CNH}_3^+$	29	2.46	0.18
$\text{CNH}_4^+, \text{C}_2\text{H}_6^+, \text{NO}^+$	30	2.37	0.49
O_2^+	32	0.38	0.10
$\text{C}_2\text{NH}_3^+, \text{C}_3\text{H}_5^+$	41	1.21	0.33
$\text{C}_2\text{NH}_5^+, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	43	1.23	0.08
CH_2O_2^+	46	1.20	0.08
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+, \text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$	55	2.99	0.18
$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+, \text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$	56	3.28	0.07
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}^+, \text{C}_2\text{HO}_2^+$	57	5.92	0.14
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2^+, \text{C}_2\text{H}_4\text{NO}^+$	58	3.49	0.04
$\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}^+, \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2^+$	70	0.26	0.02
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$	72	49.48	0.10
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2^+, \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$	74	9.34	0.06
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2^+, \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+$	75	5.66	0.17
$\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2^+, \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+, \text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+$	85	0.24	0.03

Table IV – Relative Intensities of the PEPICO spectra of L-proline ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$) as well as kinetic energy release

Fragments	m/z	% yield	U_0 (eV)
H^+	1	0.28	0.83
OH^+	17	0.73	0.08
H_2O^+	18	2.30	0.10
$\text{HCN}^+, \text{C}_2\text{H}_3^+$	27	0.37	0.36
CO^+	28	4.98	0.26
COH^+	29	0.66	0.10
$\text{CH}_2\text{O}^+, \text{NO}^+$	30	1.46	0.49
O_2^+	32	0.34	0.07
$\text{C}_2\text{NH}_3^+, \text{C}_3\text{H}_5^+$	41	4.76	0.23
$\text{C}_2\text{NH}_4^+, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$	42	1.76	0.11
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	43	11.17	0.21
CHO_2^+	45	0.69	0.03
CH_2O_2^+	46	0.38	0.02
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}^+$	53	0.29	0.04
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$	55	0.42	0.04
C_2HO_2^+	57	0.36	0.14

C₄H₆N⁺	68	2.44	0.23
C₄H₇N⁺	69	1.33	0.13
C₄H₈N⁺	70	59.82	0.12
C₂H₂NO₂⁺	72	2.31	0.03
C₂H₃NO₂⁺	73	0.39	0.07
C₂H₄NO₂⁺	74	0.53	0.13
C₄H₉NO⁺	87	0.31	0.13
C₅H₉NO₂⁺	115	1.93	0.09

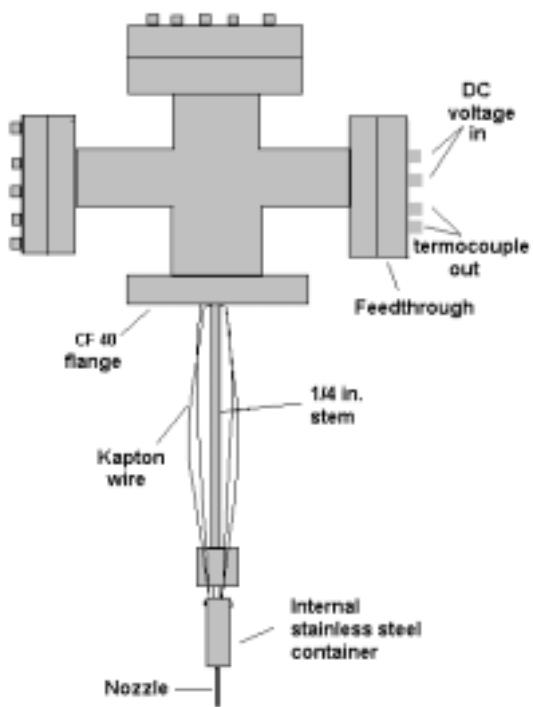


Figure 1 – Schematic representation for the sublimation apparatus

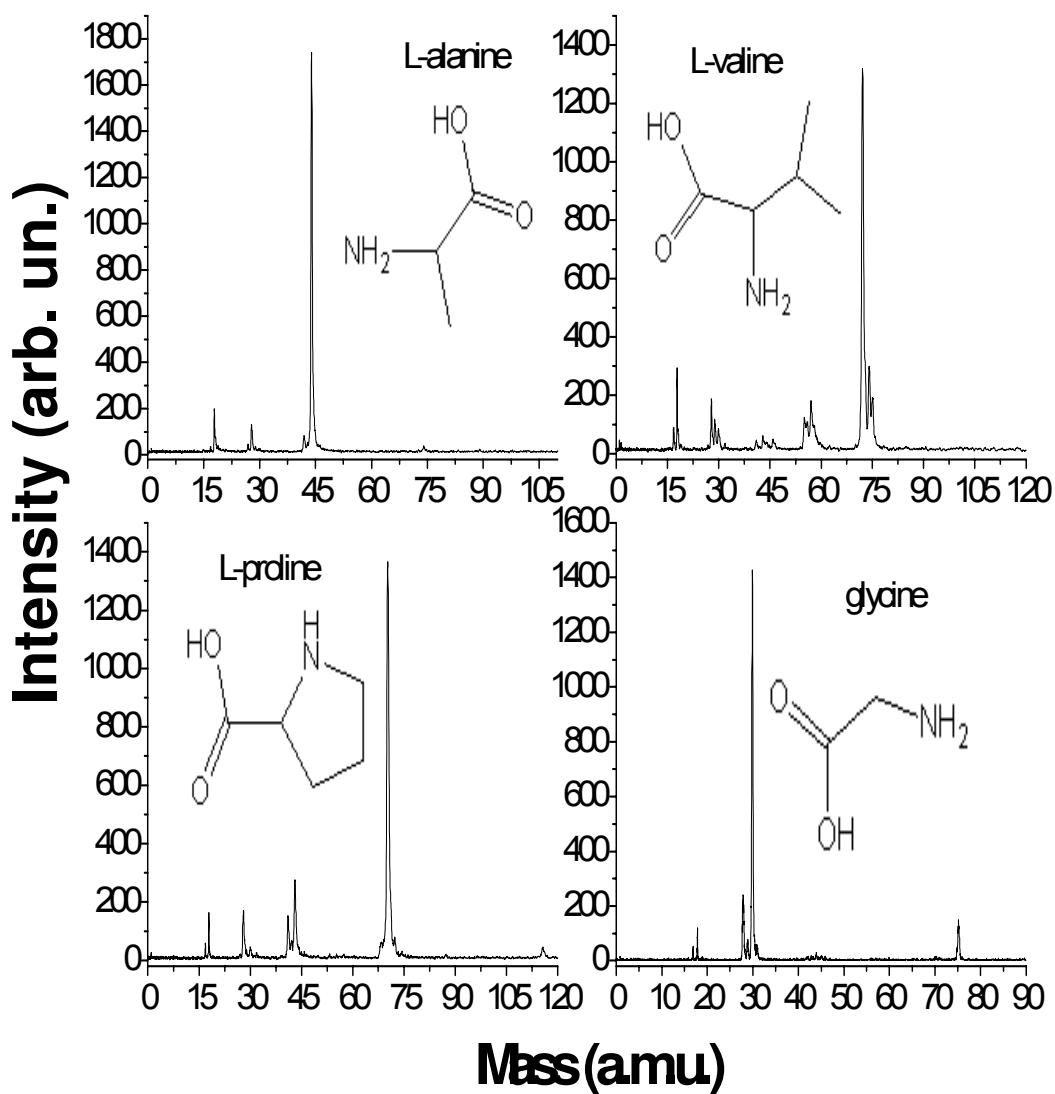


Figure 2. – Time-of-flight mass spectra at 21.21 eV.

5.9 Anexo 9: artigo aminoácidos/UV

Gas Phase Absorption and Mass Spectra in Soft X-Ray Region for L-Alanine and L-Proline

R.R.T. Marinho^{1,2}, L.H. Coutinho^{2,3}, A.F. Lago⁴, G.G.B de Souza⁴ and A. Naves de Brito^{1,2}

¹Physics Institute, Brasília University, Box 04455, 70919-970, Brasilia DF Brazil .

²Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Box 6192, 13084-971, Campinas SP Brazil.

³Phys. Institute "Gleb Wataghin", State Univ. of Campinas, Box 6165, 13083-970, Campinas SP Brazil.

⁴Chemical Institute, Rio de Janeiro University, 21949-900, Rio de Janeiro RJ Brazil.

December 9, 2003

Abstract

We report the first synchrotron based spectroscopic studies of amino acids in gas phase. Measurements of total ion yield (TIY) and mass spectra of amino acids L-alanine and L-proline in gas phase that have been performed by a time of flight mass spectrometer (TOF) around the N1s and O1s edge using synchrotron radiation as excitation source. The experimental and theoretical absorption spectra show similarities at N1s and O1s edge for L-alanine and these results open the possibility to study other natural amino acids in as isolated form.

1 Introduction

Amino acids are the building blocks of proteins, that are the fundamental importance for the live systems, and all knowledge of their chemical and physical properties are based on measurements in solution or multi-layers that introduce unwanted effects due to the "carrier". On literature we can find few studies of the amino acids in soft x-ray region. The most complete study has done by Kaznacheyev et. al [1] were calculated and experimental measurements of near edge absorption spectra (NEXAFS) at carbon K edge was performed for all natural amino acids deposited on thin films, are compared. Experiments carried out on VUV region, especially at N1s and O1s edge, are technically difficulty for the reason that all kind of materials absorbs the photons with energies around this region. These difficulties are overtaken by measurements in the gas phase that allows studies of samples in their isolated form. The mass spectra after photo-dissociation induced by a He I lamp, that gives photons with 21.21 eV, of sublimated alpha amino acids after ionization of valence levels [2] shows that amino acids L-alanine, L-proline and L-valine can sublimate without any

degradation process. This previous study was the first natural step for the one presented here, were measurements of L-alanine and L-proline in gas phase in the VUV region were made. Photo-fragmentation of molecules by excitation of the core levels leads to the production of several different groups in fragmentation pattern. The knowledge of these groups can give some information about the fundamental steps in the process of amino acids formation. To summarize, the mass spectrum gives relevant information to the amino acids formation process in a reverse engineering. The question of the origin of the first homochiral amino acid still an open question of life science that are the scope of several interdisciplinary studies.

This article is organized in the following manner. First we present the description of the experimental set-up were the main instrument is the TOF mass spectrometer followed by results and discussion for TIY and mass spectra of the L-alanine with an attempting to cleavage's route. In similar way the results of L-proline will be shown.

2 Experimental Set-up

The natural amino acids L-alanine and L-proline, with minimum purity of 99%, were purchased from SIGMA. We have used the spherical grating monochromator (SGM) beam line [3] that collect photons from a bending magnet which give a photon flux of 10^{10} photons/s/100mA/0.1%bandwidth with resolution power better than 3000. The TOF mass spectrometer [4] used for the measurements was build up using the spacial focus conditions, called Wiley-McLaren conditions [5], with an additional set of electrostatic lenses that reduce the discrimination introduced by initial conditions. The TOF mass spectrometer, schematically shown on figure 1, uses the photoelectrons as start signal to the photoions time of flight. With simple equation we can determine the mass/charge ratio of produced fragments and get the mass spectra. Multi-channel plates (MCPe and MCPi) located at opposite sides of TOF mass spectrometer measure the electrons and ions signals. The MCPs pulses are pre-amplified and recorded by a Time-to-digital-Converter (TDC) card, model P7886s, manufactured by FAST-Comtec which allows a multihit capability of 1ns resolution. The TIY spectra, which are proportional to absorption spectra, are recorded by measuring all ions produced after an interaction between the molecules and linearly polarized light. We have chosen the energies around N 1s (409.9 eV) and O 1s (543.5 eV) ionization thresholds for TIY acquisition and for mass spectra we selected energies around these values.

These amino acids are crystals at room temperature, so a special oven was designed to sublime and insert them in gas phase on the experimental chamber. The background pressure in the chamber was 5×10^{-8} mbar without gas and during the experiments the pressure reached a value around 1×10^{-6} mbar. By previous experiments [2] using a He I lamp (with photons around 21 eV) with similar TOF mass spectrometer we guarantee that these amino acids sublime before degradation.

3 Results and Discussion

3.1 L-Alanine

3.1.1 TIY at N1s and O1s edge

TIY spectrum was measured in the range between 400 eV and 412 eV (Fig. 2). We can observe two sharp peaks located at 401 eV and 402.3 eV and one broad feature around 405.5 eV. These two sharp peaks agree with calculated D-alanine spectra by Plachkevych et al. [6], despite a small shift in the lower sharp peak. To higher photon energies, around the broad peak, no comparison can be done by uncertainties in the calculation procedure.

The first peak on the TIY spectra of figure 3, measured at the O1s edge, is attributed to the resonance “O_{1s}⁻¹Π^{*}”, at 531.78 eV. This resonance has its origin on double chemical bond between C and O atoms. The experimental and calculated spectra show same qualitative difference in intensities between the first two peaks. Around 539 eV the broad peak was attributed to a σ shape resonance from C-O single chemical bond.

The energy calibration of TIY spectra of L-alanine and L-proline at N1s were based on measurements of glycine performed during these experiments. The glycine’s results of TIY were dominated by unwanted N₂ contamination, which show strong resonance at calibrated energy of 401 eV attributed to N_{1s}⁻¹Π^{*} of N₂, this was the reason for us to discard these results here. The shift observed of 1.4 eV for TIY of glycine was applied to correct TIY spectra of L-alanine and L-proline. Our experience on SGM beam line suggest that it is a reasonable estimation since some gas phase measurements of nitrogen [7] performed at these beam line usually needs an energy calibration around 2eV ± 0.5eV. For the energy calibration of TIY at O1s edge we have used the fact that the monochromator doesn’t shift the energy, with an error bars equal to ± 0.5 eV, at same injection. So, we applied that correction factor of 1.4 eV.

3.1.2 Mass spectra

The mass spectra were measured at different energies around N1s and O1s edge. These energies are shown on right side of figure 4 with horizontal bars, except for the case of mass spectrum recorded at photon energy of 391.97 eV - these photon energies are located approximately 14 eV bellow the first resonance. The main mono charged fragments for L-alanine are shown on table 1. Looking at the mass spectra a small dependence of fragmentation pattern with photon energy can be observed. On the mass spectra four groups were identified. The first corresponds to H⁺ and H₂⁺. The second has the structure of CH_x⁺ (x=0 to 3), and also NH_x⁺ (x=0 to 3) can be formed at 15, 16 and 17 a.m.u.. For the peaks at 17 and 18 a.m.u. is not excluded the possibility of formation of the fragments OH⁺ and H₂O. The third group basically corresponds to the fragments C₂H_x⁺ (x=0 to 3), but the strongest peak is the fragment CHNH⁺ at 28 a.m.u.. Finally the last group at 44 and 45 a.m.u. was formed by the fragments CH₃CHNH₂⁺ and CO₂H⁺, coming from the bond breaking indicated

Mass (a.m.u.)	Ion (mono charged)
1	H
2	H ₂
12	C
13	CH
14	CH ₂ /N
15	CH ₃ /NH
16	O/NH ₂
17	NH ₃ /OH
18	H ₂ O
24	C ₂
25	C ₂ H
26	C ₂ H ₂
27	C ₂ H ₃ / HCN
28	CNH ₂ / CO
29	CHNH ₂ / COH
44	CH ₃ CHNH ₂
45	CO ₂ H

Table 1: main fragments observed on L-alanine

at step 1 on figure 5.

An attempting to cleavage's route of L-alanine are shown on figure 5. The mass spectrum on this figure was recorded at 408.87 eV and the cleavage's route has two main steps. On the beginning we have the neutral molecule (step 0) and the weakest carbon-carbon chemical bonding is broken, as shown on step 1, as a result we have the fragments at 44 and 45 a.m.u.. To create the second and third groups - around 15 and 27 a.m.u. - the weakest chemical bond, after bonding breaking on step 1, is the chemical bonding between the chiral carbon and the carbon connected to the methyl group, schematically shown on step 2. The resultant fragments from this step are the methyl group, CH₃, and CHNH₂ which can also generate the fragment HCN⁺ after the removal of some H atoms. These cleavage's route described above can be applied to mass spectra around O1s resonance.

3.2 L-proline

Similar measurements of mass and TIY spectra have been done to the amino acid L-proline. This amino acid was chosen because its structural image shows a cyclic ring near the chiral carbon, which gives a chemical environment completely different from other natural amino acids. This new chemical environment results in new features on the TIY spectra and one new group in the fragmentation pattern in comparison with the case of L-alanine.

3.2.1 TIY at N1s and O1s edge

The TIY of L-proline was measured with photon energies covering the range between 399 eV to 411 eV (Fig. 6). The possibility that resonance at lower energy side are coming from N_2 contamination is disregarded since the mass spectra measured with photon energies below and on the top of these resonance shows the same relative intensity of the peaks located at 28 a.m.u. - the fragment mass of N_2^+ - and 14 a.m.u. - the fragment mass of N_2^{++} and N^+ . If we had N_2 contamination the intensity of these peaks would rise up when mass spectrum was measured at the energy on the top of this resonance. Another counter-evidence of N_2 contamination is the absence of N^{++} fragment at 7 a.m.u., this fragment is observed when mass spectrum is measured with photon energies below the resonance $N1s \rightarrow \Pi^*$ [internal data]. The TIY spectrum of L-proline exhibit three resolved structures that are different from the TIY of L-alanine, mainly the second feature. The TIY spectrum measured at O1s edge shows two resolved structures and one broad band (Fig. 6). Following the same arguments used on TIY spectrum of L-alanine at O1s edge, the first feature can be attributed to “ $O1s \rightarrow \Pi^*$ ” resonance coming from the double chemical bond between C and O atoms and the broad band is attributed to the shape resonance from σ chemical bond between C-O. The lowest resonance also can be attributed to some shape resonance.

3.2.2 Mass spectra

Like L-alanine, measurements of mass spectra have been done with energies around N 1s and O 1s edges. These energies are indicated with horizontal bars on right side of figure 6. The both mass spectra measured at energies 392 eV and 526.97 eV are located below the first resonance on each respective edge. On the mass spectra five groups were identified. Like the L-alanine case, the first corresponds to H^+ and H_2^+ , the second has the structure of CH_x^+ ($x=0$ to 3) or NH_x^+ ($x=0$ to 3), and again to mass equal 17 a.m.u. and 18 a.m.u. is not excluded the possibility of the formation of the fragments OH^+ and H_2O . The third group basically corresponds to the fragments $C_2H_x^+$ ($x=0$ to 3), and the strongest peak corresponds to the fragment $CHNH^+$ at 28 a.m.u. (or perhaps CO^+). The last two groups show some differences on the fragmentation pattern in comparison to L-alanine: the group around 46 a.m.u. was formed by the fragments CO_2H^+ and the new group around 39 a.m.u. is formed by fragments

like C_2NH_x ($x=0$ to 2) coming from chemical bond breaking of the cyclic ring.

Figure 7 shows an attempt to the cleavage's route for L-proline, and the assignment of the groups is given in table 2.

4 Concluding remarks

By sublimation of natural amino acids under high vacuum we can introduce these samples on gas phase in the experimental chamber, allowing for measurements of TIY and mass spectra at the VUV region. We observed small changes in the fragmentation pattern as a function of the photon energy, and the most stable groups were identified. Concerning on the difference between the two molecules studied, the cyclic ring of L-proline gives rise to a new group on the fragmentation mass spectra. The identified groups can be used as fingerprints to identify a particular amino acid, and may be important to study their formation.

5 Acknowledgment

CAPES, CNPq, FAPESP and LNLS staff.

References

- [1] K. Kaznacheyev, A. Osanna, C. Jacobsen, O. Plachkevych, O. Vahtras, A. Agren, V. Caravata and A. P. Hitchcock, *J. Phys. Chem. A* 106, 3153 (2002).
- [2] A. Lago, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, A. Naves de Brito and G. G. B. de Souza, Submitted to *J. Chem. Phys.*
- [3] P. T. Fonseca, J. G. Pacheco, E. D. Samogin and A. R. B. de Castro, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 1256 (1992).
- [4] F. Burmeister, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, K. Wiesner, M. A. A. de Morais, A. Mocellin, O. Björneholm, S. Sorensen, P. T. Fonseca, J. G. Pacheco and A. Naves de Brito, Submitted to *Rev. Sci. Instrum.*
- [5] W. E. Wiley and I. W. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1150 (1955).
- [6] O. Plashkevych, V. Carravetta, O. Vahtras and H. Agren, *Chem. Phys.* 232, 49 (1998).
- [7] A. Mocellin, R. R. T. Marinho, L. H. Coutinho, F. Burmeister, K. Wiesner and A. Naves de Brito, *Chem. Phys.* 289, 163 (2003).

Mass (a.m.u.)	Ion (mono charged)
1	H
2	H ₂
12	C
13	CH
14	CH ₂ / N
15	CH ₃ / NH
16	O / NH ₂ /CH ₄
17	OH / NH ₃
18	H ₂ O
24	C ₂
25	C ₂ H
26	C ₂ H ₂
27	HCN / C ₂ H ₃
28	CO / CNH ₂
29	COH / CHNH ₂
30	CH ₂ O / NO
38	C ₂ N
39	C ₂ NH
40	C ₂ NH ₂
41	C ₂ NH ₃ / C ₃ H ₅
42	C ₂ NH ₄ / C ₂ H ₂ O
43	C ₂ H ₃
44	
45	CO ₂ H
46	CO ₂ H ₂

Table 2: main fragments observed on L-proline

Figures captions

Figure 1. Schematic drawing of the TOF mass spectrometer.

Figure 2. Calculated spectra for D-alanine and experimental spectra for L-alanine at the N 1s edge.

Figure 3. Calculated and experimental spectra of L-alanine in the O 1s edge.

Figure 4. L-alanine mass and absorption spectra for some photon energies.

Figure 5. L-alanine mass spectrum and cleavage route.

Figure 6. Mass and absorption spectra for L-proline.

Figure 7. Mass spectrum for L-proline and cleavage route.

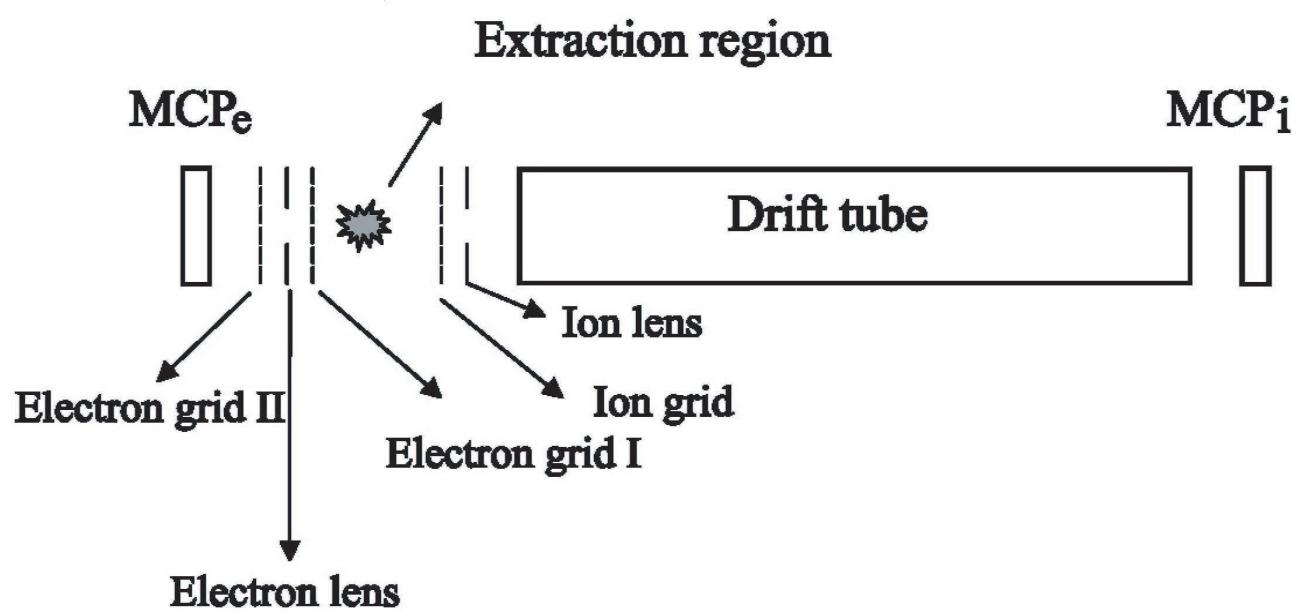


Figure 1

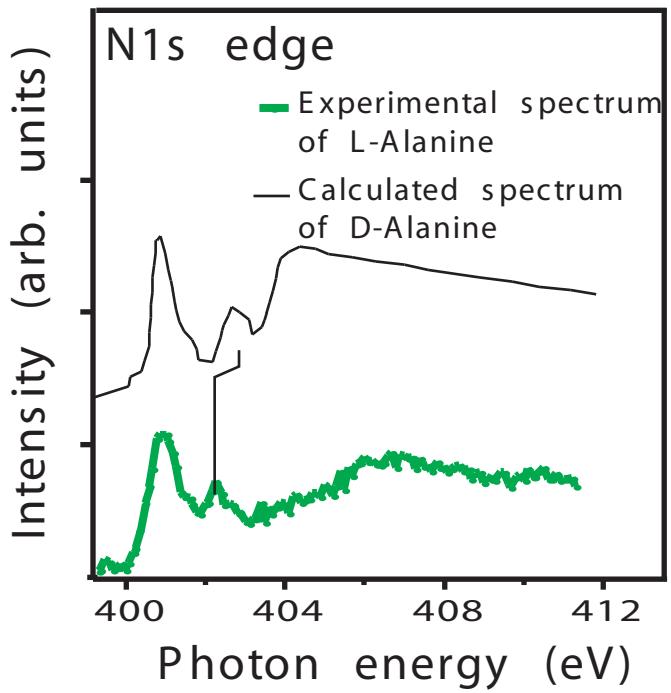


Figure 2

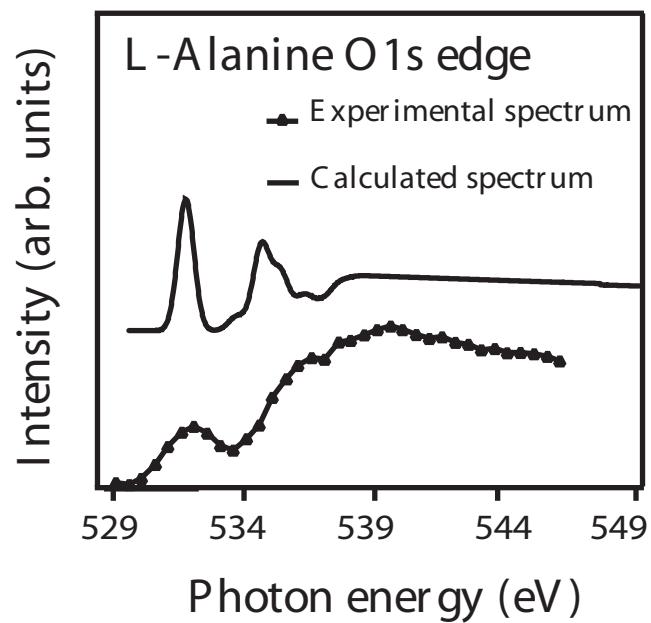


Figure 3

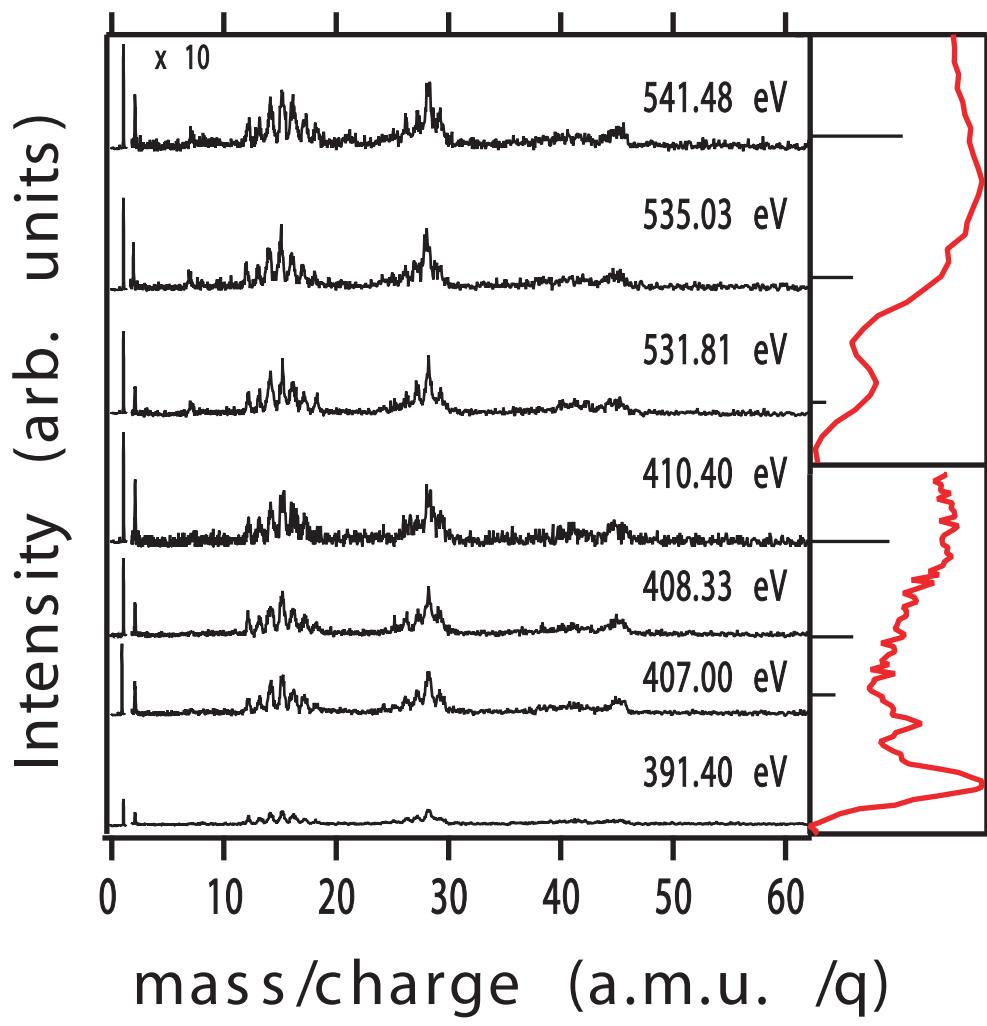


Figure 4

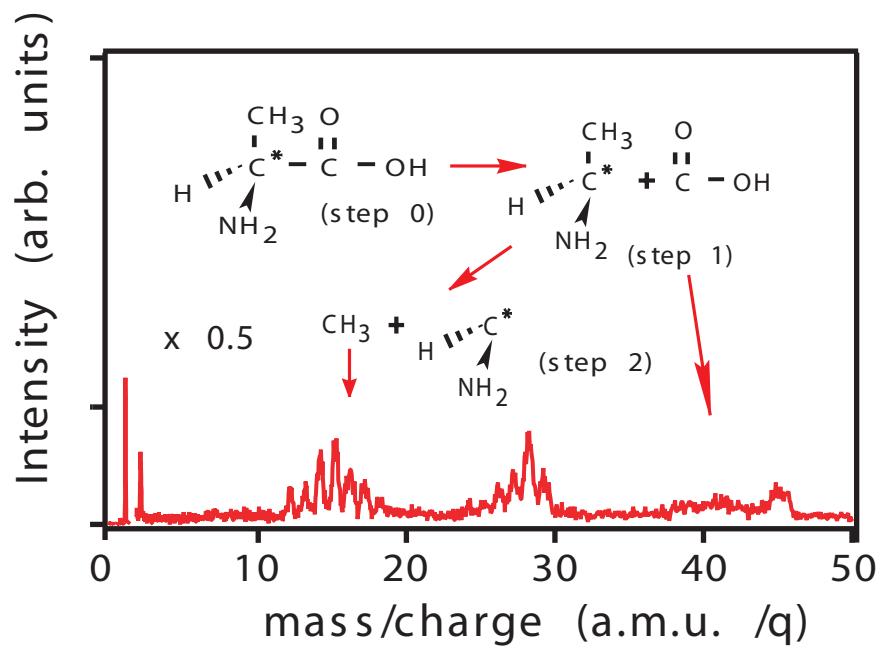


Figure 5

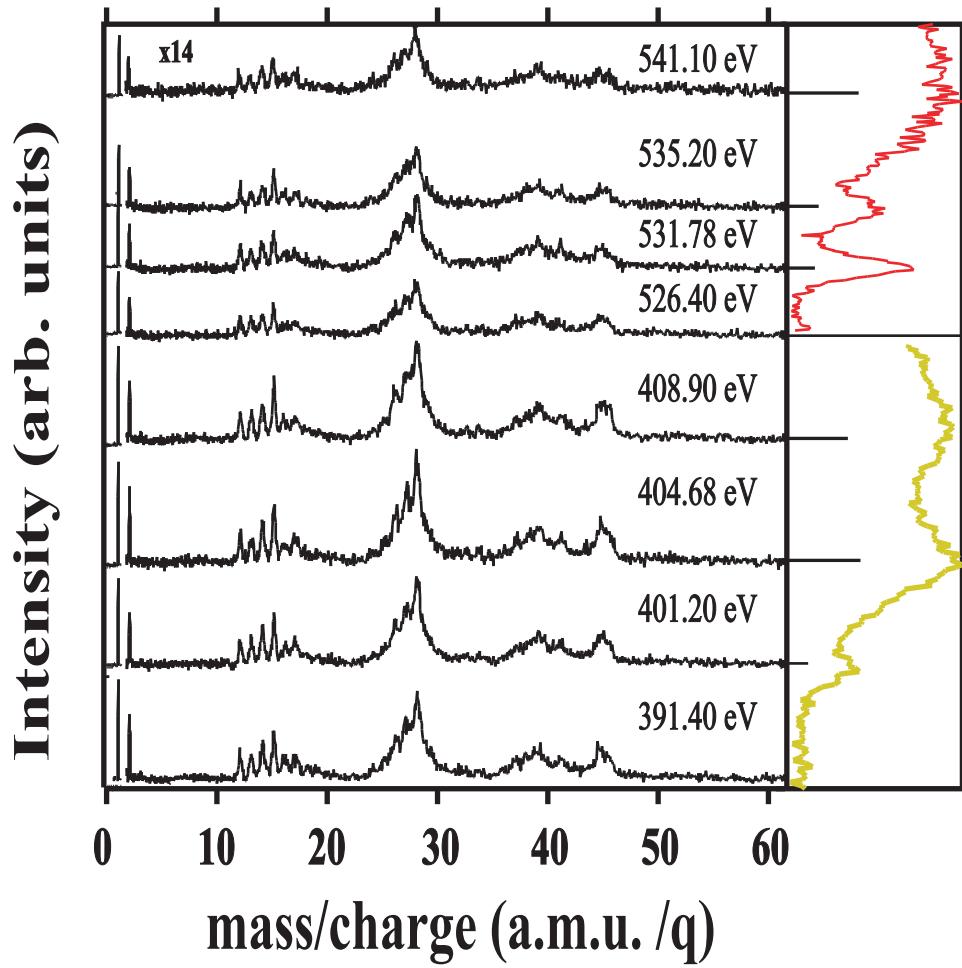


Figure 6

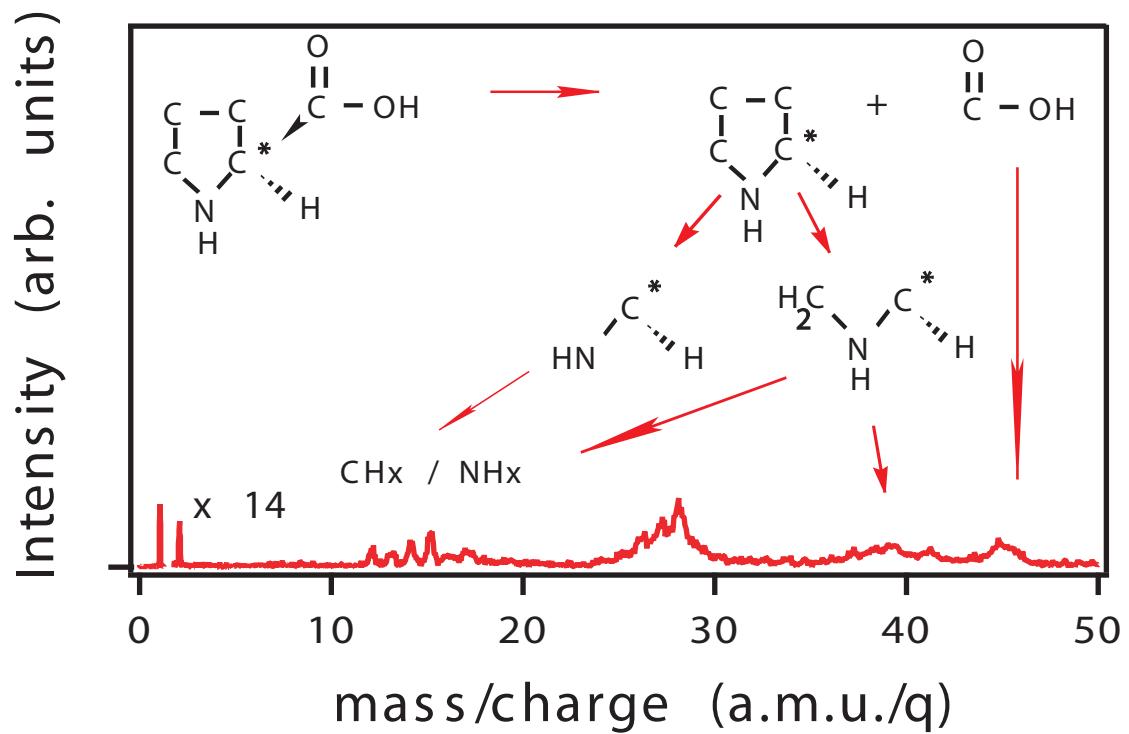


Figure 7