

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA
.....

Estudio sobre la estructura de átomos
con estados de carga intermedios y
altos mediante el análisis espectral

Tesis para optar al grado de Doctor presentada por:

María Susana Padilla

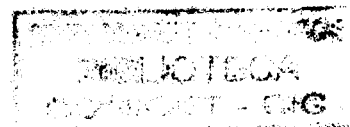
Director: Dr. Jorge G. Reyna Almandos

Co-Director: Dr. Rubén Buceta

Asesor Académico: Dr. Oscar Sampayo

Lugar de realización: Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp)

Julio 2008



A la memoria de mi padre.
A mis hijos, Belén y Franco.

Agradecimientos

La realización del presente trabajo no hubiera resultado posible sin el apoyo y participación activa de las siguientes personas a quien deseo expresar mi agradecimiento.

En primer lugar quisiera agradecer a mi director de tesis Dr. Jorge Reyna Almadós por su continua dedicación y esfuerzo los que permitieron salvar los inconvenientes de la distancia y generar el espacio apropiado para la discusión académica.

Al grupo de Espectroscopia Atómica del Centro de Investigaciones Ópticas, en la persona del Dr. Mario Gallardo por permitirme y facilitarme el acceso a dicha Institución. A la Dra. Mónica Raineri cuyo invaluable aporte en los procesos de cálculos teóricos me permitió el cabal entendimiento de los mismos y al Dr. Fausto Bredice por sus oportunos comentarios en disquisiciones conceptuales.

A la Universidad Nacional de Mar del Plata en las personas del Dr. Rubén Buceta por su co dirección y asesoramiento y al Dr. Horacio Bruzzone por haberme facilitado el espacio para trabajos experimentales.

Finalmente deseo agradecer a mis compañeros de trabajo, el Lic. Maximiliano Giuliani, el Lic. Mario Migueles cuyos conocimientos en programación permitieron la producción de un nuevo software para uso espectroscópico y especialmente a la Lic. Cecilia Lagorio cuya dedicación y aportes a la tarea investigativa fueron significativas para este trabajo.

Índice

Capítulo 1: Introducción

1.1 Reseña histórica, antecedentes y alcances	7
---	---

Capítulo 2: Teoría

2.1 Introducción	12
2.2 Teoría de la estructura atómica	12
2.3 Aproximación de campo central	13
2.4 Interacciones entre configuraciones	20
2.5 Transiciones permitidas en acoplamientos LS	21
2.6 Transiciones Radiativas. Probabilidades de transición	22
2.7 Cálculos Ab Initio de la estructura atómica: Método computacional	27

Capítulo 3: Dispositivo experimentalmente

3.1 Aspectos generales	32
3.2 Tubo de descarga.	32
3.3 Fuente de Alimentación	33
3.4 Sistema de vacío	34
3.5 Sistema Dispensor	34
3.5.1 Espectrógrafo con montaje Ebert	34
3.5.2 Monocromador Jarrell Ash con montaje Czerny-Tuner	35
3.5.3 Espectrógrafo de vacío	36
3.6 Arreglos experimentales	37
3.6.1 Arreglo experimental I. Laser de Xenón neutro y multiónico	37
3.6.2 Arreglo experimental II. Estudio del Ne IV	38

Capítulo 4: Análisis Espectral del Xe V

4.1 Cálculos Teóricos	40
4.2 Regularidades.....	48
4.2.1 Regularidades - Secuencias isoelectrónicas	48
4.2.2 Secuencia isoelectrónica de niveles en la configuración 7s	50
4.2.3 Regularidades en las diferencias de tripletes	52
4.2.4 Regularidades de tripletes pesados	53
4.2.5 Estudio de regularidades en la configuración 6d	54
4.2.6 Inversión de triplete	57
4.3 Método Gráfico	59
4.3.1 Proceso de clasificación de líneas espectrales	60
4.3.2 Explorador de niveles	61
4.3.3 Explorador de Tripletes	62
4.3.4 Aplicaciones del Graficador	63

Capítulo 5: Resultados y discusiones

5.1 Análisis espectral del Xe IV	65
5.2 Análisis espectral del Xe VIII	70
5.3 Análisis espectral del Ne IV	76
5.4 Análisis espectral de transiciones láser	83
5.5 Análisis espectral Xe IX	88

Capítulo 6: Conclusiones

Apendice

Capítulo 1

Introducción

Antes de comenzar el desarrollo del presente trabajo se hará una breve descripción de los alcances de cada capítulo con el objetivo de dar cierta claridad a la lectura de los mismos.

En el capítulo 1 presentamos una reseña histórica y bibliográfica que nos permite ubicarnos en el contexto de esta investigación y se dejan planteados los lineamientos de trabajo desarrollados.

Posteriormente en el capítulo 2 se transcriben los aspectos teóricos correspondientes a la estructura atómica necesarios para la interpretación y análisis de los resultados presentados.

El capítulo 3 describen los dispositivos experimentales utilizados y los arreglos necesarios para la obtención y registro de los espectros en las regiones del ultravioleta (UV), visible (VIS) e Infrarrojo (IR) estudiadas.

El análisis espectral del xenón cuatro veces ionizado, $Xe V$, desarrollado en el capítulo 4, comprende cálculos teóricos, semiempíricos y confirmación experimental. Dichos aspectos se desarrollan en forma detallada para este ion y constituyen una referencia para la interpretación de los resultados, presentados en el capítulo 5, del análisis espectral aplicado a otros iones como el $Xe IV$, $Xe VIII$, $Xe IX$ y $Ne IV$, así como en el estudio del láser de xenón.

Finalmente en el capítulo 6 se resumen los aspectos más relevantes de este trabajo y se dejan planteadas las distintas líneas investigativas con proyección en el tema.

1.1 Reseña histórica, antecedentes y alcances

Si bien la explicación teórica del espectro atómico se realizó casi un siglo después, a principios de 1800 Fraunhofer descubrió las líneas espectrales en plasmas y en la luz solar. Unos 50 años después Bunsen y Kirchhoff encontraron que las líneas espectrales eran características de cada sustancia química estableciendo así las bases del análisis espectroquímico. Utilizando estos conocimientos, Bunsen y Kirchhoff lograron identificar un gran número de las líneas solares y estelares de Fraunhofer, siendo ellos los primeros en brindarnos conocimiento sobre la composición química de los cuerpos estelares.

El primer paso de la llamada física moderna fue dado por Planck a principios de 1900, al introducir la cuantización de energía y así obtener una ecuación para la radiación de cuerpo negro. En 1913, N. Bohr da otro importante paso al lograr explicar teóricamente el espectro del Hidrogeno, basándose en el modelo de Rutherford para el átomo. Utilizando estos conceptos y asumiendo la cuantización de la radiación y del momento angular, crea una teoría unificada del espectro atómico y la estructura atómica.

A lo largo de la historia, la espectroscopia óptica continuó íntimamente relacionada con el desarrollo de la teoría atómica y molecular y también se utilizó como herramienta en diversas ramas de la ciencia. En los comienzos de la mecánica cuántica, los conocimientos sobre la estructura molecular y atómica se utilizaron como test de los nuevos métodos teóricos.

En la actualidad, los métodos computacionales permiten calcular con mucho detalle la estructura de los niveles de energía, probabilidades de transición, tiempos de vida media de los niveles, etc. La precisión de estos cálculos es tan grande que para sistemas de pocos electrones se necesitaron nuevas medidas espectroscópicas para validar las diferentes aproximaciones teóricas y en el caso de sistemas más complejos, estos cálculos son una guía esencial para interpretar datos experimentales. Los programas antes mencionados pueden resolver sistemas de una configuración como así también sistemas multiconfiguracionales, también permiten

realizar correlaciones entre los datos experimentales y los cálculos ab initio realizados por ellos, lo que le brinda al investigador la posibilidad de reconstruir las propiedades e interacciones de un sistema. No todas las propiedades de la estructura atómica tales como regularidades, linealidades, discontinuidades, pueden ser predichas por los cálculos ab initio teniendo que recurrir a la sistematización semiempírica.

El estudio de regularidades en el espectro atómico, fue realizado en sus comienzos por Liveing y Dewar (1879), quienes realizaron observaciones cualitativas en el espectro alcalino. Años más tarde Hartley encontró que las diferencias entre las longitudes de onda eran constantes. Y Balmer descubrió la relación teórica que conecta las longitudes de onda de las líneas visibles del átomo de Hidrogeno. Pero el paso decisivo lo dio Rydberg, al describir sistemáticamente el espectro atómico. A partir de allí se han realizado numerosos trabajos en los cuales se estudian teórica y semiempíricamente las regularidades atómicas. Uno de los más importantes fue el realizado por Edlen [1], en donde se presentan un gran número de regularidades atómicas conocidas hasta el momento.

Si bien los métodos de trabajo desarrollados en esta tesis se podrían aplicar a otros átomos o iones, en la presente tesis solamente trataremos con gases nobles. Es importante mencionar que aun cuando las aplicaciones de la espectroscopia son innumerables, a medida que pasa el tiempo se descubren nuevas. Observaciones relativamente recientes de especies atómicas altamente ionizadas empleando diversas fuentes de excitación tales como fuentes de alta frecuencia, sparks, cátodo hueco, beam-foil, Tokamaks y plasmas generados por láser, han posibilitado también una enorme actividad de investigación tanto en el campo teórico como experimental.

El análisis espectroquímico, se utiliza rutinariamente en química, medicina, biología, geología y otros campos de investigación y en innumerables procesos industriales. Métodos espectroscópicos han sido altamente aplicados al estudio detallado de la composición de la atmósfera terrestre, como así también para

monitorear local y globalmente los cambios producidos por la polución y otras actividades humanas.

El presente trabajo de investigación tiene por objeto el estudio y determinación (incluyendo cálculos teóricos, semiempíricos y datos experimentales) de nuevos parámetros atómicos como por ejemplo: niveles de energía, probabilidades de transición, pureza en la composición de los niveles de energía, tiempos de vida media de niveles, etc. del Xe IV, Xe V, Xe VI, Xe VII, Xe IX y del neón tres veces ionizado, Ne IV. El estudio contempla también el análisis de la emisión de diversas líneas láser de xenón.

Existe un gran interés en los datos espectroscópicos del xenón debido a sus aplicaciones en la física de colisiones, plasmas de altas temperaturas y física del láser. En este último punto, la comprensión de los mecanismos de población que afectan la emisión láser para este elemento, requiere el conocimiento del análisis espectral correspondiente a los diferentes iones involucrados [2].

El Xenón cuatro veces ionizado (Xe V) pertenece a la secuencia isoelectrónica del SnI, es decir, Sb II, TeIII, I IV, Cs VI y Ba VII [3 - 7]. Estudios sobre el Xe V fueron realizados por Pinnington *et al.* [8], utilizando técnicas de beam-foil y estableciendo así el 68% de los niveles de las tres configuraciones impares de menor energía promedio, en el mismo trabajo midió tiempos de vida medios de 24 niveles. Siguiendo con el estudio de este ion, Tauheed *et al.* [9] analizaron algunas configuraciones utilizando una fuente luminosa tipo chispa (gas-triggered spark). Duchowicz *et al.* [10] asignaron varias líneas del xenón en la región del UV-Visible. Durante el mismo año Gallardo *et al.* [11] obtuvieron 9 nuevos niveles de energía correspondientes a la configuración $5s^25p6p$.

Dos años más tarde, utilizando espectroscopia de colisión (collision-based spectroscopy), Larson *et al.* [12], estudiaron las transiciones emitidas desde la configuración $5s^25p4f$, en particular, $5s^25p5d-5s^25p4f$ y $5s5p^3-5s^25p4f$. En este trabajo se establecieron 10 nuevos niveles de la configuración $5s^25p4f$, como así también el nivel 3F_4 de la configuración $5s^25p5d$ y la clasificación de muchas líneas láser conocidas del

Xe V. Uno de los análisis más extensos realizados sobre el espectro del Xe , se presenta en el trabajo de Gallardo *et al.* [2], quienes clasificaron 233 líneas como transiciones entre $5s5p^3$, $5s^25p5d$, $5s^25p6s$ y $5s^25p^2$, $5s^25p6p$ y $5s^25p4f$. Recientemente, Biemont *et al.* [13], realizaron un aporte importante al cálculo de las probabilidades de transición del Xe V utilizando una aproximación pseudorelativista Hartree-Fock la cual tiene en cuenta los efectos de polarización del carozo.

Las líneas láser son encontradas a lo largo de todo el espectro (UV-VIS-IR), siendo uno de los métodos más usados para la generación y el estudio de los mismos la utilización de descargas capilares. En particular, plasmas de xenón a baja presión excitados con un pulso eléctrico de alta corriente y tensión, producen transiciones en el UV cercano y en el visible [14]. Debido a que los distintos láser tienen diferentes tipos de aplicaciones es importante conocer cuales son los niveles y las especies iónicas involucradas en la emisión láser. Por ejemplo, en Churilov *et al.* [15], se muestra que la transición $4d^94f\ ^1P_1 - 4d^95d\ ^1S_0$ puede ser interesante para la emisión láser en los iones mas allá del Cs X. Siguiendo con el estudio de los efectos de los iones afines al Pd en las transiciones láser, Churilov *et al.* [16], observan que la energía de la configuración $4d^94f$ colapsa a lo largo de la secuencia isoelectrónica e interactúa con la configuración $4d^95p$ en los iones de lantánidos altamente cargados.

Como se verá en el capítulo 5 el orbital $4f$ es fuertemente responsable de la emisión láser en iones de Xe. Hasta el presente trabajo, se habían reportado emisiones láser del Xe I al Xe VIII con excepción del Xe VI y publicaciones previas hacían referencia a la importancia del orbital $4f$ en la emisión láser. En el presente trabajo se predice y reporta emisión láser en el Xe VI en una transición que incluye el orbital $4f$.

En el marco del presente trabajo de tesis se realizó asimismo el análisis espectral del neón tres veces ionizado, Ne IV, donde a partir del estudio experimental se pudieron determinar 7 nuevos niveles de energía y ajustar el valor de otros 32 ya reportados. Fueron clasificadas 93 nuevas líneas espectrales y se mejoró la precisión en la medición de la longitud de onda de otras 99 previamente observadas.

Referencias:

- [1] Edlen, B., Atomic Spectra, Handbuch der Physics. Vol XXVII, 80-220, Springer-Verlag, Berlin, (1964)
- [2] Gallardo, M., Raineri, M., Reyna Almandos, J.G., Sobral, H., and Callegari, F., JQSRT **61**, 319, (1999)
- [3] Arcimowicz, B., Joshi, Y.N., and Kaufman, V., Can. J. Phys. **67**, 572, (1989)
- [4] Joshi, Y.N., Tauheed, A., and Davison, I.G., Can. J. Phys. **70**, 740, (1992)
- [5] Tauheed, A., Joshi, Y.N. and Kaufman, V., J. Phys B **24**, 3701, (1991)
- [6] Tauheed, A., Joshi, Y.N. and Kaufman, V., Phys Scr. **44**, 579, (1991)
- [7] Tauheed, A., Joshi, Y.N., Phys Scr. **46**, 403, (1992)
- [8] Pinnington, E.H., Gusselin, R.N., Ji, Q., Kernahan, J.A., Guo, B., Tauheed, A. Phys. Scr. **46**, 40, (1992)
- [9] Tauheed. A., Joshi, Y.N., Kaufman V., Sugar, J., and Pinnington, E. H., J. Opt. Soc. Am. B **10**, 561, (1993)
- [10] Duchowicz, R., Schinca, D., and Gallardo M., IEEE J. Quantum Electron **30**, 155, (1994)
- [11] Gallardo, M., Raineri, M., and Reyna Almandos, J.G., Z, Phys D. **30**, 261, (1994)
- [12] Larson M. O. et. al, Phys Scr. **53**, 317, (1996)
- [13] Biemont, E., Quinet, P., and Zeippen, C.J., Phys Scr. **71**, 163, (2005)
- [14] Sobral, H., Raineri, M., Schinca D., Gallardo M., Duchowicz R., IEEE J. Quantum Electron **35**, 1308, (1999)
- [15] Churilov S.S., Ryabtsev A.N., Tchang-Brillet W.U.L and Wyart, J. F., Phys. Scr. **66**, 293, (2002)
- [16] Churilov S.S., Ryabtsev A.N., Wyart, J. F., Tchang-Brillet W.U.L, Joshi., Y.N. Phys. Scr. **71**, 589, (2005)

Capítulo 2

Teoría

2.1 Introducción

En el presente capítulo se describe en forma general los principales conceptos de la estructura atómica, transiciones radiativas, regularidades iónicas y programas de cálculos atómicos. Un estudio más detallado puede hallarse en las referencias [1 - 4]. Los conceptos teóricos aquí vertidos serán aplicados a lo largo del presente trabajo tanto en cálculos ab initio, como así también para valores fiteados a partir de datos experimentales y/o semiempíricos correspondiente a iones del xenón y neón.

2.2 Teoría de la estructura atómica

Uno de los objetivos en el estudio de la estructura atómica de un átomo de n -electrones es determinar la energía y la función de onda de los estados estacionarios. Para ello se debe resolver la ecuación de Schrödinger

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

en donde, H es el operador Hamiltoniano, Ψ^k es la función de onda y E^k la energía de átomo en un estado estacionario K .

El primer paso para resolver este problema consiste en determinar cuál es el operador Hamiltoniano de nuestro sistema. El operador que se propone usualmente es de la forma,

$$H = H_k + H_{e-n} + H_{e-e} + H_{s-o} \quad (2.2)$$

En la ecuación (2.2) las contribuciones al operador energía (Hamiltoniano), son H_k la energía cinética de los electrones, H_{e-n} la energía de interacción electrón - núcleo, H_{e-e} energía electrostática (de Coulomb) de los electrones entre si y H_{s-o} es la energía de interacción magnética entre el spin de un electrón y su propio movimiento orbital. Existen otras interacciones tales como las de spin-spin u órbita-

órbita, que no son tomadas en cuenta debido a que sus contribuciones son de menor orden. En forma explícita la ecuación (2.2) en unidades atómicas será:

$$H = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{ZZ}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i)(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) \quad (2.3)$$

donde $r_i = |\mathbf{r}_i|$ es la distancia del electrón i al núcleo y $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ es la distancia entre el electrón i y el electrón j . Z es la carga nuclear del átomo y la sumatoria ($i>j$) es sobre todos los pares de electrones.

Aun conociendo el operador H , para encontrar las soluciones de la ecuación (2.1), debemos resolver un sistema de $4n$ variables (tres coordenadas espaciales y una de spin). Evidentemente este problema no puede resolverse exactamente y por lo tanto debemos recurrir a algún tipo de aproximación. Existen distintos tipos de aproximaciones que se pueden aplicar para resolver este tipo de problemas. Los programas computacionales que se utilizan en el presente trabajo para hallar la estructura de los niveles energéticos de los iones, se basan en la aproximación de campo medio para obtener las soluciones de las ecuaciones radiales.

2.3 Aproximación de campo central

La aproximación de campo central consiste en pensar que cada electrón de un átomo de n -electrones se mueve, independientemente de los demás, en un campo promedio generado por el núcleo y los $n-1$ electrones restantes. Al decir, que cada electrón se mueve independiente de los demás, hemos logrado reducir el problema original a n problemas independientes de átomos de un solo electrón.

Si bien el problema se simplificó, todavía puede ser muy complicado de resolver para un potencial arbitrario. Por lo tanto se asume que el potencial es esféricamente simétrico. Bajo esta hipótesis podemos describir a las funciones de onda de los electrones simples como el producto de una función de onda radial P_{nl} , un armónico esférico Y_{lm} (que contiene la parte angular) y una función de spin. De modo que la función de onda de un electrón se puede escribir de la siguiente forma:

$$\varphi_i = \frac{1}{r} P_{n_i l_i} Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \sigma_{m_{s_i}}(s_{i_z}) \quad (2.4)$$

donde r_i denota la posición (r, θ, ϕ) con respecto al núcleo y también a la orientación del spin s .

Utilizando como base esta aproximación, la solución de la ecuación de Schrodinger para el Hamiltoniano propuesto debe tener en cuenta ciertas propiedades atómicas tales como que la función de onda Ψ debe ser antisimétrica al intercambiar dos electrones cualesquiera y al mismo tiempo debe respetar el principio de exclusión de Pauli. Es por ello que la función de onda se puede escribir en la forma del determinante de Slater [1] donde las componentes son los orbitales spin del electrón:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

y del cual surgen naturalmente las condiciones requeridas anteriormente.

Analicemos ahora cada uno de los factores en los cuales hemos descompuesto la función de onda. Debemos tener presente que el potencial en el cual se mueve cada uno de los electrones no es una función simple, no pudiendo entonces hallar en forma analítica la solución a la ecuación diferencial [1], debiendo entonces encontrarla en forma numérica.

Para resolver la parte radial utilizamos el método numérico de Hartree Fock (HF), o alguna de sus variantes como por ejemplo el Hartree Fock Relativista.

El método HF consiste en proponer una función radial $P_{n,l}(r)$ y a partir de ahí estimar el potencial; luego utilizando este potencial se recalculan las funciones radiales. Este tipo de proceso se lo llama de autoconsistencia (SCF), pues el mismo es un proceso iterativo que finaliza cuando las $P_{n,l}(r)$ satisfacen un cierto criterio de convergencia.

En el modelo de campo central los autovalores de energía dependen únicamente de l y n . Estos autovalores son descriptos por un conjunto de números

cuánticos $n_1l_1, n_2l_2, \dots, n_Nl_N$. Este conjunto de números cuánticos es lo que define una **configuración electrónica**.

Para resolver la parte angular se aplican métodos del Algebra de Racah [1], la que nos permite encontrar expresiones algebraicas para los elementos de matriz que contienen las interacciones Coulombianas, y las interacciones spin - órbita. La matriz Hamiltoniana puede ser escrita entonces en términos de los coeficientes angulares f_k , g_k , (que se calculan con el Algebra de Racah) multiplicados por sus correspondientes integrales radiales F^k y G^k , conocidas como las integrales de Slater [2]. Por último aparece también una contribución a la energía a través del elemento de matriz de spin-órbita.

$$E = E_{av} + \sum_k (f_k F^k + g_k G^k) + \xi(r)(l \cdot s) \quad (2.6)$$

Se calculan con métodos aproximados de HF.

Se resuelve con el algebra de Racah.
Son coeficientes exactos.

Cuando consideramos solamente la parte electroestática (energía cinética de los electrones + Interacción núcleo-electrón + la parte central de H_{e-e}) del operador Hamiltoniano, se obtienen los autovalores que representan la energía promedio de la configuración. El resto de las contribuciones (parte no central de H_{e-e} y H_{s-o} pueden ser tratadas como perturbaciones del operador. Cada una de estas perturbaciones produce un desdoblamiento de la energía. La perturbación introducida por la interacción electrón-electrón posee dos desdoblamientos, uno que corresponde a la integral directa F^k , y otra a la integral de intercambio G^k , generando así los términos de la configuración. Por último la perturbación spin-orbita produce el desdoblamiento de los términos en niveles de energía.

En el esquema de los niveles de energía, si el término de interacción electrostática es más importante que la interacción spin-orbita, entonces el acoplamiento se denomina LS, generando un esquema de niveles como el mostrado en la figura 2.1. Si el orden de importancia de las interacciones se encuentra invertido al descrito anteriormente, el acoplamiento se denomina jj. Además de estos existen otros tipos de acoplamientos intermedios, que no se mencionan en este trabajo. Cabe destacar que todos los cálculos aquí presentados se realizaron utilizando el acoplamiento LS.

Se puede escribir cada nivel en la forma $^{2S+1}L_J$, en donde las letras mayúsculas S,P,D,F ... denotan $L=0,1,2,3,\dots$, etc. El supraíndice $2S+1$ representa la multiplicidad del nivel. Los niveles con multiplicidad 1,2,3,..., etc se denominan singlete, doblete, triplete, respectivamente, el subíndice representa el valor de J. Para ilustrar este concepto se muestra en la figura 2.1 la estructura de energía de una configuración pd bajo acoplamiento LS.

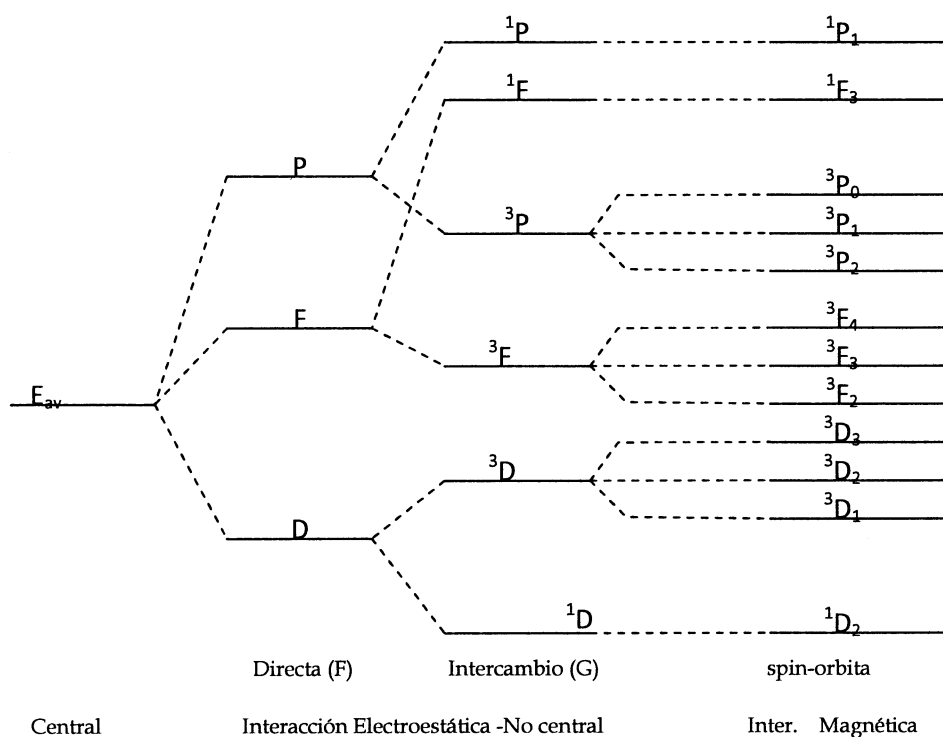


Figura 2.1: Estructura de energía de una configuración pd bajo acoplamiento LS

Dentro de una configuración definimos la paridad de la misma como la sumatoria de valores de momento angular orbital de los electrones ópticamente

activos (electrones de capa no cerrada), así la configuración sp es impar ya que la suma de los l es igual 1, mientras que sp^2 es par ya que dicha suma es igual 2.

Para ejemplificar los conceptos hasta acá vertidos consideremos la configuración $4s^24p^4$. La configuración p^4 es equivalente a la configuración p^2 ya que se trata de configuraciones conjugadas [4]. En la configuración p^2 tenemos dos electrones en la capa p por lo tanto $l_1 = 1$ y $l_2 = 1$, los valores de spin son $s_1 = \frac{1}{2}$ y $s_2 = \frac{1}{2}$ respectivamente. Si consideramos un acoplamiento LS tenemos:

$$L = l_1 + l_2, \dots, |l_1 - l_2| = 2, 1, 0$$

$$S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| = 1, 0$$

Por el principio de exclusión de Pauli los términos resultantes son:

$${}^3P, {}^1D, {}^3P$$

La energía de cada término según la ecuación (2.6) sin incluir la interacción spin - órbita está dada por las siguientes expresiones [4].

$$\begin{aligned} E_c({}^1S) &= 6F_0 \\ E_c({}^1D) &= 6F_0 - 9F_2 \\ E_c({}^3P) &= 6F_0 - 15F_2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

ya que para las $F^k(i,j)$, con $k = 0, 2, 4, \dots, \text{mín}(2l_i, 2l_j)$ y por tratarse de electrones equivalentes las G^k desaparecen [4].

Consideremos ahora la interacción spin-órbita cuya matriz tiene la forma [2],

	1S_0	3P_0	3P_1	3P_2	1D_2
1S_0		$\sqrt{2} \xi$			
3P_0	$\sqrt{2} \xi$	ξ			
3P_1			$\frac{1}{2} \xi$		
3P_2				$-\frac{1}{2} \xi$	$-1/\sqrt{2} \xi$
1D_2				$-1/\sqrt{2} \xi$	

Las ecuaciones seculares para cada J que surgen de considerar la interacción spin-órbita en los términos dado por las expresiones (2.7) serán:

$$J = 0 \quad \begin{vmatrix} 6F_0 - \varepsilon & \sqrt{2}\xi \\ \sqrt{2}\xi & 6F_0 - 15F_2 - \xi - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2.8)$$

$$J = 1 \quad 6F_0 - 9F_2 - 1/2\xi - \varepsilon = 0 \quad (2.9)$$

$$J = 2 \quad \begin{vmatrix} 6F_0 - 15F_2 + \frac{1}{2}\xi - \varepsilon & -\frac{1}{\sqrt{2}}\xi \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\xi & 6F_0 - 15F_2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2.10)$$

A modo de ejemplo resolvemos para J=0

$$(6F_0 - \varepsilon)(6F_0 - 15F_2 - \xi - \varepsilon) - 2\xi^2 = 0$$

$$(6F_0 - \varepsilon)^2 - (15F_2 + \xi)(6F_0 - \varepsilon) - 2\xi^2 = 0$$

Haciendo la sustitución $z = (6F_0 - \varepsilon)$ y resolviendo la ecuación cuadrática las soluciones son de la forma:

$$\varepsilon_{J=0} = 6F_0 - \frac{15}{2}F_2 - \frac{1}{2}\xi \pm \sqrt{\left(\left(\frac{15}{2}F_2\right)^2 - \frac{15}{2}F_2\xi + \left(\frac{3}{2}\xi\right)^2\right)} \quad (2.11)$$

Si suponemos que ξ es mucho menor que F_2 , completando cuadrados dentro de la raíz y recordando que el singlete está por encima del triplete obtenemos las expresiones para los niveles de energía con $j=0$, esto es:

$$E(1S_0) = 6F_0 \quad (2.12)$$

$$E(3P_0) = 6F_0 - 15F_2 + \xi \quad (2.13)$$

Con el mismo procedimiento podemos encontrar las ecuaciones para toda la configuración p^4 ,

$$E(^1D_2) = 6F_0 - 9F_2 \quad (2.14)$$

$$E(^3P_2) = 6F_0 - 15F_2 - 1/2 \xi \quad (2.15)$$

$$E(^3P_1) = 6F_0 - 15F_2 + 1/2 \xi \quad (2.16)$$

Las ecuaciones (2.12) a (2.16) se pueden escribir en términos de la energía promedio de la configuración E_{av} ya que, $E_{av} = \frac{\sum E_i(2J+1)}{\sum(2J+1)}$ [4].

$$\begin{aligned} E_{av} &= \frac{1}{15} [5(6F_0 - 15F_2) + 3(6F_0 - 15F_2) + 6F_0 - 15F_2 + 6F_0 + 5(6F_0 - 9F_2)] \\ &= \frac{1}{15} [90F_0 - 180F_2] = 6F_0 - 12F_2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

por lo tanto

$$E(^1S_0) = E_{av} + 12F_2 \quad (2.18)$$

$$E(^1D_2) = E_{av} + 3F_2 \quad (2.19)$$

$$E(^3P_2) = E_{av} - 3F_2 - 1/2 \xi \quad (2.20)$$

$$E(^3P_1) = E_{av} - 3F_2 + 1/2 \xi \quad (2.21)$$

$$E(^3P_0) = E_{av} - 3F_2 + \xi \quad (2.22)$$

Observamos que si sobre una configuración se conocen los valores experimentales, por ejemplo los tripletes, se pueden calcular los parámetros E_{av} , F_2 y ξ y oportunamente los niveles de energía de los singletes. En otros casos donde los niveles son desconocidos pero podemos estimar el valor de los parámetros a través de alguna secuencia ya sea isoelectrónica, isonuclear, etc. las ecuaciones (2.18) a (2.22) nos permiten calcular el valor de los niveles de energía de la configuración.

Para una configuración multielectrónica, asumiendo un acoplamiento LS, la teoría [3] provee la siguiente expresión general para la energía spin-órbita de un nivel J que pertenece a un término SL.

$$E_{s-o} = \zeta(SL) \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2} \quad (2.23)$$

donde $\zeta(SL)$, es el **factor de separación** (splitting factor) del término SL. Este valor depende de S, L y del valor de las integrales spin-orbita ζ_{nl} de cada electrón contenido en la configuración.

De la ecuación (2.23) se puede derivar que el intervalo entre dos niveles que poseen los números cuánticos J y J-1 puede ser escrito:

$$L_J - L_{J-1} = J\zeta(SL) \quad (2.24)$$

Los intervalos son entonces proporcionales al valor más alto de los dos valores posibles de J. Esto es conocido como la regla del *intervalo de Lande*.

Ciertas regularidades se pueden observar en configuraciones de la forma p^k , por ejemplo cuando hacemos el cociente entre términos,

$$p^3: \frac{({}^2P) - ({}^2D)}{({}^2D) - ({}^4S)} = \frac{2}{3}$$

$$p^4: \frac{({}^1S) - ({}^1D)}{({}^1S) - ({}^3P)} = \frac{3}{2}$$

Sin embargo existe una importante discrepancia entre estos valores teóricos y los correspondientes valores experimentales. En el caso de la configuración $2s^22p^3$ dentro de la secuencia isoelectrónica del N I, el valor de dicho cociente es del orden de 0,5 o en el caso de la configuración $2s^22p^2$ dentro de la secuencia isoelectrónica del O I el cociente está entre 1,14 y 1,17 ref. [2]. Esta diferencia entre valores teóricos y experimentales, ya estudiada en varios casos, es el resultado de la interacción de configuraciones de la misma paridad. Este efecto se origina en la perturbación de los niveles de una serie por la presencia de un nivel de otra serie.

2.4 Interacciones entre configuraciones

Hasta ahora hemos descrito la estructura atómica como si pudiésemos asociar a cada nivel de energía una configuración única. Lo cierto es que dentro del átomo particularmente para configuraciones altamente excitadas, tal exactitud no existe. Este fenómeno se debe a que las configuraciones se solapan, lo cual requiere

que se realicen aproximaciones del tipo multiconfiguracional. Tanto la mezcla de las funciones de onda (y por consiguiente de las configuraciones) como las perturbaciones que presentan los niveles de energía se entienden a través de las integrales entre configuraciones. La interacción entre configuraciones es un fenómeno principalmente electrostático y siguen las siguientes reglas de selección:

- 1) Solamente se realizan entre configuraciones de la misma paridad
- 2) Interactúan solo entre niveles con el mismo valor de J .
- 3) Solo pueden ocurrir entre dos configuraciones que difieran en no más de dos electrones.

La rotura de las regularidades observadas cuando se trata al átomo como una configuración simple, hace necesario tener en cuenta estas integrales. Este concepto es fundamental en muchos aspectos de la estructura atómica, como por ejemplo el cálculo de las probabilidades de transición y secciones eficaces.

2.5 Transiciones permitidas en acoplamientos LS

En la sección 2.3 se mostraron los procesos de cálculos para determinar los niveles de energía de una configuración, en la presente sección trataremos las transiciones entre dichas configuraciones.

Como ya se anticipara hemos considerado a lo largo de este trabajo un acoplamiento LS. Se definen para este acoplamiento ciertas reglas de selección, es decir, solo pueden ocurrir transiciones entre estados de aquellas configuraciones para los cuales los cambios en los números cuánticos s , l , y j , satisfacen las restricciones:

- a) $\Delta S=0$, esta condición prohíbe transiciones por ejemplo: entre estados de singlete ($s=0$) a triplete ($s=1$) y viceversa.
- b) $\Delta L = \pm 1, 0$
- c) $\Delta J = 0, \pm 1$ y $J = 0 \rightarrow J = 0$ no está permitido.
- d) Regla de Laporte: En transiciones dipolares eléctricas los términos pares se combinan solo con términos impares.

En la medida en que el acoplamiento no sea LS puro solo se cumple estrictamente la regla número c) y d)

Para ilustrar el concepto de configuraciones y transiciones permitidas consideramos un diagrama de bloque correspondiente al Xe V, cada bloque representa una configuración y se encolumnan según su paridad.

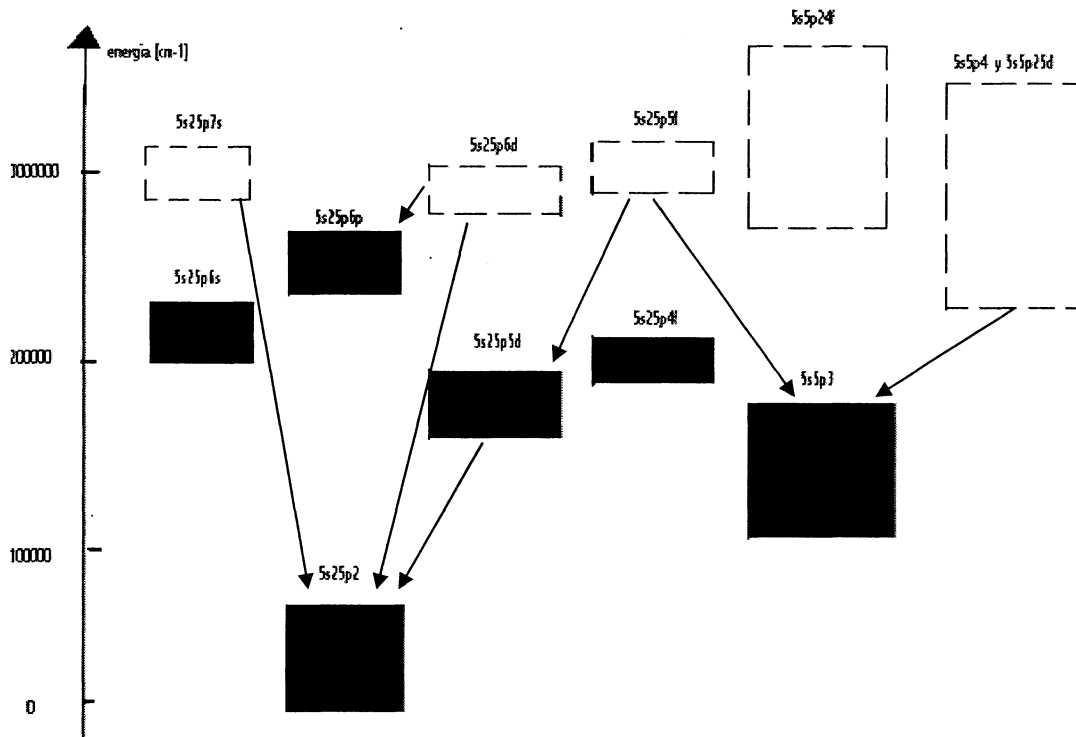


Figura 2.2

Según d) las transiciones deben ocurrir entre configuraciones de distinta paridad, razón por la cual a los fines prácticos resulta de gran utilidad tanto para la clasificación de líneas espectrales como para la determinación experimental de niveles de energía una tabla de doble entrada donde se representan los niveles de energía según su paridad y se eliminan los casilleros correspondiente a transiciones prohibidas. (ver capítulo 4 métodos gráficos)

2.6 Transiciones Radiativas. Probabilidades de transición

Hasta ahora hemos estudiado los diferentes estados estacionarios de un átomo aislado. De esta forma un átomo que esta excitado en un estado j con energía

E_j puede realizar una transición radiativa espontánea a un estado i de menor energía E_i , con la emisión de un fotón de energía:

$$h\nu_{ij} = E_j - E_i \quad (2.25)$$

Las probabilidades de transición son propiedades físicas del átomo y dependen solamente de los estados i y j .

La probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo en un estado j haga una transición al estado i se denota por a_{ij} . Sabemos que un átomo aislado, sin presencia de un campo externo y en un estado estacionario con momento angular J_i , tiene

$$g_i = 2J_i + 1 \quad (2.26)$$

estados degenerados de energía E_i correspondientes a los $2J_i + 1$ posibles valores del número cuántico angular M_i . La tasa de probabilidad de transición espontánea se define como la probabilidad total por unidad de tiempo de que un átomo en un estado específico j haga una transición con cualquiera de los g_i estados del nivel de energía i .

$$A_{ij} = \sum_{M_i} a_{ij} \quad (2.27)$$

Se denomina probabilidad de transición pesada (emisión espontánea) :

$$g_j A_{ij} = g_j \sum_{M_i} a_{ij} \quad (2.28)$$

Radiación dipolar eléctrica (Visión Clásica):

Si un electrón sufre una aceleración instantánea, se puede demostrar que existe una tasa de pérdida de energía dada según ref. [3]:

$$E = -\frac{2e^2}{3c^3} |\ddot{\mathbf{r}}|^2 \quad (2.29)$$

En el modelo clásico, consideramos que las aceleraciones que experimenta el electrón son del tipo de osciladores armónicos, uno longitudinal, y otro circular, en forma análoga a un electrón atado a los extremos de dos resortes.

Resolviendo este sistema encontramos que la energía cae exponencialmente según:

$$E = E_0 e^{-at} \quad (2.30)$$

donde E_0 es la energía original disponible para radiación y a es la tasa fraccional de decaimiento,

$$a = \frac{4e^2 w^4}{3c^3 E_0} |r|_{av}^2 \quad (2.31)$$

En donde c es velocidad de la luz, w la frecuencia propia del oscilador armónico, y el $|r|_{av}^2$ es la distancia promediada sobre todo el tiempo en el cual el sistema está decayendo.

Radiación dipolar eléctrica (Visión Cuántica):

El análogo de la mecánica cuántica para el valor promedio de r para un estado estacionario Ψ es:

$$\langle r \rangle = \langle \psi | r | \psi \rangle \quad (2.32)$$

Ahora, las transiciones radiativas se producen entre distintas funciones de onda, Ψ y Ψ' . Entonces si podemos interpretar:

$$|\langle \psi | r | \psi' \rangle|^2 = |\langle \psi_0 | r | \psi_0' \rangle|^2 \quad (2.33)$$

como el promedio $|r|^2$ sobre el total de la duración del decaimiento, entonces podemos por analogía a la ecuación (2.31), escribir, ref. [3]:

$$a = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3c^3 h} |\langle \psi_0 | r | \psi_0' \rangle|^2 \quad (2.34)$$

Muchas veces resulta de utilidad, escribir la función anterior en función del operador dipolar eléctrico P :

$$P_q^{(1)} \equiv \sum_{i=1}^N r_q^{(1)}(i) \quad (2.35)$$

donde, $P_q^{(1)}$ es la q-esima componente del momento dipolar clásico de un átomo medido en unidades de $-ea_0$, entonces:

$$a = \frac{64\pi^4 e^2 a_0^2 \sigma^4}{3h} \sum \left| \langle \gamma JM | P_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (2.36)$$

donde $\gamma' J' M'$ es un estado excitado y γJM es el estado de menor energía.

Obtener valores precisos para las probabilidades de transición es muy requerido, en particular en astrofísica y en los experimentos de laboratorio de física del plasma.

Estas probabilidades de transición pueden ser calculadas como vimos anteriormente si y sólo si se conocen los valores de las funciones de ondas participantes. Las mismas también se pueden calcular mediante el uso de métodos semiempíricos. Estos métodos utilizan niveles de energía determinados experimentalmente para obtener funciones de ondas mejor ajustadas. Usualmente la inclusión de las integrales de interacción de configuraciones en los cálculos produce un buen ajuste con las líneas experimentales fuertes, pero no así con las líneas débiles, donde las integrales de interacción son muy altas. Debido a estas incertezas en la medición de las probabilidades de transición calculadas, se presentan junto a un valor (CF), denominado coeficiente o factor de cancelación, que es una medida del error.

Los cálculos anteriores toman en cuenta que la intensidad de línea es proporcional a la probabilidad de transición [3], dichos cálculos son generalmente

computados en términos de una configuración simple, y funciones puramente acopladas. Pero para estados cuánticos reales, esta aproximación casi nunca se cumple. El cálculo de la intensidad de línea usualmente involucra evaluar varios términos, ya que se debe tener en cuenta tanto el apartamiento del acoplamiento LS como la mezcla de los estados debido a la interacción entre configuraciones. Podemos entonces definir al coeficiente de cancelación (CF) como:

$$CF = \left[\frac{\left| \sum_{\beta} \sum_{\beta'} y_{\beta J}^{\alpha} \langle \beta J | P_q^{(1)} | \beta' J' \rangle y_{\beta' J'}^{\alpha'} \right|^2}{\sum_{\beta} \sum_{\beta'} \left| y_{\beta J}^{\alpha} \langle \beta J | P_q^{(1)} | \beta' J' \rangle y_{\beta' J'}^{\alpha'} \right|^2} \right] \quad (2.37)$$

que toma en cuenta los efectos de interferencia entre las funciones bases, lo que produce que una línea débil se haga más débil, o hasta puede causar que una línea fuerte desaparezca.

A continuación definiremos dos factores que son frecuentemente utilizados para medir la intensidad de una línea.

Factor S: dipole line strength

S es la intensidad total de línea de dipolo eléctrico, incluyendo todas las posibles transiciones M, M' y se define como:

$$S = \left| \langle \gamma J M | P_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (2.38)$$

S, no contempla las degeneraciones y es simétrica con respecto al estado inicial y final. Como ya se mencionara antes se pueden obtener mejores valores de intensidad de oscilador si se utiliza funciones de ondas optimizadas por valores experimentales. En ciertas condiciones de excitación la intensidad de cada línea espectral es:

$$I \propto \sigma^4 S \quad (2.39)$$

donde σ es la energía de la transición en número de onda (cm^{-1}). Acá se observa que S es una medida de la intensidad total de la línea del espectro.

Factor f: oscillator strength

La intensidad de oscilador, f , es una cantidad muy utilizada en la comparación teórico –experimental de la intensidad de las líneas espectrales.

Este factor se puede describir de dos formas: f_{is} mide la probabilidad total de absorción desde un estado del nivel inferior i a todos los $(2J_i+1)$ nivel superiores s , o f_{si} la probabilidad total de emisión desde un estado del nivel superior s a todos los $(2J_s+1)$ estados del nivel inferior i .

Si consideramos que los niveles superiores e inferiores son simétricos, entonces podemos re escribir el factor f , tomando en cuenta su degeneración g , es decir:

$$gf = (2J_s + 1)f_{si} = -(2J_i + 1)f_{is}$$

Luego la ecuación anterior puede describirse en términos del factor S , entonces la intensidad de oscilador dipolar eléctrico está dada por la fórmula:

$$gf = (3.0376 \times 10^6) \sigma S \quad (2.40)$$

gf es un número adimensional, en donde g es el peso estadístico del estado inicial.

2.7 Cálculos Ab Initio de la estructura atómica: Método computacional.

El cálculo de los parámetros de la estructura de los átomos, tales como: E_{av} , F^k , G^k , probabilidades de transición, intensidades de oscilador, etc., se realizó mediante el uso de programas computacionales. El mismo realizó los cálculos numéricos utilizando algún tipo de aproximación, por ejemplo la aproximación de campo central.

En el presente trabajo, el método multiconfiguracional (MCF) utilizado se basa en los programas computacionales desarrollados por Robert D. Cowan [3].

Los programas Cowan, (como comúnmente se denomina a este paquete), poseen tres rutinas principales: RCN, RCN2 y RCG. Las primeras dos son las encargadas de realizar el cálculo de la parte radial de la función de onda, mientras que la última, calcula los parámetros angulares de la función de onda y realiza la diagonalización de las matrices de energía. Las salidas de estas rutinas pueden ser

utilizadas como entrada de otra rutina denominada RCE, la cual realiza un ajuste de cuadrados mínimos (LSF).

A continuación se realiza una breve descripción de las rutinas:

RCN

Esta rutina calcula la parte radial de las funciones de onda $P_{n,l}(r)$ para la aproximación de un átomo esféricamente simétrico, a través del método de Hartree Fock o alguna de sus variantes; Hartree (H), Hartree-Fock-Slater (HFS), Hartree más intercambio estadístico (HX), etc.

Este programa calcula la energía del centro de gravedad o promedio de cada configuración (E_{av}) incluyendo las correcciones relativistas, las integrales de Coulomb (F^k, G^k) y las integrales spin-órbita (ξ). A partir de estos parámetros podremos calcular los niveles de energía de cada configuración.

RCN2

La rutina toma como entrada la salida del RCN, es decir, los valores de la parte radial de las funciones de onda, para una o más configuraciones. Con ellos calcula las integrales de configuraciones de Coulomb R^k entre cada par de configuraciones interactuantes. Además calcula las integrales dipolares eléctricas y/o cuadrupolar eléctrica entre cada par de configuraciones.

RCG

La salida de la rutina anterior se utiliza como entrada a esta nueva rutina, la cual determina las matrices de energía para los $2J+1$ valores posibles, siendo J el momento angular total; luego se diagonaliza la matriz y se encuentran los valores de energía de cada nivel (autovalores), como así también los valores de las funciones de onda multiconfiguracionales (autovectores). Por último calcula las intensidades de oscilador, probabilidad de transición radiativa y tiempos de vida de niveles de energía.

Para poder llevar a cabo estos cálculos, la rutina RCG debe en primera instancia calcular los parámetros angulares. Este procedimiento se realiza mediante técnicas del algebra de Racah [3] e incluye mezclas que contienen los llamados *coeficientes de parentaje fraccional*. Los factores angulares calculados son:

- 1) La matriz de los coeficientes de la energía promedio, E_{av} , de cada configuración.
- 2) Los coeficientes f_k , g_k , y d_j , de configuraciones simples de las integrales radiales F^k y G^k y de spin-órbita ξ y los coeficientes r_d^k y r_e^k de las integrales radiales R^k directa y de intercambio en la interacción de configuraciones de Coulomb, las cuales están contenidas en el cálculo de los elementos de matriz del Hamiltoniano.
- 3) Los elementos de matriz dipolar magnético, y los coeficientes angulares de los elementos de matriz radiales reducido dipolar eléctrico y cuadrupolar eléctrico.

Los coeficientes angulares aquí calculados pueden ser utilizados en la rutina RCE, la cual realiza un ajuste de cuadrados mínimos (LSF) de los niveles de energía teóricos a los experimentales.

RCE : Ajuste por mínimos cuadrados de los niveles de energía (LSF)

Esta rutina es utilizada para realizar dos tipos de cálculo a partir del conocimiento de niveles de energía experimentales (a través de las líneas espectrales emitidas por el átomo o ion) y/o semiempíricos (a través de secuencias):

- 1) Se utilizan los niveles de energía conocidos para calcular las integrales radiales E_{av} , F^k , G^k , ξ , R^k , (parámetros ajustables) que ajusten lo mejor posible con los datos experimentales. En el caso de que no se conozcan todos los niveles estos también serán tomados por la rutina como parámetros a ajustar.
- 2) El programa calcula las longitudes de onda de las líneas del espectro así como las intensidades de oscilador y probabilidades de transición radiativas asociadas a ellas.

La rutina como parte de su salida, nos da el valor de la desviación estándar del ajuste (S), es decir,

$$S = \left[\frac{\sum (E^k - T^k)^2}{N_k - N_p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

donde

T^k : son los valores de los niveles de energía experimentales.

E^k : son los autovalores de energía calculados.

N_k : es el número de niveles a ser ajustados

N_p : es el número de parámetros ajustables involucrados en el ajuste.

Como es sabido este valor nos da una idea de la bondad del ajuste. Otras consideraciones a tomar en cuenta son:

a) Se toma como un ajuste bueno (dado por lo que indica la experiencia), cuando la relación $S/\Delta E$ es menor que 1%, donde ΔE es el rango de energía cubierto por los niveles que son ajustados. Un valor mayor que el 2% de esta relación indica la presencia de perturbaciones debido a fuertes interacciones de configuraciones que no han sido tomadas en cuenta en los cálculos.

b) Cuando resultan valores negativos de algunas de las cantidades F^k , G^k o ξ indica que no se tuvo en cuenta interacciones de configuraciones importantes o interacciones magnéticas.

Referencias:

- [1] Thorne, A., Litzen, U., Johansson, S., Spectrophysics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1999)
- [2] Sobelman, I. I., Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer-Verlag, New York, (1979)

- [3] Cowan, R. D., The Theory of Atomic structure and Spectra, University of California Press., (1981)
- [4] Edlen, B., Atomic Spectra, Handbuch der Physik. Vol XXVII. Springer-Verlag, Berlin (1964)

Capítulo 3

Dispositivo experimental

3.1 Aspectos generales.

En el Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp), se montaron diversos arreglos experimentales con el fin de obtener espectros de emisión de distintos gases nobles. Todos los dispositivos experimentales consisten básicamente en un tubo de vidrio Pyrex (tubo de descarga), a través del cual se descarga el banco de capacitores de la fuente de alimentación. El tubo está unido a un sistema de vacío, que permite evacuar la cámara y un sistema de inyección del gas a estudiar. La radiación generada, según la región del espectro y necesidad de precisión, es estudiada mediante el uso de espectrógrafos y/o monocromadores con detección electrónica o con el uso de placas espectroscópicas (Figura 3.1). Cuando esta fuente luminosa fue utilizada para emitir como láser, se incorporó un sistema de espejos en los extremos del tubo para conformar la cavidad resonante.

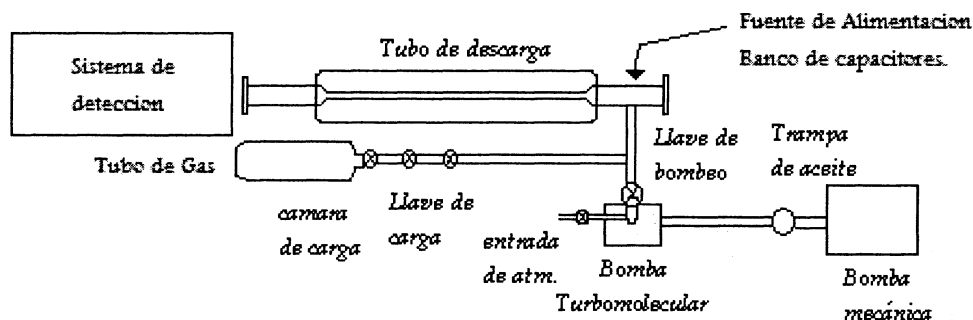


Figura 3.1: Dispositivo experimental

3.2 Tubo de descarga.

El mismo consta de un tubo de vidrio Pyrex de aproximadamente 1m de longitud, de sección transversal del orden de 5 milímetros, rodeado como muestra la Figura 3.2 por otro de sección mayor. El tubo de descarga es refrigerado a través del

agua que circula por el tubo exterior. En cada extremo se ubica un electrodo de tungsteno recubierto en Indio, cuya cobertura disminuye la cantidad de material del electrodo que se vaporiza en cada descarga. Al disminuir la presencia de cualquier material espurio en la descarga mejora la pureza del espectro emitido, eliminando líneas correspondientes a otros elementos. También en cada extremo se colocaron ventanas de cuarzo, con ángulo de Brewster. Esta configuración disminuye las pérdidas dentro de la cavidad y permite que la radiación láser emitida, sea linealmente polarizada.

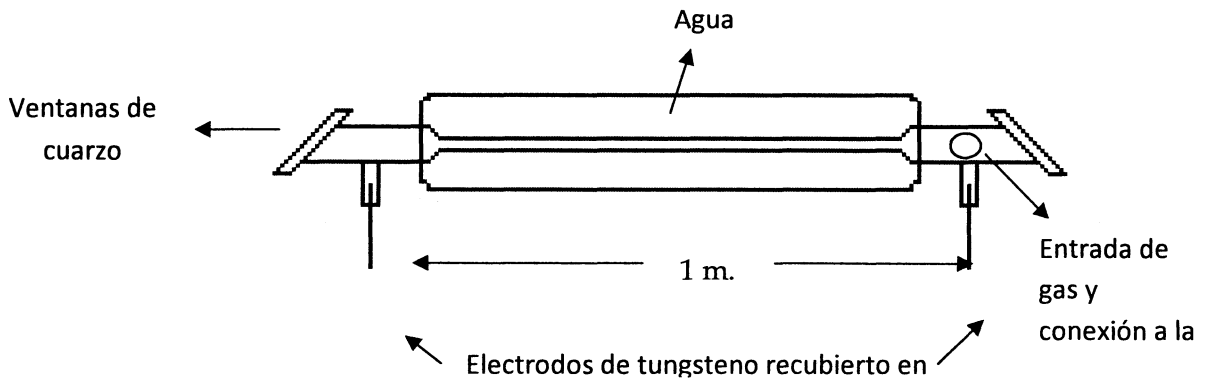


Figura 3.2: Esquema del tubo de descarga

3.3 Fuente de Alimentación.

La figura 3.3 muestra el esquema del circuito de la fuente de alimentación.

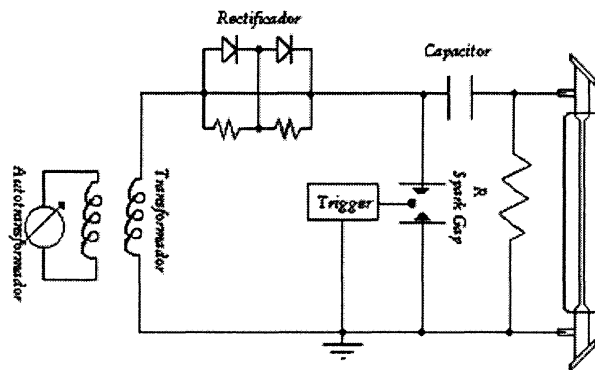


Figura 3.3: Fuente de alimentación

Un autotransformador regula la tensión de entrada de a 0 a 220 V, esta variación se traduce en un cambio en la tensión de salida del transformador (tensión de carga del capacitor).

La onda sinusoidal que sale del transformador es rectificada en media onda.

Se coloca un trigger (gatillo) que permite regular la frecuencia de los disparos (descargas). Este trigger es el responsable de cerrar la llave gaseosa (Spark Gap). Si las condiciones de tensión y presión son adecuadas se produce la ruptura dieléctrica del gas generando la descarga en el tubo. De lo contrario el capacitor se descarga a través de la resistencia R.

3.4 Sistema de vacío

El sistema de vacío utilizado consiste en un conjunto formado por una bomba turbomolecular asistida por una bomba mecánica. Se debe incluir esta última debido a que la presión de arranque de la bomba turbomolecular es del orden de los 10^{-2} mbar. Según sea la región del espectro que se desea analizar, varían las condiciones de evacuado, por ejemplo si se trabaja en la zona del visible no resulta necesario evacuar el espectrógrafo, sin embargo si trabajamos en la zona del ultra violeta de vacío debemos evacuar el espectrógrafo (espectrógrafo de vacío) para evitar que la emisión sea reabsorbida antes de incidir en el detector.

3.5 Sistema Dispensor

Para la observación y registro de los espectros se utilizan diferentes instrumentos, los que se detallan a continuación.

3.5.1 Espectrógrafo con montaje Ebert

Este montaje consta de un único espejo colocado en el extremo opuesto a la rendija de entrada, el cual hace que los frentes de ondas que provienen de la rendija de entrada, se comporten como frentes de onda paralelos que inciden sobre la red de difracción. La luz dispersada por la red incide nuevamente en el espejo, y se enfoca en la ventana de salida.

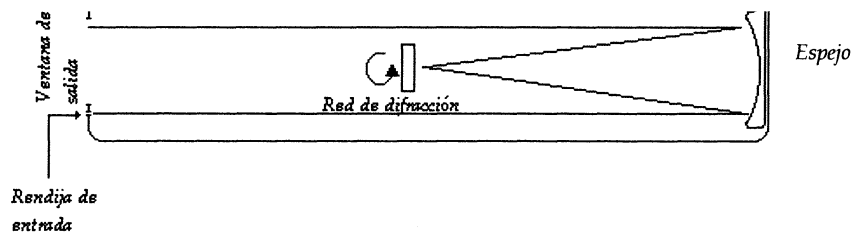


Figura 3.4: Espectrógrafo montaje tipo Ebert

La rendija de entrada es regulable y la salida de la luz se realiza a través de una ventana fija de 50 cm de ancho. La misma permite elegir entre tres formas distintas de registro de la luz dispersada: placa fotográfica, película fotográfica o detector, ya sea este de sulfuro de plomo o un arreglo de fotodiodos. En el caso de los detectores solo puede detectar la luz dispersada en una zona muy pequeña, del orden del milímetro comportándose como un monocromador, por lo que resulta necesario incorporar un sistema manual que permita recorrer toda la ventana. La rotación de la red se realiza también en forma manual.

Este instrumento, como el que se describe a continuación fueron utilizados para trabajar en la región UV-VIS-IR del espectro electromagnético.

3.5.2 Monocromador Jarrell Ash con montaje Czerny-Tuner.

Este monocromador posee 0,5 metros de distancia focal, con una red de 1200 líneas por milímetros y una dispersión de $16 \text{ \AA}/\text{mm}$ en el primer orden de difracción. La rotación de la red se realiza en forma manual.

Con este tipo de montaje (Czerny- Tuner) y acoplado a un tubo de descarga de características similares a las descritas anteriormente se armó un dispositivo en el laboratorio de plasma de la Universidad Nacional de Mar del Plata [1]. Este monocromador posee una red de difracción de 600 líneas/mm, montado sobre un sistema de giro accionado por un motor paso a paso (Figura 3.5). El motor determina

la orientación de la red e identifica en forma unívoca la longitud de onda (λ) que incide en la rendija de salida. El montaje dispone de dos espejos independientes de 0,7m de distancia focal.

Dicho arreglo experimental permitió obtener radiación láser y espontánea en la zona UV-VIS-IR. Las señales fueron amplificadas a través de un fotomultiplicador y registradas en un oscilador HP Infinitum. Diversas diagnosticas se acoplaron a este arreglo con el objetivo de medir en forma simultánea el comportamiento temporal de las líneas espectrales emitidas junto a sus correspondientes señales de tensión y corriente, lo que permitió identificar la ubicación temporal de la emisión respecto de la descarga.

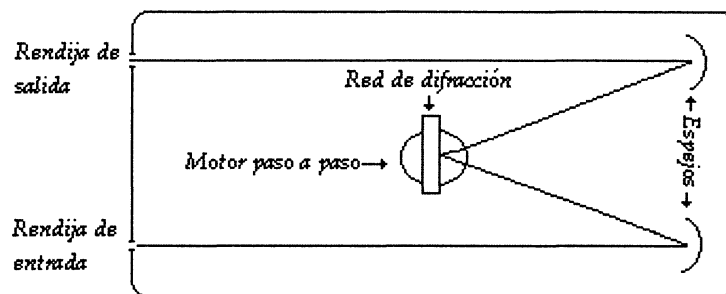


Figura 3.5: Monocromador con montaje tipo Czerny Tuner

3.5.3 Espectrógrafo de vacío

La región de ultravioleta de vacío fue analizada usando un espectrógrafo de incidencia normal de 3m, con una red de difracción cóncava con 1200 líneas/mm, con blazed para 1200 \AA , y un factor de dispersión de $2.77 \text{ \AA} / \text{mm}$ en el primer orden de difracción.

El espectrógrafo consta de dos cámaras separadas por una compuerta. La cámara pequeña contiene el portaplacas. La luz recorre su camino dentro de las dos cámaras al vacío, descomponiéndose por difracción en la red ubicada en uno de los extremos, para volver luego hacia la placa.

El ángulo de incidencia, del cual depende la región del espectro fotográfico, está regulada por un tornillo como la muestra la Figura 3.6, donde se esquematiza la disposición interna del espectrógrafo.

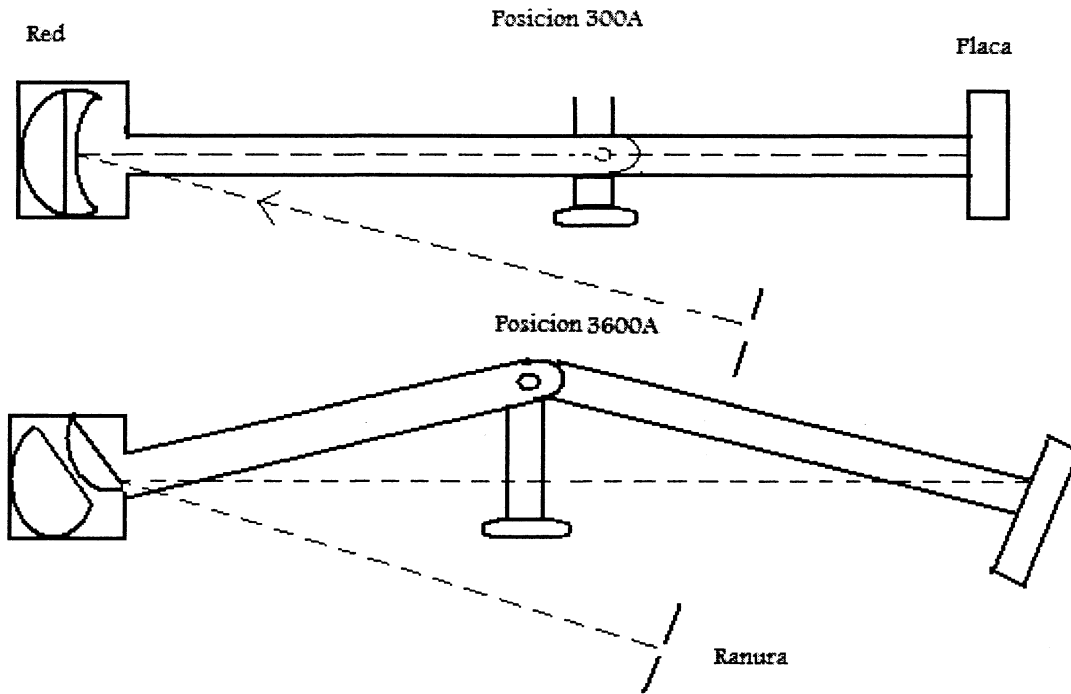


Figura 3.6 Espectroscópio de vacío

3.6 Arreglos experimentales.

Como ya fuera mencionado las características propias de cada descarga y la zona espectral a estudiar, requiere de ciertos arreglos experimentales y dispositivos particulares. Se mencionan a continuación las características de dos arreglos experimentales correspondientes a los estudios sobre el láser de xenón, y espectro de emisión espontánea del Ne IV.

3.6.1 Arreglo experimental I. Laser de Xenón neutro y multiiónico.

Se le acoplo al tubo de descarga un sistema consistente en dos cavidades resonantes superpuestas, mediante el uso de tres espejos. La cavidad interna, está

compuesta por un par de espejos especiales para la región UV (95 % de reflectividad en 350 nm). La cavidad externa utiliza el espejo de salida de la anterior y agrega un espejo de oro, de 92 % de reflectividad en la región visible, en forma colineal con el resto.

Tubo de descarga: Tubo Pyrex de 1,3 m de largo y 5 mm de diámetro interno, con electrodos de Wolframio recubiertos con Indio.

Fuente de descarga: La excitación se lleva a cabo descargando a través de una llave rápida, un capacitor de 280 nF cargado hasta 18 kV, lo que permite generar pulsos de corriente entre 2 y 4 kA, con un ancho temporal de 2 μ s (FWHM), aproximadamente.

Sistema de vacío: Bomba turbomolecular Mod. Blazers TSU172, velocidad de bombeo 170L/s

Presión de trabajo: Varían entre los 5 a 100 mTorr.

Sistema de detección de la emisión: Se utilizo un espectrógrafo de montaje Ebert de 3 m de distancia focal, o un monocromador Jarrel Ash de 0,5 m de distancia focal. La radiación fue observada con un detector de PbS acoplado a un osciloscopio digital.

3.6.2 Arreglo experimental II. Estudio del Ne IV.

Tubo de descarga: Tubo Pyrex de 1 m de longitud y con diametro interno de 0.6cm. Los electrodos se encuentran separados por una distancia de 80cm.

Fuente de descarga: La excitación del gas fue producida por la descarga de un banco de capacitores de 100 nF de baja inductancia cargados a un voltaje mayor a los 16kV a través del tubo.

Sistema de vacío: Idéntico al utilizado en el arreglo experimental 1.

Presión de trabajo: La presión del gas fue medida por una termocupla de vacío, antes y después de cada descarga, y variada entre 20 y 100mTorr.

Sistema de detección de la emisión: Se registró la luz emitida axialmente en la región de 580-4900 Å. El rango de las longitudes de ondas por encima de los 2000 Å, fue observado utilizando un arreglo de diodos detectores acoplado a un espectrógrafo de montaje tipo Ebert de 3.4m, con una red de difracción plana de 600 líneas/mm, y un factor de dispersión de 5Å/mm en el primer orden de difracción. Por debajo de 2000 Å (región VUV) el espectrógrafo se llenó con neón a la misma presión que la de llenado del tubo Pyrex, para obtener estabilidad en las condiciones de descarga. Placas Ilford Q se utilizaron para el registro y longitudes de onda estándar para NeIII ref [2], fueron usadas como referencia. Este espectro fue medido con un comparador semiautomático Grant que posee una precisión de medida de 1 μm. Las lecturas del comparador fueron reducidas a valores de longitudes de ondas mediante interpolación polinómica. La incerteza en la determinación de las longitudes de ondas de las líneas presentadas en este trabajo fueron estimadas en + 0.01Å.

Referencias:

- [1] Giuliani M., Tesis de diploma, Universidad de Mar del Plata, (2005)
- [2] Kramida, A. E., Nave G., Eur. Phys. J. D., 37, 1-21 (2006)

Capítulo 4

Análisis Espectral del Xe V

Como se mencionó al comienzo de este trabajo, el estudio espectroscópico de gases nobles mediana y altamente ionizados se aplicó a iones de Ne y Xe, en este capítulo se tratará su aplicación al xenón cuatro veces ionizado.

Los datos obtenidos a través del diseño experimental fueron analizados y comparados con cálculos teóricos, semiempíricos y métodos gráficos interactivos creados para tal fin. Esto nos permitió la clasificación de 40 nuevas líneas espectrales junto al cálculo de su probabilidad de transición, mejorar los cálculos de parámetros tales como las integrales F , G , ξ y E_{av} , en las configuraciones conocidas $5s^25p^2$, $5s^25p6p$, $5s^25p4f$, $5s5p^3$, $5s^25p5d$, $5s^25p6s$ del Xe V. Al mismo tiempo se abordó el estudio de las configuraciones $7s$ y $6d$ cuyos niveles de energía se desconocen y se presentan como posibles valores de niveles de energía cuya comprobación experimental aun se encuentra en estudio.

4.1 Cálculos Teóricos.

Se realizaron cálculos Hartree-Fock relativistas y de diagonalización de las matrices de energía mediante el uso del código Cowan, para la determinación de los valores teóricos de los distintos parámetros atómicos. Se incluyeron las configuraciones $5s^25p^2$, $5s^25p6p$, $5s^25p4f$, $5p^4$ y $5s5p^3$, $5s^25p5d$, $5s^25p6d$, $5s^25p7d$, $5s^25p6s$, $5s^25p7s$ para la paridad par e impar respectivamente. Inicialmente las configuraciones $5s5p^26p$, $5s^25p7p$, $5s^25p8s$, $5s^25p7d$, fueron incluidas para considerar las interacciones de la serie de Rydberg y el estudio de las integrales de interacción entre estas configuraciones mostró que la inclusión de las mismas no alteraba significativamente la estructura general de los niveles. Por esta razón se decidió eliminarlas, ya que, si bien su inclusión no modificaba significativamente los

cálculos, si empobrecía la precisión de los mismos al aumentar el número de los parámetros desconocidos. Los cálculos se presentan en la Tabla 1, columna HFR.

Posteriormente se realizó un ajuste de cuadrados mínimos utilizando también el código Cowan (LSF). En este ajuste se reemplazaron los parámetros ab initio, por los valores publicados por Biemont *et al.* [1], Tauheed *et al.* [2] y Gallardo *et al.* [3] con el objetivo de reproducir dichos cálculos. En un intento por mejorarlos se reemplazaron los parámetros de las configuraciones $5s^25p^2$, $5s^25p6p$, $5s^25p4f$, $5p^4$ y $5s5p^3$, $5s^25p5d$, $5s^25p6s$ pares e impares respectivamente por los extrapolados de la secuencia isoelectrónica (en el apéndice se muestran los datos utilizados para la secuencia) y cuando el parámetro resultaba desconocido se fijo al valor HF.

Todas las integrales de interacción de configuración fueron fijadas a su valor Hartree Fock excepto la integral $5s^25p^2 - 5p^4$ que fue fijada al 77% del valor HF.

En la Tabla 1a y 1b se presentan los parámetros obtenidos en los cálculos LSF con sus correspondientes valores HF y la razón entre los mismos.

Si bien los resultados están en general de acuerdo con los valores previamente publicados podemos mencionar que en el trabajo de Biémont *et al.* [1] se reportan los valores de los parámetros de las configuraciones pares, utilizando un modelo HFR que toma en cuenta la polarización del carozo. El presente trabajo logra calcular los valores de los parámetros con una desviación estándar similar a la obtenida en [1] sin considerar las correcciones de carozo, pero introduciendo valores experimentales extrapolados de la secuencia isoelectrónica. En estos cálculos se incluyó la configuración $5p^4$ cuyos niveles de energía se desconocen experimentalmente, lo que incrementa el número de parámetros a ajustar. Sin embargo el valor de desviación estándar fue 349 cm^{-1} la cual no difiere mucho del valor reportado por Biémont de 305 cm^{-1} en la que no se incluye dicha configuración.

Para la paridad impar Tauheed *et al.* [2] reporta los valores de los parámetros para las configuraciones tratadas acá sin incluir la $5s^25p7d$, que en estos cálculos se fijan al valor HF. En el caso de la configuración $5s^25p6s$ se reemplazaron

los valores de energía promedio y ξ_2 (Integral spin-orbita) por valores extrapolados lo que mejora sustancialmente el valor de la desviación estándar reportada en ref.[2].

Tabla 1a: Valores de los parámetros de energía (cm⁻¹) de las configuraciones pares $5s^25p^2$, $5s^25p6p$, $5s^25p4f$, $5p^4$

	LSF	HF	LSF/HF
EAV $5s^25p^2$	20734.2	28456	0.73
F2(22)	48234.9	50117	0.96
ALPHA	-133	0	
ZETA 2	9556.9	9711	0.98
EAV $5s^25p6p$	242500.7	251181	0.97
ZETA 2	8743	8846	0.99
ZETA 3	2607.1	2677	0.97
F2(23)	17846	17306	1.03
G0(23)	3522.3	3578	0.98
G2(23)	5886.3	5515	1.07
EAV $5s^25p4f$	200760.6	209796	0.96
ZETA 2	9304.9	9587	0.97
ZETA 3	73.4	165	0.44
F2(23)	39855.2	39795	1.00
G2(23)	29114.5	31512	0.92
G4(23)	19812.5	19413	1.02
EAV $5p^4$	249988	249988	1.00
F2(22)	55559	55559	1.00
ALPHA	0	0	
ZETA 2	8994	8994	1.00

Desviacion estandar 349 cm⁻¹

Tabla 1b: Valores de los parámetros de energía (cm⁻¹) de las configuraciones impares $5s5p^3, 5s^25p5d, 5s^25p6d, 5s^25p7d, 5s^25p6s, 5s^25p7s$

	LSF	HF	LSF/HF
EAV <i>5s5p³</i>	135053	141642	0.95
F2(22)	44854.3	47493	0.94
ALPHA	-127.1		
ZETA 2	10236.9	9948	1.03
G1(12)	48980.9	54936	0.89
EAV <i>5s²5p5d</i>	173038	182422	0.95
ZETA 2	9598.1	10036	0.96
ZETA 3	799.2	853	0.94
F2(23)	37714.3	37351	1.01
G1(23)	35171.2	39145	0.90
G3(23)	23809.9	25065	0.95
EAV <i>5s²5p6d</i>	279052.6	279053	1.00
ZETA 2	9759.5	9759	1.00
ZETA 3	226.5	227	1.00
F2(23)	12172.3	12172	1.00
G1(23)	7340.6	7341	1.00
G3(23)	5319.6	5320	1.00
EAV <i>5s²5p7d</i>	333119.4	333119	1.00
ZETA 2	9823	9823	1.00
ZETA 3	116.9	117	1.00
F2(23)	5671.4	5671	1.00

G1(23)	2939.9	2940	1.00
G3(23)	2235	2235	1.00
EAV <i>5s²5p6s</i>	204975.7	213884	0.96
ZETA 2	10029.8	10392	0.97
G1(23)	5647.3	6628	0.85
EAV <i>5s²5p7s</i>	289099.1	289099	1.00
ZETA 2	9790.1	9790	1.00

Desviación estándar 142 cm⁻¹

A partir de los parámetros presentados en la Tabla 1a y 1b se calcularon los niveles de energía de dichas configuraciones a través de la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano. Las autofunciones resultantes se usaron para calcular las probabilidades de transición de líneas espectrales observadas (gA) junto al factor de cancelación (CF) y a la intensidad del oscilador (log gf) para comparar con las intensidades de líneas experimentales (I_{ex}).

La Tabla 2 es una muestra de dichos valores. En la primer columna consignamos la transición y las siguientes tres columnas corresponden a los valores teóricos publicados por Biémont *et al.* [1] con el objeto de ser comparados con los valores calculados en este trabajo (columnas 4,5,6 y 7), en ellas puede verse un buen ajuste no sólo de los valores publicados por Biémont sino también con los experimentales (I_{ex}) correspondientes a la última columna.

Las diferencias que se observan en las longitudes de onda pueden deberse al valor de energía promedio del nivel fundamental, ya que Biémont le asigna un valor teórico de 28456 cm⁻¹ próximo al valor HF mientras que en este trabajo el valor extrapolado es de 20734.2 cm⁻¹ y coincide con los valores publicados en las ref. [3 y 4].

Tabla 2: Probabilidades de Transición

Transición	Long de onda (nm)	Log gf (Biémont)	gA (Biémont)	Long de onda (nm)	Log gf	gA	CF	Iex
5p5d ³ F ₂ - 5p4f ³ F ₂	284.843 a	-1.65	1.86E+07	286.8854	-1.435	2.979E+07	0.40	9
5p5d ³ F ₂ - 5p6p ³ P ₁	128.289 ac	-0.58	1.08E+09	128.1983	-0.559	1.121E+09	-0.73	12
5p5d ³ F ₂ - 5p6p ³ D ₂	127.110 ac	-0.98	4.32E+08	127.4055	-0.943	4.682E+08	-0.37	6
5p5d ³ F ₃ - 5p4f ³ G ₄	33.16 d	-0.31	2.99E+08	333.7824	-0.078	5.002E+08	0.99	
5p5d ³ F ₃ - 5p6p ³ D ₂	134.142 ac	0.16	5.32E+09	134.5763	0.224	6.166E+09	-0.85	12
5p5d ³ F ₃ - 5p6p ³ D ₃	116.852 a	-1.01	4.76E+08	117.0099	-0.975	5.155E+08	-0.24	9
5p5d ³ F ₄ - 5p4f ³ F ₄	314.911 a	-0.96	7.30E+07	314.7302	-0.725	1.269E+08	0.99	13
5p5d ³ D ₁ - 5p4f ³ F ₂	539.462 a	-1.14	1.64E+10	551.6928	-0.749	3.902E+07	0.93	15
5p5d ³ D ₁ - 5p6p ³ P ₁	162.908 ac	-1.70	4.97E+07	163.2038	-1.537	7.277E+07	-0.09	2
5p5d ³ D ₁ - 5p6p ³ D ₂	161.011 ac	-1.78	4.32E+07	161.9212	-1.645	5.762E+07	0.25	3
5p5d ³ D ₂ - 5p4f ³ D ₂	379.231 a	-1.47	1.61E+07	383.5000	-1.159	3.142E+07	0.75	11
5p5d ³ D ₂ - 5p6p ³ P ₂	156.696 ac	-0.53	8.07E+08	157.2085	-0.394	1.090E+09	-0.90	7
5p5d ³ D ₂ - 5p6p ³ D ₃	153.366 ac	-1.66	6.28E+07	154.0428	-1.516	8.565E+07	0.82	4
5p5d ³ D ₃ - 5p4f ³ F ₄	515.908 a	-0.73	4.81E+07	510.4132	-0.378	1.073E+08	0.89	15
5p5d ³ D ₃ - 5p4f ³ D ₃	423.166 a	-1.23	2.25E+07	419.6180	-0.928	4.471E+07	0.79	10
5p5d ³ D ₃ - 5p4f ³ G ₄	310.949 a	-1.69	1.43E+07	303.9986	-1.520	2.180E+07	-0.13	9
5p5d ³ D ₃ - 5p6p ³ D ₃	156.147 a	-0.41	1.08E+09	155.7151	-0.314	1.335E+09	0.94	14
5p5d ³ D ₂ - 5p6p ¹ D ₂	143.755 ac	-1.41	1.29E+08	142.8669	-1.483	1.075E+08	0.08	1
5p6s ³ P ₁ - 5p6p ³ P ₀	251.388 ac	-0.52	3.17E+08	252.5569	-0.412	4.051E+08	0.64	5
5p6s ³ P ₁ - 5p6p ³ P ₁	248.541 ac	-0.54	3.09E+08	248.1601	-0.362	4.706E+08	-0.28	9
5p6s ³ P ₁ - 5p6p ³ D ₂	244.149 ac blend	0.22	1.86E+09	245.2065	0.311	2.272E+09	-0.91	14
5p6s ³ P ₁ - 5p6p ¹ D ₂	177.544 a	-1.12	1.66E+08	175.3903	-1.140	1.571E+08	0.03	6
5p6s ³ P ₂ - 5p6p ³ D ₂	382.889 ac	-1.62	1.07E+07	385.8292	-1.683	9.300E+06	0.02	6
5p6s ³ P ₂ - 5p6p ³ P ₂	279.617 ac	0.13	1.15E+09	279.5909	0.290	1.665E+09	-0.94	6
5p6s ¹ P ₁ - 5p6p ³ D ₂	451.567 ac	-1.90	4.10E+06	456.6580	-1.870	4.312E+06	-0.02	1
5p6s ¹ P ₁ - 5p6p ³ S ₁	287.515 ac blend	-0.66	1.77E+08	287.7203	-0.515	2.459E+08	-0.46	11

$5p6s\ ^1P_1 - 5p6p\ ^1S_0$	214.516 a	-0.21	8.82E+08	215.4258	-0.094	1.159E+09	-0.94	9
$5s5p\ ^3D_1 - 5p4f\ ^3F_2$	131.03 d	-0.65	8.65E+08	131.4249	-0.906	4.795E+08	-0.90	
$5s5p\ ^3D_2 - 5p4f\ ^3F_3$	135.931 a	-0.59	9.29E+08	135.7340	-0.843	5.193E+08	-0.91	13
$5s5p\ ^3D_2 - 5p4f\ ^3F_2$	132.438 a	-1.74	6.92E+07	132.7790	-2.013	3.672E+07	0.23	9
$5s5p\ ^3D_2 - 5p4f\ ^3D_2$	109.565 a	-1.57	1.48E+08	109.5774	-2.038	5.084E+07	-0.14	8

a Ref.(2), c Ref. (3)

Los cálculos de probabilidades de transición se realizaron tanto sobre las líneas espectrales conocidas como sobre las líneas nuevas clasificadas. En este trabajo se realizó la clasificación de 40 nuevas transiciones que se hicieron a partir de un software diseñado para tal fin (leer Método Gráfico: Clasificación de líneas espectrales). En la Tabla 3 se presentan los valores de sigma experimentales, los calculados teóricamente, la transición a la cual corresponden, su probabilidad de transición, la intensidad experimental la cual se estima en forma visual y el factor de cancelación.

Tabla 3: Clasificación de líneas nuevas

Int.	Sigma Obs.	Sigma Calculado	Transición	Probabilidad	CF
55	97482	97474	$5s5p^3\ (^3S_2) - 5s^25p4f\ (^3F_3)$	2.245E+07	0.88
11	99421.4	99114	$5s5p^3\ (^3S_2) - 5s^25p4f\ (^3F_2)$	1.925E+06	-0.38
33	115183.5	115060	$5s5p^3\ (^3S_2) - 5s^25p4f\ (^3D_2)$	1.830E+06	-0.10
44	154021	153902	$5s5p^3\ (^3S_2) - 5s^25p6p\ (^3D_3)$	1.212E+03	0.00
22	155628.1	155604	$5s5p^3\ (^3S_2) - 5s^25p6p\ (^3S_1)$	2.922E+06	-0.02
44	158375.7	158980	$5s5p^3\ (^3S_2) - 5s^25p6p\ (^1D_2)$	3.060E+02	0.00
11	101459.0	101171	$5s5p^3\ (^3D_1) - 5s^25p4f\ (^1D_2)$	6.462E+05	0.00
22	134456.6	135179	$5s5p^3\ (^3D_2) - 5s^25p6p\ (^1D_2)$	2.693E+07	0.02
44	119083.1	118946	$5s5p^3\ (^3D_2) - 5s^25p6p\ (^3D_2)$	5.362E+07	-0.03
111	100646.1	100395	$5s5p^3\ (^3D_2) - 5s^25p4f\ (^1D_2)$	4.985E+05	0.00
66	115261.8	114971	$5s5p^3\ (^3D_3) - 5s^25p6p\ (^3D_2)$	4.555E+08	0.27
11	71683.6	71338	$5s5p^3\ (^3D_3) - 5s^25p4f\ (^3F_2)$	2.902E+04	0.00
55	114404.7	114376	$5s5p^3\ (^3P_0) - 5s^25p6p\ (^3S_1)$	9.126E+07	-0.20
66	113105.5	113151	$5s5p^3\ (^3P_2) - 5s^25p6p\ (^3S_1)$	2.108E+07	-0.01

11	99421.4	99199	5s5p ³ (³ P ₁) - 5s ² 5p6p (³ P ₀)	1.799E+06	0.00
11	113236.2	113243	5s5p ³ (³ P ₁) - 5s ² 5p6p (³ S ₁)	2.169E+08	-0.19
11	82168.6	81835	5s5p ³ (³ P ₁) - 5s ² 5p4f (¹ D ₂)	9.059E+06	-0.10
44	99884.1	99900	5s5p ³ (³ P ₁) - 5s ² 5p6p (³ P ₁)	1.330E+06	0.00
11	72546.7	72950	5s5p ³ (³ S ₁) - 5s ² 5p6p (³ D ₁)	7.397E+06	-0.09
33	36085.77	35803	5s5p ³ (³ S ₁) - 5s ² 5p4f (³ F ₂)	8.363E+04	0.01
112	61226.4	60885	5s5p ³ (³ S ₁) - 5s ² 5p4f (¹ D ₂)	1.716E+08	-0.83
55	91305	91347	5p ² 5p5d (³ F ₂) - 5s ² 5p6p (³ S ₁)	1.307E+08	0.47
112	60238.8	59939	5p ² 5p5d (³ F ₂) - 5s ² 5p4f (¹ D ₂)	3.088E+07	-0.39
33	44517.57	45076	5s ² 5p5d (³ F ₄) - 5s ² 5p4f (¹ G ₄)	1.490E+04	0.00
112	57078.9	57393	5s ² 5p5d (³ P ₂) - 5s ² 5p6p (³ D ₁)	8.221E+07	0.23
11	38323.62	38167	5s ² 5p5d (³ P ₂) - 5s ² 5p4f (³ D ₁)	1.242E+04	0.00
11	34578.57	34514	5s ² 5p5d (³ D ₃) - 5s ² 5p4f (¹ D ₂)	2.203E+06	-0.14
5	66806.1	66619	5s ² 5p5d (³ D ₂) - 5s ² 5p6p (³ S ₁)	7.934E+06	-0.01
2	32597.62	32265	5s ² 5p5d (³ P ₁) - 5s ² 5p4f (¹ D ₂)	1.433E+07	-0.22
4	50683.2	50697	5s ² 5p5d (¹ F ₃) - 5s ² 5p6p (³ P ₂)	1.721E+08	0.15
4	50587.6	50630	5s ² 5p6s (³ P ₁) - 5s ² 5p6p (³ P ₂)	1.297E+08	-0.03
8	82258.5	82643	5s5p ³ (¹ D ₂) - 5s ² 5p6p (³ D ₁)	1.057E+09	-0.46
3	23515.57	23306	5s ² 5p5d (¹ D ₂) - 5s ² 5p4f (³ D ₁)	3.535E+06	0.95
3	66015.9	61875	5s ² 5p5d (¹ D ₂) - 5s ² 5p6p (³ S ₁)	1.200E+09	-0.62
9	64327.7	64279	5s5p ³ (¹ P ₁) - 5s ² 5p6p (³ P ₀)	3.745E+08	0.70
1	78137.8	78324	5s5p ³ (¹ P ₁) - 5s ² 5p6p (³ S ₁)	2.343E+07	0.02
1	89970.1	89988	5s5p ³ (¹ P ₁) - 5s ² 5p6p (¹ S ₀)	9.856E+07	0.05
5	127926.3	127659	5s5p ³ (³ D ₁) - 5s ² 5p6p (¹ P ₁)	7.429E+07	0.05
4	107831.8	107787	5s5p ³ (³ S ₂) - 5s ² 5p4f (¹ F ₃)	1.925E+06	-0.16
1	72228.2	71816	5s ² 5p5d (³ P ₂) - 5s ² 5p6p (¹ P ₁)	1.581E+08	-0.06

4.2 Regularidades

4.2.1 Regularidades - Secuencias isoelectrónicas

Dentro del sistema periódico de elementos las regularidades constituyen una gran herramienta para el estudio de parámetros atómicos. Muchas de estas regularidades se exhiben en sistemas isoelectrónicos, a estas secuencias que tienen idéntica estructura electrónica y distinto Z , le corresponden sistemas de términos y niveles de energía similares. En particular la secuencia isoelectrónica que incluye al Xe V se corresponde con el Sn I, Sb II, Te III, I IV, Xe V, ...

A menudo, dependiendo de la naturaleza del estudio a realizar, ya sea en la determinación de parámetros como integrales F^k, G^k, ξ , etc. de una configuración, el cálculo de los valores de niveles de energía dentro de una configuración, el cálculo de la separación dentro de un multiplete, etc. resulta de gran utilidad el análisis de gráficos. De ese modo se examinan las relaciones sobre los diagramas y se realizan interpolaciones o extrapolaciones según sea conveniente.

Este tipo de regularidades se aplicaron en el Xe V para estimar los valores de energía de las configuraciones 7s y 6d. El punto de partida será entonces la recopilación de datos correspondiente a la secuencia.

Las siguientes tablas muestran la información publicada según las referencias.

Tabla 4: Valores de niveles de energía en cm^{-1} publicados para la configuración 7s y 6d en la secuencia isoelectrónica del Xe V

7s	Sn I	Te III	I IV
$E(^3P_0)$	48216.36	160951	226535
$E(^3P_1)$	48222.16	161197.3	226829
$E(^3P_2)$	52415.83	170015.6	238665
$E(^1P_1)$	52706.8	170587.6	239833

6d	Sn I	Sb II	Te III	I IV
$E(^3D_1)$	51474.7		163330.3	223935.4
$E(^3D_2)$	51010.5	111624.7	171966.1	235535.06

$E(^3D_3)$			171391.06	234415.06
$E(^3F_2)$	51160.2	105915.2	162743	221880.01
$E(^3F_3)$	51754.9		162824.7	223661.03
$E(^3F_4)$	55444.6			
$E(^3P_0)$	55621.9		177845	236360.08
$E(^3P_1)$	55688.4	112404.1	174500.8	235740.7
$E(^3P_2)$	55296.1		170417.9	223412.02
$E(^1F_3)$	56298		171066.1	237075.05
$E(^1D_2)$	54713		180432.8	233745.05
$E(^1P_1)$	56659		181034.2	238059.03

De las tablas puede observarse la escasa información existente sobre el antimonio, lo que dificulta bastante los cálculos sobre la secuencia.

Un paso anterior al cálculo de los niveles del Xe V consistió en completar los valores de niveles de energía de la Tabla 4 haciendo una secuencia isoelectrónica de la separación entre tripletes. Estos valores están de acuerdo con los cálculos teóricos, y apoyados en los mismos a través de un gráfico ($E_{ob} - E_{th}$) vs. ξ (carga efectiva del ión, esto es, I para el átomo neutro, II para el elemento una vez ionizado, III dos veces ionizado, etc.). También se pueden interpolar dichos valores, lo que resulta particularmente útil para la determinación de los niveles 3D_1 , 3D_3 , y 3F_4 del antimonio y 3F_4 del telurio y el yodo. En el caso de los singletes, la interpolación se realiza linealizando las curvas al dividir ($E_{ob} - E_{th}$) por una constante "c" convenientemente elegida. Para no ser redundante con la información presentada, mostramos solo los resultados obtenidos de dichos cálculos en la Tabla 5 y un análisis más detallado de este método se presentará para los niveles de energía del Xe V.

Tabla 5: Niveles de energía de la secuencia isoelectrónica del Xe V

	Sn I	Sb II	Te III	I IV
$E(^3D_1)$	51475	106039	163330	223935

$E(^3D_2)$	51010	111625	171966	235535
$E(^3D_3)$		111346	171391	234415
$E(^3F_2)$	51160	105915	162743	221880
$E(^3F_3)$	51755	106180	162825	223661
$E(^3F_4)$	55445	113136	174574	239800
$E(^3P_0)$	55622	114382	177845	236360
$E(^3P_1)$	55688	112404	174501	235741
$E(^3P_2)$	55296	111465	170418	223412
$E(^1F_3)$	56298	110807	171066	237075
$E(^1D_2)$	54713	120755	180433	233745
$E(^1P_1)$	56659	120567	181034	238059

4.2.2 Secuencia isoelectrónica de niveles en la configuración 7s.

En una primera aproximación para determinar los valores de energía de la configuración 7s se representó la energía en cm^{-1} vs. carga efectiva del ión en un gráfico de dispersión y se ajustó con una curva de tendencia polinómica, en este caso, una cuadrática cuyo coeficiente de correlación R^2 es igual a 1. Las Figuras 1 y 2 muestran dicha representación⁽¹⁾. Los valores de energía calculados para la configuración 7s del Xe V mediante una extrapolación de las funciones cuadráticas se resumen en la Tabla 6.

¹ La notación en las gráficas no distingue subíndice ni superíndice, por lo tanto 3p2 se lee 3P_2 .

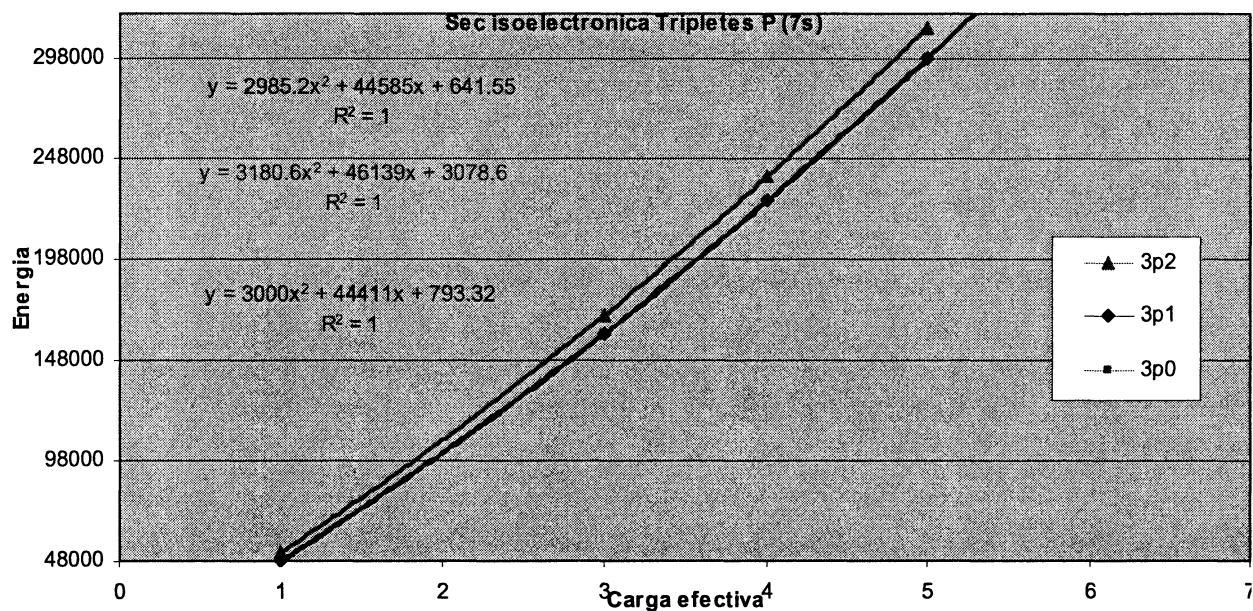


Figura 1

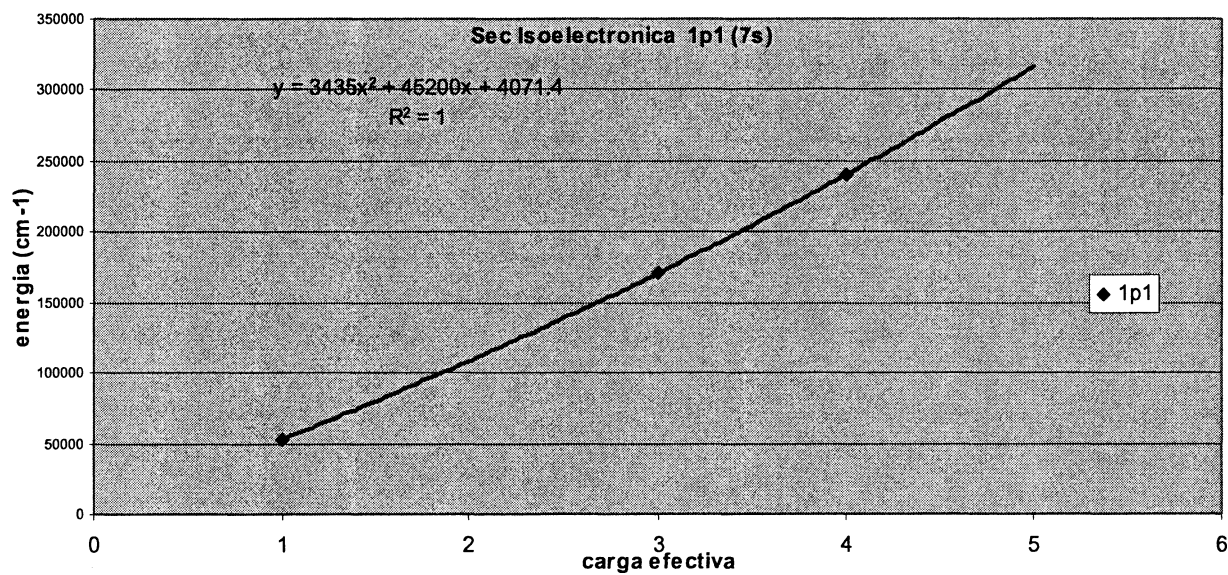


Figura 2

Tabla 6: Niveles de energía extrapolados para la configuración 7s.

7s	Xe V
$E(^3P_0)$	297808
$E(^3P_1)$	298196
$E(^3P_2)$	313236
$E(^1P_1)$	315946

4.2.3 Regularidades en las diferencias de tripletes.

Un mejor ajuste de estos cálculos se puede lograr en el caso de los tripletes, si consideramos, por ejemplo, la separación de los mismos haciendo la diferencia entre $E(^3P_0)-E(^3P_2)$ y $E(^3P_1)-E(^3P_2)$ vs. carga efectiva. Dicha regularidad reportada por Edlén ref. (6) muestra que la separación de niveles de un término es resultado directo de la acción de la energía de interacción spin-órbita y una combinación lineal de dicha integral, (ver ecuación (2.23)). La representación se muestra en la Figura 3 y la extrapolación para el Xe V predice los valores -15617 y -15324 cm^{-1} para las diferencias entre $E(^3P_1)-E(^3P_2)$ y $E(^3P_0)-E(^3P_2)$ respectivamente. Las mismas se presentan en la Tabla 7 y se comparan con los valores obtenidos a partir de la secuencia isoelectrónica inicial (Tabla 6).

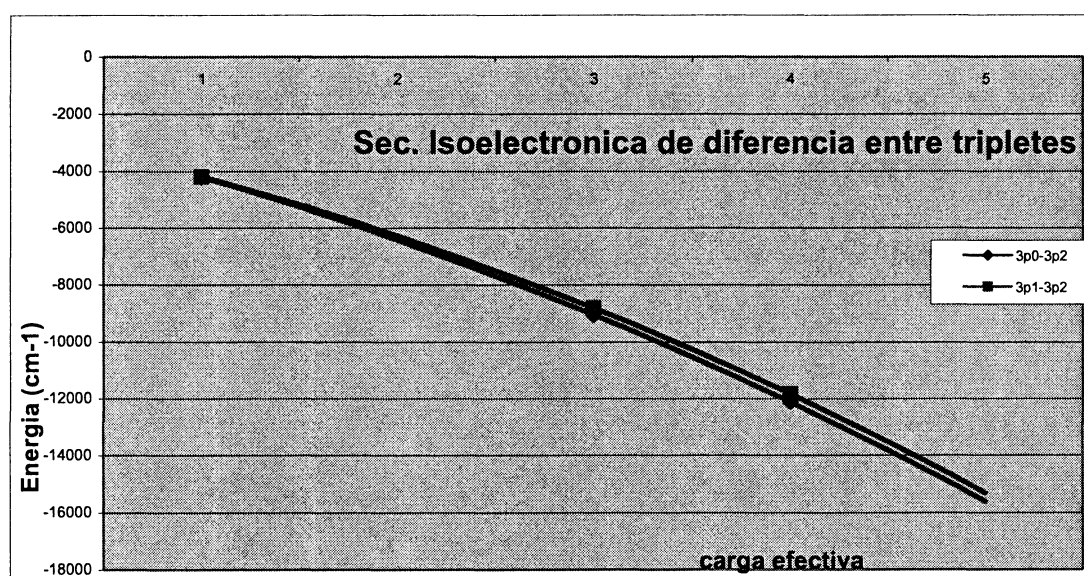


Figura 3

Tabla 7: Diferencias entre los niveles de energía de los tripletes.

	Sec. de tripletes	Sec. de niveles de energía
$E(^3P_0) - E(^3P_2)$	-15617.2	-15428.03
$E(^3P_1) - E(^3P_2)$	-15323.95	-15039.43

Un criterio valido para la elección final de estos valores es tomar un valor intermedio.

4.2.4 Regularidades de tripletes pesados.

A lo largo de este trabajo se realizaron diversos estudios de regularidades tanto de parámetros como de niveles de energía. En una regularidad que fue empíricamente hallada se observó que, a lo largo de una secuencia isoelectrónica el cociente entre la sumatoria de los niveles de tripletes pesados en $(2J+1)$ y la sumatoria de los niveles pesados en J , (ecuación (4.1)) toma valores entre 0 y 7, según se trate de tripletes P, D, F, etc. La variabilidad de estos valores se observa en el segundo o tercer decimal, lo que hace de esta regularidad un mejor ajuste a la hora de calcular los niveles del triplete.

$$C(i) = \frac{\sum (2j+1)E_i}{\sum jE_i} \quad (4.1)$$

En el caso de un triplete P, esto será:

$$C(^3P_0, ^3P_1, ^3P_2) = \frac{E_{^3P_0} + 3 * E_{^3P_1} + 5 * E_{^3P_2}}{1 * E_{^3P_1} + 2 * E_{^3P_2}} \quad (4.2)$$

Una variante de esta regularidad consiste en pesar los niveles de dos tripletes cuando alguno de ellos es desconocido o incluso para mejorar los cálculos entre dos niveles.

$$C(^3P_1, ^3P_2) = \frac{3 * E_{^3P_1} + 5 * E_{^3P_2}}{1 * E_{^3P_1} + 2 * E_{^3P_2}} \quad (4.3)$$

En la Tabla 8 se muestran los valores de "C" para las distintas combinaciones de tripletes y su extrapolación para el Xe V. Si consideramos un error de 2 cm⁻¹ en el valor

experimental de los niveles de energía, la teoría de errores predice un error de $7 \cdot 10^{-5}$ en el valor de C.

Tabla 8: Coeficiente C para relación entre niveles pertenecientes a un mismo triplete.

	Sn I	Te III	I IV	Xe V
$C(^3P_0, ^3P_1, ^3P_2)$	2.65749	2.66031	2.66064	2.66085
$C(^3P_0 \text{ y } ^3P_1)$	3.99987	3.99847	3.99870	3.99882
$C(^3P_0 \text{ y } ^3P_2)$	5.91988	5.94668	5.94917	5.95075

A partir de las expresiones (4.1) y (4.2) se plantea un sistema de ecuaciones a fin de calcular los valores de energía E_i de cada triplete, resumidos en la Tabla 9. Un análisis de la bondad de este ajuste se puede observar si comparamos los niveles de tripletes predichos con este método y los calculados con la secuencia isoelectrónica de niveles extrapolados, (ver Tabla 6).

Tabla 9: Comparación de niveles de energía entre la sec. de niveles y la sec. de tripletes pesados (valores de energía en cm^{-1})

	Sec de niveles	Sec de tripletes pesados
$E(^3P_0)$	297808	297809
$E(^3P_1)$	298196	298161
$E(^3P_2)$	313236	313236

4.2.5 Estudio de regularidades en la configuración $6d$.

En el caso de la configuración $6d$ se realizaron los mismos procedimientos que se mencionaron en la configuración $7s$, sin embargo las regularidades de tripletes pesados resultaron de gran importancia para ajustar los niveles debido a que se desconocen los 3D_3 y 3F_4 de la secuencia. Las Figuras 4, 5 y 6 muestran las

secuencias isoelectrónicas de los niveles de energía para los tripletes D, F y P respectivamente y los valores extrapolados para el Xe V se presentan en la Tabla 10 junto a los valores calculados a través de la secuencia de tripletes pesados.

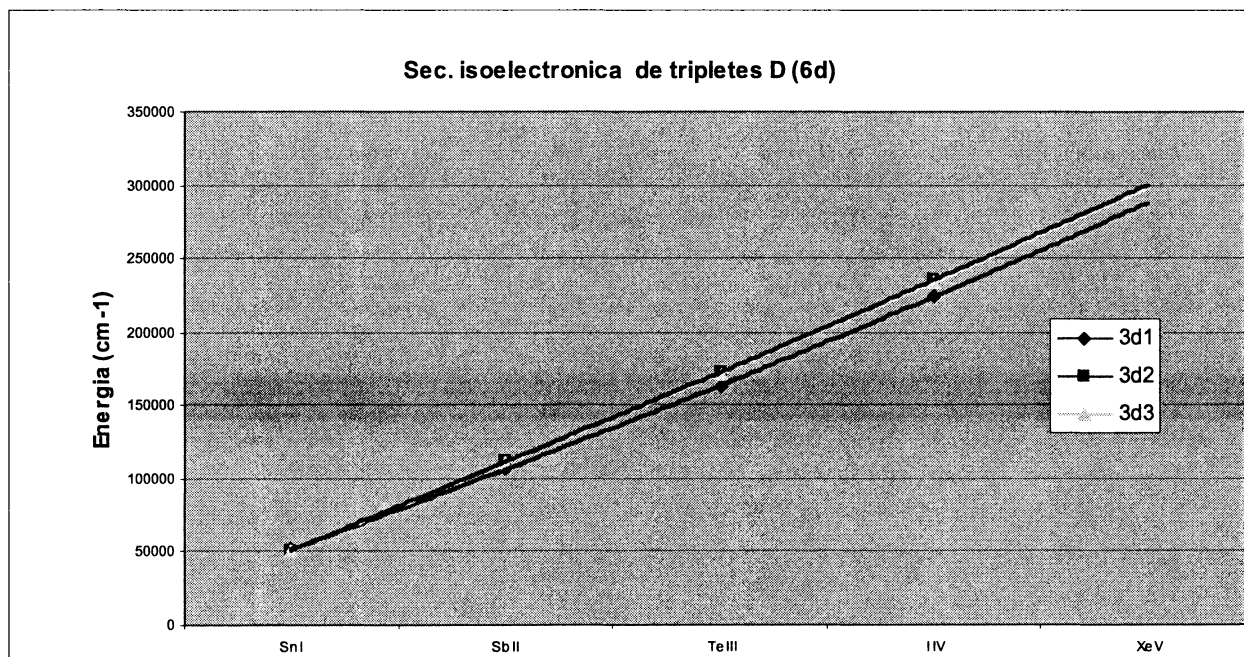


Figura 4

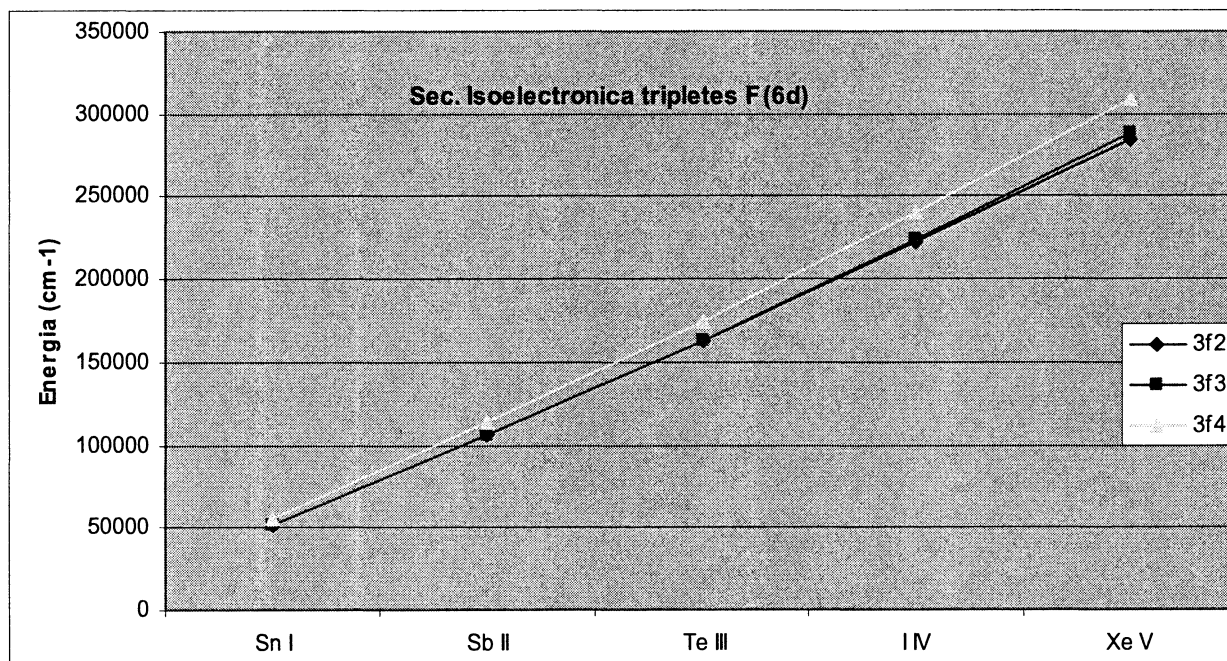


Figura 5

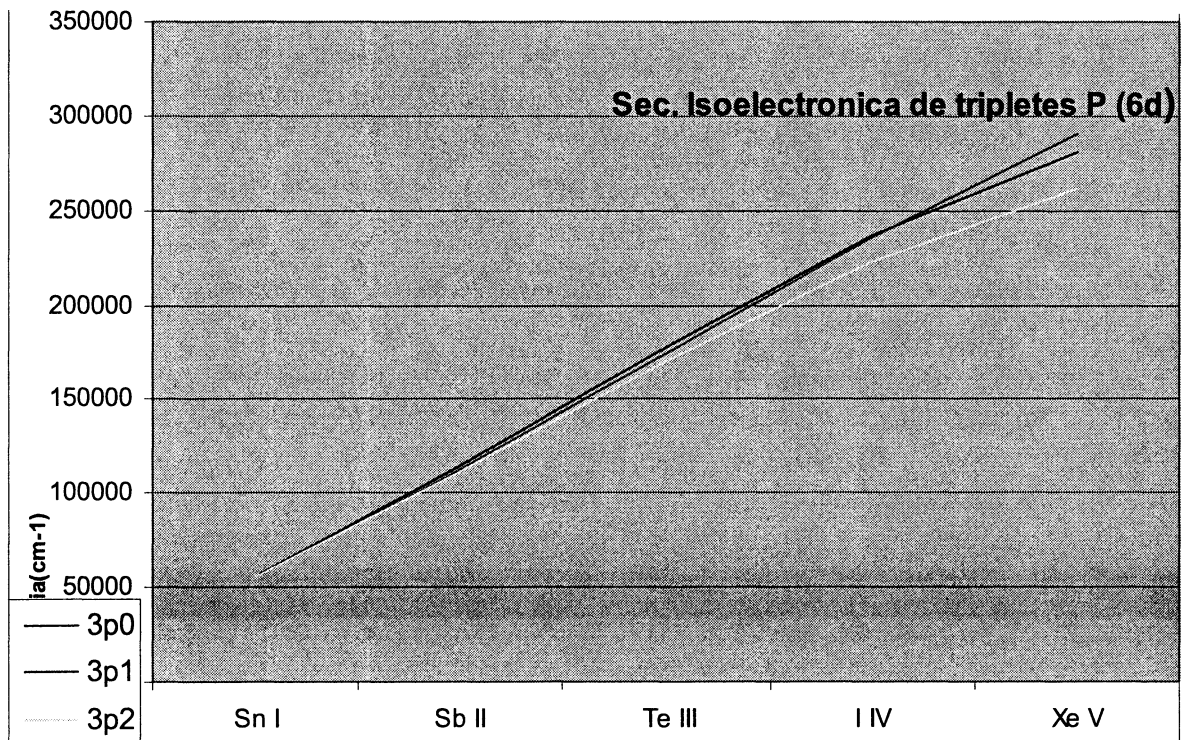


Figura 6

La secuencia isoelectrónica de niveles se realizó a partir de los datos reportados en la Tabla 4, sin embargo un segundo proceso de cálculo se llevó a cabo haciendo uso de las regularidades de tripletes pesados. Puede verse en la Tabla 4, donde se reportan los datos publicados de la secuencia, que en el caso del antimonio sólo se conocen 3 niveles correspondientes a los tripletes 3D_2 , 3F_2 y 3P_1 . Sobre la base de estos tripletes se realizó una secuencia de tripletes pesados y se interpolaron los valores del antimonio (Tabla 5). En el caso del XeV se realizaron dos tipos de cálculos: la secuencia isoelectrónica de niveles sin considerar los valores de antimonio y la secuencia de tripletes pesados haciendo uso de los cálculos correspondiente al antimonio previamente calculados. Ambos resultados se reportan en la Tabla 10.

Tabla 10: Comparación de niveles de energía entre la sec. Isoelectrónica y la secuencia de tripletes (valores en cm^{-1})

6d	Sec isoelectrónica	Sec. de tripletes
$E(^3D_1)$	287657	287415
$E(^3D_2)$	301164	299706
$E(^3D_3)$	299544	297872
$E(^3F_2)$	283249	283562
$E(^3F_3)$	288029	288028
$E(^3F_4)$		308811
$E(^3P_0)$	280277	
$E(^3P_1)$	289963	289963
$E(^3P_2)$	261708	263417
$E(^1F_3)$	308834	
$E(^1D_2)$	280690	
$E(^1P_1)$	291641	

4.2.6 Inversión de triplete.

Consideremos a modo de ejemplo el triplete D de la configuración 6d. Una de las particularidades de esta configuración es la inversión del 3D_2 por encima del 3D_3 y 3D_1 . Para confirmar que dicha inversión es un comportamiento regular de esta configuración y no una inadecuada extrapolación, se comparó con otras configuraciones (nd). En la figura 7 se representan los valores de energía de los tripletes para la configuración 6d del TeIII, I IV, Xe V (valores extrapolados) y la configuración 5d del Xe V vs. el valor de J. En dicha gráfica se observa la regularidad de la inversión de niveles.

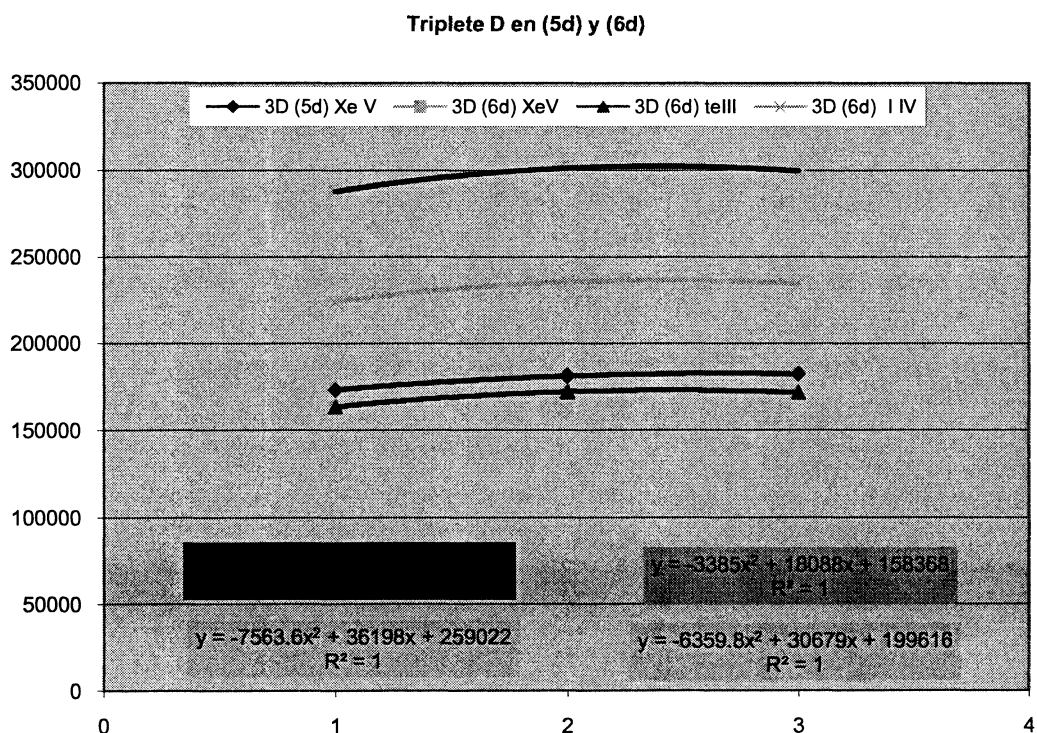


Figura 7

Un estudio más detallado sobre el comportamiento de dichas curvas nos permite encontrar una expresión empírica para calcular los niveles de los tripletes con un error menor al 0.5%. Se trata de una ecuación cuadrática cuya abscisa al vértice es el valor esperado de J y cada ión se diferencia en el coeficiente principal de la cuadrática.

$$E^{3_d}(j) = a * (J^2 - 4,82389 * J - 32.4079)$$

La Tabla 11 muestra los valores experimentales y calculados con esta expresión para el Te III y I IV.

Tabla 11: Comparación entre los valores de energía experimentales y calculados de los tripletes. (valores en cm^{-1})

Te III	Experimental	Calculados
$E(^3D_1)$	163330	163701
$E(^3D_2)$	171966	171942
$E(^3D_3)$	171391	171146

I V

$E(^3D_1)$	223935	224139
$E(^3D_2)$	235535	235448
$E(^3D_3)$	234415	234386

Una vez asumida esta inversión resulta claro que una secuencia de diferencia de tripletes no es apropiada. Por este motivo se realizó un ajuste de niveles con la secuencia de tripletes pesados. La Tabla 12 muestra los valores calculados con esta secuencia junto a los coeficientes $C(i)$, las celdas sombreadas corresponde a valores de niveles de energía calculados y el resto son experimentales.

Tabla 12 : Valores de niveles de energía calculados con la sec. tripletes pesados y valores de los coeficientes C.

	Sn I	Sb II	Te III	I IV	Xe V
$E(^3D_1)$	51475	106039	163330	223935	287415
$E(^3D_2)$	51010	111624	171966	235535	299706
$E(^3D_3)$	50883	111346	171391	234415	297872
$c(^3D_2, ^3D_1)$	0.66767	0.66101	0.66099	0.66110	0.66207
$c(^3D_2, ^3D_3)$	0.4001	0.4001	0.40013	0.40019	0.40025

Los valores extrapolados del Xe V se usaron para intentar estimar los valores de los niveles de energía experimentales a través de un programa diseñado para tal fin.

4.3 Método Gráfico

A lo largo de este trabajo se desarrolló un software con el propósito de presentar en forma gráfica e interactiva el conjunto de información necesaria tanto para la clasificación de líneas espectrales como para la exploración de niveles de energía nuevos.

4.3.1 Proceso de clasificación de líneas espectrales.

El punto de partida para este tipo de tarea lo constituyen las bases de datos de niveles de energía conocidos y las líneas espectrales experimentales. Dicha información se representa en una Tabla de doble entrada (tablón), correspondiente a los niveles de energía para las configuraciones de paridad par e impar respectivamente. Las líneas espectrales son el resultado de las transiciones entre niveles de distinta paridad y se ubican en los casilleros correspondientes a dichas transiciones. Un clickeado me permite acceder a toda la información asociada a dicha línea, tal como intensidad, especie iónica, y/o clasificación si la misma fuera conocida [7].

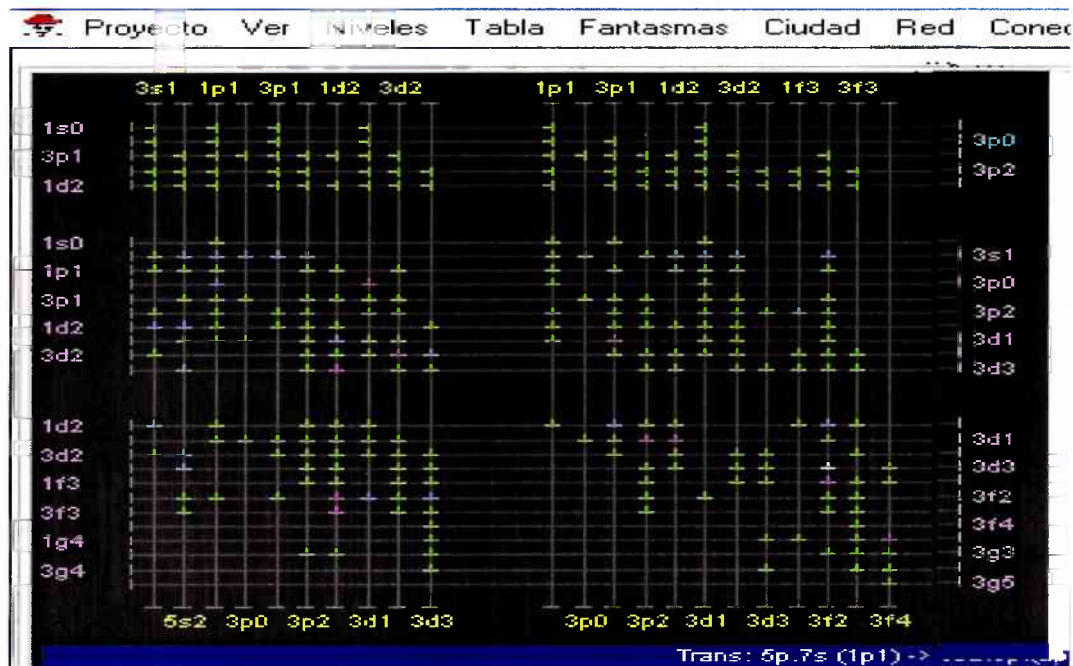


Figura 8

Una de las opciones del programa nos permite activar las reglas de selección para los números cuánticos j , l y s según el tipo de acoplamiento que consideremos apropiado. De ese modo las transiciones prohibidas quedan eliminadas en el tablón. Este proceso nos permite visualizar fácilmente líneas espectrales cuya clasificación

aún no se conoce y en virtud de la posición que ocupen, su clasificación será unívoca. Finalmente toda la información se exporta a un archivo .txt.

4.3.2 Explorador de niveles.

Como bien sabemos, una de las tareas más importantes dentro de la espectroscopia atómica es la búsqueda y determinación de niveles de energía nuevos. El punto de partida será entonces extender el tablón dejando fijo los niveles conocidos de una paridad y creando intervalos de energía de la otra paridad, cuyos valores centrales serán los obtenidos a partir de cálculos teóricos como las salidas de Cowan, o semiempíricos a través de secuencias isoelectrónicas, isonucleares, etc.

En este caso cada casillero del tablón ya no representa una transición sino que lo que se observa es un conjunto de líneas espectrales correspondiente al intervalo de energía considerado. Dentro del intervalo cada línea espectral está representada por un color según la siguiente clasificación:

Rojas: líneas espectrales de asignación iónica dudosa.

Blancas: líneas con clasificación previa

Azules: líneas de la especie iónica en estudio que aún no fueron clasificadas.

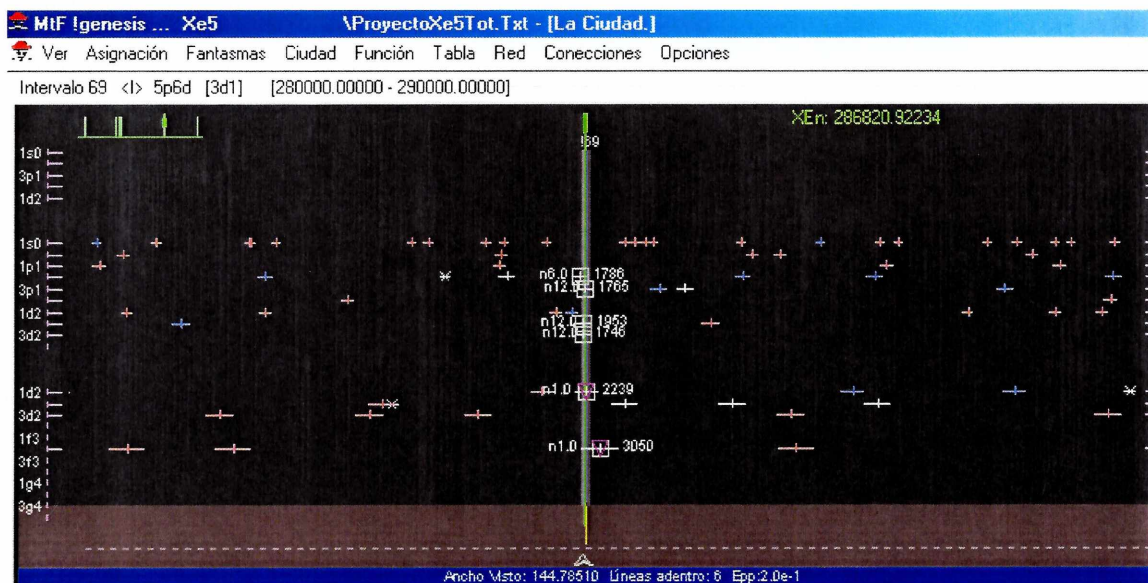


Figura 9: Conjunto de líneas espectrales en un intervalo de energía correspondiente a un 3D_1

Resulta esperable que el mayor número de alineaciones se presente en un valor de energía correspondiente a algún nivel de energía, sin embargo la confirmación o no del mismo solo será posible a través del análisis de intensidades, probabilidades de transición, composición de niveles, etc.

4.3.3 Explorador de Triplettes.

La experiencia en el cálculo de niveles muestra que los valores teóricos ab initio pueden tener corrimientos de hasta un 10 % con respecto a los valores experimentales; sin embargo las diferencias entre las energías de los triplettes tienen un excelente ajuste entre valores teóricos y experimentales. Haciendo uso de este concepto, el graficador posee una subrutina que opera como una red y busca los nodos que tengan un determinado número de alineaciones y disten entre sí energías equivalentes a las diferencias entre los triplettes, partiendo de un valor de triplete tomado como base.

Como ejemplo de lo antes dicho, en la siguiente gráfica se muestran las posibles ubicaciones para los triplettes 3P_1 y 3P_2 , tomando como base el valor del 3P_0 en 280442 cm^{-1} y un recorrido de $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$.

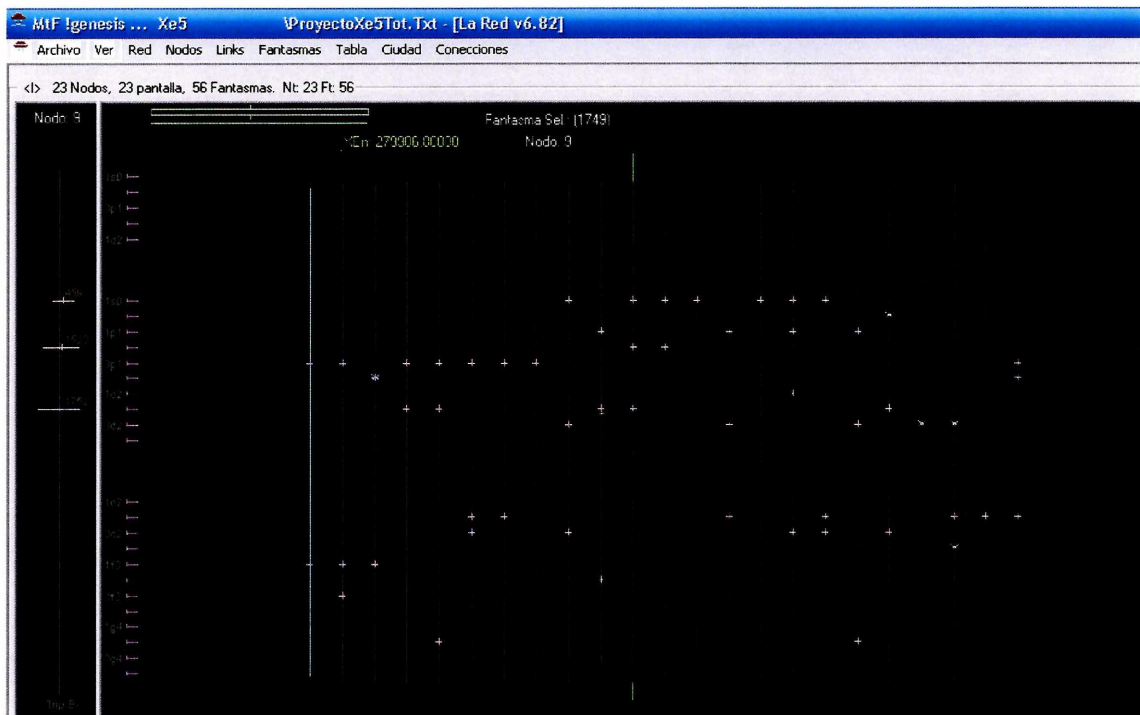


Figura 10: Figura de nodos de energía en 3P .

4.3.4 Aplicaciones del Graficador.

Esta herramienta se aplicó tanto para el Xe IV como para el Xe V. En el caso del Xe IV dio lugar a la clasificación de 49 líneas espectrales nuevas que se presentan en el siguiente capítulo y que fueron reportadas en la ref. [8] donde además se incluyeron las probabilidades de transición, intensidades de oscilador, factores de cancelación y otros parámetros.

El proceso se repitió en el Xe V, donde se incluyeron en el análisis las configuraciones de paridad par $5s^25p^2$, $5s^25p6p$, $5s^25p4f$ y $5s5p^3$, $5s^25p5d$, $5p^25p6s$ para la paridad impar, lográndose clasificar 40 líneas nuevas que se presentan en el capítulo 5.

También se extendió el estudio de las configuraciones $5s^25p6d$ y $5s^25p7s$ cuyos niveles de energía se desconocen. Haciendo uso de los cálculos teóricos (Cowan) y regularidades, como se indicó anteriormente, se hicieron proyecciones sobre el valor de niveles de energía cuya confirmación o no depende de la adquisición de nuevos datos experimentales. Las siguientes Tablas ilustran los resultados obtenidos en cm^{-1} para ambas configuraciones y se comparan con los valores de la secuencia isoelectrónica.

Tabla 13: Comparación de valores hallados mediante el método grafico y por la secuencia isoelectrónica.

Configuración $5s^25p7s$			Configuración $5s^25p6d$		
	Sec. isoel.	Método grafico		Sec isoel	Método grafico
$E(^3P_0)$	297809	297684	$E(^3D_1)$	287415	286820
$E(^3P_1)$	298161	298051	$E(^3D_2)$	299706	300324
$E(^3P_2)$	313236	312956	$E(^3D_3)$	297872	298582

En el apéndice se muestran las transiciones para 3D que resultan de tomar estos valores de energía como válidos.

Referencias:

- [1] Biémont, Quinet, P., Zeippen., C.J., Phys. Scr., 71, 163-169, (2005)
- [2] Tauheed A., Joshi. Y. N., Kaufman, V., Sugar, J., Pinnington, E. H., J. Opt. Soc. Am., B10, 561 (1993)
- [3] Gallardo, M., Raineri, M., Reyna Almandos, J.G., Z Phys., D30, 261 (1994)
- [4] Gallardo, M., Raineri, M., Reyna Almandos, J.G., Sobral, H., Callegari, F., JQSRT, 61, 319 (1999)
- [5] Larsson, M. O. *et al.*, Phys. Scr., 53, 317 (1996)
- [6] Edlen, B., Atomic Spectra, Handbuch der Physik. Vol XXVII. Springer-Verlag, Berlin (1964)
- [7] Migueles, M., Lagorio, C., Giuliani, M., Padilla, S., "*Método gráfico para el análisis espectral*", 90^a Reunión de la Asociación de Física Argentina, (2005)
- [8] Raineri, M., Lagorio, C., Padilla, S., Gallardo, M., Reyna Almandos, J. G., Atomic Data and Nuclear Data Tables, 94, 140-159 (2008)

Capítulo 5

Resultados y Discusiones

En el capítulo anterior se trató el análisis espectral del Xe V incluyendo todos los aspectos necesarios para dicho análisis, esto es, cálculos teóricos, estudio de regularidades, confrontación con datos experimentales, etc. El presente capítulo está destinado a presentar resultados del análisis espectral aplicado al estudio del Xe IV, Xe VII, Xe IX, Ne IV y del láser de Xe.

5.1 Análisis espectral del Xe IV

Es bien conocida la importancia de obtener con precisión datos atómicos, como tiempos de vida media y probabilidades de transición para muchos campos de la física. Las probabilidades de transición se necesitan para el análisis directo de la composición química estelar y para calcular el transporte de energía a través de las estrellas en el modelo de las atmósferas. Estos datos son necesarios para una gran cantidad de elementos químicos con sus numerosos iones, y para el vasto número de transiciones. Valores precisos de intensidades de oscilador son también muy utilizados en la física del láser [2].

En el caso del Xe IV se hicieron cálculos *ab initio* para obtener los parámetros de energía tanto en las configuraciones pares e impares. En este cálculo se incluyeron las configuraciones $5s5p^4 + 5s^25p^2(5d + 6d) + 5s^25p^2(6s+7s)$ y las $5s^25p^3 + 5s^25p^2(6p+4f) + 5s^25p^2(7p+5f) + 5s5p^35d + 5s5p^36s + 5s^05p^5$ para las configuraciones par e impar respectivamente. En el caso de la paridad par, los valores experimentales de las configuraciones $5s^25p^26d$ y $5s^25p^27s$ resultan desconocidos. Por lo tanto, todos los parámetros radiales fueron fijados en el least square (LS) de esta paridad, con excepción de los valores de las energías promedios los cuales se calcularon a través de secuencias isoelectrónicas e isonucleares, resultando en los valores 253100 y

257000 cm^{-1} respectivamente. A este mismo resultado llegamos si sumamos la energía promedio experimental de la configuración fundamental con el valor ab initio HF para dicha configuración. En estos cálculos, las integrales de Slater y los parámetros espín-órbita para las configuraciones conocidas se dejaron libres. Las integrales de interacción de configuraciones se fijaron al 0.85 de su valor HF, excepto las integrales de las configuraciones $5s5p^4$ - $5s^25p^26s$, $5s^25p^25d$ y $5s^25p^26s - 5s^25p^25d$ que se fijaron en 0.70 y 0.80 respectivamente. La desviación estándar dio 151 cm^{-1} y estos resultados ajustan muy bien con los parámetros publicados por Tauheed *et al.* [1] donde no fue incluida la configuración $5s^25p^27s$.

En el caso de la paridad impar las interacciones importantes suceden entre las configuraciones $5s5p^35d$ y $5s^05p^5$ y las configuraciones experimentalmente conocidas. Por esta razón, estas configuraciones se incluyeron en los cálculos de least squares.

A través de estos cálculos, en donde se optimizaron los parámetros radiales mediante el ajuste de los valores de energía experimental a los teóricos, se determinaron las probabilidades de transición para 769 líneas espectrales conocidas y 49 líneas nuevas clasificadas. Los cálculos de LS también mostraron que la composición de niveles está muy mezclada, lo cual coincide con los trabajos previamente publicados ref. [2].

Para reducir el número de líneas con factor de cancelación (CF) bajo, se realizó un nuevo cálculo en el cual se incluyeron solo las configuraciones experimentalmente conocidas y se calcularon las probabilidades de transición junto al log (gf), las que se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Clasificación de líneas experimentales nuevas del Xe IV

λ_{obs} in air (nm)	σ_{obs} (cm^{-1})	$\Delta\sigma_{\text{cal}}$ (cm^{-1})	Transición	Int.	Log(gf)
429.517	23275.40	4.8	$5s^25p^2(1D)5d \ ^2D_{3/2} - 5s^25p^2(3P)4f \ ^2D_{3/2}$	4	-3.601
429.331	23285.52	4.3	$5s^25p^2(3P) \ 6s \ ^2P_{3/2} - 5s^25p^2(3P)4f \ ^4F_{5/2}$	10	-2.208
426.608	23434.15	2.9	$5s^25p^2(3P) \ 6s \ ^2P_{3/2} - 5s^25p^2(3P)4f \ ^4D_{1/2}$	3	-3.630

419.474	23832.69	2.7	$5s^25p^2(1D)5d^2P_{1/2} - 5s^25p^2(3P)6p^2D_{3/2}$	4	-1.741
382.889	26109.84	10.5	$5s^25p^2(1S)5d^2D_{5/2} - 5s^25p^2(1D)6p^2D_{3/2}$	6	-1.647
371.525	26908.46	9.2	$5s^25p^2(3P)5d^2F_{5/2} - 5s^25p^2(3P)6p^4D_{7/2}$	2	-1.558
357.986	27926.11	6.0	$5s^25p^2(3P)5d^4P_{1/2} - 5s^25p^2(3P)6p^4D_{3/2}$	6	-3.845
343.813	27077.27	7.8	$5s^25p^2(3P)5d^4P_{5/2} - 5s^25p^2(3P)4f^2D_{5/2}$	9	-1.599
299.299	33401.70	1.7	$5s5p^4^2P_{3/2} - 5s^25p^2(3P)4f^2D_{3/2}$	3	-1.057
298.121	33533.67	4.1	$5s^25p^2(3P)5d^4D_{5/2} - 5s^25p^2(3P)4f^4G_{7/2}$	1	-1.163
294.223	33977.92	8.2	$5s^25p^2(3P)5d^4D_{7/2} - 5s^25p^2(3P)4f^2G_{7/2}$	1	-2.112
285.368	35032.21	2.3	$5s5p^4^2P_{3/2} - 5s^25p^2(3P)6p^4S_{3/2}$	1	-0.905
283.960	35205.91	6.2	$5s^25p^2(3P)6s^4P_{3/2} - 5s^25p^2(3P)6p^2D_{5/2}$	6	-0.243
274.255	36451.67	1.5	$5s^25p^2(1D)5d^2P_{1/2} - 5s^25p^2(3P)6p^2P_{1/2}$	6	-1.762
260.007	38449.05	9.6	$5s^25p^2(1D)6s^2D_{5/2} - 5s^25p^2(1D)6p^2P_{3/2}$	1	-0.060
217.761	45907.57	8.1	$5s^25p^2(3P)5d^4F_{7/2} - 5s^25p^2(3P)4f^4D_{7/2}$	9	-1.390
213.896	46751.7	2.5	$5s^25p^2(3P)5d^4D_{1/2} - 5s^25p^2(3P)4f^4F_{3/2}$	2	-0.585
208.155	48041.1	39.9	$5s^25p^2(3P)5d^4D_{5/2} - 5s^25p^2(3P)6p^2D_{3/2}$	2	-2.546
204.352	48935.2	4.6	$5s^25p^2(3P)6s^2P_{1/2} - 5s^25p^2(1D)6p^2D_{3/2}$	8	-1.891
196.406	50914.9	5.4	$5s5p^4^2P_{3/2} - 5s^25p^2(1D)6p^2D_{5/2}$	9	-1.813
187.716	53272.0	4.5	$5s^25p^2(3P)5d^4P_{1/2} - 5s^25p^2(1D)6p^2D_{3/2}$	7	-2.234
185.427	53929.6	31.9	$5s^25p^2(1D)5d^2F_{7/2} - 5s^25p^2(3P)6p^4D_{5/2}$	8	-3.315
184.898	54083.9	6.3	$5s5p^4^2P_{3/2} - 5s^25p^2(1D)6p^2P_{1/2}$	8	-1.225
182.276	54861.9	60.3	$5s5p^4^2P_{1/2} - 5s^25p^2(1S)6p^2P_{1/2}$	2	-2.520
182.213	54880.8	1.3	$5s^25p^2(3P)5d^4F_{7/2} - 5s^25p^2(3P)4f^4F_{5/2}$	12	-1.021
179.549	55695.1	3.2	$5s^25p^2(3P)5d^2P_{3/2} - 5s^25p^2(3P)4f^2D_{5/2}$	10	-1.296
172.641	57923.7	3.3	$5s^25p^2(3P)5d^4P_{1/2} - 5s^25p^2(1D)4f^2P_{1/2}$	3	-1.510
169.679	58934.8	6.0	$5s^25p^2(3P)6s^4P_{1/2} - 5s^25p^2(1D)6p^2D_{3/2}$	2	-3.246
161.172	62045.5	5.4	$5s^25p^2(1D)5d^2F_{7/2} - 5s^25p^2(3P)6p^4P_{5/2}$	10	-1.147

159.037	62878.4	6.4	$5s^25p^2(^3P)6s\ ^4P_{1/2} - 5s^25p^2(^1D)6p\ ^2P_{1/2}$	5	-2.350
144.594	69159.2	9.4	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4F_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^4P_{3/2}$	1	-3.342
144.369	69266.9	4.9	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^2P_{1/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^2P_{3/2}$	1	-0.913
135.799	73638.2	40.5	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4F_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^2F_{5/2}$	2	-3.195
135.635	73727.3	6.2	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4F_{9/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^2F_{7/2}$	2	-0.650
135.502	73799.6	801.1	$5s^25p^2(^1D)5d\ ^2F_{5/2} - 5s^25p^2(^1D)6p\ ^2F_{5/2}$	2	-0.849
133.315	75010.3	1.5	$5s5p^4\ ^2D_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^2D_{5/2}$	3	-1.600
132.359	75552.1	2.9	$5s5p^4\ ^2D_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^4S_{3/2}$	2	-2.031
129.467	77239.8	9.7	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4F_{5/2} - 5s^25p^2(^1D)4f\ ^2D_{3/2}$	1	-2.638
129.241	77374.8	6.9	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4F_{7/2} - 5s^25p^2(^1D)4f\ ^2D_{5/2}$	1	-2.743
127.730	78290.1	1.7	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4D_{3/2} - 5s^25p^2(^1D)6p\ ^2P_{3/2}$	2	-3.034
126.764	78886.8	6.8	$5s^25p^3\ ^2P_{1/2} - 5s5p^4\ ^4P_{3/2}$	1	-3.998
126.034	79343.7	4.7	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^2P_{1/2} - 5s^25p^2(^1D)6p\ ^2D_{3/2}$	3	-3.238
125.410	79738.5	42.0	$5s5p^4\ ^2D_{5/2} - 5s^25p^2(^1D)4f\ ^2F_{5/2}$	1 ^b	-2.588
124.546	80291.6	90.4	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4D_{5/2} - 5s^25p^2(^1S)4f\ ^2F_{7/2}$	1	-5.002
123.209	81162.9	60.4	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4F_{3/2} - 5s^25p^2(^1D)6p\ ^2D_{3/2}$	2	-1.446
112.286	89058.3	6.8	$5s5p^4\ ^4P_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^2D_{5/2}$	2	-2.126
109.328	91467.9	70.4	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^2P_{3/2} - 5s^25p^2(^1D)6p\ ^2P_{3/2}$	1	-2.302
105.282	94983.0	1.8	$5s5p^4\ ^2D_{3/2} - 5s^25p^2(^1D)6p\ ^2D_{5/2}$	1	-2.613
103.256	96846.7	2.3	$5s5p^4\ ^4P_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^4F_{5/2}$	4 ^b	-1.654

En el presente trabajo sólo reportamos las transiciones nuevas y en Raineri *et al.* [2] se encuentra el listado completo de las líneas espectrales.

Con el objetivo de comparar nuestros resultados con los de Bertuceli *et al.* [3], se reproducen en la Tabla 2 los valores de $gA_{ij}(ex)$ medidos en unidades de 10^8 s y los cocientes $gA_{ij}(ex.)/gA_{ij}(th)$ entre valores teóricos y experimentales

correspondientes a dicha referencia (columna A), junto a los resultados obtenidos en este trabajo (columna B).

Para explicar las diferencias entre valores experimentales y teóricos observados en la columna A se puede considerar la mezcla en la composición de autovectores en los niveles de energía del Xe IV en un acoplamiento LS [4]. Consideremos, por ejemplo, la línea cuya longitud de onda es 308.305 nm que está clasificada como $(^3P)5d\ ^4P_{3/2} - (^3P)6p\ ^2S_{1/2}$ y cuyo cociente $gA_{ij}(ex.)/gA_{ij}(th)$ es 28.7. El nivel de energía $(^3P)6p\ ^2S_{1/2}$ está muy mezclado con los niveles $(^3P)6p\ ^4P_{1/2}$ y $(^3P)6p\ ^4D_{1/2}$. Si consideramos en el cálculo la segunda composición de autovectores, el cociente $gA_{ij}(ex.)/gA_{ij}(th)$ se reduce al valor 14,81 (columna B).

El mismo análisis se puede hacer para las líneas 310.323 nm y 328.598 nm, donde los cocientes se redujeron de 14.00 a 5.69 y de 5.90 a 2.76 respectivamente, como se observa en la columna B de dicha tabla.

Tabla 2.: Comparación de los valores teóricos y experimentales de gA_{ij}

λ_{obs} in air (nm)	Transición	gA_{ij} (ex.) [3]	gA_{ij} (ex.)/ gA_{ij} (th.) [3]	$gA_{ij}(ex.)/gA_{ij}$ (th.)
			Columna A	Columna B
304.426	$5s^25p^2(^3P)6s\ ^2P_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^2P_{3/2}$	7.52 +/- 0.71	0.96	1.01
307.972	$5s^25p^2(^3P)6s\ ^4P_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^4D_{7/2}$	20.11 +/- 2.51	1.03	0.92
308.305	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4P_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^2S_{1/2}$	4.88 +/- 0.77	24.40	14.81
310.323	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4P_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^4F_{3/2}$	1.82 +/- 0.18	36.40	5.69
310.562	$5s^25p^2(^3P)6s\ ^2P_{1/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^2D_{3/2}$	3.67 +/- 0.13	5.32	5.65
317.525	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^2D_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^2D_{5/2}$	5.97 +/- 0.47	1.20	1.49
317.927	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^2D_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p\ ^2D_{5/2}$	2.27 +/- 0.68	0.52	1.08
328.598	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^4P_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^4F_{3/2}$	0.59 +/- 0.11	4.54	2.76
328.903	$5s^25p^2(^3P)5d\ ^2D_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)4f\ ^2D_{3/2}$	1.54 +/- 0.12	7.70	9.06

331.040	$5s^25p^2(^3P)5d \ ^4P_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)4f \ ^2G_{7/2}$	1.70 +/- 0.15	0.79	0.70
332.219	$5s^25p^2(^1D)6s \ ^2D_{3/2} - 5s^25p^2(^1D)6p \ ^2D_{3/2}$	4.59 +/- 0.55	0.82	0.90
333.283	$5s^25p^2(^3P)6s \ ^4P_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^2D_{5/2}$	7.31 +/- 0.95	1.59	1.39
338.675	$5s^25p^2(^3P)6s \ ^2P_{1/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^2D_{3/2}$	3.14 +/- 0.24	1.28	1.31
349.789	$5s^25p^2(^3P)6s \ ^4P_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^2S_{1/2}$	1.34 +/- 0.29	0.64	0.65
351.356	$5s^25p^2(^3P)6s \ ^4P_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^4D_{5/2}$	0.99 +/- 0.19	1.13	0.79
359.537	$5s^25p^2(^3P)6s \ ^2P_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^4S_{3/2}$	1.27 +/- 0.19	1.49	1.53
360.605	$5s^25p^2(^3P)5d \ ^2D_{5/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^2D_{3/2}$	3.16 +/- 0.25	3.90	4.05
366.675	$5s^25p^2(^3P)6s \ ^2P_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^2D_{5/2}$	3.40 +/- 0.17	0.99	1.04
375.071	$5s^25p^2(^3P)6s \ ^2P_{1/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^2S_{1/2}$	1.02 +/- 0.15	1.01	1.04
405.164	$5s^25p^2(^3P)5d \ ^4P_{3/2} - 5s^25p^2(^3P)6p \ ^4D_{1/2}$	1.26 +/- 0.08	7.88	7.88

5.2 Análisis espectral del Xe VIII

Las predicciones teóricas sobre la estructura de las configuraciones usadas en este análisis fueron obtenidas por la diagonalización de la matriz de energía, con un apropiado escalado de los valores Hartree-Fock relativista para los parámetros radiales. El conjunto de configuraciones usadas en el cálculos incluyó todos los niveles de la serie de Rydberg nl ($n < 11$ y $l < 9$). Otros niveles pertenecientes a la serie de Rydberg con mayor energía también se usaron aunque posteriormente se observó que tenían poca influencia sobre nuestros cálculos, de modo que fueron excluidos. También se incluyeron configuraciones de carozo excitado tales como $4d^9 5s^2 + 4d^9 5s 6s + 4d^9 5p 6p + 4d^9 5p^2 + 4d^9 5s 5d + 4d^9 5d^2, 4d^9 5s 5p + 4d^9 5p 5d$ que presentaban una contribución significativa en nuestros cálculos.

En la Tabla 3 se presentan la intensidad de línea, la longitud de onda observada (en vacío), el número de onda, el log (gf) y la clasificación, donde 38 de dichas líneas espectrales son nuevas. El resto de las líneas en esta Tabla son comparadas en la última columna con el valor reportado en las referencias [5, 6, 7, 8].

Las líneas difusas en 605.140, 606.210, 606.490 y 606.810 nm se presentan acá como las transiciones $^2I_{11/2} - ^2H_{9/2}$, $^2I_{11/2} - ^2K_{9/2}$, $^2I_{11/2} - ^2K_{13/2}$, $^2L_{15/2} - ^2K_{13/2}$ respectivamente. La intensidad de las líneas está basada en estimaciones visuales y los valores de número de onda (σ_{cal}) se calcularon a partir de valores de niveles de energía experimentales. Los valores de $\log(gf)$, que se muestran en la columna 5 de la Tabla 3, fueron obtenidos considerando los valores ajustados de los parámetros de energía en los cálculos de Hartree - Fock. Para las paridades par e impar de las configuraciones de la serie de Rydberg, los parámetros de energía liberados en el least-squares estuvieron de acuerdo con los valores HF escalados. Todas las integrales de interacción de configuraciones se fijaron al 100% de su valor HF [9].

Tabla 3: Líneas clasificadas del XeVIII

Int.	λ_{vac} (nm)	Numero de onda		Log(gf)	Transición	λ_{vac} (Å) Referencia
		σ_{obs}	$\Delta\sigma_{cal}$			
5	614.900	16262.8	63	0.902	9p $^3P_{3/2} - 9d \ ^2D_{5/2}$	Nueva
2dif	606.977	16475.1	75	-6.175	9l - 10k	Nueva
4dif	606.656	16483.8		1.344 -0.704	9k - 10l 9i - 10h	6066.7[8]
3dif	606.377	16491.4	92	1.375	9i - 10k	Nueva
2dif	605.506	16515.1	15	-0.716	9k - 10i	Nueva
3dif	601.975	16612.0	12	1.202	9h - 10i	Nueva
8	587.385	17024.6	25	0.477	8s $^2S_{1/2} - 8p \ ^2P_{3/2}$	Nueva
1	582.802	17158.5	58	0.711	9p $^2P_{1/2} - 9d \ ^2D_{3/2}$	Nueva
6	555.290	18008.6	09	0.596	7g $^2G_{7/2} - 8f \ ^2F_{5/2}$	Nueva
7	552.596	18096.4	96	0.710	7g $^2G_{9/2} - 8f \ ^2F_{7/2}$	5524.0[8]
9	558.585	18179.0	80	0.365	6f $^2F_{5/2} - 7d \ ^2D_{3/2}$	[7]
12	534.482	18709.7	10	0.532	6f $^2F_{7/2} - 7d \ ^2D_{5/2}$	5343.7[8]
1	527.980	18940.1	40	-0.766	6f $^2F_{5/2} - 7d \ ^2D_{5/2}$	Nueva
7	493.832	20249.8	50	1.000	9d $^2D_{5/2} - 9f \ ^2F_{7/2}$	4939.0[6]
7	484.205	20652.4	51	0.880	9d $^2D_{3/2} - 9f \ ^2F_{5/2}$	4842.8[6]
9	464.261	21539.6	39	0.343	8d $^2D_{3/2} - 9p \ ^2P_{1/2}$	4643.7[6]
9	442.376	22605.2	05	0.679	8d $^2D_{5/2} - 9p \ ^2P_{3/2}$	4424.9[6]
2	434.073	23037.6	37	-1.162	8k - 9i	4339.1[6]*
9	433.759	23054.3	54	-6.372	8k - 9l	Nueva
12	433.152	23086.6	86	1.406	8i - 9k	4332.8[6]
8	430.758	23214.9	15	1.223	8h - 9i	4308.3[6]
9	409.408	24425.5	26	0.867	8p $^2P_{3/2} - 8d \ ^2D_{5/2}$	4094.7[6]**
9	408.664	24470.0	71	1.197	7f $^2F_{7/2} - 7g \ ^2G_{9/2}$	Nueva
9	407.945	24513.1	13	0.019	7s $^2S_{1/2} - 7p \ ^2P_{1/2}$	Nueva
11	400.171	24989.3	89	1.086	7f $^2F_{5/2} - 7g \ ^2G_{7/2}$	[7]
10	378.646	26409.9	11	0.582	8p $^2P_{1/2} - 8d \ ^2D_{3/2}$	3787.1[8]

9	363.654	27498.7	500	0.401	$6g\ ^2G_{7/2} - 7f\ ^2F_{5/2}$	[7]
2	356.966	28013.9	14	-1.028	$6g\ ^2G_{7/2} - 7f\ ^2F_{7/2}$	Nueva
10	356.842	28023.6	23	0.515	$6g\ ^2G_{9/2} - 7f\ ^2F_{7/2}$	Nueva
12	351.142	28478.5	78	0.232	$7s\ ^2S_{1/2} - 7p\ ^2P_{3/2}$	3512.6[6]
14	335.099	29841.9	42	0.132	$5f\ ^2F_{5/2} - 6d\ ^2D_{3/2}$	3351.7[6]
4	326.228	30653.4	54	-0.311	$8d\ ^2D_{5/2} - 8f\ ^2F_{5/2}$	3262.9[8]
10	325.345	30736.6	37	0.991	$8d\ ^2D_{5/2} - 8f\ ^2F_{7/2}$	Nueva
15	324.692	30788.9	89	0.302	$5f\ ^2F_{7/2} - 6d\ ^2D_{5/2}$	3249.3[6]
12	322.930	30966.5	66	0.781	$8d\ ^2D_{3/2} - 8f\ ^2F_{5/2}$	Nueva
8	320.499	31201.3	01	-0.994	$5f\ ^2F_{5/2} - 6d\ ^2D_{5/2}$	[7]
2	307.446	32526.0	25	-0.601	$7h - 8g$	Nueva
10	295.527	33837.9	39	1.328	$7h - 8i$	2954.1[6]
3	282.876	35351.2	52	0.308	$7d\ ^2D_{3/2} - 8p\ ^2P_{1/2}$	2829.8[6]
5	282.067	35452.6	53	1.016	$7g\ ^2G_{7/2} - 8h$	2821.8[6]
4	271.093	36887.7	88	0.583	$7d\ ^2D_{5/2} - 8p\ ^2P_{3/2}$	2711.14[6]
1	265.616	37648.3	48	-0.363	$7d\ ^2D_{3/2} - 8p\ ^2P_{3/2}$	Nueva
1	258.141	38738.5	40	-0.043	$8p\ ^2P_{1/2} - 9s\ ^2S_{1/2}$	Nueva
7	248.942	40170.0	71	1.105	$6f\ ^2F_{7/2} - 6g\ ^2G_{9/2}$	2488.5[6]
1	248.876	40180.6	80	-0.439	$6f\ ^2F_{7/2} - 6g\ ^2G_{7/2}$	Nueva
7	247.462	40410.3	10	0.993	$6f\ ^2F_{5/2} - 6g\ ^2G_{7/2}$	[7]
1	245.005	40815.5	15	-0.310	$7p\ ^2P_{3/2} - 7d\ ^2D_{3/2}$	2449.6[6]
11	240.522	41576.3	76	0.653	$7p\ ^2P_{3/2} - 7d\ ^2D_{5/2}$	2405.3[6]
7	223.641	44714.5	15	-0.400	$4f\ ^2F_{5/2} - 5d\ ^2D_{3/2}$	2235.8[6]
6	223.319	44779.0	80	0.591	$7p\ ^2P_{1/2} - 7d\ ^2D_{3/2}$	2234.2[6]
4	212.471	47065	65	-0.227	$4f\ ^2F_{7/2} - 5d\ ^2D_{5/2}$	2122.9[6]
8	208.827	47887	88	-0.065	$6s\ ^2S_{1/2} - 6p\ ^2P_{1/2}$	2088.0[6]
10	202.084	49484	84	0.951	$7d\ ^2D_{5/2} - 7f\ ^2F_{7/2}$	2021.7[6]
8	201.086	49730	30	0.800	$7d\ ^2D_{3/2} - 7f\ ^2F_{5/2}$	2012.1[8]
6	191.919	52105	05	-0.511	$6h\ ^2H_{11/2} - 7i$	1919.1[6]
12	191.901	52110	10	1.302	$6h\ ^2H_{9/2} - 7i$	1919.1[6]
5	184.398	54231	30	1.060	$6g\ ^2G_{7/2} - 7h$	1844.6[6]
14	180.898	55280	78	0.298	$6s\ ^2S_{1/2} - 6p\ ^2P_{3/2}$	1808.7[6]
7	179.038	55854	56	-1.428	$7h - 9g$	Nueva
7	170.235	58742	41	-3.447	$7f\ ^2F_{7/2} - 8g$	Nueva
4	169.154	59118	18	0.108	$8d\ ^2D_{5/2} - 9f\ ^2F_{7/2}$	1691.8[6]
12	168.763	59255	55	-2.009	$7f\ ^2F_{5/2} - 8g$	Nueva
7	168.503	59346	48	-0.130	$8d\ ^2D_{3/2} - 9f\ ^2F_{5/2}$	1684.6[6]
8	162.766	61438	39	-0.012	$8s\ ^2S_{1/2} - 7p\ ^2P_{3/2}$	Nueva
11	160.278	62392	93	0.164	$6d\ ^2D_{3/2} - 7p\ ^2P_{1/2}$	1602.5[6]
9	159.539	62681	78	-1.978	$8s\ ^2S_{1/2} - 9p\ ^2P_{1/2}$	Nueva
5	159.209	62811	11	-1.692	$8p\ ^2P_{3/2} - 9d\ ^2D_{3/2}$	1591.8[6]
5	156.118	64054	56	-1.668	$8s\ ^2S_{1/2} - 9p\ ^2P_{3/2}$	Nueva
11	153.845	65000	4999	0.265	$6d\ ^2D_{5/2} - 7p\ ^2P_{3/2}$	1538.6[6]
9	150.695	66359	58	-0.676	$6d\ ^2D_{3/2} - 7p\ ^2P_{3/2}$	1507.2[6]
4	137.661	72642	43	0.832	$5g\ ^2G_{7/2} - 5f\ ^2F_{5/2}$	1375.9[6]
10	128.175	78018	16	0.740	$6p\ ^2P_{3/2} - 6d\ ^2D_{5/2}$	1281.7[6]
1	121.086	82586	86	-3.337	$7f\ ^2F_{7/2} - 9g$	Nueva
3	114.110	87635	35	-0.402	$6d\ ^2D_{5/2} - 6f\ ^2F_{5/2}$	Nueva
7	112.396	88871	71	1.212	$5g\ ^2G_{9/2} - 6h\ ^2H_{11/2}$	1124.1[6]

7	112.385	88980	81	1.123	5g $^2G_{7/2}$ - 6h $^2H_{9/2}$	1124.1[6]
7	112.366	88995	94	0.752	6d $^2D_{3/2}$ - 6f $^2F_{5/2}$	Nueva
6	97.191	102890	90	-1.242	7p $^2P_{3/2}$ - 8d $^2D_{5/2}$	Nueva
1	93.506	106945	42	-1.607	7s $^2S_{1/2}$ - 8p $^2P_{3/2}$	934.7 [6]
8	87.310	114535	37	0.005	6p $^2P_{3/2}$ - 7s $^2S_{1/2}$	872.9 [6]
1	87.026	114908	07	-0.873	7p $^2P_{3/2}$ - 9s $^2S_{1/2}$	870.3 [6]
12	74.047	135049	51	0.172	5s $^2S_{1/2}$ - 5p $^2P_{3/2}$	740.458[5]
10	72.489	137952	54	0.227	5d $^2D_{5/2}$ - 6p $^2P_{3/2}$	724.96[6]
15	56.256	177759	63	0.627	5p $^2P_{3/2}$ - 5d $^2D_{5/2}$	562.547[5]
1	54.397	183834	30	-2.067	6p $^2P_{3/2}$ - 7d $^2D_{3/2}$	Nueva
9	54.000	185185	81	0.836	5d $^2D_{5/2}$ - 5f $^2F_{7/2}$	Nueva
6	53.279	187691	91	0.687	5d $^2D_{3/2}$ - 5f $^2F_{5/2}$	532.791[5]
12	51.701	193420	32	0.408	5p $^2P_{1/2}$ - 5d $^2D_{3/2}$	517.007[5]
3	51.459	194330	28	-1.858	6s $^2S_{1/2}$ - 7p $^2P_{1/2}$	Nueva
1	50.432	198287	93	-1.927	6s $^2S_{1/2}$ - 7p $^2P_{3/2}$	Nueva
2	47.203	211851	44	-1.089	6p $^2P_{1/2}$ - 8s $^2S_{1/2}$	Nueva
3	44.066	226932	25	-2.226	6d $^2D_{5/2}$ - 9f $^2F_{5/2}$	Nueva
12	38.399	260424	39	-0.187	5p $^2P_{3/2}$ - 6s $^2S_{1/2}$	383.956[5]
7	35.841	279010	20	-0.458	5p $^2P_{1/2}$ - 6s $^2S_{1/2}$	358.384[5]
5	32.915	303813	35	-0.183	5d $^2D_{5/2}$ - 6f $^2F_{7/2}$	[7]
6	32.841	304497	92	0.555	4f $^2F_{7/2}$ - 5g $^2G_{9/2}$	Nueva
6	32.781	305055	39	0.444	4f $^2F_{5/2}$ - 5g $^2G_{7/2}$	Nueva
5	32.625	306513	17	-0.340	5d $^2D_{3/2}$ - 6f $^2F_{5/2}$	[7]

Dif. Estas líneas aparecen difusas

* línea clasificada como 8k -9l [6].

** línea clasificada como 8g -9h [6].

Sobre este ión también se hicieron ajustes de niveles de energía, dicha información se presenta en la Tabla 4 y en la ref. [9]. En este caso se ajustaron experimentalmente 28 niveles de energía con un error menor de 3 cm^{-1} . También se pudieron discriminar los valores de niveles de energía de las configuraciones 5g, 6g, 7g y 6h las cuales no se habían resuelto en la ref. [6]. Todas las designaciones de niveles están en notación LS, y el estudio de las composiciones de niveles muestra una alta pureza de este tipo de acoplamiento. En este trabajo también se reporta la inversión en el splitting de los niveles experimentales para las configuraciones 6g y 7s que fue reportado en la ref. [7].

Tabla 4. Niveles de energía ajustados del XeVIII

Designación	$E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$
5s $^2S_{1/2}$	0
6s $^2S_{1/2}$	395490
7s $^2S_{1/2}$	565305
8s $^2S_{1/2}$	655222
9s $^2S_{1/2}$	708690
5d $^2D_{3/2}$	309902
$^2D_{5/2}$	312814
6d $^2D_{3/2}$	527425
$^2D_{5/2}$	528784
7d $^2D_{3/2}$	634598
$^2D_{5/2}$	635359
8d $^2D_{3/2}$	696361
$^2D_{5/2}$	696673
9d $^2D_{3/2}$	735058
$^2D_{5/2}$	735541
5g $^2G_{7/2}$	570226
$^2G_{9/2}$	570241
6g $^2G_{7/2}$	656829
$^2G_{9/2}$	656820
7g $^2G_{7/2}$	709318
$^2G_{9/2}$	709314
8g	743584
9g	766915
7i	711317

8i		744898
9i		767986
10i		784499
9l		768003
5p	$^2P_{1/2}$	116470
	$^2P_{3/2}$	135051
6p	$^2P_{1/2}$	443378
	$^2P_{3/2}$	450768
7p	$^2P_{1/2}$	589818
	$^2P_{3/2}$	593783
8p	$^2P_{1/2}$	669950
	$^2P_{3/2}$	672247
9p	$^2P_{1/2}$	717900
	$^2P_{3/2}$	719278
4f	$^2F_{5/2}$	265187
	$^2F_{7/2}$	265749
5f	$^2F_{5/2}$	497583
	$^2F_{7/2}$	497995
6f	$^2F_{5/2}$	616419
	$^2F_{7/2}$	616649
7f	$^2F_{5/2}$	684329
	$^2F_{7/2}$	684843
8f	$^2F_{5/2}$	727327
	$^2F_{7/2}$	727410
9f	$^2F_{5/2}$	755709
	$^2F_{7/2}$	755791
6h	$^2H_{9/2}$	659207

	$^2F_{1/2}$	659212
7h		711059
8h		744771
9h		767887
8k		744949
9k		767984
10k		784478

5.3 Análisis espectral del Ne IV

El espectro de gases nobles es uno de los más ampliamente estudiados debido a que ellos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones. Aparecen en descargas luminosas, espectros astrofísicos, fuentes de emisión utilizadas en espectroquímica y en plasmas empleados en procesos industriales. El neón es abundante en el universo y los datos espectroscópicos de los diferentes iones de este gas noble son de gran interés debido a sus aplicaciones en física de colisiones, física del plasma, física del láser, etc [10].

El neón tres veces ionizado, Ne IV, pertenece a la secuencia isoelectrónica del nitrógeno. En el caso del Ne IV las líneas espectrales medidas experimentalmente corresponden al rango de 58.0 a 200.0 nm. También en este trabajo las intensidades de las líneas fueron estimadas en forma visual. El número de onda calculado (σ_{cal}) se obtuvo a partir de los valores de niveles de energía dado por la ref. [11]. Se clasificaron 93 nuevas líneas espectrales como lo muestra la Tabla 5, al mismo tiempo se mejoraron los números de onda de 99 líneas previamente reportadas en el trabajo de Kramida *et. al.* [11] y se ajustaron niveles de energía presentados en la Tabla 6 y en la ref. [10] según el principio de combinación de Ritz.

Se determinaron 7 nuevos niveles de energía y se ajustaron los valores de 32 niveles previamente reportados (ver Tabla 6). Para el nivel de energía $2s^2 2p^2(^1D)4f 2[4]_{7/2}$ cuyo valor es 703251cm^{-1} , se pudo determinar el valor de J, lo mismo

corresponde para el nivel $2s^2 2p^2(^1D) 4f 2[3]_{5/2}$ cuyo valor es igual a 703360 cm^{-1} . El ajuste de niveles se realizó a través de un procedimiento iterativo donde el número de onda de las líneas observadas fue pesado de acuerdo al error estimado. Se consideró no menos de tres transiciones para cada valor ajustado, exceptuando los niveles correspondientes a 698853 y 698865 cm^{-1} , que se determinaron con sólo una línea y donde también fue posible la determinación de valores de J. En nuestro caso el error es generalmente menor que 2 cm^{-1} .

Se encontró dos líneas con longitudes de onda en 58.978 y 59.031 nm , que podrían ser clasificadas como $2s^2 2p^2(^1D) 3p \ ^2F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 5s \ ^2D_{3/2}$ y $2s^2 2p^2(^1D) 3p \ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 5s \ ^2D_{5/2}$ respectivamente. Estas transiciones permitirían determinar el valor de J para los niveles correspondientes a $2s^2 2p^2(^1D) 5s \ ^2D_{3/2, 5/2}$ con valores en 724860 cm^{-1} y 724872 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 5: Clasificación de nuevas líneas del Ne IV

Int.	Longitud de onda λ_{obs} (nm)	Número de onda		Clasificación
		σ_{obs} (cm^{-1})	σ_{cal} (cm^{-1})	
1	59.795	167238.1	6.51	$2s^2 2p^2(^3P) 3s \ ^2P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4p \ ^2P_{3/2}$
2	60.640	164907.6	9.51	$2s^2 2p^2(^3P) 3s \ ^2P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4p \ ^2D_{5/2}$
1	64.121	155955.1	3.2	$2s^2 2p^2(^1D) 3s \ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3D) 3s \ ^2D_{3/2}$
1	69.095	144728.3	4.1	$2s^2 2p^2(^1D) 3s \ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4p \ ^2P_{3/2}$
1	69.280	144341.8	3.2	$2s^2 2p^2(^3P) 3p \ ^4P_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4d \ ^4D_{3/2}$
2	69.474	143938.7	42.1	$2s^2 2p^2(^1D) 3s \ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4p \ ^4S_{3/2}$
2bl	70.108	142637.1	9.09	$2s^2 2p^2(^1D) 3p \ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 4d \ ^2F_{7/2}$
2bl	70.112	142628.9	5.1	$2s^2 2p^3 \ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^4 \ ^4P_{5/2}$
2	72.811	137341.9	52.62	$2s^2 2p^2(^1D) 3p \ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3D) 3p \ ^4D_{3/2}$
2	73.053	136886.9	3.6	$2s^2 2p^2(^1D) 3p \ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 4d \ ^2F_{5/2}$
2	89.117	112212.0	11.6	$2s^2 2p^2(^3P) 3p \ ^4D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4s \ ^4P_{1/2}$

1	90.590	110387.5	402.6	$2s^2 2p^2(^1D) 3p^2 D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4d^2 F_{7/2}$
1	91.205	109643.1	4.6	$2s^2 2p^2(^1D) 3p^2 D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4d^2 F_{5/2}$
2	91.468	109327.9	8.29	$2s^2 2p^2(^3P) 3s^4 P_{1/2} - 2s^2 2p^3(^5S) 3s^4 S_{3/2}$
2	91.788	108946.7	6.49	$2s^2 2p^2(^3P) 3s^4 P_{3/2} - 2s^2 2p^3(^5S) 3s^4 S_{3/2}$
4	91.944	108761.9	1.77	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^4 P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4s^4 P_{1/2}$
2	93.810	106598.4	7.7	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^2 D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4s^2 P_{3/2}$
4	94.448	105878.4	7.7	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^2 D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4s^2 P_{1/2}$
1	97.825	102223.4	2.8	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^2 [4]_{7/2}$
2	98.100	101936.8	40.9	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^2 [4]_{7/2}$
1	98.950	101061.1	4.8	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^4 F_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^1 [2]_{3/2}$
3	99.200	100806.5	6.61	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^4 S_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4s^4 P_{3/2}$
2	99.605	100396.6	7.2	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^2 P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4s^2 P_{3/2}$
4 c	99.831	100169.3	72.3	$2s^2 2p^3(^5S) 3d^6 D_{5/2} - 2s^2 2p^3(^5S) 4f^6 F$
4 c	99.831	100169.3	65.3	$2s^2 2p^3(^5S) 3d^6 D_{3/2} - 2s^2 2p^3(^5S) 4f^6 F$
4	99.839	100161.3	1.3	$2s^2 2p^3(^5S) 3d^6 D_{1/2} - 2s^2 2p^3(^5S) 4f^6 F$
5	100.325	99676.1	7.2	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^2 P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4s^2 P_{1/2}$
1	101.361	98657.3	7.8	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^2 P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^2 [2]_{5/2}$
3	102.293	97758.4	9.0	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^2 [2]_{5/2}$
5	102.334	97719.2	8.4	$2s^2 2p^2(^1D) 3d^2 F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 4f^2 [3]_{5/2}$
2	102.486	97574.3	6.2	$2s^2 2p^2(^1D) 3d^2 F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 4f^2 [3]_{5/2}$
2bl	102.492	97568.6	4.4	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 D_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^2 [2]_{5/2}$
4	102.683	97387.1	7.8	$2s^2 2p^2(^1D) 3d^2 G_{7/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 4f^2 [5]$
2	102.871	97209.1	7.3	$2s^2 2p^2(^3P) 3p^2 P_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^1 [2]_{3/2}$
1	102.920	97162.8	2.4	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 D_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^2 [5]_{9/2}$
5	102.981	97105.3	5.8	$2s^2 2p^2(^1D) 3p^2 P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^1D) 4s^2 D_{5/2}$
1	103.016	97072.3	69.7	$2s^2 2p^2(^3P) 3d^4 D_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P) 4f^2 [1]_{1/2}$

2	103.138	96957.5	8.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[1]_{3/2}$
4	103.611	96514.8	7.0	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[3]_{7/2}$
2	103.818	96322.4	2.4	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[3]_{7/2}$
3bl	103.914	96233.4	1.8	$2s^2 2p^2(^1D)3d\ ^2G_{7/2} - 2s^2 2p^2(^1D)4f\ 2[4]_{7/2}$
4	104.510	95684.6	3.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[3]_{7/2}$
3	104.618	95585.8	5.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[2]_{5/2}$
1	104.798	95421.7	3.6	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[3]_{5/2}$
5	104.919	95311.6	1.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[2]_{5/2}$
4	105.468	94815.5	3.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[4]_{7/2}$
3	105.571	94723.0	14.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[3]_{5/2}$
3	105.628	94671.9	70.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[4]_{9/2}$
1	105.696	94611.0	3.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[1]_{1/2}$
4	105.708	94600.2	601.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[1]_{3/2}$
4	105.763	94551.0	50.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{5/2}$
3	105.852	94471.5	70.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[1]_{1/2}$
3	105.868	94457.2	8.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{3/2}$
5	106.071	94276.5	6.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{5/2}$
2	106.107	94244.5	2.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{3/2}$
4	106.951	93500.8	498.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[4]_{9/2}$
5	113.484	88118.1	8.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[3]_{5/2}$
5	113.635	88001.1	0.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[4]_{7/2}$
2	113.723	87933.0	1.0	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[2]_{5/2}$
4	113.764	87901.3	1.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[3]_{5/2}$
2	114.651	87221.2	21.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[1]_{3/2}$
2	115.079	86896.8	6.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{5/2}$
2	115.122	86864.4	2.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{3/2}$

3	115.284	86742.3	1.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[4]_{7/2}$
2	115.927	86261.2	60.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 0[3]_{7/2}$
2b1	124.709	80186.7	9.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2P_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^2P_{3/2}$
4	126.997	78742.0	40.2	$2s^2 2p^2(^3P)3p\ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^1D)3d\ ^2D_{3/2}$
3	128.059	78089.0	6.65	$2s^2 2p^2(^3P)3p\ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^1D)3d\ ^2D_{5/2}$
1	130.998	76337.0	5.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4S_{3/2}$
2	131.470	76063.0	1.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4S_{3/2}$
2	133.740	74771.9	3.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4D_{7/2}$
2	133.893	74686.5	6.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4D_{5/2}$
5	134.225	74501.8	3.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4F_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4D_{1/2}$
5 c	134.403	74403.1	3.4	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4F_{9/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4D_{7/2}$
5 c	134.403	74403.1	4.9	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4D_{5/2}$
4	135.664	73711.5	2.6	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^2D_{3/2}$
2	136.842	73077.0	70.4	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4P_{5/2}$
3	137.392	72784.4	4.7	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4P_{1/2}$
2	137.581	72684.5	4.7	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4P_{1/2}$
2	137.749	72595.8	5.5	$2s^2 2p^2(^3P)3p\ ^2P_{3/2} - 2s^2 2p^2(^1D)3d\ ^2D_{5/2}$
2	141.381	70730.9	2.8	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4P_{3/2}$
2	141.476	70683.4	3.4	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4D_{7/2}$
4c	142.220	70313.6	5.3	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4P_{1/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4P_{3/2}$
4c	142.220	70313.6	4.4	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^4D_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^4D_{5/2}$
2c	143.966	69460.8	3.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^2P_{3/2}$
2c	143.966	69460.8	59.4	$2s^2 2p^2(^1D)3d\ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2\ [3]_{5/2}$
1	144.260	69319.3	7.2	$2s^2 2p^2(^1D)3d\ ^2F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2\ [3]_{5/2}$
3	144.413	69245.8	6.1	$2s^2 2p^2(^3P)3d\ ^2D_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4p\ ^2P_{3/2}$
1d	146.537	68242.4	3.4	$2s^2 2p^2(^1D)3d\ ^2F_{7/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f\ 1[4]_{9/2}$

1	146.720	68156.9	7.2	$2s^2 2p^2(^1D)3d \ ^2F_{5/2} - 2s^2 2p^2(^3P)4f \ 1[4]_{7/2}$
4	180.073	55533.0	3.4	$2s^2 2p^2(^1D)3s \ ^2D_{3/2} - 2s^2 2p^2(^1D)3p \ ^2P_{3/2}$
1	199.072	50233.1	3.2	$2s2p^3(^5S)3p \ ^6P_{7/2} - 2s2p^3(^5S)3d \ ^6D_{5/2}$
3bl	199.099	50226.3	6.3	$2s2p^3(^5S)3p \ ^6P_{7/2} - 2s2p^3(^5S)3d \ ^6D_{7/2}$

bl, blended línea; d, línea difusa ; c, doble clasificación.

Tabla 6. Niveles de energía nuevos y ajustados del Ne IV

Designación	Niveles de energía nuevos (cm ⁻¹)	Niveles de energía ajustados (cm ⁻¹)	Niveles de energía (cm ⁻¹) [11]
$2s2p^3(^5S)3s \ ^4S_{1/2}$		588019	588023
$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^4P_{1/2}$		633427	633434
$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^4P_{3/2}$		633793	633795
$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^4P_{5/2}$		634368	634371
$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^2P_{1/2}$		636502	636497
$2s^2 2p^2(^3P)4s \ ^2P_{3/2}$		637222	637225
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^4D_{1/2}$		647284	647290
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^4D_{3/2}$		647405	647410
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^4D_{5/2}$		647664	647660
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^4D_{7/2}$		648033	648020
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^4P_{3/2}$		650061	650040
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^2D_{5/2}$		654119	654110
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^4S_{3/2}$	655665		
$2s^2 2p^2(^3P)4p \ ^2P_{3/2}$	656446		
$2s^2 2p^2(^1D)4s \ ^2D_{3/2}$		664369	664371
$2s^2 2p^2(^1D)4s \ ^2D_{5/2}$		664368	664374
$2s2p^3(^3D)3s \ ^2D_{3/2}$		667682	667690
$2s^2 2p^2(^3P)4d \ ^4D_{5/2}$		669036	669040

$2s^2 2p^2(^3P)4d\ ^4D_{7/2}$	669280	669270
$2s^2 2p^2(^3P)4d\ ^2F_{5/2}$	670901	670910
$2s^2 2p^2(^3P)4d\ ^2F_{7/2}$	671545	671560
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 0[3]_{5/2}$	673388	673369
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 1[3]_{5/2}$	673603	673599
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{3/2}$	673845	
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 1[2]_{5/2}$	673879	673874
$2s^2 2p^2(^3P)4d\ ^2D_{5/2}$	673879	673869
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 1[4]_{9/2}$	673885	673880
$2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[1]_{3/2}$	674204	
$2s^2 2p^2(^3P)4f\ 2[1]_{1/2}$	674216	
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 2[2]_{5/2}$	674914	674912
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 2[3]_{7/2}$	675012	675004
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 2[3]_{5/2}$	675101	
$2s^2\ 2p^2(^3P)4f\ 2[4]_{7/2}$	675201	
$2s^2\ 2p^2(^1D)4d\ ^2F_{7/2}$	698096	698090
$2s^2\ 2p^2(^1D)4d\ ^2G_{7/2}$	698853	698844
$2s^2\ 2p^2(^1D)4d\ ^2G_{9/2}$	698865	698844
$2s^2\ 2p^2(^1D)4d\ ^2D_{5/2}$	699930	699905
$2s^2\ 2p^2(^1D)4f\ 2[4]_{7/2}$	703251	703247
$2s2p^3(^5S)4s\ ^6S_{5/2}$	722809	722811

5. 4 Análisis espectral de transiciones láser

Plasmas de gases nobles a baja presión, generados en descargas cuasi-capilares pulsadas de alta corriente han sido extensivamente usadas como fuentes de emisión espontánea, y como medios activos de láseres neutros y multiiónicos. En particular, en Xe tales descargas producen un espectro muy rico de emisión, incluyendo

emisión estimulada. Se plantea el inicio del estudio del comportamiento de los electrones f , responsables en la mayoría de las transiciones de la emisión láser en iones altos.

Un gran número de líneas láser involucran la configuración $4f$, lo que dio lugar a un estudio más detallado de la misma. El estudio de regularidades y cálculos HF nos permite conocer ciertas características de la misma.

Un análisis a lo largo de la secuencia isoelectrónica de la energía promedio HF nos muestra el comportamiento de la configuración $4f$, en lo que da en llamarse el colapso de la $4f$.

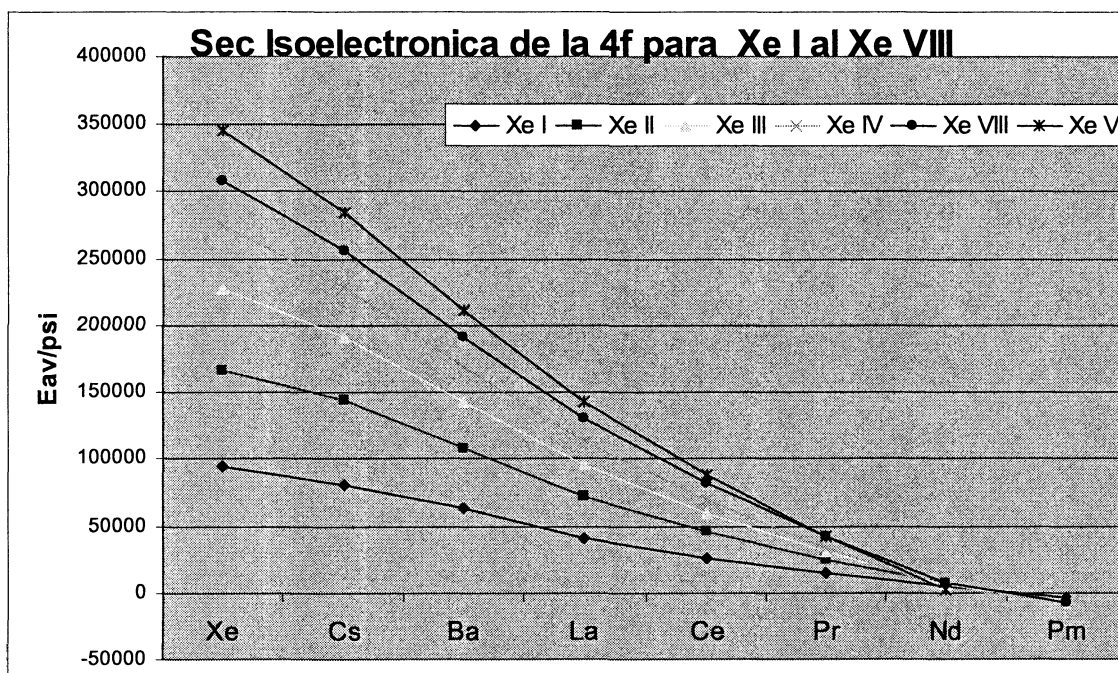


Figura 1

La Figura 1, muestra como la energía promedio de la configuración $4f$ tiende a acercarse al valor del nivel de energía del fundamental en la medida que Z crece.

Estos cálculos también se hicieron desde el Xe I al IX para mostrar la contracción del $4f$ en la secuencia isonuclear. Este trabajo reportado por Sullivan *et al.* [13] muestra el corrimiento de la función de onda radial para un electrón en la configuración $4d^9 4f$ como se observa en la Figura 2.

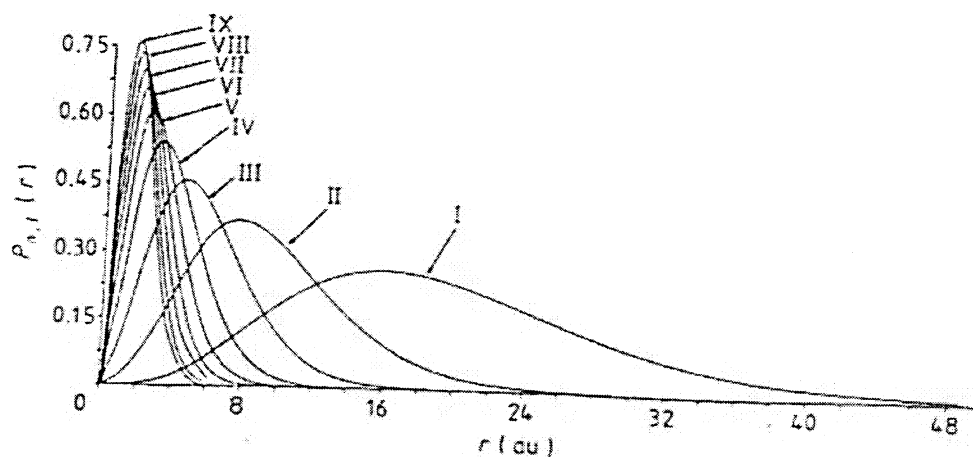


Figura 2

En el mismo trabajo se presentan los valores de radios medios ver (Tabla 7) para los orbitales $4d$ y $4f$ obtenidos con cálculos HF, y se observa que a partir del Xe XVII el radio medio del orbital $4f$ coincide con el del orbital $4d$ como se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros HF para la configuración $4d^9 4f$ en Xe I, VII, VIII, IX y XVII

Ion	1P_1				3P_1			
	Energía total ua.	$G^1(4d,4f)$ cm^{-1}	$\langle r \rangle_{4d}$ ua.	$\langle r \rangle_{4f}$ ua.	Energía total	$G^1(4d,4f)$ cm^{-1}	$\langle r \rangle_{4d}$ ua.	$\langle r \rangle_{4f}$ ua.
Xe I	-7229,5858	0,26	0,86	17,9	-7228,9232	78252	0,86	2,9
Xe VII	-7220,3302	39416	0,84	2,0	-7221,0491	119300	0,85	1,16
Xe VIII	-7217,0334	52167	0,84	1,77	-7217,8059	117006	0,85	1,11
Xe IX	-7213,2324	64062	0,83	1,60	-7214,1102	115860	0,84	1,08
Xe XVII	-7132,4919	151036	0,74	0,78	-7132,7428	152412	0,74	0,77

Tabla extraída de la referencia [13]

Este comportamiento de la configuración $4f$ también se puede apreciar desde un diagrama de bloque (Fig. 3), donde se superponen las configuraciones conocidas

del Xe V y Xe VI. Se observa que los niveles de energía de las configuraciones $5s^2 5d$ y $5s^2 4f$ del Xe VI son casi coincidentes, mientras que en el Xe V los niveles de energía de las configuraciones $5s^2 5p 5d$ y $5s^2 5p 4f$ se encuentran más separados.

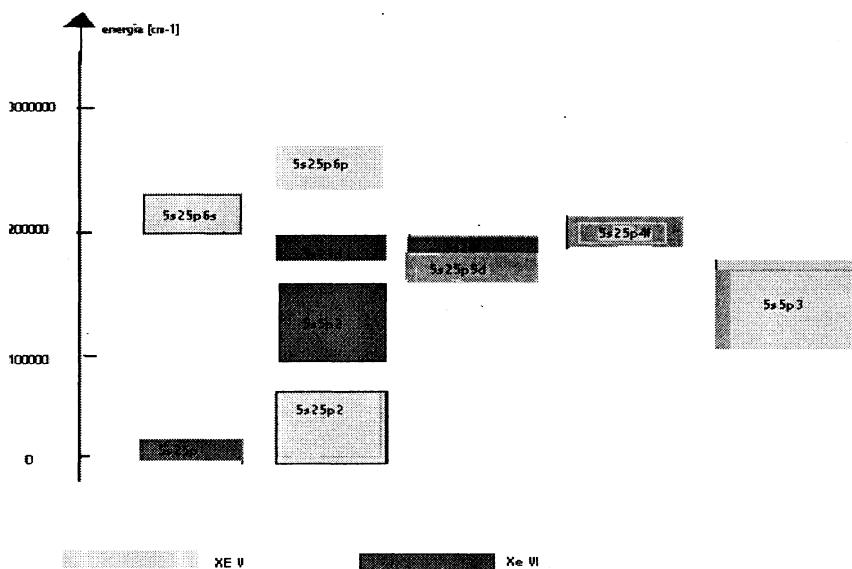


Figura 3

Dentro del trabajo de ésta tesis, el estudio de regularidades incluyendo datos experimentales y cálculos teóricos nos permitió hacer nuevos aportes al conocimiento sobre el láser de Xe. En este, todas las líneas láser que se encuentran dentro del rango ultravioleta - visible, constituyen un conjunto de transiciones que ya han sido estudiadas anteriormente en el CIOp. [14 , 15]

En el presente trabajo la tarea principal se centró en la región infrarroja del espectro, la que fue intensamente estudiada con el fin de obtener nuevas transiciones. De ellas, las pertenecientes al Xe neutro (XeI) en 904.5, 1732.5 y 2026.2 nm, ya observadas en otros trabajos, aparecen en esta oportunidad emitiendo como un láser convencional y como superradiantes (un sólo espejo trasero), siendo las dos

últimas extremadamente intensas. Las pertenecientes al Xe una vez ionizado (XeII), 926.6 y 1329.2 nm, son de baja intensidad.

La Tabla 8, muestra la lista de transiciones observadas en la región visible e infrarrojo con su clasificación dentro del esquema de niveles correspondiente, en el esquema de acoplamiento LS reportado en la bibliografía [4-9]

Tabla 8. Líneas Láser Clasificadas en la región del UV, Visible e Infrarrojo

λ [nm] (aire)	Ión	Clasificación
231.54	VII	$5s4f \ ^1F_3 - 5p^2 \ ^1D_2$
324.70	VIII	$6d \ ^2D_{5/2} - 5f \ ^2F_{7/2}$
330.60	V	$5s^25p4f \ ^3G_3 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3F_2$
333.08	V	$5s^25p4f \ ^3F_4 - 5s^25p5d \ ^3F_3$
335.00	VIII	$6d \ ^2D_{3/2} - 5f \ ^2F_{5/2}$
364.55	VII	$5s4f \ ^1F_3 - 5p^2 \ ^3P_2$
380.33	V	$5s^25p4f \ ^3D_1 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3P_0$
397.30	V	$5s^25p4f \ ^3D_1 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3P_1$
406.04	III	$5s^25p^3 \ (^2P) \ 6p \ ^1D_2 - 5s^2 \ 5p^3 \ (^2P) \ 6s \ ^1P_1$
430.57	V	$5s^25p4f \ ^3D_2 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3P_1$
455.85	V	$5s^25p4f \ ^3F_2 - 5s5p^3 \ ^1P_1$
495.41	V	$5s^25p4f \ ^1G_4 - 5s^2 \ 5p5d \ ^1F_3$
500.78	V	$5s^25p4f \ ^3D_3 - 5s^2 \ 5p5d \ ^1D_2$
515.91	V	$5s^25p4f \ ^3F_4 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3D_3$
526.02	V	$5s^25p4f \ ^1F_3 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3D_2$
535.29	V	$5s^25p4f \ ^3F_3 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3P_2$
539.46	V	$5s^25p4f \ ^3F_2 - 5s^2 \ 5p5d \ ^3D_1$
595.57	V	$5s^25p4f \ ^1D_2 - 5s^2 \ 5p5d \ ^1P_1$

904.5	I	$6p [1,1/2]_1 - 6s [1,1/2]_2$
926.6*	II	$6p [3]_{5/2} - 5d [2]_{5/2}$
1329.2*	II	$6p [1]_{3/2} - 5d [2]_{5/2}$
1732.5	I	$5d [1,1/2]_1 - 6p [2,1/2]_2$
2026.2	I	$5d [1,1/2]_1 - 6p [1,1/2]_1$
2104.9*	VI	$5s^2 4f^2 F_{5/2} - 5s^2 5d^2 D_{3/2}$

***Líneas nuevas**

Una operación previa a la búsqueda de nuevas transiciones en el infrarrojo, fue la de predecir la línea 2104.9 nm perteneciente al Xe cinco veces ionizado (XeVI), teniendo en cuenta los resultados de los cálculos teóricos para que una transición entre dos niveles de energía determinados se amplifique. Hasta este trabajo y observando las publicaciones de diferentes autores, el láser de Xe generaba emisión láser desde el XeI al XeVIII, con excepción del XeVI. Empleando cálculos teóricos, se determinaron los tiempos de vida y probabilidades de transición, los que impulsaron la búsqueda de líneas láser en las proximidades de 2050 y 3322 nm, correspondientes a transiciones $5d - 4f$ en Xe VI. La detección de emisión láser de mediana intensidad en 2104.9 nm, a una presión entre 20 y 15 mTorr previo a la emisión visible, (en un régimen de presión variable) si continuamos bajando la presión en el tubo de descarga, constituye un resultado significativo ya que por primera vez se observó dicha emisión en XeVI la que se clasificó como $4f^2 F_{5/2} - 5d^2 D_{3/2}$.

Para predecir los tiempos de vida de los niveles involucrados en las transiciones láser del Xe VI y las probabilidades de transición, se utilizaron cálculos del tipo Hartree-Fock Relativistas (HFR) y de diagonalización de matrices (Cowan). Las configuraciones consideradas en el cálculo fueron $5s^2 (5p, 4f, 5f, 6p, 7p, 8p, 6h, 7h, 8h, 8k)$, $5p^3$, $5s5p5d$, $5s5p6s$ y $5s 5p^2$, $5s^2 (5d, 6s)$ para las paridades impar y par respectivamente. Se utilizaron en el cálculo parámetros optimizados obtenidos de los valores de energía conocidos experimentalmente para el Xe cinco veces ionizado

[16]. Los resultados mostraron probabilidades de transición del orden de 10^5 s^{-1} , y que el tiempo de vida del nivel superior involucrado es por lo menos uno o dos órdenes de magnitud mayor que el correspondiente al nivel inferior. En la Tabla 9 se muestran los parámetros obtenidos para las transiciones analizadas con su correspondiente clasificación.

Tabla 9: Probabilidad de transición A_{si} , tiempos de vida del nivel superior τ_s , e inferior τ_i calculados para transiciones láser.

λ [nm] (aire)	Clasificación	τ_s [s]	τ_i [s]	A_{si} [s ⁻¹]
2104.9	$5s^2 4f \ ^2F_{5/2} - 5s^2 5d \ ^2D_{3/2}$	$1,052 \cdot 10^{-8}$	$4,560 \cdot 10^{-11}$	$4,948 \cdot 10^5$
	$5s^2 4f \ ^2F_{5/2} - 5s^2 5d \ ^2D_{5/2}$	$1,052 \cdot 10^{-8}$	$5,520 \cdot 10^{-11}$	$5,923 \cdot 10^3$
	$5s^2 4f \ ^2F_{7/2} - 5s^2 5d \ ^2D_{5/2}$	$1,055 \cdot 10^{-8}$	$5,520 \cdot 10^{-11}$	$2,364 \cdot 10^5$

No se pudo confirmar la aparición de la otra transición predicha [$4f \ ^2F_{7/2} - 5d \ ^2D_{5/2}$], ya que la zona de trabajo no aparece como suficientemente cubierta por el detector de PbS, a pesar de haber sido refrigerado a temperatura de aire líquido.

5.5 Análisis espectral Xe IX

En el caso del estudio de líneas láser y su mecanismo de emisión, en la secuencia del Ni I; tomamos como ejemplo la línea láser de 22.6 nm correspondiente a la transición $4f \ ^1P_1 - 4d \ ^1P_1$ del Mo XV [12]. La Figura 4 muestra el diagrama de niveles de energías para los niveles involucrados más importantes.

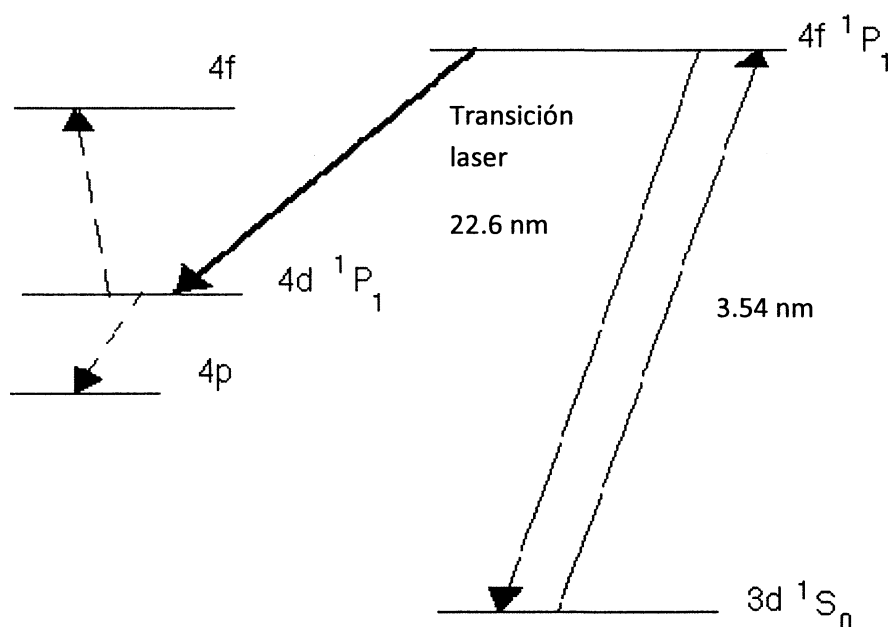


Figura 4

El nivel superior $4f \ ^1P_1$ es poblado por una combinación de excitación colisional y excitación radiativa desde el nivel $3s \ ^1S_0$ (autofotobombeo). Bajo ciertas condiciones de emisión láser el efecto radiativo es un orden mayor que el colisional y por lo tanto, el principal mecanismo de población del nivel $4f \ ^1P_1$. Dicho nivel se despuebla mediante emisión láser en el nivel inferior $4d \ ^1P_1$. Finalmente el nivel inferior se despuebla principalmente por transferencias colisionales a otros niveles $4f$ y $4p$ cercanos.

En el caso del Xe IX, se calcularon las probabilidades de transición e intensidades del oscilador para las líneas correspondiente a 40.6; 41.8 y 865.7 nm cuyas transiciones son $4d^9 \ 5f \ ^1P_1 - 4d^9 \ 5p \ ^1P_1$, $4d^9 \ 5d \ ^1S_0 - 4d^9 \ 5p \ ^1P_1$, $4d^9 \ 5f \ ^1P_1 - 4d^9 \ 5d \ ^1P_1$ respectivamente.

Las transiciones $4d^9 \ 5d \ ^1S_0 - 4d^9 \ 5p \ ^1P_1$, $4d^9 \ 5f \ ^1P_1 - 4d^9 \ 5d \ ^1P_1$ se observan en la Figura 5. La línea de 41.8 nm fue observada como línea láser en el VUV según la ref. [20]. Mientras que las líneas correspondiente a 40.6 y 865.7 nm son potenciales líneas láser según los cálculos teóricos.

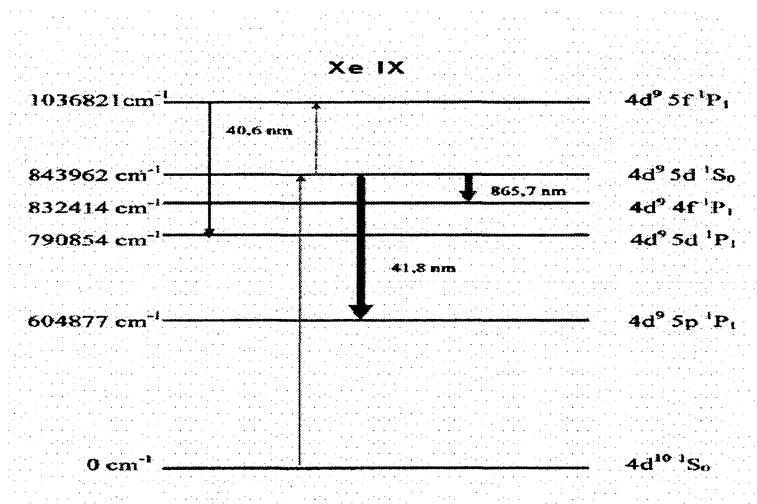


Figura 5

Los estudios sobre Xe IX, ión perteneciente a la secuencia isoelectrónica del Pd I, están relacionadas con trabajos hechos por otros autores en la secuencia del Ni-like y Ne-like, observándose emisión láser en algunos de ellos.

Se realizaron también cálculos teóricos del tipo Hartree- Fock Relativista y de diagonalización de matrices utilizando el programa Cowan para determinar intensidades del oscilador, probabilidades de transición y vidas medias de los niveles de energía involucrados en las transiciones láser.

Para este ión se incluyeron en el cálculo las configuraciones de paridad par $4d^{10}$, $4d^9 ns$ ($n=5,6$), $4d^9 nd$ ($n=5,6$), $4d^8 5s$, $4d^8 5s^2$, $4d^{10} 5s 5d$, $4p^5 4d^{10} 5p$, $4p^5 4d^{10} 4f$ y las de paridad impar $4d^9 np$ ($n=5,6$), $4d^9 nf$ ($n=4-6$), $4d^8 5s 5p$, $4d^8 5s nf$ ($n=4,5$), $5p^5 4d^{10} 5s$, $4p^5 4d^{10} 5s$, $4p^5 4d^{10} 5d$. Los distintos valores característicos fueron pesados utilizando parámetros de energía optimizados, calculados mediante el ajuste de cuadrados mínimos de los niveles teóricos a los experimentales para ambas paridades. Las configuraciones $4d^9 6s$ y $4d^9 7p$ fueron introducidas también en el cálculo.

En la Tabla 10 se presentan los valores de intensidades de oscilador y probabilidades de transición para el Xe IX. Y se comparan con otros valores, donde los parámetros de energía fueron extrapolados a lo largo de la secuencia

isoelectrónica del Pd I Ref. [17, 18, 19], para las configuraciones $4d^9 5l$ y $4d^9 4f$ y escalados al 85% de su valor HF para configuraciones desconocidas.

El valor calculado de la vida media del nivel superior $4d^9 5d \ ^1S_0$ fue $3,22 \cdot 10^{-11}$ s, y la del nivel inferior $4d^9 4f \ ^1P_1$ de $6,65 \cdot 10^{-13}$ s.

Tabla 10: Probabilidades de transición e intensidades del oscilador para el Xe IX.

Clasificación	Log gf opt	Log gf iso	gA opt (seg ⁻¹)	gA iso (seg ⁻¹)
$4d^9 5d \ ^1S_0-4d^9 4f \ ^1P_1$	-1,297	-1,641	$5,54 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^5$
$4d^9 5f \ ^1P_1-4d^9 5d \ ^1P_1$	0,067	-1,689	$4,02 \cdot 10^{10}$	$1,56 \cdot 10^{10}$
$4d^9 5d \ ^1S_0-4d^9 5p \ ^1P_1^*$	-0,171	-0,171	$2,57 \cdot 10^{10}$	$2,43 \cdot 10^{10}$

*Transición correspondiente a la línea láser en 418 Å observada en Ref. [21]

En la Tabla 10 se puede observar las probabilidades de transición correspondientes a las líneas láser de 41.8 y 40.6 nm cuyos valores son del orden de 10^{10} seg⁻¹.

Referencias:

- [1] Tauheed, M., Joshi, Y.N., Pinnington, E.H., Phys. Scr., 47, 555-560, (1993)
- [2] Raineri, M., Lagorio, C., Padilla, S., Gallardo, M., Reyna Almandos, J.G., Atomic Data and Nuclear Data Tables, 94, 140-159 (2008)
- [3] Bertucelli, G., Di Rocco, H. O., Iriarte, D. I., Pomarino, J. A., Phys. Scr., 62, 277-281, (2000)
- [4] Gallardo, M., Raineri, M., Reyna Almandos, J. G., Di Rocco, H. O., Bertucelli, G., Trigueiros, A. G., Phys. Scr., 51, 737-751, (1995)
- [5] Kaufman V., Sugar, J., Phys. Scr., 24, 738-41, (1981)

- [6] Wang M., Arnesen A., Hallin R., Heijkenskjöld F. , Langereis A., Larsson M.O., Nordling C., Wännström A Wännström A. J., *Opt. Soc. Am. B*, 13, 1650 – 58, (1996)
- [7] Gallardo M., Sarmiento R., Raineri M., Reyna Almandos J. G., *Proc. SPIE*, 3572, 547 – 50, (1999)
- [8] Larsson, M., *Studies of Atomic Structure and Electron Transfer at Ions Beams*. Private communication Uppsala University (1995)
- [9] Gallardo, M., Raineri, M., Giuliani, M., Lagorio, C., Padilla, C., Sarmiento, R., Reyna Almandos, J. G., *JQSRT*, 95, 365-372, (2005)
- [10] Gallardo, M., Raineri, M., Padilla, S., Luque Raigon, J. M., Reyna Almandos, J. G., *Spectroscopy Letters*, 40, 879-891, (2007)
- [11] Kramida, A. E., Bastin, T., Biémont, E., Dumont, P. D., Garnir, H. P, *Eur. Phys. J. D*, 7, 525 – 546, (1999)
- [12] Nilsen, J., Dunn, J., Osterheld, A., *Physical Review A*, 60, 4 (1999).
- [13] O’Sullivan, G., *J. Phys. B*, 15, L 765, (1982)
- [14] Sobral, H., Schinca, D., Gallardo, M., Duchowicz, R., *J. Appl. Phys.*, 85, 69-73 (1999)
- [15] Sobral, H., Raineri, M., Schinca D., Gallardo, M., Duchowicz, R., *IEEE J. Of Quantum Electron.*, 35, 1308-1313, (1999)
- [16] Reyna Almandos, J. G., Sarmiento, R., Raineri, M., Bredice, F., Gallardo, M., *JQSRT*, 70, 189-194, (2001)
- [17] Churilov, S. S. *et. al*, *Phys. Scr.*, 66, 293-307, (2002)
- [18] Churilov, S. S. *et.al*, *Phys. Scr.*, 61, 420-430, (2000)
- [19] Churilov, S. S. *et. al*, *Phys. Scr.*, 71, 589-598, (2005)
- [20] Lemoff, B. E. *et al.*, *Jounal Opt. Am. B*, 13, 180-183, (1996)

Capítulo 6

Conclusiones

Se realizó un extenso estudio espectroscópico de diferentes iones del xenón y del neón tres veces ionizado, que abarcó cálculos teóricos, estudios semiempíricos y la determinación de nuevos datos experimentales a través del registro de los espectros característicos.

En el caso del xenón cuatro veces ionizado Xe V se mejoraron los cálculos teóricos mediante la inclusión de parámetros de energía obtenidos a partir de secuencias isoelectrónicas. Se presentaron nuevos estudios de regularidades, como los tripletes pesados que permitieron un mejor ajuste de los tripletes de una configuración particularmente útil en el caso que exista inversión de niveles.

Se desarrollo un software con el propósito de presentar en forma gráfica e interactiva el conjunto de información tanto para la clasificación de líneas espectrales, como para la búsqueda de nuevos niveles de energía.

Se lograron clasificar 40 nuevas líneas espectrales junto a sus probabilidades de transición y se extendió el cálculo de probabilidades de transición a líneas espectrales conocidas. Se profundizó el estudio de las configuraciones 7s y 6d cuyos niveles de energía se desconocen y se presentaron posibles niveles de energía cuya confirmación experimental definitiva se encuentra en progreso.

El espectro del Xe VIII fue observado en el rango 30.0 a 600.0 nm y se ajustaron 28 niveles de energía pertenecientes a las configuraciones 5s-9s, 5d-9d, 5g-9g, 7i-10i, 9l, 5p-9p, 4f-9f, 6h-9h y 8k-10k, como así también se clasificaron 38 nuevas líneas espectrales. El error de los niveles de energía ajustados experimentalmente fue menor a 3 cm^{-1} valor que resulta un mejor ajuste al reportado en la ref. [1]. También se discriminaron los valores de los niveles de energía de las configuraciones 5g, 6g, 7g y 6h las cuales no estaban resueltas en la misma referencia. Como resultado del

estudio de las transiciones observadas en nuestro análisis reportamos la inversión en la separación (splitting) de los niveles experimentales de las configuraciones 6g y 7g las cuales habían sido observadas en la ref. [2]. En la misma forma se sugirió la asignación de la línea espectral observada en 16483.8 cm^{-1} como perteneciente a las transiciones 9k-10l o 9i-10h. Se calcularon las intensidades de oscilador pesado para todas las líneas espectrales observadas considerando valores ajustados para los parámetros de energía. Este trabajo dio lugar a la publicación "New Study on the Xe VIII Spectrum", ref. [3].

En el caso del xenón tres veces ionizado Xe IV se calcularon las intensidades de oscilador de 769 líneas espectrales previamente clasificadas y 49 líneas espectrales nuevas, las cuales fueron clasificadas como pertenecientes a las transiciones entre las configuraciones $5s^25p^3$, $5s5p^4$, $5s^25p^2 (6p + 4f)$ y $5s^25p^2 (5d + 6s)$. En este cálculo los parámetros electrostáticos fueron optimizados por el procedimiento de cuadrados mínimos para mejorar el ajuste con los niveles de energía experimentales. Si bien se observaron diferencias importantes entre los valores experimentales y teóricos se pudo establecer que dichas discrepancias obedecen a la mezcla en la composición de autovectores en los niveles de energía del Xe IV en un acoplamiento LS. Es importante considerar que en nuestros cálculos la desviación estándar obtenida en el ajuste de cuadrados mínimos para los parámetros radiales de las configuraciones pares fue 151 cm^{-1} comparado con los 250 cm^{-1} de la ref. [4] y que los valores de nuestros parámetros están en buen acuerdo con los valores escalados HF.

Como resultado del estudio del Xe IV se presentó un póster en la nonagésima reunión de Asociación de Física Argentina en septiembre del 2005, "Intensidades del oscilador para el espectro del xenón", y posteriormente fue publicado el artículo "Weighted Oscillator Strengths for Xe IV Spectrum", ref. [5].

Se realizó también el estudio del neón tres veces ionizado, Ne IV, donde 93 nuevas líneas espectrales fueron clasificadas y se mejoró la precisión en la medición de la longitud de onda de otras 99 previamente observadas. Usando esta información fue posible determinar 7 nuevos niveles de energía y ajustar el valor de

32 niveles de energía ya reportados. Esta investigación dio lugar a la publicación "New Classified Lines and Energy Levels in the Ne IV Spectrum", ref. [6].

Cálculos Hartree - Fock relativistas ab initio y de diagonalización de la matriz de energía fueron realizados, a fin de determinar los tiempos de vida y probabilidad de transición de las líneas láser. Se obtuvo que los tiempos de vida del nivel superior son mucho mayores que los del inferior, en acuerdo con los resultados experimentales. Se estudió el comportamiento de la configuración $4f$ dentro de las secuencias isoelectrónicas e isonucleares junto a su importancia en los procesos de emisión láser.

Se encontró emisión estimulada por primera vez en el Xe VI, a partir del conocimiento del esquema de niveles de energía realizado en los trabajos de espectroscopia de emisión, y cálculos teóricos que determinaron la transición a estudiar. Este hecho contribuye a mostrar la importancia de los orbitales $4f$ en los distintos iones del láser de xenón, y presenta la oportunidad de continuar el estudio en el tema. Los resultados de este estudio fueron publicados en el trabajo que se muestra en la ref. [7].

Si bien se ha realizado un extenso estudio sobre las distintas configuraciones de los iones del Xenón surge la necesidad, por lo expuesto anteriormente, de realizar un estudio más detallado de la configuración $4f$ y de aquellas que se encuentran cercanas. Así mismo, este tipo de técnicas y estudios se aplican a todos los iones, pero resulta particularmente importante el conocimiento de la configuración $4f$ en los iones de Xenón. Esto se debe a la fuerte influencia en la emisión láser dentro de la región VUV-VIS-IR, en analogía con los iones afines al Paladio.

El estado de arte del presente trabajo nos permitió predecir niveles teóricos y semiempíricos para las configuraciones $6d$ y $7s$ del Xe V, sin embargo la escasa información experimental en dicha zona impidió la confirmación de los mismos. Quedando en consecuencia abierta la línea investigativa.

Referencias

- [1] Wang, M., Arnesen, A., Hallin, R., Heijkenskjöld, F., Langereis, A., Larsson, M. O., Nordling, C., Wännström, A., *J. Opt. Soc. Am. B*, 13, 1650 – 58, (1996)
- [2] Gallardo, M., Sarmiento, R., Raineri, M., Reyna Almandos, J., *Proc. SPIE*, 3572, 547 – 50, (1999).
- [3] Gallardo, M., Raineri, M., Giuliani, M., Lagorio, C., Padilla, S., Sarmiento, R., and Reyna Almandos, J. G., *JQSRT*, 95, 365-372, (2005)
- [4] Bertuccelli, G., Di Rocco, H. O., Iriarte, D. I., Pomarino, J. A., *Phys. Scr.*, 62, 277-281, (2000)
- [5] Raineri, M., Lagorio, C., Padilla, S., Gallardo, M., Reyna Almandos, J., *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 94, 140-159, (2008).
- [6] Gallardo, M., Raineri, M., Padilla, S., Luque Raigón, L.M., Reyna Almandos, J., *Spectroscopy Letters*, 40, 879-891, (2007).
- [7] Gallardo, M., Raineri, M., Giuliani, M., Lagorio, C., Padilla, S., Reyna Almandos, J. G., *Anales AFA 2004*, 16, 45-49.

Apéndice

Proyecto de niveles para el 3D de la configuración 5p6d.

En la siguiente tabla se muestran las longitudes de onda en cm^{-1} de las líneas espectrales experimentales correspondiente a las transiciones entre la configuración 5p6d y $5s^2 5p^2$, $5s^2 5p6p$, $5s^2 5p4f$.

	3D_1	3D_2	3D_3	3D_3	3D_3
	5p6d	5p6d	5p6d	5p6d	5p6d
Energía del nivel	286821	300325	299020	299683	298585
5 [1S_0]	---	xxx	xxx	xxx	xxx
5s ² .5p ²	---	xxx	xxx	xxx	xxx
Intensidad	---	xxx	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	---	xxx	xxx	xxx	xxx
A:44470,40000	---	xxx	xxx	xxx	xxx
1 [3P_0]	---	xxx	xxx	xxx	xxx
5s ² .5p ²	---	xxx	xxx	xxx	xxx
Intensidad	---	xxx	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	---	xxx	xxx	xxx	xxx
A:0,00000	---	xxx	xxx	xxx	xxx
2 [3P_1]	---	---	xxx	xxx	xxx
5s ² .5p ²	---	---	xxx	xxx	xxx
Intensidad	---	---	xxx	xxx	xxx

Asignación iónica	---	---	xxx	xxx	xxx
A:9291,80000	---	---	xxx	xxx	xxx
3 [³ P ₂]	---	---	---	---	---
5s ² .5p ²	---	---	---	---	---
Intensidad	---	---	---	---	---
Asignación iónica	---	---	---	---	---
A:14126,70000	---	---	---	---	---
4 [¹ D ₂]	---	---	---	---	---
5s ² .5p ²	---	---	---	---	---
Intensidad	---	---	---	---	---
Asignación iónica	---	---	---	---	---
A:28411,20000	---	---	---	---	---
27 [¹ S ₀]	---	xxx	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p6p	---	xxx	xxx	xxx	xxx
Intensidad	---	xxx	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	---	xxx	xxx	xxx	xxx
A:259642,30000	---	xxx	xxx	xxx	xxx
25 [³ S ₁]	---	---	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p6p	---	---	xxx	xxx	xxx
Intensidad	---	---	xxx	xxx	xxx

Asignación iónica	---	---	xxx	xxx	xxx
A:247810,40000	---	---	xxx	xxx	xxx
24 [¹ P ₁]	---	57108.9	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p ⁶ p	---		xxx	xxx	xxx
Intensidad	---	Int: 10.0	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	---	5	xxx	xxx	xxx
A:243216,50000	---		xxx	xxx	xxx
21 [³ P ₀]	52821	xxx	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p ⁶ p		xxx	xxx	xxx	xxx
Intensidad	Int: 6.0	xxx	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	5	xxx	xxx	xxx	xxx
A:233999,30000		xxx	xxx	xxx	xxx
22 [³ P ₁]	52365.3	---	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p ⁶ p		---	xxx	xxx	xxx
Intensidad	Int: 12.0	---	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	V	---	xxx	xxx	xxx
A:234455,60000		---	xxx	xxx	xxx
23 [³ P ₂]	---	---	---	54861.9	
5s ² 5p ⁶ p	---	---	---		
Intensidad	---	---	---	Int: 2.0	

Asignación iónica	---	---	---	?	
A:244821,30000	---	---	---		
26 [¹ D ₂]	---	49766.8	48463.9	---	---
5s ² 5p6p	---			---	---
Intensidad	---	Int: 7.0	Int: 0.0	---	---
Asignación iónica	---	5	5	---	---
A:250557,20000	---			---	---
18 [³ D ₁]	58755.8	72259.6	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p6p			xxx	xxx	xxx
Intensidad	Int: 12.0	Int: 0.0	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	5	...	xxx	xxx	xxx
A:228064,90000			xxx	xxx	xxx
19 [³ D ₂]	51641.7	65145.7	63841.5	---	63405
5s ² 5p6p				---	
Intensidad	Int: 12.0	Int: 10.0	Int: 8.0	---	int.6.0
Asignación iónica	5	5	5	---	5
A:235178,90000				---	
20 [³ D ₃]	xxx	---	52811.7	53475.1	52378
5s ² 5p6p	xxx	---			
Intensidad	xxx	---	Int: 12.0	Int: 7.0	int 8.0

Asignación iónica	xxx	---	5	+5-6	5
A:246208,00000	xxx	---			
17 [¹ D ₂]	70075.5	---	---	---	---
5s ² 5p4f		---	---	---	---
Intensidad	Int: 1.0	---	---	---	---
Asignación iónica	4-5	---	---	---	---
A:216745,60000		---	---	---	---
15 [³ D ₁]	---	91015	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p4f	---		xxx	xxx	xxx
Intensidad	---	Int: 0.0	xxx	xxx	xxx
Asignación iónica	---	...	xxx	xxx	xxx
A:209310,70000	---		xxx	xxx	xxx
14 [³ D ₂]	---	---	---	---	---
5s ² 5p4f	---	---	---	---	---
Intensidad	---	---	---	---	---
Asignación iónica	---	---	---	---	---
A:207366,70000	---	---	---	---	---
13 [³ D ₃]	xxx	94567.1	---	93924.9	92825
5s ² 5p4f	xxx		---		
Intensidad	xxx	Int: 1.0	---	Int: 1.0	Int: 1.0

Asignación iónica	xxx	V	---	5	4-5
A:205758,80000	xxx		---		
12 [¹ F ₃]	xxx	100315	---	---	---
5s ² 5p4f	xxx		---	---	---
Intensidad	xxx	Int: 7.0	---	---	---
Asignación iónica	xxx	5-6	---	---	---
A:200010,20000	xxx		---	---	---
11 [³ F ₂]	95219.3	108721.6	---	---	---
5s ² 5p4f			---	---	---
Intensidad	Int: 1.0	Int: 3.0	---	---	---
Asignación iónica	4-5	3-4-5	---	---	---
A:191603,50000			---	---	---
9 [³ F ₃]	xxx	---	---	---	108919
5s ² 5p4f	xxx	---	---	---	
Intensidad	xxx	---	---	---	Int: 0.0
Asignación iónica	xxx	---	---	---	4-5
A:189663,80000	xxx	---	---	---	
10 [¹ F ₄]	xxx	xxx	---	---	---
5s ² 5p4f	xxx	xxx	---	---	---
Intensidad	xxx	xxx	---	---	---

Asignación iónica	xxx	xxx	---	---	---
A:190644,70000	xxx	xxx	---	---	---
16 [¹ G ₄]	xxx	xxx	---	---	84258
5s ² 5p ⁴ f	xxx	xxx	---	---	
Intensidad	xxx	xxx	---	---	Int: 0.0
Asignación iónica	xxx	xxx	---	---	4-5
A:214317,70000	xxx	xxx	---	---	
6 [³ G ₃]	xxx	113577	---	---	---
5s ² 5p ⁴ f	xxx		---	---	---
Intensidad	xxx	Int: 7.0	---	---	---
Asignación iónica	xxx	V	---	---	---
A:186746,70000	xxx		---	---	---
7 [³ G ₄]	xxx	xxx	---	---	---
5s ² 5p ⁴ f	xxx	xxx	---	---	---
Intensidad	xxx	xxx	---	---	---
Asignación iónica	xxx	xxx	---	---	---
A:201545,20000	xxx	xxx	---	---	---
8 [³ G ₅]	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
5s ² 5p ⁴ f	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Intensidad	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx

Asignación iónica	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
A:202281,80000	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx

xxx transiciones prohibidas

---- no hay información.

En el caso del 3D_3 se consideraron tres valores posibles de energía debido a la falta de transiciones permitidas.