



UFRR

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO EM FÍSICA**

**JUCILENE OLIVEIRA DE SOUSA**

**ANÁLISE REVISADA E ESTENDIDA DE NÍVEIS DO Kr VII**

Boa Vista - RR

2013

JUCILENE OLIVEIRA DE SOUSA

**ANÁLISE REVISADA E ESTENDIDA DE NÍVEIS DO Kr VII**

Dissertação apresentada como pré-requisito para a conclusão do Curso de Mestrado em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima.

Orientador: Dr. Eliel Eleutério Farias

Co-orientador: Dr. Jorge G. Reyna Almandos

Boa Vista - RR

2013

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)  
Biblioteca Central Universidade Federal de Roraima

S725a Sousa, Jucilene Oliveira de.

Análise revisada e estendida de níveis do Kr VII / Jucilene Oliveira de Sousa. -- Boa Vista, 2013.

78 f. : il

Orientador: Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias.

Co-orientador: Jorge G. Reyna Almandos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima,  
Programa de Pós-Graduação em Física.

1 – Criptônio. 2 – Níveis de energia. I – 3- Física atômica.  
Título. II – Farias, Eliel Eleutério (orientador).

CDU: 539

JUCILENE OLIVEIRA DE SOUSA

**ANÁLISE REVISADA E ESTENDIDA DE NÍVEIS DO Kr VII**

Dissertação apresentada como pré-requisito para a conclusão do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima. Área de concentração: Física de Plasma. Defendida em 24 de julho de 2013 e avaliada pela seguinte banca examinadora:

---

Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias  
Orientador/Curso de Física - UFRR

---

Prof. Dr. Jorge G. Reyna Almandos  
Pesquisador de Espectroscopia Atômica -  
CIOp/Argentina

---

Prof. Dr. Fábio de Oliveira Borges  
Curso de Física - UFF

A memória de meu pai Gildivan Bezerra de Sousa.  
Aos meus filhos Jennifer Kissia e Jennison Anthony.

## AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a DEUS, pois sem Ele, nada seria possível e não estaríamos desfrutando de momentos que nos são tão importantes; à minha mãe Elizabeth, que com dificuldades, mas principalmente com muita dedicação e determinação, proporcionou-me a educação sem a qual eu não teria chegado a lugar nenhum; à minha avó Vilani pela sensatez com que sempre me ajudou.

Ao Professor Dr. Eliel Eleutério Farias, pela atenção a mim dispensada, disponibilidade nesses meses e pelas sugestões relevantes feitas durante a orientação, por ser meu orientador e grande colaborador, pessoa imprescindível para a realização e finalização deste trabalho.

Aos pesquisadores do CIOp (Argentina), os doutores: Mónica Raineri, Mário Gallardo, Fausto Bredice, e em especial, ao Dr. Jorge Reyna Almandos, por terem me recebido em suas instalações, pelo compartilhamento de suas experiências, de suas ideias e de seus ensinamentos que jamais serão esquecidos. Com discussões importantes para minha formação e conclusão deste estudo.

Ao meu esposo José Fernando e filhos, Jennifer Kissia e Jennison Enthyony, pela paciência e compreensão nesses meses, pelo inestimável apoio familiar que preencheu as diversas falhas e lacunas que fui tendo e deixando por força das circunstâncias.

À todos meus familiares, com ênfase aos meus irmãos, Gilvan, Jucely e Elias, pessoas que representam, para mim, a união nos momentos difíceis e importantes.

Meus agradecimentos especiais a esta Universidade e seus Professores, responsáveis pela minha formação, em particular do Departamento de Física, àqueles envolvidos diretamente no Programa de Pós-Graduação em Física da UFRR, os doutores: José Carlos, Roberto Câmara, Sergio Legoas, Ijanílio Araújo, Cássio Sérgio e Roberto Ferreira.

Aos meus colegas do curso de mestrado: Eronildo Castro, Kaylens Lee, Emerson Amorim, Luiz Silveira, Melanie Truquete e Rochele Gomes, pela ajuda, apoio e incentivo nos bons e maus momentos, pela sua amizade.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado durante todos os vinte e quatro meses.

Ao CNPq que através do projeto PROCAD processo 552498/2011 – 4 possibilitou a interação com os doutores Gildo de Holanda Cavalcanti e Fábio de Oliveira Borges do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense.

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, por proporcionar a ida à Argentina, que foi fundamental para a finalização desta dissertação.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho conseguisse atingir os objetivos propostos.

## RESUMO

O presente trabalho foi motivado por melhorar e ampliar o conhecimento existente relacionado com o estudo espectral do Criptônio seis vezes ionizado (Kr VII). Realizamos uma análise revisada e estendida das configurações já publicadas e estudamos novas configurações. A finalidade deste estudo é fornecer informações sobre níveis de energia e outros parâmetros energéticos. Inicialmente realizamos o estudo da sequência isoeletrônica do Zn I, a fim de revisarmos a configuração 4p4d, que possui 12 níveis de energia. Também estudamos a sequência isoeletrônica das configurações 4s6p, 4p5s e 4s5f de paridade ímpar; 4s6d de paridade par. Para auxiliar na análise utilizamos o código computacional do Dr. Robert Cowan, que fornece parâmetros atômicos por meio de aproximação *Hartree-Fock* Multi-configuracional com correções relativísticas. Este estudo foi realizado em colaboração com pesquisadores do Centro de Investigações Ópticas - CIOp (La Plata-Argentina). Os dados utilizados neste trabalho foram obtidos através de duas fontes de luz espectral: um theta-pinch e uma descarga capilar. Dos resultados obtidos, foram determinados todos os níveis de energia das configurações 4p5s e 4p4d, onde setenta e oito novas transições foram identificadas para o Kr VII.

Palavras-chave: Criptônio, níveis de energia, sequência isoeletrônica, Cowan.



## ABSTRACT

This work was motivated by improving and expanding existing knowledge related to the study spectral six times ionized Krypton (Kr VII). An revised and extended analysis of Kr VII already published, also we studied new configurations. The purpose of this study is to provide structural information of energy levels and atomic parameters of the Kr VII. Initially we performed the isoelectronic sequence of Zn I, in order to revise configuration the 4p4d, which has 12 energy levels. We also studied the isoelectronic sequence of the configurations 4s6p, 4p5s and 4s5f for the odd parity; 4s6d for the even parity. The theoretical predictions on the structure of the configurations used in the analysis were obtained from the computer code developed by Robert Cowan, which provides atomic parameters by means approximation of *Hartree-Fock* with relativistic corrections. This study was conducted in collaboration with researchers of Centro de Investigaciones Opticas - CIOp (La Plata, Argentina), whose data used in this work were obtained by two spectral light sources: a theta-pinch and a capillary discharge. Of the results obtained, we determined all energy levels of the configurations 4p5s and 4p4d, where 78 new transitions were identified for Kr VII.

Key-Words: Krypton, energy levels, isoelectronic sequence, Cowan.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ordem dos termos e níveis da configuração $2p^2$ . . . . .	28
Figura 2 – Paridades das configurações do Kr VII. . . . .	31
Figura 3 – Carta de entrada do RCN. . . . .	36
Figura 4 – Exemplo de sequência isoeletrônica do Zn I . . . . .	41
Figura 5 – Tela do Origin ao abrir o programa. . . . .	41
Figura 6 – Representação de um circuito de descarga capilar. . . . .	47
Figura 7 – Esquema básico de um theta-pinch. . . . .	47
Figura 8 – Esquema simplificado do aparato experimental . . . . .	48
Figura 9 – Principais elementos do espectrógrafo. . . . .	49
Figura 10 – Placa fotográfica . . . . .	49
Figura 11 – Esquema de transição entre as configurações do Kr VII. . . . .	54
Figura 12 – Sequência isoeletrônica da configuração $4s6d$ . . . . .	54
Figura 13 – Sequência isoeletrônica da configuração $4s6p$ . . . . .	56
Figura 14 – Sequência isoeletrônica da configuração $4s5f$ . . . . .	57
Figura 15 – Sequência isoeletrônica do nível $^3P_1$ . . . . .	60
Figura 16 – Sequência isoeletrônica do nível $^3P_0$ . . . . .	60
Figura 17 – Sequência isoeletrônica do nível $^3P_2$ . . . . .	61
Figura 18 – Sequência isoeletrônica do nível $^1P_1$ . . . . .	61
Figura 19 – Diagrama do nível de energia da configuração $4p4d$ . . . . .	62
Figura 20 – Sequência isoeletrônica do nível $^3F_2$ . . . . .	63
Figura 21 – Sequência isoeletrônica do nível $^3F_3$ . . . . .	65
Figura 22 – Sequência isoeletrônica do nível $^3F_4$ . . . . .	66
Figura 23 – Sequência isoeletrônica do nível $^1F_3$ . . . . .	66
Figura 24 – Sequência isoeletrônica dos termos $^1D$ e $^3D$ . . . . .	67
Figura 25 – Sequência isoeletrônica dos termos $^1P$ e $^3P$ . . . . .	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Termos de uma configuração . . . . .	26
Tabela 2 – Notação Russel-Saunders . . . . .	27
Tabela 3 – Intensidade relativa entre as linhas . . . . .	32
Tabela 4 – Simulação da procura de níveis energéticos. . . . .	44
Tabela 5 – Níveis de energia da configuração 4s6d . . . . .	55
Tabela 6 – Classificação das linhas da configuração 4s6d. . . . .	55
Tabela 7 – Níveis de energia da configuração 4s6p . . . . .	56
Tabela 8 – Classificação das linhas da configuração 4s6p. . . . .	57
Tabela 9 – Níveis de energia da configuração 4s5f . . . . .	58
Tabela 10 – Classificação das linhas configuração 4s5f. . . . .	58
Tabela 11 – Classificação das linhas da configuração 4p5s. . . . .	59
Tabela 12 – Níveis de energia da configuração 4p5s . . . . .	59
Tabela 13 – Classificação das linhas da configuração 4p4d. . . . .	64
Tabela 14 – Níveis de energia da configuração 4p4d. . . . .	65
Tabela 15 – Níveis de energia da configuração par do Kr VII . . . . .	69
Tabela 16 – Níveis de energia das configurações ímpares do Kr VII . . . . .	70
Tabela 17 – Classificação das linhas. . . . .	71
Tabela 18 – Continuação da Tabela 17. . . . .	72
Tabela 19 – Continuação da Tabela 17 . . . . .	73
Tabela 20 – Valores de níveis de energia não confirmados . . . . .	75

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> . . . . .	<b>10</b>
<b>SUMÁRIO</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>2 CÁLCULO DE ESTRUTURA ATÔMICA</b> . . . . .	<b>17</b>
2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER . . . . .	17
2.2 MODELO DO CAMPO CENTRAL . . . . .	19
2.2.1 Integrais Radiais de Slater . . . . .	21
2.3 MÉTODO HARTREE-FOCK PARA ÁTOMO COM $N$ ELÉTRONS . . . . .	22
2.4 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA . . . . .	24
2.4.1 Energia média da configuração eletrônica . . . . .	24
2.5 ACOPLAMENTO ELETRÔNICO . . . . .	25
2.5.1 Acoplamento LS . . . . .	25
2.5.2 Acoplamento jj . . . . .	28
2.5.3 Acoplamento jK . . . . .	29
2.6 PARIDADE E REGRAS DE SELEÇÃO . . . . .	30
2.7 PUREZA DOS AUTOVETORES . . . . .	32
2.8 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS - PROGRAMA COWAN . . . . .	34
2.8.1 RCN . . . . .	35
2.8.2 RCG . . . . .	37
2.8.3 RCE . . . . .	37
2.9 SEQUÊNCIA ISOELETRÔNICA . . . . .	39
2.9.1 Plotagem de gráficos . . . . .	40
2.9.2 Procura dos níveis energéticos . . . . .	42
<b>3 APARATO EXPERIMENTAL</b> . . . . .	<b>46</b>
3.1 FONTES ESPECTRAIS . . . . .	46
3.1.1 Descarga capilar . . . . .	46
3.1.2 Theta-pinch . . . . .	47
3.2 ESPECTRÓGRAFO . . . . .	48
<b>4 ANÁLISE E RESULTADOS</b> . . . . .	<b>50</b>
4.1 HISTÓRIA DO ÍON Kr VII . . . . .	50
4.2 MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO . . . . .	51
4.3 ANÁLISES DAS CONFIGURAÇÕES PROPOSTAS NESTA PESQUISA . . . . .	52

4.3.1	Configuração 4s6d . . . . .	54
4.3.2	Configuração 4s6p . . . . .	56
4.3.3	Configuração 4s5f . . . . .	57
4.3.4	Configuração 4p5s . . . . .	58
4.3.5	Configuração 4p4d . . . . .	62
4.3.6	Análise e discussão das tabelas das configurações estudadas . . . . .	68
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>77</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O tema central deste trabalho é a espectroscopia atômica de emissão, que é um dos ramos mais antigos da física moderna e o interesse em fornecer dados espectroscópicos se deve a suas importantes aplicações em física de laser, física de plasma e física de altas temperaturas. Análise espectral é muito útil na Astrofísica e Astronomia para determinar a composição estelar e a temperatura de sua superfície. (WERNER, 2012)

Recentemente astrônomos da National Aeronautics and Space Administration - NASA e da Universidade de Tübingen na Alemanha, detectaram pela primeira vez a presença de Criptônio (Kr VI-VII) e Xenônio (Xe VI-VII) em estrela anã branca, pertencente à subclasse rara de anãs brancas que não mostram nenhum vestígio de hidrogênio. Muitas das transições observadas na anã branca foram determinadas na colaboração Brasil-Argentina para o estudo espectroscópico de gases raros. (WERNER, 2012)

O Kr VI-VII é um elemento raro na Terra, juntamente com o Xe VI-VII, e não havia prova espectroscópica de suas existências no Sol ou em outras estrelas. As suas detecções servem para confirmar que eles foram formados juntos à outros elementos há bilhões de anos atrás. Os astrônomos supõem que foram sintetizadas durante as supernovas de estrelas muito pesadas e em estrelas de massa como nosso Sol. (WERNER, 2012)

Tendo em vista a importância dos dados espectrais observamos que as informações acerca dos íons Kr VI-VII ainda não está completa no banco de dados do National Institute of Standards and Technology - NIST, que pode ser considerado como um genôma atômico, daí a relevância deste tema, que contribuirá com a determinação de novos valores energéticos para o Kr VII.

O objetivo principal desta dissertação é fornecer informações sobre os níveis de energia e outros parâmetros energéticos do Criptônio seis vezes ionizado ( $Kr^{+6}$  ou  $Kr VII$ ). Classificamos as linhas espectrais e determinamos os valores de energia para os níveis das configurações 4s6d, 4s6p, 4s5f, 4p5s e 4p4d. Estudo este que contou com a colaboração dos pesquisadores do Centro de Investigações Ópticas - CIOp (em La Plata-Argentina).

Para se compreender a espectroscopia, deve-se entender que um sistema atômico absorve ou emite energia na forma de luz, ou seja, excitação e desexcitação de um átomo. Quando isso ocorre, o sistema passa a ser descrito por outra função de onda com uma energia diferente. A energia da luz emitida na forma de um fóton é igual à diferença de energia entre os estados

inicial e final, isto é:

$$E(\varphi_{final}) - E(\varphi_{inicial}) = E_{fóton} \quad (1.1)$$

ou

$$\Delta E = h\nu \quad (1.2)$$

A equação (1.2) está escrita de acordo com o segundo postulado de Bohr, que é mais conveniente para descrever uma linha espectral (COWAN, 1981), onde  $h$  é a constante de proporcionalidade, mais conhecida como constante de Planck e  $\nu$  é a frequência de radiação. Contudo, também podemos descrever a linha por meio do comprimento de onda (no vácuo):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{vac}} \quad (1.3)$$

Onde o  $c$  se refere a velocidade da luz no vácuo. O comprimento de onda no vácuo ( $\lambda_{vac}$ ) pode ser medido em Angströms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$ ) e a energia ( $E$ ) geralmente tem unidade em elétron-volt ou em  $\text{cm}^{-1}$ . Também é comum identificar as transições atômicas em função do número de onda ( $\sigma$ ), ou seja:

$$\sigma \equiv \frac{1}{\lambda_{vac}} = \frac{E}{hc} \quad (1.4)$$

Com  $\lambda$  em  $\text{\AA}$ ,

$$\sigma = \frac{10^8}{\lambda_{vac}} \text{ cm}^{-1} \quad (1.5)$$

A unidade  $\text{cm}^{-1}$  é chamada frequentemente de kayser (K), podendo utilizar seus múltiplos ou submúltiplos conforme a conveniência, por exemplo, kilokayser (kK) para linhas na faixa de extremo ultravioleta de vácuo (XVUV), cujo comprimento de onda de  $100 \text{ \AA}$  corresponde ao número de onda de  $10^6 \text{ K}$  ou  $10^3 \text{ kK}$ . Para estruturas hiperfinas e outros pequenos efeitos, é mais conveniente usar o milikayser (mK). (COWAN, 1981)

Na espectroscopia atômica de emissão, a observável de interesse é justamente a diferença entre as energias das funções de onda, pois os elétrons dentro da estrutura atômica podem fazer transições entre as órbitas de acordo com certas regras de seleção permitidas na mecânica quântica, que absorvem ou emitem exatamente a diferença de energia que existe entre estas órbitas, ou seja, observa-se que a diferença de energia ( $E_2 - E_1$ , com  $E_2 > E_1$ ) entre esses

níveis poderá corresponder exatamente a um específico comprimento de onda ( $\lambda$ ), também pode-se calcular a diferença desta energia e encontrar um número de onda ( $\sigma$ ). Assim,

$$\frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = \frac{1}{\lambda} = \sigma \quad (1.6)$$

Desta maneira encontra-se uma linha espectral. Se esta diferença se confirmar experimentalmente é possível determinar um nível de energia. Entretanto, para se determinar o valor dos níveis de energia de configurações desconhecidas, no nosso caso do Kr VII no qual desenvolvemos estudos baseados em método semi-empírico, procuramos em uma tabela de linhas espectrais correspondentes a diferença entre dois níveis de energia. Devemos analisar cuidadosamente essas transições quanto à margem de erro aplicada em 0,02 Å (incerteza esta dada pelo experimento e procedimento de leitura dos espectros), quanto a sua classificação iônica e intensidade relativa.

A sequência isoeletrônica, quando possível utilizar, colabora bastante nessa busca pelos níveis, pois restringe a faixa de energia ao qual se deve procurar o nível. Ela é uma técnica que serve para confirmar se realmente o valor encontrado para a energia é coerente, já que se espera que os valores dos níveis de energia tenham uma regularidade quando comparado com os demais íons da sequência isoeletrônica.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. De modo que no primeiro capítulo realizamos uma breve introdução em espectroscopia, relatando a importância deste tema para o estudo, bem como o objetivo principal do trabalho. No segundo capítulo abordamos os conceitos fundamentais da espectroscopia atômica. No terceiro capítulo descrevemos a parte experimental, especificamente as duas fontes espectrais: descarga capilar e o tetha-pinch. No quarto capítulo discutimos as análises e os resultados das configurações estudadas. Por último, no quinto capítulo, apresentamos as conclusões gerais e perspectivas futuras deste trabalho.



## 2 CÁLCULO DE ESTRUTURA ATÔMICA

Neste capítulo abordamos a teoria utilizada na determinação dos novos níveis espectrais das configurações estudadas nesta dissertação. Apresentamos uma sucinta descrição da Equação de Schrödinger, além das aproximações do modelo do campo central e o método de Hartree-Fock. Também descrevemos as configurações eletrônicas e seus acoplamentos, paridade, regra de seleção e pureza dos autovetores. Por fim, descrevemos o código computacional utilizado nesta dissertação a fim de realizar a previsão dos níveis de energia para as configurações estudadas, bem como a sequência isoeletrônica, a análise gráfica e a procura dos níveis.

### 2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger tem soluções analíticas para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides, devido à estes serem os sistemas mais simples, composto por um elétron orbitando um núcleo. Este sistema por ter simetria esférica, tem solução analítica. O conhecimento adquirido nas soluções em problemas com simetrias esféricas (átomos com 1 elétron) contribuíram para a compreensão de sistemas complexos e auxiliaram na análise da estrutura atômica de íons não hidrogenóides (onde a simetria esférica é quebrada, não sendo possível obter solução analítica), ou seja, forneceram fundamentos para os estudos de átomos com  $N$  elétrons.

A equação de Schrödinger nos permite obter as autofunções que podem ser usados para determinar: o tempo em que o elétron permanece no estado excitado antes de decair, os valores dos níveis de energia, os comprimentos de onda de cada transição, o percentual de pureza do nível atômico, entre outros. Abaixo apresentamos a equação de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Onde  $H$  é o operador Hamiltoniano e sua forma apropriada dependerá das propriedades do sistema;  $E$  é a energia de um átomo.

Para os estudos de átomos multieletrônicos, deve-se ter o hamiltoniano apropriado. Pois no caso de  $N$  elétrons o potencial central não resolve o problema devido não haver simetria. Visto que num sistema com  $N$  elétrons, contem um núcleo de carga  $+Ze$  envolto por  $Z$  elétrons, cada um com carga  $-e$ . Cada elétron move-se sobre a influência de interação coulombiana atrativa exercida pelo núcleo, porém, repulsiva exercida por demais elétrons entre si ( $Z - 1$ ).

Devido as diferentes interações que intervêm no sistema de  $N$  elétrons, Cowan (1981) descreve o operador Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = H_k + H_{e-n} + H_{e-e} + H_{s-o} \\ = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_{i>j} \sum \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i)(l_i \cdot s_i) \quad (2.2)$$

Onde  $H_k$  representa a energia cinética dos elétrons;  $H_{e-n}$  interação elétron-núcleo é a energia do potencial coulombiano em que o elétron interage com o núcleo central;  $H_{e-e}$  é a energia eletrostática coulombiana de interação dos elétrons entre si; e por último,  $H_{s-o}$  é a energia de interação magnética entre spin de um elétron e seu próprio movimento orbital.  $\xi_i(r_i) = -\frac{\alpha^2}{2r} \left( \frac{dV^i}{dr} \right)$  é a parte radial do potencial spin-órbita;  $\alpha$  é a constante de estrutura fina;  $V^i(r)$  é o potencial eletrostático para o  $i$ -ésimo elétron;  $r_i = |r_i|$  é a distância do elétron  $i$  ao núcleo e  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  distância entre o elétron  $i$  e o elétron  $j$ . A carga nuclear do átomo é  $Z$  e o somatório ( $\sum_{i>j}$ ) é sobre todos os pares de elétrons. As distâncias são medidas em unidades de Bohr e as energias em unidades de rydbergs. (COWAN, 1981; THORNE, LITZÉN, JOHANSSON, 1999)

As soluções da equação 2.1 são funções de onda de  $4N$  variáveis (três espaciais e uma coordenada spin para cada elétron). Neste caso,  $N > 1$ , não há solução exata, devido ser impossível resolver a equação de Schrödinger em forma direta, seja por falta de simetria esférica no problema, seja por desconsiderar os efeitos relativísticos. (CAVALCANTI, 1994)

No entanto, para átomos cujo valor do número atômico é muito grande,  $Z > 25$ , se faz necessário utilizar a equação de Dirac ao invés da equação de Schrödinger. Se consideramos as correções relativísticas até a primeira ordem em termos  $(v/c)$ , sendo a velocidade do elétron  $(v)$  menor que a velocidade da luz  $(c)$ , desprezando os termos da segunda ordem  $(v/c)^2$  a equação de Dirac recai em uma equação de Schrödinger com acréscimo de dois termos.

Abaixo, conforme Cowan (1981), apresentamos os termos acrescidos, onde o primeiro surge devido à variação relativística da massa  $(m)$  com a velocidade  $(v)$  e o segundo surge de um momento elétrico induzido relativisticamente:

- Termos massa-velocidade

$$H_{mv} = -\frac{1}{2mc^2}(E - V)^2 \quad (2.3)$$

- Termo de Darwin

$$H_D = -\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left( \frac{dV}{dr} \right) \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.4)$$

Onde  $H_{mv}$  é a energia da massa velocidade do elétron;  $-\frac{1}{2}mc^2$  é a correção da massa do elétron;  $E$  é a energia;  $V$  é a energia potencial;  $c$  é a velocidade da luz;  $\hbar$  é a constante de Planck.

Portanto, o operador Hamiltoniano completo fica:

$$H = H_k + H_{e-n} + H_{e-e} + H_{s-o} + H_{m-v} + H_D \quad (2.5)$$

A impossibilidade de encontrar soluções exatas para a equação de Schrödinger utilizando o hamiltoniano acima faz com que seja necessário utilizar aproximações, visto que se pode estudar átomos ou íons com muito elétrons.

## 2.2 MODELO DO CAMPO CENTRAL

Foi escrito anteriormente que para  $N$  elétrons, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente. Assim, temos que nos basear em modelos aproximados e métodos computacionais. (SOBELMAN, 1979)

Um modelo muito usado é o de campo central. Podemos entender como aproximação de campo central, a suposição de que cada elétron se movimenta sem sentir a presença do outro, isto é, independentemente dos demais, interagindo com o potencial médio  $U(r_i)$  dos demais elétrons (campo dos  $n-1$  elétrons) e o núcleo (suposto fixo). Portanto, desprezamos a interação elétron-elétron, para que se possa considerar simetricamente esférico. O problema principal do campo central é justamente saber quem é esse potencial  $U(r_i)$  e a necessária correção do resultado aproximado. Entretanto, feito esta suposição, é possível construir uma função de onda  $\varphi_i(r)$  que representa o problema do movimento de um elétron em campo esfericamente simétrico, onde a possibilidade de distribuição do elétron  $i$  é descrita por uma função da forma:

$$\varphi_i = \frac{1}{r} P_{n_i l_i}(r_i) \cdot Y_{l_i m_{l_i}}(\theta_i, \phi_i) \cdot \sigma_{m_{s_i}}(s_{i_z}) \quad (2.6)$$

onde  $r_i$  representa posição  $(r, \theta, \phi)$  com respeito ao núcleo e também a orientação do spin  $s$ ;  $\varphi_i(r_i)$  é autofunção dos operadores de momento angular de um elétron  $l_i^2$ ,  $l_{zi}$ ,  $s_i^2$  e  $s_{zi}$ , com os autovalores  $l_i(l_i + 1)$ ,  $m_{l_i}$ ,  $s_i(s_i + 1) \equiv 3/4$  e  $m_{s_i}$ , respectivamente.  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos,  $\sigma_{m_s}(s)$  é função spin do elétron e  $P_{nl}$  é a função radial.

A equação 2.6 é comumente encontrada na literatura da seguinte forma:

$$\Psi(r, \theta, \phi, m_s) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{m_s}$$

No qual a aproximação do campo central permite separar a função em três componentes independentes, isto é, a parte radial  $P_{nl}(r)$ , a parte angular  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$  e um espinor de Pauli  $\chi_{m_s}$ . (SOBELMAN, 1979)

Esta aproximação permite resolver a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano proposto, de acordo com os seguintes passos:

1<sup>o</sup> passo: Como  $\Psi$  necessariamente é antissimétrica mediante troca de quaisquer coordenadas de dois elétrons, pode ser formada por uma combinação linear do produto das funções  $\varphi_i(r_i)$ , expressando-a na forma (COWAN, 1981):

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^p \varphi_1(r_{j1}) \varphi_2(r_{j2}) \varphi_3(r_{j3}) \cdots \varphi_N(r_{jN}) \quad (2.7)$$

onde a soma é feita sobre todas as possíveis permutações  $P$  das coordenadas dos elétrons e  $p$  é a paridade da permutação.

Essa combinação linear das funções também pode ser expressa como um determinante de Slater (SOBELMAN, 1979):

$$\Psi = \frac{1}{N!^{1/2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \varphi_1(r_3) & \cdots \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \varphi_2(r_3) & \cdots \\ \varphi_3(r_1) & \varphi_3(r_2) & \varphi_3(r_3) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

A função de antissimetria tem a propriedade que se quaisquer dois orbitais são idênticos, então  $\Psi = 0$  (zero). Portanto, satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli, que diz que “*Dois elétrons não podem ocupar o mesmo spin-orbital*”. (COWAN, 1981)

2<sup>o</sup> passo: Devido o potencial não ser uma função simples, não é possível utilizar a solução analítica da equação diferencial, temos que resolver a parte radial  $P_{nl}$  das funções de onda através do método aproximativo, por exemplo, o método de Hartree-Fock. Se o potencial for o mesmo para todas as camadas, isto é, dada duas funções radiais com o mesmo  $\ell$  e diferentes  $n$ , os  $P_{nl}$  devem satisfazer a seguinte condição de ortogonalidade (COWAN, 1981):

$$\int_0^\infty P_{nl}(r) P_{n'l}(r) dr = \delta_{nn'} \quad (2.9)$$

A estimativa inicial das funções radiais  $P_{nl}(r)$  permite determinar o potencial. Ao aplicar um processo de auto-consistência do campo se consegue determinar um novo conjunto de funções radiais  $P_{nl}(r)$  que satisfazem um determinado critério de convergência.

Entende-se por auto-consistência o processo de comparação da energia potencial de entrada com a saída, no qual se usa inicialmente o potencial Coulombiano como entrada, após cálculos

o novo resultado (o potencial de saída) é utilizado como potencial de entrada. Ou seja, para obter este potencial de campo auto-consistente (self consistente field – SCF) é preciso integrar a equação diferencial radial, na qual usa-se o potencial de entrada como ponto de partida para obtenção dos polinômios de Legendre para cada orbital, onde calcula-se o novo potencial de saída que será utilizado como o novo potencial que calculará os novos polinômios de Legendre. E assim sucessivamente, só terminando quando alcançar uma convergência entre autovalores de entrada e saída, isto é, um processo iterativo até que o potencial de entrada seja igual ao de saída, dentro de um erro estimado. (CAVALCANTI, 1994)

### 2.2.1 Integrais Radiais de Slater

Na equação 2.2 tem-se a parte não central, a energia de interação eletrostática entre os elétrons, na qual denominaremos de  $U$ , então:

$$U = \sum_{i>j} \sum \frac{2}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

As correções necessárias para a energia total são determinadas diretamente pelos elementos de matriz  $\langle SLM_s M_l | U | SLM_s M_l \rangle$ , no qual  $U$  é o operador de Coulomb para a repulsão entre os elétrons,  $S$  é o momento angular de spin,  $L$  é o momento angular orbital e suas componentes,  $M_s$  é a projeção de  $S$  e  $M_l$  é a projeção de  $L$ . (COWAN, 1981; MANIA, 1992)

Esta matriz pode ser calculada em termos de integrais  $I$  e  $K$ . Na qual a integral  $I$  representa a energia positiva de repulsão eletrostática mútua para uma distribuição espacial dos elétrons. A integral  $K$  representa o decréscimo nesta energia que resulta quando se inclui a correlação posicional de elétrons com spins paralelos, correlação esta que se origina do princípio de exclusão de Pauli ao invés de resultar da repulsão eletrostática. (COWAN, 1981; SOBELMAN, 1979)

De modo que:

$$\Delta E_{SL} = I \pm K = \sum_k (f_k F^k \pm g_k G^k) \quad (2.11)$$

$$I = \sum_k f_k F^k \quad (2.12)$$

$$K = \sum_k g_k G^k \quad (2.13)$$

Da separação de variáveis, equação 2.6 para a função de onda, surgem os coeficientes  $f_k$  e  $g_k$ , respectivamente, direta e troca, sendo expressos em termos dos elementos de matriz das

funções esféricas. As integrais radiais  $F^k$  e  $G^k$ , também conhecidas como integrais de Slater, são positivas e seus cálculos são possíveis através de métodos aproximativos, tais como o Hartree-Fock. (COWAN, 1981; MANIA, 1992)

Segundo Sobelman (1979) as autofunções espaciais são escritas, em coordenadas esféricas, como:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.14)$$

onde  $R_{nl}(r)$  é a parte radial da solução da equação de Schrödinger e  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  corresponde a solução angular, é o harmônico esférico.

Também associado à interação eletrostática interelétrons podemos estudar outro efeito ao se considerar a conexão entre termos de configurações diferentes, a integral radial de interação de configurações  $R^k$ . No qual a correção para a energia surge com os termos fora da diagonal para o elemento de matriz  $U$ , equação 2.10. (MANIA, 1992)

A princípio, os elementos de matriz de interação de configuração são calculados da mesma maneira que os elementos de matriz de configuração simples (termos diagonais), utilizando a mesma Hamiltoniana, equação 2.2. A exceção é que a função “bra”,  $\langle |$ , é uma função de base pertencente a uma configuração e a função “ket”,  $| \rangle$ , é uma função de configuração diferente. O operador de Coulomb para a repulsão entre os elétrons leva às integrais radiais de interação de configuração:

$$\Delta E_{IC} = \sum_k (r_d^k R_d^k + r_e^k R_e^k) \quad (2.15)$$

Diferentemente de  $F^k$  e  $G^k$ ,  $R^k$  não precisa ser positiva e seus coeficientes angulares radiais  $r_d^k$  e  $r_e^k$  são análogos aos coeficientes de configuração simples  $f_k$  e  $g_k$ .

### 2.3 MÉTODO HARTREE-FOCK PARA ÁTOMO COM $N$ ELÉTRONS

O método de Hartree-Fock é um método de campo auto-consistente (self-consistent-field - SCF), fornece uma solução aproximativa para a equação de Schrödinger para  $N$  elétrons, pois permite a determinação das funções de onda e a energia do estado fundamental do sistema quântico. (O estado fundamental é o estado com a menor energia possível do sistema, isto é,  $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ )

Entretanto, é uma generalização do método de aproximação de Hartree, que é baseado no modelo de campo central e no princípio variacional. (FISCHER, 1977)

O método de Hartree parte de um modelo de partícula independente onde cada elétron se movimenta num potencial efetivo, para isso considera-se a atração do núcleo e o efeito médio de interação repulsiva dos demais elétrons. Hartree escreve equações para as funções de onda considerando o elétron individual, e propõe procedimentos iterativos de resolução para essas equações. Porém, devemos ressaltar a importância dos trabalhos desenvolvidos por Fock e Slater que aprimoraram esse método.

O princípio variacional traz como condição principal a minimização da energia pelo cálculo variacional, ou seja,

$$\sigma \langle \psi | H | \psi \rangle = 0 \quad (2.16)$$

Esta equação diz que dada uma função de onda normalizada que satisfaça as condições de contorno apropriadas, o valor esperado de  $H$  é superior à energia exata do estado fundamental. (FARIAS, 2011)

O cálculo da energia  $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$  tem como resultado o conjunto de equações integro-diferenciais (equações de Hartree-Fock) não lineares acopladas para um elétron, que devem ser resolvidas por técnicas de cálculos numéricos.

Utilizar o Método Hartree-Fock basicamente é fazer as seguintes considerações:

- substituir o problema de muitos elétrons por um problema de um elétron onde a repulsão elétron-elétron é tratada de forma média. O potencial médio que age sobre 1 elétron devido a presença de todos os outros elétrons.

- aplicar o método variacional para conseguir uma melhor aproximação para um estado fundamental, ou seja, a função de onda  $|\psi_0\rangle$  é descrita por um único determinante de Slater, não levando em conta os efeitos de correlação eletrônica, construído a partir de spin-orbitais  $\chi_i(X)$ , cuja notação simplificada deste determinante é da forma:

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle \quad (2.17)$$

O determinante de Slater é representado por  $N$  elétrons ocupando  $N$  spins-orbitais, ou seja  $(\chi_1, \chi_2 \cdots \chi_N)$ , contudo, sem especificar qual elétron está em qual orbital. Para isso, impomos que  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ .

E as integrais de Slater (1960) são definidas como:

$$R^k(\alpha\beta, \alpha'\beta') = \int_0^\infty \int_0^\infty P_\alpha(r) P_\beta(r') \frac{2r^k}{r_{>}^{k+1}} P_{\alpha'}(r) P_{\beta'}(r') \quad (2.18)$$

$$F^k(\alpha\beta) \equiv R^k(\alpha\beta\alpha\beta) \quad (2.19)$$

$$G^k(\alpha\beta) \equiv R^k(\alpha\beta\beta\alpha) \quad (2.20)$$

onde  $\alpha, \beta = n\ell$  (subcamada);  $r_<$  é o mínimo entre  $r$  e  $r'$ ,  $r_>$  é o máximo;  $F^k$  representa a interação direta;  $G^k$  representa a interação de troca.

- para obter a solução da equação integro-diferencial de Hartree-Fock, isto é,  $f(1)\chi(X_1) = \in\chi(X_1)$ , deve-se proceder com a ideia de fazer uma tentativa inicial dos spins-orbitais, em seguida calcular o potencial médio para depois resolver a equação acima, assim obtém-se novos spins-orbitais, podendo repetir novamente o procedimento até que algum critério de parada seja atingido, por exemplo, se o campo deixar de variar.

## 2.4 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

No determinante de Slater apresentado anteriormente em 2.8, chama-se de grupo um conjunto de funções de onda com o mesmo par  $(n, \ell)$ . De modo que, denominamos configuração ao conjunto de pares de números quânticos  $(n, \ell)$  que determinam a ocupação de cada grupo. Visto que, em geral, existe mais de um orbital de spin com os mesmos  $n$  e  $\ell$ . Descreve-se a configuração da seguinte maneira (SOBELMAN, 1979):

$$(n_1\ell_1)^{w_1}(n_2\ell_2)^{w_2} \dots \dots (n_q\ell_q)^{w_q} \quad , \quad \text{onde} \quad \sum_{j=1}^q w_j = N$$

### 2.4.1 Energia média da configuração eletrônica

O parâmetro  $E_{av}$ , que significa energia média de uma configuração eletrônica ou energia do centro de gravidade, é de grande importância na interpretação teórica e experimental dos espectros. Visto que cada nível  $(2J+1)$  degenerado pode ser facilmente determinada quando se conhece todos os níveis através da relação (SOBELMAN, 1979):

$$E_{av} = \frac{\sum_{\text{níveis}} (2J+1)E^J}{\sum_{\text{níveis}} (2J+1)} \quad (2.21)$$

Onde cada estado é um autoestado do momento angular total  $J$ , cujos operadores  $\mathbf{J}^2$  e  $\mathbf{J}_z$  descritos pelos números quânticos  $JM$ , sendo os autovalores independentes de  $M$ . A energia de cada nível é representada por  $E^J$ .

A equação 2.21 pode ser usada para calcular um valor experimental de  $E_{av}$ , utilizando os níveis de energia observados na configuração em estudo. Um exemplo encontrado na literatura



(COWAN, 1981), tem-se o cálculo da energia do centro de gravidade da configuração  $p^2$ , cujos termos são:  ${}^3P$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^1S$ . Apresentando o seguinte cálculo:

$$E_{av} = \frac{1}{15} [E({}^3P_0) + 3E({}^3P_1) + 5E({}^3P_2) + 5E({}^1D_2) + E({}^1S_0)]$$

## 2.5 ACOPLAMENTO ELETRÔNICO

Evidentemente, num átomo de  $N$  elétrons há  $N$  momentos angulares orbitais  $\ell_i$  e  $N$  momentos de spin  $s_i$  e por este motivo devemos entender como estes elétrons interagem e se acoplam fornecendo um momento angular total. Portanto, o momento angular total do átomo é:

$$J = \sum_{i=1}^N (\ell_i + s_i) \quad (2.22)$$

De modo que a cada forma de soma (acoplamento) recebe um nome diferente e a maneira de como somamos deve-se considerar a intensidade das interações. Interações estas que podem ser: órbita-órbita ( $\ell_i \cdot \ell_j$ ); spin-spin ( $s_i \cdot s_j$ ) ou interações de troca; spin-órbita ( $\ell_i \cdot s_i$ ). No qual as duas primeiras interações são do tipo eletrostática e a terceira é de natureza magnética. (COWAN, 1981)

Na física atômica existem vários tipos de acoplamento de momento angular, porém, trataremos apenas de três tipos de acoplamento que satisfazem o estudo dos íons desta dissertação. A saber: o acoplamento LS, o acoplamento jj e o acoplamento jK.

### 2.5.1 Acoplamento LS

Em átomos leves, cujo número atômico  $Z$  é pequeno, as forças repulsivas coulombianas entre os elétrons são as interações mais fortes, sendo pequena a interação spin-órbita. Diante disso, estas repulsões afetam apenas o momento angular orbital, o que torna possível fazer a composição dos momentos angulares  $L$  e  $S$  separadamente para dar as autofunções de  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  e  $S_z$ , obtendo  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ . (COWAN, 1981; SOBELMAN, 1979)

Em espectroscopia, convencionou-se a notação de Russell-Saunders que especifica as configurações, da seguinte forma:

$${}^{(2S+1)}L_J$$

onde o valor de  $(2S + 1)$  é chamado de multiplicidade do termo, que pode ser encontrado escrito como  $(S + \frac{1}{2})$  e  $J$  é a projeção do momento angular total  $J$ .

Para o momento angular orbital total  $L$ , utilizamos de modo análogo, o mesmo conhecimento para o momento angular orbital  $\ell$ , quanto à definição de camadas eletrônicas, isto é:

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$$

Para  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  as letras correspondentes designadas são: s, p, d,...

De modo análogo,

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots \longrightarrow L = S, P, D, F, G, H \dots$$

Deste modo, para um sistema de dois elétrons, com  $\ell_1 = 1$  e  $\ell_2 = 1$ , obtemos  $L = 2, 1, 0$ .

Já para o momento angular de spin total  $S$ , isto é:

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

os momentos de spins  $s$  podem ser  $+1/2$  e  $-1/2$ , fornecendo os seguintes momentos de spin totais  $S$ :

$$S = 0, 1$$

Que conforme são substituídos na multiplicidade  $(2S + 1)$  recebem as seguintes denominações: singleto  $[(2S + 1) = 1]$ , dubleto  $[(2S + 1) = 2]$ , tripleto  $[(2S + 1) = 3]$ , quarteto  $[(2S + 1) = 4]$ , quinteto  $[(2S + 1) = 5]$ , sexteto  $[(2S + 1) = 6]$ , etc.

Com estas informações (conhecidos os valores de  $L$  e  $S$ ) podemos escrever os termos de uma configuração. Exemplos ilustrados na tabela abaixo:

Tabela 1 – Termos de uma configuração

L	S=1	S=0
3	<sup>3</sup> F	<sup>1</sup> F
2	<sup>3</sup> D	<sup>1</sup> D
1	<sup>3</sup> P	<sup>1</sup> P
0	<sup>3</sup> S	<sup>1</sup> S

Além disso, para escrever os níveis é preciso saber o momento angular total  $J$ , por exemplo, uma configuração que obedece ao acoplamento LS é a 4s4p do Kr VII, cujos valores dos níveis estão compilados em Saloman (2007), obtém-se a escrita deste nível da seguinte maneira:

- Para 4s tem-se  $\ell_1 = 0$  e  $s_1 = 1/2$  e 4p,  $\ell_2 = 1$  e  $s_2 = 1/2$ .

Assim,  $L = 1$ , isto equivale à letra P.

$$S = 1/2 + 1/2 = 1, \text{ cuja multiplicidade } (2S + 1) = 3$$

mas também podemos ter

$$S = -1/2 + 1/2 = 0, \text{ multiplicidade } (2S + 1) = 1.$$

- Conhecidos os valores de  $L$  e  $S$ , calcula-se o momento angular total  $J = L + S, L + S - 1, \dots |L - S| = 2, 1, 0$ . Portanto, conforme a notação Russel-Saunders, para a configuração  $4s4p$ , quando  $L = 1$  e  $S = 1$ , temos os níveis:  ${}^3P_0, {}^3P_1$  e  ${}^3P_2$ . Quando  $L = 1$  e  $S = 0$ , o nível é  ${}^1P_1$ . Fazemos a leitura dos níveis da seguinte forma:  ${}^3P_0$  = “triplete p zero”,  ${}^3P_1$  = “triplete p um”,  ${}^3P_2$  = “triplete p dois” e  ${}^1P_1$  = “singlete p um”.

Para melhor ilustração deste exemplo, observe a tabela a seguir:

Tabela 2 – Notação Russel-Saunders

L	S	J	Multiplicidade	Termo	Nível de energia (multiplete)
1	1	2	3	${}^3P$	${}^3P_2$
1	1	1	3	${}^3P$	${}^3P_1$
1	1	0	3	${}^3P$	${}^3P_0$
1	0	1	1	${}^1P$	${}^1P_1$

Nos casos em que é necessário apresentar a paridade dos estados relativos a cada termo, apenas o termo ímpar é escrito com acréscimo sobrescrito do “O” (referente a palavra em inglês “odd”), colocado do lado direito de  $L$ , ou seja,

$$({}^{2S+1})L_J^O$$

Isto significa que para a paridade do termo par, não o escreve. (SOBELMAN, 1979)

Quanto aos critérios energéticos, para uma dada configuração os níveis de energia se ordenam conforme as regras de Hund:

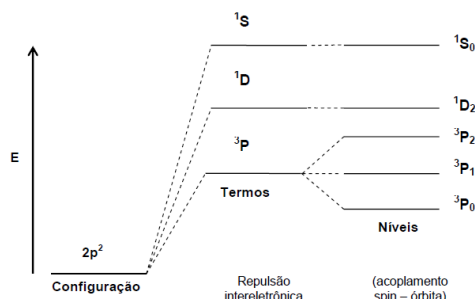
- menor energia o termo de maior  $S$  ou multiplicidade;
- para uma mesma multiplicidade, menor energia o termo de maior  $L$ ;
- para um determinado valor de  $L$  e  $S$ , o nível com menor valor de  $J$  é o mais estável se a subcamada estiver com menos da metade preenchida e o nível com o maior valor  $J$  menor  $J$  é o mais estável se a subcamada estiver com mais da metade preenchida.

Resumindo: para colocar os níveis de energia em ordem decrescente de energia devemos observar: menor  $S$  (multiplicidade), menor  $L$  e menor  $J$ .

$$\text{Por exemplo: } {}^3G < {}^3F < {}^3D$$

A Figura 1 ilustra os critérios energéticos:

Figura 1 – Ordem dos termos e níveis da configuração  $2p^2$ .



FONTE: SUBRAMANIAN e OLIVEIRA, 1997.

### 2.5.2 Acoplamento jj

Este acoplamento é indicado conforme cresce o número atômico  $Z$ , visto que a interação spin-órbita se torna cada vez maior.

Neste esquema, primeiramente se acopla o spin de cada elétron com seu próprio momento angular orbital, acoplando juntamente os vários resultados obtidos,  $(j_i)$  de forma arbitrária para obter o momento angular total  $J$ , isto é,

$$\begin{aligned} \ell_1 + s_1 &= j_1, \\ j_1 + j_2 &= J_2, \\ J_2 + j_3 &= J_3, \\ &\vdots \\ J_{N-1} + j_N &= J_N \equiv J. \end{aligned}$$

A notação usual do acoplamento jj é  $(j_1, j_2)_J$ .

A configuração  $4p^5s$  do íon Zr XI é um exemplo dessa notação do acoplamento jj, encontrado no artigo de Litzén (1987).

O procedimento para encontrar os mesmos níveis é:

- Caso da soma

Para 4p tem-se  $\ell_1 = 1$  e  $s_1 = 1/2$  e 5s,  $\ell_2 = 0$  e  $s_2 = 1/2$ .

Assim,  $j_1 = \ell_1 + s_1 = 1 + 1/2 = 3/2$  e  $j_2 = \ell_2 + s_2 = 0 + 1/2 = 1/2$ .

Conhecidos os valores de  $j_1$  e  $j_2$ , calcula-se o momento angular total  $J = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2| = 2, 1$ .

Portanto, conforme a notação usual deste acoplamento, obtém-se os níveis da 4p5s  $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_2$  e  $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_1$ .

- Caso da diferença

Análogo ao procedimento do caso da soma, distinguindo-se pela diferença, ou seja, para 4p tem-se:

$\ell_1 = 1$  e  $s_1 = 1/2$  e 5s,  $\ell_2 = 0$  e  $s_2 = 1/2$ .

Então,  $j_1 = \ell_1 - s_1 = 1 - 1/2 = 1/2$  e  $j_2 = |\ell_2 - s_2| = |0 - 1/2| = 1/2$ .

Logo, o momento angular total  $J = 1, 0$ .

Os níveis da configuração 4p5s são escritos como:  $(1/2, 1/2)_0$  e  $(1/2, 1/2)_1$ .

### 2.5.3 Acoplamento jK

Este acoplamento é apropriado quando os níveis energéticos aparecem em pares, na qual a energia depende fracamente do spin do elétron excitado, em virtude deste elétron possuir um grande momento angular orbital.

O esquema de acoplamento é:

$$\ell_1 + s_1 = j_1$$

$$j_1 + \ell_2 = K$$

$$K + s_2 = J$$

Cuja notação usual é  $j_1[K]_J$ .

Abaixo, apresentamos um exemplo para ilustrar este acoplamento, feito no artigo de Karl (ERIKSSON, 1956) para a configuração 2p4f do íon N II, cujo procedimento:

1<sup>o</sup> passo: de 2p tem-se que  $\ell_1 = 1$  e  $s_1 = 1/2$ , para 4f,  $\ell_2 = 3$  e  $s_2 = 1/2$

2<sup>o</sup> passo: calcula-se  $j_1 = \ell_1 + s_1 = 1 + 1/2 = 3/2$

3<sup>o</sup> passo: calcula-se  $K = j_1 + \ell_2 = 3/2 + 3 = 9/2 = 4\frac{1}{2}$

4<sup>o</sup> passo: calcula-se  $J = K + s_2 = 9/2 + 1/2 = 10/2 = 5$

5<sup>o</sup> passo: escreve-se o nível como  $j_1[K]_J = 3/2[4\frac{1}{2}]_5$ .

## 2.6 PARIDADE E REGRAS DE SELEÇÃO

Para iniciar a procura dos valores dos níveis das configurações propostas, levamos em consideração dois itens importantes: a paridade e as regras de seleção.

A paridade é uma propriedade relevante das funções de onda, visto que suas autofunções angulares exibem importantes operações de simetria associadas às propriedades da função de onda. Semelhantemente a qualquer componente de vetor polar, as componentes do momento do dipolo elétrico mudam de sinal sob uma transformação de inversão. Então, na mudança de coordenadas esféricas  $(r, \theta, \phi)$  invertendo na coordenada vetorial  $r$ , respectivamente, por meio de  $(r, \pi - \theta, \pi + \phi)$ , tem-se que (COWAN, 1981):

$$R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \cdot \sigma_{m_s}(s_z) \rightarrow (-1)^\ell R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \cdot \sigma_{m_s}(s_z) \quad (2.23)$$

Na qual a paridade é dada por

$$p = (-1)^{\sum \ell_i} \quad (2.24)$$

Isto mostra que a paridade é definida pelo fator  $(-1)^\ell$  e que depende somente do número quântico  $\ell$ . Por isso o produto das duas funções de onda para as transições de dipolo elétrico, caso que estamos estudando nesta dissertação, só são possíveis entre estados de paridades diferentes, ou seja, os estados inicial e final devem ter paridades opostas para que ocorra a transição de um nível energético para outro. (COWAN, 1981; SOBELMAN, 1979)

termo ímpar  $\rightleftharpoons$  termo par

Portanto, uma configuração pode ser considerada par ou ímpar. Será par quando o resultado da soma de seus momentos angulares for um número par e ímpar quando o resultado for um número ímpar, isto é:  $\sum_i \ell_i = n^\circ$  par ou ímpar.

Exemplos:  $4p5s$ ,  $\sum_i \ell_i = 1 + 0 = 1$  configuração ímpar;  $3p^23d^2$ ,  $\sum_i \ell_i = 1 + 1 + 2 + 2 = 6$ , dois elétrons-p e dois elétrons-d obtém-se uma configuração par. (MANIA, 1992)

A Figura 2 ilustra as paridades de algumas configurações conhecidas e desconhecidas. De modo relevante, só podem ocorrer transições entre estados daquelas configurações para os quais as trocas dos números quânticos  $s$ ,  $\ell$  e  $j$  satisfazem algumas restrições, chamadas regras de seleção.

Quanto às regras de seleção, as principais são:

- Para o número quântico orbital  $\ell$ , deve-se ter:

$$\Delta L = L - L' = 0, \pm 1 \text{ e } L = L' \neq 0$$

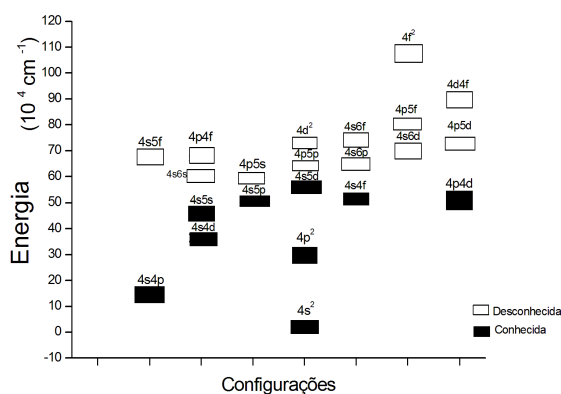
- Quanto ao spin

$$\Delta S = S - S' = 0$$

- Para o número quântico total  $J$  precisa-se que:

$$\Delta J = J - J' = 0, \neq 1, \text{ porém, a transição é proibida de } J = 0 \text{ e } J' = 0.$$

Figura 2 – Paridades das configurações do Kr VII.



Para o acoplamento LS puro, devemos levar em consideração, além das regras de seleção acima, a regra de Laporte, que diz: termos pares combinam somente com termos ímpares e vice-versa.(THORNE, LITZÉN, JOHANSSON, 1999)

Além disso, devemos escolher os termos de uma configuração para a procura dos valores dos níveis, aqueles que levam em consideração a intensidade relativa entre as linhas, onde as mais intensas são linhas com  $\Delta J = \Delta L$ , que são chamadas de linhas principais e são sempre mais fortes que as outras linhas. As linhas-satélites com  $\Delta J \neq \Delta L$ , usualmente são mais fortes para valores intermediários de  $J$ , onde as de primeira ordem ( $\Delta J = 0$ ) são as mais fortes do que as linhas-satélites de segunda ordem ( $\Delta J = -\Delta L$ ). A Tabela 3 exemplifica isto.

Tabela 3 – Intensidade relativa entre as linhas

Configuração conhecida - nível	Configuração 4s6p nível $^3P_1$		Linhas
	$\Delta J$	$\Delta L$	
$4p^2 -^3 P_1$	0	0	Principais
$4s4d -^3 D_1$	0	1	Linhas-satélites 1 <sup>a</sup> ordem
$4p^2 -^1 S_0$	-1	-1	Linhas-satélites 2 <sup>a</sup> ordem

## 2.7 PUREZA DOS AUTOVETORES

Em espectroscopia, temos que lidar com acoplamento intermediário, pois nunca se tem condições de 100 por cento de pureza em acoplamentos jj, nem no acoplamento LS. Visto que a interação coulombiana e as interações spin-órbita não são sempre exatamente zero. (COWAN, 1981)

De modo que consideramos um acoplamento LS puro conforme aumenta a validade da razão  $\frac{F^k}{\zeta_{nl}}$  ou  $\left(\frac{G^k}{\zeta_{nl}}\right) \gg 1$ , onde  $F^k$  ( $G^k$ ) são as integrais de Slater e  $\zeta_{nl}$  é o parâmetro spin-órbita. Este acoplamento é eletrostático. O contrário, ou seja,  $\frac{F^k}{\zeta_{nl}}$  ou  $\left(\frac{G^k}{\zeta_{nl}}\right) \ll 1$ , diz respeito ao acoplamento jj, o qual é magnético. (MANIA, 1992)

Portanto, as autofunções de energia serão combinações lineares de funções de base em alguma representação escolhida, ou seja, representação LS ou jj poderá ser mais apropriada para descrever um nível de energia. Ao expandir a função de onda em funções de base numa representação, uma das componentes será dominante sobre as outras. O quadrado do coeficiente dessa componente é chamado de pureza dos níveis nesta representação, que geralmente é colocada em porcentagem. (PAGAN, 1991)

Sobelman (1979) apresenta as seguintes relações para a aproximação do acoplamento LS, que ajudam a calcular a porcentagem de pureza dos níveis:

$$\begin{aligned}
 \Psi (^1S'_0) &= c_{11}\Psi (^1S_0) + c_{12}\Psi (^3P_0), \\
 \Psi (^3P'_0) &= c_{21}\Psi (^1S_0) + c_{22}\Psi (^3P_0), \\
 \Psi (^3P'_1) &= \Psi (^3P_1), \\
 \Psi (^3P'_2) &= b_{11}\Psi (^3P_2) + b_{12}\Psi (^1D_2), \\
 \Psi (^1D'_2) &= b_{21}\Psi (^3P_2) + b_{22}\Psi (^1D_2).
 \end{aligned}$$

Para pequenos desvios de LS ( $\chi \ll 1$ ) calculam-se os coeficientes da seguinte forma (SOBELMAN, 1979):



$$\begin{aligned}
c_{11} = c_{22} &= 1 - \frac{1}{9}\chi^2 + \frac{2}{27}\chi^3 + \dots, \\
c_{21} = c_{12} &= \frac{1}{3}\sqrt{2}\chi \left( 1 - \frac{1}{3}\chi - \frac{2}{9}\chi^2 + \dots \right), \\
b_{11} = b_{22} &= 1 - \frac{25}{144}\chi^2 - \frac{125}{864}\chi^3 + \dots, \\
b_{21} = b_{12} &= \frac{5}{12}\sqrt{2}\chi \left( 1 + \frac{5}{12}\chi - \frac{25}{72}\chi^2 + \dots \right).
\end{aligned}$$

A seguir, apresentamos exemplos de pureza utilizando a configuração  $p^2$ , nos quais a ideia surgiu dos valores observados do artigo de Jorge Reyna e outros (TRIGUEIROS, PETTERSON, REYNA ALMANDOS, 1986):

1) Supor que  $F^2 = 50000$  e  $\xi_{np} = 9000$

$$\chi = \frac{1}{5} \frac{\xi_{np}}{F_2} = 5 \frac{\xi_{np}}{F^2}, \text{ pois } F_2 = \frac{F^2}{25}$$

Logo,  $\chi = 0,9$

Calculando os coeficientes temos que:

$$\begin{aligned}
c_{11} = c_{22} &= 1 - \frac{1}{9}\chi^2 + \frac{2}{27}\chi^3 + \dots \\
c_{11} = c_{22} &= 1 - 0,09 + 0,054 = 0,85 \\
b_{11} = b_{22} &= 1 - \frac{25}{144}\chi^2 - \frac{125}{864}\chi^3 + \dots \\
b_{11} = b_{22} &= 1 - 0,140625 - 0,1054687 = 0,754
\end{aligned}$$

Em porcentagem de composição,

$(c_{11})^2 = 0,73$ , isto é, o nível é 73% puro.

$(b_{11})^2 = 0,57$ , isto é, 57% de pureza do nível.

Interessante concluir que à medida que aumenta o valor de  $\xi_{np}$  os elementos na diagonal da matriz spin-órbita aumentam. O resultado final mostra um maior distanciamento do acoplamento LS, refletindo na porcentagem de composição dos níveis de energia.

2) Supondo que agora  $\xi_{np} = 3000$  e  $F^2 = 50000$

Logo,  $\chi = 0,3$

Calculando os coeficientes temos que:

$$\begin{aligned}
c_{11} = c_{22} &= 1 - \frac{1}{9}\chi^2 + \frac{2}{27}\chi^3 + \dots \\
c_{11} = c_{22} &= 1 - 0,01 + 0,002 = 0,988 \\
b_{11} = b_{22} &= 1 - \frac{25}{144}\chi^2 - \frac{125}{864}\chi^3 + \dots \\
b_{11} = b_{22} &= 1 - 0,015625 - 0,003906 = 0,98
\end{aligned}$$

Em porcentagem de composição,

$$(c_{11})^2 = 0,98, \text{ isto é, } 98\%.$$

$$(b_{11})^2 = 0,96, \text{ isto é, } 96\%.$$

Este exemplo mostra que se o valor de  $\xi_{np}$  é pequeno, o que significa pouca interação spin-órbita ou magnética, o acoplamento LS é quase puro.

Portanto, o fato da mistura indica que não se pode dizer claramente quem é o nível de energia, isto é, o seu nome. Pois, em espectroscopia, estamos interessados no valor do nível e não como ele vai se chamar (se é  $^3P_1$  entre outros), lembrando que devemos garantir a regra de seleção, para isso levar em consideração o  $J$ .

Por isso, a pureza dos níveis é uma das informações mais importantes durante a análise espectral, devido nos informar sobre a validade das regras de seleção e sobre quais os níveis que interagem. À média das purezas dos níveis envolvidos na configuração da representação escolhida é chamada de pureza de uma configuração. (PAGAN, 1991)

## 2.8 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS - PROGRAMA COWAN

Para análise de níveis do presente trabalho foi utilizado o código computacional Cowan, que abrange todas as configurações de todos os átomos e íons presentes na tabela periódica.

O código Cowan, feito na linguagem de programação Fortran, desenvolvido por Robert Duane Cowan (1981), permite uma análise mais detalhada dos espectros atômicos, pois realiza tanto o acoplamento LS quanto o acoplamento jj, fornecendo valores de níveis de energia, os comprimentos de onda, a probabilidade de transição entre outros parâmetros atômicos.

Descrevemos sucintamente os programas RCN, RCG e RCE que estão dentro do código Cowan. Todavia, um maior aprofundamento dos programas deste código encontra-se no livro Theory of Atomic Structure, escrito por Robert Cowan (1981), precisamente nos capítulos 8 e 16.

### 2.8.1 RCN

Este programa resolve a equação de Schrödinger multieletrônico, calculando as funções de onda radial  $P_{nl}(r)$  do átomo esfericamente simétrico, correspondentes à energia do centro de gravidade ( $E_{av}$ ), as integrais de Coulomb ( $F^k$  e  $G^k$ ) e as integrais de spin-órbita ( $\xi_i$ ), através do método Hartree-Fock que aplica um potencial central de campo auto consistente (SCF).

O RCN calcula a energia do centro de gravidade e depois determina as integrais radiais que são:

- As integrais de Coulomb, também conhecidas como integrais de Slater.

A integral direta  $F^k$

$$F^k(ij) \equiv R^k(ij, ij) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r^{k+1}} |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$

A integral de troca  $G^k$

$$G^k(ij) \equiv R^k(ij, ji) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2$$

- Integral spin-órbita

$$\xi_i = \int_0^\infty \frac{\alpha}{2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (P_i^*(r) P_i(r)) dr$$

A energia do centro de gravidade ( $E_{av}$ ) de cada configuração é dada por

$$E_{av} = E_k^i + E_n^i + \sum_{j \neq i} E^{ij}$$

onde energia cinética é

$$E_i^k = \int_0^\infty P_{n_i l_i}^*(r) \left[ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} \right] P_{n_i l_i}(r) dr$$

energia elétron-núcleo

$$E_n^i = \int_0^\infty \left( \frac{-2Z}{r} \right) |P_i(r)|^2 dr$$

energia de Coulomb elétron-elétron direta e de troca, respectivamente são

$$E^{ij} = F^0(ii) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^k(ii)$$

$$E^{ij} = F^0(ij) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(ij)$$

Para a realização do cálculo de estrutura atômica é necessário preencher com as informações do íon uma carta de entrada para o RCN, de acordo com a Figura 3. Visto que esta carta contém as configurações do átomo (ou íon), seu número atômico, seu grau de ionização, as configurações a serem estudadas (conhecidas e propostas), bem como os acoplamentos eletrônicos. Todavia, é de suma relevância que as configurações estudadas estejam escritas em grupo de paridade e em ordem crescente de energia. Sendo que primeiro escreve-se a configuração fundamental (de mais baixa energia), seguida de grupo das configurações pares e depois das ímpares (ou vice-versa).

Figura 3 – Carta de entrada do RCN.

```

222 5 2 1. 0.2 5.e-08 1.e-11-2 190 1.0000.65 0.00 0.50 -6
36 Kr7 4s2 3d10 4s2 4p0
36 Kr7 4p2 3d10 4s0 4p2
36 Kr7 4s4d 3d10 4s1 4p0 4d1
36 Kr7 4d2 3d10 4s0 4p0 4d2
36 Kr7 4s6s 3d10 4s1 4p0 6s1
36 Kr7 4s6d 3d10 4s1 4p0 6d1
36 Kr7 4s4p 3d10 4s1 4p1
36 Kr7 4p4d 3d10 4s0 4p1 4d1
36 Kr7 4s5p 3d10 4s1 4p0 5p1
36 Kr7 4s4f 3d10 4s1 4p0 4f1
36 Kr7 4s5f 3d10 4s1 4p0 5f1

```

Existe uma sub-rotina dentro do RCN que se utiliza das funções radiais previamente calculadas pelo RCN como sendo sua carta de entrada, onde serão calculados os níveis de energia para cada configuração analisada. A sub-rotina calcula as integrais de interação de Coulomb ( $R^k$ ) entre cada par de configurações que interagem, bem como realiza o cálculo das integrais radiais de dipolo e quadrupolo elétrico ( $E_1$  e  $E_2$ ) de cada par de configurações. (COWAN, 1981)

No RCN pode-se escrever a porcentagem adequada para os níveis de energia, essa escolha é importante, pois caso todas estejam 100% dizemos que o cálculo é teórico puro, isto é, chamado de cálculo *ab initio*, significando que foi obtido sem tomar o conhecimento experimental da estrutura a ser calculada, de forma puramente matemática baseando-se apenas em modelos físicos. Contudo, a precisão deste cálculo permite analisar com maior aproximação os níveis de energia

teóricos com os experimentais se os parâmetros ( $F^k(\ell_i, \ell_i)$ ,  $F^k(\ell_i, \ell_j)$ ,  $G^k(\ell_i, \ell_j)$ ,  $R^k(\ell_i \ell_j, \ell'_i \ell'_j)$  e  $\xi_i$ ) estiverem entre 5 a 30% menores que o previsto no cálculo teórico puro. Geralmente, emprega-se 80% para os valores iniciais dos quatro primeiros parâmetros para maioria dos átomos neutros (exceto para os actínídeos e os lantanídeos 70%), porém, estes parâmetros devem ser cerca 92 a 95% para os átomos altamente ionizados.

A saída dos programas RCN (tape2n) e RCN2 (ing11) formam as cartas de entrada do programa RCG.

### 2.8.2 RCG

O conjunto de saída do RCN serve de entrada de dados do programa RCG, cuja função principal é resolver a parte angular do nosso problema. Este usa a álgebra de Racah (COWAN, 1981) para calcular a matriz de energia e apresenta como resultado os autovalores de energia (níveis) e autofunções do íon ou átomo, bem como as respectivas purezas de cada nível de energia, mostrando com qual nível está mesclado.

O programa RCG calcula parâmetros atômicos tais como: comprimento de onda das transições, probabilidade de transição entre os níveis, as forças de osciladores ponderados (gf) para todas as possíveis transições de dipolo elétrico e os tempos de vida de cada nível.

O RCG tem três arquivos de saída: Outg11, Outgine e tape2e. Sendo que os dois últimos servem de entrada para o programa RCE que ajusta os parâmetros energéticos.

### 2.8.3 RCE

O RCE, também chamado de Least-Squares, é um programa interativo com a participação do usuário, que usa o método dos mínimos quadrados não-lineares para ajustar os parâmetros energéticos, tais como:  $E_{av}$ ,  $F^k$ ,  $G^k$ ,  $R^k$  e  $\zeta$ . Caso seja necessário, ajusta também os parâmetros de segunda ordem ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

A finalidade deste ajuste é obter o melhor “fit” possível, ou seja, ajuste entre os autovalores calculados pelo programa RCG e os valores dos níveis de energia observados (experimentais).

Um bom ajuste pode confirmar a classificação dos níveis, mas também prever os valores daqueles que ainda são desconhecidos.

A medida utilizada para estabelecer a precisão deste ajuste é obtida através do desvio padrão

(COWAN, 1981):

$$S = \left[ \frac{\sum_K (E^k - T^k)^2}{N_k - N_p} \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

onde  $E^k$  representa os autovalores calculados;  $T^k$  representa o nível de energia observado (experimental);  $N_k$  é o número de níveis que estão sendo ajustados e  $N_p$  é número de parâmetros envolvidos no ajuste.

Considera-se um bom ajuste quando  $S < 1\%$  de  $\Delta E$ , isto é, se o desvio padrão calculado for menor que 1% do intervalo das energias  $\Delta E$ . Quando  $\frac{S}{\Delta E} > 2\%$  é porque as interações fortes foram excluídas do cálculo. Outra informação relevante diz respeito à apresentação de valores negativos dos parâmetros  $F^k$ ,  $G^k$  ou  $\zeta$ , pois este fato indica que não se levou em conta importantes interações de configurações ou interações magnéticas.

Em busca de obter sucesso nos resultados, faz-se necessário prestar muita atenção na leitura dos dados apresentados na saída do programa RCE, pois o processo de ajuste requer muita experiência e habilidade na análise dos parâmetros energéticos quanto à decisão (confirmação) e escolha dos níveis, na dúvida é melhor fixar o(s) nível(is) da configuração, não liberando os seus parâmetros. Ao se realizar um ajuste, o número de níveis observados seja maior que o número de parâmetros ajustados. Os valores dos parâmetros ajustados se desviam 30% do valor *ab initio*, exceto  $\zeta$  que geralmente, varia pouco.

Geralmente escolhe-se liberar primeiro o parâmetro  $E_{av}$  para saber se liberamos mais parâmetros (F, G,  $\zeta$ ), visto que quanto mais configurações mais parâmetros podem ser liberados. Entretanto, se  $\zeta$  for pequeno, não o liberamos.

Fazemos a verificação no último ciclo (cyc) e analisamos os parâmetros, caso estejam de acordo, os injetamos no ING11 e teremos um valor de probabilidade mais próxima da realidade.

Usamos estes cálculos semi-empíricos, para a:

- Confirmação ou identificação de erros na análise dos níveis de energia propostos.
- Determinação de níveis de energia observados experimentalmente, porém, ainda não identificados.
- Predição dos níveis de energia desconhecidos experimentalmente.
- Determinação de parâmetros empíricos (por exemplo, Hartree-Fock) para obter valores escalonados dos parâmetros de energia.
- Obtenção de melhores cálculos das probabilidades de transição, etc.

## 2.9 SEQUÊNCIA ISOELETRÔNICA

Para sistematização e descrição das características de íons com vários elétrons, costuma-se usar métodos semi-empíricos, sendo de grande utilidade usar as sequências de elementos atômicos devido apresentar regularidades nos valores dos parâmetros relativos à estrutura e outras propriedades ao longo das sequências sejam elas isoiônica, homóloga, isonuclear e isoeletrônica. (BENGT, 1964)

A evolução do parâmetro à medida que uma única quantidade (tal como a carga nuclear, grau de ionização, número quântico principal, etc) é progressivamente variada, possibilita revelar regularidades sensíveis e sutis ou desvios súbitos da regularidade que de outra maneira não se notariam.

A utilização das sequências, suportadas por métodos *ab initio*, nas interações de muitos corpos são forçadas a residir em um parâmetro empírico embasado no modelo de um elétron, proporciona uma grande ferramenta na análise espectral de íons com vários elétrons.

Na sequência isoiônica ou homóloga os elementos correspondentes a uma mesma coluna da tabela periódica, porém, com o mesmo grau de ionização, apresentam uma estrutura de níveis parecidos entre si e podem estabelecer uma imediata correlação entre os espectros a fim de determinar as distâncias dos esquemas de acoplamentos puros e a importância da interação de configuração nos correspondentes espectros. Como exemplo desta sequência, temos: B IV, Al IV, Ga IV, In IV, etc.

Dizemos que a sequência é isonuclear quando se tem íons com o mesmo número atômico ( $Z$ ), mas com carga líquida diferente. A estrutura dos níveis é diferente para cada íon, porém, verifica-se que as energias do centro de gravidade ( $E_{av}$ ) de cada configuração seguem uma tendência similar com respeito ao potencial de ionização do íon. Exemplo desta sequência: As I, As II, As III, As IV, As V, etc.

É de suma importância interpretar ou prever sistemas de nível de energia seguindo o seu comportamento ao longo de uma sequência isoeletrônica, pois a carga nuclear efetiva aumenta uniformemente no decorrer de tal sequência, enquanto que as configurações eletrônicas não mudam, de maneira que os níveis de energia também variam monotonicamente, e a interpolação ou extrapolação pode fornecer informações úteis. (THORNE, LITZÉN, JOHANSSON, 1999)

A sequência isoeletrônica é a mais utilizada em trabalhos de análise espectral, de maneira que nosso estudo foi baseado neste método semi-empírico. Entende-se por sequência isoeletrônica, a família de átomo que possui o mesmo número de elétrons na eletrosfera, porém, possui número atômico diferente. Sendo o átomo neutro que dá o nome da sequência isoeletrônica.

Abaixo, ilustramos a sequência isoeletrônica do Zinco, justamente a que se refere ao nosso

estudo, onde todos os elementos desta sequência possuem um elétron.

Exemplo: Zn I, Ga II, Ge III, As IV, Se V, Br VI, Kr VII, etc.

As sequências nos ajudam a prever as energias de níveis desconhecidos, para isso precisamos conhecer toda a bibliografia publicada até a data atual sobre os níveis dos íons presentes na sequência isoeletrônica, ou seja, os artigos entre outras informações que colaborem no momento da análise.

Apesar das previsões teóricas das sequências isoeletrônicas não serem suficientemente precisas para a determinação direta de uma linha espectral, são necessárias para auxiliar na análise de um espectro complexo. No caso de não ser possível fazer uma sequência isoeletrônica para auxiliar a análise, devemos fazer cálculo *ab initio* para obtermos os valores iniciais para os níveis de energia. (BORGES, 2007)

Visto que estes cálculos estão localizados numa margem percentual de erro em torno de 10% ou mais, dependendo do número de elétrons envolvidos. Geralmente, para melhorar este percentual, escalona-se os valores de alguns parâmetros (integrais de Coulomb, energia do centro de gravidade e spin-órbita) obtidos no cálculo *ab initio* do programa computacional, ou seja, o código Cowan (COWAN, 1981).

Iniciamos nosso estudo com a sequência isoeletrônica, para obtermos resultados interpolados ou extrapolados dos valores ainda não determinados da energia de níveis. (BENGT, 1964) Visto que este tipo de sequência, que coloca em ordem crescente do peso atômico, apresenta similaridades na estrutura geral dos espectros de diferentes íons, facilitando observar o comportamento do parâmetro atômico desejado, no nosso caso, a energia dos níveis.

Os valores obtidos para a sequência isoeletrônica são colocados em um gráfico onde no eixo vertical é colocada a diferença entre as energias, seja calculada e observada ou vice-versa, enquanto no eixo horizontal são dispostos os elementos na sequência crescente do número atômico.

A Figura 4 ilustra o que foi dito acima, mostrando, para fins de exemplificação, uma sequência isoeletrônica da configuração  $4s6s$ , com seus dois níveis de energia,  $^1S_0$  e  $^3S_1$ .

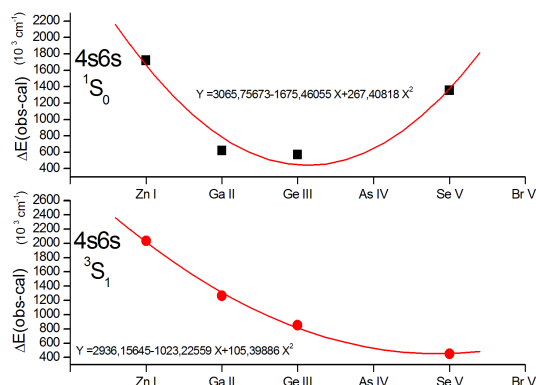
Os dados interpolados na sequência nos dão mais segurança de que nossos resultados são confiáveis por estarem dentro da região conhecida. Os valores extrapolados, cujo comportamento do parâmetro encontra-se numa região desconhecida da curva, pode ser útil para estimar a ordem de grandeza dos parâmetros.

### 2.9.1 Plotagem de gráficos

Anteriormente, vimos que o estudo das sequências isoeletrônicas revelam regularidades nos



Figura 4 – Exemplo de sequência isoeletrônica do Zn I

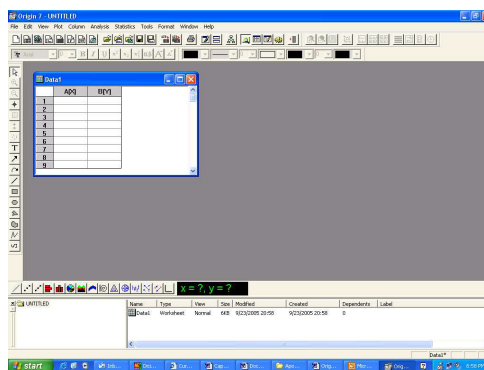


cálculos teóricos geralmente imperceptíveis nos correspondentes dados experimentais. Para isto, fazemos uso de método semi-empírico, ou seja, do método gráfico, que facilita realizar uma análise detalhada do espectro atômico de interesse nesta sequência, bastante utilizado na interpretação dos resultados obtidos teórica e experimentalmente, bem como na previsão de outros dados, impondo-se uma variação suave e monotônica dentro da sequência isoeletrônica. (BORGES, 2007)

O programa Origin desenvolvido por uma empresa americana OriginLab Corporation, muito utilizado por cientistas e engenheiros que precisam analisar dados numéricos, possibilita plotar os resultados permitindo fazer uma análise através de gráficos. Utilizamos este programa para realizar o estudo da sequência isoeletrônica das configurações propostas. Os resultados obtidos a partir das sequências ajudam a comparar e a obter valores dos níveis de energia ainda não determinados na literatura, bem como verificar se os valores dos níveis encontrados por nós estão de acordo com o esperado pelas sequências isoeletrônicas.

A Figura 5 mostra a interface do Origin ao iniciar o programa:

Figura 5 – Tela do Origin ao abrir o programa.



No geral, os gráficos são feitos com a carga nuclear líquida ( $\zeta$ ) em função de um parâmetro energético. Entretanto, neste trabalho o parâmetro utilizado foi a diferença entre valores experimentais (encontrados na literatura) e os seus respectivos valores calculados (com ajuda do programa Cowan). Conforme ilustrado anteriormente na Figura 4, onde também se pode observar que o programa Origin fornece uma equação para cada nível de energia. Tomando como exemplo o nível de energia  $^1S_0$ , após ser solicitado a análise polinomial, obteve-se  $Y = 3065,75673 - 1675,46055X + 267,40818X^2$ , esta equação permite saber um valor semi-empírico para o nível do íon que se está estudando, por exemplo, esta dissertação estuda o Kr VII, então, para saber quanto vale  $Y$  basta substituir  $X$  pelo número 7.

### 2.9.2 Procura dos níveis energéticos

A busca dos valores dos níveis de energias das configurações estudadas do Kr VII se iniciou a partir da sequência isoeletrônica do Zinco (Zn I) que se estendeu até o Cádmiio dezoito vezes ionizado (Cd XIX) pelo fato de não termos encontrado valores para outros íons mais ionizados nas literaturas pesquisadas. Em seguida, fizemos a plotagem dos gráficos já mencionados acima.

Com os possíveis valores obtidos das sequências para os níveis de energias das configurações propostas, começa o procedimento básico de tentativa de confirmação desses níveis e a procura nas tabelas experimentais especificamente do Criptônio compartilhada pelos pesquisadores do Centro de Investigações Ópticas (CIOp) de La Plata - Argentina, bem como a tabela fornecida pelo Laboratório de Plasma do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense. Nossa referência base é a compilação do Criptônio (Kr) publicada por Saloman (2007).

Entretanto, pode acontecer de não ter dados suficientes para realizar a sequência isoeletrônica. Nesse caso, vimos anteriormente que é feito um cálculo *ab initio* puramente teórico, isto é, utiliza-se apenas o programa computacional conhecido como código Cowan (1981), no qual os valores fornecidos pelo programa são tomados como partida para dedução dos possíveis níveis energéticos que posteriormente, serão procurados nas tabelas experimentais.

Em ambos os casos, com ou sem sequência, os valores dos níveis poderão ser confirmados através dos experimentos abordados no terceiro capítulo, theta-pinch e a descarga capilar. Porém, a união dos três métodos permite uma maior segurança na afirmação do valor do nível energético.

As tabelas experimentais foram confeccionadas contemplando os seguintes dados: número de onda ( $\sigma$ ), comprimento de onda ( $\lambda$ ), intensidades das linhas espectrais e a classificação iônica do elemento químico estudado.

É relevante mencionar que, em espectroscopia, a observável de interesse é precisamente a diferença entre os níveis de energia ( $\Delta E$ ), devido aos elétrons poderem fazer transições entre

as órbitas, isto dentro da estrutura atômica e conforme certas regras de seleção permitida na mecânica quântica.

Estes elétrons absorvem ou emitem exatamente a diferença de energia que existe entre estas órbitas, cuja diferença de energia entre esses níveis poderá corresponder exatamente a um específico comprimento de onda, também em termos do número de onda. (COWAN, 1981) Encontrando desta forma uma linha espectral. Assim,

$$\Delta E = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = \frac{1}{\lambda} = \sigma$$

Basicamente, procede-se da seguinte maneira:

- Para obter o número de onda (proporcional ao inverso do comprimento de onda), calculam-se a diferença entre os níveis de energia, isto é, o valor suposto da energia do nível da configuração pesquisada ( $E_a$ ) e o valor da energia do nível da configuração conhecida ( $E_b$ ) e publicada por Saloman (2007).
- Com a obtenção do valor do número de onda mencionado acima, procura-se na tabela experimental se existe este mesmo valor.
- Caso não haja um valor de número de onda referente a esta diferença na tabela experimental, procura-se um número de onda que mais se aproxime, ou seja, uma linha adequada para determinação de um novo valor para o nível de energia estudado, que é encontrado fazendo a soma do número de onda escolhido na tabela com o valor do nível de energia da configuração conhecida ( $E_b$ ), preferencialmente, aquela que tem forte transição, isto é, cuja intensidade relativa entre as linhas seja mais intensa  $\Delta J = \Delta L$ .
- Em seguida, com o suposto valor energético ( $E_a$ ) para certo nível de energia da configuração em estudo, geralmente calcula-se 10% sobre esse valor, para depois somamos e diminuímos, ou seja,  $E_I = E_a + 10\%E_a$  e  $E_{II} = E_a - 10\%E_a$ . Isto facilita a varredura nas tabelas experimentais, limitando a procura por todas as transições correspondentes aos comprimentos de onda na região compreendida entre  $E_I$  e  $E_{II}$ .
- Após ter limitado do máximo até o mínimo valor suposto do nível de energia em estudo (entre  $E_I$  e  $E_{II}$ ), faz-se para cada um destes valores energéticos (tem-se vários  $E_a$ ), o processo já mencionado para a obtenção do número de onda ( $\lambda$ ), calculando a diferença com todos os valores energéticos dos possíveis níveis das configurações publicadas por Saloman (2007), pois se deve tomar cuidado quanto à paridade e as regras de seleção vistas anteriormente.
- A cada número de onda calculado, procura-se na tabela experimental, se existe uma transição referente ao comprimento de onda ( $\lambda$ ), pois é este comprimento o mais apropriado para a identificação de uma linha. Esta transição deve ser classificada para o íon

estudado, levando em consideração a incerteza de  $0,02 \text{ \AA}$  (esta incerteza está relacionada com o experimento), para mais ou para menos.

- E se esta diferença se confirmar outras vezes é possível que se tenha encontrado o valor para o nível de energia em estudo.
- Assim consegue-se obter um nível de energia, sem se preocupar em saber qual é o nível, ou seja, sem dá um nome para ele.

Para facilitar o entendimento do que foi exposto acima, demonstramos na Tabela 4, uma pequena ilustração que simula a busca de níveis energéticos.

Tabela 4 – Simulação da procura de níveis energéticos.

<b>4p4d</b>	<b>4s6d</b>		
	${}^3D_1 = 683822$	${}^3D_1 = 653056$	${}^3D_1 = 638386$
${}^3F_2 = 475890$	207932 207937,69 7 – 8 6	–	–
${}^3F_3 = 479655$	X	X	X
${}^3F_4 = 484543$	X	X	X
${}^3D_2 = 512954$	170868 170861,25 7 11	–	–
${}^3D_1 = 507446$	176376 176375,99 6 – 7 + 2ul	145610 145610,47 VII 1d	–
${}^1D_2 = 487650$	196172 196175,60 7 – 8 5	–	–
${}^3P_1 = 513065$	–	139991 139991,81 7 3	–
${}^3P_2 = 495578$	–	157478 157354,11 7 – 8 9	142808 142802,00 VII 30ul

Observe a Tabela 4 que se respeitou a regra de paridade e seleção vistas anteriormente, a configuração estudada é a 4s6d que é par e sua transição com a configuração ímpar 4p4d. Ressalta-se que os valores das energias estão em  $\text{cm}^{-1}$ .

Nas transições que tiveram compatibilidade dentro da margem de erro ( $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ) estipulado para o comprimento de onda, foi escrito o número de onda, a classificação iônica e a intensidade. Por exemplo, no cruzamento do nível  ${}^3D_1(E = 507446)$  da configuração 4p4d com  ${}^3D_1(E = 653056)$  da configuração 4s6d escreveu-se:  $\sigma = 145610$  e  $\sigma = 145610,47 \text{ VII } 1d$ . Veja que a escrita do primeiro número de onda foi resultante da diferença de energia, ou seja,  $\Delta E = 653056 - 507446 = 145610$ . Seguida das informações correspondentes retiradas da tabela experimental, tais como: número de onda ( $\sigma$ ), classificação iônica (VII) e a intensidade (1d).

Colocou-se um traço (-) nos lugares em que não foi encontrado nenhum comprimento de onda correspondente. A letra “X” significa que é uma transição proibida, devido não está de

acordo com a regra de seleção  $\Delta J = J - J' = 0, \pm 1$ . Isto ocorreu, por exemplo, na transição do nível  ${}^3F_4$  da configuração 4p4d com o nível  ${}^3D_1$  da configuração 4s6d.

### 3 APARATO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentaremos de forma sucinta a parte experimental utilizada para obter os espectros do Criptônio seis vezes ionizado (Kr VII), descrevendo as duas fontes espectrais: descarga capilar e o tetha-pinch. Bem como um dos sistemas de detecção do espectro, o espectrógrafo.

#### 3.1 FONTES ESPECTRAIS

A fonte espectral adequada é importante para a análise do espectro e conseqüentemente sabemos sobre os níveis de energia, pois é ela que faz a excitação do átomo. De forma que as linhas espectrais emitidas estejam associadas ao maior número possível de níveis. Considera-se a fonte adequada àquela que consegue reduzir o número de elementos contaminantes, evitando assim o aumento de linhas indesejadas, mas que também, possibilite a distinção entre as linhas dos diversos estágios de ionização.

Descreveremos abaixo, duas fontes espectrais que corroboraram com este estudo, fontes estas que estão bastante discutidas com detalhes técnicos de construção e utilização nas referências (PAGAN, 1991; GALLARDO, 1989).

##### 3.1.1 Descarga capilar

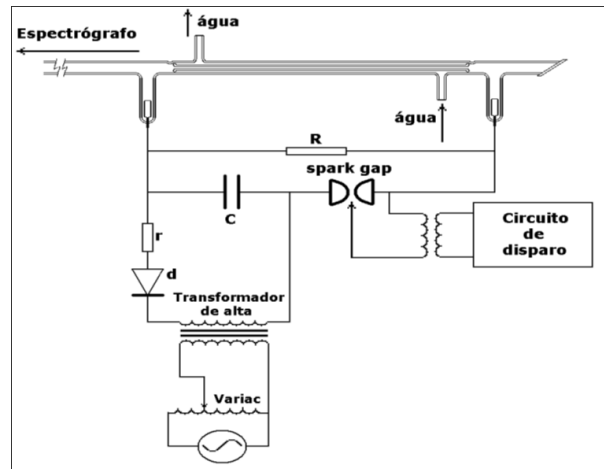
A descarga capilar está instalada no Centro de Investigações Ópticas (CIOp) em La Plata - Argentina. Basicamente consiste de: um banco capacitor no qual a energia a ser transferida para o plasma é armazenada; um sistema de chaveamento tipo “spark gap”; uma fonte de alta tensão para carregar o banco de capacitor e finalmente, um tubo capilar com dois eletrodos onde se introduz o gás de trabalho que será submetido à passagem de altas correntes. (BORGES, 2007)

A Figura 6 apresenta a representação de um circuito de descarga capilar.

De forma resumida, a formação do plasma na descarga capilar acontece da seguinte forma:

- Quando se descarrega o banco capacitor é gerada uma corrente elétrica entre os dois eletrodos de índio, que atravessa o gás produzindo um plasma no interior do tubo capilar. Esta corrente gera um campo magnético azimutal ao passar pelo plasma. A interação da corrente com seu próprio campo magnético faz com que o plasma fique confinado na região central do tubo devido ao “efeito pinch”. Este efeito faz com que a densidade e a condutividade do plasma

Figura 6 – Representação de um circuito de descarga capilar.



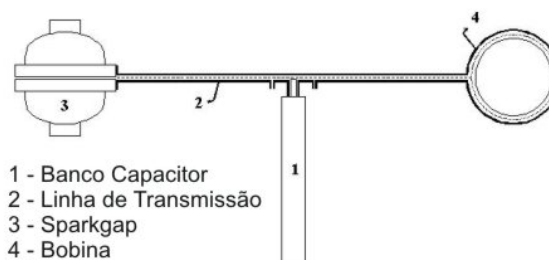
FONTE: BORGES, 2007

umentem na área de confinamento. É neste processo que aparece os altos graus de ionização no gás e a ocorrência de intensa emissão de radiação eletromagnética, como consequência do relaxamento sofrido pelos íons criados e excitados durante a descarga. O principal mecanismo de ionização é por colisão eletrônica. (PAGAN, 1991; BORGES, 2007)

### 3.1.2 Theta-pinch

O theta-pinch está instalado no Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica da Universidade Federal Fluminense, situada na cidade de Niterói no Rio de Janeiro. Basicamente é constituído por um banco de capacitor (1); uma linha de transmissão (2); uma chave pressurizada tipo spark gap (3); uma espira de único loop (4), envolvendo um tubo de pirex no qual o gás de trabalho é ionizado quando ocorre a descarga do banco capacitor. Conforme apresentado na Figura 7. (FARIAS, 2011)

Figura 7 – Esquema básico de um theta-pinch.



FONTE: FARIAS, 2011

Quanto à formação do plasma, resumidamente ocorre da seguinte maneira:

- Quando se descarrega o banco de capacitores é gerada uma corrente elétrica fluindo através da linha de transmissão que ao passar pelas bobinas produz um campo magnético (aproximadamente axial) no interior do volume do tubo onde o plasma está confinado. Como o plasma é diamagnético gera internamente uma corrente chamada corrente-imagem, que se opõe a variação do campo magnético no seu interior. Devido o campo elétrico induzido pela variação do campo magnético é proporcional à distância ao centro, este efeito é obtido principalmente na parte mais externa do tubo. De modo que o plasma comprimido axialmente é conhecido como efeito pinch. (CAVALCANTI, 1994; FARIAS, 2011)

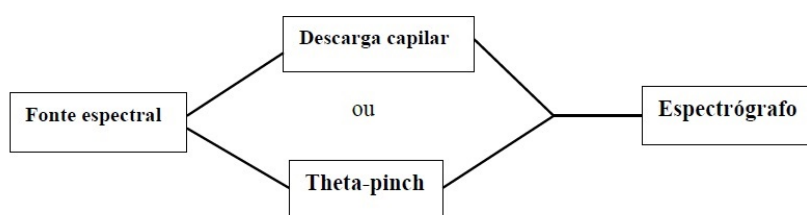
Existem condições para que o plasma seja formado, tais como a pressão dentro do tubo que depende do gás a ser utilizado e a variação do campo magnético no tempo seja superior a  $10^8$  G/s. (FARIAS, 2011; SATO, 1962)

A fonte espectral theta-pinch em relação à descarga capilar tem a vantagem de minimizar o índice de impurezas que possam contaminar o espectro, devido a não utilizar eletrodos para formar o plasma. (FARIAS, 2011)

### 3.2 ESPECTRÓGRAFO

O espectrógrafo é um instrumento utilizado para medir a luz em uma determinada região do espectro eletromagnético.

Figura 8 – Esquema simplificado do aparato experimental



Isto é, serve para fotografar o espectro de fontes luminosas, tais como a descarga capilar e o theta-pinch. Conforme apresentado na Figura 8.

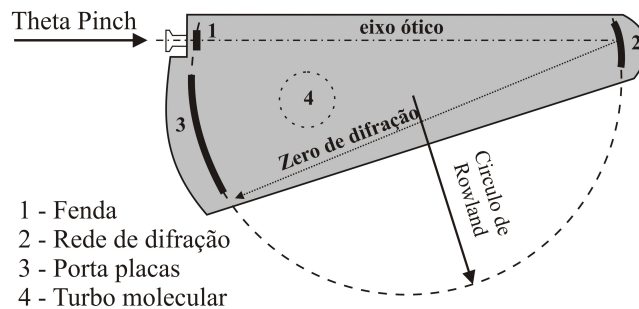
A Figura 9 apresenta os elementos principais do espectrógrafo são: a fenda, a rede de difração e o porta-placas. (BORGES, 2007)

Este espectro é registrado sobre uma placa fotográfica. Conforme mostra a Figura 10.

Geralmente, a variável que se mede é a intensidade e o comprimento de onda. De modo que o comprimento de onda pode ser expresso em submúltiplo do metro, podendo também ser

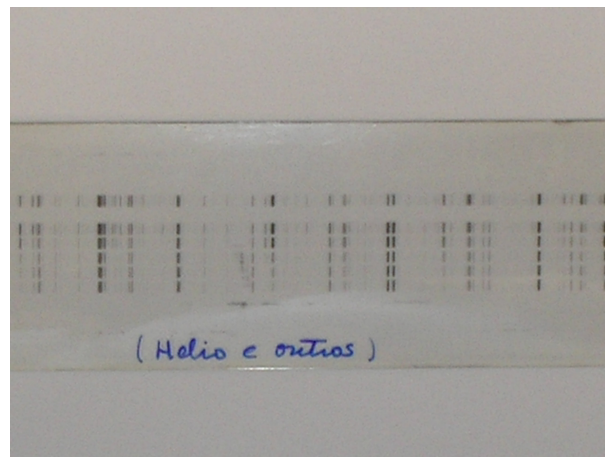


Figura 9 – Principais elementos do espectrógrafo.



FONTE: BORGES, 2007

Figura 10 – Placa fotográfica



expresso em uma unidade diretamente proporcional a energia do fóton, como a frequência ou energia, que mantém relação inversa com o comprimento de onda. (BORGES, 2007)

A descarga faz com que os átomos do gás no tubo percam seus próprios elétrons, produzindo-se assim o processo de ionização. Por sua vez, os íons excitados decaem para os níveis inferiores de energia e emitem a radiação, que é captada pelo espectrógrafo. (GALLARDO, 1989)

Pode-se caracterizar um espectro manipulado três parâmetros: a voltagem no banco de capacitores, a pressão do gás em estudo e o número de descargas realizadas durante o experimento. Estão relacionados com a energia do plasma os dois primeiros parâmetros (a voltagem e a pressão), ficando o terceiro com a função de regular esta energia e otimizar a sensibilidade da emulsão fotográfica. Uma sugestão para a realização de experimentos é manter a voltagem fixa e variar a pressão para a energia do plasma. Pois a menor pressão, maior será a energia do plasma e as linhas correspondentes a altos graus de ionização serão mais intensas nos espectrogramas de menor pressão. (GALLARDO, 1989)

## 4 ANÁLISE E RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos um resumo histórico dos estudos já realizados sobre o Criptônio seis vezes ionizado. Diremos nossa motivação, em seguida, discutiremos as análises e resultados dessa pesquisa.

### 4.1 HISTÓRIA DO ÍON Kr VII

O Criptônio seis vezes ionizado (Kr VII ou Kr  $^{+6}$ ) pertence à sequência isoeletrônica do Zinco neutro (Zn I), cujo  $4s^2$  é sua configuração fundamental abreviada, foi estudado pela primeira vez, em 1961, por Fawcett e colaboradores, que usando um Z-pinch como fonte de luz, contribuíram com duas linhas espectrais 585,37 Å e 618,67 Å, das respectivas transições:  $4s^2 \ ^1S_0 - 4s4p \ ^1P_1^0$  e  $4p \ ^3P_2^0 - 4p^2 \ ^3P_2$ , a incerteza do experimento foi de  $\pm 0,03$  Å. (FAWCETT, 1961)

Em 1966 Schönheit contribuiu com estudos do Criptônio utilizando uma fonte constituída por um tubo capilar. (SCHÖNHEIT, 1966) Usando a técnica de “beam-foil”, Druetta e Buchet em 1976 confirmaram os comprimentos de onda de Fawcett e outros, bem como determinaram mais nove linhas espectrais das transições entre as configurações:  $4s4p - (4s4d, 4p^2)$ ,  $4s^2 - 4s4p$ . (DRUETTA, 1976)

Pinnington e colaboradores em 1984 publicaram os níveis de energia e o tempo de vida do Kr VII, utilizando a fonte espectral “beam-foil”, porém, com um método que utiliza as curvas de decaimento arbitrariamente normalizado. (PINNINGTON, 1984)

Trigueiros, Pettersson e Reyna Almandos em 1986 publicaram seus estudos com algumas configurações do Kr VII, cuja fonte espectral foi a descarga theta-pinch do Instituto de Tecnologia de Lund, na Suécia. Conseguiram identificar 23 linhas espectrais, dos quais 13 eram novas, entre as transições dos níveis das configurações  $4s^2$ ,  $4s4d$ ,  $4p^2$  e  $4s4p$ . (TRIGUEIROS, PETERSON, REYNA ALMANDOS, 1986)

O mesmo grupo mencionado acima acrescentado à colaboração do pesquisador Gallardo publicaram em 1989 cinco novos níveis de energia para as configurações  $4s5s$  ( $^3S_1$ ,  $^1S_0$ ) e  $4s5p$  ( $^1P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^3P_0$ ). Os resultados da análise foram confirmados pela comparação ao longo da sequência isoeletrônica do Zn I e cálculos Hartree-Fock. Utilizaram como fontes espectral o mesmo theta-pinch utilizado em 1986 e tubo de descarga desenvolvido no Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp) em La Plata, Argentina. (TRIGUEIROS, PETERSON, REYNA ALMANDOS, GALLARDO, 1989)

Das publicações recentes do Kr VII temos o grupo de pesquisadores representados por Raineri (2000) e Churilov (2002). Em 2000, Raineri e colaboradores publicaram uma análise espectroscópica da configuração 4p4d, determinando onze dos doze níveis de energia que compõe esta configuração. Este grupo de pesquisadores também usou os dados experimentais das mesmas fontes espectrais já mencionadas no ano de 1989. Churilov também realizou a análise espectral da configuração 4p4d, analisando também a configuração 4p5s. Usando como fonte espectral a descarga capilar, em seu experimento a faixa espectral observada foi de 300 a 1000 Å. Ambos os pesquisadores usam cálculos semi-empíricos *ab-initio* do programa computacional conhecido como código Cowan, através do método de Hartree-Fock Multiconfiguracional.

## 4.2 MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO

Diante do exposto na breve história do Criptônio seis vezes ionizado, podemos perceber a importância de se continuar o estudo do Kr VII para ampliar o conhecimento dos níveis de energia e das transições, fornecendo novos parâmetros atômicos a tabela. Bem como colaborar com o banco de dados do National Institute of Standards and Technology - NIST (genôma atômico), visto que estes dados são fundamentais para análise de espectros atômicos.

O interesse nesses dados espectroscópicos se deve a suas importantes aplicações em diversos segmentos da física, tais como: física de laser, física de plasma, física de altas temperaturas, astrofísica, entre outros.

Iniciamos nossos estudos propondo configurações para o Kr VII, o qual algumas têm boa transição com a configuração 4p4d, de modo que necessitávamos utilizar todos os seus doze níveis de energia, entretanto, ao buscar na literatura esses níveis de energia, nos deparamos com uma dúvida quanto aos valores desses níveis de energia não compilados por Saloman (2007). Os dados tinham sido publicados por dois grupos de pesquisadores, representados por Churilov (2002) e Raineri e outros colaboradores (2000).

Para resolver este impasse e darmos continuidade ao nosso trabalho, estudamos a sequência isoeletrônica Zn I da configuração 4p4d e comparamos com os dados publicados por Churilov (2002) e Raineri (2000), onde observamos os valores das energias, fazendo a diferença entre a energia experimental ( $E_{exp}$ ) dos artigos com a energia calculada ( $E_{cal}$ ) retirada do nosso programa numérico, o código Cowan (1981).

Em seguida, calculamos o percentual  $\Delta E_{obs-cal}$  num raciocínio de  $10\% > \% \Delta E_{obs-cal}$ . A princípio, o artigo de Churilov (2002) apresentou percentual mais baixo, porém, com o auxílio da Tabela de linhas espectrais cedida pelo grupo de pesquisadores do Centro de Investigações Ópticas - CIOp de La Plata-Argentina, analisamos os dois artigos quanto à classificação iônica, verificamos que o artigo de Raineri (2000) tinha mais linhas classificadas como Kr VII, por isso, decidimos trabalhar com seus valores para os níveis de energia da configuração 4p4d.

Assim, surgiu a proposta para a revisão dos valores dos níveis de energia da configuração  $4p4d$ , bem como da  $4p5s$  que foi publicada por Churilov (2002). Contudo, acrescentamos ao nosso estudo mais três configurações para o Kr VII que não encontramos na literatura pesquisada, a saber:  $4s6d$ ,  $4s6p$  e  $4s5f$ .

Para esta pesquisa fizemos uso do programa Cowan (1981) já descrito precisamente no segundo capítulo, também da sequência isoeletrônica devido termos encontrado alguns valores dos níveis para alguns elementos (íons), exceto para o íon Kr VII, depois procedemos à busca pelos níveis de energia.

### 4.3 ANÁLISES DAS CONFIGURAÇÕES PROPOSTAS NESTA PESQUISA

Antes de iniciar esta sessão, deve-se enfatizar a importância do trabalho conjunto com os pesquisadores do CIOp e a Universidade Federal de Roraima (UFRR), os doutores: Jorge Reyna Almandos, Mónica Raineri, Mário Gallardo, Fausto Bredice e Eliel Eleutério Farias (UFRR). Cujo compartilhamento de suas experiências, de suas ideias e de seus ensinamentos jamais serão esquecidos. Sendo fundamental no estudo de espectroscopia, mas principalmente por colaborar decisivamente na análise inicial e revisão final desta pesquisa.

Durante a estadia no CIOp sob a direta orientação dos professores Jorge Reyna Almandos e Mónica Raineri, o grupo decidiu primeiro revisar os valores de oito níveis de energia da configuração  $4p4d$  publicados por Raineri (2000), mas que não foram compilados por Saloman (2007). Na oportunidade, estudamos os possíveis valores dos níveis das configurações  $4s6d$ ,  $4p4f$ ,  $4s6s$ ,  $4p5s$ ,  $4s6p$ ,  $4s5f$  e  $4s6f$ . Também realizamos cálculos teóricos Hartree-Fock com correções relativísticas (HFR) e diagonalização de matrizes, onde os valores teóricos dos níveis de energia foram ajustados aos valores experimentais através do programa RCE (COWAN, 1981), ajuste dos mínimos quadrados.

Nosso estudo do Criptônio seis vezes ionizado (Kr VII) foi embasado nos seguintes métodos: sequência isoeletrônica com análise gráfica, cálculo computacional com o código Cowan (1981) e busca dos níveis nas tabelas experimentais oriundas dos experimentos de descarga capilar (GALLARDO, 1989) e tetha-pinch (COWAN, 1981; TRIGUEIROS, PETERSON, REYNA ALMANDOS, 1986), que foram cedidas pelo grupo de pesquisadores do CIOp e UFF.

Conforme foi mencionado no segundo parágrafo, empregamos o Hartree-Fock Relativístico (HFR) do programa Cowan (1981), onde as configurações, em ordem crescente de energia e em grupos de paridade, envolvidas foram:  $4s^2$ ,  $4p^2$ ,  $4s4d$ ,  $4d^2$ ,  $4s5s$ ,  $4s5d$ ,  $4p4f$ ,  $4f^2$ ,  $4p5p$ ,  $4p5f$ ,  $4s6s$ ,  $4s6d$ ,  $3d^9 4s^2 4d$  de paridade par;  $4s4p$ ,  $4s5p$ ,  $4s4f$ ,  $4p4d$ ,  $4s5f$ ,  $4p5s$ ,  $4p5d$ ,  $4s6p$ ,  $4s6f$ ,  $4d4f$ ,  $3d^9 4s^2 4p$  de paridade ímpar. Introduziram-se configurações envolvendo caroço excitado, tais como:  $3d^9 4s^2 4d$  e  $3d^9 4s^2 4p$ , devido ter valores elevados nas integrais de configuração (R), além de conseguirem perturbar as outras configurações. Fizemos cálculos similares para cada íon

necessário no processo da sequência isoeletrônica, ou seja, de Zn I até o Cd XIX.

Para análise desta pesquisa com o programa computacional, é muito relevante saber a posição de cada parâmetro, o Prof. Robert D. Cowan (1981) sugere em seu livro que se utilize: 85% para  $F^k(\ell_i, \ell_i)$ ,  $F^k(\ell_i, \ell_j)$ ,  $G^k(\ell_i, \ell_j)$ ,  $R^k(\ell_i \ell_j, \ell'_i \ell'_j)$  e 95% para  $\zeta$ . Hartree-Fock (HF) 75 – 95% às vezes 100%, mas  $\frac{F}{HF}$  tem que ser calculado posteriormente em 100%. Deste modo utilizamos estas porcentagens, pois fazem com que o cálculo se aproxime do valor experimental.

Ao manipularmos o programa computacional (COWAN, 1981), os parâmetros ( $E_{av}$ ,  $\zeta$ , integrais de Slater) podem ser deixados fixos ou livres. Deste modo, os parâmetros foram liberados aos poucos, depois de deixados livres, verificamos que estavam de acordo com os valores escalonados Hartree-Fock (HF).

Por exemplo, corremos 4s4p, substituímos e colocamos os valores experimentais de Saloman (2007) no programa e fixamos as outras configurações, isto por  $J$ . Primeiramente, para certa configuração, coloca-se o possível valor do nível de energia um de cada vez, liberamos a  $E_{av}$ , roda-se e verifica-se no arquivo de saída o desvio padrão, para saber se liberamos mais parâmetros (integrais de Slater,  $\zeta$ ), pois quanto mais configurações mais parâmetros podemos liberar. Em seguida, geralmente, tenta-se liberar as integrais de Slater (F e G),  $\zeta$ , caso o desvio padrão flutue acima do valor compreendido, voltamos e fixamos alguns parâmetros. Quando o nível é muito misturado liberamos apenas  $E_{av}$  e fixamos  $\zeta$ .

Em configurações tipo  $np^2$  aparecem parâmetros de  $2^a$  ordem ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) que são ajustes mais finos. É bom considerá-los. Ressaltamos que o RCE (COWAN, 1981) pode ser rodado com todas as configurações pares e ímpares juntas ou separado por paridade.

Quando não se tem o valor do nível de energia e nem sequência, é preciso somar com a  $E_{av}$  todas as configurações que foram deixadas fixas, pois não se tem o valor aproximado da realidade. É necessário comparar os valores ajustados (fit) com Hartree-Fock (HF), isto é,  $\frac{F}{HF}$ , tendo em conta os valores dos parâmetros em 100%.

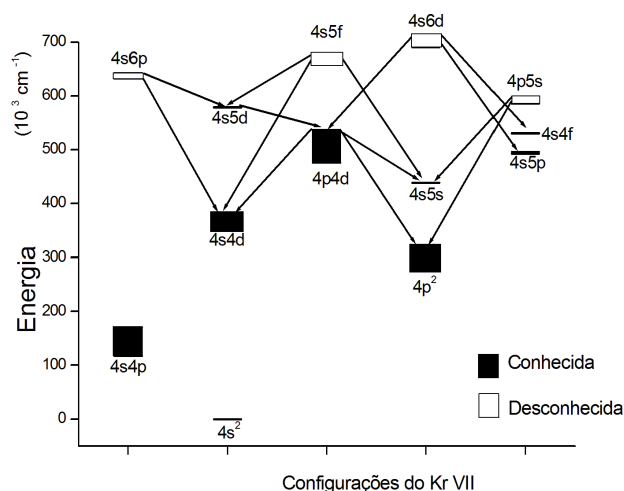
A tabela de linhas espectrais cedida pelos grupos de pesquisadores utilizada nesta pesquisa está na região ultra-violeta de vácuo (VUV), na faixa compreendida entre 221 Å - 2541 Å.

A Figura 11 serviu de base para localizar as faixas de transições entre as configurações conhecidas e desconhecidas do Kr VII.

Consideramos conhecidas aquelas compiladas por Saloman (2007) e desconhecidas às configurações propostas nesta dissertação, entretanto, lembramos que nem todos os níveis da configuração 4p4d foram aceitos na compilação de Saloman (2007).

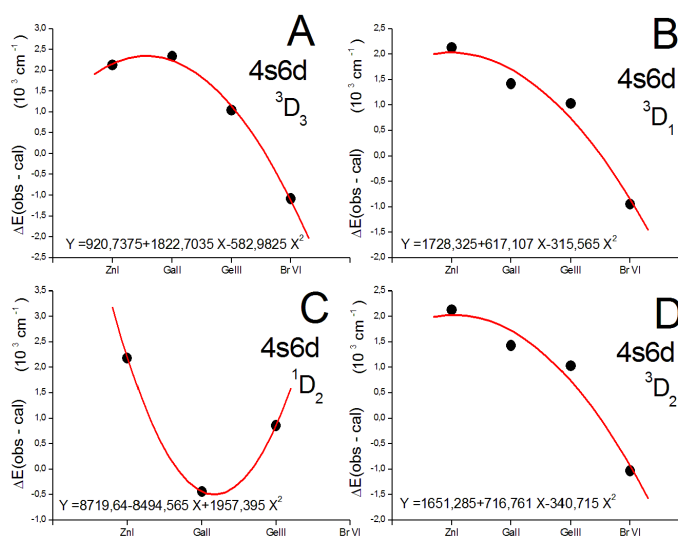
A seguir, apresentamos nas subseções as análises e os resultados feitos em cada configuração estudada.

Figura 11 – Esquema de transição entre as configurações do Kr VII.



### 4.3.1 Configuração 4s6d

Figura 12 – Sequência isoeletrônica da configuração 4s6d.



A única configuração par deste estudo é a 4s6d que tem os seguintes níveis de energia:  $^3D_1$ ,  $^3D_3$ ,  $^3D_2$  e  $^1D_2$ . Não obtivemos dados suficientes na literatura para a sequência isoeletrônica, pois foram encontrados apenas os íons: Zn I (SUGAR, MUSGROVE, 1995), Ga II (SHIRAI, 2007), Ge III (SUGAR, 1993) e Br VI (RIYAZ, 2012).

Podemos observar na Figura 12 que os quatro pontos se ajustam bem à curva gerada pela análise gráfica, exceto para o nível  $^1D_2$  que só tem três pontos, pois ele não foi encontrado na

literatura do Br VI (RIYAZ, 2012).

Entretanto, a falta dos outros íons na sequência faz com que se tenham extrapolações nas regiões desconhecidas pelo qual o método já não é tão preciso, mas ainda assim foi fundamental na procura dos níveis.

Tabela 5 – Níveis de energia da configuração 4s6d

Designação	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	Porcentagem de composição
4s6d $^3D_1^*$	686758	685562	82%4s6d(2S)3D + 17%4p4f(2P)3D
4s6d $^3D_3^*$	687631	685652	97%4s6d(2S)3D
4s6d $^3D_2^*$	687600	685692	70%4s6d(2S)3D + 14%4p4f(2P)3D + 10%4p4f(2P)1D
4s6d $^1D_2^*$	691044	688955	85%4s6d(2S)1D + 5%4p4f(2P)1D + 5%4p5p(2P)1D

Tabela 6 – Classificação das linhas da configuração 4s6d.

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(cm^{-1})$	$\sigma_{cal}(cm^{-1})$	$\Delta$	Classificação
7	474.21	210877	210868	9	4p4d $^3F_2$ - 4s6d $^3D_1$
6	480.91	207939	207945	-6	4p4d $^3F_3$ - 4s6d $^3D_2$
6 us	500.10	199960	199950	10	4p4d $^1D_2$ - 4s6d $^3D_2$
6 us	500.10	199960	199981	-21	4p4d $^1D_2$ - 4s6d $^3D_3$
1	511.62	195458	195465.6	-7.6	4s5p $^3P_2$ - 4s6d $^1D_2$
2 d	529.18	188972	188969	3	4p4d $^3P_2$ - 4s6d $^1D_2$
1 d	535.43	186766	186762	4	4p4d $^1F_3$ - 4s6d $^1D_2$
5	538.12	185832	185833	-1	4p4d $^3D_1$ - 4s6d $^3D_2$
3	538.91	185560	185556	4	4p4d $^3P_2$ - 4s6d $^3D_3$
2	544.67	183597	183598	1	4p4d $^3P_1$ - 4s6d $^1D_2$
2	545.37	183362	183349	13	4p4d $^1F_3$ - 4s6d $^3D_3$
15	556.62	179656	179673	-17	4p4d $^3D_2$ - 4s6d $^3D_2$
6	557.64	179327	179312	15	4p4d $^3P_1$ - 4s6d $^3D_1$
4	558.22	179141	179127	14	4p4d $^3D_3$ - 4s6d $^3D_2$
4	558.22	179141	179158	-17	4p4d $^3D_3$ - 4s6d $^3D_3$
7	622.34	160684	160695	-11	4s4f $^3F_2$ - 4s6d $^1D_2$
3	636.51	157107	157109	-2	4s4f $^3F_3$ - 4s6d $^3D_2$
5	639.36	156406	156409	-3	4s4f $^3F_2$ - 4s6d $^3D_1$

De modo que para os níveis mostrados da configuração 4s6d, os valores extrapolados, isto é, os valores estimados pela sequência isoeletrônica para estes níveis foram:  $^3D_1 = 675325 cm^{-1}$ ,  $^1D_2 = 733846 cm^{-1}$ ,  $^3D_2 = 674812 cm^{-1}$  e  $^3D_3 = 670107 cm^{-1}$ .

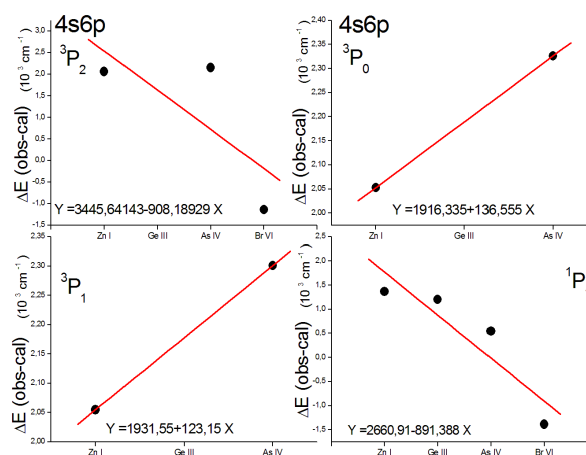
Nesse caso, a sequência isoeletrônica não é adequada para fazer boas previsões, por isso foi utilizado um cálculo *ab initio* com programa Cowan (1981) para obtenção dos valores iniciais para os níveis de energia.

Assim, os valores experimentais determinados foram:  $^1D_2 = 691044 cm^{-1}$ ,  $^3D_3 = 687631 cm^{-1}$ ,  $^3D_2 = 687600 cm^{-1}$  e  $^3D_1 = 686758 cm^{-1}$ . O nível  $^3D_2$  tem significativa mistura com a configuração 4p4f. Enquanto que o nível  $^3D_3$  tem 97% de pureza, de acordo com a Tabela 5.

Estabelecidos por 18 linhas espectrais através das transições entre as configurações 4s4f - 4s6d e 4p4d - 4s6d, sendo esta última a com maior número de transição. Conforme na classificação de linhas apresentada na Tabela 6.

### 4.3.2 Configuração 4s6p

Figura 13 – Sequência isoeletrônica da configuração 4s6p.



Para a configuração ímpar 4s6p não havia dados suficientes que possibilitasse uma análise através da sequência isoeletrônica, conforme apresenta a Figura 13, encontramos alguns valores para os íons Zn I (SUGAR, MUSGROVE, 1995), Ge III (RYABTSEV, 1993), As IV (CHURIOV, 1996) e Br VI (RIYAZ, 2012).

Tabela 7 – Níveis de energia da configuração 4s6p

Designação	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	Porcentagem de composição
4s6p $^3P_0^*$	632697	642411	100%4s6p(2S)3P
4s6p $^3P_1^*$	633060	642791	98%4s6p(2S)3P
4s6p $^3P_2^*$	642197	643775	100%4s6p(2S)3P
4s6p $^1P_1^*$	637121	647211	93%4s6p(2S)1P

Contudo, tentamos obter um valor para os níveis de energia através da sequência isoeletrônica, os poucos valores encontrados nos forneceram que:  $^3P_0 = 644705\text{ cm}^{-1}$ ,  $^1P_1 = 642689\text{ cm}^{-1}$ ,  $^3P_1 = 644948\text{ cm}^{-1}$  e  $^3P_2 = 640066\text{ cm}^{-1}$ .

De modo que as previsões teóricas foram feitas através do código numérico desenvolvido por Cowan (1981), os valores experimentais que determinamos foram (Ver Tabela 7):

- $^3P_0 = 632697\text{ cm}^{-1}$ , com 100% de pureza no nível;



- $^3P_1 = 633060 \text{ cm}^{-1}$ , com 98% de pureza no nível;
- $^3P_2 = 642197 \text{ cm}^{-1}$ , com 100% de pureza no nível;
- $^1P_1 = 637121 \text{ cm}^{-1}$ , com 93% de pureza no nível.

Estes valores foram estabelecidos entre as seguintes transições 4s4d-4s6p e 4s5d-4s6p, num total de cinco (05) linhas espectrais, conforme a Tabela 8.

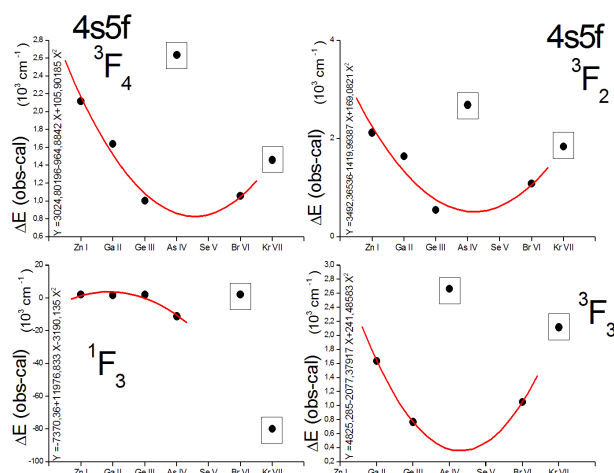
Tabela 8 – Classificação das linhas da configuração 4s6p.

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta$	Classificação
1	342.15	292269	292223.9	45.1	4s4d $^3D_1$ - 4s6p $^3P_2$
1	342.72	291783	291780.2	2.8	4s4d $^3D_2$ - 4s6p $^3P_2$
2	1569.49	63715	63727	-12	4s5d $^3D_1$ - 4s6p $^3P_2$
20 w	1575.42	63475	63475	0	4s5d $^3D_2$ - 4s6p $^3P_2$
8 ul	1585.03	63090	63088	2	4s5d $^3D_3$ - 4s6p $^3P_2$

### 4.3.3 Configuração 4s5f

Também não foram encontrados dados suficientes na literatura para a configuração 4s5f, cujos níveis de energia são:  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$  e  $^1F_3$ , que permitisse uma análise por meio da sequência isoeletrônica, sendo localizados os seguintes íons: Zn I (SUGAR, MUSGROVE, 1995), Ga II (SHIRAI, 2007), Ge III (RYABTSEV, 1993), As IV (CHURILOV, 1996) e Br VI (RIYAZ, 2012).

Figura 14 – Sequência isoeletrônica da configuração 4s5f.



É o que mostra a Figura 14, na qual se observa que tem pontos destacados referentes ao As IV (CHURILOV, 1996) e Br VI (RIYAZ, 2012), indicando que estes pontos foram retirados

durante a análise do gráfico. O mesmo ocorre para os pontos do Kr VII, pois apenas apresenta o valor da nossa proposta para este íon. O motivo dos pontos As IV e Br VI terem sido removidos é porque apresentava discordância do comportamento monotônico da função.

A extrapolação polinômica nos deu os seguintes valores estimados:  ${}^3F_3 = 656271 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3F_2 = 655961 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3F_4 = 655657 \text{ cm}^{-1}$  e  ${}^1F_3 = 577003 \text{ cm}^{-1}$ . Diante disso, a análise inicial realizada, foi com base no código numérico criado por Cowan (1981).

O nível  ${}^3F_4$  teve o valor experimental estabelecido em  $659374 \text{ cm}^{-1}$ . Já os valores experimentais encontrados para o triplete  ${}^3F_2$ ,  ${}^3F_3$  e  ${}^1F_3$ , foram:  $659922 \text{ cm}^{-1}$ ,  $659735 \text{ cm}^{-1}$  e  $662618 \text{ cm}^{-1}$ , de acordo com a Tabela 9.

Num total de oito (08) linhas espectrais, conforme apresentado na Tabela 10.

Os níveis  ${}^3F_2$ ,  ${}^3F_3$  e  ${}^3F_4$  apresentam 99% de pureza, isto mostra que praticamente não são mesclados, bem como o  ${}^1F_3$  que tem 96% de pureza (ver Tabela 9).

Tabela 9 – Níveis de energia da configuração 4s5f

Designação	$E_{exp}(\text{cm}^{-1})$	$E_{cal}(\text{cm}^{-1})$	Porcentagem de composição
4s5f ${}^3F_2^*$	659922	654863	99%4s5f(2S)3F
4s5f ${}^3F_3^*$	659735	654896	99%4s5f(2S)3F
4s5f ${}^3F_4^*$	659374	654941	99%4s5f(2S)3F
4s5f ${}^1F_3^*$	662618	658021	96%4s5f(2S)1F

Tabela 10 – Classificação das linhas configuração 4s5f.

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta$	Classificação
1	322.59	309991	309948.9	42.1	4s4d ${}^3D_1$ - 4s5f ${}^3F_2$
1	353.22	283110	283129.7	-19.7	4s4d ${}^1D_2$ - 4s5f ${}^1F_3$
1 d	451.87	221303	221278	25	4s5s ${}^3S_1$ - 4s5f ${}^3F_2$
3	1191.94	83897	83896	1	4s5d ${}^3D_2$ - 4s5f ${}^1F_3$
2	1227.71	81452	81452	0	4s5d ${}^3D_1$ - 4s5f ${}^3F_2$
10 w	1234.36	81014	81013	1	4s5d ${}^3D_2$ - 4s5f ${}^3F_3$
3	1240.30	80626	80626	0	4s5d ${}^3D_3$ - 4s5f ${}^3F_3$
12	1245.87	80265	80265	0	4s5d ${}^3D_3$ - 4s5f ${}^3F_4$

#### 4.3.4 Configuração 4p5s

Nesta parte do trabalho estamos realizando uma revisão dos níveis de energia da configuração 4p5s, que já foi publicada pelo pesquisador Churilov (2002).

A configuração 4p5s, cujos níveis de energia são:  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_2$  e  ${}^1P_1$ , teve sua sequência iso-eletrônica composta por nove (9) íons, a saber: Ge III (RYABTSEV, 1993), As IV (CHURILOV,

1996), Se V (CHURILOV, 1995), Br VI (RIYAZ, 2012), Sr IX (SANSONETTI, 2012), Y X (LITZÉN, READER, 1987), Zr XI (LITZÉN, READER, 1987), Nb XII (LITZÉN, READER, 1987) e Mo XIII (LITZÉN, READER, 1987).

Esta configuração foi analisada com as predições da sequência isoeletrônica, bem como com o código numérico desenvolvido por Cowan (1981), utilizando o método de Hartree-Fock. Cujos valores estimados através da sequência isoeletrônica foram:  ${}^3P_1 = 586625 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_0 = 585336 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_2 = 594649 \text{ cm}^{-1}$  e  ${}^1P_1 = 598090 \text{ cm}^{-1}$ .

Os valores experimentais dos níveis energéticos da configuração 4p5s foram identificados através de 13 linhas espectrais observadas, conforme a Tabela 11.

Tabela 11 – Classificação das linhas da configuração 4p5s.

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta$	Classificação
2	313.93	318542	318566.2	-24.2	$4p^2 {}^1D_2 - 4p5s {}^1P_1$
1	317.24	315219	315202.5	16.5	$4p^2 {}^3P_1 - 4p5s {}^3P_2$
1	317.55	314911	314902.2	8.8	$4p^2 {}^1D_2 - 4p5s {}^3P_2$
3	320.41	312100	312097.3	2.7	$4p^2 {}^3P_0 - 4p5s {}^3P_1$
1	326.01	306739	306687.5	51.5	$4p^2 {}^3P_1 - 4p5s {}^3P_0$
1	326.33	306438	306426.8	11.2	$4p^2 {}^3P_2 - 4p5s {}^3P_2$
1 w	334.64	298829	298838.8	-9.8	$4p^2 {}^3P_2 - 4p5s {}^3P_1$
50 w	626.48	159622	159637	15	$4s5s {}^3S_1 - 4p5s {}^1P_1$
7	641.13	155975	155973	2	$4s5s {}^3S_1 - 4p5s {}^3P_2$
10	673.92	148386	148385	1	$4s5s {}^3S_1 - 4p5s {}^3P_1$
4 d	678.16	147458	147458	0	$4s5s {}^3S_1 - 4p5s {}^3P_0$
1 d)	1023.30	97723	97722	1	$4p5s {}^3P_0 - 4p4f {}^3D_1$
7	1169.00	85543	85543	0	$4p5s {}^1P_1 - 4p4f {}^3D_1$

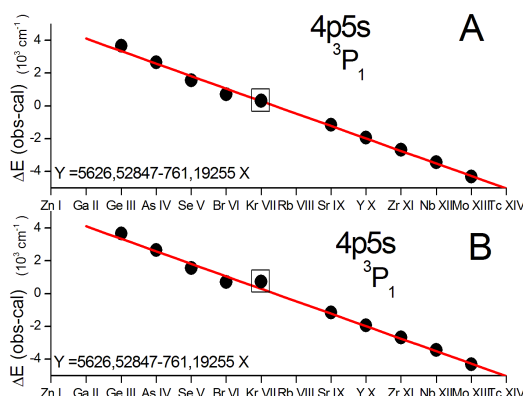
Tabela 12 – Níveis de energia da configuração 4p5s

Designação	$E_{exp}(\text{cm}^{-1})$	$E_{cal}(\text{cm}^{-1})$	Porcentagem de composição
$4p5s {}^3P_0$	586102	595637	99% $4p5s(2P)3P$
$4p5s {}^3P_1$	587029	596899	84% $4p5s(2P)3P$ + 14% $4p5s(2P)1P$
$4p5s {}^3P_2$	594617	604340	99% $4p5s(2P)3P$
$4p5s {}^1P_1$	598281	607932	78% $4p5s(2P)1P$ + 15% $4p5s(2P)3P$

Os valores experimentais determinados estão bem próximos dos valores calculados (ver Tabela 12), observe que:

- Para o nível  ${}^3P_1$ , pode-se observar na Figura 15 que os nove pontos se ajustam bem na análise da sequência isoeletrônica, colaborando para que se possa fazer boa predição do valor do nível de energia. Contudo, para melhorar a certeza e confirmação do valor do nível energético, realizou-se também o cálculo *ab initio* fornecido pelo programa Cowan (1981).

Figura 15 – Sequência isoeletrônica do nível  $^3P_1$ .

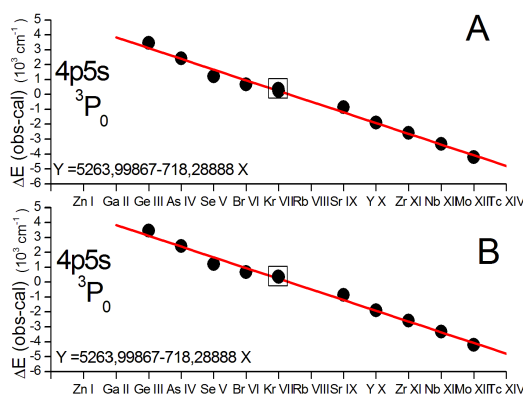


Na Figura 15, verifica-se dois pontos destacados relacionados à introdução do Kr VII, porém, é relevante mencionar que estes pontos não foram considerados na análise do método gráfico. A inserção deles serve para verificar se o ponto estudado, no caso o Kr VII, tem bom comportamento dentro da sequência isoeletrônica. Consta-se que o ponto destacado em **A**, que é o nosso, apresenta maior regularidade na sequência do que o ponto destacado em **B**, que é o de Churilov (2002).

Deste modo, o valor experimental estabelecido para o nível  $^3P_1$  é de  $587029 \text{ cm}^{-1}$ , o calculado é de  $587204 \text{ cm}^{-1}$ , tendo 84% de pureza do nível, mesclado com 14% da  $4p5s(^2P)^1P$ . Conforme a Tabela 12.

- Para o nível  $^3P_0$ , observa-se na Figura 16, que se tem boa regularidade no comportamento da sequência isoeletrônica, tanto para o valor do Kr VII proposto por Churilov (2002) como o nosso (destacado em **A**).

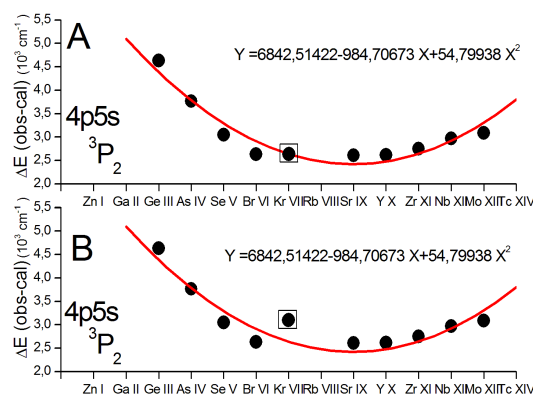
Figura 16 – Sequência isoeletrônica do nível  $^3P_0$ .



De forma similar ao nível  $^3P_1$ , a inserção do ponto do Kr VII não foi considerado na análise gráfica, e também realizamos o cálculo *ab initio* através do programa Cowan (1981). Onde o

valor experimental estabelecido é de  $586102 \text{ cm}^{-1}$ , com 99% de pureza no nível. Suas três linhas foram identificadas com as transições  $4p^2-4p5s$ ,  $4s5s-4p5s$  e  $4p5s-4p4f$ . De acordo com as Tabelas 11 e 12.

Figura 17 – Sequência isoeletrônica do nível  $^3P_2$ .

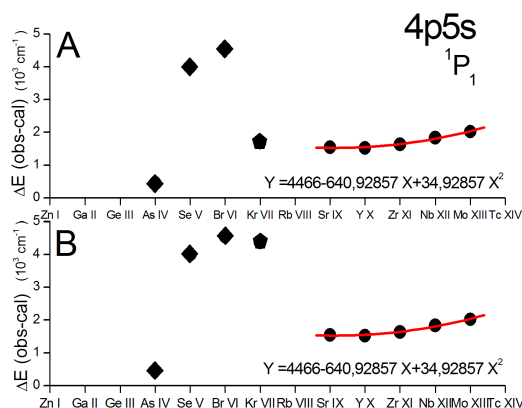


- Para o nível  $^3P_2$ , verifica-se na Figura 17 que o nosso ponto (destacado em **A**) proposto para o Kr VII tem melhor ajustamento à curva do que o ponto (destacado em **B**) de Churilov (CHURILOV, 2002), lembrando que a introdução destes pontos é análoga ao mencionado nos níveis anteriores,  $^3P_1$  e  $^3P_0$ .

Assim, o valor experimental estabelecido é de  $594617 \text{ cm}^{-1}$ , o calculado é de  $594645 \text{ cm}^{-1}$ , com quatro linhas espectrais, nas transições entre as configurações  $4p^2 - 4p5s$  e  $4s5s - 4p5s$ , tendo 99% de pureza do nível (ver Tabelas 11 e 12).

- Para o nível  $^1P_1$ , observa-se na Figura 18 que não foi possível utilizar a sequência isoeletrônica, devido à extrapolação dos dados. Não fizeram parte da análise do método gráfico os pontos referentes aos íons: As IV (CHURILOV, 1996), Se V (CHURILOV, 1995) e Br VI (RIYAZ, 2012).

Figura 18 – Sequência isoeletrônica do nível  $^1P_1$ .



Nem mesmo os pontos para o Kr VII, onde a nossa proposta está no gráfico **A** e do Churilov (2002) no gráfico **B**. Entretanto, verifica-se que o valor da nossa proposta para o íon Kr VII melhor se aproxima da curva gerada pela análise gráfica da sequência isoeletrônica do que o proposto por Churilov (2002).

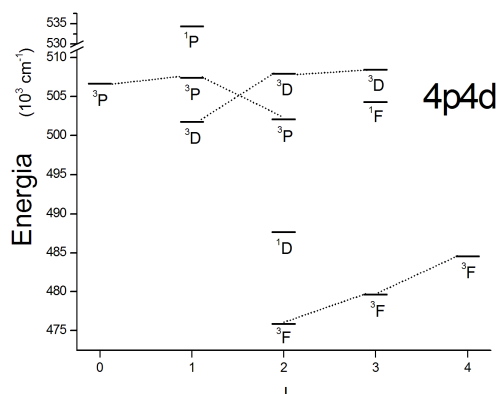
Diante do exposto, para a confirmação do valor do nível  $^1P_1$ , utilizamos o valor obtido no o cálculo *ab initio* para iniciar nossas buscas. O valor experimental estabelecido para este singlete é de  $598281 \text{ cm}^{-1}$ , o calculado é de  $598237 \text{ cm}^{-1}$ , com 78% de pureza do nível, mesclado com 15%  $4p^2 - 4p5s(2P)3P$ . Suas três linhas foram identificadas com as transições  $4p^2 - 4p5s$ ,  $4s5s - 4p5s$  e  $4p5s - 4p4f$ . (Ver Tabelas 11 e 12)

#### 4.3.5 Configuração 4p4d

A configuração 4p4d, cujos seus doze (12) níveis de energia são:  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$ ,  $^1D_2$ ,  $^3D_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^1F_3$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3D_2$ ,  $^3D_3$  e  $^1P_1$ , teve sua sequência isoeletrônica realizada com os seguintes íons: Ge III (RYABTSEV, 1993), As IV (CHURILOV, 1996), Se V (CHURILOV, 1995), Br VI (RIYAZ, 2012), YX (LITZEN, HANSSON, 1989), Zr XI (LITZEN, HANSSON, 1989), Nb XII (LITZEN, HANSSON, 1989), Mo XIII (LITZEN, HANSSON, 1989), Ru XV (LITZEN, HANSSON, 1989), Rh XVI (LITZEN, HANSSON, 1989), Pd XVII (LITZEN, HANSSON, 1989), Ag XVIII (LITZEN, HANSSON, 1989) e Cd XIX (LITZEN, HANSSON, 1989).

Esta configuração já foi estudada por Raineri (2000) e Churilov (2002), porém estamos revisando os valores dos níveis publicados apenas por Raineri (2000). Com exceção de quatro (4) níveis que permanecem inalterados, a saber:  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$  e  $^1D_2$ , sendo que os três últimos níveis foram publicados na compilação de Saloman (2007).

Figura 19 – Diagrama do nível de energia da configuração 4p4d.



A Figura 19 serviu para verificar se todos os valores dos níveis de energia seguem a regra de Hund, mencionada no capítulo 2. Observa-se que isso não ocorre para todos os termos,

este fato se dá porque não estamos num caso único de acoplamento LS, por isso os níveis de energia não são 100% puros. Isto significa que devido a porcentagem de composição eles tem a possibilidade de serem trocados, especificamente no caso do  $^3P_2$  que se prestarmos atenção nos cálculos LS vamos observar que é bastante misturado com o nível  $^3D_2$ , pois a porcentagem de composição em LS é 53% de pureza do nível mais 34% de  $^3D_2$ . Podendo-se considerar  $^3D_2$  como  $^3P_2$ , já que este nível está por cima do  $^3P_0$  e  $^3P_1$ .

O estudo da configuração 4p4d foi embasado em análises da sequência isoeletrônica e pelo cálculo numérico desenvolvido por Cowan já descrito no capítulo 2. (COWAN, 1981)

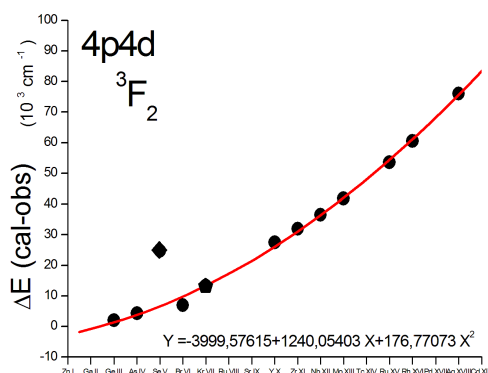
Num total de trinta e quatro (34) linhas espectrais identificadas. Não sendo necessário contabilizar e escrever as transições para os níveis  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$  e  $^1D_2$ , pois os mesmos estão publicados no trabalho de Raineri (RAINERI, 2000). Conforme a Tabela 13.

Os valores experimentais determinados foram bem próximos dos valores calculados (ver Tabela 14), observe que:

- Para o nível  $^3F_2$  o valor experimental estabelecido é de  $475890 \text{ cm}^{-1}$ , o calculado é de  $476011 \text{ cm}^{-1}$ , com 88% de pureza do nível, mesclado com 6% 4p4d(2P)1D mais 5% 4s4f(2S)3F. O valor deste nível não foi alterado, permanecendo o mesmo já publicado. (RAINERI, 2000)

Observe na Figura 20 que o ponto correspondente ao Selênio (Se V) se afasta da curva gerada pela análise gráfica, por isso não foi levado em conta no cálculo da sequência isoeletrônica. Também não foi considerado o ponto do Criptônio (Kr VII), entretanto, se comporta muito bem na curva, colaborando para que possamos confiar no valor do nível de energia do  $^3F_2$  da configuração 4p4d.

Figura 20 – Sequência isoeletrônica do nível  $^3F_2$ .



- Para o nível  $^3F_3$  o valor experimental estabelecido é de  $479655 \text{ cm}^{-1}$ , o calculado é de  $479677 \text{ cm}^{-1}$ , com 92% de pureza do nível, mesclado com 6% 4s4f(2S)3F. O valor deste nível não foi alterado, pois já foi publicado por Mónica (RAINERI, 2000).

Na análise gráfica da sequência isoeletrônica apresentado na Figura 21, não foram conside-

Tabela 13 – Classificação das linhas da configuração 4p4d.

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta$	Classificação
3	385.54	259376	259391.3	-15.3	$4p^2\ ^3P_0 - 4p4d\ ^1P_1$
1	437.15	228754	228758.2	-4.2	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3D_3$
2	437.62	228509	228512.5	-3.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3D_2$
2 d	438.19	228212	228212.2	-0.2	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3D_2$
2	438.56	228019	228031.5	-12.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3P_1$
5	440.85	226835	226835.3	-0.3	$4p^2\ ^3P_0 - 4p4d\ ^3D_1$
20 ul	445.30	224568	224567.2	0.8	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^1F_3$
7	449.15	222643	222660.5	-17.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3P_2$
1	449.74	222351	222352.5	-1.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3D_1$
1	449.74	222351	222360.2	-9.2	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3P_2$
4)	450.29	222079	222052.2	26.8	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3D_1$
2	453.97	220279	220282.8	-3.8	$4p^2\ ^3P_2 - 4p4d\ ^3D_3$
4	455.08	219742	219736.8	5.2	$4p^2\ ^3P_2 - 4p4d\ ^3D_2$
2	456.10	219250	219255.8	-5.8	$4p^2\ ^3P_2 - 4p4d\ ^3P_1$
2	542.46	184345	184349.9	-4.9	$4s4d\ ^3D_1 - 4p4d\ ^1P_1$
3 d	555.65	179969	179973	-4	$4p^2\ ^1S_0 - 4p4d\ ^3D_1$
4	632.68	158058	158056.2	1.8	$4s4d\ ^3D_2 - 4p4d\ ^3D_3$
9	635.01	157478	157472.9	5.1	$4s4d\ ^3D_1 - 4p4d\ ^3P_1$
10 w	635.51	157354	157356.8	-2.8	$4s4d\ ^3D_3 - 4p4d\ ^3D_3$
5	636.82	157030	157029.2	0.8	$4s4d\ ^3D_2 - 4p4d\ ^3P_1$
5	637.70	156814	156810.8	-3.2	$4s4d\ ^3D_3 - 4p4d\ ^3D_2$
50 w	645.85	154835	154834.7	0.3	$4s4d\ ^1D_2 - 4p4d\ ^1P_1$
40 w	652.91	153160	153165.8	-5.8	$4s4d\ ^3D_3 - 4p4d\ ^1F_3$
9 ul	660.70	151355	151350.2	4.8	$4s4d\ ^3D_2 - 4p4d\ ^3D_1$
10	662.43	150959	150958.8	0.2	$4s4d\ ^3D_3 - 4p4d\ ^3P_2$
(9	1308.95	76397	76395	2	$4s5d\ ^3D_1 - 4p4d\ ^3P_2$
7 w	1343.35	74441	74440	1	$4s5d\ ^3D_2 - 4p4d\ ^1F_3$
2 d	1347.95	74187	74188	-1	$4s5d\ ^3D_1 - 4p4d\ ^1F_3$
1	1404.85	71182	711826	0	$4s5d\ ^3D_3 - 4p4d\ ^3D_2$
10)	1407.98	71024	71024	0	$4s5d\ ^3D_1 - 4p4d\ ^3P_1$
1 dd	1415.67	70638	70636	2	$4s5d\ ^3D_3 - 4p4d\ ^3D_3$
11	1423.50	70249	70249	0	$4s5d\ ^3D_2 - 4p4d\ ^3D_3$
1 dd	1453.48	68800	68802	-2	$4s5s\ ^3S_1 - 4p4d\ ^3P_1$
1 dd	1523.46	65640	65638	2	$4s5s\ ^3S_1 - 4p4d\ ^1F_3$

rados os valores do Kr VII e Selênio (Se V), pelo mesmo motivo já mencionado na Figura 20. A inserção do valor proposto para o Kr VII mostra mais uma vez, que se comporta muito bem dentro da sequência isoeletrônica.

- Para o nível  $^3F_4$  o valor experimental estabelecido é de  $484543\text{ cm}^{-1}$ , o calculado é de  $484462\text{ cm}^{-1}$ , com 92% de pureza do nível, mesclado com 8%  $4s4f(2S)3F$ . O valor deste nível não foi alterado, permanecendo o mesmo já publicado. (RAINERI, 2000)

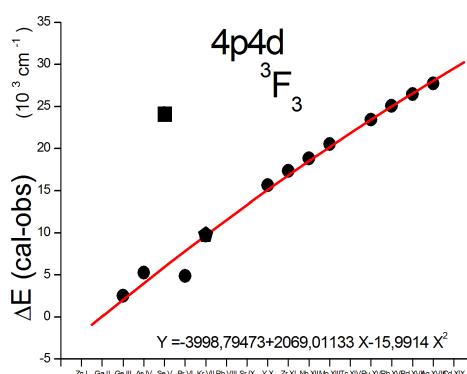
A Figura 22 apresenta a sequência isoeletrônica para o nível  $^3F_4$ . Apesar da introdução



Tabela 14 – Níveis de energia da configuração 4p4d.

Designação	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	Porcentagem de composição
4p4d $^3F_2$	475890 <sup>a</sup>	485706	88%4p4d(2P)3F + 6%4p4d(2P)1D + 5%4s4f(2S)3F
4p4d $^3F_3$	479655 <sup>b</sup>	489372	92%4p4d(2P)3F + 6%4s4f(2S)3F
4p4d $^3F_4$	484543 <sup>b</sup>	494157	92%4p4d(2P)3F + 8%4s4f(2S)3F
4p4d $^1D_2$	487650 <sup>b</sup>	497359	87%4p4d(2P)1D + 5%4p4d(2P)3F + 5%4p4d(2P)3P
4p4d $^3D_1$	501767 <sup>d</sup>	511425	63%4p4d(2P)3D + 29%4p4d(2P)3P
4p4d $^3P_2$	502075 <sup>d</sup>	511532	53%4p4d(2P)3P + 34%4p4d(2P)3D + 7%4s5p(2S)3P
4p4d $^1F_3$	504282 <sup>d</sup>	514196	39%4p4d(2P)1F + 37%4s4f(2S)1F + 22%4p4d(2P)3D
4p4d $^3P_0$	506685 <sup>d</sup>	516508	97%4p4d(2P)3P
4p4d $^3P_1$	507446 <sup>c</sup>	517109	64%4p4d(2P)3P + 33%4p4d(2P)3D
4p4d $^3D_2$	507927 <sup>c</sup>	517622	63%4p4d(2P)3D + 35%4p4d(2P)1P
4p4d $^3D_3$	508473 <sup>c</sup>	518181	77%4p4d(2P)3D + 13%4s4f(2S)1F + 10%4p4d(2P)1F
4p4d $^1P_1$	534323 <sup>d</sup>	543959	94%4p4d(2P)1P

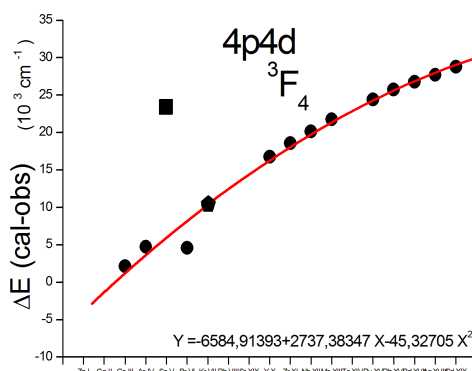
Figura 21 – Sequência isoeletrônica do nível  $^3F_3$



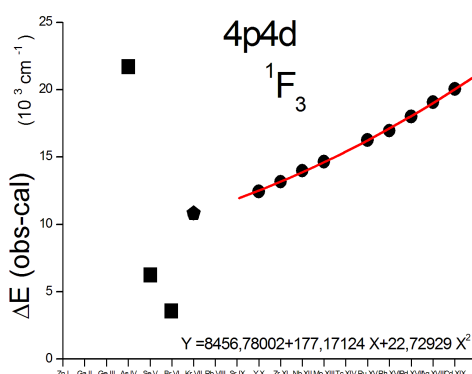
dos pontos para os íons Se V e Kr VII, eles não foram considerados na análise gráfica. Pois o primeiro íon se afasta muito da curva gerada pelo gráfico, porém, isto não acontece com o nosso valor calculado para o Kr VII, que se comporta muito bem, fato que propiciou a permanência do seu valor energético.

- Para o nível  $^1F_3$ , observa-se na Figura 23, que apesar de não ser considerados três íons na análise gráfica, a saber: As IV (CHURILOV, 1996), Se V (CHURILOV, 1995) e Br VI (RIYAZ, 2012), o nosso valor proposto para o íon Kr VII apresenta boa regularidade dentro da análise gráfica da sequência isoeletrônica. Isto nos dá confiança de que temos um bom valor para o nível. Enfatiza-se que o Kr VII foi inserido depois da análise gráfica. Assim, o valor estimado pela nossa sequência foi de  $507553\text{ cm}^{-1}$ .

Entretanto, devido a este valor ser extrapolado, apenas a análise da sequência isoeletrônica não basta para a confirmação do valor energético. Assim, realizamos também um cálculo *ab initio* com o programa Cowan (1981). O qual o valor experimental estabelecido foi de  $504282$

Figura 22 – Sequência isoeletrônica do nível  ${}^3F_4$ .

$\text{cm}^{-1}$ , sendo um nível bastante misturado, apresentando 39% de pureza do nível com 37%  $4s4f(2S)1F$  mais 22%  $4p4d(2P)3D$ . De acordo com a Tabela 14.

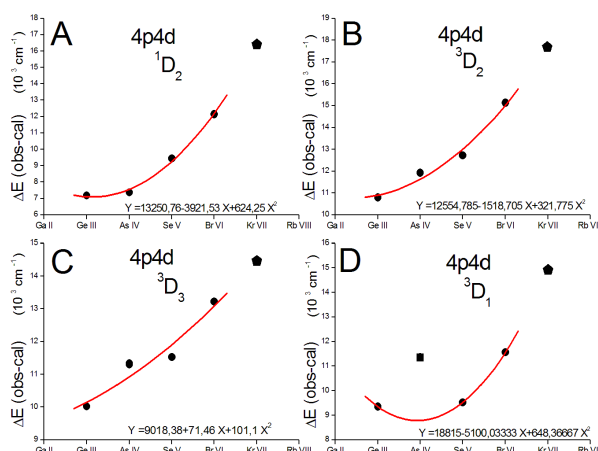
Figura 23 – Sequência isoeletrônica do nível  ${}^1F_3$ .

A Figura 24 apresenta a análise gráfica da sequência isoeletrônica dos termos  ${}^1D$  e  ${}^3D$  da configuração  $4p4d$ . Verifica-se que não obtivemos dados suficientes na literatura pesquisada que colaborasse para a confirmação dos valores energéticos dos níveis com base apenas na sequência isoeletrônica, mesmo assim ela foi utilizada como guia na procura dos níveis.

Observa-se que os valores propostos para o íon Kr VII em cada nível de energia, apresentam boa regularidade dentro da análise gráfica da sequência isoeletrônica, lembrando que estes pontos não foram considerados na plotagem do gráfico.

Nossa investigação foi iniciada com os valores *ab initio* obtidos com o código Cowan (1981). Os valores energéticos encontrados para os níveis  ${}^3D_1$ ,  ${}^3D_2$ ,  ${}^3D_3$  e  ${}^1D_2$  foram:

- ${}^3D_1$ , valor experimental de  $501767 \text{ cm}^{-1}$ , ficando sua porcentagem de composição em 63% do nível misturado com 29%  $4p4d(2P)3P$ . Cujo valor estimado pela sequência iso-

Figura 24 – Sequência isoeletrônica dos termos  $^1D$  e  $^3D$ .

eletrônica foi de  $503993 \text{ cm}^{-1}$ .

- $^3D_2$ , valor experimental de  $507927 \text{ cm}^{-1}$  e sua porcentagem de composição foi de 63% do nível mesclado com 35%  $4p4d(2P)1P$ . Onde a extrapolação polinômica foi de  $509274 \text{ cm}^{-1}$ .
- $^3D_3$ , valor experimental de  $508473 \text{ cm}^{-1}$  e seu valor calculado em  $508486 \text{ cm}^{-1}$ , cuja porcentagem de pureza foi de 77% do nível, misturado com 13% da configuração  $4s4f(2S)1F$  mais 10% da configuração  $4p4d(2P)1F$ . No qual o valor estimado através da sequência isoeletrônica foi  $508458 \text{ cm}^{-1}$ .

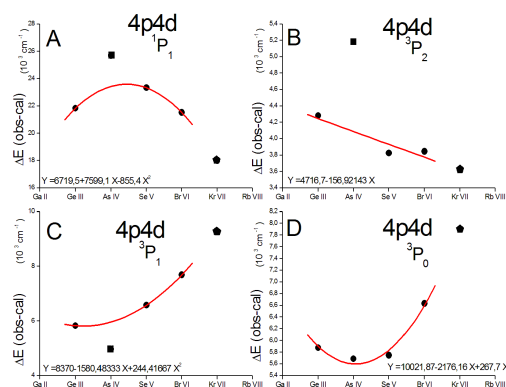
Permanecendo inalterado o valor para o nível  $^1D_2$  já publicado por Raineri (RAINERI, 2000) e compilado por Saloman (2007), cujo valor experimental estabelecido é de  $487650 \text{ cm}^{-1}$ , com 87% de pureza do nível, misturado com 5%  $4p4d(2P)3F$  mais 5%  $4p4d(2P)3P$ .

A Figura 25 mostra a análise gráfica da sequência isoeletrônica dos termos  $^1P$  e  $^3P$  da configuração  $4p4d$ .

Constata-se certa similaridade com o que foi mencionado para os termos  $^1D$  e  $^3D$  da mesma configuração, pois de forma análoga não há estudos anteriores que auxiliasse a análise dos valores energéticos através da sequência.

Entretanto, é possível observar certa regularidade dentro da análise gráfica da sequência isoeletrônica, ao inserirmos os valores propostos para o íon Kr VII em cada nível de energia estudado,  $^1P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  e  $^3P_2$ . Enfatiza-se que os pontos dos íons Kr VII e As IV (CHURILOV, 1996) não foram considerados na plotagem gráfica.

Portanto, cálculos *ab initio* foram necessários para a obtenção dos valores energéticos iniciais para os níveis  $^1P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  e  $^3P_2$ . Seguindo o mesmo procedimento anterior encontramos

Figura 25 – Sequência isoeletrônica dos termos  $^1P$  e  $^3P$ .

para o nível:

- $^1P_1$ , o valor experimental de  $534323 \text{ cm}^{-1}$ , cuja porcentagem de composição foi de 94% do nível. A extrapolação polinômica foi de  $525103 \text{ cm}^{-1}$ .
- $^3P_0$ , o valor experimental de  $506685 \text{ cm}^{-1}$ , tendo 97% de pureza no nível. Cujo valor estimado pela sequência isoeletrônica foi de  $508445 \text{ cm}^{-1}$ .
- $^3P_1$ , o valor experimental de  $507446 \text{ cm}^{-1}$  e seu valor calculado em  $507414 \text{ cm}^{-1}$ , com 64% do nível mesclado com 33% da configuração  $4p4d(2P)3D$ . A sequência isoeletrônica permitiu estimar o valor em  $509305 \text{ cm}^{-1}$ .
- $^3P_2$ , o valor experimental de  $502075 \text{ cm}^{-1}$ , cuja porcentagem de composição foi de 53% do nível misturado com 34%  $4p4d(2P)3D$  mais 7%  $4s5p(2S)3P$ . No qual este valor experimental ficou bem próximo do valor estimado através da sequência isoeletrônica, que foi de  $503011 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.6 Análise e discussão das tabelas das configurações estudadas

As Tabelas 15 e 16 apresentam os valores experimentais e calculados dos níveis de energia e a porcentagem de composição das configurações estudadas que saíram do ajuste feito no programa Cowan, especificamente o RCE. (COWAN, 1981)

Todos os níveis de energia designados nas tabelas estão em notação Russell-Saunders, acoplamento LS. Podemos observar que as diferenças entre os valores teóricos e experimentais são inferiores a 2,2%. Optamos por omitir a porcentagem de composição inferior a 5%.

Verifica-se também que alguns níveis de energia não apresentam 100% de pureza e tem significativa mistura com outros níveis, por exemplo, o nível  $^1F_3$  da configuração  $4p4d$  que está

bastante misturado, pois sua porcentagem de composição apresenta 39% do nível com 37% de  $4s4f(2S)1F$  mais 22% de  $4p4d(2P)3D$ . Isto se deve ao fato de que não estamos lidando com acoplamento LS puro, mas com acoplamentos intermediários, já mencionados no capítulo 2.

Tabela 15 – Níveis de energia da configuração par do Kr VII

Designação	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	Porcentagem de composição
$4s6d\ ^3D_1^*$	686758	685562	$82\%4s6d(2S)3D + 17\%4p4f(2P)3D$
$4s6d\ ^3D_3^*$	687631	685652	$97\%4s6d(2S)3D$
$4s6d\ ^3D_2^*$	687600	685692	$70\%4s6d(2S)3D + 14\%4p4f(2P)3D + 10\%4p4f(2P)1D$
$4s6d\ ^1D_2^*$	691044	688955	$85\%4s6d(2S)1D + 5\%4p4f(2P)1D + 5\%4p5p(2P)1D$

Observa-se nas Tabelas 15 e 16 que três configurações foram mantidas fixas (\*) no cálculo *ab initio*, a saber:  $4s6d$ ,  $4s5f$  e  $4s6p$ . Isto se deve a não confirmação dos valores experimentais para os níveis de energia destas configurações, então, os parâmetros destas configurações são presos durante o ajuste. Entretanto, utilizamos o código Cowan para as previsões teóricas das linhas espectrais.

Como já dissemos no segundo capítulo, tem-se que ter muita habilidade e experiência ao ajustar as configurações, prestando muita atenção, analisando com calma os dados obtidos no programa do arquivo de saída, pois o valor do desvio padrão (S) deve ter um número pequeno, menor que  $400\text{ cm}^{-1}$ . Neste trabalho o desvio padrão obtido através do RCE (COWAN, 1981), que realiza o método dos mínimos quadrados dos parâmetros de Slater, foi de  $129\text{ cm}^{-1}$  para as configurações ímpares e  $222\text{ cm}^{-1}$  para as configurações pares. No qual utilizamos as porcentagens sugeridas por Cowan (1981), ficando os parâmetros em: 85% para  $F^k(\ell_i, \ell_i)$ ,  $F^k(\ell_i, \ell_j)$ ,  $G^k(\ell_i, \ell_j)$ ,  $R^k(\ell_i \ell_j, \ell'_i \ell'_j)$  e 95% para  $\zeta$ .

O desvio padrão dos erros fornecidos como saída do programa a cada ciclo gerado dá uma noção geral de como está o ajuste. Por isso, consideramos o valor obtido do desvio padrão ( $129\text{ cm}^{-1}$  e  $222\text{ cm}^{-1}$ ) um bom ajuste para os parâmetros, pois além de confirmar os níveis conhecidos experimentalmente dentro de número aceitável (desvio entre o fornecido experimentalmente e o ajustado é de aproximadamente 1% de seus valores), ainda fornece a previsão daqueles que não foram classificados (COWAN, 1981).

Apresentamos na Tabela 17, 78 linhas espectrais identificadas entre as transições das configurações  $4p^2$ ,  $4s4d$ ,  $4s5s$ ,  $4s5p$ ,  $4s4f$ ,  $4s5d$ ,  $4p4d$ ,  $4p5s$ ,  $4s5f$ ,  $4s6p$  e  $4s6d$ . Ratificamos que os valores dos níveis foram teoricamente interpretados através de estimativas de cálculos *ab initio* das energias e das probabilidades de transição. Utilizando as técnicas semi-empíricas, tais como a aproximação Hartree-Fock Relativística (HFR) para a predição das intensidades relativas, comprimentos de onda e níveis de energias.

Também fizemos extrapolações ao longo da sequência isoeletrônica do Zn I para dar suporte aos resultados experimentais. Esta foi uma dificuldade encontrada na realização deste

Tabela 16 – Níveis de energia das configurações ímpares do Kr VII

Designação	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	Porcentagem de composição
4p5s $^3P_0$	586102	595637	99%4p5s(2P)3P
4p5s $^3P_1$	587029	596899	84%4p5s(2P)3P + 14%4p5s(2P)1P
4p5s $^3P_2$	594617	604340	99%4p5s(2P)3P
4p5s $^1P_1$	598281	607932	78%4p5s(2P)1P + 15%4p5s(2P)3P
4s5f $^3F_2^*$	659922	654863	99%4s5f(2S)3F
4s5f $^3F_3^*$	659735	654896	99%4s5f(2S)3F
4s5f $^3F_4^*$	659374	654941	99%4s5f(2S)3F
4s5f $^1F_3^*$	662618	658021	96%4s5f(2S)1F
4s6p $^3P_0^*$	632697	642411	100%4s6p(2S)3P
4s6p $^3P_1^*$	633060	642791	98%4s6p(2S)3P
4s6p $^3P_2^*$	642197	643775	100%4s6p(2S)3P
4s6p $^1P_1^*$	637121	647211	93%4s6p(2S)1P
4p4d $^3F_2$	475890 <sup>a</sup>	485706	88%4p4d(2P)3F + 6%4p4d(2P)1D + 5%4s4f(2S)3F
4p4d $^3F_3$	479655 <sup>b</sup>	489372	92%4p4d(2P)3F + 6%4s4f(2S)3F
4p4d $^3F_4$	484543 <sup>b</sup>	494157	92%4p4d(2P)3F + 8%4s4f(2S)3F
4p4d $^1D_2$	487650 <sup>b</sup>	497359	87%4p4d(2P)1D + 5%4p4d(2P)3F + 5%4p4d(2P)3P
4p4d $^3D_1$	501767 <sup>d</sup>	511425	63%4p4d(2P)3D + 29%4p4d(2P)3P
4p4d $^3P_2$	502075 <sup>d</sup>	511532	53%4p4d(2P)3P + 34%4p4d(2P)3D + 7%4s5p(2S)3P
4p4d $^1F_3$	504282 <sup>d</sup>	514196	39%4p4d(2P)1F + 37%4s4f(2S)1F + 22%4p4d(2P)3D
4p4d $^3P_0$	506685 <sup>d</sup>	516508	97%4p4d(2P)3P
4p4d $^3P_1$	507446 <sup>c</sup>	517109	64%4p4d(2P)3P + 33%4p4d(2P)3D
4p4d $^3D_2$	507927 <sup>c</sup>	517622	63%4p4d(2P)3D + 35%4p4d(2P)1P
4p4d $^3D_3$	508473 <sup>c</sup>	518181	77%4p4d(2P)3D + 13%4s4f(2S)1F + 10%4p4d(2P)1F
4p4d $^1P_1$	534323 <sup>d</sup>	543959	94%4p4d(2P)1P

Legenda:

<sup>(a)</sup> permaneceu o mesmo valor publicado por Raineri (2000) e que se diferencia de Churilov (2002);<sup>(b)</sup> valores inalterados publicados por Raineri (2000) e que concordam com Churilov (2002);<sup>(c)</sup> valores dos níveis redefinidos;<sup>(d)</sup> novo nível de energia.

trabalho, devido à falta de estudos anteriores que fornecessem valores suficientes para realizar as interpolações necessárias ao longo da sequência isoeletrônica do Zn I, colaborando na confirmação dos valores experimentais para todas as configurações propostas nesta dissertação.

Incluímos no nosso cálculo todos os valores dos níveis de energia conhecidos (SALOMAN, 2007). Os valores experimentais dos níveis de energia foram determinados em um processo iterativo onde os números de onda das linhas observadas estão dentro da incerteza de  $\pm 0,02$  Å. Lembrando que os valores calculados dos níveis foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados descrito no livro de Cowan (COWAN, 1981), o RCE.

Percebem-se na coluna intensidade da Tabela 17 algumas letras e símbolos, que são características dos perfis das linhas oriundas dos experimentos de descarga capilar e tetha-pinch.

Tabela 17 – Classificação das linhas.

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta$	Classificação
2	313.93	318542	318566.2	-24.2	$4p^2\ ^1D_2 - 4p5s\ ^1P_1$
1	317.24	315219	315202.5	16.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p5s\ ^3P_2$
1	317.55	314911	314902.2	8.8	$4p^2\ ^1D_2 - 4p5s\ ^3P_2$
3	320.41	312100	312097.3	2.7	$4p^2\ ^3P_0 - 4p5s\ ^3P_1$
1	322.59	309991	309948.9	42.1	$4s4d\ ^3D_1 - 4s5f\ ^3F_2$
1	326.01	306739	306687.5	51.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p5s\ ^3P_0$
1	326.33	306438	306426.8	11.2	$4p^2\ ^3P_2 - 4p5s\ ^3P_2$
1 w	334.64	298829	298838.8	-9.8	$4p^2\ ^3P_2 - 4p5s\ ^3P_1$
1	342.15	292269	292223.9	45.1	$4s4d\ ^3D_1 - 4s6p\ ^3P_2$
1	342.72	291783	291780.2	2.8	$4s4d\ ^3D_2 - 4s6p\ ^3P_2$
1	353.22	283110	283129.7	-19.7	$4s4d\ ^1D_2 - 4s5f\ ^1F_3$
3	385.54	259376	259391.3	-15.3	$4p^2\ ^3P_0 - 4p4d\ ^1P_1$
1	437.15	228754	228758.2	-4.2	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3D_3$
2	437.62	228509	228512.5	-3.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3D_2$
2 d	438.19	228212	228212.2	-0.2	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3D_2$
2	438.56	228019	228031.5	-12.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3P_1$
5	440.85	226835	226835.3	-0.3	$4p^2\ ^3P_0 - 4p4d\ ^3D_1$
20 ul	445.30	224568	224567.2	0.8	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^1F_3$
7	449.15	222643	222660.5	-17.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3P_2$
1	449.74	222351	222352.5	-1.5	$4p^2\ ^3P_1 - 4p4d\ ^3D_1$
1	449.74	222351	222360.2	-9.2	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3P_2$
4)	450.29	222079	222052.2	26.8	$4p^2\ ^1D_2 - 4p4d\ ^3D_1$
1 d	451.87	221303	221278	25	$4s5s\ ^3S_1 - 4s5f\ ^3F_2$
2	453.97	220279	220282.8	-3.8	$4p^2\ ^3P_2 - 4p4d\ ^3D_3$

Legenda:

), linha superposta com outra a sua esquerda;

d, linha difusa;

ul, linha assimétrica tendo um maior lambda (comprimento de onda);

us, linha assimétrica tendo um menor lambda (comprimento de onda);

w, linha larga;

( , linha superposta com outra a sua direita;

dd, linha muito difusa;

d), linha difusa e superposta com outra a sua esquerda.

Tabela 18 – Continuação da Tabela 17.

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta$	Classificação
4	455.08	219742	219736.8	5.2	$4p^2\ ^3P_2 - 4p4d\ ^3D_2$
2	456.10	219250	219255.8	-5.8	$4p^2\ ^3P_2 - 4p4d\ ^3P_1$
7	474.21	210877	210868	9	$4p4d\ ^3F_2 - 4s6d\ ^3D_1$
6	480.91	207939	207945	-6	$4p4d\ ^3F_3 - 4s6d\ ^3D_2$
6 us	500.10	199960	199950	10	$4p4d\ ^1D_2 - 4s6d\ ^3D_2$
6 us	500.10	199960	199981	-21	$4p4d\ ^1D_2 - 4s6d\ ^3D_3$
1	511.62	195458	195465.6	-7.6	$4s5p\ ^3P_2 - 4s6d\ ^1D_2$
2 d	529.18	188972	188969	3	$4p4d\ ^3P_2 - 4s6d\ ^1D_2$
1 d	535.43	186766	186762	4	$4p4d\ ^1F_3 - 4s6d\ ^1D_2$
5	538.12	185832	185833	-1	$4p4d\ ^3D_1 - 4s6d\ ^3D_2$
3	538.91	185560	185556	4	$4p4d\ ^3P_2 - 4s6d\ ^3D_3$
2	542.46	184345	184349.9	-4.9	$4s4d\ ^3D_1 - 4p4d\ ^1P_1$
2	544.67	183597	183598	1	$4p4d\ ^3P_1 - 4s6d\ ^1D_2$
2	545.37	183362	183349	13	$4p4d\ ^1F_3 - 4s6d\ ^3D_3$
3 d	555.65	179969	179973	-4	$4p^2\ ^1S_0 - 4p4d\ ^3D_1$
15	556.62	179656	179673	-17	$4p4d\ ^3D_2 - 4s6d\ ^3D_2$
6	557.64	179327	179312	15	$4p4d\ ^3P_1 - 4s6d\ ^3D_1$
4	558.22	179141	179127	14	$4p4d\ ^3D_3 - 4s6d\ ^3D_2$
4	558.22	179141	179158	-17	$4p4d\ ^3D_3 - 4s6d\ ^3D_3$
7	622.34	160684	160695	-11	$4s4f\ ^3F_2 - 4s6d\ ^1D_2$
50 w	626.48	159622	159637	15	$4s5s\ ^3S_1 - 4p5s\ ^1P_1$
4	632.68	158058	158056.2	1.8	$4s4d\ ^3D_2 - 4p4d\ ^3D_3$
9	635.01	157478	157472.9	5.1	$4s4d\ ^3D_1 - 4p4d\ ^3P_1$
10 w	635.51	157354	157356.8	-2.8	$4s4d\ ^3D_3 - 4p4d\ ^3D_3$
3	636.51	157107	157109	-2	$4s4f\ ^3F_3 - 4s6d\ ^3D_2$

Legenda:

$\lambda_{vac}$  significa o valor do comprimento de onda no vácuo;

$\sigma_{obs}$  e  $\sigma_{cal}$  significa o número de onda observado e calculado, respectivamente.

$\Delta$  é a diferença entre os números de onda ( $\sigma_{obs} - \sigma_{cal}$ ).



Tabela 19 – Continuação da Tabela 17

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{cal}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta$	Classificação
5	636.82	157030	157029.2	0.8	4s4d $^3D_2$ - 4p4d $^3P_1$
5	637.70	156814	156810.8	-3.2	4s4d $^3D_3$ - 4p4d $^3D_2$
5	639.36	156406	156409	-3	4s4f $^3F_2$ - 4s6d $^3D_1$
7	641.13	155975	155973	2	4s5s $^3S_1$ - 4p5s $^3P_2$
50 w	645.85	154835	154834.7	0.3	4s4d $^1D_2$ - 4p4d $^1P_1$
40 w	652.91	153160	153165.8	-5.8	4s4d $^3D_3$ - 4p4d $^1F_3$
9 ul	660.70	151355	151350.2	4.8	4s4d $^3D_2$ - 4p4d $^3D_1$
10	662.43	150959	150958.8	0.2	4s4d $^3D_3$ - 4p4d $^3P_2$
10	673.92	148386	148385	1	4s5s $^3S_1$ - 4p5s $^3P_1$
4 d	678.16	147458	147458	0	4s5s $^3S_1$ - 4p5s $^3P_0$
1 d)	1023.30	97723	97722	1	4p5s $^3P_0$ - 4p4f $^3D_1$
7	1169.00	85543	85543	0	4p5s $^1P_1$ - 4p4f $^3D_1$
3	1191.94	83897	83896	1	4s5d $^3D_2$ - 4s5f $^1F_3$
2	1227.71	81452	81452	0	4s5d $^3D_1$ - 4s5f $^3F_2$
10 w	1234.36	81014	81013	1	4s5d $^3D_2$ - 4s5f $^3F_3$
3	1240.30	80626	80626	0	4s5d $^3D_3$ - 4s5f $^3F_3$
12	1245.87	80265	80265	0	4s5d $^3D_3$ - 4s5f $^3F_4$
(9	1308.95	76397	76395	2	4s5d $^3D_1$ - 4p4d $^3P_2$
7 w	1343.35	74441	74440	1	4s5d $^3D_2$ - 4p4d $^1F_3$
2 d	1347.95	74187	74188	-1	4s5d $^3D_1$ - 4p4d $^1F_3$
1	1404.85	71182	711826	0	4s5d $^3D_3$ - 4p4d $^3D_2$
10)	1407.98	71024	71024	0	4s5d $^3D_1$ - 4p4d $^3P_1$
1 dd	1415.67	70638	70636	2	4s5d $^3D_3$ - 4p4d $^3D_3$
11	1423.50	70249	70249	0	4s5d $^3D_2$ - 4p4d $^3D_3$
1 dd	1453.48	68800	68802	-2	4s5s $^3S_1$ - 4p4d $^3P_1$
1 dd	1523.46	65640	65638	2	4s5s $^3S_1$ - 4p4d $^1F_3$
2	1569.49	63715	63727	-12	4s5d $^3D_1$ - 4s6p $^3P_2$
20 w	1575.42	63475	63475	0	4s5d $^3D_2$ - 4s6p $^3P_2$
8 ul	1585.03	63090	63088	2	4s5d $^3D_3$ - 4s6p $^3P_2$

## 5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta dissertação foram apresentados os resultados obtidos nas análises dos espectros do Criptônio seis vezes ionizado (Kr VII). Esta dissertação representa o início desta linha de pesquisa no Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica (LaPEA) da Universidade Federal de Roraima (UFRR). Ela servirá como apoio teórico e, sobretudo, metodológico, a novos trabalhos que venham a trilhar esse caminho.

O estudo do íon Kr VII é importante devido suas aplicações em Astrofísica, bem como relacionados com a física de plasma e física de altas temperaturas.

Esta pesquisa foi embasada e suportada por cálculos *ab initio* realizados pelo programa Cowan (1981), tais como o modelo de Hartree-Fock com correções relativísticas e, ajuste dos níveis por meio do RCE. Este código nos auxiliou muito na determinação dos valores experimentais dos níveis de energia aqui estudados.

Não podendo deixar de destacar o uso da sequência isoeletrônica que nos forneceram os primeiros valores estimados de energia para os níveis. Mesmo quando esta estimativa era extrapolada, onde o método já não é tão preciso, ainda assim usamos os valores dos níveis como guia para a procura dos níveis.

Dentro do objetivo explanado na introdução, alcançamos os seguintes resultados:

- Conseguimos determinar os valores para os níveis de energia de duas configurações 4p4d e 4p5s.

Cujos valores experimentais estabelecidos para a configuração 4p4d foram:  ${}^3F_2 = 475890 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3F_3 = 479655 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3F_4 = 484543 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^1D_2 = 487650 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3D_1 = 501767 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_2 = 502075 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^1F_3 = 504282 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_0 = 506685 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_1 = 507446 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3D_2 = 507927 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3D_3 = 508473 \text{ cm}^{-1}$  e  ${}^1P_1 = 534323 \text{ cm}^{-1}$ . Eles foram determinados através de 34 linhas espectrais identificadas, das quais não se contabilizaram as transições para os níveis  ${}^3F_2$ ,  ${}^3F_3$ ,  ${}^3F_4$  e  ${}^1D_2$ , devido aos mesmos terem permanecidos inalterados. Por já terem sido publicados por Raineri (2000). Com exceção do nível  ${}^3F_2$ , os demais três níveis foram compilados por Saloman (2007).

Os valores experimentais determinados para a configuração 4p5s foram:  ${}^3P_0 = 586102 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_1 = 587029 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^3P_2 = 594617 \text{ cm}^{-1}$  e  ${}^1P_1 = 598281 \text{ cm}^{-1}$ , obtidos através de 13 linhas espectrais identificadas nas transições com as configurações 4p<sup>2</sup>, 4s5s e 4p4f.

- Conseguimos também melhorar o conhecimento do espectro do Kr VII. Apresentamos na Tabela 17, 78 linhas espectrais identificadas entre as transições das configurações 4p<sup>2</sup>, 4s4d,

4s5s, 4s5p, 4s4f, 4s5d, 4p4d, 4p5s, 4s5f, 4s6p e 4s6d. Com suas intensidades relativas, comprimentos de onda e níveis de energias.

- Quanto às configurações 4s6d, 4s6p e 4s5f, os valores determinados para os seus níveis de energia ainda não foram confirmados e necessitam de mais trabalho experimental, para encontrar mais transições. Por isto, estas configurações permaneceram fixas no cálculo de ajustamento do programa RCE (LS), conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores de níveis de energia não confirmados

Designação	$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{cal}(cm^{-1})$	Porcentagem de composição
4s6d $^3D_1*$	686758	685562	82%4s6d(2S)3D + 17%4p4f(2P)3D
4s6d $^3D_3*$	687631	685652	97%4s6d(2S)3D
4s6d $^3D_2*$	687600	685692	70%4s6d(2S)3D + 14%4p4f(2P)3D + 10%4p4f(2P)1D
4s6d $^1D_2*$	691044	688955	85%4s6d(2S)1D + 5%4p4f(2P)1D + 5%4p5p(2P)1D
4s5f $^3F_2*$	659922	654863	99%4s5f(2S)3F
4s5f $^3F_3*$	659735	654896	99%4s5f(2S)3F
4s5f $^3F_4*$	659374	654941	99%4s5f(2S)3F
4s5f $^1F_3*$	662618	658021	96%4s5f(2S)1F
4s6p $^3P_0*$	632697	642411	100%4s6p(2S)3P
4s6p $^3P_1*$	633060	642791	98%4s6p(2S)3P
4s6p $^3P_2*$	642197	643775	100%4s6p(2S)3P
4s6p $^1P_1*$	637121	647211	93%4s6p(2S)1P

Mesmo assim, os parâmetros de energia eletrostáticos fornecidos pelo cálculo Hartree-Fock, após adicionarmos os valores experimentais, apresentaram um desvio bem pequeno entre os parâmetros teóricos e os parâmetros experimentais, ficando em  $129\text{ cm}^{-1}$  para as configurações ímpares e  $222\text{ cm}^{-1}$  para as configurações pares, demonstrando que estes valores de energia encaixam bem aos níveis das configurações 4p4d e 4p5s. Bem como para a previsão dos outros níveis das demais configurações propostas (4s6p, 4s5f e 4s6d).

Atualmente, se tem publicado na compilação feita por Saloman (2007) um total de 73 linhas espectrais e 26 níveis correspondendo as seguintes configurações: 4s4p,  $4p^2$ , 4s4d, 4s5s, 4s5p, 4s4f, 4s5d e 4p4d. Este trabalho agrega mais linhas espectrais e níveis energéticos de configurações ainda desconhecidas.

Das dificuldades encontradas na realização deste trabalho, pode-se enfatizar a falta de dados que colaborasse com a sequência isoeletrônica do Zn I. Outro fato que se deve destacar é que os dados experimentais produzidos pela descarga capilar e pelo theta-pinch, não foram suficientes para confirmar definitivamente alguns valores de níveis de energia experimentais, tais como das configurações 4s6d, 4s6p e 4s5f, são necessários mais experimentos.

A estadia no Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp), sob direta orientação do Dr. Jorge Guillermo Reyna Almandos e Dra. Mónica Raineri, contribuíram muito para minha formação

acadêmica e profissional, consolidando o aprendizado em realizar estudos espectroscópicos de determinação de novos níveis de energia, comprimentos de onda e classificação de linhas. Além disso, serviu para fortalecer os laços de colaboração internacional com o grupo do CIOp e a UFRR.

Quanto às perspectivas futuras, tem-se o interesse de realizar novos cálculos para confirmar os valores dos níveis de energia das configurações que foram deixadas fixas, a saber:  $4s6d$ ,  $4s5f$  e  $4s6p$ . Também é preciso seguir trabalhando em busca de novas informações experimentais para este íon e para os outros pertencentes à mesma sequência isoeletrônica. Para que se possa publicar estas configurações ainda desconhecidas na literatura.

## REFERÊNCIAS

- BENGT, Edlén. **Atomic Spectra**. Handbuch der Physik. Berlin: Springer-Verlag, 1964.
- BORGES, Fábio de Oliveira. **Contribuição para o Estudo Teórico - Experimental de Sistemas Atômicos Complexos**. 2007. 152p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2007.
- CAVALCANTI, Gildo de Holanda. **Níveis energéticos e transições atômicas no Kr VI, Ar V e Xe VII**. 1994. 117p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1994.
- CHURILOV, S. S.; JOSHI, Y. N. Analysis of the strongly interacting 4s4f, 4p4d and 4p5s configurations of Se V and Br VI. **Physica Scripta**, v. 51, p. 196-203. 1995.
- CHURILOV, S. S. Analysis of the Spectrum of the Zn-Like Kr VII Ion: Highly Excited 4p4d and 4p5s Configurations. **Optics and Spectroscopy**, v. 93, n. 6, p. 826-832. 2002.
- CHURILOV, S. S.; JOSHI, Y. N. Revised and extended analyses of doubly and trebly ionized arsenic: As III, As IV. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 13, n. 1, january. 1996.
- COWAN, R.D. **The Theory of Atomic Structure and Spectra**. Berkeley, C.A.: University of California Press, 1981.
- DRUETTA, M.; BUCHET, J. P. Beam-foil study of krypton between 400 and 800 Å. **J. Opt. Soc. Am.**, v. 66, n. 5, p.433-436, may. 1976.
- ERIKSSON, Karl B. S. Coupling of Electrons with High Orbital Angular Momentum, Illustrated by 2p nf and 2p ng in N II. **Physical Review**, v. 102, n. 1, april. 1956.
- FARIAS, Eliel Eleutério. **Sequência isoeletrônica do gálio e espectro do bromo abaixo de 500 Angströms**. 2011. 82p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2011.
- FAWCETT, B. C.; JONES, B. B.; WILSON, R. Vacuum Ultra-violet Spectra of Multiply Ionized Inert Gases. **Proc. Phys. Soc.**, p.1223-1226. 1961.
- FISCHER, C. Froese. "The Hartree-Fock Methods for Atoms". **John Wiley & Sons**. New York, 1977.
- GALLARDO, M.; BREDICE, F.; Raineri, M.; REYNA ALMANDOS, **J. Appl. Opt.**, v.28, n.21, p.4513-15. 1989.

- LITZÉN, Ulf; READER, Joseph. Spectra and energy levels of ions in the zinc isoelectronic sequence from Rb VIII to Mo XIII. **Physical Review A**, v. 36, n. 11, december. 1987.
- LITZÉN, Ulf; HANSSON, Anna. Additions to the Spectra and Energy Levels of the Zinc-like Ions Y X-Cd XIX. **Physica Scripta**, v. 40, p.468-471. 1989.
- MANIA, Antonio Jamil. **Espectroscopia Atômica de Emissão dos Gases Nobres Argônio e Criptônio**. 1989. 199p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física), Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1992.
- MARCONI, Jorge Diego. **Roteiro básico para uso do programa Origin**. Disponível em :<[http:// www.ifi.unicamp.br/leb/f22910s2/Origin.pdf](http://www.ifi.unicamp.br/leb/f22910s2/Origin.pdf)>. Acesso em: 20 mar. 2012.
- PAGAN, Cesar José Bonjuani. **Estudo espectroscópico de gases nobres medianamente ionizados**.1991. 125p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física), Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1991.
- PINNINGTON, E. H.; ANSBACHER, W.; KERNAHAN, J. A. Energy-level and lifetime measurements for Kr VII. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 1, n. 1, p.30-33, march. 1984.
- RAINERI, M.; TRIGUEIROS, A. G.; GALLARDO, M.; REYNA ALMANDOS, J. G. Spectroscopic Analysis of the 4p4d Configuration of the Kr VII. **Physica Scripta**, v. 62, p.474-478, 2000.
- RIYAZ, A.; TAUHEED, A.; RAHIMULLAH, K. Revised and extended analisys of Br VI. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, p.2072-2080. 2012.
- RYABTSEV, A. N., LITZKN, U.; ISBERG, B. Revised and Extended Analysis of Zinc-like Germanium, Ge III. **Physica Scripta**; v. 48, p.326-330. 1993.
- SALOMAN, E. B. Energy Levels and Observed Spectral Lines of Krypton, Kr I through Kr XXXVI. **J. Phys. Chem.**, v. 36, N<sup>o</sup>. 1, 2007.
- SANSONETTI, J. E. Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Strontium Ions (Sr II through Sr XXXVIII). **J. Phys. Chem.**, v. 41, n. 1, p.1-119. 2012.
- SATO, M. Nuovo Cimento, 23, 1, 1962.
- SCHÖNHEIT, E. Lichtquelle für das Vakuum-Ultraviolet. **Optik**, v. 23, p.409-435. 1966.
- SHIRAIA, T.; READER, Kramida J. A. E.; SUGAR, J. Spectral Data for Gallium: Ga I through Ga XXXI. **J. Phys. Chem.**, v. 36, n. 2, p.509-615. 2007.
- SLATER, J. C. **Quantum Theory of Atomic Structure**, v. I e II. New York, Estados Unidos: Mc Graw-Hill Book, 1960.
- SOBELMAN, Igor I. **Atomic Spectra and Radiative Transitions**. Berlin: Springer, 1979.

- SUBRAMANIAN, Natarajan e OLIVEIRA, Severino Francisco. **Algumas considerações sobre a Regra de Hund e a estrutura eletrônica de átomos no ensino de Química.** Química Nova, 20(3), 313-318, 1997.
- SUGAR, J. and MUSGROVE, A. Energy Levels of Germanium, Ge I through Ge XXXII. **J. Phys. Chem.**, v. 22, n.5, p. 1213-1278. 1993.
- SUGAR, Jack and MUSGROVE, Arlene. Energy Levels of Zinc, Zn I through Zn XXX. **J. Phys. Chem.**, v. 24, n. 6, p.1803-1872. 1995.
- THORNE, A. , LITZÉN, U.; JOHANSSON, S. **Spectrophysics: Principles and Applications.** Berlin: Springer, 1999.
- TRIGUEIROS, A. G.; PETTERSON, S. G.; REYNA ALMANDOS, J. G. **Phys. Scr.**, v. 34, p.164-166. 1986.
- TRIGUEIROS, A. G.; PETTERSSON, S. G.; REYNA ALMANDOS, J. G; GALLARDO, M. A study of the configurations 4s5s and 4s5p in six times ionized Krypton (Kr VII). **Physics Letters A**, v. 141, n. 3,4, p.135-137, october. 1989.
- WERNER, Klaus; RAUCH, Thomas; RINGAT, Ellen; KRUK, Jeffrey W. First Detection of Krypton and Xenon in a white Dwarf. **The Astrophysical Journal Letters**, 753:L7, p.1-5, july. 2012.