



UFRR

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

**EMERSON LOPES DE AMORIM**

**ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO Kr VII PARA AS  
CONFIGURAÇÕES 4p4f, 4s6s E 4s6f**

Boa Vista - RR

2013

EMERSON LOPES DE AMORIM

**ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO Kr VII PARA AS  
CONFIGURAÇÕES  $4p4f$ ,  $4s6s$  E  $4s6f$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física de Plasmas.

Orientador: Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias.

Co-orientador: Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Mônica Raineri.

Boa Vista - RR

2013

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

A524a Amorim, Emerson Lopes de  
Análise espectroscópica do DO Kr VII para as  
configurações 4p4f, 4s6s E 4s6f / Emerson Lopes de  
Amorim. -- Boa Vista, 2013.  
52 p. ; il.

Orientador: Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de  
Roraima, Programa de Pós-Graduação em Física.

1 – Energia. 2 – Plasma. 3 – Spectroscopia. I - Título. II  
– Farias, Eliel Eleutério (orientador).

CDU 53

EMERSON LOPES DE AMORIM

**ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO Kr VII PARA AS CONFIGURAÇÕES 4p4f, 4s6f  
e 4s6f**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física de Plasmas. Defendida em 25 de julho de 2013 e avaliada pela seguinte banca examinadora:

---

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

---

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

---

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

*Em memória do meu pai Henrique Lira de Amorim. A minha mãe Terezinha, pela força espiritual...; A minha filha Alice e minha esposa Rosilene pela longa espera e por acreditarem na realização do meu sonho...*

## AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus ”... por tudo que tem feito e tudo que vai fazer...”, a minha mãe, a minha filha, a minha esposa, irmãos, os meus amigos pela paciência e incentivo durante estes anos.

Ao meu orientador Dr. Eliel Eleutério Farias, pela paciência, atenção e orientação e por ter confiado e acreditado na minha pessoa para a realização desse trabalho.

A minha Co-orientadora *Dr<sup>a</sup>*. Mônica Raineri pela sua colaboração, dedicação durante a realização desse trabalho.

Aos nossos colaboradores do CIOp (Argentina), Dr. Jorge Reyna, *Dr<sup>a</sup>* Mônica Raineri, Dr. Mário Galhardo, Dr. Fausto Bredice, em especial, ao Dr. Jorge Reyna e *Dr<sup>a</sup>*. Mônica Raineri, por terem me recebido em suas instalações, pelo compartilhamento de suas experiências, de suas ideias e de seus ensinamentos.

pela bolsa de auxílio **que nunca** atrasou. Isso realmente é importante na vida dos alunos de Pós Graduação.

Agradeço também ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) que ao contemplar o projeto PROCAD, processo 552498/2011 – 4, possibilitou o contato com os doutores Gildo de Holanda Cavanti e Fábio de Oliveira Borges, ambos professores do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense. Sou grato a eles pelas críticas e sugestões neste trabalho.

A minha segunda mãe Maria da conceição. Aos meus amigos Huarley Matheus, Jaizinho, Célia, Wilson Amorim, Waldecyr, Elizente Ivo, Léo, Joelma, Antônio carlos. Aos meus professores de graduação Antônio Inácio e Oscar Titorer. Aos meus colegas de mestrado, em especial, Kaylens, Jucilene e Eronildo pela colaboração durante a realização desse trabalho. A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho conseguisse atingir os objetivos propostos.

## RESUMO

Neste trabalho, foi analisado o espectro do (Kr VII), onde foram estudadas as configurações 4p4f, 4s6s e 4s6f. Para a configuração 4p4f foi revisado seus níveis de energia (CAVALCANTI et al., 1980), e para as configurações 4s6s e 4s6f, foi realizado um estudo empregando o método gráfico usando dados de sequência isoeletrônica. O estudo dessas configurações poderá contribuir para a determinação do tempo de vida, como também, as forças de oscilador. Há uma demanda de uso destes resultados na fusão nuclear, astrofísica, física de colisão e física do laser. Nestes estudos foi utilizado o código computacional desenvolvido pelo professor Dr. Robert Cowan (COWAN, 1919) para determinar os níveis de energia das configurações. Este cálculo usa a aproximação Hartree-Fock (HFR) para o cálculo dos níveis de valores de energia. Foram utilizadas as tabelas com linhas de transição do criptônio. Essas tabelas foram obtidas por meio de experimentos realizados na Universidade de Lund, Suécia (TRIGUEIROS et al., 1986), Centro de Investigaciones Ópticas - CIOp / Argentina (RAINERI et al., 2000) e no Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica do Instituto de Física da UFF (FARIAS et al., 2011). Até o presente momento redefinimos 6 novos valores para os níveis  $^3F_3$ ,  $^3F_4$ ,  $^3G_3$ ,  $^1G_4$ ,  $^3D_2$  e o nível  $^3D_1$  da configuração 4p4f, por meio de 28 transições. Já na configuração 4s6s foi possível determinar um nível de energia  $^3S_1$  por meio de 3 transições e para a configuração 4s6f não foi possível determinar até o momento nenhuma transição para os níveis de energia.

Palavras-chave: Espectroscopia. Criptônio Kr VII. Theta-pinch. Descarga capilar. Plasma.

## ABSTRACT

In this work, we analyzed the spectral of the (Kr VII), we are interested in studying of the configurations 4p4f, 4s6s and 4s6f. For the 4p4f configuration we revised their energy levels (CAVALCANTI et al.,1980), and for the configurations 4s6s and 4s6f, we conducted a graphic study using isoelectronic sequence data. The study of these configurations will contribute to determination of life time, transition probabilities and the oscillator strengths. There are a demand of these results in astrophysical, nuclear fusion, collision physics and laser physics. We used the Hartree-Fock (HFR) relativistic approximation for the calculated of values energy levels. In this research was used the computer code developed by Professor Robert Cowan (COWAN,1919). To determine the energy levels of the configurations were used the tables with transition lines of the krypton. These tables were obtained from experiments conducted at the University of Lund, Sweden (TRIGUEIROS et al.,1986), Centro de Investigaciones Opticas - CIOp / Argentina (RAINERI et al.,2000) and Laboratory of Plasma Spectroscopy and Atomic Physics Institute of the UFF (ELEUTÉRIO et al.,2011).

Keywords: Spectroscopy. Krypton Kr VII. *Theta – pinch*. *Descargacapilar*. Plasma.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição dos níveis de energia para a configuração 4p4f . . . . .	21
Figura 2 – Regra de seleção entre as transições dos níveis das configurações 4s4p e 4s4d	23
Figura 3 – Regra de seleção entre as transições das configurações 4s4p e 4s4d . . . . .	24
Figura 4 – Representando a interação $G^k$ entre os termos . . . . .	26
Figura 5 – Representando a interação $F^k$ entre os termos . . . . .	26
Figura 6 – Desdobramento do termo ${}^2P$ , da configuração $np^1$ devido a interação spin-órbita . . . . .	27
Figura 7 – Fluxograma do programa Cowan . . . . .	30
Figura 8 – Arquivo in36 . . . . .	30
Figura 9 – Arquivo in2 . . . . .	31
Figura 10 – Diagrama do circuito de uma descarga capilar . . . . .	33
Figura 11 – Esquema de um theta-pinch . . . . .	34
Figura 12 – Efeito pinch . . . . .	34
Figura 13 – Efeito pinch . . . . .	34
Figura 14 – Efeito pinch . . . . .	35
Figura 15 – Espectrógrafo do CIOp . . . . .	35
Figura 16 – Esquema de um espectrógrafo . . . . .	36
Figura 17 – Comparação das energias teóricas e experimental para a configuração 4s4p .	39
Figura 18 – Arquivo in36, entrada do Rcn . . . . .	40
Figura 19 – Fluxograma das transições observadas entre as configurações . . . . .	41
Figura 20 – Fluxograma que indica os passos que foram seguidos na busca por valores para os níveis em estudo . . . . .	41
Figura 21 – Diagrama de Grotrian para o nível ${}^3G_3$ da configuração 4p4f . . . . .	43
Figura 22 – Diagrama dos níveis de energia da configuração 4p4f . . . . .	43
Figura 23 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível ${}^3S_1$ da configuração 4s6s . . . . .	47
Figura 24 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível ${}^3F_2$ da configuração 4s6f . . . . .	49
Figura 25 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível ${}^3F_3$ da configuração 4s6f . . . . .	49
Figura 26 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível ${}^3F_4$ da configuração 4s6f . . . . .	50

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> . . . . .	<b>9</b>
<b>SUMÁRIO</b> . . . . .	<b>10</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS</b> . . . . .	<b>14</b>
2.1 HAMILTONIANO . . . . .	14
2.2 APROXIMAÇÃO DE CAMPO CENTRAL . . . . .	15
2.3 APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK . . . . .	17
2.4 ACOPLAMENTOS ELETRÔNICOS . . . . .	18
2.4.1 <b>Acoplamento LS</b> . . . . .	18
2.4.2 <b>Números quânticos</b> . . . . .	18
2.4.3 <b>Acoplamento JJ</b> . . . . .	20
2.5 REGRA DE HUND . . . . .	21
2.6 REGRA DE SELEÇÃO . . . . .	22
2.7 PARÂMETROS ATÔMICOS . . . . .	24
2.7.1 <b>Previsões usando parâmetros experimentais</b> . . . . .	24
2.7.2 <b>Energia de centro de gravidade</b> . . . . .	25
2.7.3 <b>Integral <math>F^k</math> e <math>G^k</math></b> . . . . .	25
2.7.4 <b>Interação Spin-órbita</b> . . . . .	26
2.7.5 <b>Cálculo semi-empírico dos valores dos níveis de energia da configuração <math>4p^2</math></b> . . . . .	27
2.8 CÁLCULO COMPUTACIONAL EM ESTRUTURA ATÔMICA CÓDIGO COWAN . . . . .	29
2.9 SEQUÊNCIA ISOELETRÔNICA . . . . .	31
<b>3 FONTES ESPECTRAIS E ESPECTRÓGRAFO</b> . . . . .	<b>33</b>
3.1 DESCARGA CAPILAR . . . . .	33
3.2 THETA PINCH . . . . .	33
3.3 ESPECTRÓGRAFO . . . . .	35
<b>4 ANÁLISE DO Kr VII PARA AS CONFIGURAÇÕES 4p4f, 4s6s E 4s6f</b> . . . . .	<b>37</b>
4.1 SOBRE O ÍON DO Kr VII . . . . .	37
4.2 SOBRE A CONFIGURAÇÃO 4p4f . . . . .	38
4.2.1 <b>Análise gráfica das configurações conhecidas experimentalmente</b> . . . . .	39
4.2.2 <b>Procedimento de cálculos e busca de níveis para a configuração 4p4f</b> . . . . .	39
4.2.3 <b>Análise e resultado do estudo da configuração 4p4f</b> . . . . .	43

4.3	SOBRE AS CONFIGURAÇÕES $4s6s$ E $4s6f$ . . . . .	45
4.3.1	<b>Sequência isoeletrônica para a configuração <math>4s6s</math></b> . . . . .	46
4.3.2	<b>Sequência isoeletrônica para a configuração <math>4s6f</math></b> . . . . .	48
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS</b> . . . . .	<b>51</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>52</b>

# 1 INTRODUÇÃO

É bem verdade que o estudo de gases nobres, por meio da observação do espectro atômico é de extrema importância para a caracterização desses elementos.

Nessa perspectiva, as linhas encontradas por espectroscopistas de vários lugares do mundo são publicadas em artigos e enviados para o banco de dados do National Institute of Standards and Technology-NIST(NIST, 2012). Como exemplos da contribuição dessa linha de pesquisa para outras áreas, astrônomos da National Aeronautics and Space Administration-NASA e da Universidade de Tubingen 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 vestígio de hidrogênio (WERNER et al.,2011).

Nesta dissertação foram utilizados dados de duas fontes espectrais distintas,(um theta-pinch e um tubo capilar), fornecidos pelo laboratório de plasma do IF-UFF, situado em Niterói-RJ-Brasil, e pelo CIOp- situado em La Plata- Argentina, que nos possibilitaram realizar as análises espectrais do ( Kr VII), em particular das configurações  $4p4f$ ,  $4s6s$  e  $4s6f$ . Para isso, foi usado o método Hartree-Fock disponibilizado no pacote de software desenvolvido pelo prof. Dr. Robert Cowan.

Nessa perspectiva, estruturou-se a dissertação da seguinte maneira: no capítulo 2 será abordado as energias que compõe o hamiltoniano em um sistema de um átomo composto por um núcleo e os elétrons interagindo com esse núcleo e entre si. Neste capítulo contém ainda, uma breve explanação sobre como se pode obter uma solução para a equação de Schroedinger para N-elétrons em um modelo de aproximação de campo central obtendo como solução a função de onda. Para o entendimento de como acontece a composição dos termos e níveis de energia de uma configuração temos o acoplamento LS, números quânticos e acoplamento JJ.

A regra de Hund contribui neste capítulo explicando o comportamento dos níveis de energia quando ordenados em ordem crescente de energia para o acoplamento LS. Também apresentamos as possíveis transições entre níveis de energia por meio da regra de seleção, bem como as transições que apresentam maior intensidade.

Serão expostos ainda, os parâmetros atômicos que servem como previsões teóricas, e que nos ajudam a melhorar a aproximação com os valores experimentais. Propomos isto, com vista a explicarmos os cálculos realizados por meio do programa Cowan: RCN, RCN2, RCG e RCE e como se dá esse processo.

Finalizaremos este capítulo explicando a formação da sequência isoeletrônica do Zn I, sua importância no processo de previsão e confirmação de níveis encontrados experimentalmente.

No capítulo 3 será apresentada uma breve explicação sobre as fontes espectrais e o es-

pectrógrafo. Esses equipamentos foram usados na obtenção dos dados experimentais do Kr VII pelo grupo do CIOp e da UFF.

O capítulo 4 apresentará uma análise do Kr VII para as configurações 4p4f, 4s6s e 4s6f na qual relataremos a história da descoberta das transições para Kr VII, especificamente formulando uma revisão da configuração 4p4f, sendo que para 4s6s e 4s6f será apresentado um estudo das sequências isoetrônica do Zn I.

Ainda nesta perspectiva, apresentaremos a motivação ao estudo das configurações 4p4f, 4s6s e 4s6f, bem como do íon Kr VII. Também teremos uma análise gráfica das configurações conhecidas experimentalmente. Em sequência teremos o procedimento de cálculo e busca de níveis para a configuração 4p4f, onde serão explicados como os dados se organizam no arquivo de entrada in36 do programa RCN.

O capítulo apresentará também o processo de análise de interação entre as configurações em estudo e as configurações experimentais. Para melhor entendimento sobre o processo de busca nas tabelas apresentaremos um fluxograma sobre esse processo.

Finalizaremos com a análise da configuração 4p4f e o processo de montagem da sequência isoeletrônica para as configurações 4s6s e 4s6f, bem como análise dos resultados obtidos com a sequência isoeletrônica.

No capítulo 5, mais propriamente, nas considerações finais, apresentaremos uma discussão sobre a análise dos níveis das configurações conhecidas experimentalmente. Também teremos uma comparação entre os resultados encontrados para a configuração 4p4f e os publicados.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Neste capítulo será abordado de forma sucinta os temas: Hamiltoniano; aproximação de campo central; acoplamentos LS e JJ; regra de Hund; regra de seleção; parâmetros atômicos; cálculo computacional em estrutura atômica, código de Cowan e Sequência Isoeletrônica. Esses temas são importantes para o entendimento do cálculo computacional empregado na determinação da estrutura atômica para o Kr VII.

### 2.1 HAMILTONIANO

Vamos imaginar um sistema de um átomo composto por um núcleo e os elétrons interagindo com esse núcleo e entre si. Para representarmos a energia total desse sistema precisamos de um hamiltoniano adequado  $H$ . Esse hamiltoniano  $H$  é composto pela soma dos hamiltonianos: energia cinética  $H_k$ , interação elétron núcleo  $H_{e_n}$ , interação elétron-elétron  $H_{e_e}$ , interação spin-órbita  $H_{s_o}$ , termo massa-velocidade  $H_{m_v}$  e o termo de Darwin  $H_D$ .

$$H = H_k + H_{e_n} + H_{e_e} + H_{s_o} + H_{m_v} + H_D \quad (2.1)$$

O termo  $H_k$  representa a energia cinética dos elétrons devido ao seu movimento ao redor do núcleo.

$$H_k = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

O termo  $H_{e_n}$  na equação 2.3 representa a soma dos potenciais de todos os elétrons no campo eletrostático do núcleo. Onde o  $r_i$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o núcleo.

$$H_{e_n} = \sum_{i=1}^N -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (2.3)$$

A equação 2.4 descreve a energia de interação entre os elétrons, onde  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $j$ -ésimo elétron e o somatório deve ser realizado para todos os valores  $i > j$  sobre todos os pares de elétrons.

$$H_{e_e} = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.4)$$

O termo  $H_{s_o}$  na equação 2.5 representa a energia potencial da interação magnética entre o momento magnético associado com o spin do elétron e o campo magnético devido ao movimento orbital de cada elétron.

$$H_{s_o} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(l_i \cdot s_i) \quad (2.5)$$

O termo massa-velocidade na equação 2.6 surge devido à variação relativística da massa com a velocidade do elétron.

$$H_{m_v} = -\frac{1}{2mc^2}(E - V)^2 \quad (2.6)$$

Na equação 2.7 o termo de Darwin pode ser pensado como surgindo de um momento elétrico induzido relativisticamente. Esse termo faz a correção relativística para a energia potencial, e só é válido para  $l = 0$ .

$$H_D = -\left(\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\right) \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.7)$$

Os termos Spin-órbita, Massa-velocidade e Darwin surge após a resolução da equação de Dirac considerando somente as correções relativísticas até a primeira ordem em  $\frac{v}{c}$ . Esse procedimento reduz a equação de Dirac para um potencial central em uma equação de Schrödinger.

O hamiltoniano total é representado na equação 2.8

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(l_i \cdot s_i) \\ & + \left[ -\frac{1}{2mc^2}(E - V)^2 \right] + \left[ -\left(\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\right) \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

A partir da equação 2.8, pode-se analisar a aproximação para o campo central. Para tanto, é necessário omitir a interação spin-órbita, massa velocidade e termo de Darwin com o intuito de eliminar possíveis perturbações. Dessa forma, a equação 2.8 pode ser reescrita na forma da equação 2.9

## 2.2 APROXIMAÇÃO DE CAMPO CENTRAL

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

A equação de Schrodinger tem solução exata para átomos que possuem um elétron. No entanto, quando a equação de Schrodinger é aplicada para átomos com mais de um elétron, esta equação não apresenta solução exata. Isso acontece devido ao termo  $\frac{1}{r_{ij}}$ , que descreve como cada elétron afeta e é afetado por outros elétrons.

Podemos resolver esse problema para um átomo com dois elétrons se o termo  $\frac{1}{r_{ij}}$  for omitido e considerado como uma perturbação. Se esse procedimento fosse aplicado para átomos com mais de dois elétrons as perturbações seriam adicionadas tornando-se muito grande para um tratamento perturbativo. Vamos trabalhar com outra aproximação que possa ser estendida para N-elétrons. O vetor  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  pode a cada instante ser considerado como uma diferença de dois componentes, um radial e o outro tangencial. Podemos imaginar que para um par de elétrons, um elétron fica próximo ao núcleo e longe do outro elétron, e que o componente radial é dominante. Então, vamos considerar que grande parte da interação eletrostática (elétron-elétron) seja radial. Isso pode ser representado por um modelo de campo central, enquanto que a parte não central é pequena e pode ser tratada como uma perturbação (THORNE et al.,1999). Essa aproximação obedece as seguintes restrições:

1. Cada elétron move-se independente de todos os outros elétrons, no campo criado pelo núcleo e do efeito da repulsão de todos os outros elétrons;
2. O campo criado pelo núcleo e o efeito médio dos outros elétrons é esfericamente simétrico, ou seja, é um campo central;
3. A energia potencial  $V(r_i)$  do elétron é uma função da distância.

O hamiltoniano fica da seguinte forma:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \quad (2.10)$$

Aplicando esse hamiltoniano na equação de Schrodinger:

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \right\} \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = E \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (2.11)$$

Agora, como o termo que acopla os elétrons foi retirado, podemos separar essa equação para N equações de um elétron.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \Psi(r_i) = \varepsilon_i \Psi(r_i) \quad (2.12)$$

Como a solução da equação 2.15 a função de onda é um produto de funções de um único elétron.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N) \quad (2.13)$$

A energia total do sistema fica da seguinte forma:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.14)$$

### 2.3 APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

O método de Hartree-Fock utiliza a aproximação de campo central como descrita na seção 2.2, onde pode-se em resumo descrever da seguinte forma: cada elétron interage com o campo médio dos demais elétrons e do núcleo; a função de onda pode ser representada como um produto de N funções de onda para um elétron, que na literatura pode ser encontrada na forma da equação 2.15,

$$\Psi(r, \theta, \phi, m_s) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s}, \quad (2.15)$$

onde suas partes podem ser escritas da seguinte forma:  $P_{nl}(r)$  é a parte radial;  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$  a parte angular;  $\chi_{m_s}$  e um espinor de Pauli.

A função de onda  $\Psi(r, \theta, \phi, m_s)$  é escrita em termos de um determinante de Slater, que é usado para que as funções de onda sejam sempre antissimétricas mediante a troca de coordenadas dos spins dos elétrons, podendo ser escrita como,

$$\Psi = \frac{1}{N!^{1/2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \varphi_1(r_3) & \cdots \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \varphi_2(r_3) & \cdots \\ \varphi_3(r_1) & \varphi_3(r_2) & \varphi_3(r_3) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Esse determinante pode ser escrito de forma abreviada 2.17

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^p \varphi_1(r_{j_1}) \varphi_2(r_{j_2}) \varphi_3(r_{j_3}) \cdots \varphi_N(r_{j_N}) \quad (2.17)$$

É importante enfatizar que escrevendo a função em termos do determinante de Slater, satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, que diz, ao trocar as coordenadas de spin dos elétrons a função de onda é antissimétrica.

O método de Hartree-Fock também utiliza o princípio variacional. Esse princípio serve para minimizar a energia pelo o cálculo variacional, que pode ser representado pela equação 2.18

$$E_{exp} \leq \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.18)$$

A equação 2.18 nos diz que o valor esperado do operador H aplicado às funções de onda nos responde uma energia maior ou igual a energia experimental.

## 2.4 ACOPLAMENTOS ELETRÔNICOS

Nesta seção abordaremos sobre o acoplamento LS, Números quânticos e Acoplamento JJ. Estes são de extrema importância para o entendimento da composição dos níveis de energia.

### 2.4.1 Acoplamento LS

O momento angular orbital total é formado pelo somatório de todos os momentos orbitais de todos os elétrons  $L = \sum_{i=1} l_i$ . Com esse procedimento e mais o acoplamento com o momento de spin intrínseco  $S = \sum_{i=1} s_i$ , obtemos os termos que compõem uma configuração. Mais adiante neste capítulo será exemplificado os termos da configuração 4p4f, porém, antes de exemplificar a composição dos termos, vamos entender como os números quânticos influenciam na formação das configurações.

### 2.4.2 Números quânticos

Número quântico Principal  $n$

O número quântico  $n$  é denominado número quântico principal. Através deste número podemos determinar a camada em que o elétron se encontra.

Número quântico azimutal  $l$

O número quântico Azimutal é o segundo número quântico. Este número possibilita a determinação das subcamadas e, assim, a forma do orbital. O número quântico azimutal pode assumir valores inteiros de zero (0) até  $n-1$ .

Vamos verificar quais são esses valores e subcamadas

Quando  $l = 0$  designa uma subcamada  $s$ ;

Quando  $l = 1$  designa uma subcamada  $p$ ;

Quando  $l = 2$  designa uma subcamada  $d$ ;

Quando  $l = 3$  designa uma subcamada  $f$ .

Número quântico magnético  $m_l$

Cada subcamada apresenta um nível de energia quantizado e também tem um número magnético que fornece orientação sobre um orbital no espaço. Devido a esses níveis de energias serem diferentes que o termo  $m_l$  recebe o nome número quântico magnético.

Exemplo:  $l = 1$  temos a subcamada  $p$  e o número quântico magnético  $m_l$  igual  $-1, 0$  e  $+1$ ;  $l = 2$  temos a subcamada  $d$  e o número quântico magnético  $m_l$  igual  $-2, -1, 0, +1$  ou  $+2$ , cinco valores correspondentes aos cinco orbitais da subcamada  $d$ .

Número quântico de spin  $m_s$

O quarto número quântico é o número quântico spin,  $m_s$ . Ele especifica o spin do elétron e possui um valor de  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ . Após vermos como os números quânticos são aplicados, podemos construir os termos para a configuração  $4p4f$ .

O momento angular total ( $L$ ) é obtido pela soma até a diferença dos momentos angulares do sistema. Para  $l_1 = 1$  temos  $p$  e para  $l_2 = 3$  temos  $f$ , realizando a soma dos momentos angulares, temos o momento angular total  $L = 4$ , representado pela letra  $G$  e fazendo a diferença temos  $L = 2$  que representa a letra  $D$ . Então, como o momento angular total e dado da soma até a diferença temos que  $L = 4, 3, 2$ . Esse procedimento nos dá as letras  $G, F, D$  que mais a frente veremos que farão parte dos termos.

O  $S$  maiúsculo representa o momento angular de spin intrínsecos total que é composto pela soma de todos os momentos angulares intrínseco de spin. Para  $4p4f$  temos  $s_1 = \frac{1}{2}$  e  $s_2 = \frac{1}{2}$  fazendo a soma temos  $S = 1$  e fazendo a diferença temos  $S = 0$ . Desta forma, temos então:

$$L = l_1 + l_2 \dots \dots \dots |l_1 - l_2| = 4, 3, 2 \quad (2.19)$$

$$S = s_1 + s_2 \dots \dots \dots |s_1 - s_2| = 1, 0 \quad (2.20)$$

Quando o momento angular total for igual a 4 temos a letra  $G$  maiúscula, que difere da letra  $g$  minúscula, pois a maiúscula faz parte da composição dos termos e a minúscula representa as subcamadas eletrônicas da configuração. Aplicando a multiplicidade para esta letra temos  $2S + 1 = 3, 1$ . Então, para este caso fica da seguinte forma triplete  $^3G$  e singleto  $^1G$ , para os demais termos foi realizado o mesmo procedimento. Então, os termos para a configuração  $4p4f$  são:  $^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D$ .

Para representar o nível de energia utilizaremos a notação de Russel-Saunders que é da seguinte forma  $(2S+1)L$  onde o  $2S + 1$  representa a multiplicidade do termo. Na notação de Russel-Saunders temos na parte inferior da representação a letra  $J$  maiúscula, esta letra repre-

sentado o momento angular total. Este momento é a soma do momento angular orbital total  $L$  e o momento angular de spin intrínseco total  $S$ . Esta soma também é realizada desde a soma até a diferença, ou seja,  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$

### 2.4.3 Acoplamento JJ

No acoplamento JJ é somado o momento angular orbital  $l_i$  e de spin  $s_i$  de cada elétron, resultando em momentos angulares totais  $j_i$  para cada elétron.

$$l_1 + s_1 = j_1; \quad (2.21)$$

$$l_2 + s_2 = j_2; \quad (2.22)$$

$$l_3 + s_3 = j_3. \quad (2.23)$$

Os momentos angulares totais de cada elétron são somados resultando em um momento angular total.

$$j_1 + j_2 + j_3 = J \quad (2.24)$$

$$j_N + j_N = J. \quad (2.25)$$

Notação usual empregada:

$$(j_1, j_2)J \quad (2.26)$$

Fazendo uma aplicação para a configuração 4s5p do íon do Rb VIII (RYBTSEV et al., 1993) pode-se obter os níveis de energia dessa configuração. Realizando o caso da soma para o 4s o momento angular orbital  $l_1 = 0$  e de spin  $s_1 = 1/2$  e para 5p o momento angular orbital  $l_2 = 1$  e de spin  $s_2 = 1/2$ . Então pode-se obter  $j_1$  e  $j_2$ :

$$j_1 = l_1 + s_1 = 1/2 \quad (2.27)$$

$$j_2 = l_2 + s_2 = 3/2 \quad (2.28)$$

Com os valores de  $j_1$  e  $j_2$  pode-se obter os valores do momento angular total  $J$ .

$$J = j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2| = 2, 1 \quad (2.29)$$

Dessa forma empregando a notação usual temos os seguintes níveis para a configuração 4s5p:  $(1/2, 3/2)_2$  e  $(1/2, 3/2)_1$

Fazendo o caso da diferença:

$$j_1 = l_1 - s_1 = 1/2 \tag{2.30}$$

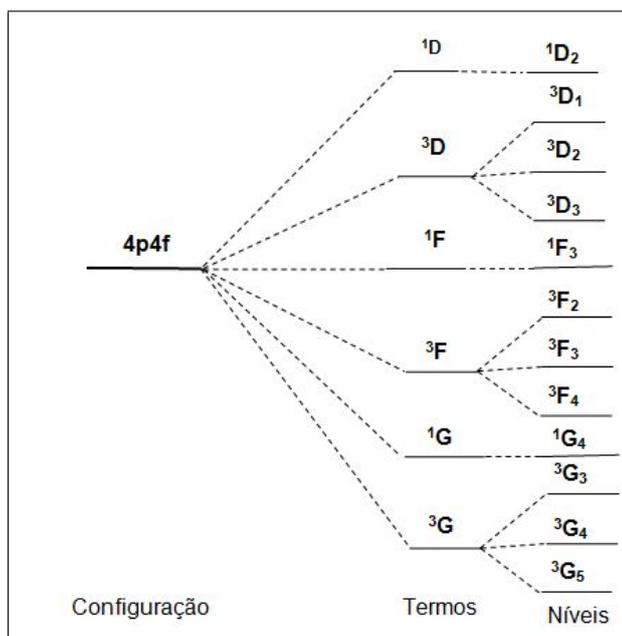
$$j_2 = l_2 - s_2 = 1/2 \tag{2.31}$$

Então, usando a equação 2.29 tem-se :  $J = 1, 0$

Os níveis para este caso usando a notação usual empregada ficam:  $(1/2, 1/2)_0$  e  $(1/2, 1/2)_1$

## 2.5 REGRA DE HUND

Figura 1 – Distribuição dos níveis de energia para a configuração 4p4f



A regra de Hund foi proposta com base em evidências empíricas para o acoplamento LS(COWAN et al.,1919). Essa regra pode ser observada quando os valores dos níveis de energia de uma configuração são colocados em ordem crescente de energia, os níveis tem um comportamento que podem ser explicados de forma lógica. Vamos fazer uma abordagem sobre essas regras usando a figura 1 que apresenta a distribuição dos níveis de energia para a configuração 4p4f do Kr VII. Embora essa configuração não seja LS puro (para um íon com Z alto), para alguns níveis ela apresenta um comportamento LS.

A primeira regra de Hund explica como classificar o termo de mais baixa energia de uma configuração quando o momento angular orbital total (L) e o momento de spin intrínseco total (S) forem diferentes para cada termo. Essa regra classifica o termo de menor energia como sendo aquele que apresenta o maior momento de spin intrínseco total (S). Essa regra pode ser notada na figura 1 para o termo singleto  $^1D$  que apresenta uma menor multiplicidade ( $2S + 1$ ) devido ao seu momento de spin intrínseco (S) apresentar um valor igual a zero ( $S = 0$ ), com isso ocupa uma posição de energia maior que o termo tripleto  $^3F$  que apresenta uma multiplicidade maior devido ao seu momento de spin intrínseco total (S) apresentar um valor igual a um ( $S = 1$ ).

A segunda regra de Hund classifica os termos de uma configuração pelo momento angular orbital total (L). Dentre os termos com momento angular orbital total diferente e com o mesmo momento de spin intrínseco total (S), ou seja, apresentam a mesma multiplicidade ( $2S + 1$ ), aquele com maior (L) terá menor energia. Novamente observando a figura 1 nota-se que os termos que apresentam a mesma multiplicidade  $^1D$ ,  $^1F$  e  $^1G$  são ordenados de acordo com o valor de seu momento angular orbital total e os termos  $^3D$ ,  $^3F$  e  $^3G$  também estão se comportando de acordo com o valor do L.

A terceira regra aplica-se para o caso quando temos o mesmo momento angular orbital total (L) e o mesmo momento de spin intrínseco total (S). Neste caso, trabalhamos agora com os níveis de energia onde temos acoplado na parte inferior dos termos o momento angular orbital total J. Essa terceira regra ordena os níveis de energia colocando como o de menor energia aquele que apresenta o menor valor para o momento angular total J.

## 2.6 REGRA DE SELEÇÃO

No estudo da espectroscopia atômica, um dos principais objetivos é encontrar os níveis de energia e classificá-los de acordo com suas transições radiativas. Nesse processo de classificação, deve-se identificar junto aos dados experimentais da literatura, o comprimento de onda, número de onda, intensidade e classificação iônica. Após estas identifica, precisamos classificar os valores dos níveis com um nome, por exemplo, nível  $^3D_2$ . Para que esse valor seja confirmado como sendo desse nível, a regra de seleção nos auxilia nesse problema quando temos um acoplamento do tipo LS. Dos esquemas de acoplamentos citados nessa dissertação em partes foi utilizado o acoplamento LS e as transições procuradas na análise espectral foram do tipo transições de dipolo elétrico. “Para identificar se existe a possibilidade ou não de acontecer uma transição radiativa de dipolo elétrico por emissão ou por absorção entre estados, pode-se usar a regra de seleção quando o acoplamento utilizado for do tipo LS” (THORNE et al.,1999).

Devido às propriedades de ortogonalidade na integração com respeito às coordenadas L, S, J das autofunções que descrevem os estados, obtém-se que só é possível haver transições de

dipolo elétrico, em estados descritos pelo acoplamento LS (COWAN,1919), quando:

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

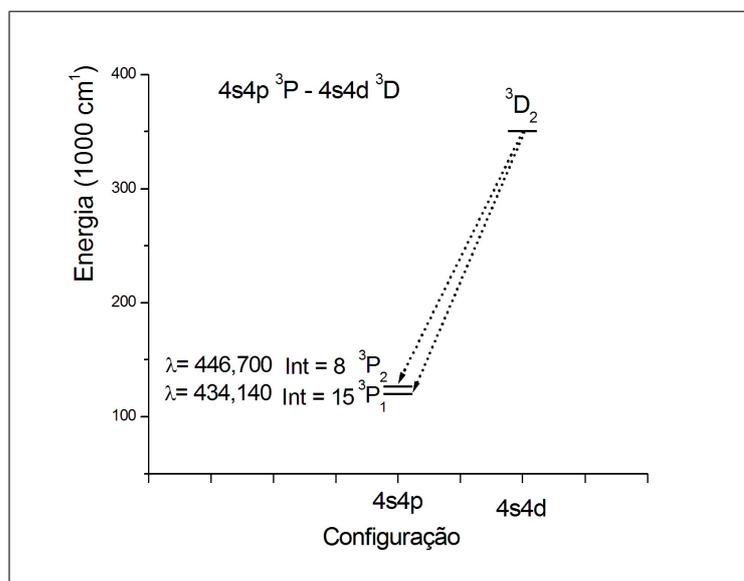
$$\Delta L = L - L' = 0, +1, -1$$

$$\Delta L = L' = 0$$

Dentre as várias linhas de um multipletto, aquela que apresenta característica mais forte com relação à intensidade acontece entre as transições dos níveis que quando fazemos o cálculo da diferença apresentam  $\Delta J = \Delta L$ . As linhas que  $\Delta J \neq \Delta L$  são classificadas como sendo linhas satélites, e são fortes para valores intermediários de J. Quando  $\Delta L \neq 0$ ; as linhas-satélites de primeira ordem  $\Delta J = 0$  são mais fortes do que as linhas-satélites de segunda ordem  $\Delta J = -\Delta L$  (COWAN,1919).

Analisemos as transições entre os níveis de energia  ${}^3P_2, {}^3P_1$  da configuração 4s4p e os níveis  ${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$  e da configuração 4s4d, onde os dados foram retirados da referência (TRIGUEIROS et al,1986).

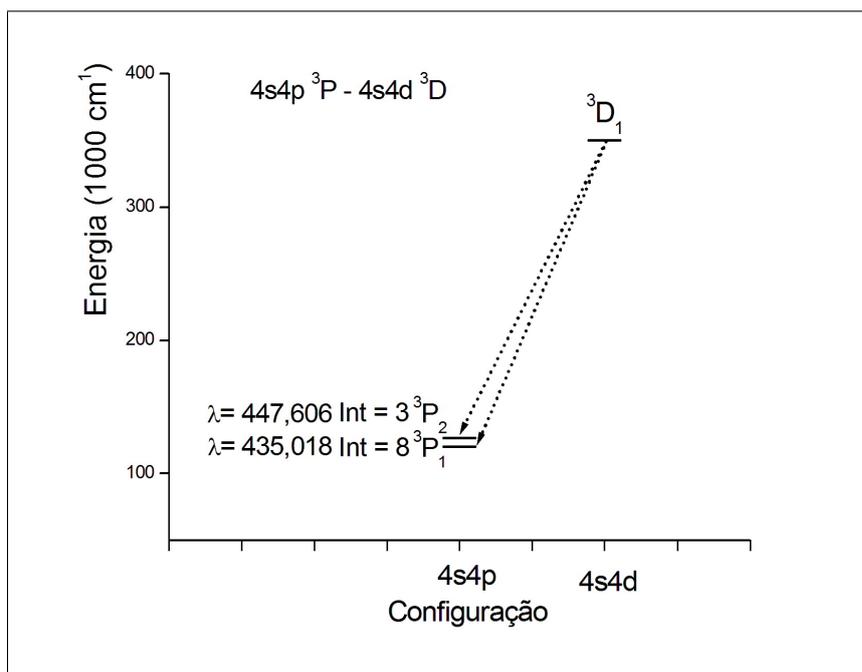
Figura 2 – Regra de seleção entre as transições dos níveis das configurações 4s4p e 4s4d



Na figura 2 podemos observar exemplos de intensidade das linhas entre os níveis  ${}^3P_2 - {}^3D_2$ , onde temos,  $\Delta J = 0$  e  $\Delta L = 1$  com intensidade 8; entre  ${}^3P_1 - {}^3D_2$  temos  $\Delta J = 1$  e  $\Delta L = 1$  com intensidade 15. Comparando este exemplo, temos que  $\Delta J = \Delta L$  apresenta maior intensidade.

Na figura 3 podemos observar exemplos de intensidade das linhas entre os níveis  ${}^3P_2 - {}^3D_1$ , onde temos,  $\Delta J = -1$  e  $\Delta L = 1$  com intensidade 3; entre  ${}^3P_1 - {}^3D_1$  temos  $\Delta J = 0$  e  $\Delta L = 1$  com intensidade 8, e apresenta uma linha satélite de primeira ordem conforme explicado anteriormente, essa linha tem maior intensidade que as linhas de segunda ordem comparando este exemplo.

Figura 3 – Regra de seleção entre as transições das configurações 4s4p e 4s4d



A tabela 1, apresenta em termos de porcentagem quais as transições com intensidade mais forte entre os níveis de energia de multipletos. Esta tabela apresenta para as transições entre  ${}^3P_2$  -  ${}^3D_2$  o percentual de 17,86% menor que entre os níveis  ${}^3P_1$  -  ${}^3D_2$  com o percentual de 53,57%. Também é possível observar nesta tabela o percentual das transições entre  ${}^3P_2$  -  ${}^3D_1$  temos um percentual de 1,19% e para a transição entre temos uma linha  ${}^3P_1$  -  ${}^3D_1$  com percentual de 17,86%.

Tabela 1 – Percentual de intensidades de transições

Níveis	${}^3D_1$	${}^3D_2$
${}^3P_1$	17,86	53,57%
${}^3P_2$	1,19%	17,86%

## 2.7 PARÂMETROS ATÔMICOS

Nesta seção serão abordadas as previsões usando os parâmetros energia de centro de gravidade, integrais  $F^k$  e  $G^k$  e Interação spin-orbita.

### 2.7.1 Previsões usando parâmetros experimentais

A previsão teórica que pode ser feita usando parâmetros atômicos experimentais nos ajuda a melhorar as aproximações, dando uma melhor concordância entre os valores calculados e os valores experimentais dos níveis de energia para a configuração estudada. Esse ajuste será realizado neste trabalho usando o programa RCE, explicaremos sobre este programa na seção 2.7. Os parâmetros ajustados nos auxilia a buscar um melhor entendimento da estrutura atômica do íon, são os seguintes: a energia de centro de gravidade, as integrais eletrostática Slater (incluindo a interação entre as configurações) e as integrais de spin-órbita.

O procedimento de ajuste exige muito cuidado e experiência da pessoa que está realizando o ajuste para um resultado bem sucedido. O número de parâmetros livres deve ser limitado a um valor bastante inferior ao número de níveis observados. Os parâmetros devem estar em razoável concordância com os valores ab-initio, e também com os desvios dentro dos limites dados por fatores de escala. Os parâmetros de spin-órbita devem mostrar desvios muito pequenos em relação aos valores ab-initio. Esse ajuste usando parâmetros, é um processo iterativo que nos leva a novas identificações de níveis de energia. Em casos moderadamente complexo com átomos neutros ou isoladamente ionizados a montagem produz um desvio entre os níveis de energia observados e calculados de cerca de 5 a  $50\text{cm}^{-1}$  (THORNE et al.,1999).

### 2.7.2 Energia de centro de gravidade

$$E_{av} = \frac{\sum(2J + 1)E^J}{\sum(2J + 1)} \quad (2.32)$$

Usando a equação 2.32 pode-se calcular o valor da energia de centro de gravidade ou energia média para uma determinada configuração em estudo. Onde o J é o momento angular orbital total para cada nível e o  $E^j$  é o valor de energia para cada nível (COWAN, 1919). Podemos exemplificar usando os níveis da configuração  $4p^2$  que são compostos pelos seguintes níveis de energia  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^1D_2$ ,  $^1S_0$  (THORNE et al.,1999).

$$E_{av} = \frac{1}{15} [E(^3P_0) + 3E(^3P_1) + 5E(^3P_2) + 5E(^1D_2) + E(^1S_0)] \quad (2.33)$$

### 2.7.3 Integral $F^k$ e $G^k$

O parâmetro  $G^k$  estabelece a interação entre os termos que têm o mesmo momento angular orbital total (L), mas a multiplicidade é diferente, exemplo:

O parâmetro  $F^k$  estabelece a interação entre os termos com momento angular de orbital total diferente exemplo:

Figura 4 – Representando a interação  $G^k$  entre os termos

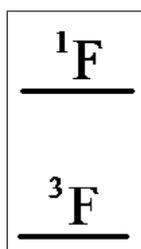
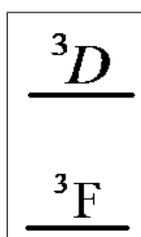


Figura 5 – Representando a interação  $F^k$  entre os termos



### 2.7.4 Interação Spin-órbita

Quando se considera o acoplamento spin-órbita a degenerescência dos termos energéticos é quebrada e os estados energéticos se desdobram em dois ou mais níveis. Pode-se observar melhor esse conceito do parâmetro spin-órbita fazendo uma aplicação para a configuração  $np^1$ , que da origem ao termo  $^2P$ , por meio do acoplamento spin-órbita se origina  $J = 3/2$  e  $J = 1/2$ . A separação de energia entre eles pode ser expressada por meio do parâmetro de acoplamento spin-órbita.

A equação 2.5 do termo spin-órbita pode ser rescrita da seguinte forma:

$$H_{so} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV}{dr} \cdot L \cdot S, \quad (2.34)$$

onde a equação 2.35 representa a parte radial do potencial spin-órbita, nesta equação  $\frac{dV}{dr}$  é o potencial eletrostático para o  $i$ -ésimo elétron.

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV}{dr} \quad (2.35)$$

$$\Delta E_2 = \langle n l j m_j \left| \frac{1}{2} \xi(r) (J^2 - L^2 - S^2) \right| n l j m_j \rangle \quad (2.36)$$

ção

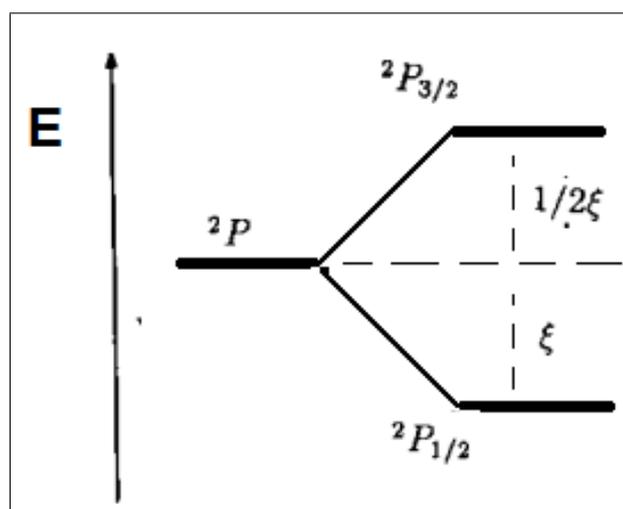
$$\Delta E_2 = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (2.37)$$

Logo para a configuração  $np^1$  temos,

$$\Delta E_2(^2P_{3/2}) = 1/2\xi(r) \quad (2.38)$$

$$\Delta E_2(^2P_{1/2}) = -\xi(r) \quad (2.39)$$

Figura 6 – Desdobramento do termo  $^2P$ , da configuração  $np^1$  de vido a interação spin-órbita



### 2.7.5 Cálculo semi-empírico dos valores dos níveis de energia da configuração $4p^2$

Os termos da configuração  $4p^2$  são  $^1S$ ,  $^1D$  e  $^3P$ . Esses termos foram obtidos usando as equações 2.19 e 2.20. Os níveis de energia apresentam as seguintes equações (SOBELMAN,1979).

$$^1S_0 = F_0 + 10F_2, \quad (2.40)$$

$$^1D_2 = F_0 + F_2 \quad (2.41)$$

$$^3P_0 = F_0 - 5F_2 - \xi_{np} \quad (2.42)$$

$$^3P_1 = F_0 - 5F_2 - \frac{1}{2}\xi_{np} \quad (2.43)$$

$$^3P_2 = F_0 - 5F_2 + \frac{1}{2}\xi_{np} \quad (2.44)$$

O termo  $F_2$  pode ser substituído pela razão  $\frac{F^2}{25}$ .

A matriz de interação Spin-órbita tem a seguinte forma:

$$\begin{array}{ccccc}
 & {}^1S_0 & {}^3P_0 & {}^3P_1 & {}^3P_2 & {}^1D_2 \\
 \hline
 {}^1S_0 & & & & & \\
 \hline
 {}^3P_0 & & & & & \\
 \hline
 {}^3P_1 & & & & & \\
 \hline
 {}^3P_2 & & & & & \\
 \hline
 {}^1D_2 & & & & & \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \\
 -\sqrt{2}\xi_{np} \\
 -\sqrt{2}\xi_{np} \quad -\xi_{np} \\
 \\
 -\frac{1}{2}\xi_{np} \\
 \frac{1}{2}\xi_{np} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_{np} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_{np}
 \end{array}$$

A resolução da equação secular fornece os seguintes resultados:

$$J = 0 \left| \begin{array}{cc} F_0 + 10F_2 - \varepsilon & -\sqrt{2}\xi_{np} \\ -\sqrt{2}\xi_{np} & F_0 + 5F_2 - \xi_{np} - \varepsilon \end{array} \right| = 0 \quad (2.45)$$

$$J = 1F_0 - 5F_2 - \frac{1}{2}\xi_{np} = 0 \quad (2.46)$$

$$J = 2 \left| \begin{array}{cc} F_0 - 5F_2 + \frac{1}{2}\xi_{np} - \varepsilon & \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_{np} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\xi_{np} & F_0 + F_2 - \varepsilon \end{array} \right| = 0 \quad (2.47)$$

Resolvendo essas matrizes por meio de determinantes obtém-se uma equação de segundo grau, as soluções dessas equações fornecem equações para os níveis de energia da configuração  $4p^2$ .

$${}^1S_0, {}^3P_0 = \left( F_0 + \frac{5}{2}F_2 - \frac{1}{2}\xi_{np} \right) \pm \sqrt{\frac{225}{4}F_2^2 + \frac{15}{2}F_2\xi_{np} + \frac{9}{4}\xi_{np}^2} \quad (2.48)$$

$${}^3P_1 = F_0 - 5F_2 - \frac{1}{2}\xi_{np} \quad (2.49)$$

$${}^3P_2, {}^1D_2 = \left( F_0 - 2F_2 + \frac{1}{2}\xi_{np} \right) \pm \sqrt{9F_2^2 - \frac{3}{2}F_2\xi_{np} + \frac{9}{16}\xi_{np}^2} \quad (2.50)$$

A resolução equação 2.19 da energia de centro de gravidade fornece como resultado:

$$E_{av} = F_0 - 2F_2 \quad (2.51)$$

Após abtenção dessas formulas podemos calcular os valores dos níveis de energia para a configuração  $4p^2$ . Usando os valores dos parâmetros de energia de centro de gravidade  $E_{av}$ , Integrais de Coulomb  $F^2$  e interação spin-órbita  $\xi$ , que foram retirados da referência publicada por (TRIGUEIROS et al.,1986). Os valores dos parâmetros são divididos entre HF e Fitted conforme a tabela 2 .

Tabela 2 – Valores dos Parâmetros espectroscopicos

Parâmetros	Valor HF	Valor Fitted
$E_{av}$	$260760cm^{-1}$	$292271cm^{-1}$
$F^2$	$70181cm^{-1}$	$68682cm^{-1}$
$\xi$	$5241cm^{-1}$	$6138cm^{-1}$

Substituindo os valores desses parâmetros nas equações 2.48, 2.49 e 2.50, é possível obter aproximações dos valores experimentais dos níveis de energia para a configuração  $4p^2$ .

Tabela 3 – Valores dos níveis de energia para a configuração

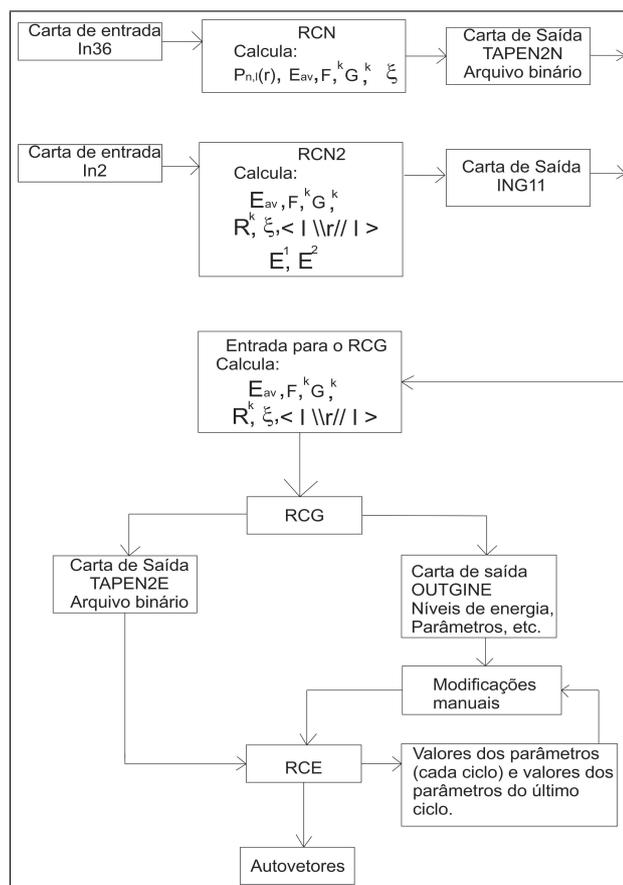
Nível	Valor HF	Valor Fitted	Valor Exp	HF/Fitted	HF/Exp
$^1S_0$	$295580cm^{-1}$	$332148cm^{-1}$		0,9	
$^3P_0$	$245964cm^{-1}$	$280985cm^{-1}$	$274931,7cm^{-1}$	0,9	0,9
$^3P_1$	$249718cm^{-1}$	$280959cm^{-1}$	$279414,5cm^{-1}$	0,9	0,9
$^3P_2$	$253605cm^{-1}$	$285816cm^{-1}$	$288192,2cm^{-1}$	0,9	0,9
$^1D_2$	$270536cm^{-1}$	$301796cm^{-1}$	$279715cm^{-1}$	0,9	0,9

## 2.8 CÁLCULO COMPUTACIONAL EM ESTRUTURA ATÔMICA CÓDIGO COWAN

Nesta seção será feita uma apresentação por meio de um fluxograma dos procedimentos de funcionamento e interação entre os programas RCN, RCN2, RCG e RCE, que foram desenvolvidos pelo Professor Dr. Robert Duane Cowan do Los Alamos Scientific Laboratory, em Los Alamos, New México (COWAN,1919). Esses programas são relevantes no cálculo da estrutura atômica. Também explicaremos como os dados são ordenados no programa RCN no seu arquivo de entrada IN36, e no arquivo de entrada IN2 do programa RCN2. Explicaremos como os dados são modificados no programa RCG e por fim como o programa RCE realiza o ajuste dos níveis de energia.

Na figura 7 temos o programa RCN, que tem como arquivo de entrada o IN36 e como arquivo de saída o TAPEN2N, esse programa calcula as funções de onda radial correspondente a energia de centro de gravidade  $E_{av}$ , calcula as integrais de Coulomb  $F^k$  e  $G^k$  e as integrais spin-órbita  $\xi$ , usando as fórmulas do potencial central (COWAN,1919). Esse programa fornece os seus resultados para o programa RCN2, que tem como arquivos de entrada o IN2, TAPEN2N e como arquivo de saída o ING11, esse programa calcula as integrais de interação de Coulomb

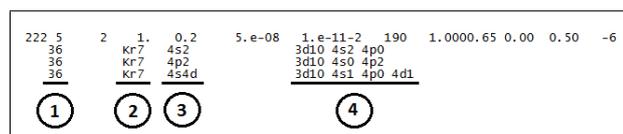
Figura 7 – Fluxograma do programa Cowan



$R^k$  entre cada par de configurações que interagem, calcula também as integrais radiais de dipolo e quadrupolo elétrico ( $E1$  e  $E2$ ) para cada par de configurações. O programa RCG que usa os arquivos de saída ing11 do RCN2 e TAPEN2N do programa RCN para formar o seu arquivo de entrada. Esse programa resolve a matriz de energia e obtém como resultados os autovalores (níveis de energia) e os autovetores (funções de onda multiconfiguracionais). Também é possível calcular a força do oscilador para as transições de dipolo elétrico e o tempo de vida. E finalizaremos essa abordagem sobre os RCE que faz os ajustes dos níveis de energia.

### Arquivo in36, entrada de dados do programa Rcn

Figura 8 – Arquivo in36



1. Número atômico  $Z$  do elemento químico em estudo;
2. Íon do átomo em estudo;

3. Configurações;
4. Distribuições eletrônica.

A figura 8 ilustra o arquivo de entrada do programa RCN

### Arquivo in2, entrada de dados do programa Rcn2

Figura 9 – Arquivo in2

g5inp	0	1000	0.0002	111	0101111	7	8595858585	0.003	172290
		-1					1 2 3 4 5		

Sabe-se empiricamente que o nível de energia teórico, concordarão melhor com o experimento se os parâmetros de Coulomb  $F^k(l_i, l_i)$  que ficam na posição 1,  $\xi_i$  posição 2,  $F^k(l_i, l_j)$  posição 3,  $G^k(l_i, l_j)$  posição 4 e  $R^k(l_i l_j, l_i l_j)$  posição 5 do arquivo in2 da figura 9 utilizados, forem de 5 a 30% menores que o previsto no cálculo teórico. As modificações adequadas podem ser introduzida pelo usuário no arquivo da figura 9. Os primeiros e os três últimos parâmetros devem ser de cerca de 80% para a maioria dos átomos neutro ( exceto para os lantanídeos e os actinídios 70%) e devem ser de 92% a 95% para átomos altamente ionizados (COWAN,1919).

## 2.9 SEQUÊNCIA ISOELETRÔNICA

Os átomos e íons que apresentam o mesmo número de elétrons tendem a serem semelhantes na sua estrutura geral, principalmente para átomos e íons que apresentam  $Z$  alto. Esse aspecto é um forte aliado no estudo do comportamento de parâmetros atômico ou característica espectral (nível de energia, comprimento de onda e intensidade etc.) A regularidade e linearidade dessas estruturas podem ser estudada ao longo de uma sequência isonuclear, isoeletrônica, homóloga ou em uma série de Rydberg. Elas são um método semi-empírico, onde os valores teóricos são confrontados com os valores experimentais, se houver um desvio em um dos componentes dessa sequência pode ser um forte indicador que esse componente seja um agente perturbador do sistema. Neste trabalho abordaremos apenas sobre sequência isoeletrônica.

A sequência isoeletrônica é designada pelo elemento neutro e se inicia a sequência com Ga II uma vez ionizado. Por exemplo, a sequência isoeletrônica do Zinco neutro é composta dos seguintes átomos e íons: Zn I, Ga II, Ge III, As IV, Se V, Br VI, Kr VII, Rb VIII, Sr IX, Y X, Zr XI, Nb XII, Mo XIII, Tc XIV, Ru XV, Rh XVI, Pd XVII, Ag XVIII, Cd XIX etc.

A sequência isoeletrônica nos fornece uma previsão de onde o valor do nível de energia poderá ser encontrado. Sendo assim, temos um ponto de partida para iniciar as buscas nas tabe-

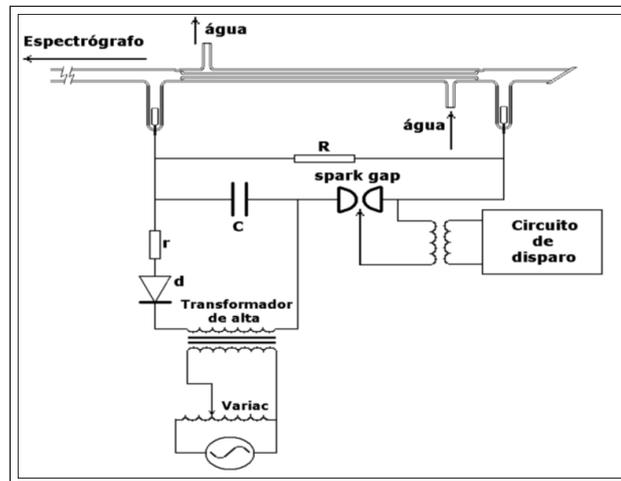
las de dados experimentais. Após encontrarmos os valores para os níveis de energia, podemos realizar a diferença entre este valor e o valor calculado pelo programa Cowan e usar o resultado dessa diferença na sequência e observar se este resultado se ajusta aos valores conhecidos para outros íons da sequência do Zn I.

### 3 FONTES ESPECTRAIS E ESPECTRÓGRAFO

Neste capítulo abordaremos as fontes espectrais Descarga Capilar e Theta Pinch, também apresentaremos o espectrógrafo. Esses equipamentos espectrais foram de suma importância para a realização deste trabalho, pois, os dados do Kr VII utilizados neste trabalho foram obtidos a partir dessas fontes espectrais pelo grupo de colaboradores do CIOp e UFF.

#### 3.1 DESCARGA CAPILAR

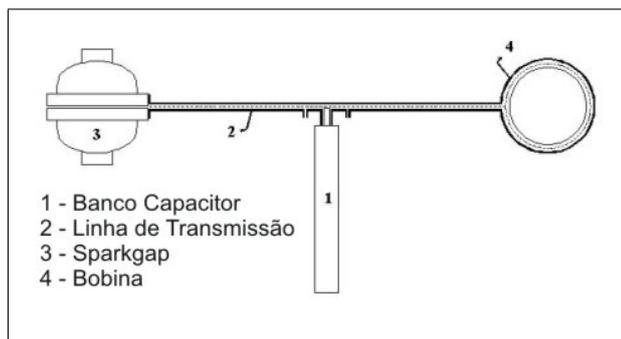
Figura 10 – Diagrama do circuito de uma descarga capilar



A descarga capilar da figura 10 é composta por: um banco de capacitor, um spark gap, uma fonte de alta tensão, um tubo de pirex com 3mm de diâmetro e dois eletrodos composto por tungstênio recoberto com índio. A dinâmica de funcionamento é da seguinte maneira: a fonte de alta tensão carrega o banco de capacitor através do resistor  $r$ , quando o banco de capacitores está carregado, o circuito de disparo spark gap faz com que haja uma descarga elétrica entre os eletrodos no seu interior, fechando o circuito e transferindo a energia armazenada no banco de capacitor para os eletrodos do tubo de pirex, uma corrente elétrica passe pelo o tubo ionizando o gás, o qual passa a emitir radiação. Durante a descarga o plasma é comprimido em direção ao centro do tubo devido ao efeito pinch. No tubo capilar o efeito pinch é produzido da seguinte forma, uma coluna cilíndrica de um fluido condutor com uma densidade de corrente  $J$  na direção axial faz surgir um campo magnético azimutal  $B$ , simétrico em rotação em torno do eixo de simetria. A força  $J \times B$  atuante no plasma faz com que a coluna se comprima em direção ao eixo de simetria.

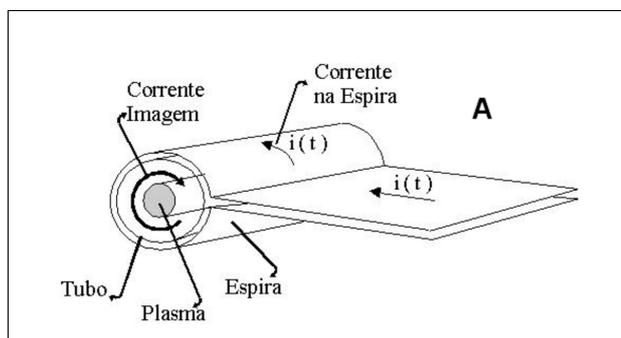
#### 3.2 THETA PINCH

Figura 11 – Esquema de um theta-pinch



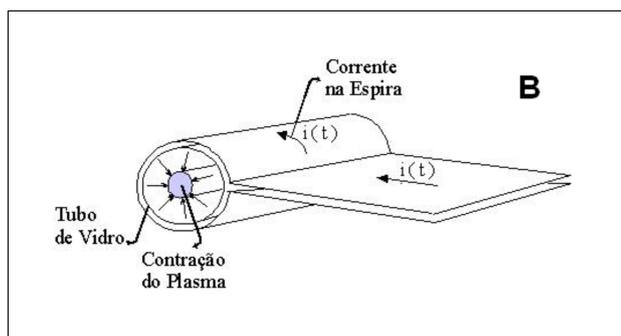
A figura 11 apresenta o esquema da fonte espectral theta pinch, onde consiste de um banco de capacitores, uma linha de transmissão, um sistema de chaveamento spark gap e uma bobina. A montagem é realizada da seguinte forma, o banco de capacitor é conectado a linha de transmissão, na extremidade a direita da linha temos a bobina que envolve o tubo de vidro e na outra extremidade da linha está o spark gap que fecha o circuito.

Figura 12 – Efeito pinch



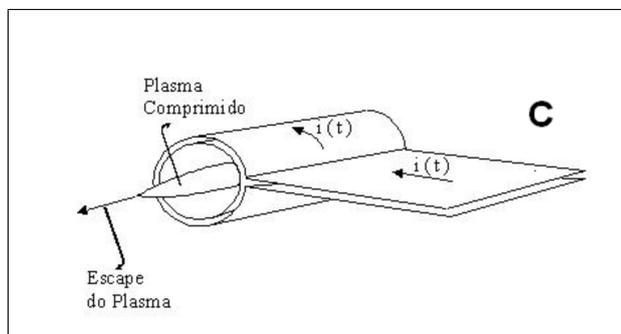
Na figura 12A temos a corrente elétrica  $i(t)$  fluindo através da linha de transmissão e passando pela espira. Esta corrente elétrica gera um campo magnético oscilante no tempo dentro da espira, sendo assim, o fluxo magnético dentro da espira varia no tempo e como consequência um campo elétrico é induzido gerando uma corrente imagem no sentido oposto a corrente  $i(t)$ .

Figura 13 – Efeito pinch



Na figura 13B temos a força magnética produzida pela velocidade de deriva dos portadores de carga pertencentes à corrente imagem e o campo produzido por  $i(t)$  comprimindo o plasma.

Figura 14 – Efeito pinch

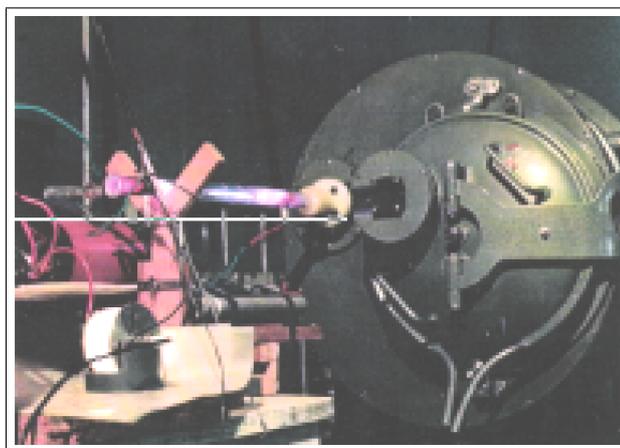


Na figura 14C temos o plasma comprimido expandindo axialmente. Esta compressão sofrida pelo plasma é conhecida como efeito pinch(FARIAS,2011).

### 3.3 ESPECTRÓGRAFO

Um espectrógrafo é um instrumento que serve para medir as propriedades da luz em uma determinada porção do espectro eletromagnético. Ele mede a variável intensidade, a variável independente costuma ser o comprimento de onda da luz, geralmente expressa em um submúltiplo do metro, algumas vezes ela é expressa em uma unidade diretamente proporcional a energia do fóton, como a frequência ou energia, que mantêm relação inversa com o comprimento de onda (BORGES,2007).

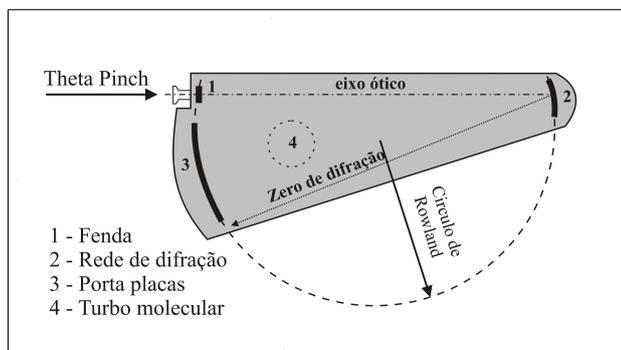
Figura 15 – Espectrógrafo do CIOp



A figura 15 apresenta um espectrógrafo para a região do UVV de incidência normal, rede côncava com distância focal de 3m, 1200linhas/mm e blazed a 1200Å. A dispersão recíproca

em primeira ordem de difração é de  $2,77\text{\AA}/\text{mm}$ . Este espectrógrafo foi fabricado por Hilger e Watts. Este aparelho encontra-se no Centro de Investigaciones Opticas (CIOP), Argentina.

Figura 16 – Esquema de um espectrógrafo



A figura 16 apresenta o espectrógrafo do Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica da Universidade Federal Fluminense. Esse espectrógrafo de incidência normal de 3m, equipado com uma rede de difração com um revestimento de ouro de 1200linhas/mm e com um blazed em  $1380\text{\AA}$ . A sua dispersão recíproca em primeira ordem de difração é  $2,62\text{\AA}/\text{mm}$  (FARIAS et al.,2011).

## 4 ANÁLISE DO Kr VII PARA AS CONFIGURAÇÕES 4p4f, 4s6s E 4s6f

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do estudo sobre o íon do Kr VII para as configurações 4p4f, 4s6s e 4s6f, realizado na UFRR e durante minha estadia de 30 dias no Centro de Investigações ópticas-CIOp situado na cidade de La Plata- Argentina. Durante este período fui recepcionado pelos pesquisadores: Dr. Jorge Almandos Reyna, Dr. Mário Galhardo, *Dr.<sup>a</sup>* Mônica Ranieri e Dr. Fausto Bredice. Todos, de muito bom grado, me receberam e compartilharam suas experiências acerca da análise do íon Kr VII. As subseções estão divididas da seguinte forma: apresentação do íon Kr VII, sobre a configuração 4p4f, procedimento de cálculos e busca de níveis para a configuração 4p4f, análises e resultados do estudo da configuração 4p4f e uma análise das configurações 4s6s e 4s6f na sequência isoeletrônica do ZnI.

### 4.1 SOBRE O ÍON DO Kr VII

Os primeiros estudos relacionados do criptônio seis vezes ionizado (Kr VII) foram realizados por Fawcett, Jones e Wilson (1961) que classificaram as transições ressonante entre o nível de energia  $^1P_1$  da configuração 4s4p para  $^1S_0$  da configuração 4s<sup>2</sup>, as linhas foram observadas na faixa espectral abaixo de 600Å. Fawcett também determinou transições entre o nível de energia  $^3P_2$  da configuração 4s4p e  $^3P_2$  da configuração 4p<sup>2</sup>. Os dados utilizados por Fawcett foram obtidos utilizando um espectrógrafo de incidência normal e uma descarga elétrica capilar como fonte espectral, as placas de emulsão obtidas neste experimento tinham dispersão recíproca linear de 2,78Å/mm. Depois Druetta e Buchet (1976), classificaram nove linhas adicionais pertencentes as transições das configurações: 4s4p - 4p<sup>2</sup> e 4s4p - 4s4d para o íon do Kr VII. Neste experimento foi utilizado a fonte espectral beam-foil com um feixe de energias de 1,4 a 2 Mev com correntes 0,1  $\mu A$  em folha de carbono de 15  $\frac{\mu g}{cm^2}$  de espessura e 6 mm de diâmetro. O espectro foi medido com uma incerteza de  $\pm 0,4 \text{ \AA}$ . Posteriormente Pinnigton (1984) realizou uma análise estendida do trabalho de Druetta e Buchet (TRIGUEIROS et al., 1989), neste trabalho Pinnigton identificou as transições entre os níveis de energia  $^1S_0$  da configuração 4s<sup>2</sup> e  $^3P_1$  da configuração 4s4p. Essas transições foram observadas com comprimento de onda de 832,8  $\neq 0,2 \text{ \AA}$ . Isto permitiu-lhes obter os níveis de energia das configurações 4s4p, 4p<sup>2</sup> e 4s4d.

Após esses estudos Trigueiros, Pettersson e Reyna Almandos (1986) observaram vinte e duas linhas espectrais na faixa espectral de 430 a 1000 Å. Das quais eles determinaram treze novas linhas. A fonte de luz utilizada neste experimento foi um theta pinch e os espectros foram registrados usando um espectrógrafo de incidência normal de 3m equipado com uma rede de difração de 1200 linhas/mm e blazer em 1380 Å. Posteriormente Trigueiros, Pettersson, Reyna Almandos e Galhardo (1989) determinaram dezessete novas linhas que foram observadas

na faixa de 300 a 2100 Å. As tabelas utilizadas para esta publicação foram obtidas em experimentos realizados no Centro de Investigaciones Opticas -CIOp e na Universidade de Lund - Suécia. Ainda sobre o íon do Kr VII, Sugar e Musgrove(1991) fizeram uma compilação do trabalho de Trigueiros, Pettersson, Reyna Almandos e Galhardo. Nesta mesma linha de estudos relacionados ao Criptônio seis vezes ionizado Kr VII temos Raineri, Trigueiros, Gallardo, Reyna Almandos(2000) determinaram onze novos níveis de energia para as configurações 4p4d, 4s5p, 4s4f, 4s5s e 4s5d e classificaram cinquenta e seis novas linhas que foram observadas na faixa de espectro de 300 Å- 2100 Å. Churilov(2002), para estudar as transições entre os níveis das configurações 4s4f, 4s5s, 4s5p e 4s5d, onde confirmou e ampliou as transições já conhecidas, para as transições entre os níveis de energia das configurações  $(4p^2 + 4s4d) - 4p4d$  e  $(4p^2 + 4s5s) - 4p5s$  foram identificadas novas transições. Cavalcante, Trigueiros, Raineri e Reyna Almandos(2003) determinaram vinte e uma linhas novas para as transições entre os níveis das configurações 4s4f e 4p4f. Essas pesquisas determinaram 8 novas linhas entre as transições dos níveis de energia das configurações 4p4d e 4p4f. A fonte de luz utilizada neste experimento foi a theta-pinch e os espectros foram registrados usando um espectrógrafo de incidência normal de 3m equipado com uma rede de difração de 1200 linhas/mm. Todas estas transições e níveis de energia foram compilados por Salomon(2007).

## 4.2 SOBRE A CONFIGURAÇÃO 4p4f

A escolha da configuração 4p4f se deu após uma coleta da bibliografia existente para o íon do criptônio Kr VII. Após a análise dessas bibliografias identificamos uma compilação realizada por Salomon(2007), em que o autor descreve uma incoerência sobre os valores dos níveis de energia deste íon para a configuração 4p4f, trabalho este publicado em 2003 por Cavalcanti e outros, decidimos então revisar esta configuração. Uma vez escolhido a primeira configuração a ser estudada 4p4f, para alcançar maior êxito e rapidez no trabalho, decidimos usar o programa Cowan como ponto de partida para realização dos cálculos teóricos. Após isto, constatamos que a 4p4f tinha transições mais prováveis com as configurações 4p4d e 4s4f. Observando os valores dos níveis de energia da configuração 4p4d na literatura, constatamos ainda, que existiam duas publicações com valores diferentes para esta configuração (CHURILOV,2007; RAINERI,2000). Então antes de continuarmos trabalhando com a configuração 4p4f decidimos revisar os valores dos níveis de energia para a configuração 4p4d, que é composta por doze níveis de energia.

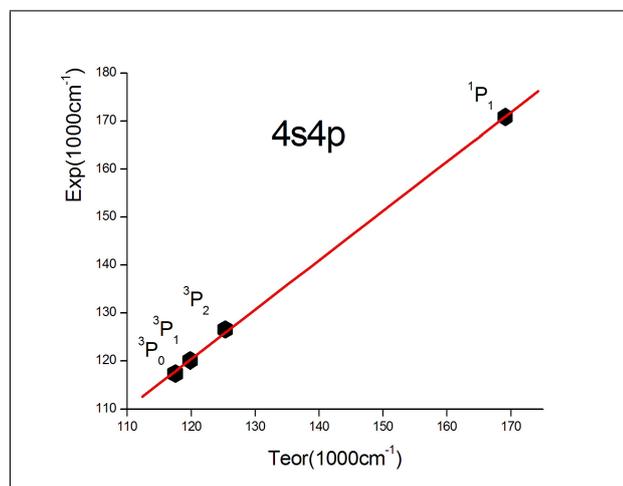
Ao pesquisar na literatura, verificamos que a configuração 4p4d já havia sido determinada para outros íons. Então, realizamos o estudo da sequência isoeletrônica do Zinco (Zn I) para a configuração 4p4d, uma vez que o criptônio seis vezes ionizado (Kr VII) pertence a esta sequência. Também fizemos cálculos teóricos e de diagonalização de matrizes, onde obtivemos os valores teóricos dos níveis de energia que foram ajustados com os valores experimentais mediante ao ajuste de mínimos quadráticos. Confirmamos alguns valores e redefiniram outros.

Após esse trabalho iniciamos o trabalho com a configuração 4p4f.

#### 4.2.1 Análise gráfica das configurações conhecidas experimentalmente

Como parte da análise da configuração 4p4f precisávamos ter segurança quanto aos valores dos níveis de energias das configurações conhecidos experimentalmente de paridade par: 4s<sup>2</sup>, 4p<sup>2</sup>, 4s4d, 4s5s, 4s5d e de paridade ímpar: 4s4p, 4p4d, 4s5p, 4s4f. Então realizamos uma comparação entre os valores dos níveis de energia conhecidas experimental para o Kr VII (SALOMAN,2007) e os valores teóricos dos níveis calculados pelo programa Cowan para essas configurações.

Figura 17 – Comparação das energias teóricas e experimental para a configuração 4s4p



Na figura 17 o valor teórico do nível <sup>3</sup>P<sub>0</sub> estar cerca de 0, 10% menor que o valor experimental, o nível <sup>3</sup>P<sub>1</sub> estar com seu valor teórico 0, 21% menor que o valor experimental e os níveis <sup>3</sup>P<sub>2</sub> e <sup>1</sup>P<sub>1</sub> estão com seus valores teóricos cerca de 0, 97% menor que o valor experimental. Portanto, os valores teóricos estão < 1% em relação aos valores experimentais. Sendo assim, nesta figura 17 os níveis de energia <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2</sub> e <sup>1</sup>P<sub>1</sub> apresentam um comportamento conforme a predição teórica da regra de Hund apresentada no capítulo 2. Realizamos essa mesma análise para as demais configurações conhecidas experimentalmente(SALOMAN, 2007).

#### 4.2.2 Procedimento de cálculos e busca de níveis para a configuração 4p4f

A análise foi iniciada colocando no arquivo de entrada do programa Cowan as configurações conhecidas experimentalmente, obtidas da referência (SALOMAN,2007) e as configurações propostas pelo o grupo. As configurações conhecidas experimentalmente para a paridade par: 4s<sup>2</sup>, 4p<sup>2</sup>,4s4d, 4s5s, 4s5d e para a paridade ímpar: 4s4p, 4p4d, 4s5p, 4s4f. As configurações

desconhecidas de paridade par: 4d<sup>2</sup>, 4p4f, 4f<sup>2</sup>, 4p5p, 4p5f, 4s6s, 4s6d, 3d94s<sup>2</sup>4d e as de paridade ímpar: 4s5f, 4p5s, 4p5d, 4s6p, 4s6f, 4d4f e 3d94s<sup>2</sup>4p. Também foram incluídas nos cálculos.

Figura 18 – Arquivo in36, 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 4s5s 3d10 4s1 4p0 5s1
36 Kr7 4s5d 3d10 4s1 4p0 5d1
36 Kr7 4p4f 3d10 4s0 4p1 4f1
36 kr7 4f2 3d10 4s0 4p0 4f2
36 Kr7 4p5p 3d10 4s0 4p1 5p1
36 Kr7 4p5f 3d10 4s0 4p1 5f1
36 Kr7 4s6s 3d10 4s1 4p0 6s1
36 Kr7 4s6d 3d10 4s1 4p0 6d1
36 kr7 3d94s24d 3d9 4s2 4p0 4d1
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
36 Kr7 4p5s 3d10 4s0 4p1 5s1
36 Kr7 4p5d 3d10 4s0 4p1 5d1
36 Kr7 4s6p 3d10 4s1 4p0 6p1
36 Kr7 4s6f 3d10 4s1 4p0 6f1
36 Kr7 4d4f 3d10 4s0 4p0 4d1 4f1
36 kr7 3d94s24p 3d9 4s2 4p1 4d0
-1

```

Como mostra a figura 18, os dados foram organizados da seguinte forma: primeiro foi inserido o número atômico do elemento químico criptônio ( $Z = 36$ ); depois o íon do criptônio seis vezes ionizado (Kr7); em seguida as configurações ordenadas por paridades. Por último, foi colocada a distribuição eletrônica nas subcamadas e organizadas as configurações em ordem crescente de energia. Também foram ajustados os parâmetros de Slater conforme predição teórica discutida no capítulo 2.

Executamos o programa Cowan e os seus programas RCN e RCG calcularam as funções de onda radiais, integrais de Coulomb, integrais spin-órbita e energia de centro de gravidade conforme explicado no capítulo 2. Após esse procedimento retiramos do arquivo de saída outgine do Cowan as energias de cada nível e organizamos para cada configuração os níveis de energia de acordo com o momento angular total de projeção J. Continuando com o procedimento retiramos do arquivo do programa Cowan o valor de energia máxima e mínima de cada configuração e montamos o diagrama de bloco da figura 19

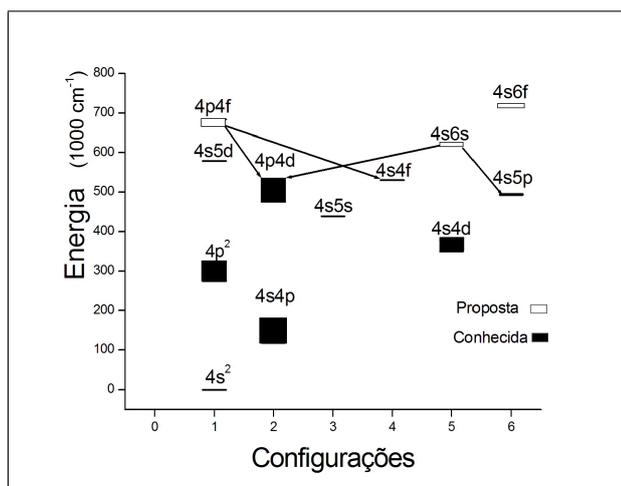
Na figura 19 organizamos as energias máximas e mínimas de cada configuração observada e proposta que estão sendo objeto dos nossos estudos. Após a montagem deste diagrama realizamos o seguinte procedimento de cálculo:

$$E_{max4p4f} - E_{min4s4f} = \sigma_{max} \quad (4.1)$$

$$E_{min4p4f} - E_{max4s4f} = \sigma_{min} \quad (4.2)$$

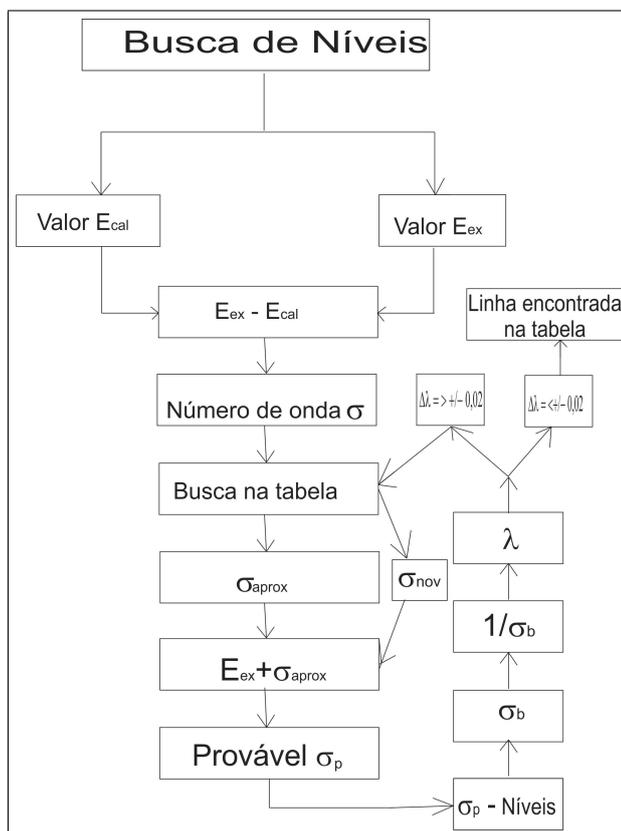
Com esse resultado observamos na tabela de dados experimentais do Kr VII se existe o valor de energia máximo  $\sigma_{max}$  ou aproximado e o valor de energia mínimo ou aproximado  $\sigma_{min}$ . Se

Figura 19 – Fluxograma das transições observadas entre as configurações



esses valores existem experimentalmente então temos grande possibilidade de encontrarmos os valores dos níveis de energia da configuração 4p4f. Também é possível observar que o valor de energia máxima para a configuração 4p4d é  $E_{max4p4d} = 534323\text{cm}^{-1}$  e o valor da energia mínima é  $E_{min4p4d} = 475589\text{cm}^{-1}$ . Dessa maneira podemos observar que esse valor de energia se encontra dentro da faixa de energia da configuração 4p4f é  $E_{max4p4f} = 683827\text{cm}^{-1}$  e  $E_{min4p4f} = 665400\text{cm}^{-1}$ . Essas observações nos possibilitaram encontrar os níveis da 4p4f que transita com a configuração conhecida experimentalmente 4p4d.

Figura 20 – Fluxograma que indica os passos que foram seguidos na busca por valores para os níveis em estudo



A notação empregada no fluxograma da figura 20 pode ser identificada da seguinte forma:

$E_{cal}$ : valor do nível de energia calculada pelo programa Cowan para um determinado nível em estudo;

$E_{ex}$ : nível Observado de maior interação, este valor é retirado da literatura, também é conhecido como nível experimental;

$\sigma$ : número de onda obtido entre a diferença entre o valor do nível de energia do programa Cowan e valor do nível de energia experimental;

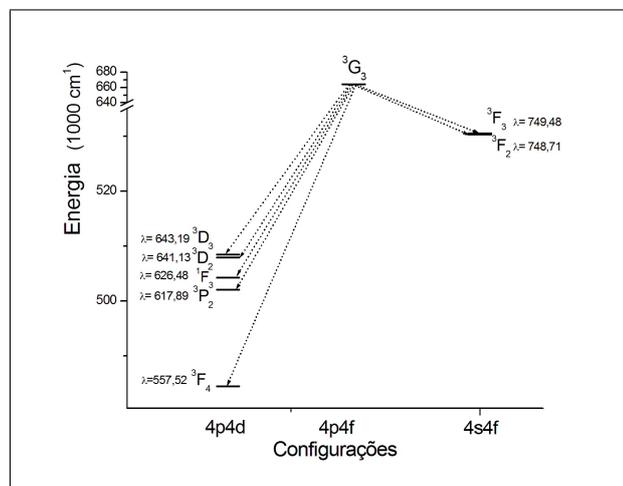
$\sigma_{aprox}$ : número de onda encontrado na tabela próximo ou igual ao número de onda obtido entre a diferença entre os níveis de energia calculados e os já publicados na literatura;

$\sigma_p$ : número de onda referente ao provável nível de energia que esta sendo procurado.

O fluxograma da figura 20 mostra a diferença entre o nível de energia experimental  $E_{ex}$  coletado da literatura (SALOMAN, 2007) e o o nível de energia calculado pelo programa Cowan  $E_{cal}$ . Essa diferença nos fornece o valor de comprimento de onda  $\sigma$ . Com ele inicia-se uma busca nas tabelas que contém transições espectrais do criptônio. Essas tabelas foram obtidas por meio de experimentos realizados na Universidade de Lund, Suécia (TRIGUEIROS et al.,1989), Centro de Investigaciones Opticas - CIOP / Argentina (RAINERI.M.et al.,2000) e no Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica do Instituto de Física da UFF (FARIAS et al.,2011). Com esse processo de busca nas tabelas, podemos encontrar um valor de número de onda  $\sigma_{aprox}$  igual ou próximo do valor que iniciamos as buscas. Esse valor encontrado nas tabelas é somado com um valor numérico do nível de energia experimental de uma configuração conhecida que tenha forte transição com a configuração em estudo. Também foi levado em conta a regra de seleção observando se o nível escolhido tem  $\Delta J = \Delta L$ , pois esse nível apresenta fortes transições conforme explicado no capítulo 2. Esse procedimento fornece um valor de número de onda provável  $\sigma_p$ , subtraem-se esse valor provável  $\sigma_p$  dos valores dos níveis experimentais das configurações de paridade oposta, conhecidas na literatura já mencionada, que tenham boa interação com a configuração do nível em estudo e que obedeça a regra de seleção conforme explicado no capítulo 2. Após esse procedimento obtemos um valor de número de onda  $\sigma_b$ . Para tanto, calcula-se o inverso do número de onda  $\sigma_b$ , obtendo o comprimento de onda  $\lambda$ , busca-se o comprimento de onda  $\lambda$  na tabela com uma incerteza de 0,02 Å. Se o comprimento da onda encontrado estiver dentro do intervalo  $\Delta\lambda \leq 0.02$  encontramos uma provável linha que pode vir a ser uma linha do Kr VII. Se o comprimento da onda estiver fora desse intervalo iniciamos as buscas, voltando para a tabela de dados experimentais, retiramos um novo número de onda  $\sigma_{nov}$  e somamos com o valor experimental  $E_{ex}$  e repetimos o ciclo novamente conforme o diagrama da figura 20.

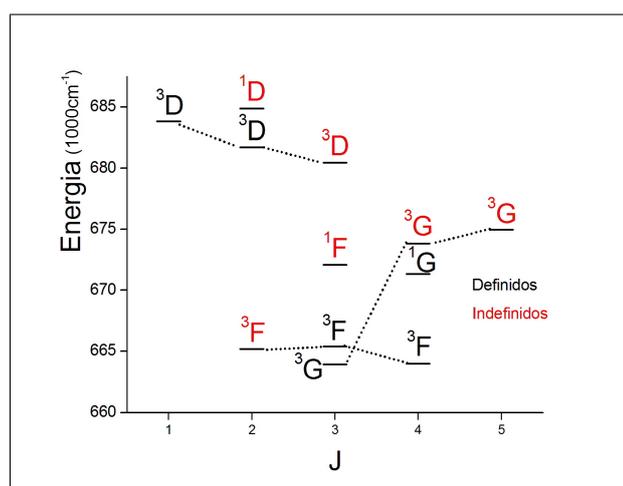
### 4.2.3 Análise e resultado do estudo da configuração 4p4f

Figura 21 – Diagrama de Grotrian para o nível  $^3G_3$  da configuração 4p4f



Na figura 21 apresentamos o nível de energia  $^3G_3$  cujo valor encontrado por nós foi de  $663908\text{cm}^{-1}$ , observe que foram encontradas sete transições atômicas, sendo cinco transições com a configuração 4p4d e duas com a configuração 4s4f. A previsão teórica nos orienta que o nível  $^3G_3$  tem forte transição com o nível  $^3F_2$  e isso pode ser observado pelo fato da transição  $748,71\text{Å}$  tem intensidade 30w, esta intensidade é alta comparada as intensidades de outras transições.

Figura 22 – Diagrama dos níveis de energia da configuração 4p4f



Nesta figura 22 estão os doze níveis da configuração 4p4f, onde foram plotados no eixo x de acordo com o momento angular total ( $J$ ) e no eixo Y de acordo com o valor do nível de energia. As linhas de ligação entre os níveis obedecem à multiplicidade  $2S + 1$  e o momento angular total ( $L$ ), ou seja, os níveis que têm a mesma multiplicidade  $2S + 1$  e mesmo momento angular total ( $L$ ) foram ligados.

Neste diagrama da figura 22 pode-se observar que os termos  $^1D$ ,  $^3D$  e  $^3F$  estão ordenados de acordo com a regra de Hund que foi explicada no capítulo 2. Também temos os níveis  $^3G_3$ ,  $^3G_4$  e  $^3G_5$  que estão ordenados de acordo com a regra de Hund. Esse comportamento pode ser confirmado com os dados apresentados na tabela 4, onde observando primeiro os valores calculados desses níveis, após serem colocados em ordem crescente de energia eles apresentam o seguinte comportamento:  $^3G_3 = 664043 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^3G_4 = 673838 \text{ cm}^{-1}$  e  $^3G_5 = 6474963 \text{ cm}^{-1}$ . Agora observando o valor encontrado experimentalmente temos  $^3G_3 = 663908 \text{ cm}^{-1}$ . Com isso podemos observar que esses níveis apresentam um comportamento LS e essa regra pode ser encontrada na referência (COWAN,1919).

Na tabela 4 apresentam-se os valores calculados e observados dos níveis de energia e o percentual de composição, onde o percentual abaixo de 5% foi omitido. Observa-se que os níveis estão misturados conforme explicado na figura 19. Isso dificultou a determinação dos níveis para os seus respectivos valores. Essa mistura dos níveis refletiu que os níveis  $^3F_2$ ,  $^3G_5$ ,  $^1F_3$ ,  $^3G_4$ ,  $^1D_2$ ,  $^3D_3$  não foram determinados, pois não encontramos boas transições para esses níveis.

Relacionado os resultados apresentados na tabela 4 com o diagrama da figura 4.6 pode-se observar que os valores dos níveis de energia calculados  $^1D_2 = 684876 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^3D_2 = 681451 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^3F_2 = 665165 \text{ cm}^{-1}$  apresentam o mesmo comportamento do tipo acoplamento LS do diagrama da figura 22 e conforme previsões teóricas discutidas no capítulo 2 e que pode ser encontrado na referência Cowan(1919). É importante relatar que o valor do nível  $^3D_2$  encontrado experimentalmente é  $681735 \text{ cm}^{-1}$ , esse valor é 0,04% maior que o valor calculado e encontra-se de acordo com as previsões teóricas apresentadas na referência (COWAN,1919). O valor  $^3D_2 = 681735 \text{ cm}^{-1}$  foi confirmado na tabela 5 com cinco transições, sendo quatro com a configuração 4p4d e uma com a configuração 4s4f essas transições são permitidas de acordo com a regra de seleção.

O valor do nível  $^3D_1$  encontrado experimentalmente pode ser observado na tabela 4 e a confirmação desse nível pode ser observada através das transições apresentadas na tabela 5, onde foram encontradas cinco transições atômicas, sendo quatro transições com a configuração 4p4d e uma transição com a configuração 4s4f. A previsão teórica nos orienta que o nível  $^3D_1$  tem forte transição com o nível  $^3F_2$  da configuração 4s4f e isso pode ser observado pelo fato da transição apresentar um comprimento de onda  $651.58 \text{ \AA}$  intensidade igual 100 w. Esta intensidade é alta comparada às intensidades de outras transições.

O termo  $^3F$  da configuração 4p4f na tabela 4 apresenta o percentual de 49% em relação ao termo  $^1F$  com 38% e o termo  $^3D$  com 9%. O fato do termo  $^3F$  apresentar um percentual alto na sua composição nos ajudou a encontrar o valor calculado do nível  $^3F_3$  no programa Cowan. O nível  $^3F_3$  da configuração 4p4f apresenta na tabela 5 transições com os níveis  $^1F_3$ ,  $^3D_2$  da configuração 4p4d e com os níveis  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$  da configuração 4s4f de acordo com as previsões teóricas essas transições são permitidas. Essas transições confirmam o valor en-

Tabela 4 – Valores para os novos níveis de energia da configuração 4p4f para o Criptônio seis vezes ionizado (Kr VII)

Níveis	$E_{exp}(\text{cm}^{-1})$	$E_{calc}(\text{cm}^{-1})$	Porcentagem de composição <sup>a</sup>
${}^3F_3$	665400	665056	$38\%4p4f(^2P)^1F + 49\%4p4f(^2P)^3F + 9\%4p4f(^2P)^3D$
${}^3F_4$	663983	664194	$43\%4p4f(^2P)^3F + 28\%4p4f(^2P)^3G + 20\%4p4f(^2P)^1G$
${}^3G_3$	663908	664043	$53\%4p4f(^2P)^3G + 19\%4p4f(^2P)^3F + 27\%4p4f(^2P)^1F$
${}^3F_2$		665165	$86\%4p4f(^2P)^3F + 7\%4d^2(^3F)$
${}^1G_4$	671331	671539	$46\%4p4f(^2P)^3F + 29\%4p4f(^2P)^1Ge + 10\%4d^2(^1G)^1G$
${}^3G_5$		674963	$100\%4p4f(^2P)^3G$
${}^3D_2$	681735	681451	$64\%4p4f(^2P)^3D + 22\%4p4f(^2P)^1D + 6\%4p4f(^2P)^3F$
${}^3D_1$	683827	683933	$83\%4p4f(^2P)^3D + 17\%4s6d(^2S)^3D$
${}^1F_3$		672092	$47\%4p4f(^2P)^3G + 31\%4p4f(^2P)^1F + 20\%4p4f(^2P)^3F$
${}^3G_4$		673838	$63\%4p4f(^2P)^3G + 25\%4p4f(^2P)^1G + 10\%4d^2(^1G)^1G$
${}^3D_3$		680470	$88\%4p4f(^2P)^3D + 5\%4p4f(^2P)^1F$
${}^1D_2$		684876	$40\%4p4f(^2P)^1D + 27\%4s6d(^2S)^3D + 17\%4p4f(^2P)^3D$

contrado experimentalmente para o nível  ${}^3F_3 = 665400 \text{ cm}^{-1}$  que pode ser observado na tabela 4.

O nível  ${}^3F_4$  apresenta na tabela 4 o valor experimental  $663983 \text{ cm}^{-1}$ , esse valor foi confirmado com quatro transições na tabela 5, sendo as transições com os níveis  ${}^3F_4$ ,  ${}^3D_3$  da configuração 4p4d e  ${}^3F_3$ ,  ${}^3F_4$  da configuração 4s4f.

<sup>a</sup>Porcentagens menores que 5% foram omitidos

Na tabela 5 temos na coluna intensidade o seguinte significado para as letras que aparecem: W = larga, bl = misturado, d = difusa, ul = sombreado por comprimento de ondas maiores e us = sombreado por comprimentos de onda menores. O símbolo  $\lambda_{vac}$  representa o comprimento de onda,  $\sigma_{obs}$  representa o número de onda observado e  $\sigma_{cal}$  o número de onda calculado.

### 4.3 SOBRE AS CONFIGURAÇÕES 4s6s E 4s6f

A motivação para a escolha destas configurações partiu após estudo bibliográfico onde foi identificado que estas configurações possuem sequência isoeletrônica, este fato nos motivou, pois a sequência isoeletrônica é um método teórico que nos ajuda a fazer previsões de níveis de energia para uma mesma configuração usando valores de íons de elementos químicos diferentes em número atômico, mas com mesmo número de elétrons. Também empregamos cálculos usando o código de Cowan.

Tabela 5 – Novas transições para o Criptônio seis vezes ionizado (Kr VII)

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{obs}-\sigma_{calc}(\text{cm}^{-1})$	Transições
6	480, 91	207939	2	$4p4d^3 F_2-4p4f^3 D_1$
5	509, 75	196175	-2	$4p4d^1 D_2-4p4f^3 D_1$
3d	555, 65	179969	1	$4p4d^3 D_1-4p4f^3 D_2$
15	556, 62	179656	-4	$4p4d^3 P_2-4p4f^3 D_2$
5	557, 29	179440	0	$4p4d^3 F_4-4p4f^3 F_4$
8	557, 52	179366	0	$4p4d^3 F_4-4p4f^3 G_3$
20ul	563, 49	177465	12	$4p4d^1 F_3-4p4f^3 D_2$
3	564, 53	177138	-4	$4p4d^3 P_0-4p4f^3 D_1$
2ul	566, 97	176376	-5	$4p4d^3 P_1-4p4f^3 D_1$
8	575, 33	173813	5	$4p4d^3 D_2-4p4f^3 D_2$
7	598, 62	167051	2	$4p4d^1 F_3-4p4f^1 G_4$
9	614, 05	162853	5	$4p4d^3 D_3-4p4f^1 G_4$
9	617, 89	161841	7	$4p4d^3 P_2-4p4f^3 G_3$
2d	620, 68	161114	-4	$4p4d^1 F_3-4p4f^3 F_3$
50w	626, 48	159622	-4	$4p4d^1 F_3-4p4f^3 G_3$
9	635, 01	157478	5	$4p4d^3 D_2-4p4f^3 F_3$
7	641, 13	155975	6	$4p4d^3 D_2-4p4f^3 G_3$
7	643, 04	155511	1	$4p4d^3 D_3-4p4f^3 F_4$
100w	651, 58	153473	-5	$4s4f^3 F_2-4p4f^3 D_1$
9	660, 54	151391	5	$4s4f^3 F_2-4p4f^3 D_2$
10	740, 46	135051	0	$4s4f^3 F_2-4p4f^3 F_3$
1d	741, 17	134922	-13	$4s4f^3 F_3-4p4f^3 F_3$
100w	742, 83	134620	-8	$4s4f^3 F_4-4p4f^3 F_3$
30w	748, 71	133563	3	$4s4f^3 F_2-4p4f^3 G_3$
15	749, 13	133488	4	$4s4f^3 F_3-4p4f^3 F_4$
30w	749, 48	133426	8	$4s4f^3 F_3-4p4f^3 G_3$
11	750, 67	133214	3	$4s4f^3 F_4-4p4f^3 F_4$
4	643, 19	155474	8	$4p4d^3 D_3-4p4f^3 G_3$

#### 4.3.1 Sequência isoeletrônica para a configuração 4s6s

Iniciamos o processo de construção da sequência isoeletrônica para a configuração 4s6s pelo o nível  $^3S_1$  e encontramos na literatura os seguintes íons: Zn I Sugar e Musgrove(1995), Ga II Shirai(2007), Ge III Churilov e Musgrove(1993), As IV Joshi e Churilov(1996), Se V Joshi e Churilov(1995), Br VI Riyaz(2012).

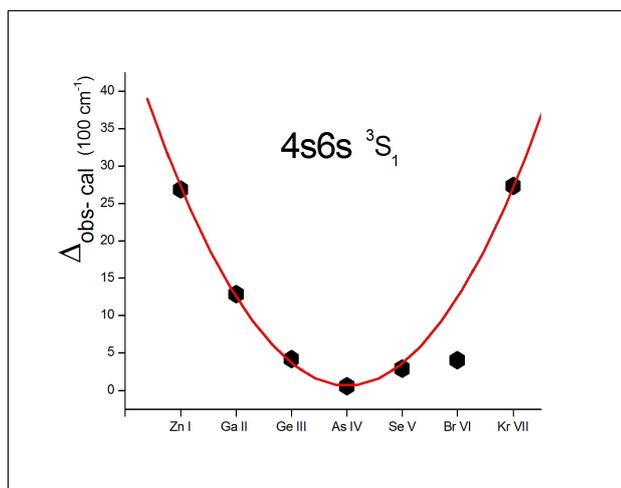
Na tabela 6 a presentamos na primeira coluna os íons da sequência isoeletrônica que possuem valores experimentais do número de onda para o nível  $^3S_1$  da configuração 4s6s. Na segunda coluna, temos os valores de número de onda calculados pelo programa Cowan, na ter-

Tabela 6 – cálculo da diferença entre o valor observado e calculado para o nível  $^3S_1$  da configuração 4s6s

Íon	Calc( $cm^{-1}$ )	Obs( $cm^{-1}$ )	Obs-Cal ( $cm^{-1}$ )
Zn I	62742	65432	2690
Ga II	131721	133010	1289
Ge III	210721	211140	419
As IV	298939	298881	58
Se V	396013	395720	293
Br VI	501764	501361	403
		Sequência $cm^{-1}$	Valor estimado $cm^{-1}$
Kr VII	615939	1376	617315

ceira coluna apresentamos os valores de número de onda observados na literatura e na quarta coluna temos a diferença entre o valor de número de onda observado e o valor de número de onda calculado. Com o resultado desse cálculo montamos o gráfico da figura 4.7 para a sequência isoeletrônica do Zn I para o nível  $^3S_1$ .

Figura 23 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível  $^3S_1$  da configuração 4s6s



Nesta figura 23 temos a sequência do Zn I. O ajuste polinomial nos dá a equação 4.3

$$Y = 4332,9 - 1919,275X + 213,839X^2 \tag{4.3}$$

A resolução da equação 4.3 para a sequência isoeletrônica da figura 23 que refere-se ao íon do Kr VII, fornece o valor  $1376 cm^{-1}$  como resultado. Sabe-se da literatura (EDLÉN,1964), que o valor estimado para uma sequência isoeletrônica qualquer é obtido adicionando o valor encontrado após a resolução da sequência com o valor calculado pelo programa Cowan, que pode ser expresso da seguinte forma:  $\Delta_{obs-cal} = 1376 cm^{-1}$ . Sendo assim, temos um valor estimado em  $\Delta_{obs} = 617315 cm^{-1}$  para o nível  $^3S_1$ . Esse valor estimado pela sequência e o valor calculado pelo programa Cowan serve como referência para que possamos iniciar o processo de busca do nível  $^3S_1$  nas tabelas do Kr VII.

Usando o valor calculado pelo programa Cowan  $615939 \text{ cm}^{-1}$  no procedimento de buscas de níveis descrito no diagrama da figura 4.4 obtivemos o valor  $618676 \text{ cm}^{-1}$  que no diagrama seria o número de onda provável  $\sigma_p$ . Fazendo o cálculo da diferença com os valores dos níveis de energia das configurações que interagem com a 4s6s encontramos as transições que estão na tabela 7. Esse valor encontrado para o nível  $^3S_1$  estar a 0,2% do valor estimado pela sequência.

Realizando o cálculo da diferença entre o valor  $618676 \text{ cm}^{-1}$  e o valor do programa Cowan  $615939 \text{ cm}^{-1}$  encontramos o valor  $2737 \text{ cm}^{-1}$ , colocando esse valor na sequência isoeletrônica podemos observar que ele se ajusta bem aos demais íons, exceto o íon do Br VI.

Tabela 7 – Transições observadas para o Criptônio seis vezes ionizado(Kr VII)

Intensidade	$\lambda_{vac}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{obs}-\sigma_{calc}(\text{cm}^{-1})$	Transições
10	797,13	125450	7	$4s5p^3P_1-4s6s^3S_1$
11W	898,97	111238,4	8	$4p4d^3P_1-4s6s^3S_1$
11d	892,94	111989,68	1	$4p4d^3P_0-4s6s^3S_1$

#### 4.3.2 Sequência isoeletrônica para a configuração 4s6f

Os valores observados para os níveis  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$  dos íons pertencentes a família isoeletrônica de Zn I foram retirados da referência Sugar e Musgrove(1995), Ga II Shirai(2007), Ge III Ryabtsev(1993) e Br VI Riyaz(2012). Até a realização deste trabalho só encontramos estes íons para a sequência do Zn I da configuração 4s6f.

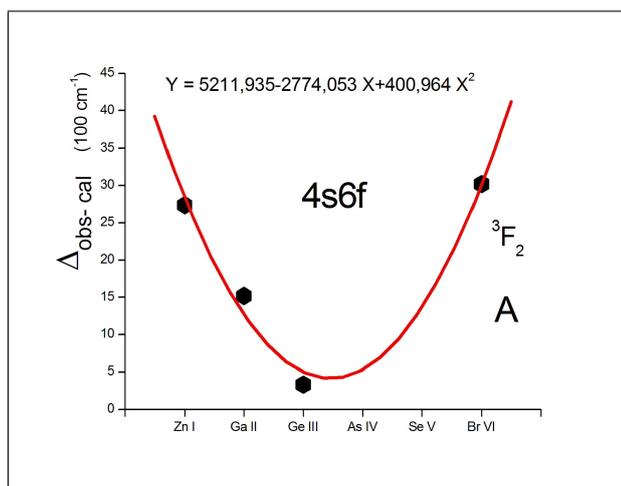
Realizamos o cálculo da diferença entre o valor observado na literatura e o valor calculado pelo programa Cowan, essa diferença foi utilizada para montar o gráfico da figura 4.8. Também obtivemos os seguintes percentuais, para os íons: Zn I o valor calculado encontra-se 3,77% menor que o valor observado na literatura, Ga II encontra-se 0,99% abaixo do valor observado na literatura, o valor calculado do Ge III encontra-se 0,13% abaixo do valor observado na literatura, o valor calculado do íon o Br VI estar 0,51% a baixo do valor observado.

Nesta figura 24 temos a sequência do Zn I. O ajuste polinomial nos dá a equação 4.4.

$$Y = 5211,935 - 2774,053X + 400,964X^2 \quad (4.4)$$

A resolução da equação 4.4 para a sequência isoeletrônica da figura 4.8 que refere-se ao íon do Kr VII, fornece o valor  $5440,8 \text{ cm}^{-1}$  como resultado. Esse resultado foi somado com o valor calculado pelo programa Cowan  $716136 \text{ cm}^{-1}$  obtendo-se o valor estimado  $\Delta_{obs} = 721576,5$

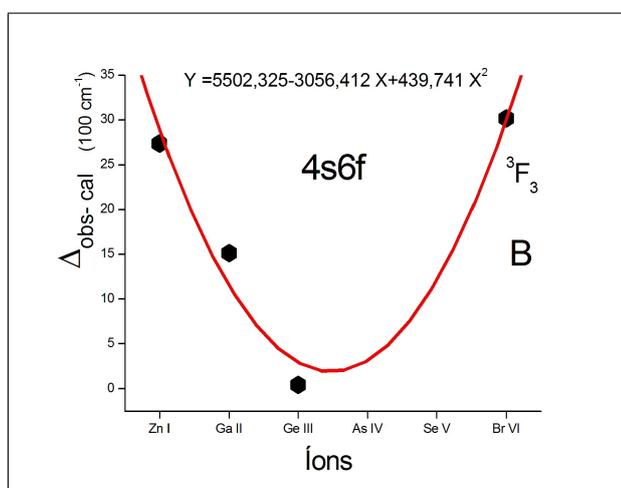
Figura 24 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível  ${}^3F_2$  da configuração 4s6f



$\text{cm}^{-1}$  para o nível  ${}^3F_2$ . O valor experimental que foi encontrado está a 0,43% do valor estimado pela sequência isoeletrônica. O nível  ${}^3F_2$  para a configuração 4s6f está em estudo e esse valor  ${}^3F_2 = 724712 \text{ cm}^{-1}$  pode estar sujeito a futuras modificações.

Fazendo o percentual de aproximação entre o valor calculado pelo programa Cowan e o valor observado da literatura, obtemos os seguintes resultados. O valor calculado pelo programa Cowan para o nível  ${}^3F_3$  do íon do Zn I encontra-se 3,77% menor que o valor observado na literatura, o valor do nível  ${}^3F_3$  para o íon do Ga II encontra-se 0,99% menor que o valor observado, o valor desse nível calculado para o íon do Ge III encontra-se 0,002% menor que o valor observado. Também temos o valor calculado do nível  ${}^3F_3$  para o íon do Br VI, onde o valor calculado pelo programa Cowan encontra-se 0,5% maior que o valor observado.

Figura 25 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível  ${}^3F_3$  da configuração 4s6f

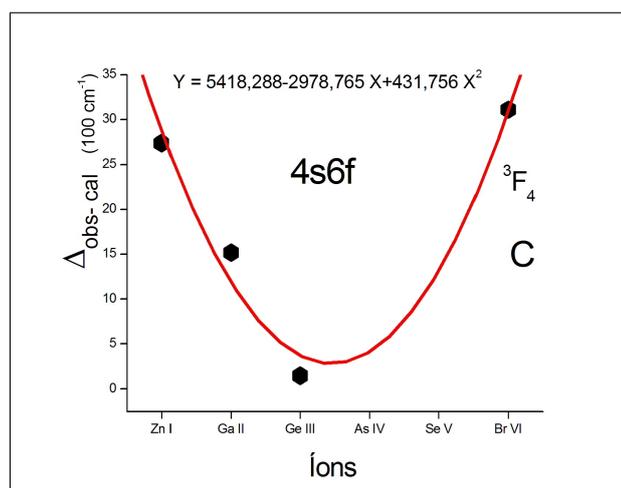


$$Y = 5502,325 - 3056,412X + 439,741X^2 \tag{4.5}$$

A resolução da equação 4.5 para a sequência isoeletrônica da figura 4.9 que refere-se ao íon do Kr VII, fornece o valor  $5655 \text{ cm}^{-1}$  como resultado. Sabe-se da literatura (EDLÉM, 1964), que o valor estimado para uma sequência isoeletrônica qualquer é obtido adicionando o valor teórico encontrado com aquele calculado pelo programa Cowan, que pode ser expresso da seguinte forma:  $\Delta_{obs-cal} = 5655 \text{ cm}^{-1}$ . Sendo assim, temos um valor estimado em  $\Delta_{obs} = 726899,75 \text{ cm}^{-1}$  para o nível  ${}^3F_3$ . Essa configuração está em estudo e esse valor  ${}^3F_3 = 726899,75 \text{ cm}^{-1}$  pode estar sujeito a futuras modificações.

Fazendo o percentual de aproximação entre o valor calculado pelo programa Cowan e o valor observado da literatura obtemos os seguintes resultados. Para o íon do Zn I o valor calculado encontra-se 3,76% menor que o valor observado da literatura, o valor calculado do Ga II encontra-se 0,99% menor que o valor observado da literatura, o valor do Ge III 0,06% menor que o valor encontrado na literatura e o valor do Br VII encontra-se 0,53% maior que o valor encontrado na literatura.

Figura 26 – Sequência isoeletrônica do Zn I para o nível  ${}^3F_4$  da configuração 4s6f



$$Y = 5418,288 - 2978,765X + 431,756X^2 \quad (4.6)$$

O valor calculado da curva da equação da sequência da figura 26 é igual a  $5723 \text{ cm}^{-1}$ , aplicando na equação  $\Delta_{obs-cal} = 5723 \text{ cm}^{-1}$ , sendo assim tem-se um valor estimado em  $\Delta_{obs} = 729082 \text{ cm}^{-1}$  para o nível  ${}^3F_4$ .

## 5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação foi realizado uma análise do espectro do criptônio seis vezes ionizado Kr VII para as configurações 4p4f, 4s6s e 4s6f com a colaboração do grupo de espectroscopia atômica do CIOp. Este estudo ampliará o conhecimento sobre a estrutura atômica e as linhas espectrais do íon seis vezes ionizado do elemento químico criptônio e contribuirá com outras áreas que tenham interesse em identificar este íon.

Na análise realizada sobre as configurações conhecidas experimentalmente foi observado que estas configurações apresentam um comportamento bastante linear e seus valores teóricos encontra-se abaixo dos valores experimentais com uma aproximação menor que 1%. O fato dos valores calculados estarem abaixo dos valores experimentais mostra que o programa Cowan realizou bem os cálculos de acordo com as previsões teóricas.

Analisando a configuração 4p4f, realizamos uma revisão dos níveis de energia publicados em 2003, determinando seis dos doze níveis confirmados através de vinte e oito transições. Essas transições podem ser comparadas com o trabalho publicado em 2003 da seguinte forma: no trabalho de 2003 tínhamos para o nível  $^3F_3$  duas transições, esta quantidade de transições foi ampliada para cinco transições; o nível  $^3F_4$  apresentava duas transições, agora temos quatro transições; o nível  $^3G_3$  apresentava duas transições, agora temos sete transições; o nível  $^3D_2$  apresentava uma transição e encontramos com a realização deste trabalho cinco transições; o nível  $^3D_1$  apresentava três transições e conseguimos com este trabalho ampliar para cinco transições; o  $^1G_4$  apresentava duas transições e encontramos também duas transições. Para todos esses níveis de energia encontramos novos valores e com isso descartamos as transições para estes níveis da configuração 4p4f propostas em 2003.

Montamos a sequência isoeletrônica do Zn I para a configuração 4s6s usando os valores calculados pelo programa Cowan e os valores experimentais encontrados na literatura. Conseguimos determinar o valor do nível  $^3S_1$  para esta configuração através de três transições encontradas nas tabelas de dados experimentais realizada pelo CIOp. Também observamos para este nível que o valor encontrado experimentalmente se ajusta bem quando colocado na sequência isoeletrônica.

Realizamos também análise da configuração 4s6f usando sequência isoeletrônica, pela montagem e análise da sequência isoeletrônica, encontramos até a realização deste trabalho valores publicados na literatura para quanto íons Zn I, Ga II, Ge III e Br VI. A configuração 4s6f é composta por quatro níveis de energia, encontramos através da família isoeletrônica valores para três níveis, mas não foi possível encontrar transições, pois não existe ainda tabelas experimentais na faixa de energia desta configuração.

## REFERÊNCIAS

- Werner, K. Rauch, E. Kruk, J. W. **Revised and extended analysis of Br VI. The Astrophysical Journal Letters**, 28 jun. 2012. 113, 2072-2080.
- CAVALCANTI, G. H. et al. Configuration 4p4f in six times ionized krypton Kr VII. **Optical Society of America**, v.20, p.1758-1760, agost.2003.
- Informações sobre espectros atômicos. Disponível em <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levelsform.html> Acesso em outubro de 2012.
- COWAN, R. D. **Theory of Atomic Structure and Spectra**. 1919. 717 p
- TRIGUEIROS, A. G. et al. Transitions Within the n = 4 Complex of Kr VII Obtained from a Theta-Pinch Light Source. **Physica Scripta**, v.34, p.164-166, fev.1986.
- RAINERI, M. et al. Spectroscopic Analysis of the 4p4d Configuration of Kr VII. **Physica Scripta**, v.62, p.474-478, jul.2000.
- E. E. Farias, M. Raineri, M. Gallardo, Reyna Almandos, G. H. Cavalcanti, F. O. Borges, A. G. Trigueiros, of *Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 112, 2463 (2011).
- THORNE, Anne; LITZÉN, Ulf; JOHANSSON, Sveneric. **Spectrophysics: Principles and Applications**. Berlin: springer, 1999. 433p.
- SOBELMAN, Igor. **Atomic Spectra and Radiative Transitions**. Berlin: springer, 1979. 357p.
- BORGES, F. O. **Contribuição para o Estudo Teórico-Experimental de Sistemas Atômicos Complexos**. 2007. 151p. Tese de Doutorado-Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2007.
- FARIAS, E. E. **Sequnência Isoeletrônica do gálio e espectro do bromo abaixo de 500 Angstrons**. 2011. 79p. Tese de Doutorado-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.**, v.78, p.1223-1226, mai. 1961.
- DRUETTA, M.; BUCHET, J. P. Beam-foil study of krypton between 400Å and 800Å. **Opt. Soc. Am**, v.66, n.5, p.433-436, mai.1976.
- SUGAR, J.; MUSGROV, A. Energy levels of krypton Kr I through Kr XXXVI. **Hys. chem**, v. 20, n.5, p.859-915, jun.1991.

PINNINGTON, E. H.; ANSBACHER, W.; KERNAHAN, J. A. Energy-level and lifetime measurements for Kr VII. **J. Opt. Soc. Am.**, v.1, n.1, p.30-33, mar.1984

TRIGUEIROS, A.G.; PETTERSSON, S.G.; REYNA, J.G.A.; GALLARDO, M. Study of The Configurations 4s5s and 4s5p In Six Times Ionized Krypton (Kr VII). **Physicsletters A**, v. 141, n.4, p.135-137, out.1989.

CHURILOV, S.S. Analysis of the Spectrum of the Zn-Like Kr VII ion: Highly Excited 4p4d and 4p5s Configurations. **Atomic Spectroscopy**, v.93, n.6, p.896-903, mai.2002.

SALOMAN, E.B. Energy Levels and Observed Spectral Lines of Krypton, Kr I through Kr XXXVI. **J. Phys. Chem.**, v.36, n.1, p.216-364, fev.2007.

SUGAR, J.; MUSGROVE, A. Spectral Data for Highly Ionized Krypton, Kr V through Kr XXXVI. **J. Phys. Chem.**, v.24, n.4, p.1577-1608, jun.1995.

SHIRAI, T. et al. Spectral Data for Gallium: Ga I through Ga XXXI. **J. Phys. Chem.**, v.36, n.2, p.510-522, abr.2007.

SUGAR, J.; MUSGROVE, A. Energy Levels of Germanium, Ge I, through Ge XXXII. **J. Phys. Chem.**, v.22, n.5, p.1213-1278, jun.1993.

CHURILOV, S. S.; JHOSHI, Y.N. Revised and extended analyses of doubly and trebly ionized arsenic: As III, As IV. **Opt. Soc. Am.**, v.13, n.1, p.11-28, jan.1996.

CHURILOV, S. S.; JHOSHI, 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, ag.1995.

RIYAZ et al. Revised and extended analysis of Br VI. **Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer**, 28 jun.2012. p.2072-2080.

EDLÉN, Bengt. **Atomic Spectra**. Berlin: springer, 1964. 357p.

RYBTSEV, A.N.; LITZÉ, U.; ISBERG, B.; Revised and Extended Analysis of Zinc-like Germanium, Ge III. **Physica Scripta**, v. 48, p. 326-330, abr. 1993.

LITZÉN, U., READER, J., **Review A**, v.36, p. 5164, 1987.