

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física



---

TESIS DOCTORAL

**Espectroscopía óptica del xenón múltiplemente ionizado  
por descargas pulsadas:  
análisis espectral en XeVI y XeVIII**

**Rafael Sarmiento Mercado**

La Plata, 1999

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física

TESIS DOCTORAL

**Espectroscopía óptica del xenón múltiplemente ionizado  
por descargas pulsadas:  
análisis espectral en XeVI y XeVIII**

**Rafael Sarmiento Mercado**

Director: Dr. Mario Gallardo

Codirector: Dr. Jorge Reyna Almandos

Asesor académico: Dr. Mario Garavaglia

Lugar de realización: Centro de Investigaciones Ópticas, CIOp

La Plata, septiembre de 1999

*A mis "pimpes":*

*" .... Porque no solo la huella dejada en los herederos es lo más importante del hombre, sino también el legado que deja a la humanidad como resultado de su conocimiento, experiencia e imaginación, sin importar su condición"*

*rAngel.*

<b>Indice</b>	<b>i</b>
	<b>Pág</b>
Indice .....	i
Indice de Figuras .....	ii
Indice de Tablas .....	iii
<b>Capítulo 1</b>	
1. Introducción General .....	1
1.1 Reseña histórica .....	1
1.2 Motivaciones y esquema general.....	3
<b>Capítulo 2</b>	
2. Instrumentación y procedimientos experimentales. Mecanismos de excitación .....	7
2.1 Introducción .....	7
2.2 Equipamiento utilizado .....	7
2.3 Fuentes espectrales .....	8
2.4 Circuito de la fuente de descarga. Descargas pulsadas.....	10
2.4.1 Proceso de excitación .....	11
2.4.2 Descripción cualitativa de la excitación e ionización por impacto electrónico .....	12
2.5 Equipos de registro y de medidas de líneas espectrales .....	15
2.6 Montajes experimentales y procedimiento .....	16
2.7 Otros métodos experimentales .....	20
2.7.1 Campo magnético pulsado sobre la descarga de xenón .....	20
2.7.2 Variación en la intensidad de líneas de xenón por efecto del cambio de presión .....	26

## Indice

### Capítulo 3

3.	Fundamentos de la teoría de la estructura atómica. Estructura de átomos altamente ionizados .....	30
3.1	Introducción .....	30
3.2	Aspectos de la teoría de la estructura atómica .....	30
3.2.1	Método matricial .....	32
3.2.2	Aproximación de campo-central .....	33
3.3	Estructura de niveles de energía .....	36
3.4	Interacción de configuraciones .....	40
3.5	Transiciones radiativas .....	43
3.6	Programas de cálculos de parámetros de la estructura atómica.	
	Métodos ab-initio .....	47
	RCN .....	47
	RCN2 .....	48
	RCG .....	48
3.6.1	Ajuste por mínimos cuadrados de niveles de energía (LSF). programa RCE .....	50
3.7	Estructura de átomos altamente ionizados.....	51
3.7.1	Sistemática semiempírica en el estudio de estructuras de átomos altamente ionizados. Polarizabilidades del carozo “core” .....	52
3.7.2	Transiciones de intercombinación en átomos altamente ionizados .....	56

### Capítulo 4

4.	Espectroscopía del xenón múltiplemente ionizado por descargas pulsadas .....	57
4.1	Introducción .....	57
4.2	Análisis espectral en xenón cinco veces ionizado, XeVI .....	57
4.2.1	Antecedentes .....	57

## Indice

4.2.2	Análisis de las configuraciones $5s5p5d$ , $5p^3$ y $5s5p6s$ del XeVI .....	58
	Configuración $5s5p5d$ .....	60
	Configuraciones $5p^3$ y $5s5p6s$ .....	61
4.2.3	Estudio de la configuración $5s5p4f$ .....	68
4.3	Análisis espectral en xenón siete veces ionizado, XeVIII .....	70
4.3.1	Antecedentes .....	70
4.3.2	Estudio espectral de las series de Rydberg $4d^{l_0}nl$ y derivación de las polarizabilidades del carozo del XeVIII .....	73
4.3.3	Análisis espectral de las transiciones de core-excited $4d^l 5s5p \leftrightarrow 4d^l 5s5d$ y $4d^l 5s5p \leftrightarrow 4d^l 5p^2$ del XeVIII .....	76
	Configuración $4d^l 5s5d$ del XeVIII .....	77
	Configuración $4d^l 5p^2$ del XeVIII .....	81

## Capítulo 5

5.	Conclusiones generales y perspectivas .....	85
	Parte experimental .....	89
	Parte teórica .....	89
	Apéndice .....	90
	Bibliografía .....	96
	Agradecimientos .....	101
	Agradecimientos institucionales .....	103

<b>Indice de Figuras</b>		ii
		Pág
<b>Capítulo 2</b>		
Figura 2.1	Esquema de la fuente espectral .....	8
Figura 2.2	Esquema del circuito de descarga .....	10
Figura 2.3	Esquema del método experimental .....	16
Figura 2.4	Esquema general del procedimiento seguido en el análisis espectral .....	19
Figura 2.5	Esquema del montaje para observación del efecto de campos magnéticos pulsado sobre la descarga .....	21
Figura 2.6	Pulsos de la descarga eléctrica y de la descarga magnética .....	22
Figura 2.7	Diagrama de la disposición experimental para observación de la variación de la intensidad con el campo magnético .....	24
Figura 2.8	Curvas de intensidad de corriente y de líneas espectrales sin y con campo magnético .....	25
Figura 2.9	Diagrama experimental para observación de la variación de intensidad con el cambio de presión .....	26
Figura 2.10	Espectro de xenón centrado en 578 nm, 3 s de adquisición .....	27
Figura 2.11	Espectro de xenón centrado en 440 nm, 3 s de adquisición .....	28
Figura 2.12	Espectros de Xe-He y Xe a 70 mTorr en 578 nm .....	29
<b>Capítulo 4</b>		
Figura 4.1	Estructura de configuraciones del XeVI .....	67
Figura 4.2	$\Delta p/p(nl)$ versus $Q(nl)$ para la serie $ng$ .....	74

*Indice*

Figura 4.3	Evolución isoelectrónica de los valores calculados de la energía promedio de las configuraciones $4d^{\rho}5p^2$ y $4d^{\rho}5s5d$ en la secuencia de la AgI .....	82
Figura 4.4	Evolución de las integrales de interacción con las configuraciones de carozo excitado $4d^{\rho}5p^2$ y $4d^{\rho}5s5d$ en la secuencia de la AgI .....	83
Figura 4.5	Variación de la integral de interacción $R^1(5p5p,5s5d)$ entre las configuraciones de carozo excitado $4d^{\rho}5p^2$ y $4d^{\rho}5s5d$ a lo largo de la secuencia de la AgI .....	84

<b>Índice de Tablas</b>		iii
		Pág
<b>Capítulo 2</b>		
Tabla 2.1	Características geométricas de los tubos de descarga .....	9
Tabla 2.2	Especificaciones y característica de operación de los equipos utilizados .....	15
Tabla 2.3	Valores de operación de los equipos utilizados .....	17
Tabla 2.4	Líneas de xenón ensanchadas por la acción de un campo magnético .....	23
<b>Capítulo 4</b>		
Tabla 4.1	Valores de niveles de energía nuevos de las configuraciones $5s5p5d$ , $5p^3$ y $5s5p6s$ del XeVI .....	61
Tabla 4.2	Valores de los parámetros de energía para las configuraciones impares del XeVI .....	64
Tabla 4.3	Valores de los parámetros de ajuste y polarizabilidades .....	75
Tabla 4.4	Líneas clasificadas en el espectro del XeVIII .....	75
Tabla 4.5	Líneas observadas y clasificadas en la transición de configuraciones de carozo abierto $4d^p 5s5p \leftrightarrow 4d^p 5s5d$ del XeVIII .....	78
Tabla 4.6	Niveles de energía de la configuración $4d^p 5s5d$ del XeVIII.....	79
Tabla 4.7	Valores de los parámetros de energía de las configuraciones $5s$ , $5d$ , $5g$ y de carozo abierto $4d^p 5p^2$ y $4d^p 5s5d$ del XeVIII.....	80
Tabla A1	Líneas observadas para la configuración $5s5p5d$ del XeVI.....	91
Tabla A2	Líneas observadas para la configuración $5p^3$ del XeVI.....	94
Tabla A3	Líneas observadas para la configuración $5s5p6s$ del XeVI.....	96

## 1. Introducción

### 1.1 Reseña Histórica

Los gases nobles, descubiertos hacia el año 1894 por W. Ramsay y Lord Rayleigh[1], han deslumbrado a los investigadores desde entonces por su peculiar comportamiento, características físicas y aplicaciones. El solo hecho de asignarles diferentes nombres a través de la historia como “gases raros” o “gases inertes” en virtud de su comportamiento químico, muestra la intensa actividad investigativa que sobre ellos aún hoy día permanece. Aparte del estudio de su reactividad química, tratando de obtener mezclas con ellos, las investigaciones sobre su obtención, propiedades físicas y aplicaciones diversas han jugado un rol de gran importancia tanto en el desarrollo de la Ciencia Moderna como en la mejor comprensión de la estructura de la materia [1].

Por su parte, el estudio espectral sistemático moderno (que tiene en cuenta las correlaciones interelectrónicas y efectos relativistas) sobre estos elementos ( y demás de la Tabla Periódica) ha proporcionado abundante información estructural de gran utilidad y abierto grandes posibilidades de sus usos y aplicaciones que ha derivado, por ejemplo, en el desarrollo de nuevas fuentes espectrales, láseres, estudios de plasmas confinados y astrofísicos, etc.[2-5]

Adicional a lo anterior, la observación relativamente reciente de especies atómicas altamente ionizadas empleando diversas fuentes de excitación tales como fuentes de alta frecuencia, sparks, cátodo hueco, beam foil, tokamacs y plasmas generados por láser[4,5] ha posibilitado también una enorme actividad investigativa tanto en el campo teórico como experimental así como de aplicaciones diversas.

Entre las distintas fuentes desarrolladas, las descargas (Zeta y Theta Pinch) pulsadas en capilares han sido utilizadas para generar plasmas de gases nobles mediana y altamente

ionizados cuya radiación ha sido objeto de estudios tanto en modo espontáneo como estimulado[6-9]. La ventaja de este tipo de fuentes espectrales radica en la alta densidad de corriente por pulso que con ellas se logra para producir los plasmas altamente ionizados y cuyo espectro de emisión se ha observado desde la región de VUV hasta la región del IR [9,10,11].

Dado que con este tipo de descargas se excitan simultáneamente distintas especies iónicas, es necesario realizar la asignación de cada especie y posteriormente establecer su estructura de niveles de energía de cuyas propiedades o transiciones (permitidas y prohibidas) se pueden determinar diversos parámetros característicos del plasma: densidades, temperaturas, conductividad, etc.

Siguiendo esta sistemática, en el *Centro de Investigaciones ópticas, CIOp*, se han investigado plasmas de gases nobles mediana y altamente ionizados, descargando un banco de capacitores a través de un tubo capilar cuya radiación ha sido analizada desde los 200 hasta los 6800Å utilizando para su registro espectrógrafos para VUV y UV-VIS-IR [12-12h]

Paralelo al desarrollo experimental está la implementación de los programas de cálculos de parámetros atómicos, los cuales son utilizados actualmente como una gran herramienta y hoja de guía en la interpretación de los espectros atómicos. Tales programas que incluyen tanto tratamiento de sistemas de *una* configuración (*single-configurational approximation*) como de múltiples configuraciones (*multi-configurational approximation*) [13,13a,14], permiten al investigador actual correlacionar sus observaciones experimentales con estos cálculos ab-initio que lo llevan a inferir elaboradas conclusiones de las propiedades de los sistemas y las diversas interacciones que tienen lugar.

Sin embargo, muchas de las propiedades de las estructuras atómicas tales como regularidades, linealidades, discontinuidades, no son predichas por los cálculos ab-initio,

teniendo que recurrirse a la sistematización semiempírica, para utilizarlas en conjunto[2,5,15].

Continuando con la línea de trabajo del Grupo de Espectroscopía Atómica del CIOp, la presente Tesis se enmarcó en la investigación de estructuras atómicas de gases nobles mediana y altamente ionizados utilizando las técnicas propias de la espectroscopía óptica de emisión y en la que se presenta un nuevo aporte que permitirá interpretar mejor estos sistemas.

## 1.2 Motivaciones y esquema general

El presente trabajo, motivado por mejorar y ampliar el conocimiento existente, está relacionado con el estudio espectral en xenón, particularmente sobre el análisis de transiciones entre configuraciones en los iones *cinco* veces ionizado (XeVI) y *siete* veces ionizado (XeVIII), proporciona información estructural de sus niveles de energía y otros parámetros energéticos, potencial de ionización y parámetros de polarizabilidades del carozo “core” iónico. El interés de suministrar datos espectroscópicos se debe a sus importantes aplicaciones en física del láser, física de plasmas y física de altas temperaturas. Por ejemplo, el estudio de líneas de intercombinación resulta de gran utilidad en el diagnóstico de plasmas confinados y astrofísicos.

Las fuentes espectrales, descripción de los equipos así como los procedimientos experimentales utilizados para la obtención de los espectros son detallados en el Capítulo 2. Las fuentes espectrales fueron tubos de descarga tipo capilar excitadas por pulsos de alta densidad de corriente[9] y en las que se obtuvieron las especies atómicas estudiadas. Los espectros analizados se generaron en las regiones del ultravioleta de vacío (VUV) y visible (UV-VIS-IR) del espectro electromagnético. La región de VUV es una zona de gran interés

espectral ya que en ésta se presentan las transiciones de más alta energía (transiciones cuánticas al nivel fundamental y primeros niveles excitados así como transiciones entre configuraciones de carozo excitado) correspondientes a iones altamente ionizados. Para las mediciones de líneas espectrales sobre las placas, asignación iónica y demás criterios utilizados en el análisis espectral llevado a cabo, se aplicaron técnicas similares a las realizadas en Tesis anteriores [16,17] dentro del Grupo de Espectroscopía Atómica del CIOp, así como el registro de espectros con cámara CCD y fotomultiplicadores.

En este mismo capítulo se da una descripción de algunos mecanismos de excitación que toman lugar en este tipo de plasmas al igual que se describe el proceso de entrega de energía al gas con la variación de ciertos parámetros (tensión, presión, etc.), como fundamento para establecer la asignación iónica a través del comportamiento de las líneas espectrales. Todo el proceso sistemático seguido para el análisis espectral se esquematiza en la Figura 2.4. En la parte final de este capítulo, se presentan resultados preliminares sobre el efecto de campos magnéticos pulsados sobre la descarga gaseosa, manifestada en el desdoblamiento de líneas de xenón [18] así como la variación en su intensidad. Igualmente se presentan espectros a diferentes presiones del gas dentro del tubo tomados con registro optoelectrónico, para observación del comportamiento de líneas cuando se cambia la presión y cuando se utilizan mezcla de gases.

El Capítulo 3 contiene una descripción general de la teoría básica de átomos multielectrónicos basada en la aproximación de campo central y empleando el acoplamiento vectorial LS. Como soporte a la parte experimental de este trabajo, se realizaron cálculos teóricos de tipo Hartree-Fock Relativista (HFR) y de diagonalización de matrices de energía. Los valores experimentales de los niveles energía de las configuraciones estudiadas así como los demás parámetros energéticos fueron interpretados ajustando las expresiones de energía teórica a los niveles observados mediante técnicas Least-Squares (LSF); todo esto contenido en el paquete de programas desarrollado por R. D. Cowan y que son brevemente comentados en este capítulo de la tesis. En este mismo

capítulo se plantea en forma muy general la teoría sobre transiciones radiativas, ampliamente desarrollada en textos especializados en la temática [14,19] al igual que se presenta una breve descripción de la estructura de átomos altamente ionizados [2,5,15] la cual es aplicada para el análisis de parámetros de polarizabilidades del carozo iónico del átomo hidrogenoide XeVIII.

El análisis espectral nuevo de las configuraciones desconocidas  $5s5p5d$ ,  $5p^3$  y  $5s5p6s$  pertenecientes al XeVI permitió determinar dieciocho niveles de energía para la primera configuración, cinco niveles de energía para la  $5p^3$  y tres niveles de energía para la última configuración, así como los demás parámetros energéticos [20] es detallado en el Capítulo 4. Para este mismo ion se adelantaron también estudios de la configuración  $5s5p4f$  cuyos resultados preliminares son presentados aquí mismo.

En este mismo capítulo se presenta una revisión de los niveles de las configuraciones tipo  $nl$  en XeVIII, reportados por Larsson et-al [21] y Wang et-al [22] los cuales fueron ajustados para un nuevo cálculo de los parámetros de polarizabilidades del carozo iónico [22]. En este ion también se adelantó un análisis espectral de transiciones entre las configuraciones de carozo excitado (abierto)  $4d^p5s5p - 4d^p5s5d$  y  $4d^p5s5p - 4d^p5p^2$ . La primera de ellas, la  $4d^p5s5p$ , fue parcialmente conocida por los trabajos de Blackburn et-al [24] y de Kaufmann et-al [11,25] con transiciones al nivel fundamental, por lo que en este capítulo de la tesis se presentan, por primera vez, los resultados de las configuraciones  $4d^p5s5d$  y  $4d^p5p^2$ . Adicionalmente se presentan resultados teóricos de los parámetros de energía de estas configuraciones para el XeVIII y demás iones de la secuencia isoelectrónica desde la AgI hasta el LaXI. Las transiciones entre este tipo de configuraciones con este tipo de fuente, permiten ampliar las expectativas de trabajo en la búsqueda de emisión estimulada cerca de la región VUV y de los rayos-X blandos[26,27].

En la parte final, capítulo 5, se expresan las conclusiones generales de esta tesis doctoral así como las sugerencias para futuros trabajos tendientes a continuar las investigaciones en gases nobles ionizados mediante la técnica de espectroscopía óptica de emisión.

## **2. Instrumentación y procedimientos experimentales. Mecanismos de excitación**

### **2.1 Introducción**

En el presente capítulo, se describen y especifican, en forma general, la instrumentación y equipos empleados para la adquisición, medida y procesamiento de los espectros así como también las características de operación del sistema de descarga incluyendo los mecanismos de excitación e ionización por impacto directo. Los distintos esquemas experimentales para la obtención de los espectros y su evaluación son también presentados en esta sección.

### **2.2 Equipamiento utilizado**

La instrumentación utilizada para la obtención de los espectros de los iones estudiados así como los equipos para el procesamiento de la información está conformada básicamente por los siguientes elementos:

- Fuentes espectrales: acopladas a sistemas de descargas pulsadas (excitación) y a sistemas de vacío.
- Espectrógrafos para las regiones del ultravioleta de vacío, V.U.V y de ultravioleta-visible –infrarrojo, U.V-VIS-IR, equipados con redes de difracción cóncava y plana, respectivamente, para el análisis y registro de la radiación.
- Monocromador Digikrom, totalmente automático, para la región de UV-VIS-IR, equipado con dos redes de difracción.
- Cámara CCD, intensificada para el UV (ST-6I) y enfriamiento tipo Peltier, con software para PC para la adquisición y procesamiento de los espectros.
- Fotomultiplicador acoplado a un osciloscopio de lectura rápida para la detección de líneas espectrales
- Comparador automático Grant y, manual Carl-Zeiss, destinados a las medidas de las líneas espectrales sobre las placas.



Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron cuatro tubos: tres de ellos de configuraciones similares al de la Figura 2.1 y otro de configuración diferente para estudio cualitativo de efecto Zeeman pulsado [18], cuyas características geométricas y rangos de presiones de trabajo se presentan en la Tabla 2.1

L(cm)	S(cm)	D <sub>i</sub> (mm)	Emisión	Efecto	P(mTorr)	Observ.	Refrigerado
170	150	5	Esp y láser		50-120	UV-VIS-IR	Si
140	110	3	Espontánea		5- 80	UV-VIS-IR	Si
100	85	3	Espontánea		50-200	VUV	Si
8	45	3	Espontánea	Zeeman	5- 80	UV-VIS-IR	No

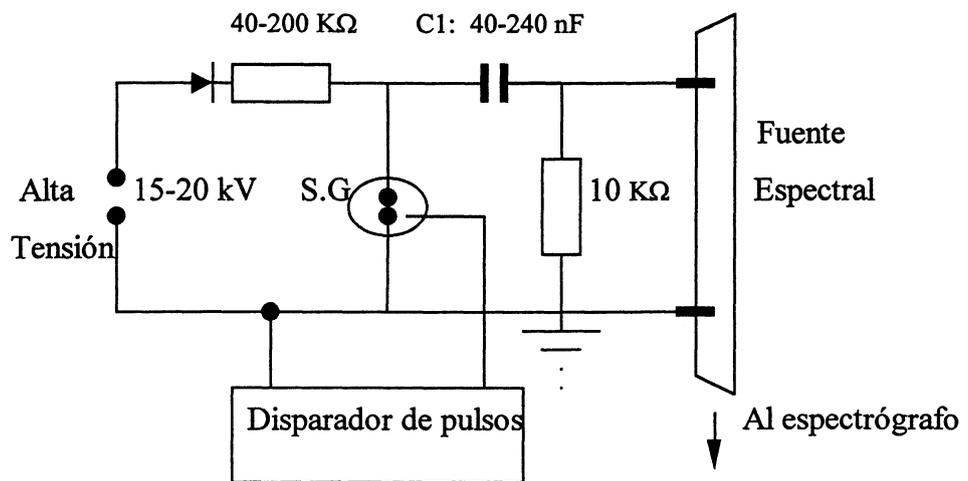
**Tabla 2.1.** Características geométricas, tipo de emisión, efecto observado, rangos de presión y región de observación de los tubos de descarga. L: Longitud, S: separación entre electrodos, D<sub>i</sub>: diámetro interno, P: presión

Para la evacuación de los tubos se utilizó un sistema convencional de vacío obteniéndose presiones del orden de  $10^{-3}$  mTorr cuando se trabajó en las regiones de UV-VIS-IR y de  $10^{-5}$  mTorr para la región de VUV. Como gas de trabajo se usó xenón espectroscópicamente puro. Para evitar la contaminación del gas con impurezas provenientes de los vapores de las bombas de vacío, se intercaló una trampa refrigerada con aire-líquido en el tubo que comunica a la bomba con el tubo de descarga.

La calidad de los espectros así como de sus líneas espectrales estuvo determinada fundamentalmente por las presiones de operación dentro del rango de 5 a 200 mTorr. Los rangos de presiones para la obtención de “buenas” líneas espectrales en XeVI y XeVIII fueron de 5 a 100 mTorr y de 5 a 60 mTorr, respectivamente. Como criterio para la asignación iónica se tomó en cuenta las variaciones de estas presiones la cual implica una variación en la intensidad de los espectros ( y de la líneas) de los iones; en xenón, a medida que se baja la presión del gas dentro del tubo, aumenta la intensidad de las líneas de iones altos (XeVII, XeVIII y XeIX), ya que el hecho implica un aumento de energía.

## 2.4 Circuito de la fuente de descarga. Descargas pulsadas

El sistema utilizado para la excitación del gas corresponde a un circuito de descargas eléctricas rápidas a través del tubo. La carga se acumula en un banco de capacitores C1 de baja inductancia los cuales operan con tensiones entre 15 y 20 kV como se muestra en el circuito de la Figura 2.2. Para la obtención de altos grados de ionización en xenón se trabajó con una capacidad de hasta 240 nF. La frecuencia de pulsos fue controlada por medio de un trigger (disparador de pulsos) conectado al spark-gap (SG).



**Figura 2.2** Esquema del circuito de descarga

La operación del circuito se puede describir del siguiente modo. La tensión de carga al sistema se hace por medio de un variac conectado a la línea de alimentación (~220 V) el cual le entrega tensión a un transformador de alta alcanzándose tensiones entre 15 y 20 kV. Todo el ciclo completo se hace en dos etapas: una de carga y la otra de descarga. Durante el semiciclo de carga no hay conducción a través del Spark-Gap almacenándose la energía en el capacitor C1. Cuando la energía almacenada en el capacitor alcanza el nivel deseado, el trigger cierra el circuito (conducción a través del

Spark-Gap) y la energía es entregada al gas contenido en el tubo en un único pulso. Cuando la corriente que fluye por el gas cae por debajo del valor de la corriente en el Spark-Gap, se abre el circuito, el capacitor comienza a cargarse nuevamente y el ciclo se repite.

En resumen, por medio del disparador de pulsos se cierra (y abre) periódicamente el circuito de descarga con un pulso de alta tensión, produciéndose la ruptura dieléctrica del gas (breakdown) contenido en el tubo. La capacidad dieléctrica del gas ofrece mucho menos impedancia que la resistencia de  $10\text{ k}\Omega$  al paso de la corriente, por lo que esta define el tiempo de descarga del capacitor. Valores de intensidad de corriente obtenidas en las puntas de una espira de Rogowski y medidos con un osciloscopio de  $100\text{ Mhz}$  estuvieron entre  $1.5$  a  $3.0\text{ kA}$  con duraciones entre  $1.5$  a  $3.0\text{ }\mu\text{s}$  a FWHM (Full Width Half Maximum)[18].

### 2.4.1 Proceso de excitación

La técnica de excitación de un gas por medio de descargas pulsadas permite la introducción de grandes potencias en la descarga en tiempos muy cortos. Si una tensión  $V$  suficientemente alta es aplicada en los electrodos del tubo de descarga que contiene al gas, éste en el “breakdown” conduce y la corriente tenderá a ser muy alta a una tensión particular. Esta caída de tensión en el breakdown ( $V_b$ ) depende de la naturaleza del gas, de la presión del gas, de la separación entre los electrodos y del diámetro del tubo. En general, la excitación dependerá de la relación  $V/p$  del gas [28,29].

En el breakdown la corriente sube abruptamente a un valor determinado por la inductancia, la resistencia en el circuito y, la energía disponible en la fuente. Después de esta subida inicial de la corriente, el campo cae hasta que la corriente logra un valor particular después de la cual, la tensión suministrada es independiente de la corriente. La corriente entonces decae de acuerdo con la constante de tiempo del circuito [29].

Dada la naturaleza de estas descargas, se obtienen por tanto altas densidades de corriente como resultado de la considerable ionización que ocurre. Ya que en el periodo de ruptura del gas (breakdown) en que  $V/p$  tiende a ser muy alto, el grado de excitación e ionización del gas quedan determinado por esta relación. Esta razón determina la energía ganada por un electrón en cada recorrido libre medio.

### 2.4.2 Descripción cualitativa de la excitación e ionización por impacto electrónico

En una descarga gaseosa están presente simultáneamente distintos mecanismos de colisiones; las colisiones por impacto electrónico directo (ID) con átomos son las más comunes y estudiadas. Dentro de éstas, las colisiones elásticas son las de mayor interés como medio de obtener excitación selectiva y generalmente se esquematizan de la forma



donde X representa un átomo. X (= XI) es un átomo neutro,  $X^+$  (= XII) es un átomo *una vez* ionizado,  $X^{3+}$  (= XIV) un átomo triplemente ionizado y así sucesivamente.

El parámetro de sección eficaz Q para excitación directa a un estado excitado 2 desde el estado fundamental 1 por impacto electrónico, es en primera aproximación, proporcional a la probabilidad de transición radiativa de Einstein

$$Q_{12} \propto A_{21} \quad (2.2)$$

esto indica que las grandes secciones eficaces son obtenidas para transiciones ópticamente permitidas donde  $A_{21}$  es grande [29]. En el caso de los gases nobles donde la principal fuente de excitación se debe a impacto electrónico directo desde el estado fundamental, ocurre a través del mecanismo [29]



con  $m = n+1, n+2, n+3, \dots$ , donde  $n = 2,3,4$  y  $5$  para neón, argón kriptón y xenón , respectivamente.

Un electrón con energía suficiente excitará un átomo siempre y cuando se cumplan ciertas condiciones. En general, las colisiones son no frontales por lo que el momentum angular del electrón y del átomo con respecto al centro de masa del sistema debe conservarse. Esto significa que la variación del momentum angular del sistema *antes* y *después* de la colisión  $l_1 - l_2$  debe ser igual a  $\Delta l$ , es decir, a la variación del momentum angular interno del átomo. En otros términos, la variación  $\Delta l$  conlleva a la variación del momentum angular total  $\Delta j$  ( $j = l + s$ ).

Como resultado del impacto, el átomo usualmente puede eyectar uno o varios electrones quedando cargado positivamente (ion). Cuando el electrón incidente se aproxima a un átomo, aquel, puede en virtud de su campo eléctrico, interactuar con uno de los electrones ligados más próximo a su trayectoria. Si la fuerza ejercida por el electrón incidente es suficiente y actúa por un tiempo apropiado, el electrón ligado puede ser arrancado de éste. El grado de “penetración” del electrón incidente dentro del átomo depende de su dirección inicial y velocidad y también del número y configuración de los electrones atómicos.

Puesto que el átomo no es una distribución rígida de cargas, la aproximación del electrón incidente desplazará a los electrones del átomo con respecto al núcleo produciéndose un dipolo eléctrico inducido. El grado de polarización es mayor en los átomos más pesados, el cual se incrementa con el número atómico [28].

De esto se concluye entonces que el intercambio de momentum, el potencial de ionización y la probabilidad de ionización están muy relacionados con la polarización del átomo[28].

Algunos de los mecanismos de ionización de átomos por impacto electrónico son esquematizados de las siguientes maneras:

1. Ionización simple de la capa externa con el ion resultante en el estado fundamental



2. Ionización simple de la capa externa con el ion resultante en un estado excitado



3. Doble ionización de la capa externa



Para átomos pesados se obtiene

4. Ionización múltiple de la capa externa



5. Ionización de una capa interna con eyección de electrones Auger o emisión de rayos X



El tratamiento detallado de esta temática se encuentra en bibliografía más especializada [29,30,31]. Por otra parte, técnicas de diagnóstico de plasma para medidas de temperatura, densidades y otros parámetros son ampliamente descriptos en el texto de Griem [32].

## 2.5 Equipos de registro y de medida de líneas espectrales

El presente trabajo se realizó en su totalidad en el *Centro de Investigaciones Ópticas, CIOp*, con la utilización de los equipos de análisis y medidas de las líneas espectrales y cuyas especificaciones se dan en la Tabla 2.2

Equipo	Montaje	Red(lin/mm)	Focal(m)	Rango(Å)	Disp. Recip.
Espectrógrafo	Ebert	600 plana	3.4	2000-10000	5(Å/mm)
Espectrógrafo	Ebert	600 plana	3.0	2000-8000	5(Å/mm)
Espectrógrafo	Robin	1200 cóncava	3.0	250-2100	2.7(Å/mm)
Monocromador	Czerny-Turner	600, 1200 planas	0.5	2000-11000	16(Å/mm) para 1200

**Tabla 2.2** Especificaciones y características de operación de los equipos utilizados. La dispersión recíproca lineal está referida al primer orden de difracción.

El trabajo experimental desarrollado con estos equipos permitió la obtención de valiosa información de líneas espectrales de xenón desde  $\cong 250$  hasta 6800 Å y asignaciones iónicas hasta XeIX. La detección de grados intermedios y altos de ionización garantizan la eficiencia de la fuente espectral para estudios de gases nobles cuyos resultados son de gran interés en física de colisiones, diagnóstico de plasmas confinados, astrofísica y física del láser.

Las medidas de las líneas espectrales sobre las placas se realizaron con un ayuda de dos comparadores: un comparador automático Grant, con registro fotoelectrónico,

con una precisión reportada de 1  $\mu\text{m}$  y otro comparador manual Carl-Zeiss, con desplazamiento en los ejes X e Y (para asignación iónica) perpendiculares a la línea de visión y con una escala graduada en micras. Las precisiones de estos equipos permitió medir las posiciones de las longitudes de onda de las líneas con una incerteza estimada de 0.02 Å. Como criterio para las asignaciones iónicas se tuvo en cuenta la variación de la intensidad de las líneas en los espectros conforme a como cambia ésta con la presión del gas en el tubo.

## 2.6 Montajes experimentales y procedimiento

Diferentes disposiciones experimentales de los equipos fueron utilizadas para llevar a cabo las investigaciones que dieron lugar a esta tesis. Una de estas disposiciones se esquematiza en el siguiente en el diagrama de bloques de la Figura 2.1

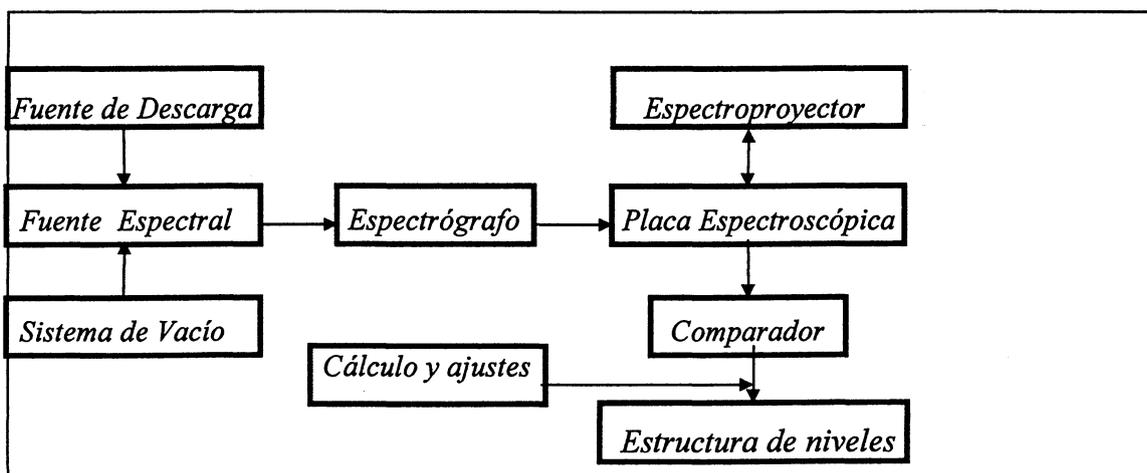


Figura 2.3 Esquema del método experimental

Para la obtención de los espectros estudiados, las fuentes espectrales (en cada caso) se observaron longitudinalmente, siendo enfocada la radiación en la rendija de entrada de los espectrógrafos. Valores típicos de los parámetros ajustables utilizados en el procedimiento y toma de datos experimentales son mostrada en la Tabla 2.3.

Parámetro	Valores	Observación
Presión (mTorr)	5-200	XeVI: 5-80, XeVIII:5-60 en UV-VIS-IR XeVI y XeVIII: 5-200 en VUV
Tensión aplicada (kV)	15-20	-
Tiempo de Exposición (min)	3-10	Placas para Visible: 3 min Placas para VUV: 5-10 min
Frecuencia de pulsos ( $s^{-1}$ )	5-8	-
Rendija de entrada ( $\mu m$ )	15-40	-

*Tabla 2.3 Valores de operación de algunos de los equipos utilizados y mejores rangos de observación de los espectros.*

El procedimiento experimental general, descrito también en tesis anteriores [16,17], se inicia con una adecuada limpieza del tubo de descarga a través del sistema de vacío. Una vez se tengan las condiciones favorables, se toman los espectros excitando el gas por medio de la fuente de descarga descrita anteriormente, llevando la radiación a los espectrógrafos con la óptica apropiada y registrando los mismos sobre placas espectroscópicas en la región de interés. Las placas son llevadas posteriormente a los equipos de medidas. Los resultados, contenidos en tablas que especifican los números de onda en vacío ( $\sigma_{vac}$ ), Intensidad (I), así como la respectiva asignación iónica de las líneas espectrales observadas sirven como soporte fundamental para el análisis espectral propiamente dicho esquematizado en la Figura 2.4. Paralelo a este procedimiento, se realizan los cálculos de parámetros atómicos con programas instalados en una workstation así como el estudio de regularidades presentes.

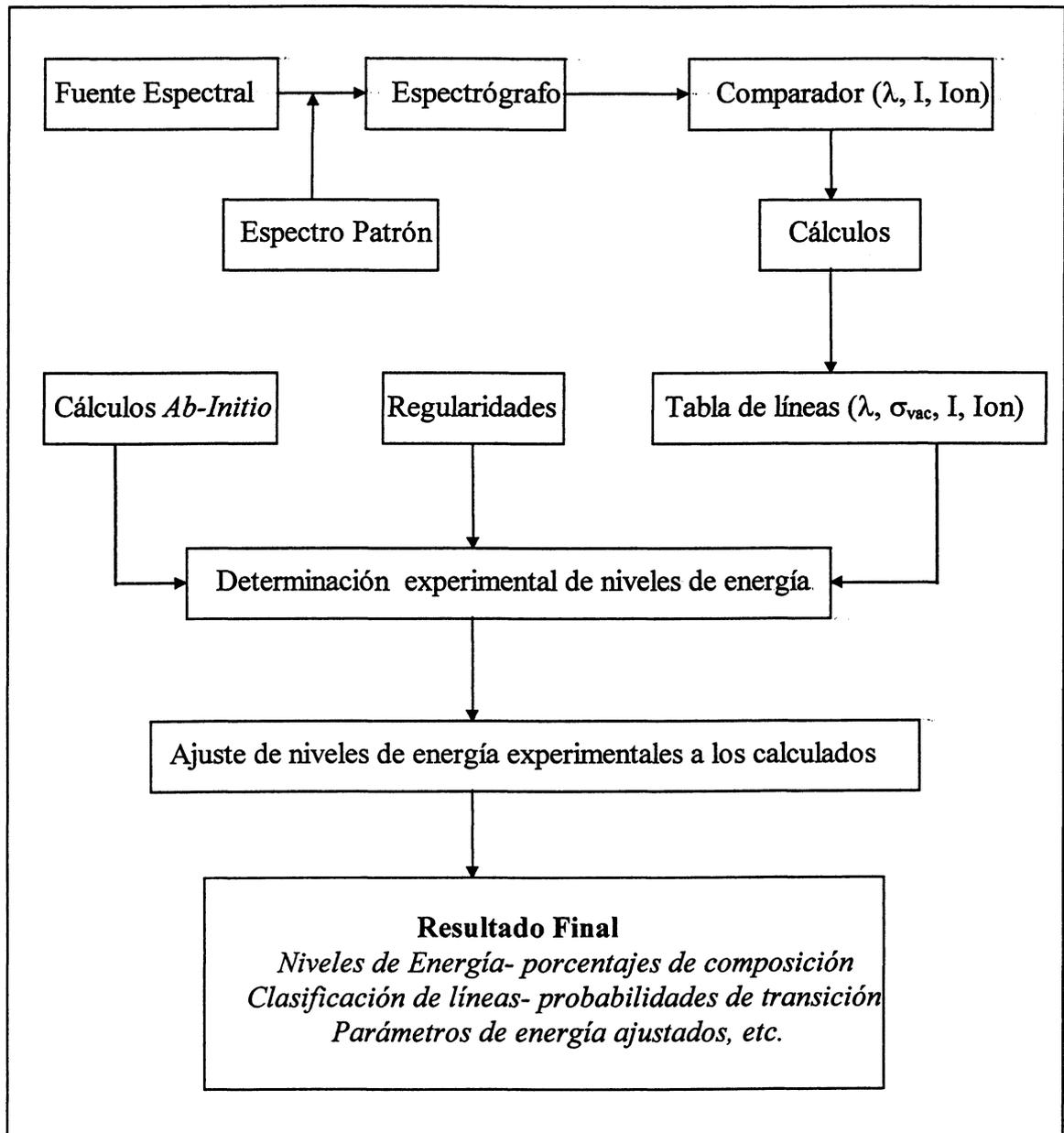
Los espectros analizados fueron registrados en placas espectroscópicas apropiadas para la zona espectral estudiada. Para la región de VUV se usaron placas Ilford Q-2 y Kodak SWR, mientras que para la región del UV-Visible placas Kodak 103-aO y 103-aF y para el infrarrojo cercano placas Kodak I-N. Cuando se quiso observar

el comportamiento (intensidad) de líneas de xenón con registro optoelectrónico, se usó una cámara CCD intensificada para el UV y un fotomultiplicador.

Para la identificación y medida de las líneas espectrales obtenidas con el espectrógrafo montaje Robin para VUV, se usaron patrones internos de espectros de xenón analizados y líneas conocidas de C, O y N, las cuales aparecen como impurezas en esta región. En cuanto a las líneas de xenón en el visible obtenidas con el espectrógrafo montaje Ebert, se determinaron por comparación con las medidas interferométricas de Valero et-al [33].

El cálculo de los niveles de energía de los iones analizados, se realizó con programas tipo Hartree-Fock relativista instalados cuyos resultados fueron correlacionados con los datos experimentales. El resultado final dentro de los límites del error instrumental, refleja la conjugación de un trabajo experimental con un análisis espectral soportado por los cálculos teóricos, métodos semiempíricos, (secuencias isoelectrónicas, homólogas, homonucleares, etc) y la bibliografía existente.

**ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO**



*Figura 2.4 Esquema general del procedimiento seguido en el análisis espectral.*

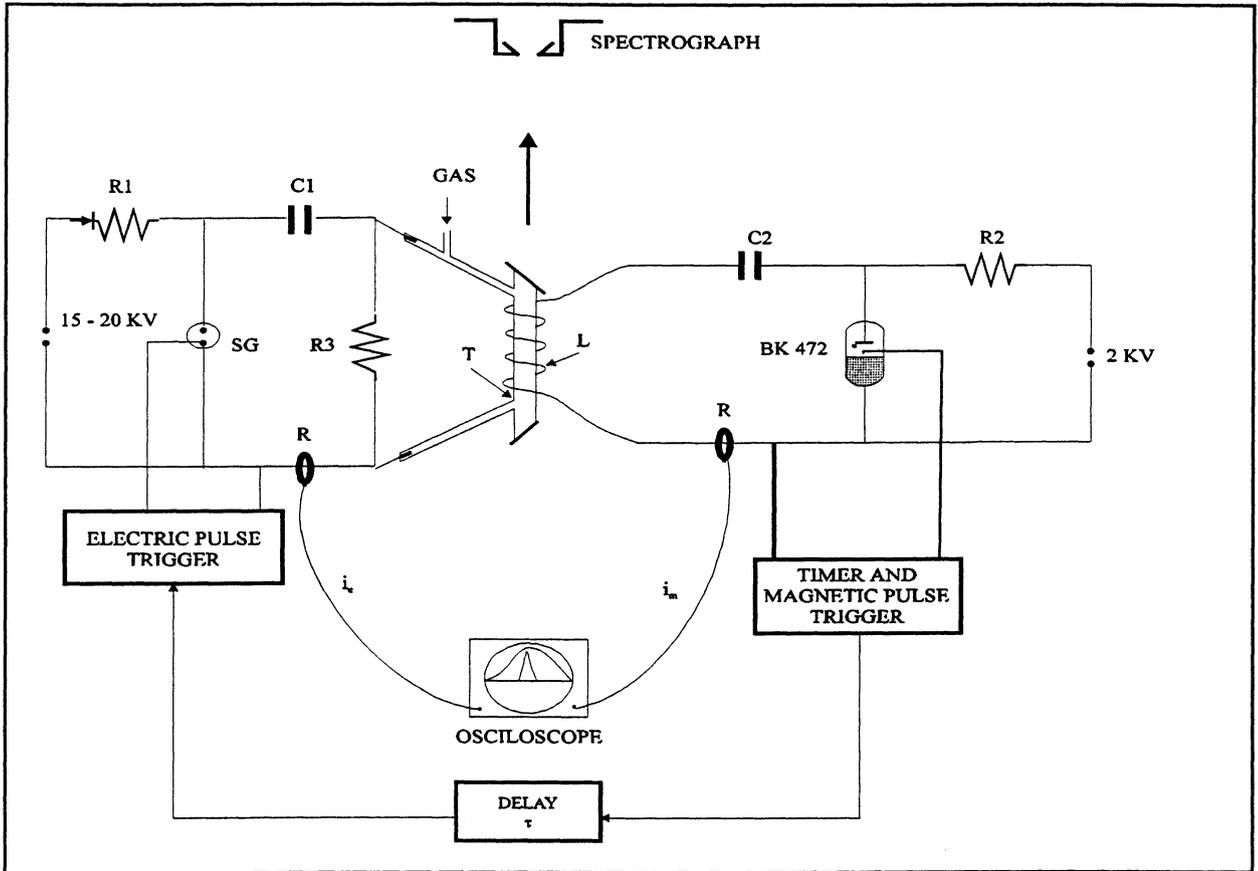
## 2.7 Otros métodos experimentales

Diversos experimentos fueron utilizados como técnicas complementarias a los métodos descritos anteriormente, los cuales sirvieron, por un lado, como soporte para el análisis espectral llevado a cabo, utilizando nuevas herramientas de trabajo: fotomultiplicadores, cámara CCD, etc, y por otra parte, para dejar abierta la posibilidad de nuevas líneas de investigación tales como, estudios temporales de líneas espectrales, análisis del comportamiento de las mismas bajo diferentes condiciones de trabajo, estudios dinámicos de plasmas, etc,

### 2.7.1 Campo magnético pulsado sobre la descarga de xenón

Una variante del esquema mostrado en la Figura 2.2 para observación del efecto sobre la descarga gaseosa cuando se le aplicó un campo magnético pulsado, es mostrado en el montaje experimental de la Figura 2.5. Las condiciones de la descarga eléctrica son las mismas que las descritas en la sección 2.4 de esta tesis. Para este experimento, la descarga eléctrica fue sometida a la acción de un campo magnético pulsado y axial al eje del tubo, el cual fue generado por el inductor L de unas 100 espiras enrolladas alrededor de él. El campo magnético se obtiene cuando se descarga el banco de capacitores  $C2 = 100 \text{ nF}$ , cargados a una tensión de 2 kV.

Para que los pulsos de descarga eléctrica que excitan el gas se produzcan dentro de los pulsos magnéticos, un circuito de disparo magnético (trigger o disparador magnético), que descarga el capacitor C2 por medio de la válvula de ignitrón de mercurio de cátodo frío(BK 472), es acoplado a un retardador de tiempo (Delay), que a su vez controla el disparador del pulso eléctrico (trigger o disparador eléctrico) por medio del Spark- Gap (SG) [18,34].



**Figura 2.5** Esquema del montaje para la observación del efecto de campos magnéticos pulsado sobre la descarga:  $R_{1,2,3}$  : resistencias,  $C_{1,2}$  : capacitores,  $T$ : tubo de descarga,  $L$ : Inductor.

Tanto el pulso magnético como el pulso eléctrico fueron registrados simultáneamente a través de las espiras de Rogowski (R) conectadas a un osciloscopio de 100 MHz como se muestran en la Figura 2.6. En esta se aprecia que la duración del pulso magnético a FWHM (Full Width Half Máximo) es de unos  $\sim 150 \mu s$ , mientras que la duración del pulso eléctrico es de unos  $\sim 3 \mu s$ . Esta condición asegura que los pulsos de la descarga en el gas ocurran siempre dentro de los pulsos magnéticos, esto es, las descargas eléctricas ven siempre un campo constante.

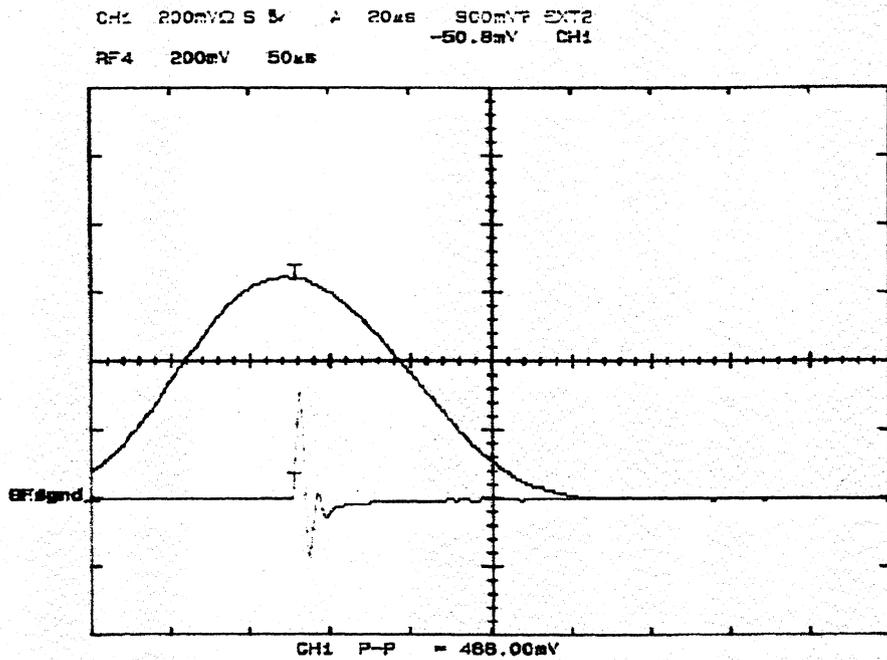


Figura 2.6 Pulsos de la descarga eléctrica y de la descarga magnética

A pesar de las inestabilidades del circuito retardador de tiempo causadas por las interferencias electromagnéticas, se pudo observar sobre las placas espectroscópicas un ensanchamiento de algunas líneas de xenón cuya descarga fue sometida a la acción del campo magnético [18]. El ensanchamiento observado en algunas líneas de XeII y XeIII está de acuerdo con los resultados de desdoblamiento Zeeman anteriormente publicados por Humphreys [35,36], utilizando un método experimental distinto. Así mismo se observó ensanchamiento en otras líneas no observado antes, las cuales son presentadas en la Tabla 2.4.

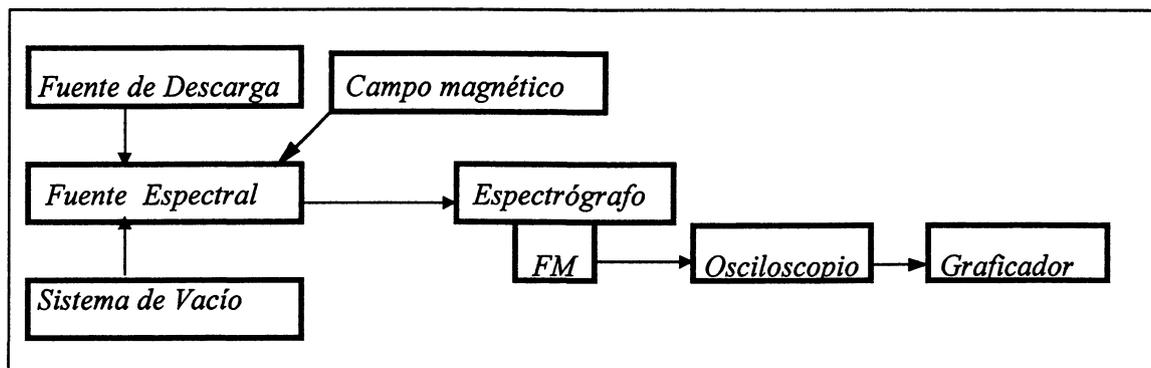
$\lambda(\text{\AA})$	Grado de ionización	Asignación	Referencia
4651.90	XeII	$(^3\text{P})6s\ ^2\text{P}_{1/2} - (^3\text{P})6p\ ^2\text{D}_{1/2}$	[35]
4683.53	XeIII	$(^4\text{S})6s\ ^2\text{S}_1 - (^4\text{S})6p\ ^3\text{P}_2$	[35]
4723.62*	XeIII	$(^4\text{S})6s\ ^3\text{S}_1 - (^4\text{S})6p\ ^5\text{P}_1$	[18]
5007.80*	XeV	$5s^2 5p 4f(^2\text{P})\ ^3\text{D}_3 - 5s^2 5p 5d(^2\text{P})\ ^1\text{D}_2$	[18]
5191.34	XeII	$(^3\text{P})6s\ ^4\text{P}_{0/2} - (^3\text{P})6p\ ^4\text{D}_{0/2}$	[35]
5339.31	XeII	$(^3\text{P})6s\ ^4\text{P}_{2/2} - (^3\text{P})6p\ ^4\text{P}_{1/2}$	[35]
5372.39	XeII	$(^3\text{P})6s\ ^4\text{P}_{1/2} - (^3\text{P})6p\ ^4\text{P}_{0/2}$	[35]
5438.95	XeII	$(^3\text{P})6s\ ^2\text{P}_{1/2} - (^3\text{P})6p\ ^2\text{S}_{0/2}$	[35]
5472.58	XeII	$(^3\text{P})5d\ ^4\text{D}_{3/2} - (^3\text{P})6p\ ^4\text{D}_{3/2}$	[35]
5531.03	XeII	$(^3\text{P})5d\ ^4\text{D}_{3/2} - (^3\text{P})6p\ ^4\text{D}_{2/2}$	[35]
5714.67*	XeVIII	No clasificada	[18]
5976.44	XeII	$(^3\text{P})6s\ ^4\text{P}_{1/2} - (^3\text{P})6p\ ^4\text{P}_{1/2}$	[35]

**Tabla 2.4** Líneas de xenón ensanchadas por la acción de un campo magnético.

(\*) ensanchamiento no observado antes

Como puede apreciarse de la Tabla 2.4 la mayoría de las líneas desdobladas pertenecientes tanto al XeII como al XeIII y observadas en este experimento, corresponden a la transición  $6s - 6p$  (excepto las líneas 5472.58 y 5531.03 Å), cuyo análisis detallado será tema de investigación en trabajos posteriores a este.

Para observar la variación en la intensidad que sufren algunas líneas de xenón cuando se aplicó el campo magnético, se diseñó otro experimento en el que se detectaron las líneas espectrales con un fotomultiplicador acoplado a un osciloscopio como se muestra en el esquema de la Figura 2.7. En este caso se utilizó el espectrógrafo 3.4 m de distancia focal para la región visible como monocromador, adosando a la rendija de salida el fotomultiplicador y éste conectado al osciloscopio. El espectro de xenón fue observado entre 4500 y 6000 Å



**Figura 2.7.** Diagrama de la disposición experimental para observación de la variación de la intensidad con el campo magnético.

Los trazos simultáneos del pulso de la corriente de la descarga en el gas y de las intensidades de algunas líneas de xenón *sin* y *con* campo magnético son mostradas en cada una de las Figuras 2.8. En todas las gráficas, las tres curvas representan la intensidad de la corriente A (curva similar a una senoide), las intensidades de las líneas sin campo B, y con campo magnético C. En todas las líneas observadas, su intensidad disminuye por la acción del campo aplicado como puede apreciarse, cuyo estudio será tema de investigación en trabajos futuros.

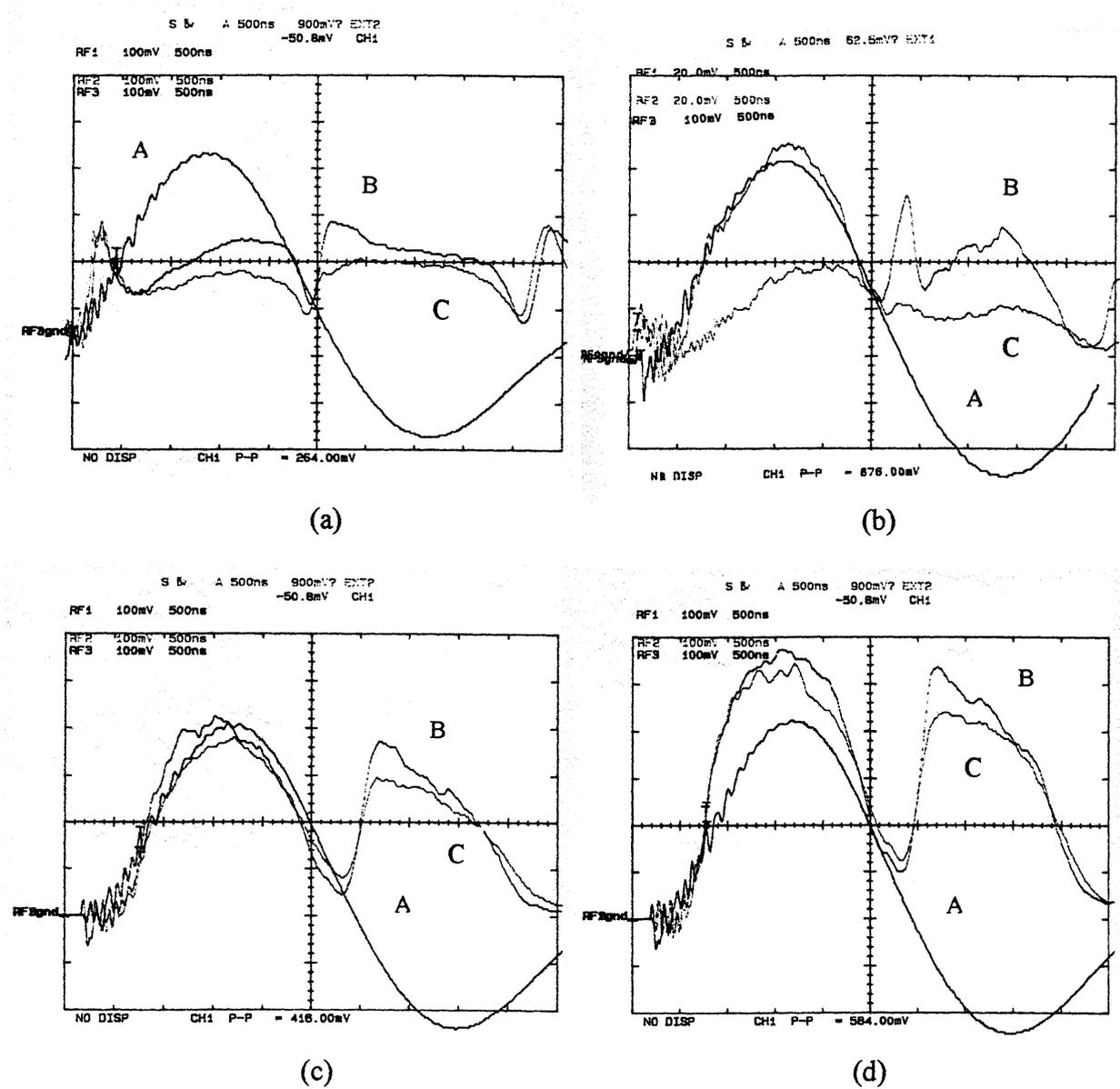
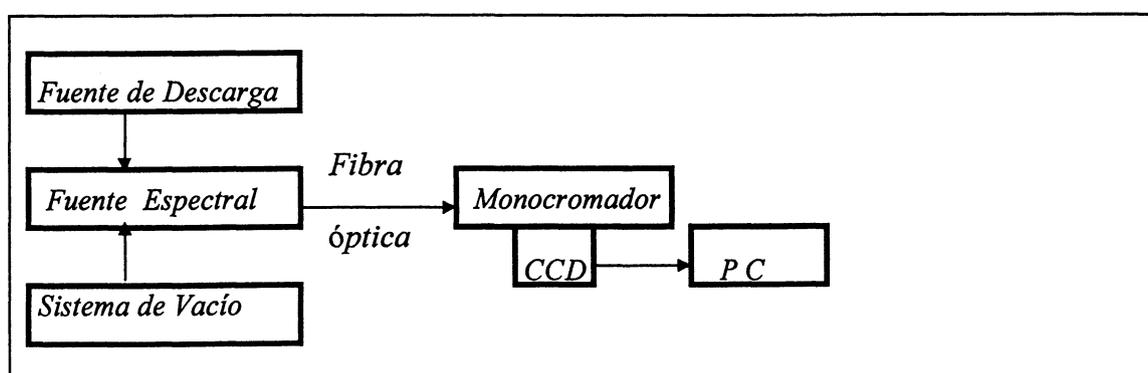


Figura 2.8 Intensidad de la corriente A, intensidades de las líneas sin campo B y con campo C. En (a)  $\lambda = 5419.15\text{\AA} \in$  al XeII, en (b)  $\lambda = 4723.60\text{\AA} \in$  XeIII, en (c)  $\lambda = 4954.13\text{\AA} \in$  al XeV y en (d)  $\lambda = 5159.08\text{\AA} \in$  al XeV.

### 2.7.2 Variación en la intensidad de líneas de xenón por efecto del cambio de presión

Otro experimento fue llevado a cabo para observar la variación en la intensidad de líneas del espectro de xenón a medida que se cambia la presión del gas dentro del tubo. Como sistema de detección en este experimento se utilizó una cámara CCD acoplada a la rendija de salida de un monocromador de 50 cm de distancia focal. Este sistema de detección, fue implementado en el Laboratorio de Espectroscopía Atómica del CIOp como soporte para la asignación iónica de las distintas especies atómicas y análisis temporal de espectros a tiempo real como técnica complementaria al registro convencional fotográfico, que ofrece aun una mejor resolución espacial.

La Figura 2.9 muestra en forma esquemática la disposición experimental utilizada para la observación de la variación de la intensidad de algunas líneas de xenón cuando se cambia la presión del gas dentro del tubo de descarga.



**Figura 2.9** Diagrama de la disposición experimental para observación de la variación de la intensidad con el cambio de presión.

Las características de la fuente espectral con su sistema de descarga y de vacío fueron descritas en las secciones anteriores de esta tesis. El tubo utilizado fue de 140 cm y

de 3 mm de diámetro interno cuya radiación fue llevada a la rendija de entrada del monocromador por medio de una fibra óptica. Todos los espectros fueron registrados con una cámara CCD modelo (ST-6I) de 375x242 pixeles, con enfriamiento termoelectrico tipo Peltier para reducir el ruido de fondo. La cámara es operada a través de un software CCDOPS compatible a PC's cuyo menú es de fácil manejo. Para obtener los espectros, los datos son adquiridos en formato ASCII los cuales son levantados con graficadores comerciales.

En este experimento se pudo de observar el comportamiento de la intensidad de líneas de xenón conocidas, pertenecientes a distintos grados de ionización cuando se varió la presión del gas dentro del tubo de descarga. La gráfica de la Figura 2.10 corresponde al espectro de xenón para una longitud de onda centrada en 578 nm donde aparecen señaladas las longitudes de onda de algunas líneas de xenón neutro y *una vez* ionizado. Una primera observación para esta región es la presencia de las líneas de xenón neutro solo a presiones altas ( $\geq 180$  mTorr), las cuales levantan el fondo por su gran intensidad respecto a los de más bajas presiones. Otra característica que se observa es la disminución gradual de la intensidad de líneas de XeII a medida que se baja la presión. Sin embargo, lo que caracteriza a las líneas de XeII (y XeIII) en esta fuente espectral, es que ellas aparecen *en todos* los espectros cuando se hace un barrido de presión, disminuyendo su intensidad a medida que esta se baja.

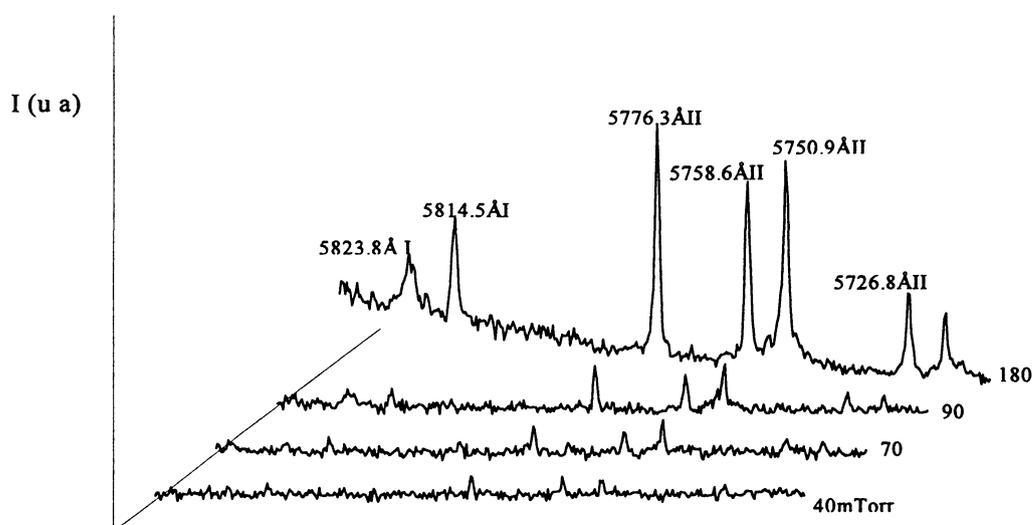


Figura 2.10. Espectro de xenón centrado en 578 nm, 3 s de adquisición

Para el espectro de la Figura 2.11, el cual fue registrado para longitud de onda centrada en 440 nm, a distintas presiones, se observa el mismo comportamiento en las líneas de XeII. En este tubo espectral, líneas de XeIV aparecen a presiones intermedias en el rango de 200 a 5 mTorr como se aprecia en la línea a 4401.0 Å de este ion.

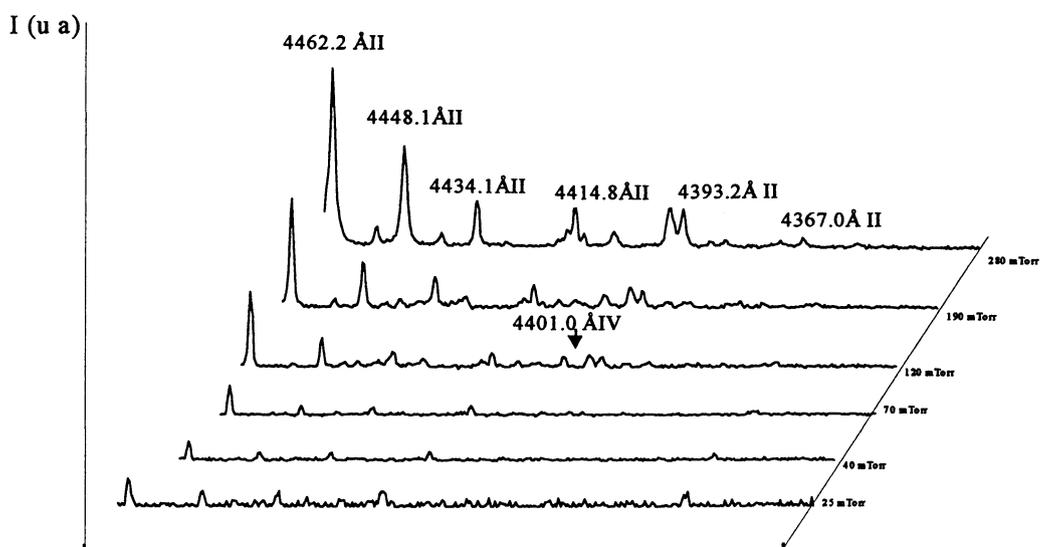
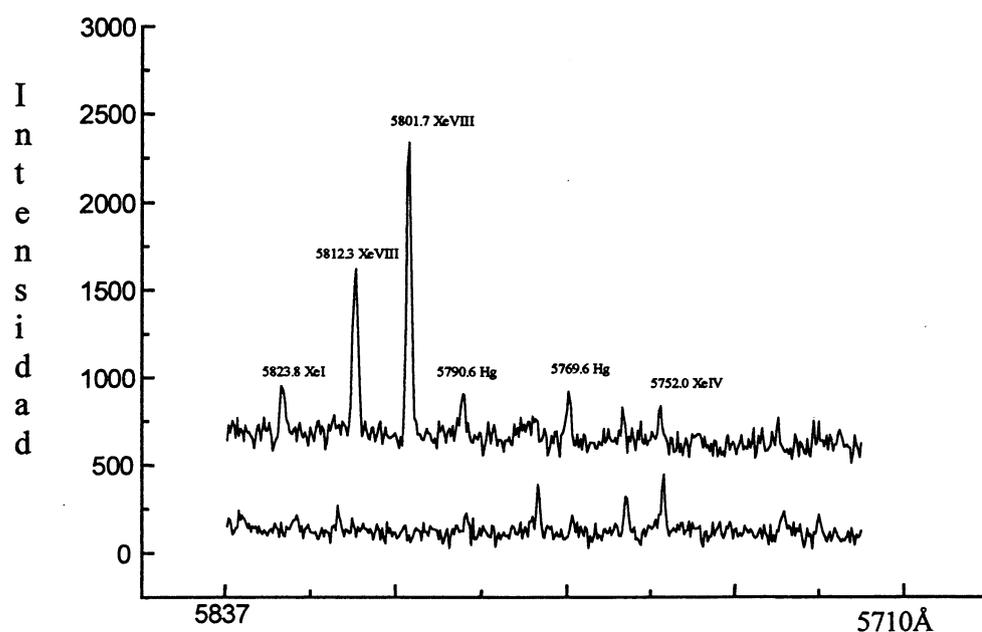


Figura 2.11. Espectro de xenón centrado en 440 nm, tiempo de adquisición 3 s

Una de las ventajas que ofrecen estos sistemas de adquisición optoelectrónico, es la posibilidad de observar diferentes espectros tomados en diversas condiciones, lo cual permite sacar conclusiones cualitativas de una manera muy rápida. Tal es el caso de los espectros de mezcla xenón-helio y de xenón puro mostrados en la Figura 2.12. Estos fueron tomados a la misma presión de 70 mTorr, en la misma región espectral a una longitud de onda centrada en 578 nm y con tres segundos de adquisición. En esta figura se observan marcadas diferencias entre los dos espectros. Mientras que en el espectro de la mezcla de Xe-He aparecen intensificadas dos líneas de XeVIII en el xenón puro no se detecta la presencia de ellas. Esta posibilidad de la intensificación de líneas de alto grado de

ionización por efecto del gas de transporte (helio) a bajas presiones, estaría relacionado en principio con la gran energía cinética ganada por los átomos de helio, que son mucho más livianos que los átomos de xenón, los cuales sirven de blanco. Las líneas de mercurio que aparecen en los espectros fueron tomadas como referencia para la asignación de las demás líneas presentes.



*Figura 2.12 Espectros de mezcla Xe-He y Xe a 70 mTorr en 578 nm con 3s de adquisición*

### 3. Fundamentos de la teoría de la estructura atómica. Estructura de átomos altamente ionizados

#### 3.1 Introducción

El contenido de este capítulo comprende una descripción general de la teoría de la estructura atómica, transiciones radiativas y de los programas de cálculos atómicos, cuyo análisis detallado es encontrado en textos especializados en la materia [13,13a, 14,19]. Algunos conceptos básicos de la estructura de átomos altamente ionizados y de transiciones de intercombinación desarrollados por Martinson [5,15,37,37a], son presentados aquí con el objeto de correlacionarlos con los resultados experimentales obtenidos para XeVI y XeVIII.

#### 3.2 Aspectos de la teoría de la estructura atómica

El problema de encontrar los parámetros que caracterizan el estado de un sistema atómico de n-electrones en la espectroscopía atómica, se fundamenta en resolver la ecuación de Schrödinger para obtener la función de onda  $\Psi^K$  y la energía  $E^K$  de un átomo en un estado estacionario K.

$$H\Psi^K = E^K\Psi^K \quad (3.1)$$

$H$  es el operador Hamiltoniano y su forma apropiada dependerá de las propiedades del sistema.

Dependiendo de la complejidad del problema debido a las diferentes interacciones que intervienen en un sistema de n-electrones, se propone un operador (sin tomar en cuenta las otras interacciones de menor orden spin-spin, órbita-órbita) de la forma

$$H = H_k + H_{e-n} + H_{e-e} + H_{s-o} \quad (3.2)$$

que en unidades atómicas ( $e = m_e = \hbar = 1$  ;  $a_0 = 1$  y las energías en Rydbergs) se expresa como

$$H = -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i (2Z/r_i) + \sum_{i>j} \sum_j (2/r_{ij}) + \sum_i \xi_i(r_i)(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (3.3)$$

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

Las contribuciones al operador de energía son en su orden: la energía cinética de los electrones, la energía de interacción electrón-núcleo, la energía electrostática (de Coulomb) de los electrones entre si y la energía de interacción magnética entre el spin de un electrón y su propio movimiento orbital.

Como la función  $\Psi^K$  es una función de  $4N$  variables (tres coordenadas espaciales y una de spin para el electrón), resulta imposible resolver la ecuación de Schrödinger en forma directa. Esta razón implica resolver el problema en base a modelos de aproximación. Distintos son los métodos de aproximación que combinados con programas de cálculos atómicos permiten obtener las soluciones de las ecuaciones radiales y su posterior utilización en la diagonalización de matrices de energía para el cálculo de la estructura de niveles energéticos de los iones. Dadas las limitaciones en este tipo de trabajos se describirá uno de estos métodos.

### 3.2.1 Método matricial

El procedimiento de aproximación matricial desarrollado por Slater-Condon [34,35] consiste en expandir la función de onda desconocida  $\Psi^K$  en términos de un conjunto de funciones bases conocidas  $\psi_b$  como

$$\Psi^K = \sum_b y_b^K \psi_b \quad (3.4)$$

donde los  $y_b^K$  son los coeficientes de la expansión.

La selección adecuada de las funciones  $\psi_b$  permiten evaluar el elemento de matriz del operador Hamiltoniano entre las funciones bases  $b$  y  $b'$

$$H_{bb'} \equiv \langle \psi_b | H | \psi_{b'} \rangle \quad (3.5)$$

que una vez diagonalizado a través de la ecuación matricial

$$HY^K = E^K Y^K \quad \text{con } (H \equiv H_{bb'}) \quad (3.6)$$

permite obtener el  $k$ -ésimo elemento diagonal correspondiente al autovalor de energía  $E^K$ , junto con el correspondiente autovector  $Y^K$ .

En conclusión, una vez que se han computado los elementos de la matriz Hamiltoniana  $H_{bb'}$ , el cálculo de niveles de energía y autofunciones del átomo puede ser llevado a cabo sin dificultad. Lo que se debe hacer es encontrar los autovalores de la matriz  $H$ . La dificultad está en computar  $H$ ; esto es, en establecer las funciones bases apropiadas y usarlas para evaluar los elementos de matriz.

### 3.2.2 Aproximación de campo-central

En esta aproximación se considera que cada electrón de un átomo multieletrónico se mueve independientemente de los restantes en el campo electrostático del núcleo (supuesto fijo) y del campo de los  $n-1$  electrones (promediado en el tiempo durante el movimiento de los  $n-1$  electrones). Tomando en cuenta esto y el hecho que las posiciones de los electrones en el átomo tienen gran cantidad de componentes esféricamente simétricas, es posible construirle una función potencial  $\varphi_i(r)$  idéntico al problema del movimiento de *un-electrón* en un campo esféricamente simétrico (modelo de partícula independiente). En este campo central, la probabilidad de distribución del electrón  $i$  es descripta por la función spin-orbita

$$\varphi_i(\vec{r}_i) = (1/r)P_{n,l_i}(\vec{r}_i)Y_{l_i,m_{l_i}}(\theta_i,\phi_i)\sigma_{m_{s_i}}(s_{i_z}) \quad (3.7)$$

donde los  $Y_{l,m}(\theta,\phi)$  son los armónicos esféricos y  $\sigma_{m_s}(s)$  es la función de spin del electrón.  $\vec{r}_i$  denota la posición  $(r,\theta,\phi)$  con respecto al núcleo y también a la orientación del spin  $s$ . La función  $\varphi_i(r_i)$ , de acuerdo con lo establecido, resulta ser una autofunción de los operadores de momentum angular de un electrón  $l_i^2$ ,  $l_{z_i}$ ,  $s_i^2$  y  $s_{z_i}$ , con los autovalores  $l_i(l_i + 1)$ ,  $m_{l_i}$ ,  $s_i(s_i + 1) \equiv 3/4$  y  $m_{s_i}$ , respectivamente.

Con base en esta aproximación, la solución de la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano propuesto, puede obtenerse tomando en cuenta las siguientes etapas:

*Primera.* Como  $\Psi$  debe ser antisimétrica bajo el intercambio de dos electrones cualesquiera, esta puede construirse como una combinación lineal del producto de las funciones  $\varphi_i(r_i)$  y expresarla en la forma del determinante de Slater [38], de cuyas propiedades surgen naturalmente, la antisimetrización, el principio de Pauli y, los efectos de correlación.

$$\Psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \varphi_1(\mathbf{r}_3) & \dots & \dots \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_3) & \dots & \dots \\ \varphi_3(\mathbf{r}_1) & \varphi_3(\mathbf{r}_2) & \varphi_3(\mathbf{r}_3) & \dots & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

*Segunda.* Como el potencial no es una función simple, la solución analítica de la ecuación diferencial [13a,14] no es posible; teniendo que resolverse la parte radial  $P_{n,l}$  de las funciones de onda por métodos numéricos tal como el método Hartree-Fock (HF) o con algunas de sus variantes. Con una estimación inicial de las funciones radiales  $P_{n,l}(r)$  se determina el potencial. Aplicando un proceso de autoconsistencia (SCF) se determina un nuevo conjunto de funciones radiales  $P_{n,l}(r)$  que satisfacen un determinado criterio de convergencia.

En el caso de que el potencial sea el mismo para todas las capas, esto es, dada dos funciones radiales con el mismo  $l$  pero diferente  $n$ , los  $P_{n,l}$  deben satisfacer la condición de ortogonalidad

$$\int_0^\infty P_{n,l}(r)P_{m,l}(r)dr = \delta_{nm} \quad (3.9)$$

En un diagrama de niveles de energía, es común encontrar que los niveles más bajos tienden a aparecer en *grupos* aproximadamente espaciados. En cada uno de estos grupos el número de niveles y, los valores observados de  $J$  asociado a estos niveles, se encuentran estar correlacionados exactamente con los correspondientes valores para las funciones bases acopladas apropiadas para el número de electrones del átomo estudiado. Recíprocamente, si un cálculo de niveles de energía es realizado utilizando el método matricial, entonces los niveles de energía calculados (con el valor de  $J$ ) se

correlacionaran directamente con los niveles observados para uno de estos grupos. En el sentido de esta correlación, cada grupo de niveles define una *configuración electrónica*.

Al conjunto de los N-pares de números cuánticos  $n_i l_i$  que definen un grupo (conjunto de funciones acopladas o desacopladas) se le conoce entonces como una *configuración*. Puesto que en general hay más de una función spin-órbita con un mismo  $n_i l_i$ , las configuraciones se representan usualmente como [14]

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_q l_q)^{w_q}, \quad \text{con} \quad \sum_{j=1}^q w_j = N \quad (3.10)$$

siendo  $w_q$  el número de electrones u ocupación en un orbital (o capa).

Aquellas spin-orbitales de un electrón que tienen el mismo valor de  $nl$  son los llamados *orbitales equivalentes*, los cuales son asociados a los conocidos *electrones equivalentes*. Al conjunto de estos electrones simbolizados como  $(nl)^w$  se le denomina una *capa*.

En un campo central hay  $2(2l + 1)$  funciones  $\varphi_i$ , con especificación  $(nl)$ , formada por  $(2l + 1)$  funciones para un  $l$  dado ( correspondiente a los diferentes valores de  $m_l$ ) y dos diferentes funciones de spin. Como consecuencia del Principio de exclusión de Pauli, el número máximo de electrones que pueden existir en una subcapa será  $(4l + 2)$ ; estas capas ocupadas por el número máximo de electrones serán *capas llenas o cerradas*. Los gases nobles (excluyendo el helio) tienen particularmente configuraciones electrónicas muy estables o cerradas de la forma  $np^6$  ( $n=2, 3, \dots, 6$ ).

Muchas configuraciones de interés práctico, como las de este trabajo, incluyen una o más capas abiertas (no llenas); en tales casos, los posibles términos en acoplamiento LS de la configuración son los mismos que aquellos de una capa abierta  $l^w$ . En esta situación, el total de números cuánticos para funciones acopladas LS pueden encontrarse aplicando el modelo vectorial  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , donde los  $L_i S_i$  representan cada

uno de los términos para la  $i$ -ésima capa abierta [14]. Con base en esto y para propósitos de cálculos numéricos de niveles de energía por diagonalización numérica de la matriz del Hamiltoniano se utiliza el esquema

$$\{ (l_1^{m_1} \alpha_1 L_1 S_1 \mathfrak{E}_1 \mathcal{G}_1, l_2^{m_2} \alpha_2 L_2 S_2 \mathfrak{E}_2 \mathcal{G}_2, \dots, l_q^{m_q} \alpha_q L_q S_q \mathfrak{E}_q \mathcal{G}_q ) \mathfrak{E}_q \mathcal{G}_q \} j_q m_q \quad (3.11)$$

donde se utiliza el acoplamiento de los distintos números cuánticos  $L_1 S_1, L_2 S_2, \dots$ , de acuerdo con el esquema  $\mathfrak{E} \mathcal{G}$ . Aquí la cantidad  $\alpha$  se introduce para distinguir unos términos de otros cuando hay dos o más términos permitidos de  $l^m$  con el mismo valor de  $LS$  [14]. El esquema de acoplamiento anterior proporciona una buena aproximación a las condiciones de acoplamiento real en átomos, esto es, éste proporciona autovectores de alta pureza para una gran cantidad de configuraciones de interés físico.

Los elementos de matriz Coulombiana dependen de los números cuánticos  $L_j S_j \mathcal{G}_j$ , pero no de  $j_q$  (ni de  $m_q$ ); por tanto, a lo que a interacciones de Coulomb se refiere, los niveles de energía son completamente independientes de  $j_q$  ( y  $m_q$ ). Una dependencia de la energía con  $j_q$ , esto es, un *splitting* de los niveles de un término  $\mathfrak{E}_q \mathcal{G}_q$  de acuerdo con el valor de  $j_q$  se origina solo como resultado de las interacciones spin-órbita. El tratamiento de los efectos de spin-órbita involucra principalmente los números cuánticos de momentum angular total  $\mathfrak{E}_q \mathcal{G}_q j_q$  ( $\equiv LSJ$ ). Bajo condiciones favorables de acoplamiento  $LS$ , un *término espectral* es designado usualmente por  $\gamma LS$ , mientras que un *nivel de energía* por  $\gamma LSJ$ ; donde  $\gamma$  se introduce para diferenciar los niveles de energía que tienen los mismos valores  $LSJ$ .

### 3.3 Estructura de niveles de energía

Con base en las consideraciones anteriores, para cada valor de  $j_q$  la matriz de energía se expresa en la forma [14]

$$\begin{aligned}
 (H_{bb'}) &= (\delta_{bb'})E_{av} + \\
 &\sum_{j=1}^q \left[ \sum_{k>0} f_k(l_j l_j) F^k(l_j l_j) + (d_j) \zeta_j \right] + \\
 &\sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \left[ \sum_{k>0} f_k(l_i l_j) F^k(l_i l_j) + \sum_k g_k(l_i l_j) G^k(l_i l_j) \right]
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

donde  $H_{bb'}$  son los elementos de la matriz  $(H_{bb'})$  y el factor  $(\delta_{bb'})$  se escribe para tener en cuenta todos los números cuánticos. En esta ecuación, la matriz Hamiltoniana se ha expresado como una combinación lineal de términos, cada uno consistiendo de una matriz de coeficiente angular  $f_k$  y  $g_k$  multiplicado por su correspondiente integral radial  $F^k$  y  $G^k$ . En esta aparece además la contribución a la energía a través del elemento de matriz de spin-órbita  $(d_j)\zeta_j$  debido a que se tiene en cuenta la interacción magnética entre el spin de cada electrón y su propio movimiento orbital, el cual está dado por

$$\sum_{j=1}^q d_j \zeta_j = \langle \Psi_b | \sum_{i=1}^N \xi_i(\vec{r}) l_i^{(1)} s_i^{(1)} | \Psi_b \rangle \tag{3.13}$$

donde factor de proporcionalidad  $\xi_i$ , que es el mismo de la ecuación (3.3), está medido en Rydbergs y tiene la forma

$$\xi_i(r_i) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r_i} \left[ \frac{dV^i(r_i)}{dr} \right] \tag{3.14}$$

y la integral radial de  $\xi_i$  definida como

$$\zeta_i \equiv \zeta_{n_i l_i} = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left( \frac{dV^i}{dr} \right) |P_{n_i l_i}(\vec{r})|^2 dr \tag{3.15}$$

es el llamado comúnmente *parámetro de spin-órbita*. Este debe ser evaluado numéricamente con el valor de la constante de estructura fina  $\alpha = 1/137.036$ .

Para configuraciones en condiciones favorables de acoplamiento *LS* y con tal de que las *separaciones(splitting)* de los niveles de energía por efecto spin-órbita sean pequeñas comparadas con la separación de los términos, la dependencia de la energía del nivel con *J* (respecto de la energía  $E_{\gamma LS}$  del término *no separado*) es proporcional a  $\zeta(\gamma LS)$ , es decir

$$E_{\gamma LSJ} - E_{\gamma LS} = \frac{1}{2}[J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)] \cdot \zeta(\gamma LS) \quad (3.16)$$

donde  $\zeta(\gamma LS)$  mantiene su significado de factor de separación efectivo de spin-órbita para el término  $\gamma LS$ .

De la última expresión se sigue que la diferencia de energía entre dos niveles de un mismo término con valores consecutivos de *J* es

$$E_{\gamma LSJ} - E_{\gamma LS, J-1} = J \cdot \zeta(\gamma LS) \quad (3.17)$$

que es conocida como la *regla del intervalo de Landé*, la cual resulta de gran utilidad en el análisis empírico de espectros atómicos.

Retomando la expresión (3.12), el parámetro  $E_{av}$ , de gran importancia en la interpretación teórica y experimental de los espectros, es la *energía promedio* de una configuración. Puesto que cada nivel es  $(2J + 1)$ - degenerado, ésta se determina fácilmente si se conocen experimentalmente todos los niveles a través de la relación

$$E_{av} = \frac{\sum_{niveles} (2J + 1) E_J}{\sum_{niveles} (2J + 1)} \quad (3.18)$$

En cuanto a la parte angular, representada por sus coeficientes paramétricos  $f_k$  y  $g_k$ , depende de los números cuánticos angulares de los estados bases  $b$  y  $b'$  de una dada configuración, pero es independiente de las autofunciones radiales. El cálculo de estos coeficientes angulares se realiza a través del álgebra de Racah o teoría de operadores tensoriales irreducibles [40-40b]. Para el cálculo final de la matriz de energía (3.12), se debe multiplicar cada uno de estos coeficientes por su correspondiente integral radial,  $F^k$  y  $G^k$  llamadas integrales de Slater [38], las cuales surgen de la evaluación de los elementos de matriz de interacción electrostática de los electrones:

Para la contribución directa se tiene que

$$F^k(ij) \equiv R^k(ij,ij) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2, \text{ con } k=0,2,4,\dots, \min(2l_i, 2l_j) \quad (3.19)$$

y para la contribución de intercambio

$$G^k(ij) \equiv R^k(ij,ji) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.20)$$

$$\text{con } k = |l_i - l_j|, |l_i - l_j| + 2, |l_i - l_j| + 4, \dots, l_i + l_j$$

en cada ecuación,  $r_<$  y  $r_>$  denotan las magnitudes menor y mayor de los vectores  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$ . Las integrales  $F^k$  y  $G^k$  pueden calcularse si se conocen las funciones  $P_n(r)$  o evaluarse con los valores de niveles de energía obtenidos experimentalmente. Alternativamente, en el caso de no contar con programas de cálculos, los coeficientes  $f_k$  y  $g_k$  (como también  $F^k$  y  $G^k$ ), se encuentran tabulados para un gran número de configuraciones en diversas referencias [14,31,38,39].

### 3.4 Interacción de configuraciones

En una situación más real, particularmente en el caso de configuraciones altamente excitadas, las configuraciones se solapan (o superponen en energía) unas con otras requiriéndose usar aproximaciones multiconfiguracionales que incluyan funciones de onda de dos o más configuraciones. La mezcla de las funciones de onda junto con las perturbaciones que experimentan los niveles de energía (alejamiento del modelo de partícula independiente) son tomadas en cuenta en la llamada *interacción de configuraciones*.

Para el caso de dos configuraciones, la matriz del Hamiltoniano está formada por cuatro submatrices,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_1 - C_2$  y  $C_2 - C_1$ , de las cuales las dos matrices de la diagonal principal son cuadradas y sus elementos consisten de la suma de términos de  $E_{av}$ ,  $f_k F^k(ij)$  y  $g_k G^k(ij)$ , y  $d_{j\zeta_j}$  (el valor numérico de  $E_{av}$  en estas dos submatrices es diferente). Los elementos de las submatrices fuera de la diagonal principal corresponden a la interacción de las dos configuraciones y su cálculo es análogo a los elementos de una configuración simple usando el mismo operador Hamiltoniano excepto que la función del Bra es una función base de una de las configuraciones y la función del Ket es una función base de la otra configuración [14]. Para determinar los términos es necesario resolver la

ecuación secular  $\left| \frac{C_1}{C_2 - C_1} \middle| \frac{C_1 - C_2}{C_2} \right| = 0$ . Al igual que en la integrales radiales  $F^k$  y  $G^k$  de

una configuración simple, el operador de Coulomb  $\left\langle \Psi_b \middle| \frac{2}{r_{ij}} \middle| \Psi_b \right\rangle$  conduce a las integrales

de interacción de configuraciones:

Para la contribución directa

$$R_d^k(l_i l_j, l_i', l_j') = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_{i'}(r_1) P_{j'}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.21)$$

y para la contribución de intercambio

$$R_e^k(l_i l_j, l_i', l_j') = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_1^k}{r_1^{k+1} r_2} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_{j'}(r_1) P_{i'}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.22)$$

donde  $P_i$  es una función radial de la configuración que aparece en el Bra y  $P_j$  es la función radial de la otra configuración que aparece en el Ket.

El interés de considerar (ó no) la interacción de configuraciones, está en la cuestión de aplicabilidad de la aproximación de configuraciones simples. Este detalle es muy importante en espectroscopía atómica ya que una interacción fuerte entre diferentes configuraciones no es una excepción.

Consideremos por ejemplo las configuraciones  $p^n$ , que son las más estudiadas por ser las más simples de las configuraciones. Los términos de estas configuraciones obedecen a las siguientes relaciones [19]

$$p^2 : R \equiv \frac{({}^1S) - ({}^1D)}{({}^1D) - ({}^3P)} = \frac{3}{2} \quad (3.23)$$

$$p^3 : R \equiv \frac{({}^2P) - ({}^2D)}{({}^2D) - ({}^4S)} = \frac{2}{3} \quad (3.24)$$

$$p^4 : R \equiv \frac{({}^1S) - ({}^1D)}{({}^1D) - ({}^3P)} = \frac{3}{2} \quad (3.25)$$

aquí se emplea la notación  ${}^{2S+1}L$  para cada término, donde  $L = S, P, D, \dots$  para los valores 0,1,2,....., respectivamente; así que las cantidades  $({}^1S)$ ,  $({}^1D)$ ,  $({}^3P)$ , etc, se refieren a la energía del término indicado.

Existe una gran discrepancia entre estas relaciones y los correspondientes datos experimentales:

La configuración  $2s^2 2p^2$  en la secuencia isoelectrónica del CI, el valor de R va desde 1.12 a 1.14 en vez de 1.5 dado por la fórmula (3.23).

La configuración  $2s^2 2p^4$  en la secuencia isoelectrónica del OI, el valor de R está entre 1.14 y 1.17 en vez de 1.5 dado por la fórmula (3.25).

Similarmente, la configuración  $2s^2 2p^3$  en la secuencia isoelectrónica del NI, los valores experimentales de R son del orden de 0.5 en vez de 0.67 dado por la fórmula (3.24).

Esta desviación de los datos experimentales de R respecto a los teóricos es muy regular; en todos los casos el valor experimental es menor que el valor teórico. Justamente este tipo de desviaciones es el resultado debido a la interacción de configuraciones de la misma paridad. Por otra parte, la interacción de configuraciones causa la llamada perturbación de la serie. Este efecto se origina en la perturbación de los niveles de una serie por la presencia de un nivel de otra serie.

Estos ejemplos están de acuerdo con las reglas de selección que rigen la interacción de configuraciones:

- i) Solamente interactúan configuraciones de la misma paridad*
- ii) Solamente intervienen niveles con el mismo valor de J y de un mismo término*
- iii) Las interacciones pueden ocurrir solamente entre dos configuraciones que difieran en no más de dos electrones: por ejemplo, es posible la interacciones  $pd-df$ ,  $s^2 d-sp^2$ ,  $s^2 p^2-p^4$ .*

### 3.5 Transiciones radiativas

La probabilidad de transición de emisión espontánea por unidad de tiempo debido a una radiación dipolar eléctrica (E1) desde un estado excitado  $j$  ( $\equiv \gamma' J' M'$ ) a un estado de menor energía  $i$  ( $\equiv \gamma J M$ ) viene dada por [14]

$$a \propto \sum_q \left| \langle \gamma J M | P_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (3.26)$$

donde el operador  $P_q^{(1)} (\equiv \sum_{i=1}^n r_q^{(1)}(i))$  es la  $q$ -ésima componente del momento dipolar eléctrico medido en unidades de  $(-ea_0)$ .

Las transiciones dipolar eléctrica ocurren solamente cuando el elemento de matriz es diferente de cero. Y puesto que el operador tiene paridad impar, se sigue que las transiciones E1 pueden ocurrir solamente entre estados  $\gamma J M$  y  $\gamma' J' M'$  que tengan paridad opuesta.

Aplicando el teorema de Wigner-Eckart al elemento de matriz

$$\langle \gamma J M | P_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & q & M' \end{pmatrix} \langle \gamma J || P^{(1)} || \gamma' J' \rangle \quad (3.27)$$

donde  $\langle \gamma J || P^{(1)} || \gamma' J' \rangle$  es elemento de matriz reducido, se derivan de las propiedades del símbolo 3-J que las transiciones ocurren sólo si

$$\begin{aligned} \Delta J = J - J' &= 0, \pm 1 \quad (\text{con } J=J'=0 \text{ no permitida}) \\ \Delta M &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (3.28)$$

en cuyo caso, la probabilidad de transición se expresa como

$$a \propto S \sum_q \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & q & M' \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

donde 
$$S \equiv \left| \langle \gamma J \| P^{(1)} \| \gamma' J' \rangle \right|^2 \quad (3.30)$$

es conocida como el *line strength* de transición dipolar eléctrica.

La probabilidad de transición total desde un estado  $\gamma' J' M'$  a todos los estados M del nivel  $\gamma J$  será entonces [14]

$$A \propto S \sum_{Mq} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & q & M' \end{pmatrix} = \frac{64\pi^4 e^2 \sigma^3 a_0^2}{3h(2J'+1)} S \quad (3.31)$$

por lo que la probabilidad de transición pesada (sobre todos los niveles) es

$$gA = (2J'+1)A = 2.0261 \times 10^{-6} \sigma^3 S (\text{s}^{-1}) \quad (3.32)$$

cuando  $\sigma$  está dado en ( $\text{cm}^{-1}$ ) y  $S$  en unidades de  $e^2 a_0^2$ .

La intensidad de una línea espectral es dada por [14]

$$I \propto \sigma gA \propto \sigma^4 S \quad (3.33)$$

por lo que la cantidad  $S$  representa una medida de la intensidad total del espectro de línea.

Para calcular  $gA$  se debe computar el valor correspondiente de la intensidad de las líneas o de su raíz cuadrada

$$S_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \langle \gamma J \| P^{(1)} \| \gamma' J' \rangle \quad (3.34)$$

Como el operador dipolar eléctrico  $P^{(1)}$  no contiene las coordenadas de spin, el cálculo del elemento de matriz en acoplamiento **LS** se reduce a evaluar el factor

$$D_{LS} = \langle LSJ \| P^{(1)} \| L' S' J' \rangle = \delta_{SS'} D_{Linea} \langle LS \| P^{(1)} \| L' S' \rangle \quad (3.35)$$

donde el *factor de línea* [14] dado por

$$D_{Linea} = (-1)^{L+S+J'+1} [J, J']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{matrix} \right\} \quad (3.36)$$

contiene la dependencia completa del elemento de matriz con  $J$  y  $J'$ . Aquí se utilizó la definición de  $[J_1, J_2] \equiv (2J_1+1)(2J_2+2) \dots$

De las propiedades de  $\delta$  y del símbolo 6-J se obtienen las reglas:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S' = 0 \\ \Delta L &= L - L' = 0, \pm 1 \quad (L=L'=0 \text{ no permitida}) \end{aligned} \quad (3.37)$$

En condiciones de acoplamiento **LS** puro (o aproximado), los autovectores en la representación **LS** son vectores bases puros, por lo que las intensidades relativas de las líneas que conforman un múltiplete viene dada como[14]

$$S_{LS} \propto (D_{Linea})^2 = [J, J']^2 \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{matrix} \right\}^2 \quad (3.38)$$

La *intensidad de oscilador f* [14] está relacionada con  $S$  a través de la expresión

$$f_{ji} = -\frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h(2J'+1)} S = \frac{(E_i - E_j)}{3(2J'+1)} S \quad (3.39)$$

en la que  $f_{ji}$  se refiere a la probabilidad total de emisión desde un estado específico del nivel superior  $j$  a todos los  $(2J + 1)$  estados del nivel inferior  $i$ . La intensidad de oscilador sobre todos los niveles será entonces

$$gf = -(2J'+1)f_{ji} = 3.0376 \times 10^{-6} \sigma S \quad (3.40)$$

cuando  $\sigma$ ,  $\Delta E$  y  $S$  tienen unidades de  $\text{cm}^{-1}$ , Ry y  $e^2 a_0^2$ , respectivamente.  $g$  es el peso estadístico del nivel inicial.

Desde el punto de vista práctico, información útil sobre probabilidades de transición puede ser obtenida midiendo los tiempos de vida radiativos: la intensidad de cada línea emitida desde el nivel  $j$  decae exponencialmente como

$$I(t) \propto e^{-t/\tau} \quad (3.41)$$

la observación de este decaimiento de la intensidad con equipos de detección rápidos pueden dar directamente un valor experimental del tiempo de vida  $\tau$ . Niveles excitados en átomos neutros tienen tiempos de vida del orden de  $10^{-7} - 10^{-9}$  s, mientras que estos son mucho más cortos en átomos altamente ionizados[5,15].

### 3.6 Programas de cálculos de parámetros de la estructura atómica.

#### Métodos *Ab-Initio*

En la actualidad, el cálculo de parámetros atómicos requiere de métodos (que parten de alguna aproximación) apropiados que permiten estimar la estructura de los átomos (o iones) en consideración. El método multiconfiguracional de cálculo utilizado en este trabajo, se basa en los programas computacionales desarrollados por Rober D. Cowan, disponibles en los Alamos National Laboratory [14].

El conjunto de programas realiza cálculos detallados de parámetros de la estructura de átomos tales como:  $E_{av}$ ,  $F^k$ ,  $G^k$ , probabilidades de transición, intensidad de oscilador, etc. Todos los programas están escritos en código Fortran, consistentes en tres rutinas principales: RCN, RCN2 y RCG. Con los dos primeros se realiza todo el cálculo *ab-initio* de la parte radial mientras que con el RCG se realiza la diagonalización de las matrices de energía. El resultado de estos programas se pueden usar como entrada para el programa de ajuste por mínimos cuadrados (LSF) RCE. Una breve descripción de las utilidades de tales programas es la siguiente:

#### RCN

Con este programa se calculan las funciones de onda radiales  $P_{nl}(r)$  de un átomo esféricamente simetrizado correspondiente a la energía del centro de gravedad o energía promedio  $E_{av}$  de cada configuración electrónica de la forma

$$(n_1l_1)^{w_1}(n_2l_2)^{w_2} \dots (n_q l_q)^{w_q} \rightarrow (n_1l_1)w_1(n_2l_2)w_2 \dots \hat{E}(n_1l_1q)w_q \quad (3.42)$$

siguiendo cualquiera de las ecuaciones diferenciales de aproximación al método Hartree-Fock:

- Hartree
- Hartree-Fock-Slater (HFS)
- Hartree más intercambio estadístico (HX)

La salida principal para cada configuración consiste de la energía del centro de gravedad ( $E_{av}$ ) de la configuración, las integrales de Coulomb ( $F^k$  y  $G^k$ ) y las integrales spin-órbita ( $\zeta_{nl}$ ) necesarias para calcular los niveles de energía para esa configuración.

## RCN2

Este es un programa interface que usa la salida del programa RCN de funciones de onda radiales (para una o más configuraciones) para calcular las integrales de interacción de configuraciones de Coulomb  $R^k$  entre cada par de configuraciones interactuantes y las integrales radiales dipolar eléctrica (E1) y/o cuadrúpolar eléctrica (E2) entre cada par de configuraciones. El programa RCN2 prepara una salida que sirve como entrada para el programa RCG.

## RCG

El programa determina las matrices de energía para cada posible valor del momentum angular total J, diagonaliza cada matriz para dar los autovalores (niveles de energía) y los autovectores (funciones de onda multiconfiguracionales) y, entonces computa las integrales de radiación E1 (ó E2, M1) con longitudes de onda, intensidad de oscilador, probabilidades de transición radiativa y tiempos de vida radiativo. El propósito básico del programa RCG es computar entonces los factores angulares de los diferentes elementos de matriz en la teoría de la estructura atómica y espectros y de diagonalizar las matrices de energía. El programa emplea la técnica del álgebra de Racah [40-40b] e incluye mezclas que contienen los llamados *coeficientes de parentaje fraccional (cpf)* para cada subcapa  $l''$  ( $\equiv lw$ ) involucradas en las configuraciones electrónicas

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_q l_q)^{w_q} \rightarrow (n_1 l_1) w_1 (n_2 l_2) w_2 \dots (n_q l_q) w_q \quad (3.43)$$

presentes en el cálculo.

Los factores angulares son:

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

Estos coeficientes angulares pueden ser usados como entrada para el programa de ajuste por mínimos cuadrados (LSF) de los niveles de energía experimentales.

En caso de que valores numéricos de las integrales radiales  $E_{av}$ ,  $F^k$ ,  $G^k$ ,  $\zeta$  y  $R^k$  sean suministrados ( ya sea considerándolos a ellos como parámetros ajustables determinados por LSF de niveles experimentales o usando valores teóricos *ab-initio* computados de funciones de onda atómicas radiales), entonces los niveles de energía y autovectores de acoplamiento intermedio serán también evaluados.

Si valores numéricos de las integrales multipolares son dados, entonces los niveles de energía y autovectores son utilizados para el cálculo de longitudes de onda de las líneas del espectro así como la intensidad de oscilador y probabilidades de transición radiativas asociadas a ellas. En la práctica, valores de estas integrales son obtenidos con los programas RCN/RCN2.

### 3.6.1 Ajuste por mínimos cuadrados de niveles de energía (LSF).

#### Programa RCE

Una vez que se tenga un conocimiento apropiado de las líneas del espectro de un átomo ( o ion), los valores de niveles de energía asociados, obtenidos bien sea por los programas descritos o por métodos puramente empíricos (secuencias), la teoría puede ser aplicada como contrastación semiempírica para la interpretación de los niveles observados en la estructura de los átomos ( o iones ) bajo estudio y derivar propiedades y características de interés físico. Las integrales radiales  $E_{av}$ ,  $F^k$ ,  $G^k$ ,  $\zeta$  y  $R^k$  son considerados simplemente como parámetros ajustables, cuyos valores son determinados empíricamente hasta obtener el mejor ajuste posible entre los autovalores calculados y los niveles de energía experimentales.

Una medida utilizada para establecer la precisión del ajuste es obtenida a través de la *desviación standard* definida como[14]

$$S = \left[ \frac{\sum (E^k - T^k)^2}{N_k - N_p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.44)$$

donde

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

$E^k$ : son los autovalores de energía calculados

$N_k$ : es número de niveles a ser ajustados

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

Algunas consideraciones a tener en cuenta a la hora de realizar un análisis espectral siguiendo esta metodología son los siguientes:

- Desde el punto de vista de la aproximación semiempírica por mínimos cuadrados, la precisión - como lo indica la experiencia- puede ser considerada razonablemente buena si la relación  $S/\Delta E$  es menor que 1%, donde  $\Delta E$  es el rango de energía cubierto por los niveles que son ajustados. Un valor mayor que el 2% de esta relación indica la presencia de perturbaciones debido a fuertes interacciones de configuraciones que no han sido tomadas en cuenta en los cálculos.

- Cuando resultan valores negativos de algunas de las cantidades  $F^k$ ,  $G^k$  ó  $\zeta$  indica que no se tuvo en cuenta importantes interacciones de configuraciones ó interacciones magnéticas.

### 3.7 Estructura de átomos altamente ionizados

Los átomos altamente ionizados de un elemento presentan propiedades que difieren a las de sus átomos neutros y a los de bajo grado de ionización. Como la carga nuclear  $Z$  excede grandemente a la de los electrones restantes, la atracción electrostática se hace predominantemente central. Sin embargo, a diferencia del átomo de hidrógeno, el alto valor de  $Z$  causa una gran corrimiento relativista en la energía de todos los orbitales atómicos que penetran profundamente el carozo. También aparecen casos en los cuales los efectos magnéticos se hacen mayores que los electrostáticos [2,5,15].

Igualmente, variación en las probabilidades de transición entre niveles de energía tiene lugar cuando se incrementa el grado de ionización. En átomos neutros y de bajo grado de ionización, las probabilidades de transición ópticamente permitidas (dipolar eléctrica, E1) son predominantes frente a las probabilidades de transición de las prohibidas o las dipolares magnéticas (M1) [5,15]. Sin embargo, estas últimas pueden llegar a competir con los procesos (E1) y en algunos casos ser predominantes en átomos altamente ionizados, como en el caso de los iones en la secuencia del helio [5,15].

El estudio de los átomos altamente ionizados proporciona importante información para los demás iones isoelectrónicos relacionado con el reordenamiento de los niveles de energía. Cerca al elemento neutro de la secuencia, los estados de bajo momentum angular están más estrechamente ligados que otros estados de igual número cuántico principal. Esto es fuertemente modificado en sistemas altamente ionizados donde los niveles con el mismo número cuántico principal tienden a agruparse en energía y finalmente se hacen asintóticamente degenerados. Esto explica el fenómeno de “descenso de niveles” (*plunging levels*) [15], en los que las configuraciones isoelectrónicas de bajo número cuántico principal experimentan un incremento en su energía de enlace con el aumento de  $Z$ , y por tanto, al recorrer la secuencia en dirección de los  $Z$  crecientes, se observa que estas configuraciones “descienden” hacia el estado fundamental cruzando otros niveles [15]. Como un ejemplo de este fenómeno tenemos la secuencia del potasio (K 19-electrones). En KI el estado fundamental es  $3s^2 3p^6 4s$  y su estructura es completamente simple ya que sólo hay un electrón fuera de la capa cerrada  $3p^6$ . Cuando  $Z$  se incrementa, la configuración fundamental cambia a  $3s^2 3p^6 3d$  en ScIII. Un fenómeno similar ocurre en la secuencia isoelectrónica del indio, cuyo estado fundamental pasa de  $4d^{10} 5s^2 5p$  en InI a ser  $5s^2 4f$  en el PrXII.

### 3.7.1 Sistemática semiempírica en el estudio de estructuras de átomos altamente ionizados. Polarizabilidades del carozo “Core”

En la descripción y sistematización de las características de iones con varios electrones, diversas relaciones de tipo semiempírico han sido usadas ampliamente[2,5,15]. Un parámetro espectral particular puede ser examinado a lo largo de una secuencia, bien sea *isoelectrónica*, *isomuclear u homóloga* o sobre una secuencia de Rydberg. El concepto de secuencia isoelectrónica es una de las más útiles formas de correlacionar los datos. En ésta, el número de electrones externos permanece igual mientras que la carga nuclear  $Z$  varía de un elemento al siguiente.

La evolución del parámetro a medida que una única cantidad (tal como la carga nuclear, grado de ionización, número cuántico principal, etc.) es progresivamente variada, puede revelar regularidades sensibles y sutiles o desviaciones súbitas de la regularidad que de otra manera no se notarían.

La utilización de las secuencias, soportadas por métodos ab-initio, en los que las interacciones de muchos cuerpos son forzadas a residir en un parámetro empírico enmarcado en el modelo de un cuasi-electrón, proporciona una gran herramienta en el análisis espectral de iones con varios electrones. Entre estos métodos están el método del defecto cuántico, la expansión de Ritz, polarización del carozo y orbitales de penetración y, parametrización de apantallamiento [5,15].

En átomos hidrogenoides (de grandes  $n$  y  $l$ , como el XeVIII), las transiciones del electrón de valencia permiten estimar las propiedades del carozo iónico. A través de la determinación espectroscópica de los defectos cuánticos de niveles de Rydberg, es posible también, predecir energías de niveles desconocidos y, derivar energías de ionización y polarizabilidades del carozo.

En el método del defecto cuántico, la energía asociada con una dada línea espectral corresponde a la diferencia de energía de un grupo de niveles, cada una de las cuales se parece a la expresión de Bohr para la energía de un átomo de hidrógeno excitado. Al tomar en cuenta el hecho de que el centro atractivo no es justamente un protón sino un núcleo con electrones apantallados alrededor de éste, la expresión para la energía es modificada por el llamado defecto cuántico; esto es, en vez de  $R/n^2$  ( $R$  constante de Rydberg y  $n$  número cuántico principal) se escribe  $RZ^*/(n-\delta)^2$ .  $\delta$  es el defecto cuántico y  $Z^*$  es la carga neta del carozo ( $Z^* = Z - N + 1$ ). Así el valor del término es

$$I_p - E_{nl} = \frac{RZ^{*2}}{(n-\delta)^2} = \frac{RZ^{*2}}{n^{*2}} \quad (3.45)$$

donde  $I_p$  y  $E_{nl}$  son la energía de ionización y la energía experimental del nivel.  $n^* = n - \delta$  es el *número cuántico efectivo* y  $Z^*$  tomará los valores de 1,2,3,... para átomos neutros, *una vez ionizados, doblemente ionizados* y así sucesivamente.

De acuerdo con lo anterior, el conocimiento apropiado de los niveles experimentales  $E_{nl}$ , permite obtener  $\delta$  a través de la determinación de  $I_p$ . El defecto cuántico  $\delta$  varía débilmente con  $n$  pero es fuertemente dependiente de  $l$ , siendo mayor para los estados  $s$ . Para una serie particular  $nl$ , la dependencia puede ser expresada por la fórmula de Ritz [2,5,15]

$$\delta = a + b\left(\frac{1}{n^{*2}}\right) + c\left(\frac{1}{n^{*4}}\right) + \dots \quad (3.46)$$

donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son constantes que pueden ser determinadas con la energía de los niveles experimentales por

$$\delta = n - \sqrt{\frac{RZ^{*2}}{I_p - E_{nl}}} = a + \frac{b(I_p - E_{nl})}{RZ^{*2}} + \frac{c(I_p - E_{nl})^2}{R^2 Z^{*4}} + \dots \quad (3.47)$$

el signo de  $a$  es siempre positivo mientras que el de  $b$  es positivo para órbitas penetrantes y negativo para las no-penetrantes.

El defecto cuántico de una órbita no-penetrante está determinado exclusivamente por la polarización del carozo. Incluyendo los dos términos dominantes, la contribución  $\Delta p$  de la polarización del carozo al valor del término es

$$\frac{RZ^{*2}}{n^{*2}} = T_H - \Delta p = T_{nl} \quad (3.48)$$

$T_{nl}$  es el valor del término, con números cuánticos  $n$  y  $l$  y,  $T_H$  es el valor del término hidrogenoíde con corrección relativista dado como

$$T_H(nl) = \frac{RZ^{*2}}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^{*2}}{n} \left( \frac{n}{l+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right\} \quad (3.49)$$

y  $\Delta p$  es la energía de polarización escrita usualmente como[2]

$$\Delta p = R\alpha_d \langle r^{-4} \rangle + R\alpha_q \langle r^{-6} \rangle \quad (3.50)$$

siendo  $\alpha_d$  (en unidades de  $a_0^3$ ) y  $\alpha_q$  (en unidades de  $a_0^5$ ) la polarizabilidades dipolar y cuadrúpolar eléctrica del “core”.

La energía de polarización  $\Delta p$  se expresa comúnmente en la forma [2]

$$\Delta p = AP(n,l)[1 + kQ(n,l)] \quad (3.51)$$

donde las funciones  $P(n,l) = R \langle r^{-4} \rangle / Z^{*4}$  y  $Q(n,l) = \frac{\langle r^{-6} \rangle Z^{*4}}{Z^{*6} \langle r^{-4} \rangle}$  se calculan utilizando

los valores de expectación  $\langle r^{-4} \rangle$  y  $\langle r^{-6} \rangle$ , respectivamente como[2,14]

$$P(n,l) = R \left[ \frac{3n^2 - l(l+1)}{2n^5 (l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})(l+1)(l + \frac{3}{2})} \right] \quad (3.52)$$

$$Q(n,l) = \frac{R}{P(n,l)} \left\{ \frac{35n^4 - 5n^2 [6l(l+1-5)] + 3(l-1)l(l+1)(l+2)}{8n^7 (l - \frac{3}{2})(l-1)(l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})(l+1)(l + \frac{3}{2})(l+2)(l + \frac{5}{2})} \right\} \quad (3.53)$$

Una aplicación conveniente a un espectro particular es graficar  $\Delta P/P(n,l)$  contra  $Q(n,l)$ . Para series que contienen estos dos parámetros de polarización los puntos caen sobre una recta con pendiente  $kA$  e intercepto  $A$  con la ordenada (ver cap.4).

Valores de  $A(\equiv \alpha_d Z^{*4})$  y  $k\left(\equiv \frac{\alpha_q}{\alpha_d} Z^{*2}\right)$  pueden ser determinadas fácilmente con los valores de los niveles observados  $E_{nl}$  y obtener de estos las polarizabilidades dipolar y cuadrupolar (ver cap. 4).

### 3.7.2 Transiciones de intercombinación en átomos altamente ionizados

En condiciones favorables de acoplamiento **LS** se cumplen las reglas de selección para transiciones permitidas (E1) y de diferente paridad

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

$$\Delta L = L - L' = 0, \pm 1 \quad (L=L'=0 \text{ no permitida})$$

$$\Delta J = J - J' = 0, \pm 1$$

Cuando estas reglas no se cumplen estrictamente, es posible que ocurran transiciones prohibidas tales como las de *intercombinación* [5,15,37, 37a]. La regla de selección  $\Delta S = 0$  no es muy estricta y es frecuentemente violada por estas transiciones prohibidas. Las transiciones de intercombinación (o intersistemas) ocurren gracias a la interacción spin-órbita, cuyo efecto produce una mezcla de los niveles de energía. Las probabilidades de transición de las líneas de intercombinación son fuertemente dependientes de  $Z$  [37,37a].

Las transiciones de intercombinación son importantes para el diagnóstico de fuentes espectrales cuya medición espectroscópica proporciona relevante información para la determinación de parámetros físicos de plasmas tales como densidades y temperaturas electrónicas e iónicas [32,37,37a].

## 4. Espectroscopía del xenón múltiplemente ionizado por descargas pulsadas

### 4.1 Introducción

En este capítulo se presenta el análisis espectral de los espectros de xenón cinco veces ionizado (XeVI) y de xenón siete veces ionizado (XeVIII), los cuales fueron observados desde  $\sim 250$  a  $6800 \text{ \AA}$ .

Ligado al interés mismo por el conocimiento de la estructura de los gases nobles, está el estudio de estructuras atómicas mediana y altamente ionizadas para la obtención de nuevas fuentes laser, mayor información para técnicas de diagnóstico de plasmas, etc. Bajo estas perspectivas, se presentan aquí, resultados espectrales novedosos del análisis de las configuraciones  $5s5p5d$ ,  $5p^3$ ,  $5s5p6s$  y  $5s5p4f$  del XeVI y de las configuraciones  $4d^l 0nl (n \geq 5, l \geq 1)$ ,  $4d^l 5s5p$ ,  $4d^l 5p^2$  y  $4d^l 5s5d$  así como propiedades del carozo iónico del XeVIII. Todo el análisis espectral realizado fue guiado por cálculos ab-initio empleando el método multiconfiguracional Hartree-Fock relativista (HFR) [14], que tiene en cuenta los efectos de interacción de configuraciones y cuyos resultados, aplicados a estos sistemas estuvieron de acuerdo con los resultados experimentales, y complementado con regularidades y relaciones empíricas para la derivación de algunas propiedades.

### 4.2 Análisis espectral en xenón cinco veces ionizado, XeVI

#### 4.2.1 Antecedentes

El xenón cinco veces ionizado, XeVI, pertenece a la secuencia isoelectrónica del InI cuya configuración fundamental es  $4d^l 05s^2 5p$  la cual da origen a términos  $^2P$ . La excitación del único electrón- $p$  dará lugar a configuraciones excitadas de la forma  $5s^2 nl$ ; mientras que la excitación de un electrón- $s$  llevará a configuraciones excitadas como

$5s5p^2$ ,  $5p^3$ ,  $5s5p(^1,^3P)nl$ , etc. Ambos tipos de configuraciones excitadas presentan niveles dobletes y cuartetos.

Las primeras observaciones sobre el espectro del XeVI fueron reportadas en el ultravioleta de vacío por Fawcett [10] utilizando una fuente tipo Zeta-pinch. Diversos estudios espectrales sobre este ion han sido publicado desde entonces utilizando distintas fuentes de excitación: Kernahan et-al [41] usando una fuente beam-foil y, Kaufman et-al [42] con descargas eléctricas de chispa (spark) de baja inductancia. Todos los niveles de las configuraciones  $5s^2[5p, 5d, 6s]$  así como los dobletes de la configuración  $5s5p^2$  fueron establecidos en la última referencia.

Los trabajos más recientes sobre el espectro del XeVI utilizando Collision-based spectroscopy fueron presentados por Larsson et-al [43] y por Wang et-al [44,45]. Estos establecieron el valor de los niveles  $5s^24f^2F_{5/2,7/2}$ ,  $5s^2np^2P_{1/2,3/2}(n=6-8)$ ,  $5s^25f^2F_{5/2,7/2}$ ,  $5s^2[5g, 6g]$ ,  $5s^2nh(n=6-8)$ ,  $5s^2[7i, 8i]$ ,  $5s^28k$ ,  $5s^2[7s,8s]^2S_{1/2}$ ,  $5s^2nd^2D_{3/2,5/2}(n=6-8)$ , así como la energía de ionización del XeVI en  $537996 \text{ cm}^{-1}$ .

Reportes sobre *líneas de intercombinación* en XeVI fueron dados primeramente por Tauheed et-al [46] en el sistema de transiciones  $5s^25p^2P - 5s5p^2^4P$  usando una fuente tipo spark y posteriormente por Larsson [43] y por Wang [44,45].

#### 4.2.2 Análisis de las Configuraciones $5s5p5d$ , $5p^3$ y $5s5p6s$ del XeVI

Para la interpretación de la estructura del XeVI, se incluyó en los cálculos las matrices de energía de las configuraciones impares  $5s^2[5p + 4f + 5f + 6p + 7p + 8p + 6h + 7h + 8h + 8k]$ ,  $5s5p5d$ ,  $5p^3$ ,  $5s5p6s$ ,  $5s5d4f$ ,  $5p^24f$ ,  $5p5d^2$  y  $5d^24f$  y, las configuraciones de paridad par  $5s5p^2$ ,  $5s^2[5d + 6d + 7d + 8d + 6s + 7s + 8s + 5g + 6g + 7i + 8i]$ ,  $5s5p4f$  y  $5s5d^2$ .

En este estudio, la determinación experimental de los niveles de energía de las nuevas configuraciones  $5s5p5d$ ,  $5p^3$  y  $5s5p6s$  se hicieron respecto al sistema de estructuras de niveles conocidos [42,46] de las configuraciones de paridad opuesta  $5s5p^2$ ,  $5s^25d$  y  $5s^26s$ , determinados con una precisión de la décima de  $\text{cm}^{-1}$ .

Las líneas observadas, medidas y clasificadas en las transiciones bajo estudio  $5s5p5d$  - ( $5s5p^2$ ,  $5s^25d$ ,  $5s^26s$ ),  $5p^3$  - ( $5s5p^2$ ,  $5s^25d$ ,  $5s^26s$ ) y  $5s5p6s$  - ( $5s5p^2$ ,  $5s^25d$ ,  $5s^26s$ ) en el espectro del XeVI son mostradas en las Tablas. A1, A2 y A3 del apéndice. En ellas aparecen en columnas de izquierda a derecha, la intensidad en unidades arbitrarias (u. a) estimada visualmente, la longitud de onda,  $\lambda(\text{\AA})$ , el número de onda,  $\sigma(\text{cm}^{-1})$  y la clasificación entre los niveles de las configuraciones que intervienen. Como se aprecia en las tablas, muchas de las líneas clasificadas corresponden a *transiciones de intercombinación cuartete  $\leftrightarrow$  doblete* ( $\Delta S \neq 0$ ) entre las configuraciones del XeVI. Pocas transiciones de este tipo fueron presentadas con anterioridad en este ion utilizando otros tipos de excitación [43,46]. Por otra parte, en un estudio similar de configuraciones que dan los mismos términos pero en ArVI [12f,17] y utilizando la misma fuente de este trabajo, no se detecta la presencia de transiciones de este tipo.

La ocurrencia de transiciones de intercombinación indica la existencia de fuertes efectos de correlación y relativistas [37,37a]. Otro aspecto son los grandes efectos de interacción spin-órbita los cuales tienden a mezclar los altos niveles excitados y que se hacen más notorios en átomos pesados y en iones altos puesto que las interacciones magnéticas crecen rápidamente con el incremento de  $Z$  [5,15,37,37a]. La mayoría de experimentos realizados para observación de líneas de intercombinación se han basado en métodos de excitación con beam-foil, plasmas generados por laser y tokamacs [37a].

La aparición de estas líneas de intercombinación en el espectro del XeVI obtenido con este sistema de descargas pulsadas, se atribuye en parte a la alta densidad de corriente por pulso que circula por el plasma y, al xenón cinco veces ionizado que hace parte de un átomo medianamente pesado y de ionización intermedia. La detección

de líneas de intercombinación resulta de gran importancia para el análisis de plasmas astrofísicos.

### Configuración 5s5p5d

La configuración 5s5p5d da origen a términos de la forma  $(^1,^3P) ^{2,4}(F,D,P)$ . Dieciocho, sobre un total de 22 niveles de energía que origina esta configuración fueron establecidos en este trabajo como nuevos [20]. Los valores de estos niveles de energía asociados a las líneas observadas se muestran en la Tabla 4.1. En esta aparecen su designación, el valor experimental del nivel,  $E_{exp}(cm^{-1})$ , el valor calculado del nivel,  $E_{calc}(cm^{-1})$  y el porcentaje de composición de los niveles de las configuraciones involucradas en el cálculo.

Designación	$E_{exp}(cm^{-1})^a$	$E_{calc}(cm^{-1})^b$	Porcentaje de composición <sup>c</sup>
5s5p( <sup>3</sup> P) 5d <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub>	274528	274377	87 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> P + 12 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> D
<sup>4</sup> P <sub>3/2</sub>	274826	274815	58 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> P + 40 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> D
<sup>4</sup> D <sub>3/2</sub>	265823	265998	56 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> D + 38 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> P
<sup>4</sup> D <sub>5/2</sub>	274659	274649	39 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> D + 26 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>2</sup> F + 14 5s5p( <sup>1</sup> P)5d <sup>2</sup> F + 7 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> P + 5 5p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) <sup>2</sup> D
<sup>4</sup> D <sub>7/2</sub>	274684	274463	96
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	245720	245019	97
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub>	247209	247794	96
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	251646	251996	96
<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	311133	311010	55 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>2</sup> P + 26 5s5p( <sup>3</sup> P)6s <sup>4</sup> P + 14 5p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) <sup>2</sup> P
<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	305944	305940	56 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>2</sup> P + 23 5p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) <sup>2</sup> P + 15 5s5p( <sup>1</sup> P)5d <sup>2</sup> D
<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	280522	280106	44 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>2</sup> D + 25 5p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) <sup>2</sup> D + 22 5s5p( <sup>1</sup> P)5d <sup>2</sup> D
<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	281756	282036	39 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>2</sup> D + 23 5s5p( <sup>1</sup> P)5d <sup>2</sup> D + 17 5p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D) <sup>2</sup> D + 9 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>4</sup> P + 7 5s5p( <sup>3</sup> P)5d <sup>2</sup> F
( <sup>1</sup> P) <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	326908	326232	71 5s5p( <sup>1</sup> P)5d <sup>2</sup> P + 20 5s5p( <sup>3</sup> P)6s <sup>2</sup> P
<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	327651	328028	68 5s5p( <sup>1</sup> P)5d <sup>2</sup> P + 8 5p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> P) <sup>2</sup> P + 7 5s5p( <sup>1</sup> P)5d <sup>2</sup> D + 6 5s5p( <sup>3</sup> P)6s <sup>2</sup> P

	$^2D_{3/2}$	323779	324015	$52\ 5s5p(^1P)5d\ ^2D + 12\ 5s5p(^1P)5d\ ^2P + 11\ 5p^3(^2D)\ ^2D + 10\ 5s5p(^3P)5d\ ^2P + 8\ 5s5p(^3P)5d\ ^2D$
	$^2D_{5/2}$	325434	325318	$67\ 5s5p(^1P)5d\ ^2D + 14\ 5p^3(^2D)\ ^2D + 13\ 5s5p(^3P)5d^2D$
	$^2F_{5/2}$	315931	315962	$39\ 5s5p(^1P)5d\ ^2F + 36\ 5s^2(^1S)5f\ ^2F + 21\ 5s5p(^3P)5d\ ^2F$
	$^2F_{7/2}$	314587	314951	$42\ 5s5p(^1P)5d\ ^2F + 30\ 5s^2(^1S)5f\ ^2F + 26\ 5s5p(^3P)5d\ ^2F$
$5s5p(^3P)6s$	$^4P_{1/2}$	309262	309276	$72\ 5s5p(^3P)6s\ ^4P + 16\ 5s5p(^3P)5d\ ^2P + 75s5p(^3P)6s\ ^2P$
	$^4P_{3/2}$	313427	313639	93
	$^4P_{5/2}$	323291	323214	99
$5p^3$	$^4S_{3/2}$	232586	232628	$83\ 5p^3(^4S)\ ^4S + 6\ 5p^3(^2D)\ ^2D + 6\ 5s5p(^3P)5d\ ^2D$
	$^2P_{1/2}$	254634	254742	$68\ 5p^3(^2P)\ ^2P + 21\ 5s5p(^3P)5d\ ^2P + 6\ 5s5p(^1P)5d\ ^2P$
	$^2P_{3/2}$	258048	257993	$48\ 5p^3(^2P)\ ^2P + 23\ 5s5p(^3P)5d\ ^2P + 9\ 5p^3(^4S)\ ^4S + 6\ 5s5p(^3P)5d\ ^2D + 6\ 5s5p(^1P)5d\ ^2P$
	$^2D_{3/2}$	222992	223030	$49\ 5p^3(^2D)\ ^2D + 30\ 5s5p(^3P)5d\ ^2D + 9\ 5p^3(^2P)\ ^2P + 7\ 5p^3(^4S)\ ^4S$
	$^2D_{5/2}$	227800	227691	$59\ 5p^3(^2D)\ ^2D + 39\ 5s5p(^3P)5d\ ^2D$

**Tabla 4.1** Valores de niveles de energía nuevos de las configuraciones  $5s5p5d$ ,  $5p^3$  y  $5s5p6s$  del XeVI

En la tabla, el llamado (a) se refiere a que las incertezas del valor del nivel de energía ajustado fue menor que  $2\ \text{cm}^{-1}$ , el (b) se refiere a que los valores de los niveles de energía se obtuvieron usando el ajuste de parámetros de energía y el (c) para indicar que los porcentajes por debajo del 5% no fueron tabulados.

### Configuraciones $5p^3$ y $5s5p6s$

La configuración  $5p^3$  da origen a los cinco niveles  $^2P_{1/2,3/2}$ ,  $^2D_{3/2,5/2}$  y  $^4S_{3/2}$ . Todos los niveles fueron determinados como se muestra en la Tabla 4.1; mientras que sólo los tres niveles cuartetos  $5s5p(^3P)6s\ ^4P_{1/2,3/2,5/2}$  sobre un total de siete de la configuración

$5s5p6s$  fueron establecidos. Para esta última configuración no fue posible confirmar los cuatro niveles dobletes  $5s5p(^1,^3P)6s^2P_{1/2,3/2}$  por falta de datos experimentales.

Como se puede apreciar de los resultados consignados en la tabla, existe un gran acuerdo entre los niveles experimentales y calculados, cuya desviación standard, para todos los niveles de esta paridad, estuvo alrededor de  $391 \text{ cm}^{-1}$ . Así mismo se observa una gran diferencia en cuanto a la pureza de los niveles cuartetos respecto de los dobletes en todas las configuraciones: los niveles cuartetos aparecen en su mayoría menos mezclados que los dobletes.

Todo el análisis e interpretación de la estructura de niveles de las configuraciones estudiadas, así como el de las restantes incluidas en el cálculo para el XeVI, fue guiado por predicciones teóricas tipo Hartree-Fock relativista (HFR); diagonalizando las matrices de energía con valores apropiadamente escalados HF de los parámetros de energía. Este cálculo fue realizado con el paquete de programas desarrollado por Cowan [14].

En el ajuste por mínimos cuadrados (LSF), solo fueron incluidos los valores de la matriz de energía  $5s^2[5p + 4f + 5f + 6p + 7p + 8p + 6h + 7h + 8h + 8k]$ ,  $5s5p5d$ ,  $5p^3$ ,  $5s5p6s$ . Las series de Rydberg fueron incluidas en el cálculo para tener en cuenta el efecto de interacción de estas configuraciones (y con las otras) y poder obtener una interpretación más real del problema y un mejor acuerdo entre los valores de los niveles observados y calculados.

Los valores de los parámetros de energía calculados y ajustados para cada configuración son mostrados en la Tabla 4.2. Aquí, cada parámetro conserva su significado descrito en el capítulo 3 de esta tesis:  $E_{av}$  es la energía promedio de cada configuración,  $\zeta_{5p}, \dots$  son las integrales de interacción spin-órbita,  $\alpha$  es un parámetro efectivo para las interacciones de Coulomb de la configuración  $5p^3$  y, F, G y R son las integrales de Slater.

Configuración	Parámetro	Valor H F	Valor ajustado	Ajustado/HF
<b>5s<sup>2</sup>5p</b>	E <sub>av</sub>	0	16246	
	ζ <sub>5p</sub>	9905	10591 ± 376	1.069 ± 0.038
<b>5s<sup>2</sup>4f</b>	E <sub>av</sub>	180948	187134 ± 281	1.034 ± 0.001
	ζ <sub>4f</sub>	208	208 (F)	1.000
<b>5s<sup>2</sup>5f</b>	E <sub>av</sub>	318905	325944 ± 495	1.022 ± 0.001
	ζ <sub>5f</sub>	73	73 (F)	1.000
<b>5s<sup>2</sup>6p</b>	E <sub>av</sub>	259037	270490 ± 303	1.044 ± 0.001
	ζ <sub>6p</sub>	3270	3270 (F)	
<b>5s<sup>2</sup>7p</b>	E <sub>av</sub>	360496	360496 (F)	1.000
	ζ <sub>7p</sub>	1588	1588 (F)	1.000
<b>5s<sup>2</sup>8p</b>	E <sub>av</sub>	412880	423657 ± 278	1.026 ± 0.001
	ζ <sub>8p</sub>	898	898 (F)	1.000
<b>5p<sup>3</sup></b>	E <sub>av</sub>	244645	255404 ± 370	1.044 ± 0.001
	F <sup>2</sup> (5p,5p)	57410	57498 ± 1421	1.001 ± 0.025
	α(5p,5p)	-54	-54 (F)	
	ζ <sub>5p</sub>	9772	10086 ± 458	1.032 ± 0.047
<b>5s5p5d</b>	E <sub>av</sub>	274026	280204 ± 139	1.022 ± 0.001
	ζ <sub>5p</sub>	10055	9359 ± 309	0.930 ± 0.031
	ζ <sub>5d</sub>	735	735 (F)	1.000
	F <sup>2</sup> (5p,5d)	46936	48812 ± 1.011	1.039 ± 0.021
	G <sup>1</sup> (5s,5p)	75311	61054 ± 611	0.811 ± 0.008
	G <sup>2</sup> (5s,5d)	36041	19012 ± 1843	0.527 ± 0.511
	G <sup>1</sup> (5s,5d)	54681	56682 ± 734	1.036 ± 0.013
	G <sup>3</sup> (5p,5d)	34819	33900 ± 1523	0.974 ± 0.044
<b>5s5p6s</b>	E <sub>av</sub>	322468	334583 ± 265	1.037 ± 0.001

	$\zeta_{5p}$	10369	$9759 \pm 394$	$0.941 \pm 0.038$
	$G^1(5s,5p)$	75933	75933 (F)	
	$G^0(5s,5s)$	4830	4830 (F)	
	$G^1(5s,5d)$	7280	7280(F)	1.000
<b>5s<sup>2</sup>6h</b>	$E_{av}$	416515	$427628 \pm 391$	$1.026 \pm 0.001$
	$\zeta_{6h}$	1.0	1.0 (F)	1.000
<b>5s<sup>2</sup>7h</b>	$E_{av}$	445820	$456879 \pm 391$	$1.025 \pm 0.001$
	$\zeta_{7h}$	0	0 (F)	
<b>5s<sup>2</sup>8h</b>	$E_{av}$	464861	$475838 \pm 391$	$1.023 \pm 0.001$
	$\zeta_{8h}$	0	0 (F)	
<b>5s<sup>2</sup>8k</b>	$E_{av}$	465164	$476355 \pm 391$	$1.024 \pm 0.001$
	$\zeta_{8k}$	0	0 (F)	
<b>Integrales de Interacción de Configuraciones</b>				
<b>5s<sup>2</sup>5p-5p<sup>3</sup></b>	$R^1(5s5s,5p5p)$	74797	52762 (F)	0.705
<b>5s<sup>2</sup>5p-5s5p5d</b>	$R^1(5s5p,5p5d)$	62395	55051 (F)	0.882
	$R^2(5s5p,5d5p)$	45633	49637 (F)	1.087
<b>5s<sup>2</sup>4f-5s5p5d</b>	$R^1(5s4f,5p5d)$	-40643	-34547 (F)	0.850
	$R^2(5s4f,5d5p)$	-34842	-29616 (F)	0.850
<b>5s<sup>2</sup>5f-5s5p5d</b>	$R^1(5s5f,5p5d)$	20174	17148 (F)	0.850
<b>5p<sup>3</sup>-5s5p5d</b>	$R^1(5p5p,5s5d)$	62044	57595 (F)	0.928

**Tabla 4. 2** Valores de los parámetros de energía en ( $cm^{-1}$ ) para las configuraciones impares estudiadas del XeVI. El símbolo (F) significa que el valor fue fijado.

El análisis espectral realizado permitió establecer las siguientes conclusiones:

- El alto valor de las integrales de interacción de configuraciones  $R^1(5s5s,5p5p)$  y  $R^1(5s5p,5p5d)$  indica que la configuración fundamental del XeVI  $5s^25p$  interactúa fuertemente con las configuraciones de la misma paridad  $5p^3$  y  $5s5p5d$ . Esto condujo a que las integrales de energía de interacción de configuraciones fueran optimizadas y

fijadas en los cálculos a 0.705, 0.882 y 1.087 de sus valores HF respectivos (ver Tabla 4.2).

-El alto valor de la integral  $R^1(5p5p,5s5d)$  indica también una fuerte interacción entre las configuraciones  $5p^3$  y  $5s5p5d$ . Esta fue optimizada y fijada a 0.928 de su valor HF.

- Se observa también de la Tabla 4.2 un alto valor de las integrales de interacción entre las configuraciones  $5s^24f-5s5p5d$  y  $5s^25f-5s5p5d$ . Estas fueron fijadas cada una a 0.850 de su valor HF respectivo.

- Las restantes integrales de interacción de configuraciones de valores pequeños obtenidas en los cálculos fueron fijadas al 100% de su valor HF respectivo.

- Todos los valores del parámetro energía promedio,  $E_{av}$ , de cada configuración incluida en los cálculos fueron dejadas libres en el ajuste. Por el contrario, todas las integrales de interacción spin-órbita  $\zeta$  de valores pequeños fueron fijadas ya que introducen oscilaciones en la desviación standard y en algunos casos ésta se hace mayor que el valor del parámetro.

- El parámetro efectivo  $\alpha(5p,5p)$  introducido por Trees [47,47a] como corrección de las interacciones de Coulomb en la configuración  $5p^3$ , fue optimizado y fijado a su correspondiente valor HF. La introducción de este parámetro en el ajuste, redujo la desviación standard.

- Los valores de los niveles de energía calculados usando los parámetros de energía ajustados, mostraron buen acuerdo con los valores de los niveles reportados [42,44-46] para las configuraciones  $5s^25p$ ,  $5s^24f$ ,  $5s^25f$ ,  $5s^26p$ ,  $5s^28p$ ,  $5s^26h$ ,  $5s^27h$ ,  $5s^28h$  y  $5s^28k$ .

- Los valores calculados para los niveles de la configuración  $5s^27p$  no concuerdan con los valores reportados por Wang [44,45]. De acuerdo con nuestras predicciones se

proponen que los valores deben estar alrededor de 357420 y 360230  $\text{cm}^{-1}$  para los niveles  $^2\text{P}_{1/2,3/2}$ , respectivamente, y no a 374180 y 375500  $\text{cm}^{-1}$ .

- Un resultado interesante que se observa en la Tabla 4.2 es el valor de las energías promedio de los orbitales  $5s^24f$  y  $5s^25f$ , los cuales penetran la secuencia de los electrones  $5s^2np$ . Este resultado estaría de acuerdo con los cálculos a lo largo de la secuencia del InI cuya configuración fundamental cambia a  $5s^24f$  en el PrXII [42]. Esto es, a medida que se incrementa  $Z$ , la energía de enlace del electrón  $4f$  también se incrementa rápidamente [48]. De acuerdo con esto, es plausible entender que los electrones  $f$  complican en gran medida los espectros, haciendo aún más difícil la identificación de sus líneas.

- La desviación standard obtenida para todos los niveles de las configuraciones de esta paridad incluidas en los cálculos fue de 391  $\text{cm}^{-1}$ .

Con base en estos resultados, se construyó la estructura ordinaria parcial de configuraciones del XeVI mostradas en el diagrama de bloques de la Figura 4.1

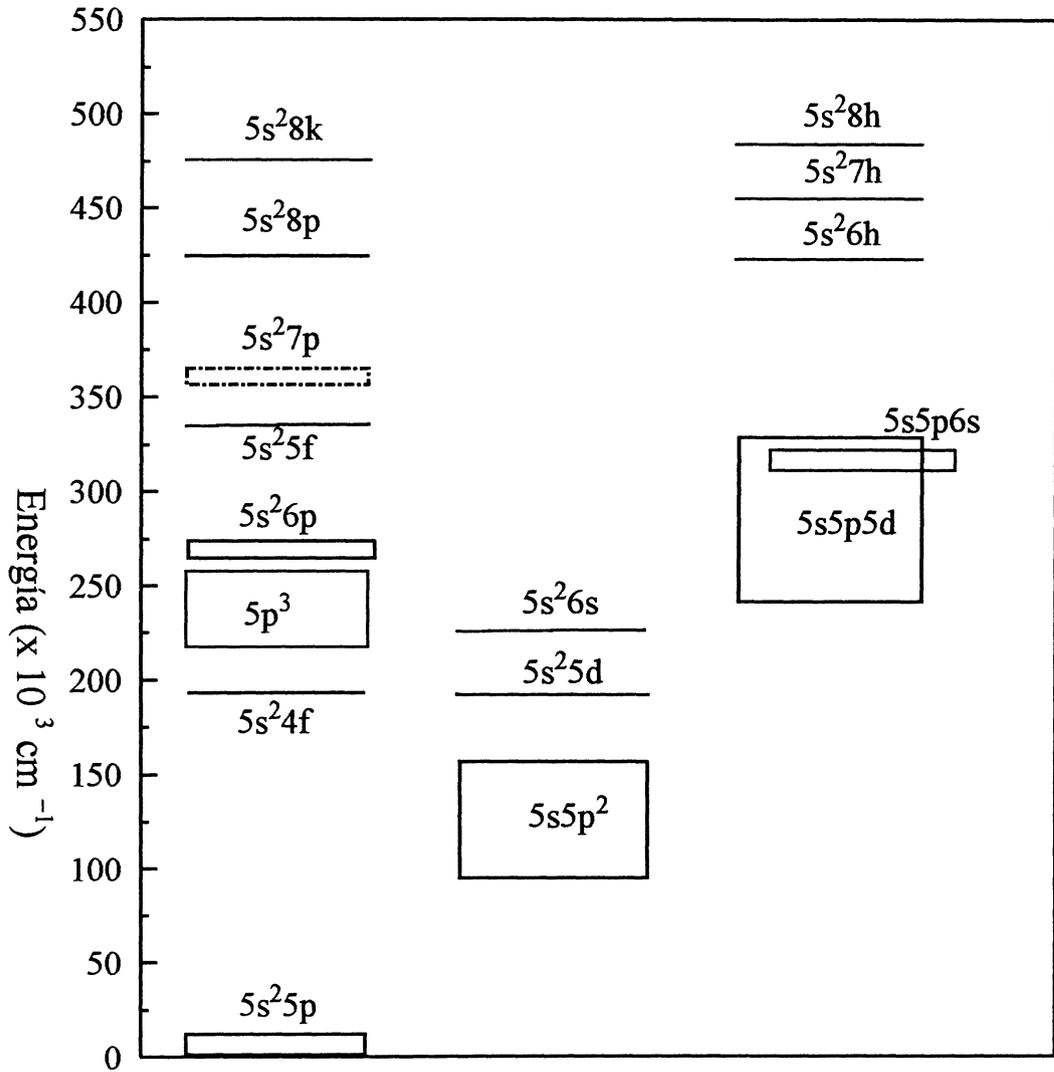


Figura 4.1 Estructura de configuraciones del XeVI. El valor de la configuración a trazos  $5s^2 7p$  son nuestros valores predichos.

Desde el punto de vista práctico, para el establecimiento de los niveles experimentales se usaron líneas del espectro del xenón obtenido mediante las descargas tipo capilar con la fuente de excitación descrita. Cada nivel de energía fue determinado con *tres líneas o más* (ver Tablas del apéndice A1, A2, A3), las cuales fueron cuidadosamente medidas con los comparadores utilizados con una incerteza estimada de  $\pm 0.02 \text{ \AA}$ .

### 4.2.3 Estudio de la configuración $5s5p4f$

Siguiendo el esquema de acoplamiento descrito en el capítulo 3, la configuración desconocida  $5s5p4f$  del XeVI da origen a términos de la forma ( $1^3P$ )  $4^2(D,F,G)$  constituyendo un total de 24 niveles de energía entre dobletes y cuartetos. La energía promedio de esta configuración obtenida por cálculos *ab-initio* de la matriz de energía que incluye las configuraciones pares está alrededor de  $282237 \text{ cm}^{-1}$  mientras que los valores menor y mayor de sus niveles de energía aparecen a  $273780$  y  $354370 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Con base en el rango de energía de los niveles de la configuración  $5s5p4f$  y los de la fundamental  $5s^25p^2P_{1/2,3/2}$  del XeVI en cero y  $15599.1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, tomados como una primera referencia, no fue posible encontrar buenas líneas que permitieran establecer algunos niveles de la configuración bajo estudio ya que la diferencia de energías aparece por debajo (hasta el momento de culminar esta tesis) del rango de observación experimental. Aun más, es posible que la transición  $5s5p4f - 5s^25p^2P_{1/2,3/2}$  no proporcione abundante información debido al gran salto  $s \rightarrow f$ .

Basado en este argumento se tomaron como referencias los niveles de las configuraciones conocidas  $5s^2[4f, 5f]$  [42-46] ya que solo incluye un salto electrónico  $s \rightarrow p$ . Por otra parte, se tuvo en cuenta el rol que juega el orbital que contiene electrones  $4f$  que en la secuencia isoelectrónica del InI pasa a ser el estado fundamental en PrXII

en vez de  $5s^25p$  [42]. Los cálculos muestran significantes integrales de interacción entre las configuraciones tales como:

$$\begin{aligned}
 5s5p^2 - 5s5p4f: & \quad R^2 = -43335 \text{ cm}^{-1} \\
 5s^25d - 5s5p4f: & \quad R^1 = -39088 \text{ cm}^{-1}, \quad R^3 = -29976 \text{ cm}^{-1} \\
 5s^26d - 5s5p4f: & \quad R^1 = -14279 \text{ cm}^{-1}, \quad R^3 = -13578 \text{ cm}^{-1} \\
 5s^26g - 5s5p4f: & \quad R^1 = -18558 \text{ cm}^{-1}, \quad R^3 = -10588 \text{ cm}^{-1} \\
 5s5p4f - 5s5d^2: & \quad R^1 = -37138 \text{ cm}^{-1}, \quad R^3 = -25323 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

en completo acuerdo con un estudio en el LaIX de esta secuencia [49]. Así mismo, los cálculos predicen fuertes transiciones entre los niveles de la configuración  $5s5p4f$  y los niveles de la configuración  $5s^24f^2F$ . En la secuencia del InI es conocida la configuración  $5s5p4f$  solo en el LaIX [49] con una energía promedio ajustada de  $250868 \text{ cm}^{-1}$ .

En la práctica, se hizo una determinación preliminar de los niveles dobles de la configuración  $5s5p4f$  tomando como referencia los niveles de las configuraciones conocidas  $5s^2[4f, 5f]$  [43,44]. Sin embargo, la baja precisión de los valores de estos niveles y la escasa información experimental de la zona no permitieron continuar en esta dirección. Como alternativas a seguir, esta la configuración  $5s5p5d$ , recientemente estudiada en esta tesis y cuyas probabilidades de transición muestran ser intensas ya que hay un salto electrónico  $d \rightarrow f$  (con  $\Delta n = -1$ ) y, están dentro del rango de observación experimental. Adicionalmente los resultados recientes en LaIX [49] que también pertenece a la secuencia del InI sirven como soporte para un estudio isoelectrónico de la configuración  $5s5p4f$  en XeVI.

En cuanto a los términos cuartetos de la configuración  $5s5p4f$  se observó que poseen menos probabilidad de transición con los niveles dobles de  $4f$  y  $5f$ , por lo que se espera que aquellos niveles sean encontrados con los cuartetos de la configuración  $5s5p5d$  que de acuerdo con los cálculos sus probabilidades son altas.

## 4.3 Análisis espectral en xenón siete veces ionizado, XeVIII

### 4.3.1 Antecedentes

El xenón siete veces ionizado, XeVIII, pertenece a la secuencia isoelectrónica de AgI y su estado fundamental es  $4d^{10}5s^2S_{1/2}$ . La excitación del único electrón  $s$ , en acoplamiento LS, dará lugar a configuraciones excitadas tipo Rydberg de la forma  $4d^{10}nl(n \geq 5, l \geq 1)$ . Todas estas configuraciones excitadas presentan términos dobles. Por otro lado, la excitación de un electrón  $d$  llevará a configuraciones excitadas conocidas como *configuraciones core-excited* tales como  $4d^p5s5p$ ,  $4d^p5p^2$ ,  $4d^p5s5d$ , etc.

Uno de los motivos del estudio del espectro del XeVIII, está relacionado con las transiciones ópticas del único electrón de valencia  $s$  entre niveles de Rydberg, cuyos resultados constituyen una herramienta de mucha utilidad para la determinación de las propiedades del carozo iónico (core). A través de la determinación del defecto cuántico  $\delta$ , por ejemplo (ver capítulo 3) de estos niveles, es posible derivar valores de niveles desconocidos así como energías de ionización y polarizabilidades del carozo.

Por la particular estructura del XeVIII, por otra parte, la ruptura de la capa interna  $4d^{10}$ , permite estudiar propiedades de las configuraciones de las capas abiertas o de carozo excitado  $4d^p5s[5p,6p,\dots]$ ,  $4d^p5p^2$ ,  $4d^p5s5d$ ,  $4d^p5s5f,\dots$  etc., con transiciones a la fundamental (resonantes) o con transiciones entre configuraciones de carozo excitado. La importancia de estas últimas se suma al interés en la búsqueda de generación de láseres en región del VUV o cerca de los rayos X blandos [26,27]; a la vez que sirven como mecanismo de testeo para los programas de cálculos atómicos [13a,14].

Las primeras observaciones sobre el espectro óptico de un electrón del XeVIII obtenido con una descarga tipo Z-pinch fueron reportadas por Fawcett [10] en la región del ultravioleta de vacío. Estudios posteriores han sido reportados desde entonces sobre energías de excitación e intensidades de oscilador (oscillator strengths) [48,50,51] sobre este ion, así como la obtención del espectro del XeVIII utilizando diversas fuentes de

excitación: descargas Theta-pinch [52], beam-foil [41,53], descargas de chispa (sparks) [11,25,54] y plasmas generados por laser [24]. Los estudios más recientes sobre el espectro de este ion obtenido por técnica de captura electrónica (collision-based spectroscopy) fueron reportados por Larsson [21] y Wang [22].

Todos los niveles de energía de las configuraciones  $5s$ ,  $5p$ ,  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$ ,  $5f$ ,  $7f$ ,  $5g$ , y  $6g$  del espectro de un electrón fueron reportados por Roberts [52] tomando como referencia el estado fundamental  $5s^2S$ . Con estos valores de la serie  $ns$  fue derivado el potencial de ionización del XeVIII en 105.91 eV. Sin embargo, los niveles de las configuraciones  $4f$ ,  $5g$  y  $6g$  no pudieron ser determinados experimentalmente estimándolos por cálculos teóricos con una incerteza en el valor del nivel cercano a los  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Prosiguiendo con el estudio sobre el espectro hidrogenoide del XeVIII, Bashkin [53] extiende el análisis a la derivación de los valores de las configuraciones  $7g$ ,  $6h$ ,  $7h$ ,  $7i$ ,  $8i$ ,  $8k$  y  $9k$  a través del ajuste de parámetros de la fórmula de polarización del carozo de Edlén [2]. Con los resultados del ajuste propone un valor de  $854705 \pm 75 \text{ cm}^{-1}$  para la energía de ionización y un valor de  $0.45(a_0^3) = 0.067 \text{ \AA}$  de la polarizabilidad dipolar.

En estudios similares sobre el espectro de un electrón del XeVIII, Kaufman [54] conecta el sistema de términos independientes  $4f$ ,  $5g$  y  $6g$  al resto de niveles conocidos identificando el doblete  $5f$ - $6g$ . Así mismo observa una variación casi lineal del defecto cuántico con el potencial de ionización, cambiando solo por  $\sim 0.004$  por ion desde el XeVIII hasta el PrXIII. Estos estudios dan como resultado el establecimiento de los niveles de las configuraciones  $4f^2F_{5/2,7/2}$ ,  $5f^2F_{5/2,7/2}$ ,  $5g^2G_{7/2,9/2}$  y  $6g^2G_{7/2,9/2}$ , así como un otro valor de la energía de ionización de  $854500 \pm 700 \text{ cm}^{-1}$  derivada con los valores de la serie  $ns$  y utilizando la fórmula del defecto cuántico propuesta por Martin [55].

Las investigaciones más recientes sobre el espectro de un electrón en XeVIII fueron dadas por Larsson [21] y por Wang [22]. Estos hacen una nueva determinación de los niveles de la configuración  $4f^2F_{5/2,7/2}$  así como el establecimiento de los niveles de

las nuevas configuraciones  $6d$ ,  $7p$ ,  $8s$ ,  $9s$ ,  $8p$ ,  $9p$ ,  $7d$  a  $9d$ ,  $5f^2F_{7/2}$  a  $9f$ ,  $5g$  a  $9g$ ,  $6h$  a  $9h$ ,  $7i$  a  $10i$ ,  $8k$  a  $10k$  y la  $9l$ . Con base en estos resultados hicieron una nueva determinación de la energía de ionización del XeVIII a  $854754.7 \pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$  ajustando los valores de las series  $5g$  a  $9l$  y una derivación de las polarizabilidades dipolar y cuadrupolar a partir de los más altos niveles utilizando la fórmula de polarización [2]. Aquí derivan también los coeficientes de la fórmula de Ritz [2] para las series de Rydberg observadas. Todo su análisis fue soportado por cálculos Hartree-Fock relativista.

Como un segundo enfoque de esta revisión distinta del estudio de niveles de Rydberg  $4d^{l_0}nl$  originada por el espectro de un electrón en XeVIII, están los estudios de configuraciones core-excited (carozo excitado)  $4d^p5s5p$ ,  $4d^p5s6p$ , y  $4d^p5s5f$  en XeVIII [11,24,25]. Sólo algunos niveles de estas configuraciones han sido reportados los cuales fueron determinados utilizando transiciones al nivel fundamental del XeVIII,  $4d^{l_0}5s$  [11,24,25]. Valores de los parámetros HF de la energía promedio de estas configuraciones a  $588334$ ,  $917716$  y  $947131 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, así como valores de sus niveles fueron reportados por Blackburn [24] utilizando una fuente de plasma generado por laser (laser-produced plasma).

Sin embargo, una revisión posterior de la configuración  $4d^p5s5p$  hecha por Kaufman [11,25] muestra que algunos de sus niveles no fueron bien establecidos y dan un valor ajustado de la energía promedio a  $565440 \text{ cm}^{-1}$ .

Sorprendentemente, transiciones entre configuraciones del carozo abierto del tipo  $4d^l n l n' l' \leftrightarrow 4d^l n l n' l''$  en el XeVIII no han sido reportadas; como sí en otros elementos distintos: NaI [26,56], MgII [27], AlIII[57], SVI y CIVII [58,59,60]. En los gases nobles, solo en ArVIII se ha hecho un análisis entre transiciones core-excited [58], mientras que algunos niveles de las configuraciones  $3d^p4s4p$  y  $3d^p4p^2$  con transiciones al fundamental  $3d^{l_0}4s$  y primeros estados excitados de  $3d^{l_0}4p$  fueron presentados para el KrVIII [61].

Las transiciones entre configuraciones de carozo excitado son de gran importancia para el diagnóstico de plasmas de altas temperaturas así como para la generación de fuentes laser cerca de la región de los rayos X blandos[26,27]. Motivado por estas razones, en esta tesis se adelantan también estudios del XeVIII en dos direcciones: Una revisión (ajuste de niveles) de las transiciones de un electrón entre configuraciones tipo Rydberg de la forma  $4d^{l_0}nl$  para derivar propiedades del carozo ionico y, las transiciones entre configuraciones de carozo excitado  $4d^p5s5p \leftrightarrow 4d^p5p^2$ , y  $4d^p5s5p \leftrightarrow 4d^p5s5d$  guiado por cálculos ab-initio tipo Hartree-Fock relativista [14].

### 4.3.2 Estudio espectral de las series de Rydberg $4d^{l_0}nl$ y derivación de las polarizabilidades del carozo del XeVIII

Para la interpretación de la estructura del XeVIII, se incluyeron en los cálculos las matrices de energía de las configuraciones pares

$$4d^{l_0}[5s+6s+7s+8s+5d+6d+7d+8d+9d+5g+6g+7g+8g+9g+7i+8i+9i+10i] + 4d^p5p^2 + 4d^p5s5d$$

y de la configuraciones impares

$$4d^{l_0}[5p+6p+7p+8p+9p+4f+5f+6f+7f+8f+9f+6h+7h+8h+9h+8k+9k+10k] + 4d^p5s5p + 4d^p5p5d$$

Con base en los resultados y con las observaciones del espectro del XeVIII obtenido con la fuente de descargas pulsadas en capilares (capítulo 2), se realizó un ajuste de los niveles de las configuraciones tipo Rydberg permitiendo resolver la estructura de las configuraciones  $5g$  separadas  $16 \text{ cm}^{-1}$  y de  $6h$  separadas  $8 \text{ cm}^{-1}$  [23], las cuales no fueron resueltas por Wang [22]. La estructura de las configuraciones  $6g$  y  $7g$  no pudieron confirmarse ya que sus diferencias están dentro del error experimental.

Tomando en cuenta los valores obtenidos para las configuraciones ajustadas, se hicieron cálculos de los parámetros de la ecuación (3.51) y se graficó la relación  $(\Delta p/p)$  contra  $Q(nl)$  como se ve en la Figura 4.2 para obtener los valores de los parámetros  $A=1092.2\pm 110a_0^3e^4$  y  $k=890\pm 80a_0^2e^2$  incluyendo para esta sólo los valores de los términos de las series  $ng$ . Estos resultados de los parámetros permitieron derivar los valores de las polarizabilidades dipolar y cuadrupolar mostrados en la Tabla 4.3, los cuales son comparados con algunos de los resultados publicados. Las diferencias entre cada uno de los valores respectivos esta sujeta a las series que sean incluidas en el cálculo para A y k.

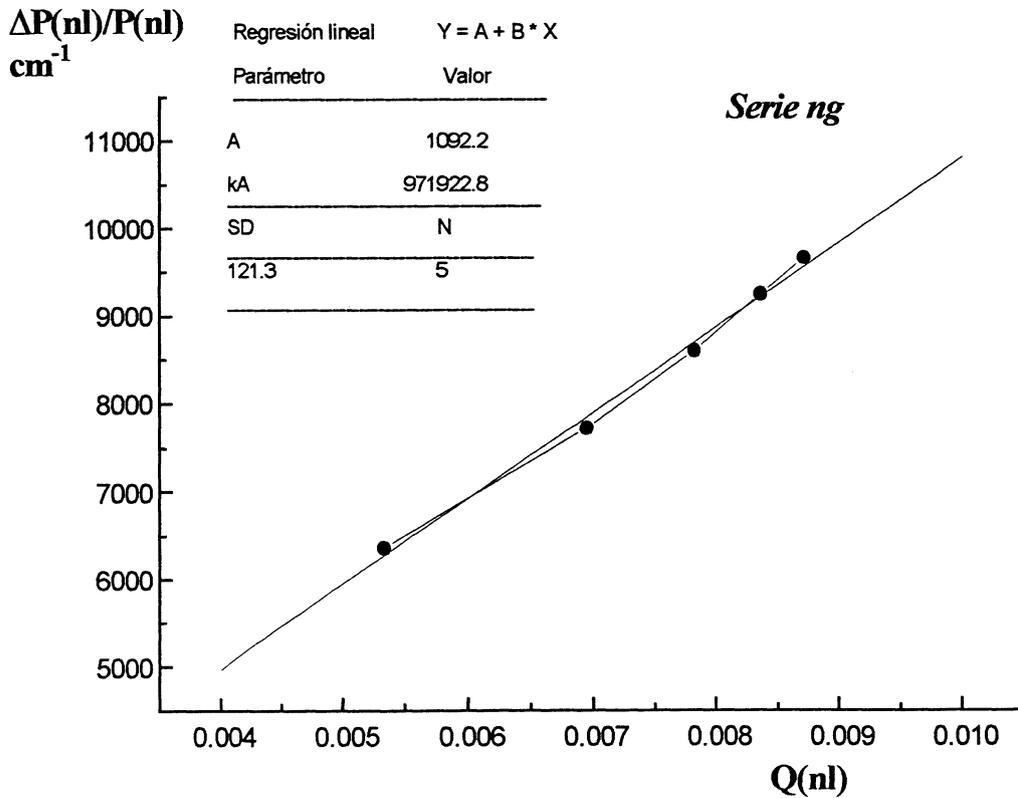


Figura 4.2  $\Delta P(nl)/P$  versus  $Q(nl)$  para la serie  $ng$  del  $XeVIII$ ,  $\alpha_d = 0.266 a_0^3 (0.039 \text{ \AA}^3)$ ,  $\alpha_q = 3.7 a_0^5 (= 0.153 \text{ \AA}^5)$

Valores	$A(a_0^3 e^4)$	$k(a_0^2 e^2)$	$\alpha_d(a_0^3)$	$\alpha_q(a_0^5)$	Ref.
Obtenido	1092	890	0.26	3.7	[23]
Reportado	1860	454	0.45	-	[53]
	1648	536	0.40	3.4	[22]

**Tabla 4.3** Valores de los parámetros de ajuste y polarizabilidades

Una lista de las líneas más intensas se muestra en la Tabla 4.4. En esta aparecen la transición a que pertenecen y su intensidad estimada visualmente en una escala arbitraria de 1 a 15 unidades.

$\lambda_{obs}(\text{Å})$	$\sigma_{obs}(\text{cm}^{-1})$	Transición	Intensidad*
326.25 (vac)	306514.2	$5d^2D_{3/2} - 6f^2F_{5/2}$	5
329.15 “	303809.9	$5d^2D_{5/2} - 6f^2F_{7/2}$	5
540.00 “	185185.2	$5d^2D_{5/2} - 5f^2F_{7/2}$	9
709.87 “	140870.9	$6p^2P_{3/2} - 5d^2D_{3/2}$	6
2010.86 “	49730.0	$7d^2D_{3/2} - 7f^2F_{5/2}$	8
2473.88 (air)	40410.3	$6f^2F_{5/2} - 6g^2G_{7/2}$	7
3204.07 “	31201.3	$5f^2F_{5/2} - 6d^2D_{5/2}$	8
3635.50 “	27498.7	$6g^2G_{7/2} - 7f^2F_{5/2}$	9
4000.58 “	24989.3	$7f^2F_{5/2} - 7g^2G_{7/2}$	11
5499.33 “	18179.0	$6f^2F_{5/2} - 7d^2D_{3/2}$	9
5524.42 “	18096.4	$7g^2G_{9/2} - 8f^2F_{7/2}$	7
5551.38 “	18008.6	$7g^2G_{7/2} - 8f^2F_{5/2}$	6

**Tabla 4.4** Líneas clasificadas en el espectro del XeVIII. (\*) estimada visualmente

Observaciones adicionales al espectro del xenón obtenido con esta fuente, han permitido detectar las llamadas *líneas difusas* a 5618.27, 5623.87, 5628.37 Å

pertenecientes al XeVII u XeVIII y a 6053.40, 6062.10, 6064.90 y 6068.10 Å pertenecientes al XeVIII. Se presume, por el ensanchamiento de estas líneas, que son líneas de transiciones *de y hacia el continuo*. Una posible explicación estaría relacionada con la interacción de algunos términos de las configuraciones altamente excitadas, que están localizadas muy cerca de la energía de ionización, con niveles del continuo. Este tipo de transiciones obedece a las mismas reglas que las transiciones con niveles del espectro discreto: solo interactúan niveles de la misma paridad y con los mismos números L, S y J [62].

### 4.3.3 Análisis espectral de las transiciones de core-excited $4d^9 5s5p \leftrightarrow 4d^9 5s5d$ y $4d^9 5s5p \leftrightarrow 4d^9 5p^2$ del XeVIII

La gran cantidad de líneas de XeVIII observadas que no entraron en el sistema de estructura analizado para las transiciones del tipo  $4d^{l^0}nl \leftrightarrow 4d^{l^0}n'l'$ , motivó en parte el estudio de transiciones entre las configuraciones de carozo excitado  $4d^9 5s5p \leftrightarrow [4d^9 5s5d, 4d^9 5p^2]$ , cuyas líneas, de acuerdo con los cálculos, caen dentro del rango de observación experimental. Adicionalmente, el estudio de las probabilidades de transición entre estos sistemas, obtenidos con cálculos tipo HFR, revelaron que las mismas eran totalmente posibles y con intensidades comparables a las de transiciones en carozo cerrado.

Por otra parte, los resultados de transiciones entre configuraciones core-excited similares a estas, pero en ArVIII, coadyuvaron también a estudiar estas transiciones por primera vez en XeVIII con espectros originados por descargas pulsadas en capilares. Desde el punto de vista experimental, es probable que la alta densidad de corriente por pulso que atraviesa el capilar, genera compresiones magnéticas intensas que contribuyen, aparte de los otros mecanismos de excitación, a la ruptura del carozo cerrado  $4d^{l^0}$  del xenón, provocando las transiciones mencionadas en esta fuente espectral.

### Configuración $4d^9 5s 5d$ del XeVIII

La configuración  $4d^9 5s 5d$  da origen a los términos  $(^1,^3D)^{2,4}S,P,D,F,G$ . Los primeros resultados del estudio de esta configuración permitieron el establecimiento de doce nuevos niveles, todos cuartetos.

El método de asignación o identificación de los niveles de este sistema completamente desconocido estuvo guiado por los cálculos Hartree-Fock relativista y por ocho niveles conocidos de la configuración  $4d^9 5s 5p$  reportados por Kaufman [11,25] que sirvieron como referencia. El requisito básico para el establecimiento de la estructura de niveles sobre la base experimental, es que las transiciones estuvieran dentro del error experimental y que las probabilidades de las transiciones calculadas fueran de un rango comparable a las probabilidades de transiciones correspondientes a transiciones de un electrón en capa cerrada.

Todas las líneas observadas que fueron clasificadas en este sistema son presentadas en la Tabla 4.5. En ella aparecen el número de onda de la línea observada,  $\sigma_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ , la transición entre los niveles, las probabilidades de transición,  $A(\text{s}^{-1})$  y la intensidad en unidades arbitrarias(u.a).

$\sigma_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$	$4d^9 5s 5d \leftrightarrow 4d^9 5s 5p$	$A(\text{s}^{-1})$	Intensidad
199397.8	$(^3D)^4D_{1/2} - (^3D)^4D_{1/2}$	$1.40 \times 10^8$	2
226439.0	“ - $(^3D)^4P_{3/2}$	$1.08 \times 10^9$	1
217533.2	“ - $(^3D)^4F_{3/2}$	$2.83 \times 10^9$	4
211394.2	“ - $(^1D)^2D_{3/2}$	$5.73 \times 10^9$	4
195053.5	$(^3D)^4D_{3/2} - (^3D)^4D_{3/2}$	$5.97 \times 10^8$	2
227728.2	“ - $(^3D)^4P_{3/2}$	$3.67 \times 10^{10}$	5bl
214156.3?	“ - $(^3D)^4P_{1/2}$	$3.40 \times 10^9$	4
212661.9	“ - $(^1D)^2D_{3/2}$	$3.03 \times 10^8$	5bl
206556.1	“ - $(^1D)^2P_{3/2}$	$3.95 \times 10^9$	2
230712.4	$(^3D)^4D_{5/2} - (^3D)^4P_{3/2}$	$2.34 \times 10^9$	6
221803.3	“ - $(^3D)^4F_{3/2}$	$1.53 \times 10^9$	1
209538.2	“ - $(^1D)^2P_{3/2}$	$5.88 \times 10^8$	11
198019.8	“ - $(^3D)^4D_{3/2}$	$8.29 \times 10^{10}$	2

199696.5	$(^3D)^4S_{3/2} - (^3D)^4P_{3/2}$	$9.59 \times 10^9$	2
190796.0	“ - $(^3D)^4F_{3/2}$	$1.21 \times 10^9$	3
172647.8	“ - $(^3D)^4D_{1/2}$	$1.40 \times 10^8$	3
181407.5	$(^3D)^4F_{5/2} - (^3D)^4D_{3/2}$	$8.86 \times 10^7$	3
205170.3	“ - $(^3D)^4F_{3/2}$	$2.58 \times 10^9$	4
199005.0	“ - $(^1D)^2D_{3/2}$	$3.64 \times 10^8$	7
222029.8	$(^3D)^4F_{3/2} - (^3D)^4F_{3/2}$	$1.95 \times 10^{10}$	5bl
217363.0	“ - $(^3D)^4P_{1/2}$	$2.61 \times 10^9$	5bl
208324.7	“ - $(^1D)^2P_{1/2}$	$2.08 \times 10^{10}$	4bl
203865.3	“ - $(^3D)^4D_{1/2}$	$6.97 \times 10^9$	1
208563.9?	$(^3D)^4P_{5/2} - (^3D)^4P_{3/2}$	$8.66 \times 10^8$	2
193472.0?	“ - $(^1D)^2D_{3/2}$	$2.03 \times 10^7$	1
175185.9?	“ - $(^3D)^4D_{3/2}$	$1.64 \times 10^7$	2
200036.0?	“ - $(^3D)^4F_{3/2}$	$1.41 \times 10^8$	2
203243.8	$(^3D)^4P_{1/2} - (^3D)^4P_{1/2}$	$1.94 \times 10^{10}$	2
207908.8	“ - $(^3D)^4F_{3/2}$	$2.65 \times 10^9$	2bl
201743.1	“ - $(^1D)^2D_{3/2}$	$7.47 \times 10^9$	3
195637.3	“ - $(^1D)^2P_{3/2}$	$6.44 \times 10^5$	4
184128.2	“ - $(^3D)^4D_{3/2}$	$1.12 \times 10^8$	7
223909.0	$(^3D)^4P_{3/2} - (^3D)^4P_{3/2}$	$1.06 \times 10^9$	5bl
210344.8	“ - $(^3D)^4P_{1/2}$	$8.77 \times 10^9$	5bl
202732.8	“ - $(^1D)^2P_{3/2}$	$1.00 \times 10^{10}$	3
201316.6	“ - $(^1D)^2P_{1/2}$	$7.32 \times 10^9$	1
191241.3	$(^3D)^4P_{3/2} - (^3D)^4D_{3/2}$	$1.78 \times 10^{10}$	3

**Tabla 4.5** Líneas observadas y clasificadas en la transición de configuraciones de carozo abierto  $4d^9 5s5d - 4d^8 5s5p$  del XeVIII. (bl) blended

De acuerdo con las probabilidades de transición calculadas, se encontró que las mismas están dentro de los límites de intensidad respecto de las transiciones calculadas para un electrón de capa cerrada. Por otra parte, se aprecia en la tabla, algunas líneas de transiciones de intercombinación ( $\Delta s \neq 0$ ), con probabilidades de transición comparables a las otras.

Los valores de los niveles de energía asociados a las transiciones observadas son mostrados en la Tabla 4.6. En esta aparecen en columnas de izquierda a derecha, su designación, el valor experimental del nivel,  $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$ , y la diferencia entre el valor experimental y el calculado,  $E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1}) - E_{\text{HFR}}(\text{cm}^{-1})$ .

Designación	$E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1})$	$E_{\text{exp}}(\text{cm}^{-1}) - E_{\text{HFR}}(\text{cm}^{-1})$
$4d^9 5s 5d ({}^3D)^4 P_{1/2}$	758362	2893
$({}^3D)^4 D_{1/2}$	767993	3285
$({}^3D)^4 S_{3/2}$	741247	2841
$({}^3D)^4 P_{3/2}$	765459	2869
$({}^3D)^4 D_{3/2}$	769282	2909
$({}^3D)^4 F_{3/2}$	772479	2924
$({}^3D)^4 P_{5/2}$	750114	2981
$({}^3D)^4 F_{5/2}$	755636	3049
$({}^3D)^4 D_{5/2}$	772262	2952

**Tabla 4.6** Niveles de energía de la configuración  $4d^9 5s 5d$  del XeVIII

De la tabla observamos una gran regularidad en las diferencias entre el valor calculado y el valor experimental, esto indicaría un buen acuerdo entre los cálculos y los datos experimentales a la vez que sirven de base para el establecimiento de los niveles restantes (si aparecen las líneas) de esta configuración.

Valores de los parámetros de energía Hartree-Fock así como las integrales de interacción más importantes obtenidos con el paquete de programas Cowan [14] para la configuración  $4d^9 5s 5d$  (como también para la  $4d^9 5p^2$ ) son mostrados en la Tabla 4.7. Todos los símbolos conservan su significado descrito en la teoría.

Configuración	Parámetro	Valor HF (cm <sup>-1</sup> )
5s	E <sub>av</sub>	0
5d	E <sub>av</sub>	307327
5g	E <sub>av</sub>	563121
4d <sup>9</sup> 5s5d	E <sub>av</sub>	759877
	ζ <sub>4d</sub>	6370
	ζ <sub>5d</sub>	1053
	F <sup>2</sup> (4d,5d)	30237
	F <sup>4</sup> (4d,5d)	14061
	G <sup>0</sup> (4d,5d)	7089
	G <sup>2</sup> (4d,5d)	8915
	G <sup>4</sup> (4d,5d)	7468
	G <sup>2</sup> (4d,5s)	18401
	G <sup>2</sup> (5s,5d)	43112
4d <sup>9</sup> 5p <sup>2</sup>	E <sub>av</sub>	706740
<b>Integrales de interacción</b>	<b>de Configuraciones</b>	
4d <sup>10</sup> 5s – 4d <sup>9</sup> 5s5d	R <sup>2</sup> (4d4d,4d5d)	16596
	R <sup>4</sup> (4d4d,4d5d)	12802
	R <sup>2</sup> (4d4s,5s5d)	-18786
4d <sup>10</sup> 5d – 4d <sup>9</sup> 5s5d	R <sup>2</sup> (4d5d,5s5d)	-16656
4d <sup>10</sup> 5g – 4d <sup>9</sup> 5s5d	R <sup>2</sup> (4d5g,5s5d)	-10521
4d <sup>10</sup> 5s – 4d <sup>9</sup> 5p <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> (4d5s,5p5p)	-20854
4d <sup>10</sup> 5d – 4d <sup>9</sup> 5p <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> (4d5d,5p5p)	-16800
	R <sup>3</sup> (4d5d,5p5p)	-12029
4d <sup>9</sup> 5p <sup>2</sup> – 4d <sup>9</sup> 5s5d	R <sup>1</sup> (5p5p,5s5d)	69588

*Tabla 4.7 Valores de los parámetros de energía de las configuraciones 5s, 5d, 5g y de las de carozo abierto 4d<sup>9</sup>5p<sup>2</sup> y 4d<sup>9</sup>5s5d del XeVIII. Valores menores a 10000 cm<sup>-1</sup> de las integrales de interacción no fueron incluidos en la tabla*

En la tabla aparecen los valores de energía de las configuraciones  $5s$ ,  $5d$  y  $5g$  ya que estas son las que presentan las interacciones más fuertes con las configuraciones estudiadas como puede apreciarse. Así mismo vemos una fuerte interacción entre las configuraciones de carozo abierto manifestada en el alto valor de la integral  $R^1(5s5p,5s5d)$  respecto de los valores relativos de las energías promedio de estas configuraciones, observándose un porcentaje de mezcla en los niveles de ambas configuraciones.

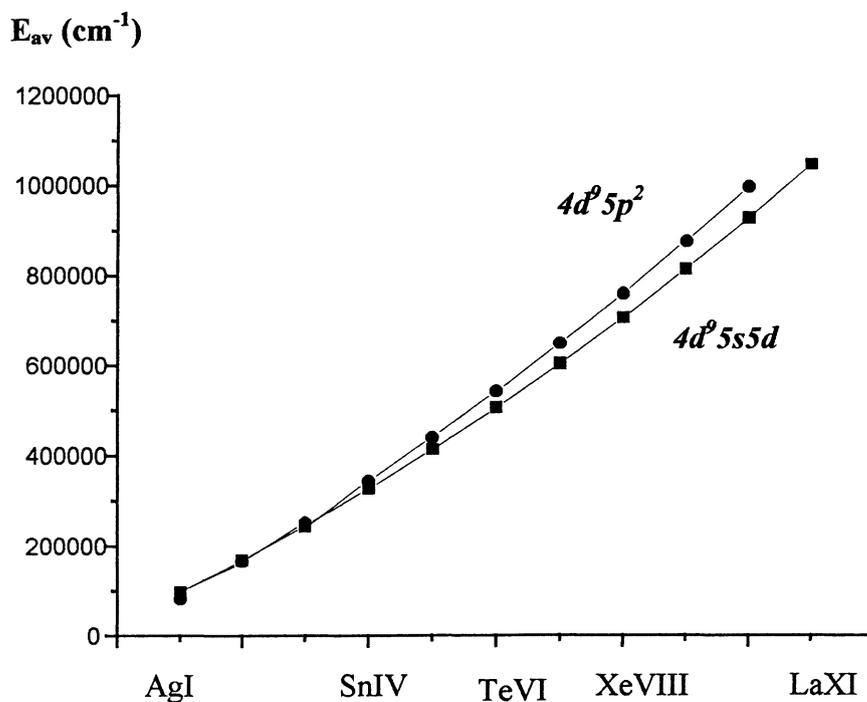
### ***Configuración $4d^p 5p^2$ del XeVIII***

Bajo el mismo esquema de acoplamiento descrito en esta tesis, la configuración  $4d^p 5p^2$  da origen a términos de la forma  $2,4S,P,D,F,G$ . A pesar de que las transiciones con los niveles conocidos de la configuración  $4d^p 5s5p$  [11,25] están dentro del rango de observación experimental y que las probabilidades de transición son también comparables, como en la configuración anteriormente estudiada, solo se pudo realizar un establecimiento tentativo de algunos niveles por varias razones:

- La asignación iónica en esta región espectral se presenta dudosa por la gran mezcla de líneas que aparecen en los espectros.
- Dos niveles experimentales (y uno predicho) de los reportados de la configuración  $4d^p 5s5p$  [11,25] que son fundamentales, no parecen estar bien establecidos dificultando la confirmación de los niveles estudiados. Nuestros cálculos iniciales, que incluyeron sólo esta configuración de carozo abierto, arrojaron diferencias entre estos niveles y los reportados por cerca de  $15000 \text{ cm}^{-1}$ . Para justificar esta afirmación se realizó un nuevo cálculo de las configuraciones de esta paridad, incluyendo además de ésta la configuración de carozo abierto  $4d^p 5p5d$  para seguir el mismo criterio que el utilizado en la interacción de configuraciones homólogas de la secuencia del NaI (ArVIII) [58]. A pesar de que las integrales de interacción de las configuraciones  $4d^p 5s5p$  y  $4d^p 5p5d$  en

XeVIII fueron de  $R^2 = 33814 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R^1 = 70136 \text{ cm}^{-1}$  y  $R^2 = 51993 \text{ cm}^{-1}$  la diferencia, aunque se redujo, se mantuvo alta en el orden de  $9000 \text{ cm}^{-1}$ .

Dentro del análisis de las configuraciones de core-excited  $4d^9 5p^2$  y  $4d^9 5s5d$  para el XeVIII, se hizo también un estudio de la evolución de los parámetros calculados, energía promedio  $E_{av}$  e integrales de interacción más fuertes a lo largo de la secuencia isoelectrónica desde AgI hasta LaXI como se aprecia en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5.



**Figura 4.3** Evolución isoelectrónica de los valores calculados de la energía promedio de las configuraciones  $4d^9 5p^2$  y  $4d^9 5s5d$  en la secuencia de la AgI.

En la Figura 4.3 se observa como varía regularmente la energía promedio de un elemento a otro. Tanto en mercurio neutro como en cadmio una vez ionizado el valor de la energía de la configuración  $4d^9 5p^2$  es levemente mayor que el de la configuración

$4d^9 5s 5d$  invirtiéndose esta situación a partir del IIII y apartándose a medida que aumenta la carga neta del core. De acuerdo con los resultados mostrados en la curva, las energías de las configuraciones  $4d^9 5p^2$  y  $4d^9 5s 5d$  desde la AgI hasta el SnIV están tan relativamente cerca una de otra que daría como resultado una mezcla de niveles de las diferentes configuraciones.

En la Figura 4.4 se muestra como varían las integrales de interacción más importantes  $4d^{l_0} 5s - 4d^l 5p^2$   $R^1(4d5s, 5p5p)$ ,  $4d^l 5d - 4d^l 5p^2$   $R^1(4d5d, 5p5p)$ ,  $4d^{l_0} 5s - 4d^l 5s 5d$   $R^2(4d5s, 5s5d)$  y  $4d^{l_0} 5d - 4d^l 5s 5d$   $R^2(4d4d, 4d5s)$  a lo largo de la secuencia de la AgI hasta el LaXI. La última integral indica una fuerte interacción en los elementos más livianos de esta secuencia haciéndose menos importante a medida que se avanza hacia los elementos más pesados. En contraste a la integral anterior, el resto de integrales presentan la tendencia de hacerse más importantes con el incremento de la carga neta.

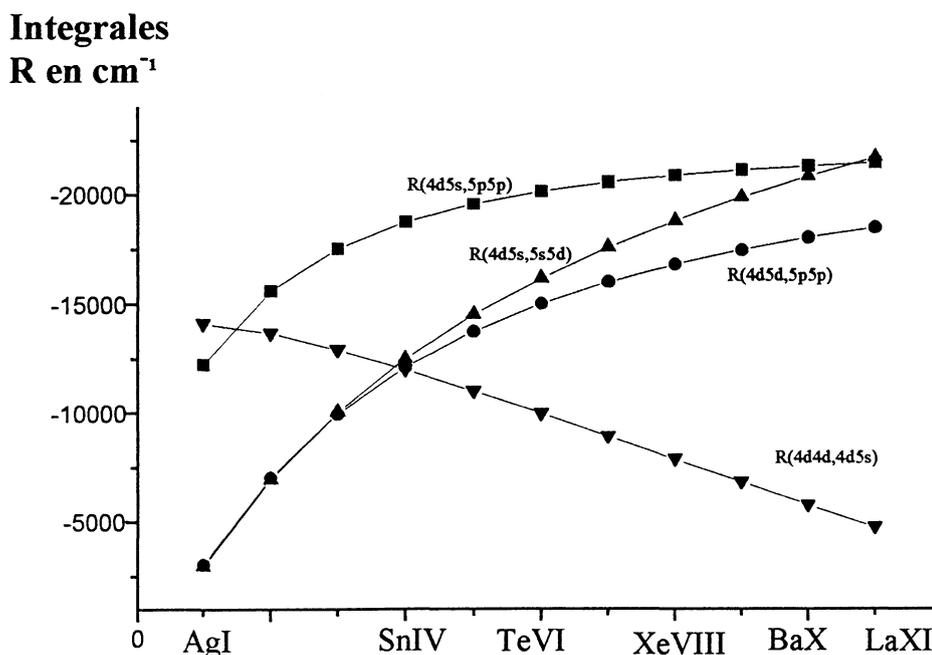
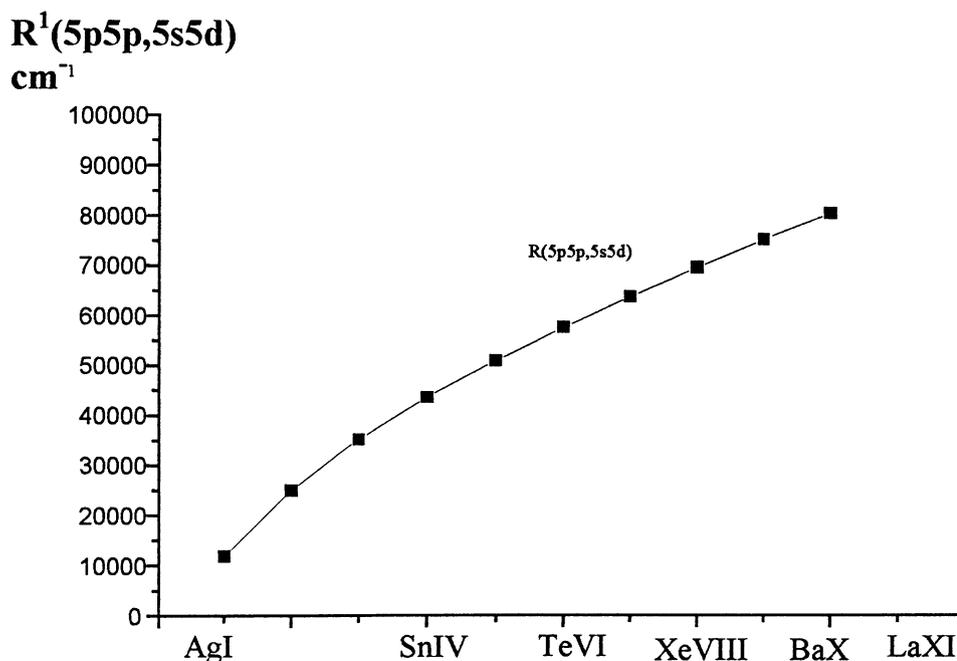


Figura 4.4 Evolución de las integrales de interacción con las configuraciones de carozo excitado  $4d^l 5p^2$  y  $4d^l 5s 5d$  en la secuencia de la AgI

En cuanto al comportamiento de la integral de interacción entre las configuraciones de carozo excitado  $4d^9 5p^2$  y  $4d^9 5s5d$  mostrado en la Figura 4.5 se observa que esta interacción se va haciendo cada vez mas importante a medida que se incrementa la carga neta desde la AgI hasta el LaXI.



**Figura 4.5** Variación de la integral de interacción  $R^1(5p5p,5s5d)$  entre las configuraciones de carozo excitado  $4d^9 5p^2$  y  $4d^9 5s5d$  a lo largo de la secuencia de la AgI

## 5. Conclusiones generales y perspectivas

Se realizó un análisis espectral del xenón múltiplemente ionizado, específicamente en el desarrollo de estructuras de niveles de energía y demás parámetros energéticos del xenón cinco veces ionizado, XeVI y del xenón siete veces ionizado, XeVIII, mediante la técnica experimental de espectroscopía óptica de emisión. Así mismo, se obtuvieron resultados experimentales preliminares sobre el comportamiento de líneas de xenón bajo diferentes condiciones de trabajo y de la variación de parámetros controlables de operación.

Por medio del análisis espectral, guiado por cálculos ab-initio tipo Hartree-Fock relativista y del estudio de regularidades fue posible determinar, en este trabajo, diversos parámetros que permitieron resolver la estructura de niveles de energía de las configuraciones  $5s5p5d$ ,  $5p^3$  y  $5s5p6s$  no analizadas anteriormente en el XeVI. Aparte del desarrollo de la estructura de estas configuraciones en este ion, se confirmó la presencia de muchas líneas de intercombinación provenientes de las transiciones entre las configuraciones estudiadas, que posibilitan a esta fuente de descargas pulsadas en capilares como fuente de diagnóstico de plasma de altas temperaturas. De otro lado, se estudió también la configuración  $5s5p4f$  perteneciente al XeVI, cuyo análisis preliminar permitió establecer tentativamente algunos de sus niveles cuartetos los cuales no fueron confirmados por la carencia de datos experimentales.

Con base en las transiciones ópticas del único electrón de valencia del XeVIII que da origen a las series de Rydberg del tipo  $4d^{l_0}nl$ , se hizo una derivación de las polarizabilidades dipolar y cuadrupolar del carozo iónico de este ion. Este primer análisis en XeVIII realizado dentro del Grupo de espectroscopía, utilizando relaciones de tipo semiempírico de la polarización, será de gran utilidad en la aplicación a los otros gases nobles ArVIII y KrVIII teniendo en cuenta la similitud de sus estructuras.

Dada la gran información de líneas espectrales obtenidas con esta fuente y pertenecientes al XeVIII, se abordó también en este trabajo, por primera vez y para este ion, un análisis que contemplara transiciones entre las llamadas configuraciones de core-excited  $4d^9 5s5p - 4d^9 5p^2$  y  $4d^9 5s5p - 4d^9 5s5d$ . Este análisis permitió establecer los niveles cuartetos de la configuración desconocida  $4d^9 5s5d$  y algunos tentativos de la configuración  $4d^9 5p^2$ . La confirmación de estas transiciones conducen a conclusiones muy importantes acerca de la fuente utilizada. Esto es, la fuente de descarga capilar pulsada genera este tipo de transiciones vinculadas con la ruptura de la capa cerrada  $4d^{10}$  las cuales son de gran interés en la búsqueda de emisión estimulada cerca del VUV a la vez que sirven como líneas de diagnóstico de plasmas calientes. Estos resultados permitirán por otra parte, extender los estudios de configuraciones core-excited tanto en argón como en kriptón del mismo grado iónico.

Otros resultados experimentales preliminares relacionados con el comportamiento (desdoblamiento e intensidad) de líneas de xenón cuando la descarga gaseosa fue sometida a la acción de un campo magnético pulsado, mostró en primera instancia que las transiciones de iones en XeII resultaron más fuertemente afectadas que en otros iones, manifestadas en el desdoblamiento observado. Líneas de XeIII, XeV y XeVIII también fueron desdobladas. La disminución observada en la intensidad de las líneas por efecto del campo al igual que un análisis temporal (no realizado en este trabajo) de las mismas, es sin lugar a dudas un tema de gran importancia por los alcances en el análisis estructural y en el conocimiento de la dinámica de líneas laser de xenón.

También se obtuvieron resultados interesantes del comportamiento de líneas de xenón y de mezcla xenón-helio, al variar la presión del gas dentro del tubo de descarga utilizando como forma de registro una cámara CCD acoplada al monocromador. La comparación de los espectros de Xe y Xe-He mostraron por una parte, grandes diferencias respecto a la intensidad de las mismas líneas observadas y por la otra la ventaja de observar

espectros prácticamente en tiempo real, lo cual se constituye como una herramienta de gran aplicación como complemento de la asignación iónica en el análisis espectral.

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se presentaron las siguientes comunicaciones en congresos nacionales e internacionales:

- 82° Reunión de la Asociación Física Argentina (AFA), San Luis, 1997  
*“Estudio espectral del xenón mediano y altamente ionizado”*  
J. Reyna Almandos, R. Sarmiento, M. Raineri, M. Sobral, F. Bredice y M. Gallardo
- 83° Reunión de la Asociación Física Argentina (AFA), La Plata, 1998  
*“Estudio de parámetros radiales de energía en la secuencia isoelectrónica del XeIV”*  
R. Sarmiento, F. Bredice, M. Raineri, M. Gallardo y J. Reyna Almandos
- VII Latin American Workshop on Plasma Physics, Caracas, 1997  
*“Spectral Study of Ionized Xenon Utilizing a Pulsed Capillary Source”*  
R. Sarmiento, M. Gallardo, A. Laquidara y J Reyna Almandos
- 29<sup>th</sup> European Group for Atomic Spectroscopy, (EGAS), Berlin, 1997  
*“Spectral analysis of intermediate and highly ionized xenon”*  
J. Reyna Almandos, M. Raineri, F. Bredice, R. Sarmiento, M. Sobral, M. Gallardo, A Callegari and A. Trigueiros
- Sixth European Conference on Atomic and Molecular Physics, (ECAMP), Siena, 1998  
*“Revised and extended Analysis of the Five-times Ionized Xenon (XeVI)”*  
M. Gallardo, R. Sarmiento, M. Raineri, F. Bredice, J. Reyna Almandos and A. Trigueiros

- III Encuentro Iberoamericano de Optica (III RIAO) y VI Encuentro Latinoamericano de Optica, Láseres y sus aplicaciones (OPTILAS 98), Cartagena, 1998  
"Estudio Espectral del XeVIII"  
M. Gallardo, R. Sarmiento, M. Raineri y J. Reyna Almandos

al igual que las siguientes publicaciones con referato:

- SPECTRAL STUDY OF IONIZED USING A CAPILLARY PULSED DISCHARGE  
R. Sarmiento, M. Gallardo, A. Laquidara y J Reyna Almandos  
*Astrophysics and Space Science*, **256**, 359, (1998)
- SPECTROSCOPIC ANALISYS OF THE CONFIGURATIONS  $5s5p5d$ ,  $5p^3$  and  $5s5p6s$  of XeVI  
R. Sarmiento, J. G. Reyna Almandos, M. Raineri and M. Gallardo  
*Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2853, (1999)
- SPECTRAL STUDY OF XeVIII  
M. Gallardo, R. Sarmiento, M. Raineri and J. G. Reyna Almandos  
*SPIE Proc.* **3572**, 547, (1999)

El trabajo de tesis desarrollado no agota en modo alguno la realización de investigaciones en estos sistemas y más bien por el contrario, deja una gran cantidad de tareas con miras de continuar las investigaciones en esta dirección. Con base en los resultados obtenidos, se sugiere tener en cuenta para desarrollos futuros algunos de los siguientes tópicos:

### ***Parte experimental***

- Desarrollar completamente la estructura de niveles de las configuraciones  $5s5p4f$  perteneciente al XeVI y extender el estudio de configuraciones de core-excited tanto en xenón como en argón y kriptón siete veces ionizado, con base en la nueva información experimental que se pueda obtener.
- Con base en lo conocido, sobre todo con la generación de transiciones en configuraciones de core-excited, rediseñar la fuente espectral para caracterizar su mecanismo de operación así como también el de estudiar los diferentes procesos que intervienen en la dinámica de los plasmas gaseosos.
- Extender el rango de registro de los espectros de xenón, argón y kriptón hacia la región del VUV con el espectrógrafo de incidencia rasante, y realizar las respectivas asignaciones de las líneas espectrales.
- Continuar las investigaciones sobre el comportamiento de líneas espectrales, cuando la descarga gaseosa se somete a la acción de campos magnéticos, estudiando su intensidad y posibles variaciones temporales.
- Continuar los estudios del comportamiento de líneas espectrales con mezcla de gases.

### ***Parte teórica***

- Continuar la implementación y optimización de programas de cálculos atómicos tipo HFR, MCHF y MCDF [63], que permitan interpretar y profundizar en el conocimiento de estructuras de átomos complejos y especies atómicas altamente excitadas.

**Tabla A1.** Líneas observadas, medidas y clasificadas para el establecimiento de niveles de la configuración  $5s5p5d$  del  $XeVI$

Intensidad *	$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	Transición
4	692.32	144441.9	$5s5p(^3P)5d\ ^4F_{7/2} - 5s5p^2\ ^4P_{5/2}$
3	816.83	122415.0	“ $^4F_{7/2} -$ “ $^2D_{5/2}$
6	681.06	146829.9	“ $^4F_{5/2} -$ “ $^4P_{3/2}$
6	714.26	140005.6	“ $^4F_{5/2} -$ “ $^4P_{5/2}$
3	817.39	122340.6	“ $^4F_{5/2} -$ “ $^2D_{3/2}$
2	847.61	117978.1	“ $^4F_{5/2} -$ “ $^2D_{5/2}$
2	1135.17	88092.3	“ $^4F_{5/2} -$ “ $^2P_{3/2}$
2	653.01	153137.5	“ $^4F_{3/2} -$ “ $^4P_{1/2}$
4	688.06	145336.2	“ $^4F_{3/2} -$ “ $^4P_{3/2}$
2	827.48	120848.8	“ $^4F_{3/2} -$ “ $^2D_{3/2}$
5	597.07	167484.5	“ $^4D_{7/2} -$ “ $^4P_{5/2}$
5	687.53	145448.2	“ $^4D_{7/2} -$ “ $^2D_{5/2}$
1	573.79	174279.8	“ $^4D_{5/2} -$ “ $^4P_{3/2}$
5	667.62	149785.8	“ $^4D_{5/2} -$ “ $^2D_{3/2}$
3	687.59	145436.5	“ $^4D_{5/2} -$ “ $^2D_{5/2}$
7	865.48	115542.8	“ $^4D_{5/2} -$ “ $^2P_{3/2}$
8	577.26	173232.2	“ $^4D_{3/2} -$ “ $^4P_{1/2}$
2	604.43	165445.1	“ $^4D_{3/2} -$ “ $^4P_{3/2}$
2	806.54	123986.4	“ $^4D_{3/2} -$ “ $^2P_{1/2}$
6	596.57	167624.9	“ $^4P_{3/2} -$ “ $^4P_{5/2}$
6	666.88	149952.0	“ $^4P_{3/2} -$ “ $^2D_{3/2}$
4	751.94	132989.3	“ $^4P_{3/2} -$ “ $^2P_{1/2}$
3	864.21	115712.6	“ $^4P_{3/2} -$ “ $^2P_{3/2}$

1	855.93	116831.5	" ${}^4P_{3/2}$ - " ${}^2S_{1/2}$
2	549.64	181937.3	" ${}^4P_{1/2}$ - " ${}^4P_{1/2}$
5	574.23	174146.2	" ${}^4P_{1/2}$ - " ${}^4P_{3/2}$
3	668.15	149667.0	" ${}^4P_{1/2}$ - " ${}^2D_{3/2}$
5	753.66	132685.8	" ${}^4P_{1/2}$ - " ${}^2P_{1/2}$
2	866.39	115421.4	" ${}^4P_{1/2}$ - " ${}^2P_{3/2}$
2	655.61	152528.9	" ${}^2D_{5/2}$ - " ${}^2D_{5/2}$
3	815.39	122640.5	" ${}^2D_{5/2}$ - " ${}^2P_{3/2}$
2	642.48	155646.9	" ${}^2D_{3/2}$ - " ${}^2D_{3/2}$
6	721.04	138688.6	" ${}^2D_{3/2}$ - " ${}^2P_{1/2}$
5	486.49	205553.1	" ${}^2P_{3/2}$ - " ${}^4P_{3/2}$
3	552.27	181070.9	" ${}^2P_{3/2}$ - " ${}^2D_{3/2}$
1	609.34	164112.0	" ${}^2P_{3/2}$ - " ${}^2P_{1/2}$
3	657.81	152019.6	" ${}^2P_{1/2}$ - " ${}^2P_{3/2}$
2	482.16	207401.3	$5s5p({}^1P)5d {}^2F_{7/2}$ - $5s5p({}^2P)5d {}^4P_{5/2}$
5	539.51	185353.4	" ${}^2F_{7/2}$ - " ${}^2D_{5/2}$
4	523.42	191051.2	" ${}^2F_{5/2}$ - " ${}^2D_{3/2}$
3	637.67	156820.9	" ${}^2F_{5/2}$ - " ${}^2P_{3/2}$
3	458.23	218229.5	" ${}^2D_{5/2}$ - " ${}^4P_{5/2}$
3	498.61	200557.0	" ${}^2D_{5/2}$ - " ${}^2D_{1/2}$
4	502.76	198903.1	" ${}^2D_{3/2}$ - " ${}^2D_{3/2}$
5	603.18	165786.8	" ${}^2D_{3/2}$ - " ${}^2S_{1/2}$
4	503.99	198414.8	" ${}^2P_{3/2}$ - " ${}^2D_{5/2}$
5	593.34	168537.4	" ${}^2P_{3/2}$ - " ${}^2P_{3/2}$
5	494.97	202033	" ${}^2P_{1/2}$ - " ${}^2D_{3/2}$
2	592.02	168913.2	" ${}^2P_{1/2}$ - " ${}^2S_{1/2}$
2	1442.25	69336.1	$5s5p({}^3P)5d {}^4F_{7/2}$ - $5s^25d {}^2D_{5/2}$
8	1527.39	65471.2	" ${}^4F_{3/2}$ - " ${}^2D_{3/2}$

4	1082.49	92379.5	“ $^4D_{7/2}$ - “ $^2D_{5/2}$
6	1057.30	94580.9	“ $^4P_{3/2}$ - “ $^2D_{3/2}$
5	1080.84	92520.5	“ $^4P_{3/2}$ - “ $^2D_{5/2}$
5	997.30	100271.2	“ $^2D_{3/2}$ - “ $^2D_{3/2}$
5	795.58	125694.3	“ $^2P_{3/2}$ - “ $^2D_{3/2}$
7	764.02	130886.6	“ $^2P_{1/2}$ - “ $^2D_{3/2}$
5	756.03	132269.9	$5s5p(^1P)5d^2F_{7/2}$ - “ $^2D_{5/2}$
2	737.01	135683.7	“ $^2F_{5/2}$ - “ $^2D_{3/2}$
4	698.69	143124.8	“ $^2D_{5/2}$ - “ $^2D_{5/2}$
3	706.87	141468.7	“ $^2D_{3/2}$ - “ $^2D_{5/2}$
4	678.38	147410.0	“ $^2P_{3/2}$ - “ $^2D_{3/2}$
2	681.84	146662.0	“ $^2P_{1/2}$ - “ $^2D_{3/2}$
10	1752.99	57045.4	$5s5p(^3P)5d^2D_{3/2}$ - $5s^26s^2S_{1/2}$
6	1212.59	82468.3	“ $^2P_{3/2}$ - “ $^2S_{1/2}$

*Tabla A2. Líneas observadas, medidas y clasificadas para el establecimiento de niveles de la configuración  $5p^3$  del XeVI*

Intensidad *	$\lambda(\text{Å})$	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	Transición
4	863.68	115783.6	$5p^3 \ ^2D_{3/2} - 5s5p^2 \ ^4P_{5/2}$
4	1019.14	98122.0	" $\ ^2D_{3/2} - $ " $\ ^2D_{3/2}$
4	1232.23	81154.0	" $\ ^2D_{3/2} - $ " $\ ^2P_{1/2}$
10	1565.35	63883.5	" $\ ^2D_{3/2} - $ " $\ ^2P_{3/2}$
3	784.82	127418.1	" $\ ^2D_{5/2} - $ " $\ ^4P_{3/2}$
2	971.52	102931.6	" $\ ^2D_{5/2} - $ " $\ ^2D_{3/2}$
1	1014.50	98570.6	" $\ ^2D_{5/2} - $ " $\ ^2D_{5/2}$
1	1455.68	68696.8	" $\ ^2D_{5/2} - $ " $\ ^2P_{3/2}$
6	756.40	132205.8	" $\ ^4S_{3/2} - $ " $\ ^4P_{3/2}$
6	797.58	125379.3	" $\ ^4S_{3/2} - $ " $\ ^4P_{5/2}$
7	928.36	107716.8	" $\ ^4S_{3/2} - $ " $\ ^2D_{3/2}$
8	967.55	103353.8	" $\ ^4S_{3/2} - $ " $\ ^2D_{5/2}$
7	1101.98	90745.6	" $\ ^4S_{3/2} - $ " $\ ^2P_{1/2}$
4	1361.05	73472.9	" $\ ^4S_{3/2} - $ " $\ ^2P_{3/2}$
5	1340.69	74588.5	" $\ ^4S_{3/2} - $ " $\ ^2S_{1/2}$
6	617.08	162053.5	" $\ ^2P_{1/2} - $ " $\ ^4P_{1/2}$
5	770.62	129765.2	" $\ ^2P_{1/2} - $ " $\ ^2D_{3/2}$
4	886.55	112797.3	" $\ ^2P_{1/2} - $ " $\ ^2P_{1/2}$
3	1046.90	95520.2	" $\ ^2P_{1/2} - $ " $\ ^2P_{3/2}$
4	750.92	133170.0	" $\ ^2P_{3/2} - $ " $\ ^2D_{3/2}$
2	776.28	128819.2	" $\ ^2P_{3/2} - $ " $\ ^2D_{5/2}$
3	1010.75	98936.4	" $\ ^2P_{3/2} - $ " $\ ^2P_{3/2}$
3	999.50	100050.0	" $\ ^2P_{3/2} - $ " $\ ^2S_{1/2}$
4	1285.48	77792.1	$5p^3 \ ^2P_{3/2} - 5s^25d \ ^2D_{3/2}$

2	1320.41	75745.7	${}^{\infty} {}^2P_{3/2} - {}^{\infty} {}^2D_{5/2}$
1	3208.34	31159.8	$5p^3 {}^2P_{1/2} - 5s^2 6s {}^2S_{1/2}$

**Tabla A3.** Líneas observadas, medidas y clasificadas para el establecimiento de niveles de la configuración 5s5p6s del XeVI

Intensidad *	$\lambda(\text{\AA})$	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	Transición
3	461.52	216676.1	5s5p( <sup>3</sup> P)6s <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub> - 5s5p <sup>2</sup> <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub>
5	478.68	208906.4	“ <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub> - “ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub>
3	665.98	150153.9	“ <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub> - “ <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>
3	661.09	151265.6	“ <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub> - “ <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>
5	469.38	213049.2	“ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub> - “ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub>
1	530.36	188551.2	“ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub> - “ <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>
2	582.80	171585.4	“ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub> - “ <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub>
4	684.03	154315.0	“ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub> - “ <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>
8	643.37	155431.1	“ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub> - “ <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>
5	462.76	216096.9	“ <sup>4</sup> P <sub>5/2</sub> - “ <sup>4</sup> P <sub>5/2</sub>
5	515.37	194036.8	“ <sup>4</sup> P <sub>5/2</sub> - “ <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>
2	775.05	129023.4	5s5p( <sup>3</sup> P)6s <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub> - 5s <sup>2</sup> 5d <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>
6	699.10	143041.1	“ <sup>4</sup> P <sub>5/2</sub> - “ <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>
2	709.33	140978.1	“ <sup>4</sup> P <sub>5/2</sub> - “ <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>
4	1165.86	85773.9	5s5p( <sup>3</sup> P)6s <sup>4</sup> P <sub>1/2</sub> - 5s <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>
2	1111.72	89950.9	“ <sup>4</sup> P <sub>3/2</sub> - “ <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>

**Bibliografía**

- [1] Kirk Othener, “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, **10**, (1966)
- [2] Edlén B, “*Handbuch der Physik*”, Ed. S Flügge, Berlin-Springer **27**, 80, (1964)
- [3] Report on a workshop in spectroscopy, “*Current trends in atomic spectroscopy*”, National Academic Press, 1984
- [4] Fawcett B, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1**, 195, (1984)
- [5] Martinson I, “*The spectroscopy of highly ionised atoms*”, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 157, (1989)
- [6] Bridges W and Chester A, *Appl. Opt.* **4**, 573, (1965)
- [7] Bridges W and Chester A, *IEEE. J. Quantum Electronics.* **QE-1**, 66, (1965)
- [8] Papayoanou A, Buser R and Gumeiner I, *IEEE. J. Quantum Electronics.* **QE-9**, 580, (1973)
- [9] Gallardo M, Bredice F, Raineri M and Reyna Almandos J, *Appl. Opt.* **28**, 4513, (1989)
- [10] Fawcett B, Jones B and Wilson R, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1223, (1961)
- [11] Kaufmann V and sugar J. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1**, 38, (1984)
- [12] Reyna Almandos J, Gallardo M and Garavaglia M, *Optica Pura y Aplicada*, **15**, 1, (1982)
- [12a] Bertucelli G, Reyna Almandos J, Di Rocco O, Gallardo M, *Optica Pura y Aplicada*, **16**, 163, (1983)
- [12b] Reyna Almandos J, Bredice F, Di Rocco O, Gallardo M, *Optica Pura y Aplicada*, **18**, 87, (1985)
- [12c] Trigueiros A, Petterson S, Reyna Almandos J, Gallardo M, *Phys. Letters A*, **141**, 135, (1989)
- [12d] Gallardo M, Bredice F, Raineri M and Reyna Almandos J, Petterson S and Trigueiros A, *Appl. Opt.* **28**, 5088 (1989)

- [12e] Reyna Almandos J, Bredice F, Gallardo M, Pagan C and Trigueiros A, *Physical Rev. A*, **43**, 6098 (1991)
- [12f] Raineri M, Bredice F, Gallardo M, Reyna Almandos J, Pagan C and Trigueiros A, *Physica Scripta*. **45**, 584 (1992)
- [12g] Gallardo M, Raineri M, Reyna Almandos J, Di Rocco O, Bertucelli D and Trigueiros A, *Physica Scripta*. **51**, 737 (1995)
- [12h] Reyna Almandos J, Bredice F, Raineri M, Gallardo M and Trigueiros A, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 563, (1996)
- [13] Froese F, Ch, “*The Hartree-Fock Method for Atoms*”, John Wiley and Sons, 1977
- [13a] Froese F, Brage T and Jönsson, “*Computational Atomic Structure*”, IOP publishing 1997
- [14] Cowan R D, “*The Theory of Atomic Structure and Spectra*”, University California Press, 1981
- [15] Martinson I and Curtis L, *Comtemporary Physics*, **30**, 173, (1989)
- [16] Bredice F, “*Análisis espectral del kriptón dos y tres veces ionizado*”, Tesis doctoral, UNLP, 1988
- [17] Raineri M, “*Espectroscopia de gases nobles altamente ionizados*”, Tesis doctoral, UNLP, 1991
- [18] Sarmiento R, Gallardo M, Laquidara A and Reyna Almandos J, *Astrophysics and Space Science*, **256**, 359, (1998)
- [19] Sobelman I, “*Atomic Spectra and Radiative Transitions*”, Springer- Verlag, 1979
- [20] Sarmiento R, Gallardo M, Raineri M, Reyna Almandos J, (in press ), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 1, (1999)
- [21] Larsson M, Gonzalez A, Hallin R, Heijkenkjöld F, Hutton R, Langereis A, Nyström B, O’Sullivan G and Wännström A. , *Physica Scripta*. **51**, 69 (1995)
- [22] Wang M, Arnesen A, Hallin R, Heijkenkjöld F, Langereis A, Larsson M, Nordling C and Wännström A, *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 1650 (1996)
- [23] Gallardo M, Sarmiento R, Raineri M, and Reyna Almandos J, (Aceptado), *Proc. SPIE* (1999)

- [24] Blackburn J, Carroll P, Costello J, and O'Sullivan G, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 1325 (1983)
- [25] Kaufmann V, Sugar J and van Kleef A, and Jhosi Y, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2**, 426, (1985)
- [26] Holmgren D, Walker D, King D and Harris S, *Phys. Rev. A*, **31**, 667, (1985)
- [27] Gaardsted J, Andersen T, Sonnek D, Mannervik S and Short R, *Physica Scripta*. **38**, 27 (1988)
- [28] von Engel A, "*Ionized Gases*", Oxford University Press, 1965
- [29] Willet C, "*An introduction to gas lasers: Population inversion mechanics*", Pergamon Press, 1974
- [30] Di Rocco O, "*Física atómica aplicada*", IFAS, 1997
- [31] Sobelman I, Vainshtein L, and Yukov E, "*Excitation of atoms and broadening of spectral lines*", Spring-Verlag, 1981
- [32] Griem H, "*Plasma spectroscopy*", McGraw-Hill, 1964
- [33] Valero F, P, J, *J. Opt. Soc. Am.*, **58**, 484, (1968)
- [34] Laquidara A, Gallardo M, Di Rocco O, Bertuccelli G and Bertuccelli D, *Appl. Opt.*, **27**, 2371 (1989)
- [35] Humphreys C, Meggers W and deBruin T, *J. Research, NBS*, **23**, 683, (1939)
- [36] Hansen J and Persson W, *Physica Scripta*. **36**, 602 (1987)
- [37] Martinson I and Ellis D, *Comments At. Mol. Phys.*, **16**, 21, (1985)
- [37a] Ellis D, Martinson I and Träbert E, *Comments At. Mol. Phys.*, **22**, 241, (1989)
- [38] Slater J, "*Quantum theory of atomic structure*", McGraw-Hill, 1960
- [39] Condon E, U and Shortley G, H, "*The theory of atomic spectra*", Cambridge University Press, 1977
- [40] Racah G, "*Theory of atomic spectra II*", *Phys. Rev.*, **62**, 438, (1942)
- [40a] Racah G, "*Theory of atomic spectra III*", *Phys. Rev.*, **63**, 367, (1943)
- [40b] Racah G, "*Theory of atomic spectra IV*", *Phys. Rev.*, **76**, 1352, (1949)
- [41] Kernahan J, Pinnintong E, O'Neill J, Bahr J and Donnelly K, *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 1126 (1980)

- [42] Kaufmann V and Sugar J, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 1924, (1987)
- [43] Larsson M, Gonzalez A, Hallin R, Heijkenkjöld F, Nyström B, O'Sullivan G, Weber C and Wännström A, *Physica Scripta*. **53**, 317 (1996)
- [44] Wang M, Larsson M, Arnesen A, Hallin R, Heijkenkjöld F, Nordling C and Wännström A, *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 2715 (1996)
- [45] Wang M, Arnesen A, Hallin R, Heijkenkjöld F, Larsson M, Wännström A, Trigueiros A and Loginov A, *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**, 3277 (1997)
- [46] Tauheed A, Joshi Y and Pinnington E, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, L561, (1992)
- [47] Trees R, *Phys. Rev.*, **83**, 756, (1951)
- [47a] Trees R, *Phys. Rev.*, **84**, 1089, (1951)
- [48] Cheng K and Kim Y, *J. Opt. Soc. Am.*, **69**, 125 (1979)
- [49] Gayasov R and Joshi Y, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**, 2614 (1998)
- [50] Pinnington E, Ansbacher W and Kernahan J, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 696 (1987)
- [51] Pinnington E, Ansbacher W, Kernahan J and Inamdar A, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 331 (1985)
- [52] Roberts J, Knystautas E and Sugar J, *J. Opt. Soc. Am.*, **69**, 1620 (1979)
- [53] Bashkin S, Hallin r, Leavitt J, Litzén U and Walker D, *Physica Scripta*. **23**, 5 (1981)
- [54] Kaufmann V and Sugar J, *Physica Scripta*. **24**, 738 (1981)
- [55] Martin W, *J. Opt. Soc. Am.*, **70**, 784 (1980)
- [56] Engström L, Young L, Somerville L and Berry H, *Phys. Rev. A*, **32**, 1468, 1985
- [57] Martinson I, Curtis L, Haar R, Raphaelian M, Berry H and Kurtz C, *Nuclear Instruments and Methods Physics Research. B*, **31**, 188, (1988)
- [58] Jupén C, Engström L, Hutton R, Reistad N and Westerlind M, *Physica Scripta*. **42**, 44 (1990)
- [59] Westerlind M, Engström L, Jupén C and Bengtsson P, *Physica Scripta*. **44**, 582 (1991)

- [60] Bengtsson P, Westerlind M, Engström L and Jupén C, *Physica Scripta.* **49**, 303 (1994)
- [61] Reader J, Acquista N and Kaufman V, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 583 (1991)
- [62] Sobelman I, “ *An Introduction to the Theory of Atomic Spectra*”, Pergamon Press, 1972
- [63] Dyllal K, Grant I, Johnson C, Parpia F and Plummer E, *Comput. Phys. Commun.* **55**, 425, 1989

## **Agradecimientos**

La culminación de esta tesis no hubiese sido posible sin la colaboración desinteresada y el estímulo decidido de los Miembros del Grupo de Espectroscopía Atómica del CIOp, quienes durante su desarrollo crearon siempre un ambiente especial lleno de discusiones, disertaciones, bromas y sobre todo de amistad. Por esto, no solo considero a los miembros como profesores colegas sino también como unos grandes amigos.

Un especial agradecimiento a mis directores de tesis, doctores Mario Gallardo y Jorge Reyna Almandos, investigadores en el tema de espectroscopía óptica de emisión de gases nobles, por compartir su gran conocimiento y experiencia de esta área teórico experimental y brindarme la oportunidad de adquirir las herramientas y métodos de manejo necesarios de esta hermosa ciencia. Ellos no solo me guiaron en el desarrollo de la tesis, sino que además me brindaron sus oportunos consejos y valores éticos en los momentos que los necesité y me apoyaron en todo lo relacionado con participaciones a eventos y congresos de carácter nacional e internacional.

Agradezco la invaluable colaboración de la doctora Mónica Raineri para el manejo de programas de cálculos atómicos y las apropiadas aclaraciones de los resultados teóricos, las cuales fueron un aporte fundamental para el análisis espectral contenido en la tesis. De igual manera hago extensivo este agradecimiento al doctor Fausto Bredice, por su dedicación a la hora de obtener los espectros y sus comentarios fundamentales sobre aspectos relevantes de la teoría atómica. A mis compañeros de grupo, Martín Sobral y Andrés Callegari les agradezco su colaboración en el montaje de algunos experimentos y medidas de espectros.

Un reconocimiento de gratitud al doctor, profesor Mario Garavaglia, asesor académico de esta tesis, por establecer mis primeros contactos con el CIOp, la Dirección Nacional de Cooperación Internacional y la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

A los doctores Héctor Oscar Di Rocco y Graciela Bertuccelli, investigadores del IFAS de Tándil, por sus comentarios y sugerencias oportunas en aspectos puntuales de la tesis.

A todo el personal de apoyo del CIOp expreso mi agradecimiento, en especial al ingeniero Anibal Laquidara por el mantenimiento y optimización de los equipos de trabajo y a la calculista Nelly Cap, "Lili", por su ayuda en el desarrollo de programas de ajuste de líneas espectrales; a los investigadores y tesistas por las charlas amenas de fútbol, de comidas, del clima y otros temas de interés común que hicieron mi estadía más agradable.

Como es realmente imposible nombrarlos a todos, agradezco a todas aquellas personas que contribuyeron de alguna manera a ser más placentera mi estancia y que dio como resultado la culminación de esta tesis.

Finalmente, agradezco a mi familia, hijos y esposa, el permitirme un tiempo de ausencia en el desarrollo de sus vidas, en procura de cumplir metas y aspiraciones que en definitiva enaltecen la dignidad humana, al tiempo que se abren nuevas expectativas y hacen que el paso por esta vida no sea en vano.

## **Agradecimientos institucionales**

Expreso mis agradecimientos a las siguientes instituciones y entidades:

- Centro de Investigaciones Ópticas, CIOp, en particular a su director, doctor Mario Gallardo, quien puso a disposición las instalaciones y todo el equipo logístico para el desarrollo de la tesis.
- Dirección Nacional de Cooperación internacional, del Ministerio de Cultura y Educación de la República Argentina, por el sostenimiento económico a través de una beca MUTIS.
- Universidad del Atlántico, por concederme una comisión de estudios remunerada de medio tiempo y de una beca para la finalización de la tesis.
- UNESCO, a través del Programa MON (Multipropos Optical Network), por concederme una beca por dos meses para completar la tesis.
- Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, UNLP, por aceptarme como doctorando.