
Cálculo Ab-Initio De Parámetros Atómicos En Argón Neutro, Ar I

N. Bandera^a, I. Guzmán^a, R. Sarmiento^b

^a Estudiante Programa de Física, ^b Profesor Programas de Física

Grupo de Espectroscopía Óptica de Emisión y Laser, GEOEL

Universidad del Atlántico, Km 7 Vía a Puerto Colombia, A.A. 1890 Barranquilla, Colombia

RESUMEN

En este trabajo presentamos resultados parciales tipo *ab-initio* de parámetros de energía atómicos para ciertas configuraciones de argón neutro, Ar I, utilizando el programa de cálculos de R. D. Cowan bajo la aproximación de campo auto-consistente (SCF) vía método Hartree-Fock no-relativista (HF). Las configuraciones de paridad par introducidas en el cálculo fueron $3p^6 + 3p^5 [4p+5p+6p+7p]$ mientras que las configuraciones de paridad opuesta (impar) incluidas en el cálculo fueron $3p^5 [3d+4s+4d+5s+5d+6s+6d+7s+7d+8s+8d+9s+9d+10s+10d+11s+11d+12s+12d]$. Se utilizó el código RCN para el cálculo de energías promedio de configuraciones, E_{av} , funciones de onda radial, integrales de Coulomb (F_k y G_k) y de spin-orbita, requeridas para el cálculo de niveles de energía; la segunda rutina del programa RCN2 arrojó las integrales de interacción entre cada par de configuraciones (R_k); y por último el programa RCG a través de un procedimiento de diagonalización de matrices, generó valores de niveles de energía, longitudes de onda, tiempos de vida, probabilidades de transición, pesos estadísticos y porcentaje de composición de las transiciones permitidas. Se realizó la respectiva comparación de los valores obtenidos con los reportados, mostrando así un acuerdo aceptable entre estos valores y las predicciones teóricas para ciertas transiciones posibles dentro de la aproximación de dipolo eléctrico. Reportamos también el resultado del cálculo de la probabilidad A_{ki} para la transición $4s-5p$ a 430.01 nm en Ar I.

Palabras Clave: Ar I, espectroscopía atómica, niveles de energía, probabilidades de transición.

ABSTRACT

In this work we present partial results type *ab-initio* of atomic energy parameters for certain configurations of argon neutral, Ar I, using the calculation program of R. D. Cowan under the approximation of self-consistent field (SCF) method via Hartree-Fock non-relativistic (HF). The configurations of even parity introduced in the calculation were $3p^6 + 3p^5 [4p+5p+6p+7p]$ while the configurations of opposite parity (odd) were included in the calculation $3p^5 [3d+4s+4d+5s+5d+6s+6d+7s+7d+8s+8d+9s+9d+10s+10d+11s+11d+12s+12d]$. The code RCN was used for the calculation of average energy of configurations, E_{av} , radial wave functions, integrals of Coulomb (F_k and G_k) and spin-orbit, required for the calculation of energy levels; the second routine of the program RCN2 exit the integral interaction between each pair of configurations (R_k), and finally the RCG program through a procedure of diagonalization matrix, generated values of energy levels, wavelengths, lifetimes, transition probabilities, weights statistics and percentage composition of the transitions allowed. We performed the respective comparison of the values obtained with the reported, showing an acceptable agreement between these values and the theoretical predictions for certain transitions possible within the electric dipole approximation. We reported also the result of the calculation of the probability A_{ki} for the transition $4s-5p$ at 430.01 nm in Ar I.

Keywords: Ar I, atomic spectroscopy, energy levels, transition probabilities.

1. INTRODUCCIÓN

El argón es uno de los gases nobles monoatómicos más ampliamente investigado debido a su abundancia en la atmósfera, su fácil manejo y por sus potenciales aplicaciones. Los plasmas de argón son usados tanto para estudios fundamentales de espectroscopía de plasmas como para numerosas aplicaciones que involucran técnicas de plasmas en láseres gaseosos e investigaciones en análisis espectrofísico y espectroquímico. Por la homogeneidad de las líneas en plasmas de argón de algunas fuentes espectrales estabilizadas, el espectro óptico de argón neutro, Ar I, ha sido utilizado como espectro de longitudes de onda patrón o de referencia¹⁻⁶. Consecuentemente, el espectro óptico de Ar I es usado para el diagnóstico tanto de plasmas de interés astrofísico como de laboratorio (lámparas de iluminación, fuentes espectrales, láseres,

plasmas de Tokamaks, etc.). En este sentido, la generación de datos atómicos espectrales tanto experimentales como teóricos juegan un rol importante para diversas áreas de la física: física atómica, física de plasmas, física del laser, astrofísica y física aplicada. Por ejemplo, diversas investigaciones reportan el establecimiento de niveles de energía¹⁻⁶, así como el cálculo de distintos parámetros empleando diferentes métodos de aproximación⁷⁻¹⁸, tales como niveles de energía, probabilidades de transición, tiempos de vida, intensidad de oscilador (oscillator strengths). Otros estudios de corrimiento y ensanchamiento Stark de líneas en el espectro óptico de Ar I, han permitido el diagnóstico y caracterización de plasmas de argón (determinación de temperatura y densidad electrónica) generados por diferentes métodos de excitación¹⁹⁻²⁷.

En este trabajo reportamos un cálculo ab initio tipo HF no relativista, de niveles de energía, probabilidades de transición y de otros parámetros para el argón neutro, Ar I, utilizando el paquete de programas desarrollado por R. D. Cowan²⁸. Las configuraciones de paridad par incluidas en los cálculos fueron $3p^6 + 3p^5 [4p+5p+6p+7p]$ mientras que las configuraciones de paridad opuesta (impar) fueron $3p^5 [3d+4s+4d+5s+5d+6s+6d+7s+7d+8s+8d+9s+9d+10s+10d+11s+11d+12s+12d]$. Los valores de los niveles de energía calculados por el método de interacción de configuraciones (CI) para las configuraciones tenidas en cuenta son comparados con los reportados¹⁵ y con la base de datos del NIST²⁹.

2. TEORÍA Y MÉTODO DE CÁLCULO

El átomo de argón neutro, Ar I y sus isoelectrónicos K II, Ca III, Sc IV, ..., tienen como nivel fundamental $3s^2 3p^6 \ ^1S_0$. Se hicieron predicciones teóricas acerca de parámetros de la configuración fundamental así como de las configuraciones excitadas. Para estudiar las configuraciones teóricamente fue considerado el conjunto completo de matrices $3p^6 + 3p^5 [4p+5p+6p+7p] + 3p^5 [3d+4s+4d+5s+5d+6s+6d+7s+7d+8s+8d+9s+9d+10s+10d+11s+11d+12s+12d]$. Los cálculos fueron obtenidos por diagonalización de matrices de energía utilizando el paquete de programas desarrollado por R. D. Cowan²⁸. La excitación de un electrón p produce configuraciones excitadas del tipo $3p^5 np (n = 4-7)$ y $3p^5 (nd + ms) (n = 3-12 \text{ y } m = 4-12)$ las cuales fueron incluidas en este primer cálculo para tener en cuenta la interacción entre configuraciones que permitiera una mejor aproximación con los datos reportados²⁹. Se observó una convergencia de los resultados obtenidos para los niveles de energía de las funciones y se analizó el comportamiento de éstos al excluir determinadas configuraciones del conjunto inicial tales como $3s^2 3p^5 3d$, $3s^2 3p^5 5d$ y $3s^2 3p^5 4s$.

Para los cálculos se utilizó el programa de R. D. Cowan²⁸ bajo la aproximación de campo auto-consistente (SCF) vía método Hartree-Fock no relativista (HF); el programa emplea las técnicas del álgebra de Racah²⁸ y el carozo de entrada que contienen los coeficientes de parentaje fraccional (CPF) para cada subcapa lw que participa en la configuración electrónica presentes en el cálculo. En la aproximación usada, los orbitales fueron determinados en el esquema de acoplamiento LS. A partir de estas funciones de ondas radiales se obtienen las integrales de Coulomb F_K y G_K , y las integrales spin-órbita Z_{nl} . Dichas integrales radiales son necesarias para calcular la energía cinética del electrón, correcciones relativistas, energía de ligadura de los electrones en cada subcapa y la energía promedio de configuraciones E_{AV} .

3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este trabajo se determinaron valores de energía promedio de las configuraciones, E_{av} , niveles de energía, probabilidad de transiciones y los gf . Las configuraciones incluidas en los cálculos fueron $3p^6 + 3p^5 [4p+5p+6p+7p]$ y $3p^5 [3d+4s+4d+5s+5d+6s+6d+7s+7d+8s+8d+9s+9d+10s+10d+11s+11d+12s+12d]$ del argón neutro. En las Tablas 1 y 2 se muestran algunos resultados de los cálculos, comparados con los reportados^{15,29}.

La configuración $3s^2 3p^5 ({}^2P) 4d \ ^1D_2$ es afectada por la $3s^2 3p^5 3d$ haciendo que su porcentaje de composición cambie de 37% $3s^2 3p^5 ({}^2P) 4d \ ^1D_2$ a un 38% $3s^2 3p^5 ({}^2P) 4d \ ^3F_2$, al ser excluida del conjunto inicial.

Se presenta una fuerte interacción entre la configuración $3s^2 3p^5 ({}^2P) 6d \ ^3D_1$ y la $3s^2 3p^5 5d$. Cuando ésta última es incluida en el cálculo los porcentajes de composición están distribuidos como 23% $3s^2 3p^5 ({}^2P) 6d \ ^3D_1$, 21% $3s^2 3p^5 ({}^2P) 6d \ ^1P_1$ y 15% $3s^2 3p^5 ({}^2P) 5d \ ^1P_1$, pero al ser excluida de la matriz inicial se produce un cambio en la designación del nivel $3s^2 3p^5 ({}^2P) 6d \ ^3D_1$ al nivel $3s^2 3p^5 ({}^2P) 6d \ ^1P_1$ con un porcentaje de composición del 46% y una diferencia de energía de 214 cm^{-1} con relación al valor del nivel de energía anterior.

Tabla 1. Algunos resultados ab-initio de energía promedio de configuraciones y niveles de energía comparados con datos reportados^{15,29}

Configuración	$E_{av}(x10^3 \text{ cm}^{-1})$	Término	J	Niveles de energía este trabajo (cm^{-1})	Niveles de energía Ref ¹⁵ (cm^{-1})	Niveles de energía Ref ²⁹ (cm^{-1})	
$3s^2 3p^6$	115 623.033	1S	0	0	0	0	
$3s^2 3p^5(^2P)4s$	115 534.581	3P	2	91 945	92 758.95	93 143.7600	
			1	92 484	93 346.06	93 750.5978	
			0	93 259	94 064.43	94 553.6652	
		1P	1	93 963	94 963.42	95 399.8276	
$3s^2 3p^5(^2P)4p$	115 524.016	3S	1	103 086	103 949.9	104 102.0990	
			3D	3	104 100	105 061.8	105 462.7596
				2	104 250	105 205.5	105 617.2700
		3P	1	104 659	105 640.5	106 087.259	
			2	104 775	105 774.3	106 237.551	
			0	105 590	106 631.8	107 054.272	
			1	105 949	106 961.4	107 496.416	
		1P	1	105 640	106 618.2	107 131.708	
			1D	2	105 772	106 754.2	107 289.700
				1S	0	107 619	108 753.3
$3s^2 3p^5(^2P)3d$	115 516.454	3P	0	111 014	111 601.7	111 667.766	
			1	111 145	111 733.9	111 818.028	
			2	111 406	112 017.9	112 138.924	
		3F	4	111 633	112 586.5	112 750.153	
			3	111 862	112 804.9	113 020.355	
			2	112 226	113 169.0	113 425.964	
		1F	3	113 495	113 388.6	113 716.555	
$3s^2 3p^5(^2P)5s$	115 516.831	3P	2	112 490	112 916.5	113 468.473	
			0	113 790	114 211.3	114 861.635	
			1	113 887	114 328.6	114 975.019	
		1P	1	112 630	113 082.6	113 643.260	
$3s^2 3p^5(^2P)5p$	115 513.602	3S	1	115 638.200	-	116 659.993	
			3D	3	115 819.200	-	116 942.754
				2	115 869.800	-	116 999.325
		3P	1	115 995.800	-	117 151.326	
			2	116 015.900	-	117 183.590	
			0	116 498.600	-	117 562.955	
			1	117 231.300	-	118 459.597	
		1P	1	117 181.700	-	118 407.430	
			1D	2	117 229.600	-	118 469.050
				1S	0	117 775.200	-

Por otra parte, al no incluir la configuración $3s^2 3p^5 4s$ en el conjunto inicial, el nivel correspondiente a la configuración $3s^2 3p^5(^2P)12s^1 P_1$ desaparece. Igualmente sucede cuando no están presentes las configuraciones $3s^2 3p^5 3d$, que anula los términos $3s^2 3p^5(^2P)11d^3 P_0$ y $3s^2 3p^5(^2P)12d^3 P_0$ y la $3s^2 3p^5 5s$ que anula el nivel $3s^2 3p^5(^2P)10d^3 D_1$. Esto ocurre debido a que las probabilidades de transiciones con $GA \leq 0.99804E+05$ son omitidas.

Un corrimiento en el valor del nivel de energía del orden de los 150 cm^{-1} es observado en las configuraciones $3s^2 3p^5(^2P)4d^3 P_{0,1}$ y $3s^2 3p^5(^2P)4d^1 P_1$ al interactuar con la configuración $3s^2 3p^5 4s$ y $3s^2 3p^5 5d$ respectivamente; esto ocurre debido a que el valor de la integral de interacción directa F_k entre $p^5 4s-p^5 4d$ y $p^5 5d-p^5 4s$ es grande (-1562.5 cm^{-1}) comparado con las otras integrales de interacción directas que tienen un valor de -250 cm^{-1} en promedio.

Para configuraciones altamente excitadas $3s^2 3p^5 nl$ con $n \geq 12$ se obtienen valores degenerados de energía debido a que estas están cerca al límite de ionización. Por ejemplo, se obtuvieron valores de $125,181.00 \text{ cm}^{-1}$ para los niveles de las configuraciones $3s^2 3p^5(^2P)12d^3 F_4$, $3s^2 3p^5(^2P)12d^3 P_1$ y de $125,185.00 \text{ cm}^{-1}$ para $3s^2 3p^5(^2P)12d^3 F_3$ y $3s^2 3p^5(^2P)12d^3 P_2$.

Tabla 2. Parámetros atómicos calculados para Ar I, niveles de energía, términos espectrales, log gf y gA. Para estos resultados no se incluyeron las configuraciones electrónicas $3p^5$ ($3d$, $7s$, $8d$ y $9s$).

Transición	Términos	Energía este trabajo (cm ⁻¹)	Energía ²⁹ (cm ⁻¹)	j	Log gf	gA (s ⁻¹)
4s - 4p	$2^2[3/2]^o - 2^2[3/2]$	91 990 – 105 772	93 143 – 107 289	2-2	-0.848	1.797E+07
4s - 5p	$2^2[3/2]^o - 2^2[5/2]$	91 990 – 115 819	93 437 – 116 942	2-3	-1.533	1.110E+07
4s - 5p	$2^2[3/2]^o - 2^2[5/2]$	92 484 – 116 016	93 750 – 116 999	1-2	-2.373	1.563E+06
4s - 5p	$2^2[3/2]^o - 2^2[3/2]$	92 523 – 117 230	93 750 – 118 469	1-2	-2.374	1.722E+06
4s - 5p	$2^2[1/2]^o - 2^2[3/2]$	93 987 – 117 182	95 399 – 118 407	1-1	-2.608	8.846E+05
4s - 5p	$2^2[1/2]^o - 2^2[1/2]$	93 987 – 117 775	95 399 – 118 870	1-0	-1.656	8.339E+06
4s - 6p	$2^2[3/2]^o - 2^2[3/2]$	92 523 – 120 133	93 750 – 122 635	1-2	-3.685	1.049E+05
4s - 6p	$2^2[1/2]^o - 2^2[1/2]$	93 987 – 121 628	95 399 – 122 790	1-0	-2.472	1.719E+06
4p - 5d	$2^2[3/2] - 2^2[3/2]^o$	104 775 – 121 220	107 289 – 123 557	2-3	-1.458	6.281E+06
4p - 5d	$2^2[5/2] - 2^2[3/2]^o$	104 100 – 121 010	105 462 – 122 036	3-4	-1.544	5.444E+06
4p - 6s	$2^2[1/2] - 2^2[3/2]^o$	103 086 – 118 623	104 102 – 119 683	1-2	-1.338	7.396E+06
4p - 6s	$2^2[5/2] - 2^2[3/2]^o$	104 100 – 118 623	105 462 – 119 683	3-2	-0.878	1.862E+07
4p -11d	$2^2[1/2] - 2^2[1/2]^o$	103 086 – 125 027	104 102 – 126 099	1-1	-3.108	2.502E+05
4p -10d	$2^2[1/2] - 2^2[1/2]^o$	103 086 – 124 802	104 102 – 125 895	1-0	-3.153	2.214E+05
4p -10d	$2^2[1/2] - 2^2[1/2]^o$	103 086 – 124 803	104 102 – 125 898	1-1	-2.675	6.646E+05
4p -11s	$2^2[5/2] - 2^2[3/2]^o$	104 100 – 124 590	105 462 – 125 709	3-2	-2.233	1.639E+06

Un caso de mucho interés es la transición $4s - 5p$ a 430.01 nm en Ar I, cuyos resultados experimentales en los últimos 20 años han sido revisados por Wiese³⁰. El estudio reporta valores aceptables para la probabilidad de transición en el rango de $[3.1E+05 - 3.7E+05 \text{ s}^{-1}]$. En este trabajo *ab-initio* se reporta dicha transición con una probabilidad A_{ki} de $3.126E+05 \text{ s}^{-1}$, mostrando así un buen comportamiento con relación al estudio realizado³⁰.

CONCLUSIONES

Se hizo un estudio del comportamiento de configuraciones en Ar I, a partir de cálculos *ab-initio* tipo Hartree-Fock no relativista. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los datos reportados. Los cálculos realizados convergen rápidamente y a pesar del largo de la matriz el tiempo de ejecución es corto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones, Extensión y Proyección Social, al Departamento de Postgrado de la Universidad del Atlántico y a la Junta Ciudadela Universitaria del Atlántico por el apoyo brindado en el desarrollo de esta investigación. Un agradecimiento muy especial hacen los autores al Dr. Alexander Kramida por sus sugerencias en la instalación del Programa de R. D. Cowan para versión Windows XP y por sus comentarios en la lectura de datos.

REFERENCIAS

1. G. Norlén, "Wavelengths and energy levels of Ar I and Ar II based on New Interferometric Measurements in the Region 3 400-9 800 Å", *Physica Scripta*, **8**, pp. 249-268, 1973
2. W. Whaling, et-al, "Argon Ion Linelist and Level Energies in the Hollow-Cathode Discharge", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **53**, pp. 1-22, 1995
3. W. Whaling, et-al, "Argon I Lines Produced in a Hollow Cathode Source, 332 nm to 5865 nm", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **107**, pp. 149-169, 2002
4. C. Sansonetti, "Comment on Argon I Lines Produced in a Hollow Cathode Source, 332 nm to 5865 nm", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **112**, pp. 297-302, 2007

-
5. C. Lovis and F. Pepe, "A new list of thorium and argon spectral lines in the visible", *Astronomy and Astrophysics*, March 16, 2007
 6. M. T. Murphy, et-al, "Selection of ThAr lines for wavelength calibration of echelle spectra and implications for variations in the fine-structure constant", *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **000**, pp. 1-10, 2007
 7. P. Johnston, "Calculation of argon I transition probabilities in intermediate coupling", *Proc. Phys. Soc.*, **92**, pp. 896-908, 1967
 8. A. Stokes, "Transition probabilities in the neutral argon spectrum", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, pp. 930-937, 1971
 9. J. Woodyard Sr and P. Altick, "An *ab-initio* calculation of energy levels and transition probabilities in the spectrum of Ar I", *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **7**, pp. 2298-2307, 1974
 10. R. Preston, "Transition probabilities and continuum emission coefficients in an argon arc plasma", *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **10**, pp. 1377-1384, 1977
 11. W. Wiese, "Progress and challenges in the determination of atomic transition probabilities", *Physica Scripta*, **35**, pp. 846-850, 1987
 12. D. Jones and W. Wiese, "Atomic transition probabilities for the Ar I $4s-5p$ transition array", *Physical Review*, **39**, pp. 110-114, 1989
 13. W. Wiese, et-al, "Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon", *Physical Review*, **39**, pp. 2461-2471, 1989
 14. I. Savukov, "Theoretical energies and transition probabilities of argon", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, pp. 2001-2009, 2003
 15. A. Irimia and Ch. F. Fischer, "Breit-Pauli and Dirac-Hartree-Fock energy levels and transition probabilities in neutral argon", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, pp. 1659-1672, 2004
 16. G. Lawrence, "Radiance lifetimes in the resonance series of Ar I", *Physical Review*, **175**, pp. 40-44, 1968
 17. M. Borges and J. Campos, "Lifetimes of $ns(3/2)_2$ ($n = 6,7,8,9$) levels and transition probabilities of $4p$ - ns lines of Ar I", *Physical Review*, **27**, pp. 1910-1913, 1983
 18. P. Erman and I. Martinsosn, "Lifetimes of $3p^55p$ levels in Ar I", *Physica Scripta*, **8**, pp. 269-273, 1973
 19. A. Gomés, "Criteria for partial LTE in an argon thermal discharge at atmospheric pressure; validity of the spectroscopically measured electronic temperature", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16**, pp. 357-378, 1983
 20. F. Merkt, et-al, "High Rydberg states of argon: Stark effect and field-ionization properties", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, pp. 1705-1724, 1998
 21. J. Aparicio, et-al, "Measurement of Stark broadening and shift parameters of several Ar I lines", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, pp. 4909-4918, 1998
 22. S. Djeniže, Lj. Skuljan and R. Konjević, "Experimental Stark shifts of several He I and Ar I spectral lines", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **54**, pp. 581-587, 1995
 23. K. Dzierżęga, et-al, "Stark width and shift measurement for the 696.543 nm Ar I line using degenerate four-wave mixing (DFWM) spectroscopy", *Physica Scripta*, **67**, pp. 52-58, 2003
 24. L. Schimits, et-al, "A novel diagnostic for time-resolved spectroscopic argon and lithium density measurements", *Journal of Nuclear Materials*, **337-339**, pp. 1096-1100, 2005
 25. L. Cadwell, L. Hüwel, "Time-resolved emission spectroscopy in laser-generated argon plasma-determination of Stark broadening parameters", *J. Quant. Spectrosc. Radia. Transfer*, **83**, pp. 579-589, 2004.
 26. A. Sola, M. Calzada and A. Gamero, "On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, pp. 1099-1110, 1995
 27. G. Bastiaans and R. Mangold, "The calculation of electron density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra", *Spectrochimica Acta*, **40B**, pp. 885-892, 1985
 28. R. D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra*, University of California Press, 1981.
 29. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
 30. W.L. Wiese, "Progress and challenges in the determination of atomic transition probabilities", *Physica Scripta*, **35**, pp. 846-850, 1987