

## Transições Auger e interação buraco-buraco na molécula CO

A. M. Dias

*Universidade José do Rosário Vellano, UNIFENAS, Alfenas-MG*

*e-mail: alexandre.dias@unifenas.br*

### Resumo

O conhecimento de estados simplesmente e duplamente ionizados de uma molécula, nos permite determinar a energia cinética dos elétrons Auger para a análise teórica do espectro Auger e interpretação da energia de interação buraco-buraco. Este trabalho apresenta um cálculo *ab initio* das energias para a simples e dupla ionização da molécula de monóxido de carbono (CO) pela criação de estados com buracos. Estes resultados são utilizados para o estudo de linhas especiais do espectro Auger da molécula e na determinação das energias de interação buraco-buraco por um método formal rápido e muito simples discutido neste trabalho. Os resultados teóricos são comparados com valores experimentais, para observar a precisão do método discutido.

### Introdução

Em um processo Auger, o estado inicial do sistema é um estado simplesmente ionizado, com um buraco no caroço (orbitais internos) do sistema. O processo Auger envolve o preenchimento do buraco do caroço por um elétron da camada de valência dos átomos do sistema e a ejeção de um outro elétron, conduzindo o sistema a um estado final com dois buracos, os quais podem interagir. É assumido que os orbitais do sistema permanecem não correlacionados<sup>1</sup> e, assim, a teoria do orbital molecular pode ser usada para uma descrição aproximada do processo. A partir do conhecimento dos estados simplesmente e duplamente ionizados do sistema e da definição da interação buraco-buraco, as possíveis energias dos elétrons

Auger podem ser determinadas. Neste trabalho, foi usado o programa GAMESS<sup>2</sup>, padrão para cálculos *ab initio*, nos cálculos das energias para a simples e dupla ionização da molécula CO e seus resultados, comparados com dados conhecidos derivados de trabalhos experimentais. Um método formal simples para o cálculo da energia de interação buraco-buraco e para a determinação da energia Auger normal foi discutido.

Na configuração do estado fundamental da molécula CO, os orbitais  $1\sigma$  e  $2\sigma$  são denominados *camada-k*, os orbitais  $3\sigma$  e  $4\sigma$  são denominados *camada-c* e os dois orbitais  $1\pi$  e o orbital  $5\sigma$  são denominados *camada-d*.

## 1. Teoria

No formalismo de Hartree-Fock<sup>3</sup> para a teoria do orbital molecular, a energia eletrônica total de um sistema de N elétrons é

$${}^N E_0 = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle \quad (1)$$

onde  $\varepsilon_a$  é a energia de um elétron, e

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_b \langle ab || ab \rangle \quad (2)$$

A energia de um elétron  $\varepsilon_a$  é a energia orbital. Neste formalismo, o valor negativo da energia orbital,  $-\varepsilon_a$ , é o potencial de ionização,  $I_a = {}^{N-1}E_a - {}^N E_0 = E_a^+ - E_0$  do elétron  $a$ , ou seja, a energia necessária para remover um elétron do orbital  $a$ .

Na aproximação de orbitais congelados<sup>4</sup>, facilmente pode ser derivado das equações (1) e (2) que a energia necessária para a dupla ionização do sistema, ou seja, para remover um elétron do orbital  $c$  e outro elétron do orbital  $d$ , não é igual a simples soma dos potenciais de ionização para os elétrons  $c$  e  $d$ , mas

$$E_{cd}^{++} - E_0 = -\varepsilon_c - \varepsilon_d + \langle cd || cd \rangle \quad (3)$$

ou, em termos dos potenciais de ionização, como definido anteriormente

$$I_{cd} = I_c + I_d + \langle cd || cd \rangle \quad (4)$$

O último termo na equação (4) representa uma energia extra para a dupla ionização, resultante da interação entre os estados com buracos.

É intuitivo inferir que o último termo representa, nesta aproximação, a energia de interação buraco-buraco,  $H_{cd}$ . Então,

$$I_{cd} = I_c + I_d + H_{cd} \quad (5)$$

Portanto, finalmente nós temos um método formal simples para o cálculo da energia de interação buraco-buraco dado por

$$H_{cd} = I_{cd} - I_c - I_d \quad (6)$$

onde,  $I_{cd}$ ,  $I_c$  e  $I_d$  podem ser obtidos das energias dos estados duplamente ionizados, simplesmente ionizados e da energia do estado fundamental.

Agora, a energia cinética do elétron Auger ejetado no processo, é dada pela diferença entre a energia total do estado inicial e a energia total do estado final do sistema<sup>5,6</sup>. Isto é escrito como

$$T_{cd} = E_k^+ - E_{cd}^{++} \quad (7)$$

onde  $E_k^+$  é a energia eletrônica total da molécula com um buraco no "caroço" ou um buraco na *camada-k* e  $E_{cd}^{++}$  é a energia eletrônica total da molécula com um buraco na *camada-c* e outro buraco na *camada-d*. Pela adição e subtração da energia do estado fundamental  $E_0$  no segundo termo desta equação, nós obtemos que

$$T_{cd} = I_k - I_{cd} \quad (8)$$

onde  $I_k$  é o potencial de simples ionização para o elétron da *camada-k* e  $I_{cd}$  é o potencial de dupla ionização para um elétron da *camada-c* e outro da *camada-d*. No espectro do processo Auger normal<sup>7</sup>, a linha *B-I* é de particular interesse porque permite obter o mínimo de energia para a dupla ionização, pela diferença entre a energia do elétron da *camada-k* e a linha de mais alta energia do espectro Auger.

## 2. Relatório dos Cálculos

Para que fosse possível obter uma boa descrição do estado fundamental

$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 5\sigma^2 - 1\Sigma^+$  da molécula CO, um conjunto de funções de base Triple Zeta Valence (TZV) mais as funções  $1p$ ,  $2d$ ,  $1f$  e  $sp$  difusas foram usadas como conjunto de funções base nos cálculos, conforme implementado no método de cálculo Hartree-Fock restrito (RHF) do programa GAMESS<sup>2</sup>.

Os vetores convergidos das funções de onda da molécula neutra foram salvos para os cálculos seguintes. O valor experimental para a distância internuclear de equilíbrio  $R_e = 2.128$  au para a molécula CO, foi usado em todos os cálculos. A Tabela 1 resume os resultados obtidos, de forma que podemos observar a precisão dos cálculos. A energia total do estado fundamental da molécula CO, obtida pelo programa GAUSSIAN 86 em recentes cálculos usando um conjunto de funções de base  $6-31G^{**}$  e o moderno método Pseudoespectral<sup>8</sup> é  $-112.737$  au, enquanto o valor limite Hartree-Fock conhecido para esta molécula é  $-112.789$  au. O resultado obtido neste trabalho é  $-112.785$  au.

**Tabela 1.** Energias do estado fundamental da molécula CO

	GAMESS <sup>a</sup> (au)	HF-Limit <sup>b</sup> (au)
$1\sigma$	-20.665	-20.6643
$2\sigma$	-11.3608	-11.3597
$3\sigma$	-1.5238	-1.5210
$4\sigma$	-0.8047	-0.8038
$5\pi$	-0.6413	-0.6395
$5\sigma$	-0.5546	-0.5544
$E_0$	-112.785	-112.789

a) Este trabalho. RHF com TZV mais o conjunto de funções  $1p, 2d, 1f, sp$ .

b) Limite HF com funções de base  $(5s, 4p, 1d, 1f)$ . Referência 9.

Para o cálculo das energias dos estados de simples ionização, foi usado o método de cálculo Hartree-Fock restrito para camadas abertas (ROHF), partindo com os vetores convergidos das funções de onda do estado fundamental da molécula. Os resultados resumidos na Tabela 2 estão muito próximos dos dados experimentais conhecidos.

**Tabela 2.** Energias de simples ionização da molécula CO

Config	$E_i^+$ (au) <sup>a</sup>	$I_i = E_i^+ - E_0$ (eV) <sup>a</sup>	Exp.(eV) <sup>b</sup>	Exp.(eV) <sup>c</sup>
$1\sigma^{-1}$	-92.870	542.3	542.1	542.2
$2\sigma^{-1}$	-101.861	297.5	295.9	296.2
$3\sigma^{-1}$	-111.367	38.6	38.3	38.3
$4\sigma^{-1}$	-112.058	19.8	20.1	19.7
$1\pi^{-1}$	-112.226	15.2	17.2	16.8
$5\sigma^{-1}$	-112.293	13.4	14.5	14.0

- a) Este trabalho, com GAMESS. Referência 2.  
b) Valores experimentais de Ii. Referência 10.  
c) Valores experimentais de Ii. Referência 11.

No caso da dupla ionização, sete estados duplamente ionizados da molécula CO foram calculados em configurações de camada aberta *Singleto* e *Tripleto*. Para os três estados iniciais, foi usado o método de cálculo baseado na Interação de Configurações (GUGA CI) e para os outros estados, o método Hartree-Fock restrito para camadas abertas (ROHF) como implementados no programa GAMESS<sup>2</sup>. A Tabela 3 resume os resultados obtidos e vários outros para comparação.

**Tabela 3.** Energias de dupla ionização da molécula CO

Estado	Config.	$E_{cd}^{++}$ (au) <sup>a</sup>	$I_{cd} = E_{cd}^{++} - E_0$ (eV) <sup>a</sup>	UibMOL <sup>b</sup> (eV)	HONDO5 <sup>c</sup> (eV)	CI <sup>d</sup> (eV)	Exp <sup>e</sup> (eV)	Exp <sup>f</sup> (eV)
1	$1\pi^{-1}5\sigma^{-1}$	-111.244 (S)	42.0	39.6	42.8	43.4	43.4	42.2
		-111.357 (T)	38.9	38.9	-	42.8	41.7	-
2	$5\sigma^{-1}4\sigma^{-1}$	-111.187 (S)	43.5	45.7	47.0	46.5	-	43.7
		-111.264 (T)	41.4	41.4	-	45.2	45.5	-
3	$1\pi^{-1}1\pi^{-1}$	-111.129 (S)	45.1	44.7	50.5	50.3	47.6	48.1
		-111.219 (T)	42.6	44.0	-	46.5	46.0	-
4	$4\sigma^{-1}1\pi^{-1}$	-110.804 (S)	53.9	49.2	54.4	52.0	53.5	51.1
		-110.908 (T)	51.1	46.3	-	49.0	-	-
5	$3\sigma^{-1}5\sigma^{-1}$	-110.495 (T)	62.4	62.4	65.9	64.9	-	-
6	$1\pi^{-1}3\sigma^{-1}$	-110.392 (T)	65.2	65.3	72.4	66.7	-	73.2
7	$3\sigma^{-1}4\sigma^{-1}$	-110.253 (T)	69.0	69.1	75.0	70.7	72.7	75.3

- a) Este trabalho, com GAMESS. Referência 2. (S) significa Singleto e (T), Tripleto.  
b) Referências 12 e 13.  
c) Referência 1.  
d) Referência 13.  
e) Valores experimentais de Icd. Referência 13.  
f) Valores experimentais of Icd. Referência 1.

A interação buraco-buraco pode ser obtida da equação (6) deste trabalho, após conhecidos o potencial de ionização para os elétrons da *camada-c* e *camada-d* e a energia de dupla ionização. A energia cinética do elétron Auger foi obtida da equação (8) para duas transições Auger normais *K-DD*. A primeira, entre o estado inicial com um buraco no orbital *1s* deixado pelo elétron *1s* do átomo O e o estado final com buracos nos orbitais *1p* e *5s*. A segunda, entre o estado inicial com um buraco no orbital *2s* deixado pelo elétron *1s* do átomo C e o estado final com buracos nos orbitais *5s* e *4s*. Estas transições correspondem à linha *B-1* do espectro experimental do processo Auger para esta molécula<sup>7</sup>. A Tabela 4 resume os resultados obtidos neste trabalho e vários outros para comparação.

**Tabela 4.** Interação buraco-buraco e energia cinética Auger para a molécula CO

Config.	$H_{cd}$ (eV) <sup>a</sup>	HONDO 5 <sup>b</sup> (eV)	$H_{cd}$ (eV) <sup>b</sup> experimental	$T_{cd}$ (eV)	$T_{cd}$ (eV) <sup>e</sup> experimental
$1\pi^1 5\sigma^1$	13.4 (S) 10.3 (T)			500.3 <sup>c</sup>	500.3
$4\sigma^1 5\sigma^1$	10.3 (S) 8.2 (T)	13.3	10.0	254.0 <sup>d</sup>	254.1
$1\pi^1 1\pi^1$	14.7 (S) 12.2 (T)				
$4\sigma^1 1\pi^1$	18.9 (S)				
$3\sigma^1 5\sigma^1$	10.4 (T)				
$3\sigma^1 1\pi^1$	11.4 (T)				
$3\sigma^1 4\sigma^1$	10.6 (T)				

a) Este trabalho, com GAMESS. Referência 2. (S) significa *Singleto* e (T), *Tripleto*.

b) Referência 1.

c) Este trabalho. Calculado como  $T_{cd} = I_{1\sigma} - I_{1\pi 5\sigma}$

d) Este trabalho. Calculado como  $T_{cd} = I_{2\sigma} - I_{4\sigma 5\sigma}$

e) Valores experimentais. Referência 7.

### 3. Conclusões

Inicialmente, o espectro Auger da molécula CO apresenta dois grupos de energias Auger resultantes de buracos nos caroços dos átomos C e O. Os estados com buracos nos orbitais  $3\sigma$ ,  $4\sigma$ ,  $1\pi$  são polarizados na região do átomo O,

enquanto os estados com buracos no orbital  $5\sigma$  são polarizados na região do átomo  $C^1$ . Isto pode ser visto pela análise da população de Mulliken nos estados iniciais.

O método baseado em Interação de Configurações (GUGA CI) foi mais apropriado para descrever os estados com buracos no orbital  $5\sigma$ , enquanto o método Hartree-Fock restrito para camadas abertas (ROHF) foi satisfatório para os outros estados.

No modelo discutido neste trabalho, a obtenção da energia dos elétrons Auger e da energia de interação buraco-buraco depende, essencialmente, da energia eletrônica total de cada estado envolvido no processo. É amplamente conhecido<sup>6</sup> que, nestes cálculos, o conjunto de funções de base utilizado influencia muito, principalmente os valores obtidos para a energia eletrônica total.

Como foi utilizado o conjunto de funções atômicas de base TZV (Triple Zeta Valence) acrescido de funções  $1p$ ,  $2p$ ,  $1f$  e  $sp$  difusas, totalizando 80 funções de base nos dois centros, ficando o conjunto maior e mais adequado, os resultados obtidos foram bastante razoáveis. Nota-se este fato com os resultados obtidos para o estado fundamental, onde os efeitos de relaxação e correlação não estão presentes. Os valores das energias obtidos aproximam muito do limite Hartree-Fock.

O modelo discutido baseia-se na aproximação de orbitais congelados e, assim, não leva em conta a correlação entre os orbitais com buracos no estado final. Então, sistemas para os quais esta correlação é forte, provavelmente não serão bem descritos por este modelo. Entretanto, para a molécula estudada, os resultados teóricos obtidos estão em boa concordância com os dados experimentais conhecidos. É possível concluir que, para moléculas onde os efeitos de correlação são desprezíveis, este modelo pode ser usado com sucesso.

#### 4. Referências

1. J. KELBER, D. R. JENNISON, R. R. RYE. *J. Chem. Phys.* v. 75, p. 652. 1981.
2. M. W. SCHMIDT, K. K. BALDRIDGE, J. A. BOATZ, S. T. ELBERT, M. S. GORDON, J. H. JENSEN, S. KOSEKI, N. MATSUNAGA, K. A. NGUYEN, S. J. SU, T. L. WINDUS, M. DUPUIS AND J. A. MONTGOMERY. *J. Comput. Chem.* v. 14, p. 1347-1363. 1993.  
[Htt://www.msg.ameslab.gov/games/games.html](http://www.msg.ameslab.gov/games/games.html)
3. SZABO, A. AND OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: MacMillan Publishers, 1982.
4. A. M. DIAS. *Revista da Universidade de Alfenas*. v. 2, nº 2, p. 219. 1997.
5. D. R. JENNISON. *Chem. Phys. Let.* v. 69, nº 3, p. 435. 1980.
6. ABEL ROSATO, et alli. *R. Un. Taubaté*, v.2, n.2, p. 1-6. 1996.
7. MODDEMAN, W.E. ; THOMAS A. CARLSON; MANFRED O. KRAUSE ; B. P. PULLEN; W. E. BULL AND G. K. SCHWEITZER. Determination of the K-LL Auger Spectra of N<sub>2</sub> , O<sub>2</sub> , CO, NO, H<sub>2</sub> O. *J. of Chem. Phys.*, v. 55 , nº 5, p. 2317-2336. 1971.
8. M. N. RINGNALDA, M. BELHADJ AND R. A. FRIESNER. *J. Chem. Phys.*, v. 93, nº 5, p. 3397. 1990.
9. A. D. MCLEAN AND M. YOSHIMINE. *Int. J. Quant. Chem.* v. 15 , p. 313. 1967.
10. K. SIEGBAHN, et. alli. *ESCA Applied to free Molecules*, North-Holland, Amsterdam, 1969.
11. E. W. PLUMMER, W. R. SALANECK AND J. S. MILLER. *Phys. Rev. B.* v. 18, p. 1673 .1978.
12. R. MANNE AND K. FAEGRI. *Mol. Phys.* v. 33, p. 3. 1977.
13. HANS AGREN. *J. Chem. Phys.* v. 75, nº 3, p. 1267. 1981.