

Estudo de Níveis de Carço dos  
Metais de 5<sup>o</sup> Período por  
Espectroscopia de Elétrons (XPS  
e Auger)

por  
Abner de Siervo  
orientador: Prof. Dr. Richard Landers

# **Estudo de Níveis de Carço dos Metais de 5<sup>o</sup> Período por Espectroscopia de Elétrons (XPS e Auger)**

**Abner de Siervo**

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers

Tese Apresentada no Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual  
de Campinas como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do título de  
Mestre em Física



**Campinas , SP, Brasil**

**21/09/1998**

# Estudo de Níveis de Carços Dos Elementos de Transição do 5º Período, Utilizando Espectroscopia de Elétrons (XPS, Auger)

Abner de Siervo

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers

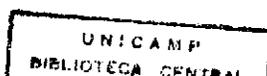
Tese Apresentada no Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade  
Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos necessários para a obtenção do  
título de Mestre em Física



Campinas, SP, Brasil  
21/09/1998

*Este exemplar corresponde à redação final da tese de mestrado defendida pelo aluno Abner de Siervo e aprovada pela comissão julgadora.*

*UNICAMP, 22 de março de 1999*



*Richard Landers*

UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA:	
V. Ex.	
TEMPO BR.	37592
PREÇO	229199
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
VALOR RB	11,00
DATA	01/05/98
N.º OPDE	100428P2:0

IF/1167

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP

Tm  
Si17e

Siervo, Abner de

Estudo de níveis de caroço dos metais de 5º período por espectroscopia de elétrons (XPS e Auger) / Abner de Siervo. – Campinas, SP:[s.n.], 1998.

Orientador: Richard Landers.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Elétrons - espectroscopia. 2. Teoria atômica. 3. Metais de transição. I. Landers, Richard. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

# Instituto de Física "Gleb Wataghin"

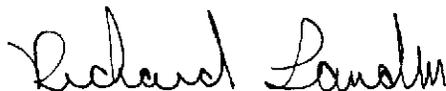
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165  
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil  
Tel: (019) 788-5305  
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE ABNER DE SIERVO APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/09/98.

## COMISSÃO JULGADORA:



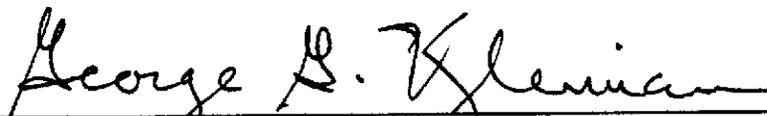
---

Prof. Dr. Richard Landers (Orientador do Candidato) -IFGW/UNICAMP



---

Prof. Dr. Miguel Abbate – LNLS – Campinas-SP



---

Prof. Dr. George Gershon Kleiman – IFGW/UNICAMP

Dedico este Trabalho  
aos meus pais  
e ao amigo  
Lucio (in Memoriam)

# Agradecimentos

Sem dúvida nenhuma esta é a parte mais difícil quando se escreve um trabalho como este; pois seria imperdoável esquecer das pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a sua realização.

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Richard Landers, pelo grande apoio, pelos conselhos e paciência comigo, e principalmente pela valiosa amizade que estabelecemos durante estes anos de trabalho. Também gostaria de agradecer ao Prof. George Gershon Kleiman pela amizade, conselhos, as aulas de Mecânica Quântica e a enorme ajuda na realização deste trabalho, principalmente no que diz respeito à parte teórica, com as discussões e revisões dos cálculos.

Agradeço também aos companheiros do grupo de Física de Superfície: Profa. Sandra de Castro, Jonder Morais, Teresinha Aparecida Fazan, Rita de Cássia Vinhas, Idalício Barroso e Regina Salim; e a todos no LNLS que colaboraram para a realização das experiências usando luz síncrotron, especialmente ao Prof. Miguel Abbade, Prof. Antonio Rubens de Castro, Flávio Vicentin, Paulo de Tarso e Guilherme Fragas.

Agradeço também a todos da Secretaria de Pós-Graduação: Prof. Fernando Cerdeira, Prof. Guilherme Cabrera, Maria Inês, Márcia e Armando .

Agraceço à CAPES pelo suporte financeiro.

Particularmente agradeço aos meus pais pelo apoio que têm me dado em todas as etapas de minha vida; e à minha querida Andréia, pelo seu amor e paciência comigo (principalmente nos finais de semana em que eu passava, no laboratório ou resolvendo listas de exercício).

# Resumo

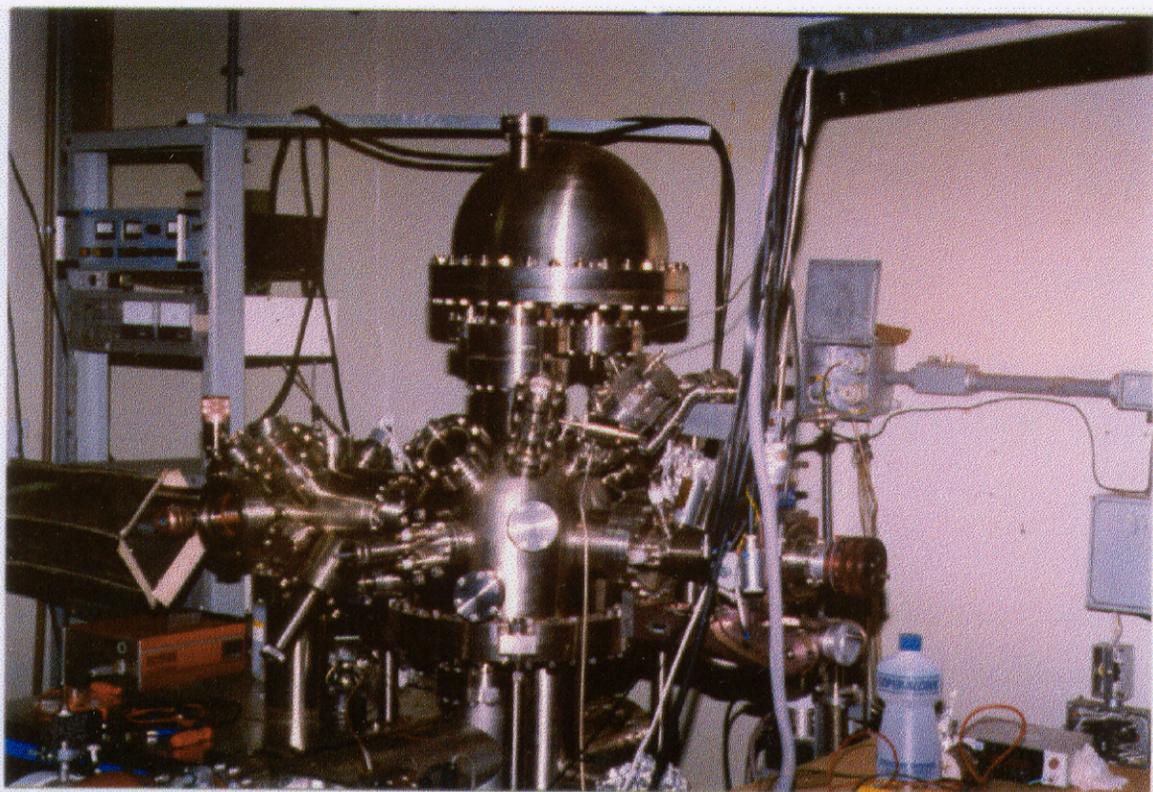
Neste trabalho propomos estudar os mecanismos de emissão de elétrons usando as técnicas de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and XAES (X-Ray excited Auger Electron Spectroscopy), cujo estado inicial pertence a níveis de caroço (mais especificamente da camada L) nos metais de 5<sup>o</sup> período, incluindo Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn e Sb. Usamos os espectros de XPS para determinar algumas das características do estado inicial: como energia de ligação, tempo de vida (através da largura de linha), e em alguns casos caracterizar o tipo de relaxação do mesmo. No caso dos espectros Auger, fizemos um estudo sistemático das transições LMM e LMN. Estudamos a formação de satélites; caracterizando a sua natureza e origem, nos limites da aproximação abrupta e adiabática usando como fonte de excitação raios-x convencionais ( $K\alpha$  Ti) e radiação síncrotron. No caso das transições envolvendo apenas níveis de caroço, podemos considerá-las como quase atômicas; desta forma, fazemos também um modelamento da parte atômica destas transições usando cálculos com aproximação de camadas fechadas nos esquemas de acoplamento jj-LS e jj-IC, verificando a aplicabilidade dos mesmos ao longo da série. No caso das transições LMN, onde uma vacância do estado final pertence à banda de valência, usamos o cálculo para verificar se o limite da aproximação de transição quase atômica ainda era aplicável.

# Sumário

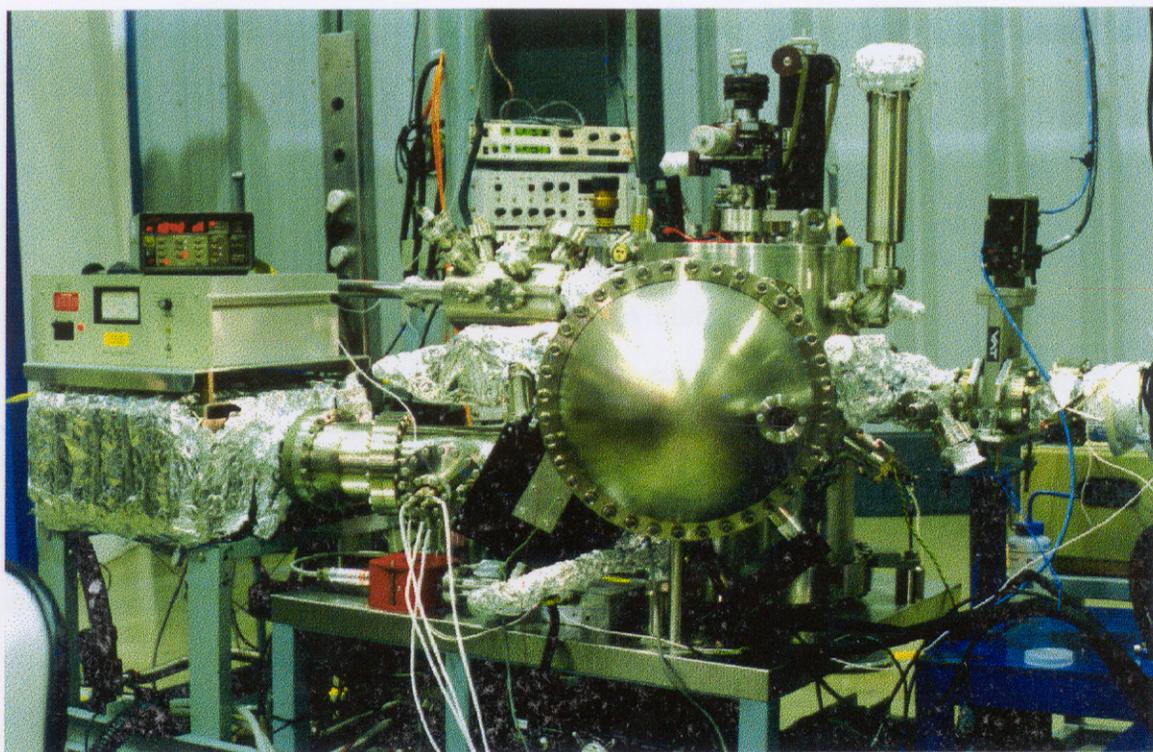
		Página
Capítulo 1	<b>Introdução</b>	1
	Referências	6
Capítulo 2	<b>Revisão da teoria para foto-emissão em XPS e Auger</b>	
	2.1 Introdução: XPS	7
	2.2 Largura de linha em XPS	12
	2.3 Fluorescência de Raio-X	15
	2.4 Transição Auger	16
	2.5 Blindagem	17
	2.6 Transição Auger tipo Coster-Kronig	19
	2.7 Transição Auger quasi-atômica	20
	2.8 Energia Média	22
	2.9 Modelo de Camadas Fechadas	23
	2.10 Acoplamento jj, LS e IC	24
	2.11 Interação Eletrostática para dois buracos	26
	2.12 Interação Spin-Órbita	27
	2.13 Probabilidade de Transição	28
	2.14 Referências	30
Capítulo 3	<b>Metodologia Experimental</b>	
	3.1 Estação Experimental	33
	3.2 Tubo de raios-x	34
	3.3 Confeção do Anodo duplo Ti/Al	35
	3.3.1 Brasagem aço-inox com cobre	36
	3.3.2 Deposição dos Filmes de Ti/Al	38

	3.4	Preparação das amostra: limpeza	41
	3.5	Parâmetros experimentais	41
	3.6	Referências	43
<b>Capítulo 4</b>		<b>Resultados Experimentais para XPS do Nível L da série dos Metais do 5<sup>o</sup> período.</b>	
	4.1	Introdução	44
	4.2	XPS Excitados por Radiação $K\alpha_{1,2}$ do Ti	45
	4.3	Subtração de satélite de raios-x devido à $K\alpha_2$	47
	4.4	Medida da Largura de Linha	53
	4.5	Alargamento Coster-Kronig	58
	4.6	Referências	61
<b>Capítulo 5</b>		<b>Transições Auger das séries LMM e LMN para os Metais de 5<sup>o</sup> período: Resultados Experimentais e Comparação Teórica</b>	
	5.1	Introdução	62
	5.2	Os casos dos $L_{1,2,3}M_{4,5}M_{4,5}$	64
	5.2.1	O $L_1M_{4,5}M_{4,5}$	66
	5.2.2	Cálculo do $L_1M_{4,5}M_{4,5}$ no esquema $jj$ -Intermediate Coupling (IC)	66
	5.2.3	Satélites do $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ via radiação Síncrotron: Caso da Ag	69
	5.3	Os casos dos $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$ e $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$	74
	5.4	Influência do $L_2M_{2,3}M_{4,5}$ no $L_3M_{4,5}M_{4,5}$	82
	5.5	As transições LMN	84
	5.6	Referências	89
<b>Capítulo 6</b>		<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>91</b>

<b>Apêndice A</b>	<b>Subtração de Background: Shirley e Tougaard</b>	<b>94</b>
<b>Apêndice B</b>	<b>Equações para Intensidade de Transição calculado no esquema jj-IC</b>	<b>96</b>
<b>Apêndice C</b>	<b>Parâmetros utilizados nos Hamiltonianos de Perturbação e Autovetores, Autovalores e Intensidades de Transição</b>	<b>103</b>



**Estação de Trabalho do GFS na Unicamp**



**Estação de Trabalho do GFS no Laboratório de Luz  
Síncrotron/LNLS**

# Capítulo 1

## *Introdução*

Em 1887, F. Hertz descobre o *Efeito Fotoelétrico*, alguns anos mais tarde, Albert Einstein, interpreta o *Efeito Fotoelétrico*, mostrando a característica corpuscular da luz. Quase 60 anos mais tarde, Kai Siegbahn e colaboradores aperfeiçoa nos laboratórios da Universidade de Uppsala na Suécia a espectroscopia de elétrons sob a denominação de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)[1] , em uma utilização direta do *Efeito Fotoelétrico*, vindo a ser agraciado em 1981 com o prêmio Nobel de Física pelos seus trabalhos em espectroscopias eletrônicas. Durante as quatro últimas décadas as espectroscopias de elétrons: **XPS** (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e **XAES** (X-Ray Excited Auger Electron Spectroscopy) têm sido algumas das mais eficientes técnicas no estudo de materiais; principalmente no que concerne à caracterização da superfície. Estas são largamente utilizadas para a determinação da composição química, estrutura eletrônica e de bandas, [2] e etc. Com tais técnicas podemos ainda determinar estados químicos através da estrutura eletrônica; que pode variar dependendo da composição química ou da presença de um particular átomo ou molécula adsorvido na superfície ou inserido na matriz sólida. Atualmente as técnicas de espectroscopia de elétron são utilizadas pelos mais diversos setores como: metalurgia, micro-eletrônica, indústrias químicas, tecnologia de filmes finos e ultra-finos, entre outras [2]. Por outro lado, as espectroscopias de elétrons, também são valiosas ferramentas para a compreensão dos processos físicos envolvidos em sistemas de muitos corpos, interação da luz com a matéria, física atômica, efeitos de estado sólido, etc.[3]

## Introdução

A aplicabilidade das técnicas de espectroscopia de elétrons na análise de materiais e mais particularmente no que concerne à superfície, deriva da possibilidade de se poder escolher a região amostrada do material (superfície ou volume ) através da energia dos elétrons; algo que seria muito difícil para técnicas que medem fótons por exemplo. No caso dos fótons, a seção de choque no material é muito pequena, proporcionando um livre caminho médio grande destas partículas, impossibilitando obter informações apenas da superfície. Já no caso de elétrons, a seção de choque é muito maior, de forma que o livre caminho médio é agora muito pequeno e com uma forte dependência em relação à energia cinética dos mesmos; como podemos observar pela figura 1.1. Para elétrons com energia cinética entre 40 e 1000 eV estaremos medindo elétrons portadores de informação de uma região de apenas algumas monocamadas, possibilitando o estudo da superfície sem a influência do volume.

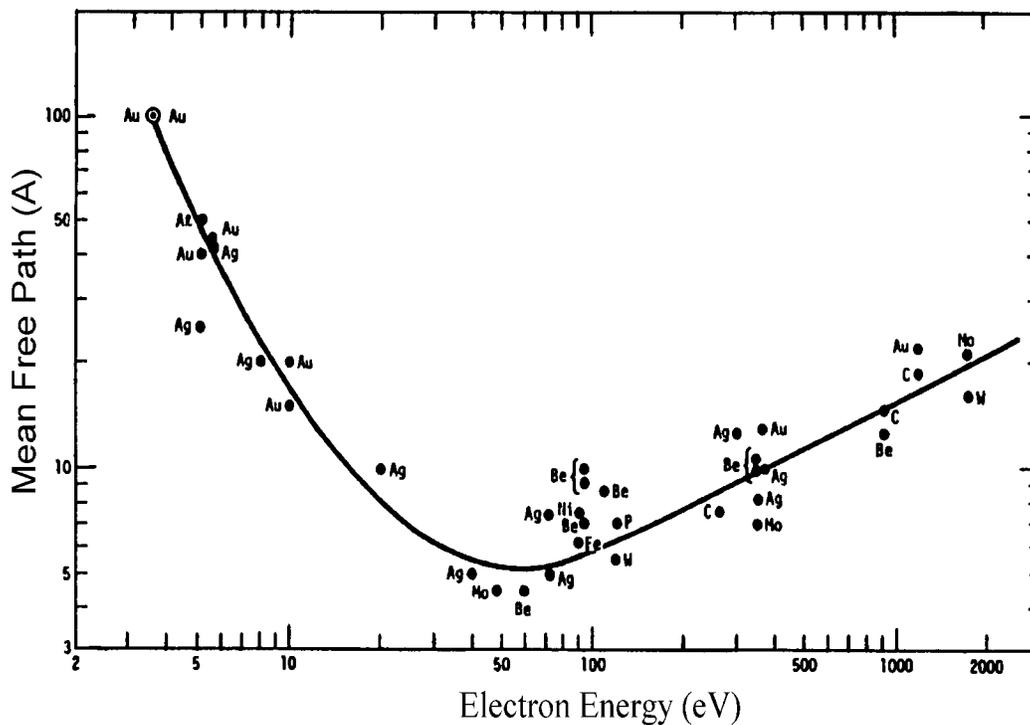


Fig 1.1 - Livre caminho médio  $\lambda$  em função da energia cinética dos elétrons [4]

Como vimos existe uma série de vantagens na utilização das espectroscopias de elétrons para análise de superfícies em relação às técnicas que utilizam fótons, íons ou átomos como sonda portadora de informação. Podemos listar tais vantagens [ 3,4] em:

1 - O livre caminho médio dos elétrons é pequeno de forma que podemos obter informações sobre estados eletrônicos de superfície.

2 - Elétrons são facilmente focados e sua energia pode ser variada através de campos elétricos.

3 - Elétrons podem ser facilmente detectados e contados.

4 - Os elétrons são anulados após a sua detecção.

5 - A medida experimental normalmente não altera as propriedades da amostra (desde que esta seja compatível com o ambiente de UHV).

Obviamente, pelo fato dos elétrons interagirem fortemente com o sólido, estes resultam em algumas dificuldades experimentais e de tratamento de dados.

Na situação onde existe um particular interesse em caracterizar a superfície, um dos primeiros problemas experimentais nas técnicas de emissão de elétrons está na necessidade de se trabalhar com níveis muito baixos de pressão, normalmente, na faixa do Ultra-Alto-Vácuo (UHV), ou seja, pressão menor que  $5 \times 10^{-10}$  Torr, para se garantir que a superfície analisada esteja livre de contaminantes. Usando a teoria cinética dos gases, podemos facilmente verificar a taxa de contaminação de uma superfície em função do tempo e da pressão, através da equação:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t \Delta A} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (1.1)$$

onde  $\Delta N$  é o número de partículas que colide com uma superfície  $\Delta A$  no intervalo de tempo  $\Delta t$ ;  $n$  é a densidade das partículas e  $\bar{v}$  é a velocidade média das moléculas que podemos escrever como:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.2)$$

Substituindo (1.2) em (1.1) e considerando R como a constante dos gases ideais, T a temperatura em Kelvin e M o peso molecular do gás; temos:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t \Delta A} = n \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \approx \frac{P}{\sqrt{MT}} 3 \times 10^{22} \left[ \frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (1.3)$$

## Introdução

---

Normalmente trabalha-se com temperaturas controladas em 300 K e os contaminantes em sua maioria são CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C e H. Para o N<sub>2</sub> (M=28) obtemos:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t \Delta A} \approx p \times 0.6 \times 10^6 [\text{monocamadas} / \text{s}] \quad (1.4)$$

Portanto, considerando que cada partícula ao colidir com uma superfície é adsorvida (coeficiente de adesão S=1), então, para uma pressão da ordem de 10<sup>-6</sup> Torr (Alto-Vácuo) o tempo necessário para se ter uma monocamada adsorvida à superfície será de aproximadamente 1 segundo. Devido ao longo tempo de aquisição de dados neste tipo de experiências, é preciso garantir que a superfície ainda esteja limpa após algumas horas de análise. Com isso para pressões da ordem de 10<sup>-10</sup> Torr, aumenta-se o tempo de superfície limpa para aproximadamente 10000 segundos ou mais, já que felizmente o coeficiente de adesão das moléculas à superfície na temperatura ambiente é sempre menor que 1.

Em um segundo estágio da utilização das espectroscopias de emissão de elétrons, temos uma dificuldade no próprio tratamento dos dados; sejam eles provenientes da superfície ou volume. A emissão de elétrons de um sólido envolve muitos processos físicos diferentes e na maioria das vezes, difíceis de se modelar e separar a contribuição de cada efeito. Desta forma, a obtenção de informações qualitativas e principalmente quantitativas de resultados experimentais na espectroscopia de elétrons está intimamente ligada à compreensão dos diferentes fenômenos físicos envolvidos. Neste trabalho, nos concentramos em estudar os diferentes processos envolvidos na emissão de elétrons; associados à excitação de níveis de caroço profundos (basicamente os níveis da camada L) em metais do quinto período; utilizando as técnicas de XPS e XAES.

No caso da série dos metais 3d [5], existe na literatura um extenso estudo da emissão de elétrons de um sólido devido a foto-ionização de um nível de caroço; onde podemos dizer que existe um certo grau de entendimento dos diferentes mecanismos envolvidos, tanto na foto-emissão; quanto no processo de relaxação do átomo foto-ionizado via transições Auger, fluorescência, ou ainda transições Coster-Kronig [6]. Por outro lado, os níveis L da série dos metais de quinto período (metais 4d), têm sido muito pouco estudados na literatura (basicamente devido às dificuldades experimentais que abordaremos nos próximos capítulos); no entanto muitos dos fenômenos envolvidos na emissão de elétrons nestes metais ainda não estão bem compreendidos, e merecem um estudo mais

detalhado. Como mostraremos no decorrer deste trabalho, alguns dos processos existentes na série dos metais 3d, já não são mais válidos no caso dos metais 4d. Por exemplo, no caso de XPS, estudamos o tempo de vida de uma vacância criada em níveis de caroço profundos 2s e 2p; através da medida experimental da largura de linha, procuramos separar os diferentes canais de relaxação atômica. Um dos canais de relaxação que foi intensamente estudado é naturalmente o processo Auger, através de XAES. Neste caso, fazemos um estudo detalhado da formação de satélites de estado final, identificando a origem dos mesmos e fazendo um paralelo com os resultados obtidos para a série dos metais 3d. No caso das transições Auger de caroço aqui estudadas, estas podem ser consideradas de origem atômica ou quase atômica, com muito pouca influência da matriz sólida na qual está inserido o átomo envolvido no processo de foto-ionização e consecutivo decaimento Auger; tendo isto em mente, fazemos um teste da aplicabilidade das teorias atômicas no modelamento destas transições usando diferentes esquemas de acoplamento para o estado inicial e final da transição; novamente mostramos que no caso destes metais o limite de acoplamento utilizado para tratar as mesmas transições na série anterior de metais (3d) não é mais aplicável, devendo se levar em conta um novo modelo de interação eletrônica para o estado inicial e final.

Neste trabalho, apresentaremos no capítulo 2, uma breve revisão da teoria para foto-emissão e recombinação Auger; introduzindo todos os processos de relaxação que irão ser analisados nos capítulos subsequentes. No capítulo 3 apresentamos a metodologia experimental utilizada para obtenção dos dados experimentais. Estes são analisados com maior profundidade nos capítulos 4 e 5; onde dedicamos o capítulo 4 basicamente à análise dos dados de XPS e o capítulo 5 aos dados das séries de transições Auger LMM e LMN.

## Referências

- [1] K. Siegbahn, C. N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S. E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almqvist and Wiksells, Uppsala (1967);
- [2] D. Briggs, and M.P. Seah; in “Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy” (John Wiley and Sons, 1983, New York);
- [3] Stefan Hüfner, “Photoelectron Spectroscopy-Principles and Applications” 2th edition - Springer Series in Solid-State Sciences:82- Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996);
- [4] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science (Cambridge University Press, New York 1986);
- [5] P. Weightman, Rep. Prog. Phys. **45** (1982) p. 753;
- [6] Fuggle and S. F. Alvarado, Phy. Rev. A, **22** (1980) p.1615;

## Capítulo 2

# Revisão da Teoria para foto-emissão em XPS e Auger

### 2.1 Introdução: XPS

A espectroscopia de elétrons excitados por raios-x (XPS) [1] constitui uma importante técnica no estudo da estrutura eletrônica de materiais; sendo que, uma grande quantidade de informações podem ser obtidas através do estudo da forma de linha do espectro de foto-emissão. Por exemplo, um estudo mais detalhado da largura de linha pode fornecer informações relativas ao tempo de vida do foto-buraco; que está ligado aos diferentes canais de relaxação do átomo [2,3].

Em uma experiência de foto-emissão, podemos excitar níveis eletrônicos utilizando uma fonte de raios-x com energia de fóton conhecida e medir a energia cinética dos foto-elétrons ejetados do material. A energia de ligação destes elétrons pode ser obtida através da equação do efeito fotoelétrico onde,

$$E_K^V(nlj) = \hbar\omega - B^V(nlj) \quad (2.1)$$

onde  $E_K^V(nlj)$  corresponde à energia cinética medida em relação ao nível de vácuo de um elétron que ocupava um estado com número quântico principal  $n$ , momento angular orbital  $l$ , e momento angular total  $j$ ;  $B^V(nlj)$  representa a energia de ligação do elétron

em relação ao nível de vácuo. Devido a impossibilidade experimental de se medir diretamente a energia cinética do foto-elétron em relação ao nível de vácuo, normalmente medimos a energia cinética em relação ao nível de Fermi (vide figura 2.1), corrigindo a equação 2.1 pela função trabalho do material + analisador. Desta forma a equação agora pode ser rescrita como:

$$E_k^V(nlj) = \hbar\omega - B^F(nlj) - \Phi \quad (2.2)$$

Podemos interpretar uma experiência de foto-emissão utilizando um modelo de três passos [3,4]. No primeiro passo, temos a foto-ionização do átomo, onde um fóton é totalmente absorvido, e um elétron é excitado; o segundo passo, corresponde ao transporte deste elétron à superfície do material; e finalmente, no terceiro passo, temos o escape do elétron da superfície para o vácuo onde poderá ser detectado. É importante lembrar que esta divisão é artificial; em princípio, a foto-emissão deve ser considerada como um problema quântico de apenas um passo, envolvendo um estado inicial e um estado final do sistema como um todo. Contudo, para níveis eletrônicos de caroço, pode-se verificar uma excelente concordância entre a aproximação de 3 passos e de um passo. Veremos adiante que em muitas situações a aproximação de 3 passos permitirá algumas simplificações na análise de dados.

Segundo o modelo de um passo em foto-emissão, o experimento de XPS poderá ser considerado como vimos, o resultado da excitação de um elétron no estado inicial do sistema (descrito pela função de onda  $\Psi_i(x,t)$ ), para um estado final (descrito pela função de onda  $\Psi_f(x,t)$ ) devido sua interação com um fóton [6]. A probabilidade deste processo acontecer (probabilidade de transição) pode ser calculada considerando a teoria de espalhamento na aproximação de Born ou aproximação de dipolo<sup>1</sup>. Esta aproximação é conhecida normalmente como Regra de Ouro de Fermi:

$$W_{if} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega + E_K) \quad (2.3)$$

---

<sup>1</sup> Nesta aproximação consideramos que o comprimento de onda da radiação é muito grande quando comparado às dimensões do volume de excitação.

A solução geral para a equação 2.3 , está longe do trivial , envolvendo a interação de muitos elétrons, entre si e com o núcleo. Neste caso, uma possível solução, envolve algumas suposições e simplificações. Primeiramente consideremos que as funções de onda para as N partículas possam ser representadas por determinantes de Slater [7] de tal forma que possamos tratar o problema de N elétrons usando a representação para o problema de apenas 1 elétron. Desta forma representaremos o estado inicial como o produto da função de onda orbital  $\Phi_{i,k}$  do elétron que é excitado, pela função de onda dos N-1 elétrons remanescentes  $\Psi_{i,R}^k(N-1)$ ; onde N é o número de elétrons no sistema considerado,  $k$  indica o elétron que foi ejetado do estado inicial  $i$  , e R refere-se aos N-1 elétrons remanescentes;

$$\Psi_i(N) = C\Phi_{i,k}\Psi_{i,R}^k(N-1) \quad (2.4)$$

onde C é o operador de anti-simetrização da função de onda. De maneira semelhante, escrevemos o estado final como o produto da função de onda do foto-elétron  $\Phi_{f,E_{kin}}$  pela função de onda dos N-1 elétrons remanescentes no estado final  $f$  ;  $\Psi_{f,R}^k(N-1)$

$$\Psi_f(N) = C\Phi_{f,E_{kin}}\Psi_{f,R}^k(N-1) \quad (2.5)$$

Portanto teremos que:

$$\langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_{f,E_{kin}} | r | \Phi_{i,k} \rangle \langle \Psi_{f,R}^k(N-1) | \Psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \quad (2.6)$$

Neste caso, o elemento de matriz na probabilidade de transição será o produto entre o elemento de matriz para um elétron e a integral de superposição dos N-1 elétrons remanescentes.

Em uma segunda aproximação, assumimos que o potencial (normalmente localizado) de perturbação devido a criação de uma vacância é independente do tempo.

Um dos casos mais simples será a situação em que na presença do potencial perturbador, os orbitais dos N-1 elétrons não são alterados (*frozen-orbital approximation*), de tal forma que  $\Psi_{f,R}^k(N-1) \cong \Psi_{i,R}^k(N-1)$ . Com isso, a integral de superposição na equação 2.6 será igual a 1, e o elemento de matriz de transição igual ao de um elétron. Neste caso, o pico de intensidade estará medindo a energia negativa do orbital k de uma representação do tipo Hartree-Fock, ou seja

$$B(k = nlj) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) \approx -\varepsilon_k \quad (2.7)$$

onde  $\varepsilon_k$  é a chamada energia de ligação de Koopman [8]. Este seria o caso de um sistema não interagente. Obviamente esta não é uma boa aproximação visto que num sistema real, após a ejeção de um elétron do orbital  $k$ , os outros elétrons sentiram a presença do potencial de caroço e tenderam a reajustar-se através da relaxação dos orbitais atômicos [9]. Nesta nova situação, temos que o estado final dos N-1 elétrons tem agora  $s$  auto-estados excitados com auto-energias  $E_s(N-1)$ , logo a equação 2.6 altera-se para:

$$\langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle = \langle \Phi_{f,E_{Kin}} | r | \Phi_{i,k} \rangle c_s \quad (2.8)$$

$$c_s = \langle \Psi_{f,s}^k(N-1) | \Psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \quad (2.9)$$

Nesta situação  $c_s$  é a probabilidade que ao se remover um elétron do orbital  $k$ , os outros N-1 elétrons estejam agora em um estado excitado  $s$ ; este é o chamado limite da *Aproximação Abrupta*. Para sistemas com forte correlação eletrônica, poderemos ter vários estados excitados  $c_s$  diferentes de zero. Em termos dos foto-picos,  $s = k$  compete à linha principal e os outros valores de  $c_s \neq 0$  correspondem às linhas satélites. Em alguns materiais da série que estudamos, como o Pd, os foto-picos apresentam satélites de estado final, neste caso, a origem destes satélites está ligada à relaxação de elétrons de valência e são conhecidos como *satélites de shake-up* que serão discutidos com mais detalhes.

Como a corrente de foto-elétrons em um experimento deste tipo está ligada diretamente com a probabilidade de transição, temos que:

$$I \propto \sum_{i,f,k} \left| \langle \Phi_{f,E_{kin}} | r | \Phi_{i,k} \rangle \right|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_{E_{kin}} + E_s(N-1) - E_i(N) - \hbar\omega) \quad (2.10)$$

Toda esta discussão é correta para o caso de átomos e moléculas, contudo, no caso de sólidos a equação 2.10 deve ser rescrita como:

$$I \propto \sum_{i,f,k} \left| \langle \Phi_{f,E_{kin}} | r | \Phi_{i,k} \rangle \right|^2 A(k, E) \quad (2.11)$$

onde  $A(k, E)$  é conhecida como a função espectral[10]. No limite de sistema não interagente, teremos que:

$$A(k, E) = \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_0(k, E)\} \quad \text{onde } G_0(k, E) = \frac{1}{E - E_k^0 - i\varepsilon} \quad (2.12)$$

com  $\varepsilon \ll 1$

e a função espectral assume a forma de uma função Delta de Dirac. Já em sistemas interagentes, como os sólidos, devemos levar em conta a renormalização em energia e os efeitos de interação entre muitos corpos. L. Hedin e S. Ludquist [10] demonstraram que a função espectral para sólidos pode ser agora representada em uma primeira aproximação por um alargamento Lorentziano. Desta forma a função espectral carrega informações a respeito da largura de linha ou o tempo de vida associado à criação ou destruição de uma vacância. Uma boa aproximação para a forma de linha do espectro de foto-emissão será:

$$I(E) = \sum_{i,f,k} \left| \langle \Phi_{f,E_{kin}} | r | \Phi_{i,k} \rangle \right|^2 \sum_s |c_s|^2 * F_s(E, E_s, \Gamma) \quad (2.13)$$

onde \* representa um produto de convolução com as funções Lorentzianas apropriadas correspondentes ao pico principal e aos satélites; onde escrevemos como:

$$F_s(E, E_s, \Gamma_s) = \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma_s}{4(E - E_s)^2 + \Gamma_s^2} \quad (2.14)$$

sendo  $\Gamma_s$  a largura total à meia altura (FWHM).

## 2.2 Largura de linha em XPS

A relação entre a largura de linha e o tempo de vida de um foto-buraco nos experimentos de XPS depende basicamente dos canais de relaxação existentes e está dado simplesmente pelo princípio de incerteza de Heisenberg [11,12], como  $\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau}$ . A determinação experimental da largura natural de linha ou tempo de vida é razoavelmente complicado devido a vários fatores, dos quais podemos citar 4 principais:

1) Todo espectro de foto-emissão é alargado por uma componente Gaussiana devido a uma função instrumental que normalmente depende do analisador; e por uma função Lorentziana, dependente da fonte da radiação excitadora<sup>2</sup>. Portanto, o espectro experimental medido contém o produto de convolução entre três funções; sendo uma parte Lorentziana proveniente da linha de raios-x:  $L(E, E_s, \Gamma_L)$ , uma componente Gaussiana,  $G(E, E_s, \Gamma_G)$  devido ao analisador; e por último a função espectral ( que normalmente estará sendo aproximada por uma Lorentziana da equação 2.14 .

$$I(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(x; E_s, \Gamma_G) L(x - y; E_s, \Gamma_L) F_s(y - E, E_s, \Gamma_s) dx dy \quad (2.15)$$

Para se determinar o tempo de vida é necessário deconvoluir o espectro experimental. Esta é, em muitas das vezes, uma tarefa quase que impossível visto que pequenos erros na determinação da função máquina<sup>3</sup> (largura e centroide) propagará um

<sup>2</sup> Especialmente nas situações em que a radiação passa por um monocromador, como a radiação síncrotron, podemos dizer que em boa aproximação, existe somente contribuições do tipo Gaussiana devido ao aparato experimntal.

<sup>3</sup> Aceita-se que a função máquina tenha uma forma Gaussiana devido à distribuição estatística no momento da medida.

erro muito maior no espectro deconvolvido. A maior parte dos métodos matemáticos para evoluir uma deconvolução têm sérias limitações em foto-emissão [13]. No caso de usarmos a transformada de Fourier na deconvolução (FFT-Fast Fourier Transform)[14], um dos maiores problemas é conhecido como pontos “alasing”; isto quer dizer que comulmente temos apenas uma janela do espectro medida; contudo, cada ponto do espectro é formado a partir da integração sobre todas as frequências, de forma que perdemos informação sobre frequência quando medimos apenas uma pequena janela. Alguns métodos recursivos como o desenvolvido por Burger e Van Cittert [15] e aplicado por H. H. Madden e J. E. Houston [16] apresentam melhores resultados, contudo, novamente existem limitações deste método na situação de linhas espectrais largas.<sup>4</sup>

2) Outra complicação se deve à função de background que acompanha todas as transições eletrônicas em foto-emissão. Esta é devida basicamente aos elétrons espalhados inelasticamente a partir do foto-pico[17]. A determinação correta da função de background tem sido, ao longo dos anos, um dos maiores problemas no tratamento de dados, sendo esta uma das maiores fontes de erros. Existem alguns modelos mais gerais que procuram determinar a função de background, que estão rapidamente discutidos no apêndice A.

3) No caso de metais, existe uma forte correlação entre buracos positivos criados no processo de emissão, com os elétrons de valência. G. D. Mahan [18,19] formulou pela primeira vez este fenômeno como sendo o espalhamento de elétrons “móveis” da banda de valência-condução devido a uma singularidade de potencial localizado. Nozieres e de Dominicis [20] resolveram integralmente este problema teórico, dando a interpretação em foto-emissão como sendo um reajuste do mar de elétrons de Fermi, devido ao acoplamento deste com o potencial de caroço. Este efeito provoca uma assimetria no lado de baixa energia cinética (à esquerda) do pico de XPS, a extensão desta assimetria em energia está ligada à faixa de energia em que os elétrons são acoplados ao potencial de caroço, que corresponde a grosso modo à largura de banda. Doniach e Sunjic[21] usam o modelo de Mahan-Noziere-Denominicis, para calcular a forma de linha de um espectro

---

<sup>4</sup> O método recursivo apresentado por Madden é bastante eficiente para as situações em que  $\Gamma_L / \Gamma_G < 1$ , contudo para os casos dos níveis que pretendemos estudar (2s, 2p dos metais do 5º período da tabela periódica), esta razão é sempre maior que 1.

XPS. Sendo a função distribuição dos elétrons próximo à energia de Fermi dada por  $1/E^{1-\alpha}$  onde  $\alpha = 2 \sum_l (2l+1)(\delta_l/\pi)^2$ , com E sendo a energia em relação ao nível de Fermi,  $l$  o momento angular dos elétrons e  $\delta_l$  um deslocamento de fase. Doniach e Sunjic incluem o alargamento Lorentziano devido ao tempo de vida; dando-nos uma forma de linha do tipo [22, 23, 24]:

$$I(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \text{Cos} \left[ \frac{1}{2} \pi \alpha + \Theta(E) \right] \quad (2.16)$$

$$\Theta(E) = (1-\alpha) \text{ArcTan} \left[ \frac{E}{\gamma} \right]$$

neste caso  $\Gamma$  é a função gama,  $\gamma$  é o alargamento Lorentziano, e o parâmetro  $\alpha$  refere-se à assimetria. No caso dos materiais com muitos elétrons na banda de valência-condução,  $\alpha$  é o parâmetro que traduz uma maior assimetria nos picos.

4) Como último fator que dificulta a determinação da largura de linha em XPS, temos os picos de perdas como satélites de diferente natureza (shake-up: múltiplos estados finais, e transição Auger tipo Coster-Kronig); e plasmons de volume e superfície, resultado da excitação coletiva de elétrons quase livres na banda de valência-condução (particularmente intensos nos metais com hibridização:  $sp^n$ ).

Apesar das dificuldades em isolar a largura de linha correlacionada ao tempo de vida, o seu estudo para níveis de caroço através dos picos XPS, propicia-nos a obtenção de uma vasta quantidade de informações, principalmente a nível de física fundamental, da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos; algo que, outras técnicas não permitem, ou trazem fatores mais complicantes. Este é o caso por exemplo das espectroscopias de absorção de raios-x e de elétrons Auger. Enquanto, em XPS a largura de linha depende do tempo de vida de uma vacância, na espectroscopia de absorção a largura de linha envolve dois níveis eletrônicos; de forma semelhante, no caso da espectroscopia de elétrons Auger, onde além do fato de que na maioria das vezes temos muitos multipletos compondo uma transição, a largura associada a cada multipletos desta transição dependerá de 3 níveis eletrônicos. A partir deste ponto de vista é fácil concluir

que para a análise do tempo de vida de foto-buracos, o espectro de XPS é o mais apropriado.

Não obstante, o tempo de vida de uma vacância em XPS, depende dos diferentes canais de aniquilação deste estado de foto-buraco (vamos nos reter à situação de apenas uma vacância criada a cada vez e por átomo)<sup>5</sup>. Neste caso, podemos escrever a largura natural de linha como sendo uma composição dada por [3]:

$$\Gamma_{XPS} = \Gamma_F + \Gamma_A + \Gamma_{CK} \quad (2.17)$$

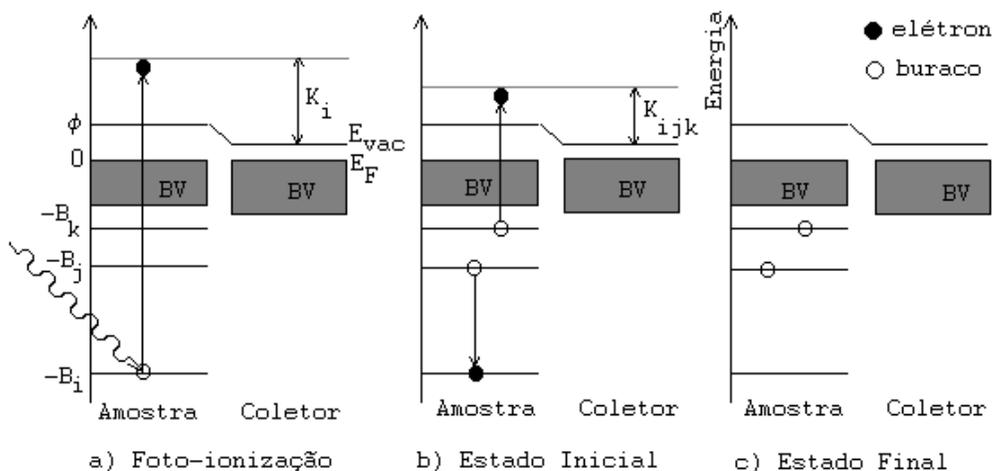
onde  $\Gamma_F$  está ligado à relaxação via fluorescência de raios-x (apenas para níveis de caroço profundos),  $\Gamma_A$  está ligado a uma transição Auger e  $\Gamma_{CK}$  a uma transição Auger tipo Coster-Kronig.

A esta altura é interessante se fazer algumas considerações sobre estes 3 processos de relaxação, que irão ser pertinentes na análise dos dados experimentais.

### **2.3 - Fluorescência de Raios-X**

A fluorescência de raios-x [25] nada mais é que a emissão de fótons com comprimento de onda da ordem dos raios-x. Esta acontece devido a transição eletrônica entre dois estados eletrônicos do átomo Primeiramente, temos o estado inicial de um átomo não ionizado; posteriormente temos a ionização deste através da fotoemissão e por último uma transição eletrônica com emissão de um fóton. A probabilidade de termos fluorescência depende muito da energia de ligação do estado inicial. A probabilidade de termos aniquilação do foto-buraco via fluorescência de raios-x começa a ser efetivamente maior que o processo Auger para diferenças de energia em torno de 2000 eV. No caso dos materiais aqui analisados esta condição já é satisfeita, contudo não medimos a componente de fluorescência.

## 2.4- Transição Auger



Esquema em 3 passos para o Processo Auger: Foto-ionização, Estado Inicial e Estado Final.

Esta é a outra forma importante de aniquilação do foto-buraco. A transição Auger [26, 27] recebe este nome em homenagem ao físico **Pierre Auger**. Podemos entender melhor a transição Auger através da esquematização da figura 2.1.

Na figura 2.1.a, temos o primeiro estágio com a interação de um fóton com um elétron do nível  $i$ , ocorrendo a foto-ionização do átomo; se recordarmos, este constitui o estado final do XPS. Na figura 2.1.b, temos uma transição eletrônica, do elétron no nível  $j$  para a vacância  $i$  devido a ação do potencial perturbador criado em (a). Decorrente disto, uma quantidade de energia  $\Delta E \equiv |B_i| - |B_j|$  (onde  $B$  é a energia de ligação em relação ao nível de Fermi) é transferida para um elétron  $k$  via interação de Coulomb. No caso da quantidade de energia  $\Delta E$  ser maior que a energia de ligação do elétron  $k$ , teremos que este será ejetado do átomo com uma energia conhecida. Por último, na figura 2.1.c, temos o estado final do processo Auger com duas vacâncias que se correlacionam via interação de Coulomb e de spin-órbita. Se desprezarmos os efeitos de correlação, notamos que por conservação de energia, a energia cinética do elétron Auger será dada por:

$$K_{ijk} + \phi_C = B_i - B_j - B_k \quad (2.18)$$

<sup>5</sup> Para sólidos, a probabilidade de dupla-ionização em um átomo é muito pequena devido à blindagem. Já para o caso de moléculas ou átomos, este argumento não é válido, pois processos do tipo shake-off podem ser consideráveis.

onde  $\phi_C \equiv E_{Vac} - E_F$  é a função trabalho do coletor, e  $E_{Vac}$  é a energia de vácuo próximo ao coletor. Ao contrário do XPS, verifica-se que a energia cinética do elétron Auger não depende da energia dos raios-x de excitação, fazendo da transição Auger uma importante identidade química dos estados eletrônicos do material. Contudo para prevermos corretamente a energia de um elétron Auger devemos levar em conta os diferentes efeitos de relaxação e correlação.

O primeiro termo de correção da energia corresponde exatamente ao fato que a energia de ligação dos orbitais  $j$  e  $k$  não serão iguais aquelas dadas pela experiência de XPS, visto que nesta situação tais orbitais sentem a presença de uma vacância; com isto dizemos que os orbitais  $j$  e  $k$  estão relaxados e com energia de ligação mudada. Esta é a conhecida energia de relaxação intra-atômica [28], que recebe este nome, visto que o processo tem origem devido a presença de um potencial interno ao átomo. Um segundo fator de correção depende da correlação entre as vacâncias no estado final via interação de Coulomb e de spin-órbita [29]. Por último, temos o fator de relaxação extra-atômico [29], que é importante no caso de sólidos ou moléculas, pois leva em conta a interação entre os primeiros vizinhos. Assim nesta nova aproximação, a equação 2.18, fica reescrita como:

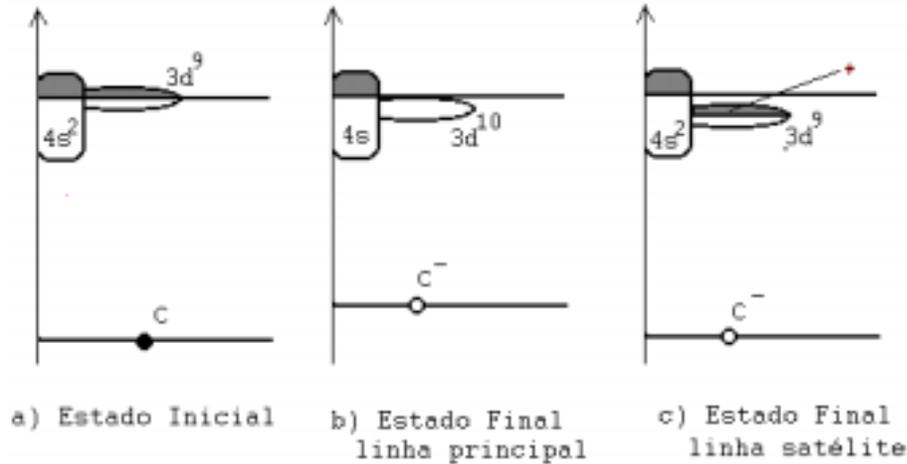
$$K_{ijk} + \phi_{AC} = B_i - B_j - B_k - \mathfrak{S}(jk, X) + R^{in}(X) + R^{ex}(X) \quad (2.19)$$

onde  $\mathfrak{S}(jk, X)$  é a interação entre as vacâncias  $j$  e  $k$  de um particular multiplete  $X$ ; e  $R^{in}(X)$  e  $R^{ex}(X)$  são os termos de relaxação intra e extra-atômicos, respectivamente.

## **2.5 - Blindagem**

Na foto-ionização do átomo, além da relaxação dos orbitais eletrônicos, existe em alguns casos o efeito de blindagem do buraco de caroço por elétrons móveis da densidade de estados local da banda de valência (local VBDOS). Do ponto de vista dos

elétrons de valência o átomo foto-ionizado pode ser descrito como um átomo de impureza com um próton a mais (*Aproximação Z+1*) inserido na matriz sólida.



**Fig. 2.2-** Processo de blindagem do foto-buraco pelos elétrons de valência: Estado final com blindagem do tipo “d” ou “sp”

A figura 2.2 mostra uma visão esquemática da blindagem no caso especial de metais como Ni [30]. Em 2.2.a temos o estado fundamental com uma configuração do tipo  $c3d^94s$  onde os níveis eletrônicos do orbital d na banda de valência-condução não estão completamente preenchidos. Após a ionização de um nível de caroço, os elétrons da banda de valência percebem agora o núcleo como sendo de uma impureza com número atômico  $Z+1$ ; ou seja, Cu. Este aumento no potencial faz com que estes elétrons sejam puxados para baixo, aumentando sua energia de ligação. No caso do Ni (e metais com banda de valência parecida) podemos ter a blindagem de duas formas. Uma delas é a situação em que elétrons mais localizados do tipo d fazem a blindagem; neste caso, a banda 3d é puxada imediatamente abaixo do nível de Fermi, onde um elétron 4s assume características de d, de tal forma que temos agora um estado final do tipo  $c^{-1}3d^{10}4s$  (figura 2.2.b). Uma segunda situação será aquela em que elétrons mais delocalizados do tipo sp (neste caso 4s) fazem a blindagem. Neste caso a banda d está puxada abaixo do nível de Fermi, mas com a mesma configuração do estado inicial,  $3d^9$  (veja figura 2.2.c). Esta configuração de dois buracos abaixo do nível de Fermi (um criado inicialmente na foto-emissão e o outro no orbital 3d), constitui portanto em um estado excitado satélite, cuja

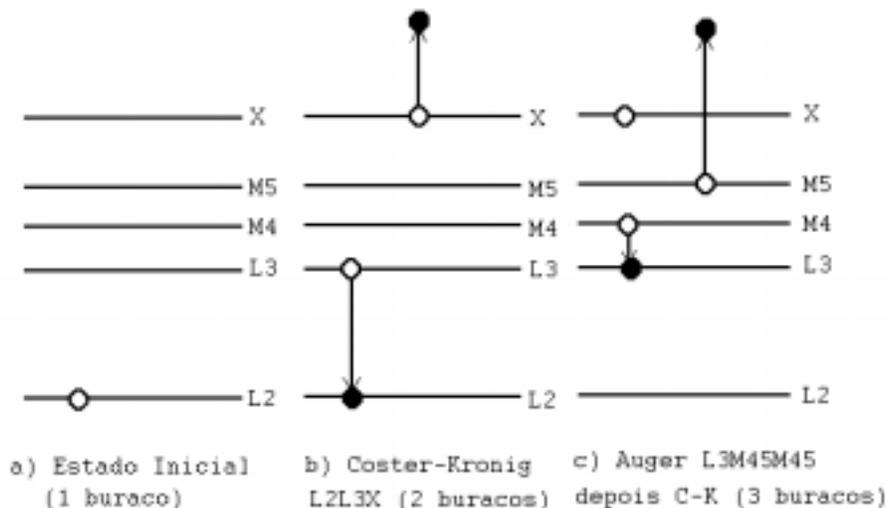
energia é de 6 eV para o caso do Ni. Se lembrarmos bem, isto corresponde à situação de vários  $c_s \neq 0$  na equação 2.10 do XPS. Portanto este modelo [31] pode ser usado para explicar os satélites de shake-up, que recebem este nome exatamente pelo efeito provocado nos elétrons de valência. Este tipo de satélite aparece tanto em XPS quanto em XAES, e pode ser tratado como efeito de deslocamento químico provocado por uma impureza do tipo Z+1; sendo este, uma imagem do pico principal.

A ocorrência deste tipo de satélite dependerá não só da natureza da banda de valência, mas também do regime de tempo envolvido na transição. Se recordarmos da teoria de foto-emissão, a formação de satélites, depende do tempo de vida do buraco inicial. No caso em que  $\hbar/\Gamma$  ( $\Gamma$  é a largura de linha) for muito curto, não haverá tempo para o átomo relaxar completamente antes de por exemplo o elétron Auger escapar. Neste caso a forma de linha da transição Auger pode ser afetada com a formação de satélites; este é o limite da *Aproximação Abrupta*. Já no caso de  $\hbar/\Gamma$  ser longo, então temos tempo para que o sistema relaxe completamente para o estado inicial antes da emissão do elétron Auger. Nesta situação estamos próximo à *Aproximação Adiabática* não teremos a formação de satélites. Estas situações também podem ser obtidas variando a energia do fóton excitador, de tal forma que o foto-elétron tenha energias cinéticas muito próximas a zero (limite adiabático) e/ou energias cinéticas muito grandes (limite abrupto) mostraremos um exemplo disto para o caso da Ag no capítulo 5.

## **2.6 - Transição Auger tipo Coster-Kroning**

Na figura 2.3.(a e b) apresentamos o caso de uma transição Auger onde o buraco inicial  $i$  e o buraco  $j$  criado pelo decaimento de um elétron pertencem à mesma sub-camada. Este tipo de transição Auger é conhecida como transição Coster-Kroning[32]; e tem a particularidade de ser muito rápida, pois envolve os estados de buraco em  $i$  e  $j$  que pertencem a mesma sub-camada (exemplo: L); de tal forma que a maior parte do alargamento de linha em alguns picos XPS é devido a este tipo de transição, ou seja, a relaxação do estado inicial devido à uma transição Coster-Kronig. Outra particularidade desta transição é a possibilidade da criação de satélites devido a múltiplos estados finais.

Em muitos casos este tipo de satélite é confundido com o satélite de shake-up [33,34], contudo é muito importante distingui-los, visto que a natureza<sup>6</sup> do satélite é a mesma nos dois casos, mas a origem é diferente: no caso de shake-up, o satélite pode ser atribuído a um efeito de blindagem; já no caso de Coster-Kronig, o satélite é devido à um efeito de transição Auger precedida por um Coster-Kronig.



**Fig. 2.3-** Transição Auger precedida por Coster-Kronig. Estado final com 2 buracos de caroço (do Auger) mais um terceiro no nível X, devido ao C-K

Este efeito de transição Auger em cascata pode ser melhor explorado, olhando a figura 2.3 . Supomos que inicialmente (fig. 2.3.a) temos o átomo foto-ionizado em um nível de caroço L<sub>2</sub>, como exemplo. Poderemos ter então uma transição Coster-Kronig (fig.2.3.b) muito rápida do tipo L<sub>2</sub>L<sub>3</sub>X (onde X para o caso da série dos metais 3d é o M<sub>45</sub> e para a série dos metais 4d, tratados neste trabalho, será o N<sub>45</sub>). Logo o estado final desta transição com um buraco em L<sub>3</sub> e outro em X será o estado inicial, por exemplo, para uma transição Auger L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>. Agora o estado final (fig.2.3.c) desta transição Auger terá, como em uma transição Auger normal, dois buracos do tipo M<sub>45</sub> e mais um buraco em X devido à transição Coster-Kronig que a precedeu. Desta forma, podemos dizer que o satélite na transição Auger L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>, poderá corresponder a uma transição Auger deste tipo proveniente de um átomo com dois buracos (L<sub>3</sub> e X) no estado inicial.

<sup>6</sup> Múltiplos estados finais devido à criação de 2 ou mais buracos abaixo do nível de Fermi.

## 2.7 - Transições Auger quasi-atômicas

Para um estudo mais completo dos processos que envolvem uma transição Auger, é necessário podermos modelar teoricamente a sua forma de linha. As transições Auger envolvendo apenas níveis de caroço podem ser interpretadas como sendo de origem quase-atômicas. Neste caso podemos modelar o espectro Auger como a composição entre uma parte completamente atômica, somada a possíveis efeitos de estado sólido (plasmons e satélites) ou de processos de blindagem.

Para tratarmos a transição Auger segundo um modelo atomístico, podemos considerar inicialmente um átomo com N elétrons (onde N não é necessariamente igual a Z do núcleo) e um apropriado operador Hamiltoniano. Uma aproximação para este Hamiltoniano pode ser obtido pela soma dos diferentes termos em energia [7,35,36,37]

$$H = -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{2Z}{|\vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \xi_i(\vec{r}_i)(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) + \dots \quad (2.20)$$

onde os termos da esquerda para a direita são: energia cinética dos elétrons, interação elétron núcleo, interação elétron-elétron e interação de spin-órbita de cada elétron; onde Z é o número atômico,  $\vec{r}_i$  corresponde à coordenada eletrônica,  $\xi_i$  é o parâmetro de interação spin-órbita. Vários outros termos são desprezados nesta aproximação como os termos de: correção relativística, interação spin-spin, interação órbita-órbita, interação spin do elétron - spin nuclear, entre outras de menor magnitude.

Queremos portanto resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi^k = E^k \Psi^k \quad (2.21)$$

para obter a função de onda  $\Psi^k$  e a auto-energia  $E^k$  para os vários estados estacionários  $k$  de interesse. Este obviamente é um problema de mecânica quântica muito complicado; pois para  $N > 1$ , não podemos encontrar a solução exata do problema, restando apenas métodos de aproximação. Um dos métodos mais conhecidos e utilizados na solução de

problemas envolvendo muitos corpos é o de Hartree-Fock-Slater. Nele consideramos que  $|\Psi^k\rangle$  pode ser escrito em termos de uma base completa de auto-funções de N partículas conhecidas.

$$|\Psi^k\rangle = \sum_b c_b |\Psi_b\rangle \quad \text{com} \quad \langle \Psi_b | \Psi_{b'} \rangle = 0 \quad (2.22)$$

Uma segunda aproximação é a do potencial central, onde cada um dos elétrons, movem-se de forma independente dos outros no campo eletrostático do núcleo (assumindo este como estacionário); com isto o problema adquire uma simetria esférica. Além do mais, representamos a função de onda para N elétrons como o produto de funções de onda de cada um dos elétrons no modelo de um elétron.

$$\Psi = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\cdots\varphi_i(r_i)\cdots\varphi_N(r_N) \quad (2.23)$$

onde o sub-índice  $i$  é uma abreviação para os 4 números quânticos:  $n_i l_i m_l m_{s_i}$ . Ainda assim, o produto de auto-funções não reflete o fato físico que os elétrons são indistinguíveis. Podemos levar isto em conta considerando a anti-simetrização da função de onda, através de uma combinação linear de todas as possíveis permutações dos índices na equação 2.23; ou de uma forma mais compacta, escrevemos  $\Psi$  como um determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \varphi_1(r_3) \cdots \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \varphi_2(r_3) \cdots \\ \varphi_3(r_1) & \varphi_3(r_2) & \varphi_3(r_3) \cdots \\ \vdots & & \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

Nesta representação, além da anti-simetrização da função de onda; é levado em conta automaticamente, o fato de que dois elétrons não podem ter os 4 números quânticos iguais (*Princípio de Exclusão de Pauli*).

## 2.8-Energia Média

Para se calcular a energia absoluta do elétron Auger segundo os métodos de HFS, precisamos incluir todos os termos do Hamiltoniano descrito na equação 2.20, levando-se em conta uma determinada configuração do átomo no estado inicial e outra no estado final. Contudo, neste trabalho estamos interessados apenas na forma de linha da transição Auger, ou seja, queremos determinar as posições relativas em energia, entre os diferentes termos do estado final.

Desta forma, os termos de energia cinética e de interação do elétron com o núcleo são diagonais e contribuem com um valor constante para a energia média da configuração:

$$E_{Av} = \langle \Psi_b | \sum_{i=1}^N -\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{2Z}{|\vec{r}_i|} | \Psi_b \rangle = \delta_{bb} E_k \quad (2.25)$$

## 2.9 - Modelo de Camadas Fechadas

Resta-nos agora calcular a contribuição devida à interação elétron-elétron e de spin-órbita. Esta seria uma tarefa extremamente trabalhosa (pois envolve a interação entre muitos elétrons); contudo ela pode ser simplificada se considerarmos a aproximação de camadas fechadas ou completas. Na aproximação do potencial central, podemos formar camadas com números quânticos  $n_i l_i$ , com a possibilidade de serem preenchidas com  $2(2l+1)$  elétrons. Quando uma camada é totalmente preenchida, ela tem uma simetria esférica e contribuição nula do momento angular total devido a estes elétrons para o momento angular total do átomo. Desta forma as camadas completas contribuem apenas para a energia total da configuração, adicionando um termo constante à  $E_{Av}$ . Com isto, para simplificarmos os nossos cálculos, consideramos um Hamiltoniano  $H_0$  de camadas completas para o estado inicial da transição Auger, totalmente diagonal numa base  $\Psi$ . Para o estado final, consideramos agora um novo Hamiltoniano dado por:

$$H = H_0 + H_p \quad (2.26)$$

onde  $H_p$  é um termo de perturbação correspondendo à interação eletrostática residual e de spin-órbita devido à criação de duas vacâncias no estado final. Tudo que precisamos agora é diagonalizar  $H_p$  em termos dos auto-estados do Hamiltoniano  $H_0$ .

É importante frisar que nesta simplificação, consideramos que para todos os átomos, temos configurações de camadas completas no estado inicial; e no estado final, camadas completas a menos das duas vacâncias criadas no processo Auger. Este tipo de argumento na série de metais que estudamos é mais próximo da realidade para a Ag metal <sup>7</sup>. Por exemplo, nas transições  $L_{1,2,3}M_{2,3}M_{4,5}$  temos:

$Ag_{[metal]}$	$[Kr]4d^{10}$	Configuração Inicial
$Ag_{[metal]}^{++}$	$[Ne]3s^2\mathbf{3p^5}3d^94s^24p^64d^{10}$	Configuração Estado Final

Obviamente não esperamos que tais simplificações devam produzir bons resultados (cálculo da energia e intensidade dos autoestados de uma configuração) para metais que possuem camadas abertas.

## 2.10 - Acoplamentos jj, LS e IC

Na situação em que o termo de interação eletrostática residual (terceiro termo da equação 2.20) é muito maior do que o termo de spin-órbita (quarto termo da equação 2.20), temos que o esquema de acoplamento mais natural é o LS ou Russell-Saunders [38]. Com ele procuramos o estado de menor energia maximizando primeiramente o valor do spin total dos elétrons  $\vec{S}$ , ou seja, maior potencial de repulsão entre elétrons. Este resultado é o proposto empiricamente pela **Regra de Hund**.

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{e} \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2.27)$$

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq |l_1 + l_2| \quad |s_1 - s_2| \leq S \leq |s_1 + s_2|$$

<sup>7</sup> É importante lembrar que mesmo para Ag ainda existe uma pequena hibridização sp-d.

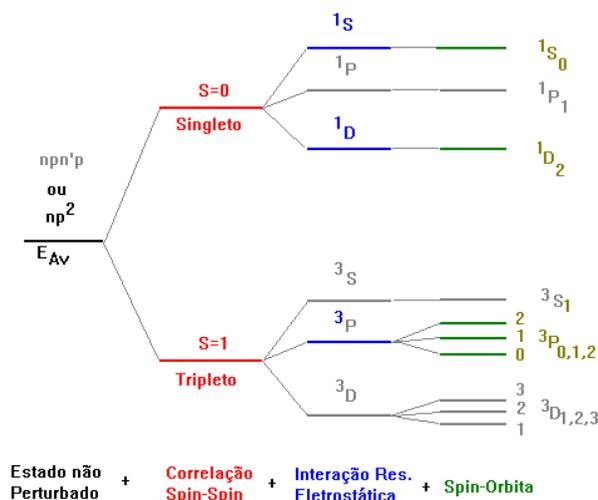


Fig. 2.4- Esquema de acoplamento LS

Quando o termo de spin-órbita é muito maior que o termo de interação eletrostática residual, o esquema mais natural de acoplamento será o jj. Neste caso, consideramos primeiramente a interação entre o momento angular orbital e de spin para cada elétron individualmente, e posteriormente achamos o momento angular total para N elétrons ( no nosso caso duas vacâncias).

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad \text{e} \quad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad (2.28)$$

$$\left| l_i - \frac{1}{2} \right| \leq j_i \leq \left| l_i + \frac{1}{2} \right| \quad \left| j_1 - j_2 \right| \leq J \leq \left| j_1 + j_2 \right|$$

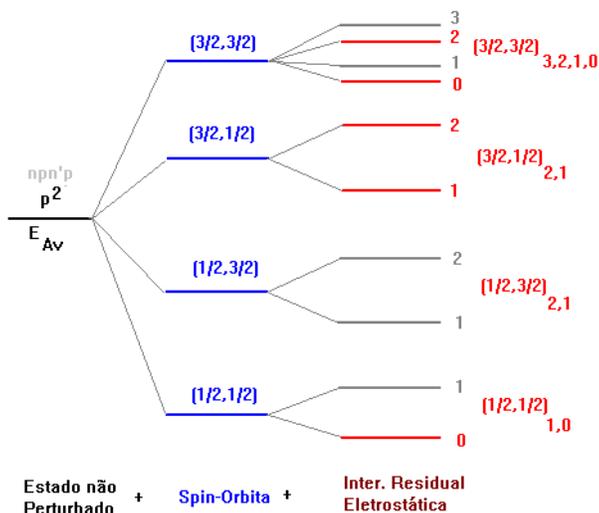


Fig. 2.5- Esquema de acoplamento jj

Finalmente, no caso em que os termos de interação eletrostática residual e de spin-órbita são aproximadamente iguais, o melhor esquema será o de acoplamento intermediário (**IC-Intermediate Coupling**). Particularmente neste caso, devemos escrever um dos termos como gerador natural da base (LS ou jj ); escrevendo o outro termo na nova base (não diagonal) através de uma adequada mudança de base.

## 2.11- Interação Eletrostática para dois buracos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_b | \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2}{|\vec{r}_{ij}|} | \Psi_b \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \delta_{LSJM,LS'J'M'} \left[ \langle l_1(i)l_2(j)L | \frac{2}{|\vec{r}_{ij}|} | l_1(i)l_2(j)L \rangle \right. \\ \left. + (-1)^{l_1+l_2-L+S} \langle l_1(i)l_2(j)L | \frac{2}{|\vec{r}_{ij}|} | l_2(i)l_1(j)L \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

No cálculo efetivo dos elementos de matriz na interação eletrostática escolhemos a base LS. Para evoluirmos os dois termos da equação 2.29 (onde o primeiro termo corresponde à interação direta de Coulomb e o segundo corresponde ao termo de troca), fazemos uma mudança de base conveniente, usando os coeficientes de Clebsh-Gordon e escrevemos o operador Coulombiano em termos de uma expansão em polinômios de Legendre. A demonstração completa destes resultados é muito longa, contudo pode ser acompanhada em detalhes nas referências: [36, 37, 39]; a forma final compacta para o termo de interação eletrostática é dada por:

1- Para vacâncias não equivalentes:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_b | \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{2}{|\vec{r}_{ij}|} | \Psi_b \rangle = \delta_{LSJM,LS'J'M'} \sum_k [f_k F^k(l_1 l_2) + g_k G^k(l_1 l_2)] \\ f_k = (-1)^L \prod_{i=1}^2 (2l_i + 1) \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \\ g_k = \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left[ \frac{1}{2} + (-1)^S \prod_{i=1}^2 (2l_i + 1) \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

2-No caso de elétrons equivalentes teremos:

$$f_k = \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left[ \frac{2l+1}{4l+1} + (-1)^L (2l+1) \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} \right]$$

$$g(k) = 0$$

onde  $f_k$  parte angular (termo direto)

$g_k$  parte radial (termo de troca)

$F^k(l_1 l_2)$  Integrais radiais de Coulomb (Hartree-Fock)

$G^k(l_1 l_2)$  Integrais radiais de Troca (Hartree-Fock)

a representação entre parênteses e chaves são símbolos 3-j e 6-j respectivamente [40, 41, 42].

## 2.12 - Interação Spin-Órbita

Os elementos de matriz para a interação eletrostática é obtido naturalmente através do operador  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  por[37]:

$$\langle \Psi_b | \sum_i \xi_i(\vec{r}_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) | \Psi_{b'} \rangle = \sum_i \xi_i d_i$$

$$d_i = \langle l_i j_i m_i | \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | l_i' j_i' m_i' \rangle = \delta_{j_i, j_i'} \delta_{m_i, m_i'} \frac{1}{2} \left[ j_i(j_i+1) - l_i(l_i+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (2.31)$$

Neste caso, a única complicação se deve à escolha apropriada de bases; se estivermos trabalhando com uma base LS para o termo Coulombiano, devemos fazer uma transformação de base do tipo jj->LS para se trabalhar com os dois termos do Hamiltoniano de perturbação. Isto pode ser facilmente obtido usando as matrizes de mudança de base jj->LS dadas pelo tensor:

$$T_{LS, j_1 j_2} = \sqrt{[L, S, j_1, j_2]} \begin{Bmatrix} l_2 & L & l_1 \\ s_2 & S & s_1 \\ j_2 & J & j_1 \end{Bmatrix} \quad (2.32)$$

onde o termo entre chaves corresponde ao símbolo 9-j [40].

No capítulo 5 usaremos estes formalismos para calcular a posição em energia dos multipletos das diferentes transições Auger tratadas.

### 2.13 - Probabilidade de Transição

No modelamento teórico da parte atômica de uma transição Auger, necessitamos das posições relativas dos multipletos e também da intensidade dos mesmos. Calculamos a probabilidade de transição Auger segundo o modelo do potencial independente do tempo usando a Regra de Ouro de Fermi [43]:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | f \rangle \right|^2 \quad (2.33)$$

onde o potencial de repulsão entre as duas vacância no estado final induz à transição. Neste contexto, o estado inicial corresponde a uma vacância (criada na ionização primária do átomo) interagindo com uma vacância no contínuo com momento angular correspondente ao do elétron Auger; via acoplamento  $jj$ <sup>8</sup>. No estado final, teremos duas vacâncias interagindo, contudo o melhor esquema de acoplamento dependerá muito das posições das mesmas; podendo ser  $jj$ , LS ou IC.

A dedução da expressão final para a probabilidade de uma transição Auger é feita nos trabalhos de E. J. McGuire [44], considerando várias situações de acoplamento. Para as transições Auger consideradas no capítulo 5, utilizaremos a expressão simplificada (aproximação de camadas fechadas) para acoplamento  $jj$ -IC dada por P.Weightman e McGuilp [45]; devidamente corrigida para abranger também o caso de buracos não equivalentes:

<sup>8</sup> Pelo fato da vacância inicial pertencer a um nível de caroço profundo (tratamos do  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  na série dos metais 4d) e a outra vacância estar no contínuo, a interação de spin-órbita será sempre muito maior que a interação de Coulomb; portanto, o acoplamento  $jj$  será sempre o mais indicado para o estado inicial.

$$\frac{W_{if}}{2\pi} = (1 - \frac{1}{2} \delta_{l_3, l_4}) \sum_{l_2} (2J+1) \prod_{i=1}^4 (2l_i+1) \sum_x (2x+1) \left| \sum_{LS} C_i(LSJ) (-1)^L \right. \\ \left. [(2L+1)(2S+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_2 & L & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S & \frac{1}{2} \\ L & x & J \end{Bmatrix} A(k, L) \right|^2 \quad (2.34)$$

$$A(L, l_2) = \sum_k \begin{pmatrix} l_1 & k & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_3 & k \\ l_4 & l_2 & L \end{Bmatrix} (2k+1) D(k, l_2) + \\ (-1)^{s-L} \sum_{k'} \begin{pmatrix} l_1 & k' & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k' & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_4 & k' \\ l_3 & l_2 & L \end{Bmatrix} (2k'+1) E(k', l_2) \quad (2.35)$$

$$D(k, l_2) = \frac{1}{(2k+1)^2} \int dr_1 \int dr_2 \Psi_{l_1}(r_1) \Psi_{l_2}(r_2) \begin{bmatrix} r_{<}^k \\ r_{>}^{k+1} \end{bmatrix} \Psi_{l_3}(r_1) \Psi_{l_4}(r_2) \quad (2.36)$$

$$E(k', l_2) = \frac{1}{(2k'+1)^2} \int dr_1 \int dr_2 \Psi_{l_1}(r_1) \Psi_{l_2}(r_2) \begin{bmatrix} r_{<}^k \\ r_{>}^{k+1} \end{bmatrix} \Psi_{l_3}(r_2) \Psi_{l_4}(r_1) \quad (2.37)$$

onde  $D(k, l_2)$  e  $E(k', l_2)$  são integrais radiais direta e de troca respectivamente; e os parâmetros com índice 1, 2, 3, 4 estão relacionados às vacâncias: inicial, contínuo e as duas do estado final, respectivamente.

Nos capítulos 4 e 5 usaremos os diversos tópicos deste capítulo para explicar e interpretar os fenômenos de emissão de elétrons nas técnicas de espectroscopia XPS e Auger. Em particular, os detalhes dos cálculos teóricos das transições Auger estão apresentados nos apêndices.

## Referências

- [1] K Siebbahm, C. Norling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg "Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist and Wiksells, Uppsala (1976);
- [2] Fuggle and S. F. Alvarado, *Phy. Rev. A*, **22** (1980) p.1615;
- [3] M. H. Chen, B. Cresemann and H. Mark, *Phy. Rev. A*, **24** (1981) p.177;
- [4] Stefan Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications" 2th edition -Springer Series in Solid-State Sciences:82- Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996);
- [5] P. O. Nilsson, *Acta Phy. Polonica A*, **82** (1992) p.201;
- [6] C. S. Fadley, "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications II, ed. by C. R. Brundle , A. D. Baker (Academic, New York , 1978);
- [7] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure I and II" (McGraw-Hill, New York, 1960)
- [8] C. J. Powell, *Journal Electron Spectroscopy and Rel. Phen.*, **47** (1988) p.197;
- [9] G. Wendin; "Structure and Bonding": 45 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1981);
- [10] L. Hedin, S. Ludquist: "Solid-State Physics 23", pg 1- (Academic, New York, 1969);
- [11] E. Merzbacher, "Quantum Mechanics"-2th ed.;
- [12] W. Heisenberg, "The Physical Principles of the Quantum Theory" (Dover Publication, New York, 1949);
- [13]<sup>9</sup> A. F. Carley and R. W. Joyner, *Journal of Electron Spectroscopy and Rel. Phen.*, **16** (1979) p. 1;
- [14] E. O. Brigham, "The Fast Fourier Transform", Cap. 1 to 5 (Prentice-Hall, 1974);
- [15] H. C. Burger and P.H. van Cittert, *Z. Phys.*, **79** (1932) p. 722; **81** (1933) p. 428 ;
- [16] H. H. Madden and J. E. Houston, *Journal of Applied Physics*, **47** (1976) p. 3071;
- [17] S. Tougaard, *Surf. Interf. Analysis*, **11** (1988) p. 453;
- [18] G. D. Mahan, *Phy. Review*, **163** (1967) p. 612;

---

<sup>9</sup> Neste artigo de revisão é feito um comentário detalhado sobre os diferentes processos de deconvolução.

- [19]G. D. Mahan, *Phy. Rev. B*, **11** (1975) p. 4814;
- [20]P. Nozieres and C. T. de Dominicis, *Phy. Rev.*, **178** (1969) p. 1097;
- [21]S. Doniach and M. Sunjic, *Journal Phy. C*, **3** (1970) p. 285;
- [22]S. Hüfner and G. K. Wertheim, *Phy. Rev. B*, **11** (1975) p. 678;
- [23]G. K. Wertheim and S. Hüfner, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **38** (1976) p. 1701;
- [24]N. Martensson and R. Nyholm, *Phy. Rev. B*, **24** (1981) p. 7121;
- [25]D. Briggs and M. P. Seah, “Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy” (J. Wiley & Sons, New York , 1983);
- [26]P. Auger, *Journal Phys. Radium*, **6** (1925) p. 20;
- [27]G. G. Kleiman, *Phys. Stat. Sol. B*, **192** (1995) p. 503;
- [28]N. D. Lang and A. R. Williams, *Phy. Rev. B*, **20** (1979) p. 1369;
- [29]P. Weightman, E. D. Roberts and C. E. Johnson, *J. Phys. C: Solid-State Phys.*, **8** (1975) p. 550;
- [30]Capítulo 3 da referência [4];
- [31]A. Kotani and Y. Toyozawa: *J. Phy. Soc. Jpn*, **37** (1974) p. 912;
- [32]D.Coster and R. de L. Kronig, *Physica* **2** (1935) p. 13;
- [33]S. L. Sorensen, R. Carr, S. J. Schophorst, S. B. Whitfield, and B. Crasemann, *Phy. Rev. A*, **39** (1989) p. 6241;
- [34]R. Landers, A. Siervo, S. G. C. de Castro, and G. G. Kleiman, “ $L_{123}M_{45}M_{45}$  Auger Satellites of the 4d Metals: Shake-up or Coster Kronig ?”, *J. Electron Spectroscopy and Rel. Phen.*, **93** (1998) p 221;
- [35]R. B. Leighton, “Principles of Modern Physics”, (McGraw-Hill Book Co.,Inc.-New York, 1959);
- [36]E. U. Condon and G. H. Shortley, “The Theory of Atomic Spectra”(Cambridge U. P., Cabridge-1953);
- [37]R. D. Cowan, “The Theory of Atomic Structure and Spectra” (UCLA Press, Los Angeles, 1981);
- [38] F. Hund, “Linienpektren und periodisches System der Elemente” - Julius Springer, Berlin, 1927, p. 124].
- [39]G. Racah, *Phy. Rev.*, **61** (1942) p. 186; **62** (1942) p. 438; **63** (1943) p. 367;

- [40]A. R. Edmonds, “Angular Momentum in Quantum Mechanics” (Princeton U. P., Princeton, 1957);
- [41]M. Rotemberg, The 3-j and 6-j Symbols (Lockwood, London, 1959);
- [42]Mathematica 2.23 or 3.0 (Wolfram Reserch, <http://www.wolfram.com>);
- [43]C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantum Mechanics Vol. II (John Wiley and Sons, Paris, 1977);
- [44]E.J.McGuire, “Atomic Inner-Shell Processes-I: Ionization and Transition Probabilites”-Chapter 7 (Academic Press, New York, 1975);
- [45]J. F. McGilp, P. Weightman and E. J. McGuire, J. Phys. C: Solid-State Phys., **10** (1957) p. 3445

## Capítulo 3

# Metodologia Experimental

### 3.1-Estação Experimental

Para se realizar experiências de espectroscopia de elétrons (principalmente no caso de superfícies) , uma das exigências básicas é de se trabalhar em um regime de Ultra-Alto-Vácuo [1,2]. Para tanto contamos com um sistema de UHV(Ultra-High-Vacuum)(vide figura 3.1 e foto no prefácio) composto por duas câmaras isoladas por uma válvula. A primeira é dedicada à transferência de amostras da atmosfera para a segunda câmara (câmara principal), sem quebrar o vácuo desta. Na parte inferior temos um sistema de bombeamento composto por duas bombas turbo-moleculares com bombeamento primário por bombas mecânicas. Este bombeamento turbo-molecular possibilita chegarmos a pressões da ordem de  $10^{-8}$  Torr. Por último, bombeamos isoladamente a câmara principal através de uma bomba iônica da Perkin-Elmer de 270 l/s que propicia uma pressão residual no sistema  $< 5.0 \times 10^{-10}$  Torr.

A câmara principal é dedicada exclusivamente para análise das amostras; e está equipada com: um tubo de raios-x com ânodo duplo de Ti/Al; um canhão de elétrons da VSW modelo EG5, usado em EELS ( Energy Electron Loss Spectroscopy); um canhão de íons para gases inertes da VSW modelo AS-10; manipulador XYZ $\Theta$  que permite um ajuste fino da posição da amostra; um sistema de aquecimento da amostra por “electron-beam” e um analisador CHA (Concentric Hemispherical Analyser) da VSW(Vacuum Scientific Workshop) modelo HA-100 com sistema de lentes 285 mm equipado com um detector tipo channeltron, e eletrônica de aquisição de dados VSW modelo HAC-5000.[3]

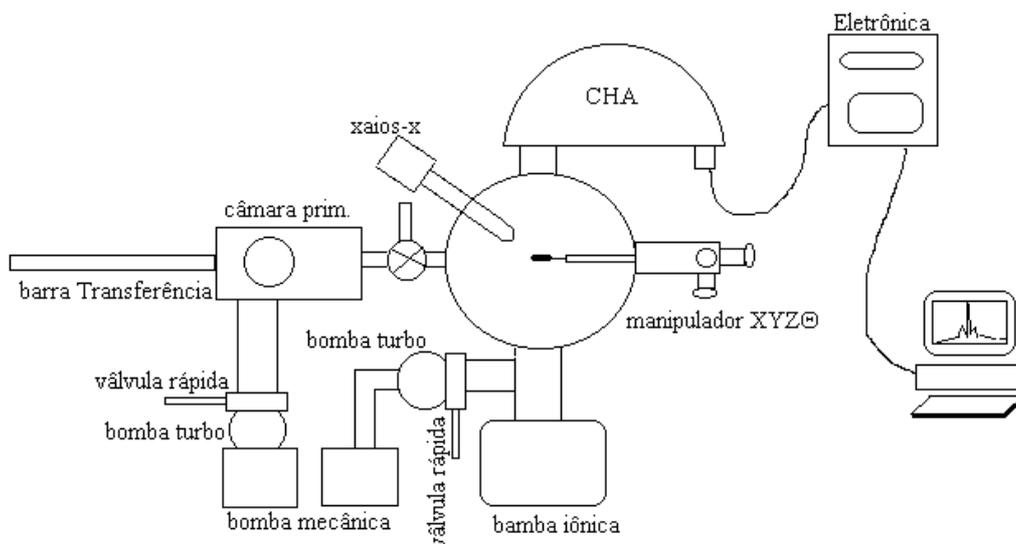


Fig. 3.1- Esquema do sistema de XPS do grupo de Física de Superfícies da Unicamp

### 3.2- Tubo de raios-x

Na maior parte das situações de análise de superfícies, deseja-se estudar uma região muito fina da superfície que varia de 0 a 12 Å. A região analisada, depende do livre caminho médio  $\lambda$  dos elétrons amostradores; que por sua vez, está ligado a energia cinética dos mesmos. Para valores maiores que 100 eV,  $\lambda$  tem uma dependência aproximada com  $\sqrt{E_K}$ , como pode ser visto na figura 3.2.

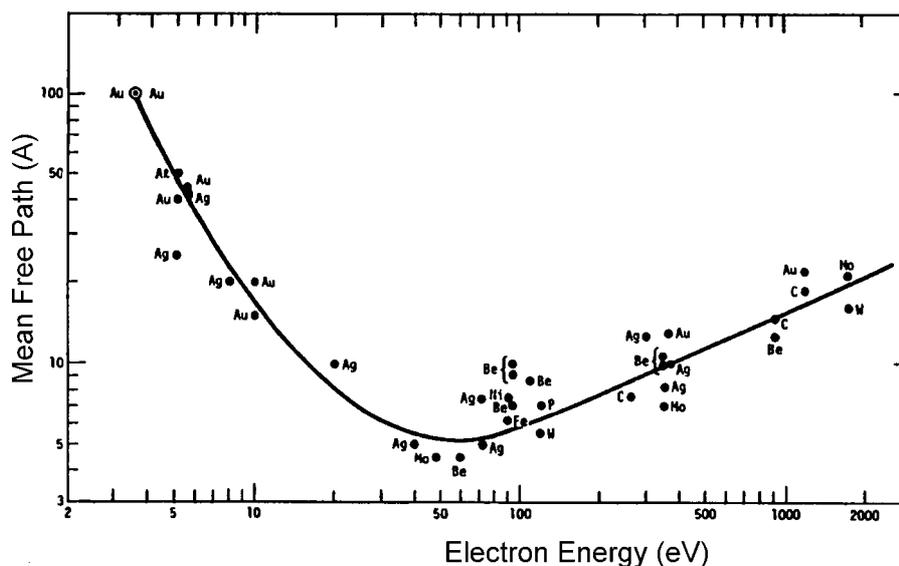


Fig.3.2- Livre caminho médio em função da energia cinética do elétron [2].

As fontes de raios-x convencionais utilizando ânodos de alumínio e magnésio, propiciam linhas de raios-x estreitas, e na região de até 1500 eV (Mg  $K\alpha$ ,  $\hbar\omega=1253.6$  eV; Al  $K\alpha$ ,  $\hbar\omega=1486.6$  eV) [4]. Com este tipo de radiação estamos na maioria das vezes suscetíveis a uma camada correspondendo à superfície<sup>1</sup> e podemos acessar a maioria dos níveis eletrônicos dos materiais. Contudo para a série dos metais 4d que são aqui estudados, os níveis eletrônicos  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$  não podem ser acessados com este tipo de radiação. Uma solução é a utilização de luz síncrotron numa faixa de alta energia (2000 eV à 4500 eV)[5]. No nosso caso, dois fatores impediam isto: primeiramente, no início deste trabalho não tínhamos ainda esta possibilidade no Brasil, visto que o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) estava em fase de construção; e segundo, na maior parte das linhas de luz dedicadas a raios-x duros, o fluxo de fótons monocromatizados é muito baixo nesta região. A melhor solução foi a utilização de um ânodo duplo de Ti/Al com possibilidade de cobrir duas faixas de energia: 1486.6 eV ( $K\alpha$  Al) e 4510.9 eV ( $K\alpha$  Ti). [6]

### **3.3- Confeção do Ânodo duplo Ti/Al**

Na figura 3.3 temos uma visão esquemática da “cabeça” de um tubo de raios-x. Na parte central encontra-se o ânodo, que nada mais é do que um tubo de aço-inóx brasado a um tarugo oco de Cu eletrolítico onde filmes de Ti e Al são depositados. Elétrons acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de Volts (14 - 15 KV) colidem contra os filmes gerando um campo de radiação. Neste processo de frenagem dos elétrons temos a emissão de um contínuo de radiação conhecido como Bremsstrahlung [7]; e também a criação de algumas vacâncias de caroço, que por sua vez, geram transições eletrônicas com a emissão de fótons de raios-x quase que monocromáticos.

---

<sup>1</sup> Pelo gráfico da figura 3.2, podemos notar que com a energia do Al  $K\alpha$ , podemos acessar elétrons de uma região menor que  $12 \text{ \AA}$ .

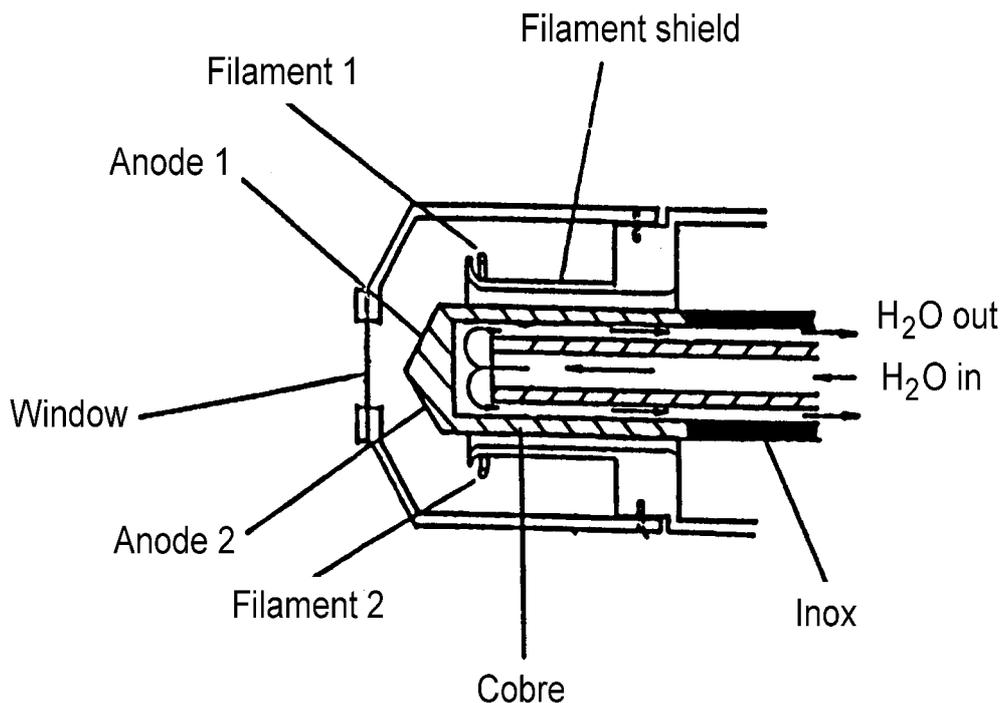


Fig. 3.3- Visão da cabeça do tubo de raios-x , com ânodo duplo [8]

### 3.3.1-Brasagem aço-inóx com cobre [9]

A energia dissipada na superfície do ânodo pode ser muito grande com a frenagem dos elétrons de tal forma que a utilização do substrato de Cu para os filmes de Ti/Al é necessário visto que, este tem alta condutividade térmica, podendo ser facilmente refrigerado com água. Por outro lado a solda de aço-inóx com Cu para utilização em sistemas de UHV não pode ser obtida com as técnicas convencionais. Conseguimos isto, com uma brasagem em forno a vácuo, utilizando uma liga eutética de AgCuTi<sup>2</sup> a uma temperatura de 840 °C . Esta foi feita primeiramente nos laboratórios do IFGW e posteriormente no Grupo de Materiais do LNLS.

<sup>2</sup> A liga utilizada, produzida no laboratório por electron-beam, é a Cusil-ABA :

- **Composição:** Ag 63.5 ±1%; Cu 34.75±1%; Ti 1.75±0.25%
- **Ponto de fusão:** 815 °C .

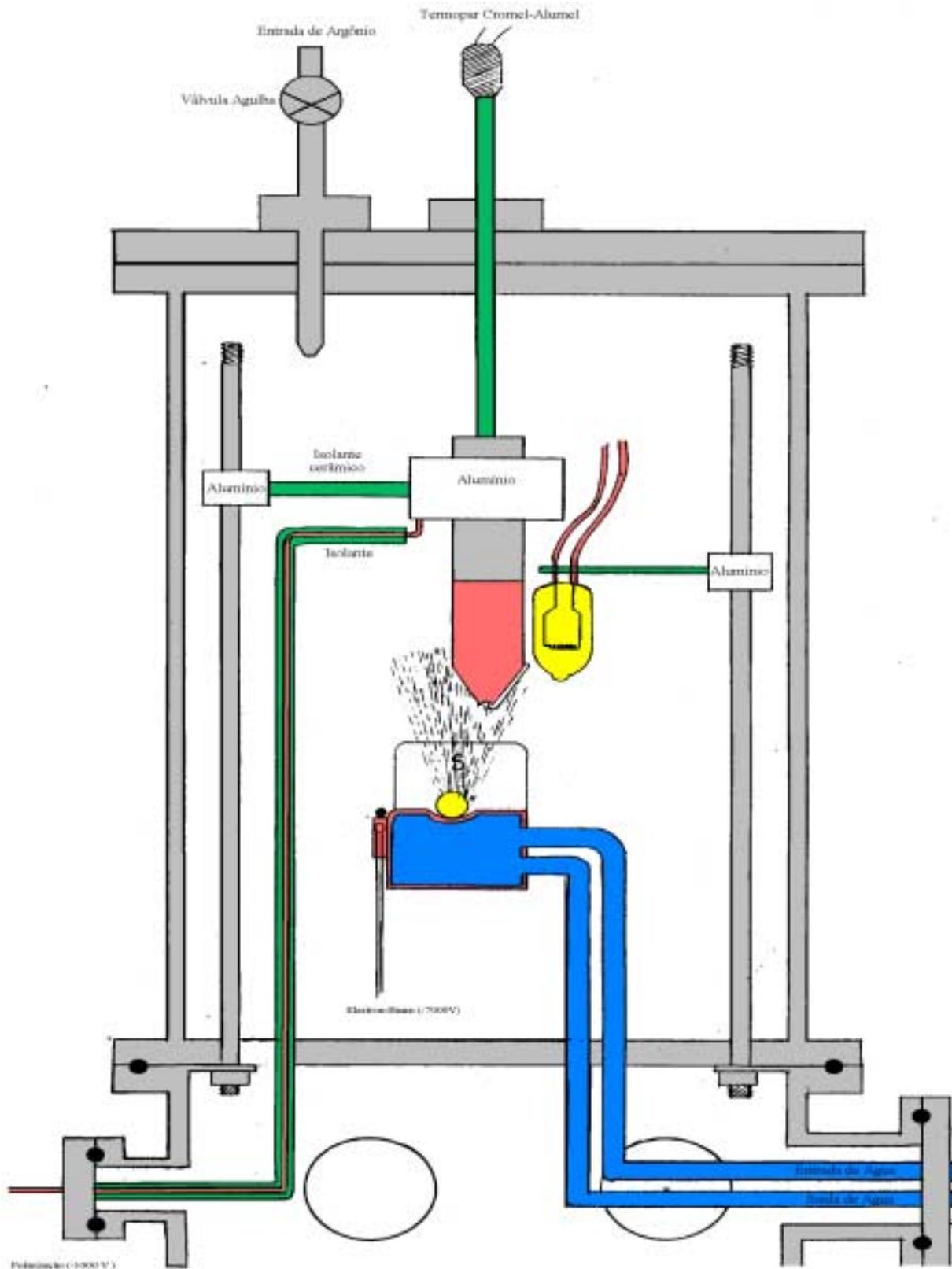


Figura 3.4 - Montagem para evaporação do filme de Ti. Na evaporação do filme de Al foi substituído o electron beam por um filamento aquecido

### 3.3.2 Deposição dos Filmes de Ti/Al

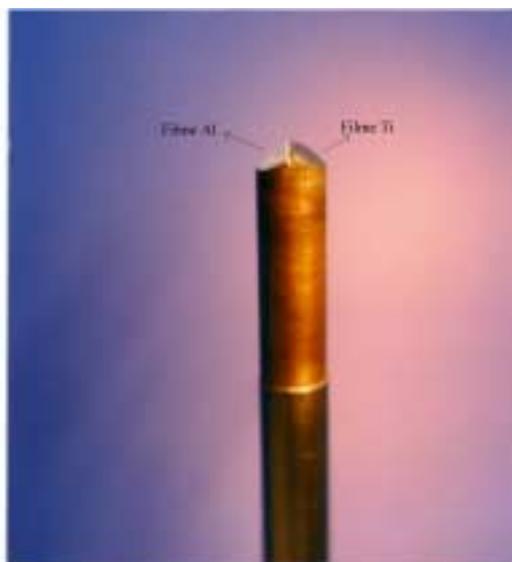
Antes de depositarmos os filmes, fizemos um tratamento da superfície do substrato de cobre; primeiramente com um polimento mecânico usando desde lixas manuais, à pasta de diamante com granulação de  $1\mu\text{m}$  numa politriz; seguida por polimento químico com uma solução de  $\text{HNO}_{2(\text{AQ})}$  @ 25%, e lavado em álcool isopropílico para evitar a rápida oxidação da superfície.

A deposição dos filmes por implantação através de sputtering demonstrou-se ineficaz tendo em vista que os mesmos eram grossos (cerca de  $1.5\mu\text{m}$ ). O melhor resultado foi obtido utilizando-se evaporação térmica. Na figura 3.4 mostramos um esquema do aparato experimental utilizado. Primeiramente fizemos um eficiente degase de todos os filamentos, e em seguida introduzimos argônio na câmara, polarizando a amostra negativamente para realizar uma limpeza por sputtering. O tempo de limpeza foi de aproximadamente 15 minutos com corrente média de aproximadamente 50 mA e tensão de polarização de -1000 V em uma pressão de argônio de  $10^{-1}$  Torr. Em seguida, bombeamos a pressão da câmara para  $10^{-6}$  Torr, e aquecemos o substrato por radiação usando uma lâmpada tipo halogênica (12V/60W), até uma temperatura de aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ ; quase simultaneamente realizamos sucessivas evaporações de 30 segundos cada. O controle do aquecimento foi feito através de um termopar móvel tipo cromel-alumel que tinha vital importância no processo; pois não desejávamos destruir a solda e muito menos ter uma difusão de cobre para o filme evaporado.

A evaporação do filme de Ti pode ser feita com um melhor controle e qualidade usando um cadinho com “electron-beam”. No caso do Al, sua grande condutância térmica, impossibilitou a evaporação no nosso modelo de cadinho. Usamos então evaporação por efeito Joule, com Al (99.9999%) sobre um filamento de W. A determinação da espessura dos filmes de aproximadamente  $1.5\pm 0.5\mu\text{m}$ , pode ser obtida em um perfilômetro, usando um perfil em degrau feito no filme depositado numa placa de vidro; simultaneamente à evaporação no ânodo.

Em várias tentativas de evaporação pudemos verificar que a qualidade dos filmes dependia em muito da limpeza e temperatura do substrato (influenciando a aderência dos filmes), bem como da velocidade de evaporação (influenciando o stress entre os filmes e o substrato devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica).

Na figura 3.5, mostramos uma fotografia do ânodo já pronto para utilização.



**Fig. 3.5 - Parte superior do ânodo duplo Ti/Al**

A utilização do ânodo de Ti tem, além das vantagens com respeito a acessibilidade a níveis eletrônicos profundos; uma segunda, que diz respeito à intensidade da radiação para o estudo de transições Auger, com estado inicial em níveis eletrônicos profundos.

<b>Elemento /linha</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>FWHM (eV)</b>	<b>Transmissão(% por Al ( 5<math>\mu</math>m )</b>
Mg K $\alpha$	1253.6	0.70	41
Al K $\alpha$	1486.6	0.85	58
Si K $\alpha$	1739.5	1.2	
Ag L $\alpha$	2984	<3.0	33
Ti K $\alpha_1$	4510.9	1.43	70
Ti K $\alpha_2$	4504.9	2.03	70

**Tabela 3.1 [4,10,11]**

Na tabela 3.1 podemos observar alguns parâmetros importantes para diferentes linhas de raios-x. Na última coluna, temos a percentagem de transmissão da radiação por uma janela com 5 $\mu$ m de Al (veja figura 3.3). Podemos notar que esta é bem maior para o Ti quando comparada com os outros materiais. Quando estamos interessados em medir XAES, podemos utilizar o Bremsstrahlung do Al (a energia do elétron Auger não

depende explicitamente da energia do fóton excitador); contudo este é muito menos intenso que o  $K\alpha$  Ti + Bremsstrahlung.

Não obstante, podemos notar também pela tabela 3.1, que existe uma série de dificuldades relacionadas à utilização do ânodo de Ti. Uma delas é a largura da linha  $K\alpha_1$  que é praticamente o dobro do Al. Em segundo lugar, e mais importante, é o fato da linha  $K\alpha$  do Ti ser um duplete resolvido em 6 eV onde  $K\alpha_2$  apresenta FWHM de 2.03 eV e intensidade relativa dada pela razão estatística, 0.5. Tendo em vista que a maioria das linhas XPS de interesse são largas, da ordem de 2,0 eV, o espectro medido terá uma contribuição de dois multipletos com uma forte superposição entre eles. Em alguns casos, satélites de estado final e plasmons podem coincidir com o satélite de raios-x.. Na figura 3.6 mostramos o caso da Ag 3d em duas situações: excitada por Al e ou por Ti.

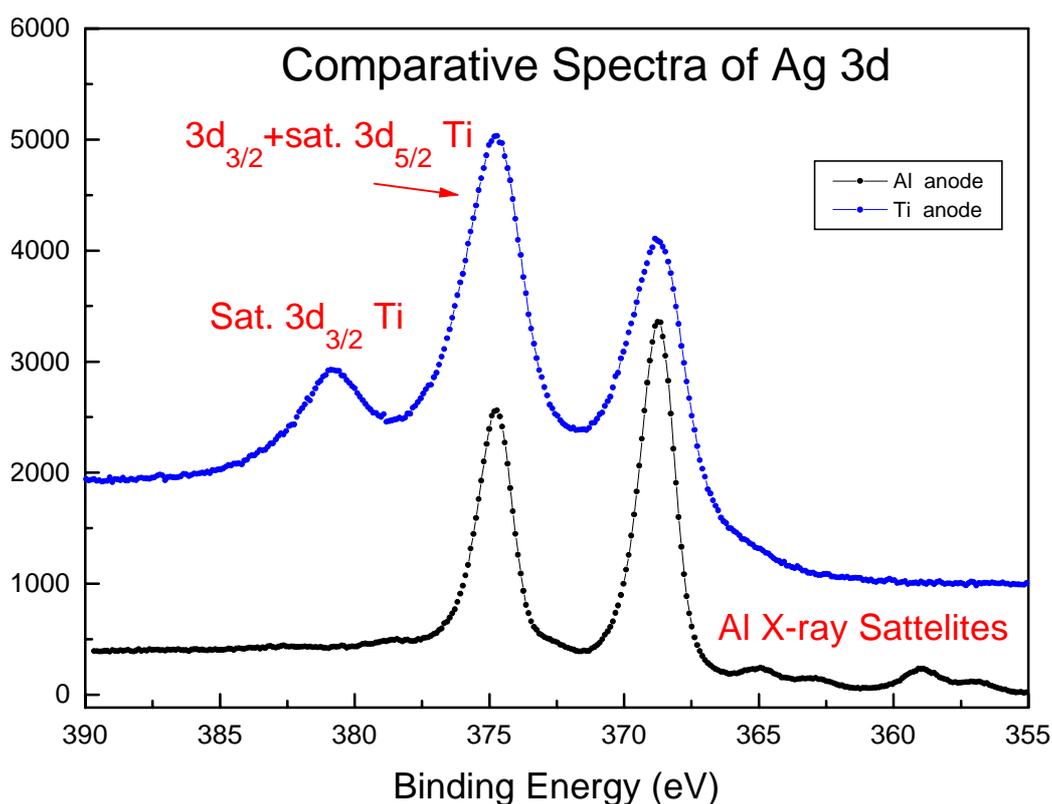


Fig. 3.6- Ag 3d Excitado por  $K\alpha$  Al e ou Ti.

### 3.4- Preparação das Amostras: Limpeza

Utilizamos amostras policristalinas dos metais puros da série analisada, incluindo: Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn e Sb. Todas elas em forma de finas folhas fixadas a um suporte de aço-inóx. O processo de limpeza foi distinto para cada amostra.

**a) Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag:** Primeiramente fizemos um polimento usando pasta de alumina com granulação 6µm até atingir um aspecto de espelhamento; limpando posteriormente em ultra-som com tricloroetano, acetona, e álcool isopropílico, nesta ordem. “*In situ*”, a limpeza era feita por sucessivos “sputtering” de argônio e aquecimento.

**b) In e Sn:** Eram cortados “ex-situ. “*In-situ*” procuramos fazer uma “raspagem” da superfície a ser analisada, seguido por sucessivas erosões iônicas (sputtering).

**c) Sb :** Utilizamos polimento e erosões iônicas.

Através de um espectro XPS varrendo uma ampla faixa de energia, pudemos verificar que as amostras eram verdadeiramente dos metais puros e não apresentavam contaminantes na superfície. Contudo, devido ao longo tempo de aquisição de dados (em alguns casos demorando até 4 dias), sempre tínhamos a possibilidade de uma pequena contaminação da superfície principalmente por O e C. Em todos os casos acompanhamos antes e depois de cada espectro, os picos contaminantes de C e O; podendo dizer que não afetavam os picos analisados [12]. Um segundo aspecto da não contaminação foi o valor da energia de ligação dos picos 3d e sua separação de spin-órbita; que concordavam com os valores dos metais puros descritos na literatura [5].

### **3.5 Parâmetros experimentais**

Em todos os casos procuramos trabalhar sobre as mesmas condições experimentais para futuras comparações. Todas as amostras tinham perfeito aterramento, visto que os espectros não apresentavam deslocamentos ou mudança de forma devido a carregamento eletrostático. A potência de raios-x para o ânodo de Al foi fixada em 14KV @ 10 mA, e para o ânodo de Ti em 14KV @ 15mA. As medidas foram obtidas todas no modo FAT (Fixed Analyser Transmission) com energia de passagem igual a 44 eV. Este valor foi obtido tendo em vista um compromisso entre a intensidade do sinal (quanto maior a energia de passagem maior a transmissão do analisador ) e a

resolução do espectrômetro; que também depende da energia de passagem. No caso do modelo de espectrômetro utilizado, a resolução é dada por [2, 3, 12 ]:

$$\Delta E \cong E_p \left( \frac{d}{2R_0} \right) + \frac{\alpha^4}{4} \quad (\text{eV}) \quad (3.1)$$

onde  $E_p$  é a energia de passagem (no nosso caso 44 eV) ;  $d$  é a abertura da fenda de entrada (4 mm);  $R_0$  é o raio-médio (100mm) e  $\alpha$  é o ângulo de aceitação do analisador em radianos ( $\sim 5^\circ$ ).

A escala de energia pode ser eficientemente calibrada usando as medidas experimentais do Au  $4f_{7/2}$  (energia de ligação 84.0 eV [13]) excitado com  $K\alpha$  do Al e com  $K\alpha_1$  do Ti ; e também com a linha Auger MNN do Au (2015.8 eV [13].) excitado com o  $K\alpha_1$  do Ti. Com estes valores, obtivemos uma regressão linear dando-nos a equação de calibração da energia cinética:

$$E_{Real} = 0.99824 E_{Med.} + 2.4444 \quad (\text{eV}) \quad (3.2)$$

Nos próximos capítulos, estaremos usando estas duas equações para o tratamento de dados, onde assumimos que a resolução de nosso analisador é de aproximadamente 1.052 eV (contribuição Gaussiana nas larguras de linha FWHM) ; e a energia cinética absoluta estará corrigida pela equação 3.2.

### 3.6 Referências

- [1] Stefan Hüfner, “Photoelectron Spectroscopy-Principles and Applications” 2<sup>th</sup> edition -Springer Series in Solid-State Sciences:82- Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996);
- [2] Briggs and M. P. Seah, “Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy” (J. Wiley & Sons, New York , 1983);
- [3] Manuais VSW.
- [4] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, and G. E. Muilenberg , Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979 );
- [5] Abbate, F.C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha, and H. Tolentino, “The Soft X-Ray Spectroscopy Beam Line at the LNLS: Technical Description and Commissioning Results”(unpublished);
- [6] Abner de Siervo e Richard Landers;“Construção de um ânodo duplo de Ti/Al e sua Utilização em Física de Superfícies” -XVII-CEBRAVIC- “Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência”, Belo Horizonte-MG, 10 a 12 de julho 1996;
- [7] R. Eisberg and R. Resnick, Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas (Editora Campos, RJ. 1994);
- [8] VSW Instruction Manual “TA-10 Twin Anode X-Ray Source”;
- [9] H. B. Cary, “Modern Welding Technology” (Prentice Hall);
- [10]S.I. Salem and P. L. Lee, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **18** (1976) 234-241;
- [11]Bearden and Shaw, Phy. Review, **48** (1935) 18;
- [12]M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. I (1972)p.2;
- [13] C. J. Powell, N. E. Erickson, and T. Jach, . Vac. Sci. Technol., **20** (1981) 625.

## Capítulo 4

# Resultados Experimentais para XPS do Nível L da série dos Metais do 5<sup>o</sup> Período

### 4.1 Introdução

A determinação experimental dos espectros XPS para níveis de caroço profundos, constitui em uma importante forma de se elucidar os diferentes processos físicos envolvidos na foto-emissão; e determinar os mecanismos de relaxação do átomo em um estado excitado. Tais processos foram preliminarmente descritos no capítulo 2 como sendo: fluorescência de raios-x, transições Auger, Coster-Kronig, satélites de shake-up, assimetrias da linha XPS devido à excitação de pares elétron-buraco; plasmons , etc.

No caso dos metais nobres e de transição do 4<sup>o</sup> período, todos os níveis entre 2p e 3d foram largamente estudados [1]também foi verificada a validade das teorias para metais correspondente a criação de um buraco de caroço; em particular no que concerne às previsões da origem de assimetria nas linhas XPS [2]; da existência de satélites de shake-up (caso do níquel) [3]; e da diminuição do tempo de vida do foto-buraco, devido a produção de transições Coster-Kronig [4]. No caso destes materiais, a medida experimental de XPS pode ser feita em geral com radiação convencional ( $K\alpha$  do Mg e  $K\alpha$  do Al), tendo em vista que tais linhas são quase monocromáticas e do ponto de vista energético, possuem energia suficiente para acessar todos os níveis de interesse

(capítulo 3). No entanto, para o caso dos metais do 5° período, é possível acessar apenas os níveis de 3s a 4d com este tipo de radiação [5]. Até então, os níveis 2s e 2p destes metais não haviam sido estudados por XPS pelo que consta na literatura (até 1997). Tendo em vista a importância em se verificar a validade das teorias e também pelo fato destas medidas serem inéditas; propomos estudar os níveis 2s e 2p dos metais de transição compreendendo: Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn e Sb; usando como fonte excitadora a linha  $K\alpha$  do Ti. O estudo sistemático da série foi muito interessante, pois pudemos investigar a evolução de alguns fenômenos físicos ao longo da mesma, como por exemplo: a ocorrência de satélites de shake-up, a abertura ou fechamento de canais de transição Coster-Kronig, assimetria de linha, e a formação de plasmons.

### **4.2-XPS Excitados por Radiação $K\alpha_{1,2}$ do Ti**

Como foi discutido no capítulo 3, a utilização da linha  $K\alpha$  do Ti, acarreta em algumas complicações na análise dos dados devido a superposição das contribuições individuais de  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  no espectro. Na figura 4.1, apresentamos a forma de linha da radiação Ti  $K\alpha$  obtida da literatura [6]. Na figura 4.2, apresentamos o espectro XPS  $2p_{3/2}$  da Ag excitado com radiação do anodo de Ti. Podemos notar claramente o satélite da linha excitado pela componente  $K\alpha_2$  da radiação, à 6,0 eV da linha principal. Obviamente qualquer determinação da largura de linha e ou principalmente da existência ou não de satélites do lado de menor energia cinética fica comprometido pela ocorrência do satélite de raios-x. Nesta mesma figura, podemos notar que em torno de 1118 eV aparece a linha 3d da prata excitada por raios-x de Al. Pelo fato de estarmos usando um anodo de Ti, a ocorrência deste pico pode ser explicada, tendo em vista que quando os raios-x de Ti atravessam a janela do tubo de raios-x (feita com uma película de 5 $\mu$ m de Al - veja figura 3.3) existe uma produção de raios-x de Al. Este fato é

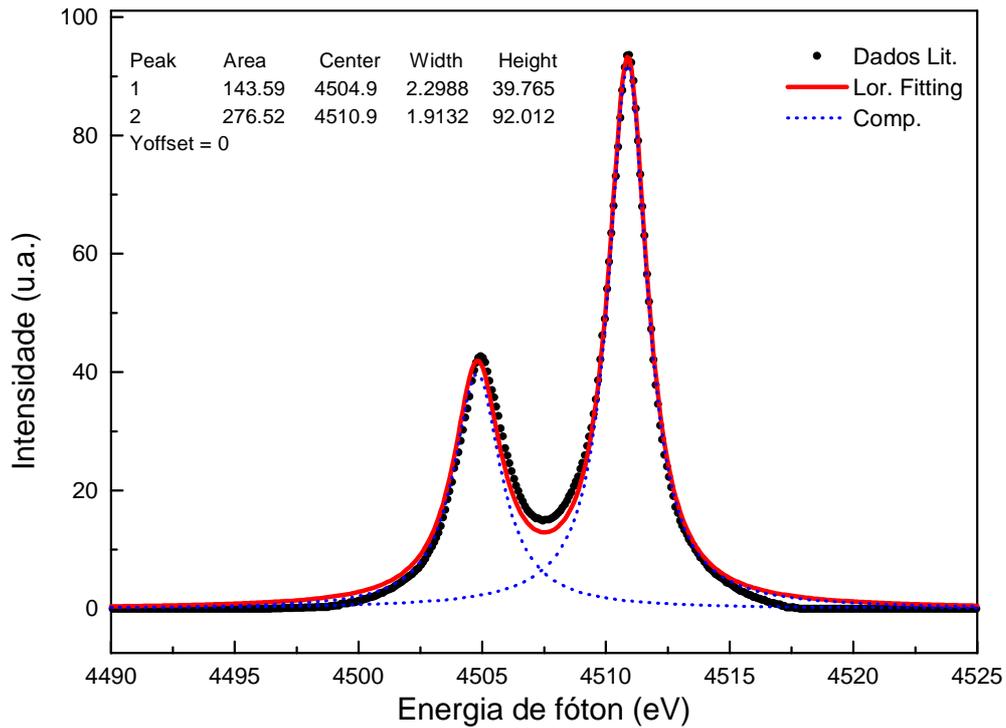


Fig.4.1- Forma linha da radiação  $K\alpha$  do Ti. Os pontos experimentais aqui apresentados foram obtidos na literatura (ref. [6] ) e estão com background subtraído.

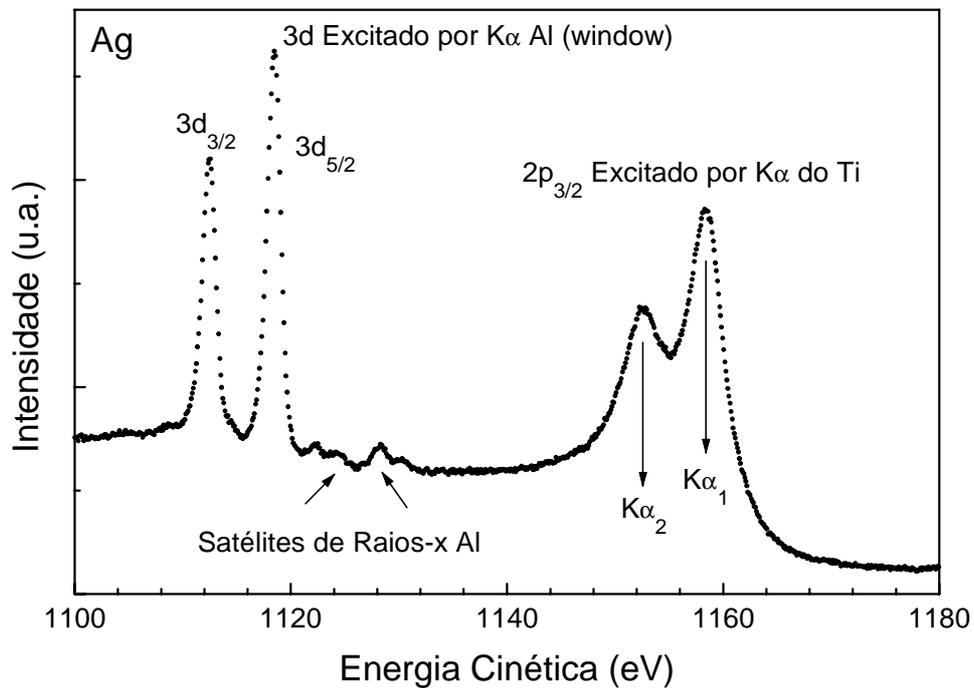


Fig.4.2- Espectro XPS  $2p_{3/2}$  da Ag excitado com radiação de Ti. Do lado de baixa energia cinética notamos a ocorrência do pico XPS 3d Ag excitado por raios-x de Al proveniente da janela do tubo de raios-x.

inevitável quando se utiliza janelas deste tipo. No caso particular do espectro apresentado, a ocorrência deste pico não invalidou os dados; contudo em algumas situações (mostraremos ao decorrer do texto) isto poderá ocorrer.

### **4.3- Subtração de satélite de raios-x devido a $K\alpha_2$**

Neste trabalho, estamos particularmente interessados em medir a largura de linha para determinar o tempo de vida do foto-buraco e correlacioná-lo aos processos de relaxação. Esta poderia ser feita em uma primeira aproximação através de um ajuste direto de múltiplos picos ao espectro experimental. Isto seria razoavelmente válido, se não tivéssemos linhas apresentando satélites e outros picos de perda coincidentes com o satélite de raios-x. Tomamos como exemplo o caso do Paládio. Todas as suas linhas XPS de caroço, são acompanhadas por um importante satélite de shake-up a aproximadamente -6,0 eV do pico principal. No caso de excitarmos com  $K\alpha$  do Ti, teremos a total coincidência entre o satélite de shake-up e o satélite de raios-x; sendo praticamente impossível separar os dois efeitos somente com um ajuste de múltiplos picos.

Desta forma, seria mais razoável, a subtração da contribuição de  $K\alpha_2$  dos dados experimentais. Pudemos fazer isto através um algoritmo para separação de multipletos em XPS [7,7a]. Supomos primeiramente que  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  são contribuições totalmente Lorentzianas e que  $K\alpha_2$  pode ser obtido através de uma convolução entre  $K\alpha_1$  e uma Lorentziana com largura apropriada igual a diferença entre as larguras individuais de  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ ; e área normalizada a 1/2 .

Portanto o espectro experimental pode ser escrito como a soma de duas contribuições:

$$S(E) = S_1(E) + S_2(E) \quad (4.1)$$

$$S(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)K\alpha_1(E-x)dx + \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)K\alpha_2(E-x)dx \quad (4.2)$$

onde  $K\alpha_{1,2}$  são Lorentzianas representando as linhas de raios-x; e  $I(x)$  é o produto de convolução entre a função espectral de linha  $F$ , e a função máquina do analisador  $G$ ; escrito como:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(y)G(x-y)dy \quad (4.3)$$

Pela hipótese inicial, podemos dizer que  $S_2$  é uma imagem de  $S_1$ , alargada e deslocada de  $\Delta = 6.0$  eV, por um produto de convolução entre  $S_1$  e a função Lorentziana:

$$L(x, \Delta, \Gamma) = \alpha_{1,2} \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(x - \Delta)^2 + \Gamma^2} \quad (4.4)$$

onde  $\Gamma = 0.68$  eV equivale à diferença entre as larguras individuais de  $\Gamma_{K\alpha_1}$  e  $\Gamma_{K\alpha_2}$  (FWHM); e  $\alpha_{1,2} = 1/2$  é a normalização entre as componentes do raios-x, que consideramos para todos os efeitos igual a razão estatística devido à população dos estados.

Podemos agora rescrever a equação 4.1 como:

$$S_1 = S(E) - \int_{-\infty}^{+\infty} L(x, \Delta, \Gamma) S_1(E-x) dx \quad (4.5)$$

supondo  $S_1^0(E) = S(E)$  como primeira aproximação, chegamos a um algoritmo dado por:

$$S_1^n = S(E) - \int_{-\infty}^{+\infty} L(x, \Delta, \Gamma) S_1^{n-1}(E-x) dx \quad (4.6)$$

que é numericamente estável, convergindo totalmente para  $n$  aproximadamente igual a 20 ( $S_1^n(E) \cong S_1(E)$ ). Neste estágio, temos que  $S_1^n(E)$  é o produto de convolução entre

$I(E)$  da equação 4.3 e a componente Lorentziana devido somente a  $K\alpha_1$ . Nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 ; apresentamos os dados experimentais e os mesmos com a respectiva subtração do satélite de raios-x para os níveis 2s, 2p<sub>1/2</sub>, e 2p<sub>3/2</sub>.

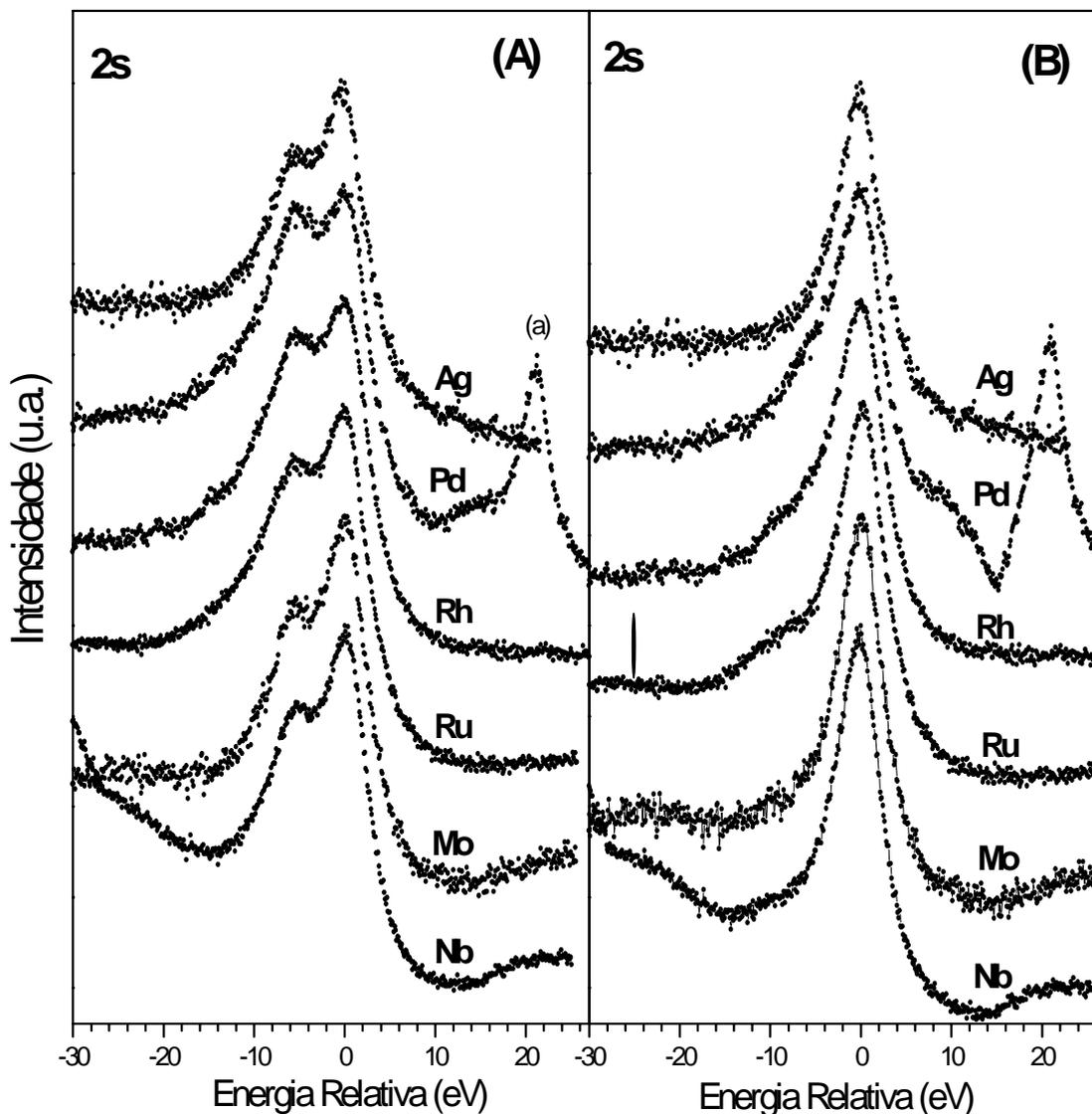


Fig.4.3- (A) XPS 2s da série dos metais 4d excitados com radiação de Ti. (B) Dados após subtração do satélite de raios-x devido à  $K\alpha_2$ . O pico (a) no espectro de Pd, refere-se ao XPS 3p<sub>1/2</sub> excitado por  $K\alpha$  de Al proveniente da janela do tubo de raios-x.

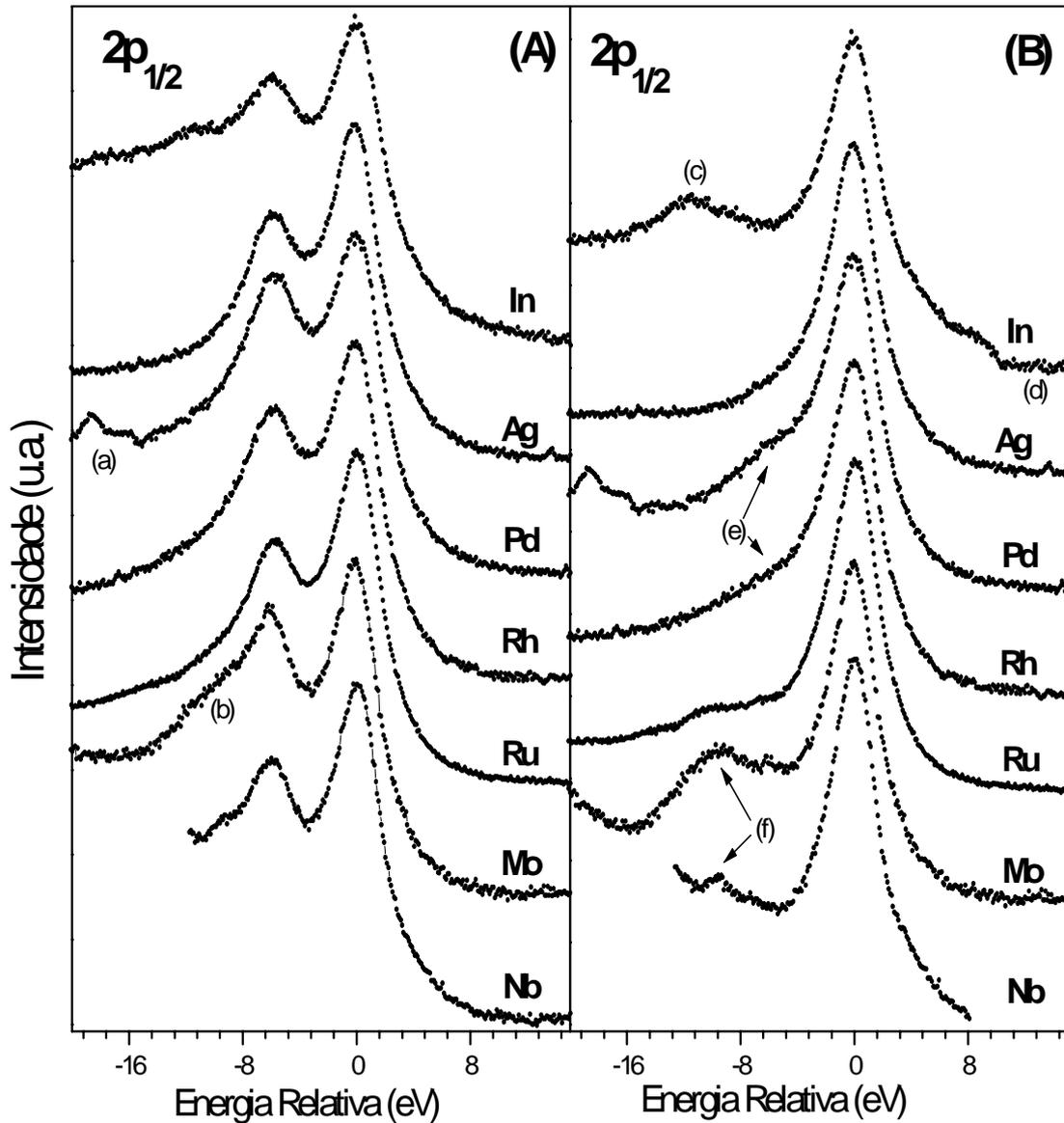


Fig.4.4- (A) XPS  $2p_{1/2}$  da série dos metais 4d excitados com radiação de Ti. (B) Dados após subtração do satélite de raios-x devido à  $K\alpha_2$ . (a) Pico Ag 3d excitado por  $K\beta$  do Al (window); (b) “ghost peak”; (c) plasmon; (d) e (f) artefatos da subtração devido a “ghost peak”; (e) satélite de shake-up.



situações, tínhamos as infelizes coincidências, de picos de níveis mais externos (menor energia de ligação) sendo excitados por raios-x de Al e superpondo-se com os picos envolvidos no estudo. Obviamente, que no processo de subtração do satélite de raios-x devido a  $K\alpha_2$  na coluna (B), toda estrutura que não foi excitada por  $K\alpha$  do Ti ( $K\alpha$  do Al,  $K\beta$  do Ti) ou ainda que não dependa do raios-x (Auger) produzirá um artefato<sup>1</sup> que não representa a realidade (exemplo: espectro Pd da coluna (B)). Nos casos aqui apresentados, tal coincidência não chega a afetar os dados a ponto de invalidar as medidas de largura de linha.

Para o nível  $2p_{1/2}$  apresentado na figura 4.4, já conseguimos acessar também o In. Como no caso do  $2s$  do Pd, aqui a estrutura (a) refere-se ao nível  $3d$  excitado por raios-x de Al. A estrutura (b) corresponde a um “ghost peak” produzindo um artefato (f) no processo de subtração. No caso específico do In, devido a hibridização tipo  $sp$  da banda de valência, começamos a notar a formação dos picos de perdas devido a plasmons(c) [9]; ao contrário dos outros metais anteriores na série que apresentam muito pouca ou quase nenhuma característica “ $sp$ ” da banda de valência.<sup>2</sup> O pico (e) corresponde a um satélite de shake-up, que para o Pd está situado a aproximadamente 6 eV do pico principal [10].

Completando, na figura 4.5 pudemos acessar o nível  $2p_{3/2}$  para os 9 metais propostos para estudo. Novamente aparecem alguns “ghost peak”<sup>3</sup> (a) e (e) produzindo artefatos no processo de subtração da coluna (B). De forma mais clara, notamos a formação de plasmons no In e Sn, representados pelos picos (b) e (c). Novamente, temos o satélite de shake-up em (d).

Um dos testes da estabilidade numérica do processo de subtração do satélite de raios-x de Ti pode ser verificada, convoluindo o resultado da subtração com a Lorentziana da equação 4.4. Na hipótese do processo ser estável, deveríamos obter a componente do espectro experimental devido somente a  $K\alpha_2$ ; uma soma direta das duas componentes deveria resultar nos dados experimentais. Isto se verificou perfeitamente e pode ser visto para o caso do Pd  $2s$  na figura 4.6

---

<sup>1</sup> Todas as estruturas que não apresentam o pico devido a  $K\alpha_2$  do Ti será denominada como “ghost peak”.

<sup>2</sup> No caso dos metais com apenas elétrons  $4d$  na banda de valência, não apresentam plasmons significativos devido a característica localizada desta banda. De forma oposta, nos metais “ $sp$ ” como o In, os elétrons com características  $sp$  são mais delocalizados; cabendo desta forma em primeira aproximação o modelo de elétrons quase livres para explicar a formação da série de plasmons.

<sup>3</sup> Neste caso as estruturas denominadas “ghost peaks” são XPS da banda de valência excitado pelo raios-x de Al (window).

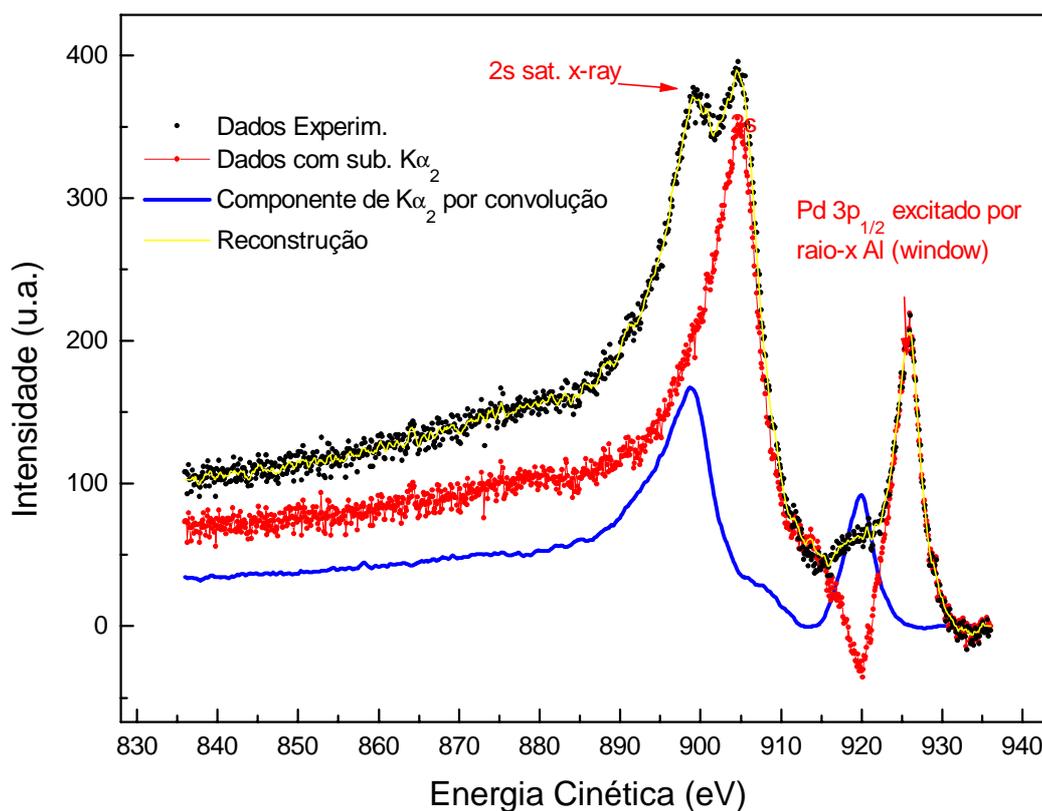


Fig.4.6- Verificação da estabilidade numérica na subtração da componente do espectro, devido a  $K\alpha_2$  do Ti. A linha em vermelho corresponde ao espectro após subtração; a linha em azul é o resultado da convolução da linha vermelha com a Lorentziana da equação 4.4; a linha preta são os dados experimentais e a amarela a reconstrução destes através da soma da linha vermelha e azul.

#### 4.4- Medida da Largura de Linha

Os dados experimentais após subtração do satélite de raios-x, contém basicamente um pico singelo ( adicionado aos efeitos de background, satélites, plasmons e assimetrias de linha) cuja largura de linha contém as contribuições da linha de raios-x  $K\alpha_1$ , da resolução do espectrômetro e da largura natural de linha, conforme o produto de convolução do primeiro termo da equação 4.2 . Assumindo como primeira aproximação que o fator de assimetria descrito na equação 2.16 é muito pequeno, então podemos dizer que neste limite a forma da contribuição natural de linha pode ser descrita por uma Lorentziana. A separação da contribuição do espectrômetro (Gaussiana) e do raios-x

através de uma deconvolução dos dados introduz muitos erros numéricos como discutido no capítulo 2. Neste caso, optamos por ajustar à curva experimental uma função do tipo Voigt. A definição da função de Voigt é o produto de convolução entre uma Lorentziana e uma Gaussiana; desta forma, podemos associar a componente de resolução do espectrômetro à parte Gaussiana, e as outras duas (raios-x e forma de linha) à parte Lorentziana. O único parâmetro Gaussiano a ser ajustado é a largura, dada pela resolução do espectrômetro (equação 3.1) e calculado como 1.052 eV (FWHM). Desta forma a largura Lorentziana é a soma direta da largura natural de linha e a largura da componente de raios-x  $K\alpha_1$ . Em algumas situações como o caso do Pd, onde existe uma evidente assimetria de linha, utilizamos uma aproximação [11] da função de Mahan-Doniach-Sunjic comentada no capítulo 2. Os resultados concordaram dentro do erro experimental e de “ajuste” com aqueles encontrados usando a função de Voigt.

Uma das dificuldades para se obter um bom ajuste de curvas, foi o tratamento de background. Pudemos verificar que existia muito pouca diferença entre o resultado obtido usando os procedimentos de Tougaard ou Shirley (vide-apêndice A). Contudo como os parâmetros do background de Tougaard varia para diferentes materiais; optamos por utilizar o background Shirley.

Um segundo cuidado tomado foi o de subtrair o background somente após a subtração do satélite de raios-x. Verificamos anteriormente que o processo de subtração do satélite é numericamente estável e introduz muito pouco erro (a menos das situações onde acontecem os artefatos); já para a subtração de background, a propagação de erros é muito maior: primeiramente, nosso modelo de background (Shirley) é uma aproximação do background experimental; além disso, este é extremamente sensível a forma de linha. Desta forma, no caso de subtrairmos primeiramente o background, a introdução de erros no espectro propaga-se fortemente na subtração do satélite, no caso da hipótese de imagem da linha principal ficar invalidada. Na figura 4.7 mostramos um exemplo de subtração de background para o caso do In  $2p_{3/2}$ . após subtração do satélite de raios-x usando os modelos de Tougaard e Shirley.

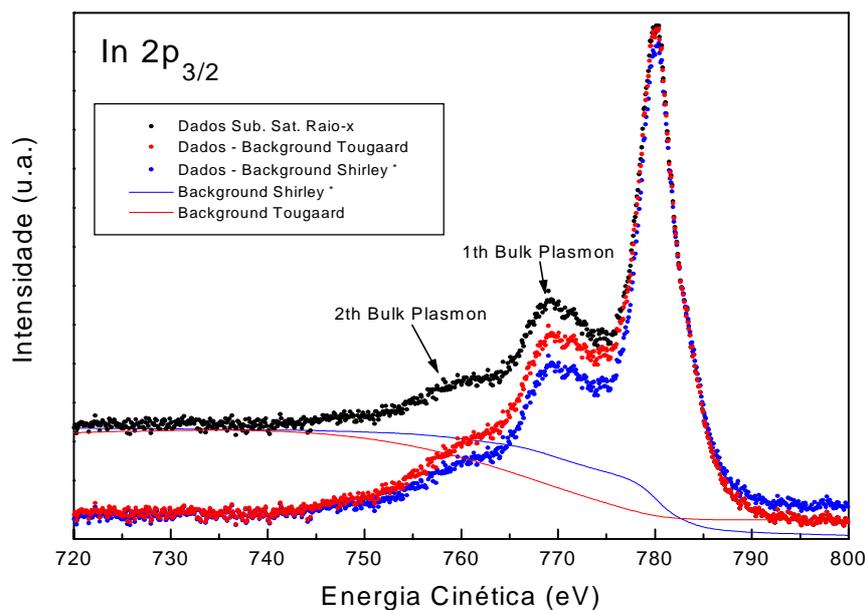


Fig.4.7- Subtração de background para o In  $2p_{3/2}$  após subtração do satélite de raios-x usando os procedimentos de Tougaard (com parâmetros para a função universal provenientes de uma média dos parâmetros encontrados para Cu,Ag e Au [12]) e Shirley \* modificado.

Na figura 4.8 mostramos um exemplo de ajuste dos dados experimentais usando função Voigt para a Ag 2s.

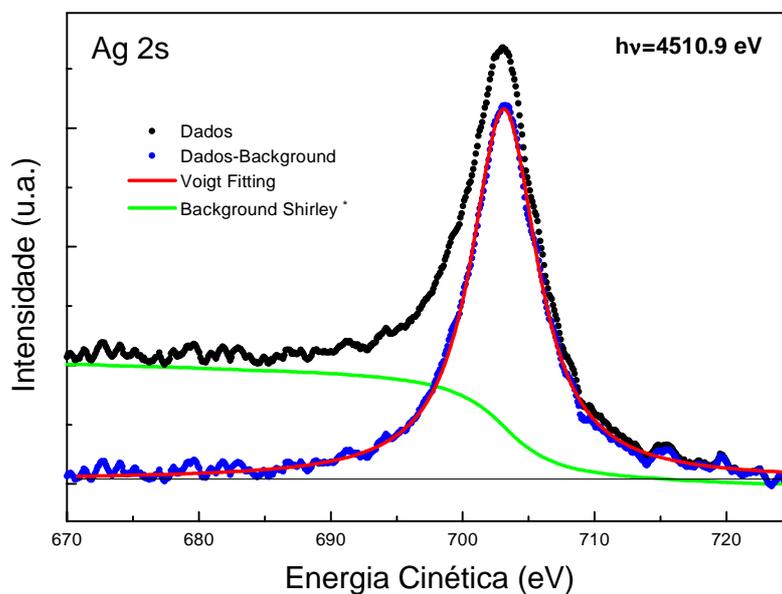


Fig.4.8- Espectro Ag 2s após subtração do satélite de raios-x de Ti. Este exemplo mostra um típico ajuste de curvas utilizando função de Voigt. Neste caso, resultou em uma largura natural de linha de 3.93 eV após fixar a largura da componente Gaussiana em 1.052 eV e posteriormente subtrair a largura devido ao raios-x.

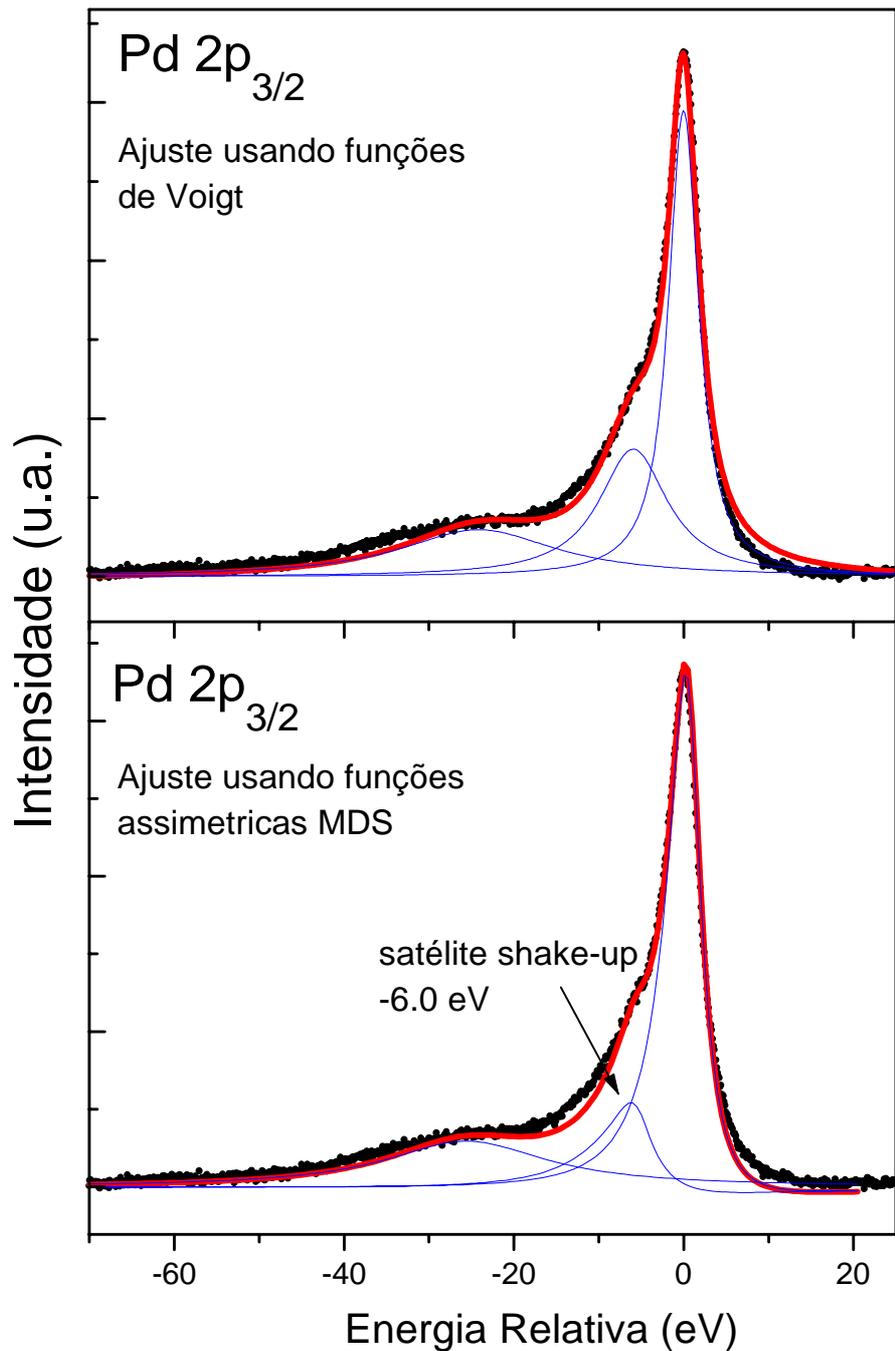


Fig.4.9- Espectro Pd  $2p_{3/2}$  após subtração do satélite de raios-x de Ti, com ajuste de curvas utilizando primeiramente um conjunto de funções de Voigt e posteriormente funções assimétricas numa aproximação do modelo de Mahan-Doniach-Sunjic (MDS); neste caso o melhor valor para o parâmetro de assimetria foi de  $\alpha=0.23$ . As larguras de linha (FWHM) nos dois casos concordaram com um erro menor que 5%; sendo de 2.0 eV para a linha principal e 10.6 eV para o satélite. A estrutura que aparece em -24 eV é provavelmente produzida por processos extrínsecos[13] de perda durante a propagação do foto-elétron pelo material.

No caso do Pd onde a assimetria de linha é considerável, fizemos dois tipos de ajuste para comparação dos resultados: primeiramente, utilizando a aproximação de funções de Voigt (para o pico principal, e satélites ); e posteriormente usando uma forma de linha que inclui assimetria nos picos segundo uma aproximação da equação de Mahan-Doniach-Sunjic [11]. Na figura 4.9 podemos verificar a comparação entre os ajustes para o Pd  $2p_{3/2}$  onde a largura natural de linha nos dois modelos de ajuste é de aproximadamente 2.0 eV.

<b>Tabela 4.1- Resultados para 2s</b>						
<b>Z</b>	<b>Larguras Experimentais (eV)</b>			<b>Largura teoria (eV)</b>		
	<b>B.E ±0.5 (eV)</b>	<b>Nosso (XPS)</b>	<b>P.Putila et al. [14] (raios-x)</b>	<b>McGuire [15]</b>	<b>Chen et al. [16]</b>	<b>Krause et al. [17]</b>
Nb	<b>2694.60</b>	<b>3.60</b>	3.78 e 3.92			3.94
Mo	<b>2867.10</b>	<b>3.64</b>	3.60 e 3.72			4.25
Ru	<b>3225.35</b>	<b>3.47</b>	3.32 e 3.66			4.58
Rh	<b>3412.64</b>	<b>3.43</b>	3.36 e 3.96		6.77	4.73
Pd	<b>3605.43</b>	<b>3.08</b>	3.48 e 3.82			4.93
Ag	<b>3808.13</b>	<b>3.93</b>	3.27 e 3.91	9.03	6.85	5.88
In	*	*	*			5.00
Sn	*	*	*	5.8	3.0	2.97
Sb	*	*	*	4.1		3.13
<b>Tabela 4.2- Resultados para 2p<sub>1/2</sub></b>						
Nb	<b>2462.54</b>	---	1.63			1.87
Mo	<b>2625.99</b>	---	1.65			1.97
Ru	<b>2967.77</b>	<b>1.92</b>	1.92			2.23
Rh	<b>3146.72</b>	<b>1.98</b>	2.04		2.13	2.35
Pd	<b>3331.22</b>	<b>2.15</b>	2.15			2.43
Ag	<b>3525.23</b>	<b>2.19</b>	2.24	2.57	2.32	2.57
In	<b>3938.73</b>	<b>2.64</b>	2.65			2.72
Sn	*	*	2.61		2.64	2.84
Sb	*	*	2.64			3.00
<b>Tabela 4.3- Resultados para 2p<sub>3/2</sub></b>						
Nb	<b>2368.32</b>	<b>1.60</b>	1.59			1.66
Mo	<b>2521.17</b>	<b>1.59</b>	1.63			1.78
Ru	<b>2838.81</b>	<b>1.70</b>	1.54			2.00
Rh	<b>3004.38</b>	<b>1.78</b>	1.89		1.96	2.13
Pd	<b>3174.08</b>	<b>2.00</b>	2.00			2.25
Ag	<b>3352.56</b>	<b>2.03</b>	2.25	2.12	2.15	2.40
In	<b>3730.88</b>	<b>2.57</b>	2.50			2.65
Sn	<b>3928.94</b>	<b>2.49</b>	2.47		2.43	2.75
Sb		---				

\* Impossibilidade de medir com  $K\alpha$  Ti --- Dados com interferência de outros picos.

Apresentamos nas tabelas 4.1, 4.2, 4.3 os valores obtidos experimentalmente para a energia de ligação e a largura de linha (FWHM) usando ajustes de curvas com funções Voigt para os espectros dos níveis  $2s$ ,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  apresentados nos gráficos 4.3, 4.4, 4.5.

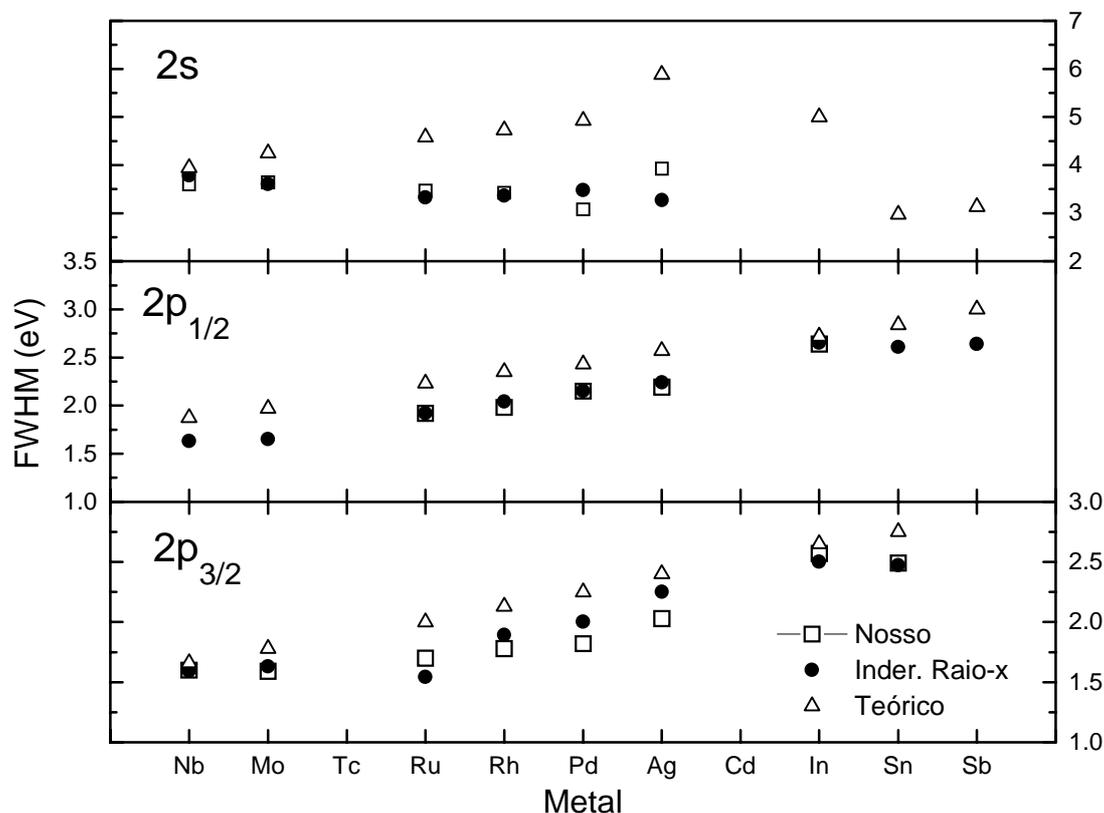


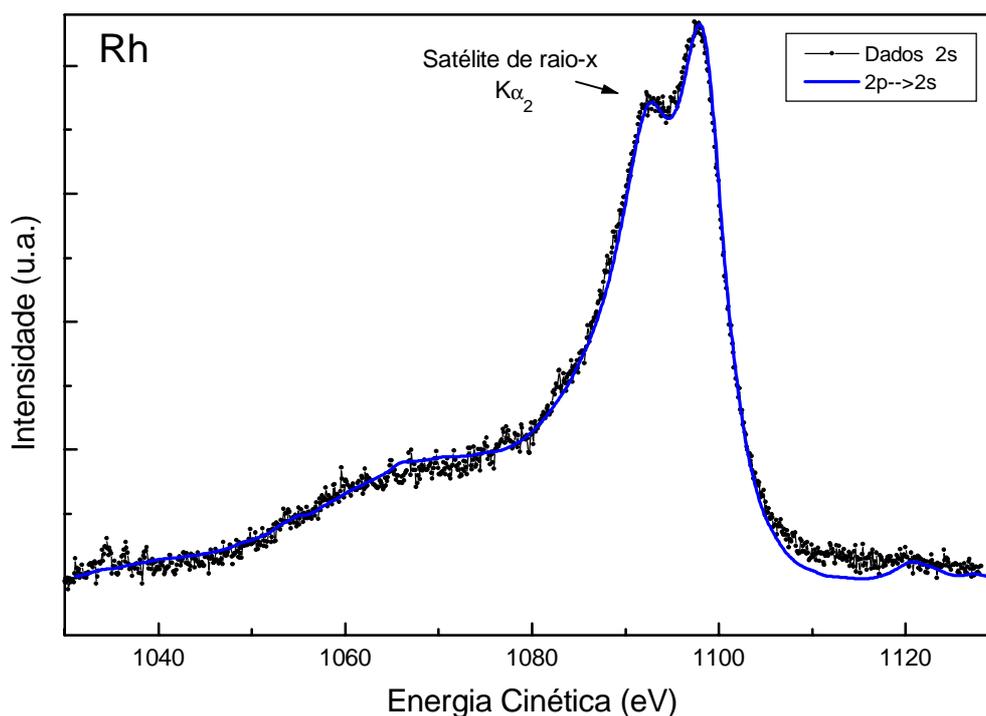
Fig.4.10-Largura de Linha para  $2s$ ,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  comparados com determinações indiretas via espectros de raios-x [14] e cálculos semi-impíricos [17].

### 4.5 - Alargamento Coster-Kronig

Obviamente, parte do alargamento de linha existente entre  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  pode ser atribuído à uma diminuição do tempo de vida dos buracos  $2p_{1/2}$  devido a uma transição Auger do tipo Coster-Kronig envolvendo os níveis  $L_2L_3X$ ; como já explicamos no capítulo 2, neste tipo de transição, temos os buracos inicialmente no nível  $L_2$  sendo doados via uma transição eletrônica para o nível  $L_3$ . Em uma situação onde o processo de relaxação de uma vacância de caroço não acontece por fluorescência de raios-x, podemos assumir que a diferença entre as larguras de linha dos picos  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  nos fornece exatamente o termo de relaxação Coster-Kronig. No nosso caso, não

acreditamos nesta hipótese, pois já estamos em uma situação onde a relaxação por fluorescência é significativa. Contudo, pelos resultados teóricos descritos por Chen e colaboradores [16] assumimos que a fluorescência para  $L_2$  e  $L_3$  é aproximadamente igual; de forma que a componente de alargamento da linha XPS por fluorescência deve ser igual nos dois casos. Podemos verificar os nossos ajustes de curvas usando a hipótese de alargamento Coster-Kronig; neste caso, a linha  $2p_{1/2}$  é uma imagem da linha  $2p_{3/2}$  alargada por uma Lorentziana. De forma semelhante, a linha  $2s$  é uma imagem das linhas  $2p$ , contudo não podemos dizer diretamente que o seu alargamento é devido somente às transições Coster-Kronig, já que esta pertence a uma outra sub-camada.

Na figura 4.11 mostramos um exemplo para o caso do Rh  $2s$ ; onde comparamos os dados experimentais após subtração do background com os dados da linha  $2p_{3/2}$  convoluidos com uma Lorentziana centrada no pico principal e com largura (FWHM) de  $1.75 \pm 0.10$  eV. O erro mostra uma tolerância entre o maior e menor valor de Lorentziana que melhor ajusta os dados.



**Fig.4.11-Dados experimentais para o Rh  $2s$  após subtração de background. A linha em azul corresponde aos dados do Rh  $2p_{3/2}$  convoluido com uma Lorentziana de largura 1.75 eV (FWHM).**

A determinação da componente de alargamento Coster-Kronig é importante visto que esta pode ajudar na elucidação de dúvidas com respeito a forma de relaxação

do átomo após a foto-emissão; e ainda decidir sobre a origem de picos satélites como sendo devido a shake-up, Coster-Kronig, ou ainda uma mistura dos dois. Na tabela 4.4 mostramos uma determinação experimental da componente de alargamento Coster-Kronig:  $\Gamma_{CK}$  devido às transições  $L_2L_3X$ ; onde X corresponde a estados energeticamente possíveis, segundo a equação 2.19 de conservação de energia para transições Auger descrita no capítulo 2. O relaxamento do nível  $L_2$  via Coster-Kronig não é muito intenso [18], contudo para  $L_1$ , as transições CK  $L_1L_2X$  e  $L_1L_3X$  são importantes na relaxação deste nível. Desta forma podemos imaginar que o alargamento do nível  $L_2$  com respeito a  $L_3$  está indiretamente ligado com o número de buracos que são doados de  $L_1$  para  $L_2$  e de  $L_1$  para  $L_3$ ; de forma que o alargamento Coster-Kronig  $\Gamma_{CK(L_2L_3X)}$  determinado diretamente pela diferença entre as larguras de  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  pode também ser verificado por:

$$\Delta\Gamma_{CK(L_2L_3X)}^{indireto} = \Delta\Gamma_{L_{13}} - \Delta\Gamma_{L_{12}} \quad (4.7)$$

$$\Delta\Gamma_{L_{13}} = \Gamma_1 - \Gamma_3 \quad \text{e} \quad \Delta\Gamma_{L_{12}} = \Gamma_1 - \Gamma_2 \quad (4.8)$$

onde  $\Gamma_i$  é a largura dos picos  $2s$ ,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  correspondendo respectivamente a  $i= 1, 2$  e  $3$ .

Tabela 4.4- Determinação do alargamento Coster-Kronig devido à $L_2L_3X$					
Elemento	$\Delta\Gamma_{L_{13}}$	$\Delta\Gamma_{L_{12}}$	$\Delta\Gamma_{CK(L_2L_3X)}^{indireto}$	$\Delta\Gamma_{CK(L_2L_3X)}^{direto}$	$\Delta\Gamma_{CK(L_2L_3X)}^{Teoria[16]}$
Ru	1.77	1.55	0.22	0.22	
Rh	1.65	1.45	0.20	0.20	0.15
Pd	1.08	0.93	0.15	0.15	
Ag	1.90	1.74	0.16	0.16	0.16

No próximo capítulo, estaremos usando os resultados de XPS (largura de linha e componente Coster-Kronig) juntamente com o estudo de várias transições Auger para explicar e quantificar os satélites de múltiplos estados finais.

#### **4.6 - Referências**

- [1] S. Hüfner, G. K. Werthern, *Phy. Let. A*, **51** (1975) p. 299;
- [2] Referências 18, 19 e 20 do Capítulo 2.
- [3] L. A. Feldkamp, L.C. Davis, *Phy. Rev. B*, **22** (1980) p. 3644;
- [4] E.J. McGuire, *Phy. Rev. A*, **5** (1972),p. 1043- e p. 1052-;
- [5] N. Mårtensson and R. Nyholm, *Phy. Rev. B*, **24** (1981) p. 7121;
- [6] Bearden and Shaw, *Phy. Review*, **48** (1935) 18;
- [7] R. Nyholm and N. Mårtensson, *Chem. Phys. Let.*, **74** (1980) p. 337;
- [8] A. de Siervo, R. Landers, S. G. C. de Castro, and G.G. Kleiman, *Journal of Electron Spectroscopy and Rel. Phen.*, **88-91**, (1998),p. 429;
- [9] Capítulo 4 da referência [4] no capítulo 2;
- [10] N. Mårtensson and R. Nyholm, *Phy. Rev. Letters* **45** (1980) p. 754; and p. 482;
- [11] P. Steiner, H. Höchst, S. Hüfner, *Z. Physik B*, **30** (1978) p. 129;
- [12] Referência [17] do capítulo 2;
- [13] Os processos extrínsecos de perdas estão ligados ao transporte de um elétron desde o seu estado ligado até um estado de contínuo. Podemos citar como exemplo os plasmas de origem extrínseca que normalmente interpretamos usando a imagem de uma série de excitações coletivas dos elétrons de valência num modelo de elétrons quase livres (veja por exemplo : Frederick Wooten, *Optical Properties of Solids - Chapter 9*, Academic Press, New York, 1972);
- [14] P. Putila-Mäntylä, M. Ohno, and G. Graeffe, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.*, **17** (1984) p. 1735;
- [15] E. J. McGuire, *Phys. Rev. A*, **3** (1971) p. 1801;
- [16] M. H. Chen, B. Crasemann, and H. Mark, *Phy. Rev. A*, **24** (1981) p. 177;
- [17] M. O. Krouse and J. H. Oliver, *Journal Phys. Chem. Ref. Data*, **8** (1979) p. 329;
- [18] J. McGuire, Sandia Lab. , Albuquerque, New Mexico 87115 (SC-RR-710075).

## Capítulo 5

# Transições Auger das séries LMM e LMN para os Metais de 5<sup>o</sup> Período: Resultados Experimentais e Comparação Teórica

### 5.1 Introdução:

Assim como o estudo da forma de linha XPS pode prover informações importantes sobre a estrutura eletrônica, estado químico e tempo de vida de foto-buracos; para um determinado átomo na superfície ou no volume do material analisado; as transição Auger constituem-se em uma ferramenta não menos importante e elucidativa. Para o caso de moléculas e sólidos, as mudanças na forma de linha do espectro Auger induzido pelo estado químico em que se encontram os átomos, revela informações a respeito da estrutura eletrônica local, como: os efeitos de correlação entre elétrons; mistura de estados de valência de diferentes átomos; transferência de carga e processos de blindagem do foto-buraco por elétrons de valência. Muitas destas informações só podem ser obtidas mais claramente com o estudo da forma de linha de uma transição Auger.

## Transições Auger da Série LMM e

Enquanto que a espectroscopia de elétrons excitados por raios-x (XPS) é basicamente uma espectroscopia do estado fundamental<sup>1</sup>, a espectroscopia de elétrons Auger excitados por raios-x (XAES) é fundamentalmente uma espectroscopia de estados excitados; tendo em vista que: o estado final da foto-emissão, que constitui o estado inicial da transição Auger, é como no caso do estado final da transição Auger, um estado excitado do átomo. Com isto, um outro aspecto importante no estudo das transições Auger é que ela nos proporciona a possibilidade de se entender a dinâmica de resposta de um sistema de muitos corpos a um potencial de perturbação localizado e com tempo de vida finito. Desta forma podemos dizer que o processo Auger é um laboratório intrínseco para o estudo de fenômenos envolvendo muitos corpos; podendo ser utilizado inclusive para testar os limites dos diferentes modelos atômicos existentes.

Neste trabalho procuramos estudar sistematicamente diferentes transições Auger cujo estado inicial contém uma vacância na camada L (nível de caroço) e o estado final contém vacâncias na camada M (ainda nível de caroço) e/ou na camada N (banda de valência). Consideramos que no primeiro caso (LMM) as transições envolvem somente níveis de caroço (CCC) de forma que podemos considerá-las quase atômicas desprezando totalmente os efeitos de ambiente químico para o modelamento da forma de linha. Já na situação de transições Auger do tipo LMN (CCV) estas já envolvem um estado de valência de tal forma que não esperamos que os modelos atômicos interpretem muito bem os dados experimentais, devido a possíveis mudança da forma de linha com os efeitos de estado sólido. No caso das transições tipo CCC utilizamos os resultados teóricos para ajudar a separar e explicar a parte não atômica da transição (satélites de shake-up, Coster-Kroning e serie de plasmons).

Na figura 5.1 mostramos um espectro ilustrativo de alta resolução da série das transições Auger envolvidas no trabalho para o caso do In. No decorrer deste capítulo, analisaremos com mais cuidado as transições eletrônicas mais intensas da série com vacâncias no estado final do tipo:  $3p^2$ ,  $3p3d$ ;  $3d^2$  e  $3d4d$ ; correspondendo respectivamente às transições  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ ,  $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$ ,  $L_{1,2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  e  $L_{2,3}M_{4,5}N_{4,5}$ .

---

<sup>1</sup> Não necessariamente conseguimos medir o estado fundamental do átomo com XPS.

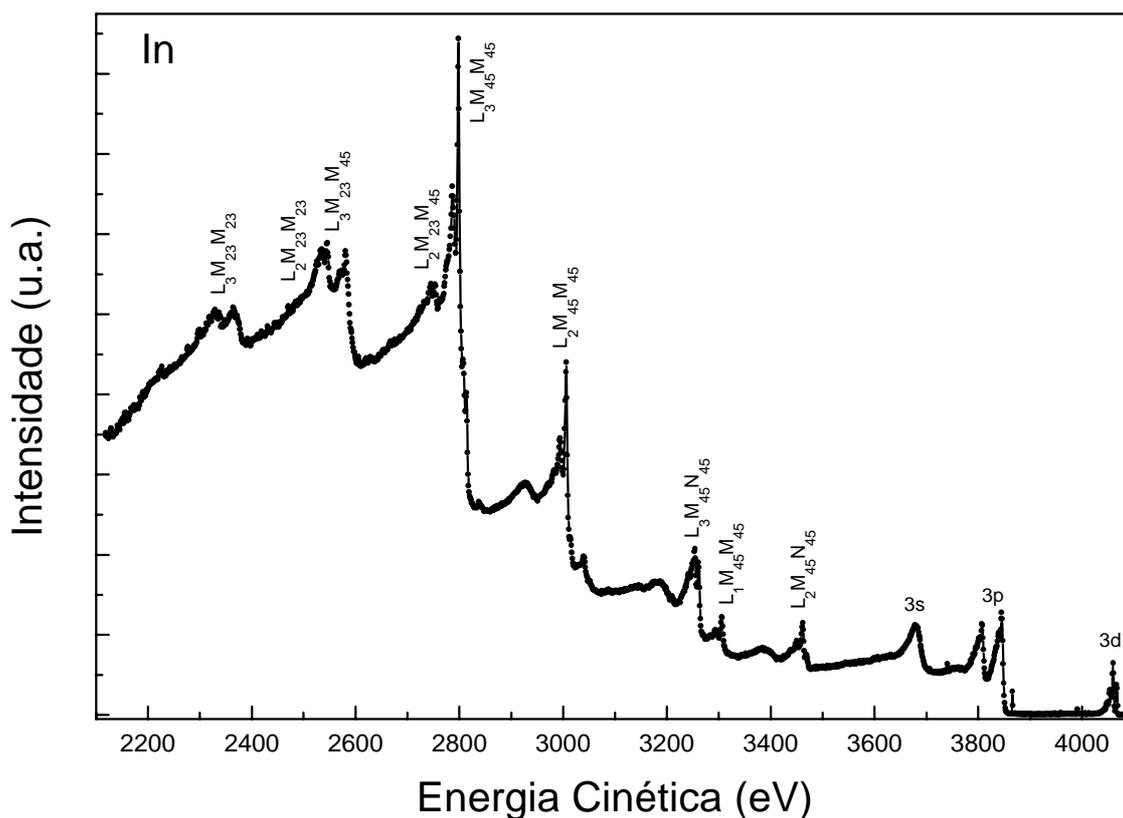


Fig. 5.1- Long Scan de 2200 a 4000 eV do In excitado com radiação de Ti , com as transições mais intensas identificadas.

## 5.2 Os casos dos $L_{1,2,3}M_{4,5}M_{4,5}$

As transições Auger  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  são as mais intensas da série e com largura de linha associada a cada multiplete muito estreita devido ao tempo de vida grande dos buracos que envolvem o estado final ( $3d^2$ ). Para os metais de transição bem como suas ligas, pode-se dizer que até então somente o caso do  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  para o Cu [1-5] está bem estudado no que diz respeito à estrutura atômica e de satélite. Para o caso do  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  nos metais da série 4d (5° período) muitas dúvidas e contradições ainda existem na literatura [6-9]. No caso de Rh, Pd, Ag, In, Sn e Sb são apresentados na literatura dados experimentais dos espectros  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  excitados por Bremsstrahlung de Al [7,9,11,12]. Devido à pouca intensidade desta radiação, a relação sinal ruído dos mesmos é ruim dificultando assim uma melhor comparação com cálculos atômicos. Para o caso particular do Rh, Pd e Ag, foram identificados estruturas de perdas do lado de menor energia cinética com relação ao pico principal, como sendo satélites de vacâncias

## Transições Auger da Série LMM e

espectadoras do tipo  $N_{4,5}$  que tiveram origem num processo de shake-up (ou processo de blindagem do foto-buraco inicial: vide capítulo 2). Esta interpretação é consistente com os dados experimentais em todos os aspectos. Algumas das razões que levam a ela são: (a) a distância em energia das estruturas de perdas em  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$  e  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  são as mesmas com relação às linhas principais; (b) a forma destas estruturas também são muito semelhantes; (c) a razão entre as intensidades das perdas com os picos principais é muito semelhante nos dois casos; (d) a posição em energia dos picos de perdas concordam com as calculadas por modelos de vacância espectadora  $N_{45}$  no processo de shake-up [11, 12, 13]

Os casos do Rh, Pd e Ag contrastam com as estruturas de perdas do Cu também identificadas nos espectros  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  e atribuídas às vacâncias espectadoras no nível 3d ( $M_{4,5}$ ) produzida anteriormente ao processo Auger em questão. Para o Cu temos: (a') a posição das estruturas relativas à  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$  e  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  são aproximadamente iguais e concordam com os cálculos de energia de uma transição do tipo  $L_3M_{4,5} \rightarrow M_{4,5}M_{4,5}M_{4,5}$  correspondendo a uma vacância espectadora  $M_{4,5}$ ; (b') a forma de linha de  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$  e  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  são muito diferentes entre si devido primeiramente, no caso de  $L_3$  como estado inicial, a uma forte separação de multipletos de estado final, causado pelo forte acoplamento de spin-órbita entre os 3 buracos  $M_{4,5}$ ; e para  $L_2$  como estado inicial, temos ainda a complicação devido a uma transição Coster-Kronig que doa buracos da linha principal  $L_2$  para a formação dos satélites em  $L_3$ ; (c') a razão entre as intensidades de  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$  e  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  é muito diferente da razão dada pela multiplicidade dos respectivos estados iniciais: parte da intensidade de  $L_2$  é transferida para os satélites de  $L_3$  devido ao Coster-Kronig  $L_2L_3M_{4,5}$  que precede a recombinação  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ . [14]

Consequentemente, no caso do Cu, as vacâncias espectadoras  $M_{4,5}$  que dão origem aos satélites presentes em  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  são devido principalmente a transição Coster-Kronig  $L_2L_3M_{4,5}$  mencionada acima; enquanto que para  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$  os satélites têm como estado inicial as vacâncias  $L_2M_{4,5}$  devido a uma mistura de processos de shake-up e Coster-Kronig do tipo  $L_1L_2M_{4,5}$  precedendo a transição em questão. É interessante notar que uma fração significativa do estado inicial do tipo  $L_3M_{4,5}$  é produzida diretamente na foto-emissão (isto é, shake-up).

De forma diferente das apresentadas para o caso do Cu; em Rh, Pd e Ag, a razão entre os picos  $(L_3M_{4,5}M_{4,5})/(L_2M_{4,5}M_{4,5})$  é aproximadamente igual à multiplicidade dos estados iniciais das transições (aproximadamente 2); sugerindo que a contribuição

Coster-Kronig  $L_2L_3X$  é muito pequena<sup>2</sup>. Tendo isto em vista, tendemos a concluir que a natureza dos satélites no caso do Cu e da série de metais 4d é diferente; sendo que no primeiro caso, os satélites são atribuídos majoritariamente a processos Coster-Kronig e no segundo a um processo de shake-up. Contudo existe ainda a possibilidade que os satélites presentes em Ag, Pd e Rh sejam devido à transição Coster-Kronig  $L_1L_{2,3}X$  (algo que não é possível concluir apenas com os dados de XPS dos níveis 2s e 2p). Para tanto medimos o espectro  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$  e através de uma análise do mesmo pudemos obter algumas conclusões definitivas sobre a natureza do satélite.

### 5.2.1 O $L_1M_{4,5}M_{4,5}$

Na figura 5.2 apresentamos os resultados experimentais das transições Auger  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$  para os casos do Rh, Pd e Ag. Queremos analisar as estruturas presentes no lado de menor energia cinética relativo ao pico principal ( $^1G_4$ ). Para confirmar as nossas hipóteses de que tais estruturas eram satélites, primeiramente comparamos os dados experimentais com os cálculos teóricos para a estrutura atômica da transição.

### 5.2.2 Cálculo do $L_1M_{4,5}M_{4,5}$ no esquema *jj*-Intermediate Coupling (IC)

Como a transição em questão envolve apenas níveis de caroço, utilizamos o modelo atômico de camadas fechadas descrito no capítulo 2 para calcular os termos de multipletto e conseqüentemente a forma de linha da parte atômica da transição. Tratamos o *estado inicial* da transição como sendo o de uma vacância no nível  $L_1$  interagindo via acoplamento *jj* com uma vacância no contínuo, com momento angular igual ao do elétron Auger. Já para o *estado final*, consideramos as duas vacâncias no nível 3d interagindo via Acoplamento Intermediário (IC- Intermediate Coupling). A matriz correspondente ao termo de perturbação do Hamiltoniano apresentado na equações 2.20 (termos de *interação eletrostática residual* e de *spin-órbita* de uma configuração  $3d^2$ ) é dado por:

<sup>2</sup> Este resultado também pode ser comprovado pelo pouco alargamento da linha  $L_2$  de foto emissão em relação a linha  $L_3$ , correspondendo respectivamente aos níveis  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ . Tal alargamento devido à

## Transições Auger da Série LMM e

$$\Delta H_P = \begin{matrix} {}^1G_4 \\ {}^3F_4 \\ {}^3F_3 \\ {}^3F_2 \\ {}^1D_2 \\ {}^3P_2 \\ {}^3P_1 \\ {}^3P_1 \\ {}^1S_0 \end{matrix} \begin{pmatrix} -C & 2\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2\alpha & 3\alpha - A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha - A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4\alpha - A & -4\alpha\sqrt{\frac{3}{5}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4\alpha\sqrt{\frac{3}{5}} & -D & \alpha\sqrt{\frac{42}{5}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha\sqrt{\frac{42}{5}} & \alpha - B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha - B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2\alpha - B & -2\alpha\sqrt{6} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2\alpha\sqrt{6} & -E \end{pmatrix}$$

$$A = -\frac{58}{441}F^2(dd) + \frac{5}{441}F^4(dd)$$

$$B = \frac{77}{441}F^2(dd) - \frac{70}{441}F^4(dd)$$

$$C = \frac{50}{441}F^2(dd) + \frac{15}{441}F^4(dd)$$

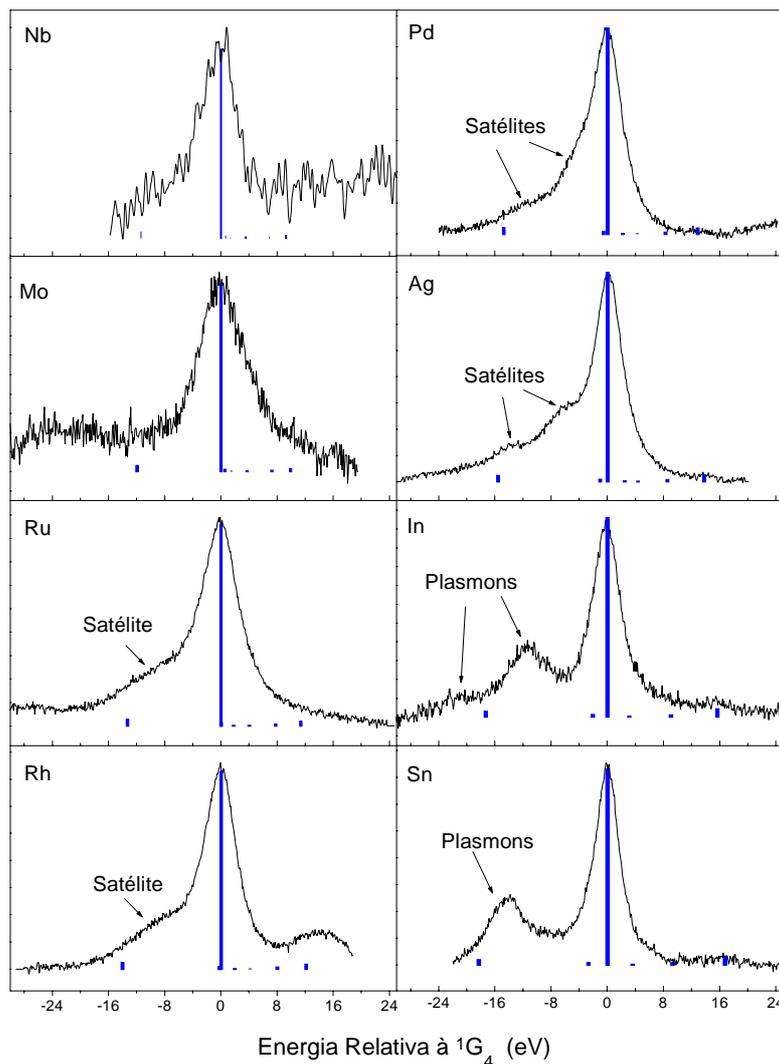
$$D = -\frac{13}{441}F^2(dd) + \frac{50}{441}F^4(dd)$$

$$D = \frac{140}{441}F^2(dd) + \frac{140}{441}F^4(dd)$$

A base para efetuar a diagonalização foi escolhida por conveniência como sendo a do esquema LS; visto que utilizamos os resultados para as integrais de Coulomb  $F^i(dd)$  tabelados por Mann [17]. O parâmetro  $\alpha = \frac{\Delta E_{M_{4,5}}}{5}$  corresponde à interação de spin-órbita e é obtido experimentalmente através da separação dos picos  $M_4$ - $M_5$  dos dados de XPS. Os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos, os autovalores e auto-vetores da diagonalização, bem como as intensidades relativas de cada multipletto da transição estão apresentados nos Apêndices B e C.

---

transição Coster-Kronig  $L_2L_3X$  (onde o melhor candidato para X é o  $N_{4,5}$ ) pode ser verificado na tabela 4.2 do capítulo 2.



**Fig. 5.2- Dados Experimentais das transições Auger  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$  na série Nb-Sn . As barras em azul representam o cálculo teórico no limite de acoplamento  $jj-IC$ .**

Através dos cálculos teóricos, notamos que as estruturas indicadas na figura 5.2 como satélites não apresentam nenhuma contribuição da parte atômica da transição, pois o termo  $^1S_0$ , coincidente em energia, tem intensidade muito pequena. Portanto, concluímos que estas são mesmo estruturas satélites (descartada ainda a possibilidade de serem plasmons<sup>3</sup>). Resta agora saber qual a origem dos mesmos. Obviamente não temos a possibilidade de uma transição Coster-Kronig originar tais satélites, pois  $L_1$  é o último nível na camada L. Portanto, a única possibilidade que vemos é que tais satélites são devidos somente a processos de shake-up durante a foto-emissão do nível  $2s$  [8] (isto é, a criação de uma vacância espectadora em  $N_{4,5}$  devido à blindagem do potencial de

<sup>3</sup> Existe um grande número de trabalhos anteriores com ligas e ELS para se certificar que não eram plasmons [ 10]

## Transições Auger da Série LMM e

caroço: vide figura 2.2 [6-16]). Assim apresentamos uma interpretação que corrige as propostas anteriores [9] que afirmavam exatamente o contrário (origem devido a C-K tipo  $L_2L_3N_{45}$ ). As posições e intensidades em tais satélites são muito semelhantes às daquelas presentes nas transições  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ ; obviamente que não podemos descartar ainda a hipótese dos satélites em  $L_2$  e  $L_3$  serem devidos, em parte, a um processo Coster-Kronig do tipo  $L_1L_{2,3}X$ ; mas devido às semelhanças destes com os presentes em  $L_1M_{45}M_{45}$ , acreditamos que tal contribuição também seja pequena em relação aquela devido à shake-up. [15, 16]

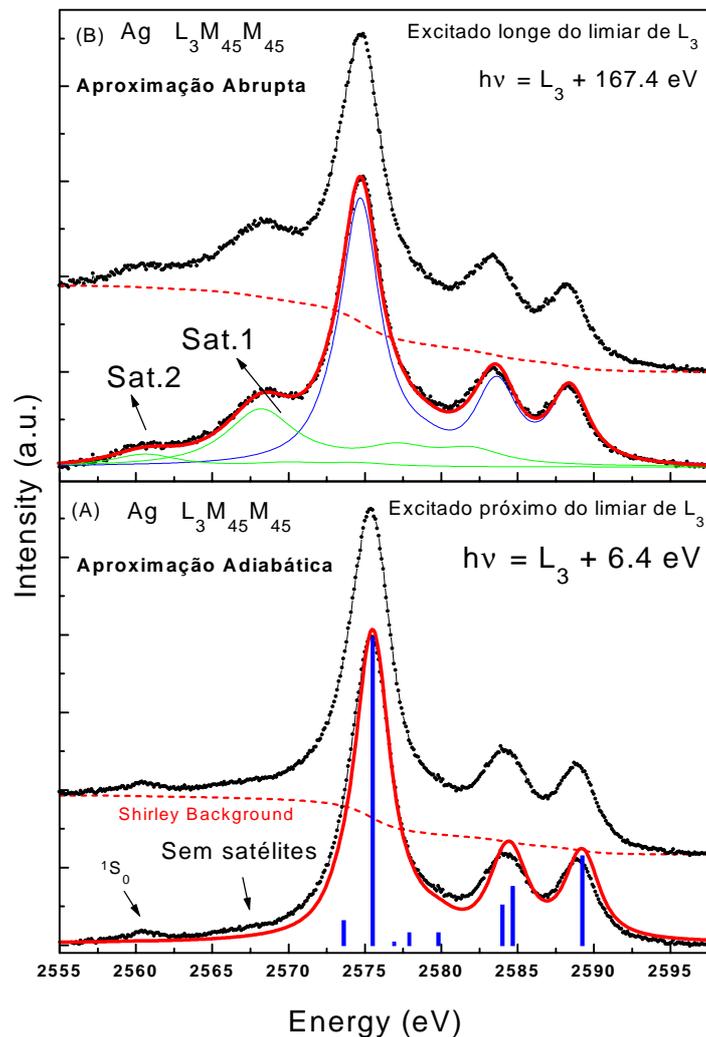
### 5.2.3 Satélites de $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ via radiação Síncrotron: Caso da Ag

Pudemos chegar à conclusão que os satélites em  $L_1M_{45}M_{45}$  em Rh, Pd e Ag são devidos somente a shake-up. Contudo para o caso dos  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ , temos apenas a hipótese sugerida acima. Para verificarmos a contribuição devido a transição Coster-Kronig, pudemos utilizar para o caso da Ag, radiação Síncrotron onde podíamos variar a energia dos fótons.

O planejamento da experiência consiste em:

1. Primeiramente excitamos cada nível que originará o estado inicial das transições próximo ao limiar de excitação; ou seja, excitamos a amostra com fótons com energia muito próxima a energia de ligação de cada nível. Nesta situação esperamos que a energia cinética do foto-elétron seja tão pequena que o tempo para este sair das proximidades do átomo seja da ordem do tempo de vida do foto-buraco. Nesta situação, durante o processo Auger o átomo efetivamente não tem o efeito de blindagem (limite da *Aproximação Adiabática*); com isso não devemos ter a formação de satélites.
2. Em uma segunda etapa, excitamos a amostra com fótons de energia próximas mas menor que a energia de ligação do nível  $L_2$ . Neste limite podemos monitorar o Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ , antes da abertura do canal  $L_2$ ; contudo pelo fato dos foto-elétrons serem rápidos (maior que 150 eV), esperamos a formação de satélites (sistema com forte interação no limite da *Aproximação Abrupta*)
3. A etapa 1 e 2 é agora feita para o nível  $L_2$ , sem no entanto excitar o nível  $L_1$ . Neste estágio monitoramos os Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  e  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ .

4. Por último executamos o mesmo processo com energia de fóton superior a de ligação do nível  $L_1$ .



**Fig. 5.3-** Espectros Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  da Ag excitados com radiação síncrotron. Em (A), os pontos são dados experimentais excitados com  $h\nu=3359$  eV; a linha vermelha corresponde ao ajuste teórico, e as barras representam a intensidade de cada multiplete calculado no esquema *jj-IC* [11,12]. Em (B) temos a mesma situação para energia de fóton  $h\nu=3520$  eV. Neste caso a linha azul corresponde à parte atômica e as linhas verdes aos satélites.

Na etapa 1, queremos primeiramente testar os cálculos teóricos da forma de linha da transição Auger no limite em que a probabilidade de criação de estados de shake-up é mínima. Na etapa 2, medimos a contribuição de satélite em  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  devido somente à shake-up. Na etapa 3 fazemos a mesma coisa para o  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ , e ainda medimos uma possível contribuição no satélite do  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  devido ao Coster-Kronig  $L_2L_3X$  (verificando assim os resultados obtidos por XPS do capítulo 2, e também as hipóteses

## Transições Auger da Série LMM e

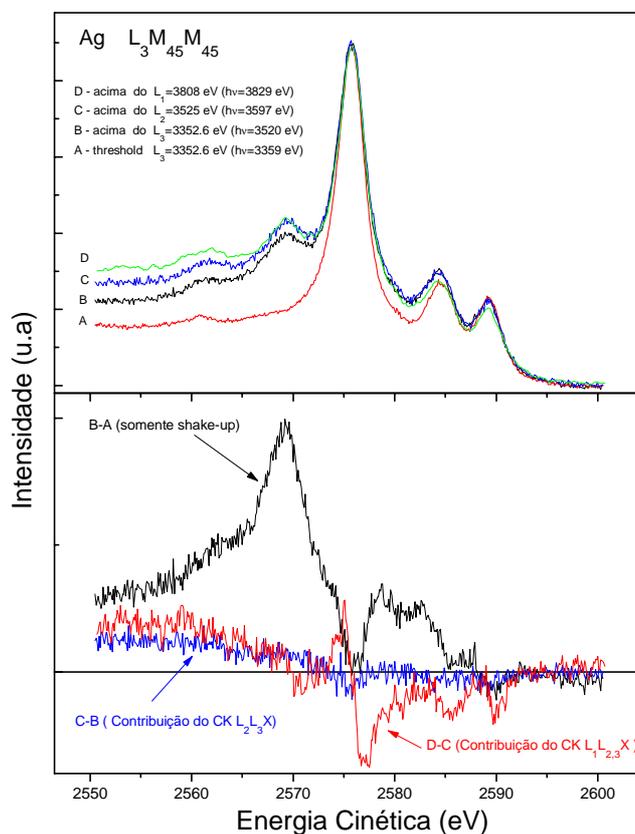
apresentadas na seção anterior). Por último, na etapa 4 medimos a contribuição do Coster-Kronig  $L_1L_{2,3}X$  para os satélites das duas transições Auger em questão.

Os resultados experimentais foram obtidos utilizando-se uma amostra pura de Ag policristalina, na forma de folha e que recebeu um tratamento idêntico ao apresentado no capítulo 3. As medidas foram obtidas com um Analisador Hemisférico com raio médio de 125 cm (Ômicron EA125 HA) instalado num sistema de UHV com pressão base de  $2-5 \times 10^{10}$  Torr; operando no modo de energia de passagem constante, fixado em 44 eV. Os fótons utilizados para excitação são provenientes da linha de raios-x moles SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), cuja energia, podíamos variar desde 1800 à 4000 eV [18].

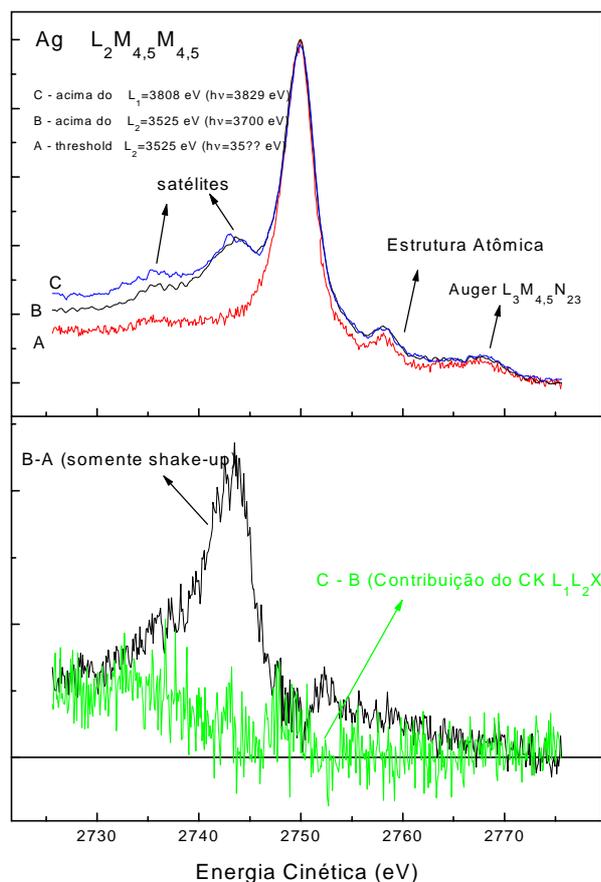
Na figura 5.3 mostramos os resultados para o  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  excitado com energia de fóton em duas situações: (A) apenas com 6.4 eV acima do limiar de excitação do nível  $L_3$  e em (B) com 167.4 eV do limiar de  $L_3$ , contudo com energia ainda insuficiente para excitar  $L_2$ . Como era esperado, em (A) temos que a aproximação adiabática é válida e não existe a presença de satélites. Notamos que o modelo de transição Auger quase atômica é totalmente válido neste limite, através da comparação entre os dados e a previsão da teoria atômica no esquema *jj-IC*. Para o caso em (B), o foto-elétron tem muita energia cinética, de tal forma que podemos considerá-lo muito longe do sistema (átomo) durante a transição Auger. Neste limite, se recordarmos o capítulo 2, num sistema com forte correlação eletrônica, a aproximação abrupta é válida, possibilitando diferentes estados finais para o sistema, os quais darão origem aos satélites. Neste caso, os satélites podem ser interpretados como transições Auger provenientes de um átomo com  $Z+1$ , inserido na matriz sólida; desta forma o satélite pode ser representado em primeira aproximação por uma imagem da linha atômica com tempo de vida maior.

Nos dois casos, o ajuste teórico é representado por curvas envelope (em vermelho) que é a soma do conjunto de 9 (caso A) e 27 (caso B) funções de Voigt. Os parâmetros intensidade e posição relativa dos picos estão fixos pela teoria ( no caso dos satélites usamos os valores calculados segundo a aproximação  $Z+1$  [11,12]), a componente de largura Gaussiana fixada pela resolução experimental em 1.052 eV ; e todas as componentes de largura Lorentziana são vinculadas para serem iguais em cada conjunto; o melhor valor ajustado foi de 2.2 eV (FWHM) em A; e para o caso em B temos: 2.6 , 4.9 e 4.9 eV para a parte atômica, satélite 1 e satélite 2 respectivamente.

Na figura 5.4 apresentamos os espectros para o  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  em várias situações de energia de fóton. O espectro **A** corresponde à situação onde excitamos a amostra próximo do limiar de  $L_3$  (energia de ligação igual à 3352.6 eV); em **B** estamos totalmente no limite abrupto, mostrando a formação somente do satélite de shake-up; em **C** excitamos a amostra com energia superior a do nível  $L_2$  de forma que criamos a possibilidade de um canal de relaxação Coster-Kronig  $L_2L_3X$ ; por último em **D**, excitamos a amostra com energia superior ao nível  $L_1$  criando a possibilidade do canal CK  $L_1L_{2,3}X$ . Pelo gráfico inferior da figura 5.4, podemos estimar a contribuição de cada canal de relaxação para os satélites. A curva **B - A** nos dá uma medida do efeito devido somente à shake-up; a estimativa é de que este corresponde à 30% da intensidade da curva **A**.



**Fig. 5.4-** Espectros Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  da Ag excitados com radiação síncrotron para diferentes energias de fótons.



**Fig. 5.5-** Espectros Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  da Ag excitados com radiação síncrotron para diferentes energias de fótons.

De outro ponto de vista, no espectro **B**, 23% dos estados finais da transição Auger são de satélites; demonstrando um forte efeito de blindagem no sistema. Já a curva **C-B** não mostra uma clara contribuição do satélite devido a CK  $L_2L_3X$  confirmando os resultado dos dados de XPS (capítulo 4) e Auger excitados por Bremsstrahlung e ou Ti. Por último, a curva **D-C**, corresponde a contribuição do canal CK  $L_1L_{2,3}X$ ; como sugerido na seção anterior a contribuição deste canal também é muito pequena.

Na figura 5.5, mostramos a mesma situação da figura 5.4; agora para o caso do  $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ . Como esperado, novamente a contribuição devido somente a processos de shake-up (curva **B - A**) equivale a 32 % da curva A (limite adiabático). Com a abertura do canal de CK  $L_1L_{2,3}X$  em **C**, podemos verificar que a contribuição ao satélite devido ao CK  $L_1L_2X$  (curva **C-B** em verde) é nula ou muito pequena.

### 5.3 Os casos dos $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$ e $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$

Para as transições vistas na seção 5.2, que ainda são do tipo CCC para os metais do 5º período, as vacâncias que se correlacionam no estado final são do tipo 3d.(vacâncias equivalentes). No caso das transições provenientes de níveis mais profundos da série dos LMM como o  $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$  e  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ , podemos ter estados finais onde as vacâncias que estão se correlacionando via interação coulombica e de spin-órbita, assumem novas características: para o primeiro caso são *não equivalentes* do tipo 3p e 3d; no segundo caso temos vacâncias equivalentes do tipo 3p. Através de uma pesquisa da literatura, notamos que até então, não existia nenhum estudo sistemático, seja teórico ou experimental destas transições para a série dos metais 4d<sup>4</sup>; provavelmente, devido a fatores como: a pequena intensidade dos mesmos em relação aos Auger anteriormente discutidos; o fato dos mesmos serem muito mais largos devido ao menor tempo de vida dos buracos 3p e 3d envolvidos; o grande número de multipletos, dificultando uma interpretação teórica; e a dificuldade de se obter espectros de boa qualidade (relação sinal/ruído) com fontes convencionais de radiação (ânodos de Al/ Mg). Por outro lado, um estudo mais cuidadoso de tais transições, vem corroborar por exemplo, na confirmação da validade das teorias atômicas; visto que, nestas situações temos transições mais complexas envolvendo vacâncias de característica mais ou menos localizada e ainda mais influenciadas pelo núcleo de tal forma que as aproximações do Hamiltoniano do capítulo 2 que despreza a correção relativística poderia ser importante. No caso particular dos metais sp, como In, Sn e Sb, um estudo mais sério dos espectros experimentais das transição  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  excitadas com energia maior que a do limiar do  $L_2$ , necessita de um modelamento teórico da transição  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$  pelo fato desta coincidir<sup>5</sup> exatamente com a região de satélite e plasmons da transição em estudo. Ao decorrer desta seção mostraremos casos exemplificando isto.

Como no caso anterior, e todos os outros que são tratados neste trabalho, estamos interessados somente na forma de linha da transição Auger. Desta forma no que concerne à energia, calculamos através do modelo de camadas fechadas na aproximação

<sup>4</sup> Chen e colaboradores [20] fizeram para o Rh cálculos usando o limite jj-IC, considerando interação de configurações e correções relativísticas.

<sup>5</sup> Na maioria das vezes utiliza-se radiação Bremmstrahlung para obter os Auger em questão, nesta situação temos fótons com todos os comprimentos de ondas. Esta coincidência só pode ser evitada quando podemos selecionar uma faixa de energia, caso por exemplo da radiação síncrotron.

## Transições Auger da Série LMM e

da equação 2.20 apenas o componente de perturbação do Hamiltoniano de estado final da transição Auger. Obviamente que no cálculo da posição da energia absoluta de cada multiplete, deve-se levar em conta também o termo de energia média (equação 2.25). Nesta situação o termo de correlação relativística é absolutamente importante.

Os Hamiltonianos de perturbação calculados para as diferentes configurações de estado final das transições Auger segundo as equações 2.30 e 2.31 para *acoplamento jj-IC* são:

1. Para as transições  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$  considerando uma configuração de buracos  $3p^2$  temos:

$$\Delta H_P = \begin{matrix} {}^1D_2 \\ {}^3P_2 \\ {}^3P_1 \\ {}^3P_0 \\ {}^1S_0 \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 - A & \alpha\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ \alpha\sqrt{2} & \alpha - B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha - B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2\alpha - B & \alpha 2\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & \alpha 2\sqrt{2} & -C \end{pmatrix}$$

$$A = \frac{3}{25} F^2(3p, 3p)$$

$$B = -\frac{3}{25} F^2(3p, 3p)$$

$$C = \frac{12}{25} F^2(3p, 3p)$$

Onde novamente a base escolhida é a LS e os valores das integrais de Coulomb são obtidos das tabelas de Mann [17]. O parâmetro  $\alpha$  está ligado à interação de spin-órbita e

é dado por:  $\alpha = \frac{\Delta E_{M_{2,3}}}{5}$ , onde  $\Delta E_{M_{2,3}}$  é obtido experimentalmente pela separação  $M_2$ - $M_3$

nos espectros XPS.

2. Transições  $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$  considerando uma configuração de buracos  $3p^5 3d^9$  temos:

$$\Delta H_p = \langle {}^3F_4 | (\xi_d + \frac{1}{2}\xi_p + F) | {}^3F_4 \rangle + {}^1F_3 \begin{pmatrix} -2\xi_d - \xi_p - 6F & -2\sqrt{3}(2\xi_d - \xi_p) & 2\sqrt{2}(\xi_d - \xi_p) \\ -2\sqrt{3}(2\xi_d - \xi_p) & -6E & \sqrt{6}(\xi_d + \xi_p) \\ 2\sqrt{2}(\xi_d - \xi_p) & \sqrt{6}(\xi_d + \xi_p) & 5\xi_d + \xi_p - 6D \end{pmatrix} \times \frac{1}{6} +$$

$$+ \begin{pmatrix} {}^3F_2 \begin{pmatrix} -8\sqrt{5}(2\xi_d + \xi_p) - 12\sqrt{5}F & 4\sqrt{7}(\xi_d - \xi_p) & -2\sqrt{42}(\xi_d + \xi_p) & 0 \\ 4\sqrt{7}(\xi_d - \xi_p) & -\sqrt{5}(5\xi_d + \xi_p) - 12\sqrt{5}D & -\sqrt{30}(5\xi_d - \xi_p) & 9\sqrt{3}(\xi_d - \xi_p) \\ -2\sqrt{42}(\xi_d + \xi_p) & -\sqrt{30}(5\xi_d - \xi_p) & -12\sqrt{5}C & 9\sqrt{2}(\xi_d + \xi_p) \\ 0 & 9\sqrt{3}(\xi_d - \xi_p) & 9\sqrt{2}(\xi_d + \xi_p) & 3\sqrt{5}(3\xi_d - \xi_p) - 12\sqrt{5}B \end{pmatrix} \times \frac{1}{12\sqrt{5}} +$$

$$+ {}^3D_1 \begin{pmatrix} -5\xi_d - \xi_p - 4D & \sqrt{3}(\xi_d - \xi_p) & -\sqrt{6}(\xi_d + \xi_p) \\ \sqrt{3}(\xi_d - \xi_p) & -3\xi_d + \xi_p - 4B & -\sqrt{2}(3\xi_d + \xi_p) \\ -\sqrt{6}(\xi_d + \xi_p) & -\sqrt{2}(3\xi_d + \xi_p) & -4A \end{pmatrix} \times \frac{1}{6} + \langle {}^3P_0 | (-\frac{3}{2}\xi_d + \frac{1}{2}\xi_p - B) | {}^3P_0 \rangle$$

$$A = \frac{7}{35}F^2(3p,3d) + \frac{2}{15}G^1(3p,3d) + \frac{147}{490}G^3(3p,3d)$$

$$B = \frac{7}{35}F^2(3p,3d) - \frac{107}{490}G^3(3p,3d)$$

$$C = -\frac{7}{35}F^2(3p,3d) - \frac{2}{15}G^1(3p,3d) + \frac{105}{490}G^3(3p,3d)$$

$$D = -\frac{7}{35}F^2(3p,3d) + \frac{4}{15}G^1(3p,3d) - \frac{21}{490}G^3(3p,3d)$$

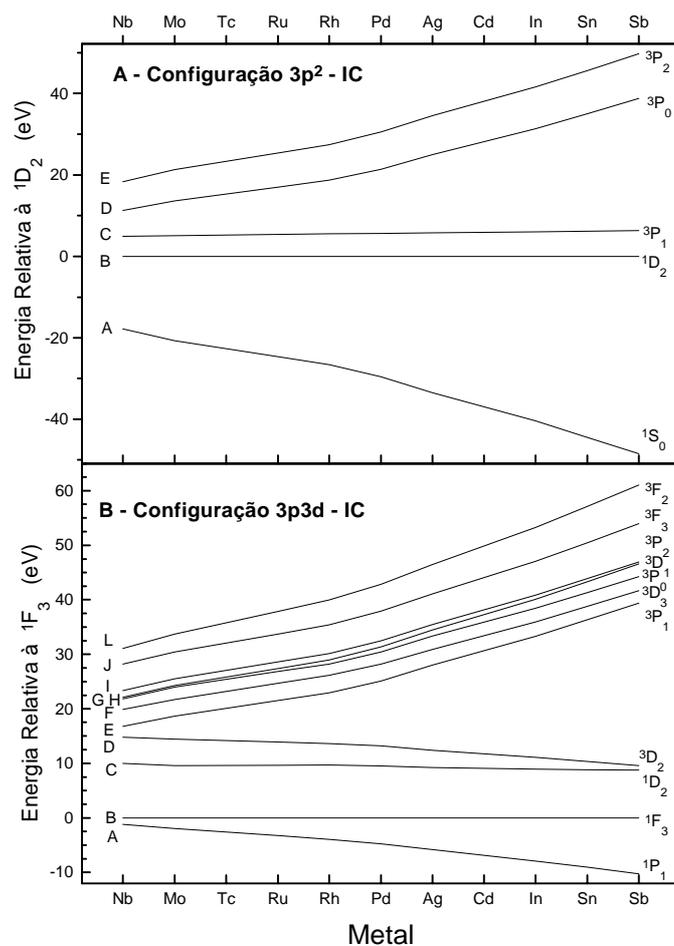
$$E = \frac{2}{35}F^2(3p,3d) + \frac{7}{15}G^1(3p,3d) + \frac{27}{490}G^3(3p,3d)$$

$$F = \frac{2}{35}F^2(3p,3d) - \frac{5}{15}G^1(3p,3d) + \frac{15}{490}G^3(3p,3d)$$

onde  $\xi_p = \frac{2}{3}\Delta E_{M_{2,3}}$  e  $\xi_d = \frac{2}{5}\Delta E_{M_{4,5}}$  são os parâmetros devido a interação de spin-órbita;  $F^i(3p,3d)$  e  $G^i(3p,3d)$ , são respectivamente as integrais de interação Coulombica e de troca [17]. Os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos, os autovalores e auto-vetores da diagonalização, bem como as intensidades relativas de cada multipletto da transição estão apresentados nos Apêndices B e C.

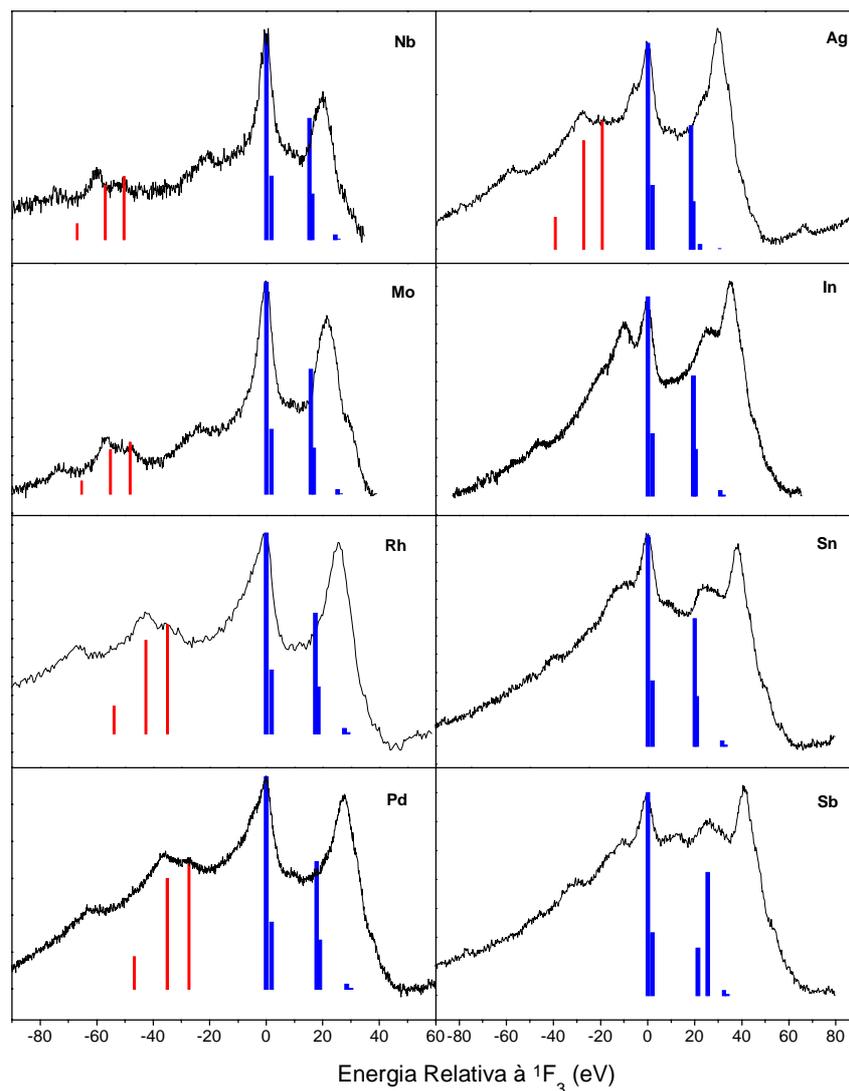
Na figura 5.6 mostramos a distribuição de cada múltiplo em função do elemento na série.

## Transições Auger da Série LMM e



**Fig. 5.6-** Distribuição dos multipletos em relação ao pico mais intenso das configurações  $3p^2$  e  $3p3d$ , calculado no esquema  $jj-IC$ .

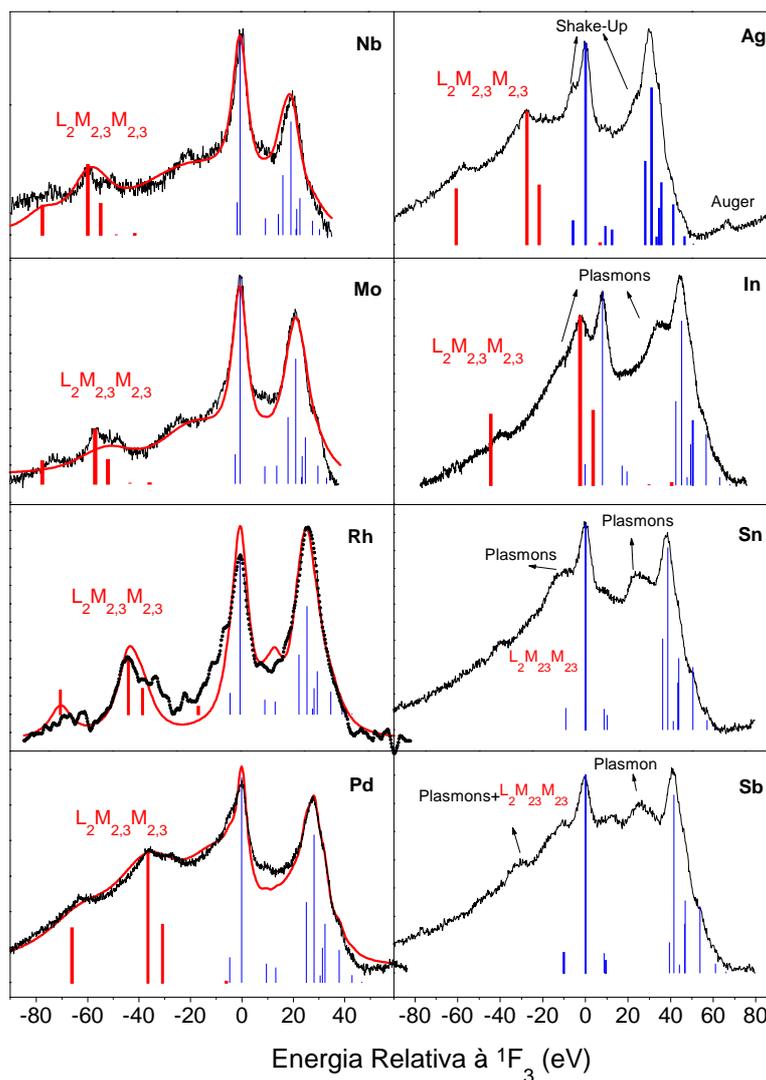
Notamos um forte aumento da separação entre os termos de tripleto e singleto nos dois casos; um indicativo de que o limite de acoplamento LS para o estado final, não é aplicável para esta série de metais. Na figura 5.7 mostramos uma comparação entre os resultados experimentais e o cálculo no limite LS, onde fazemos  $\alpha = 0$ ,  $\xi_p = \xi_d = 0$ .



**Fig. 5.7-** Comparação entre os dados experimentais excitados com  $K\alpha$  Ti e o cálculo teórico no limite  $jj$ - $LS$ . As barras representam a intensidade e posição relativa das transições  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$  (vermelho) e  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  (azul).

Na figura 5.8, mostramos o resultado da comparação entre os dados e o cálculo no limite  $jj$ - $IC$ . Notamos uma excelente concordância entre a teoria e experimento, mesmo para o caso dos metais com muitos buracos na banda 4d , como Nb e Mo.

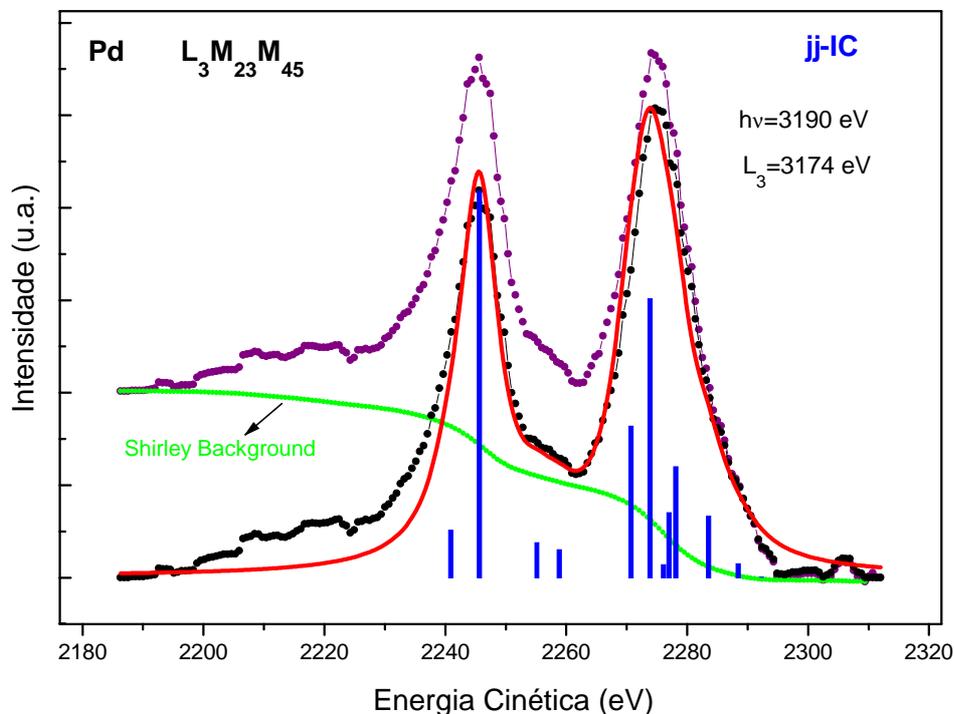
## Transições Auger da Série LMM e



**Fig. 5.8-** Comparação entre os dados experimentais excitados com  $K\alpha$  Ti e o cálculo teórico no limite  $jj$ -IC. As barras representam a intensidade e posição relativa das transições  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$  (vermelho) e  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  (azul). A linha vermelha é a curva envelope produzida por um ajuste de funções Voigt.

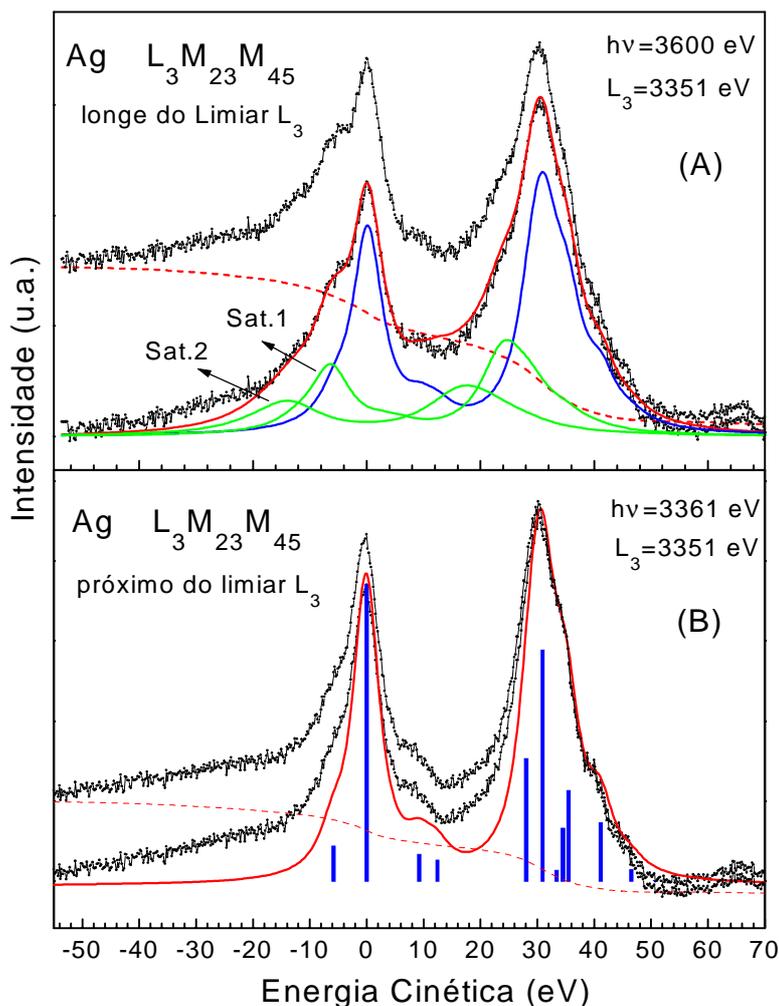
Obviamente que esperamos um melhor ajuste nos dados de Rh, Pd (quase camadas fechadas) e Ag (camadas fechadas). Para a série de metais sp (In, Sn e Sb) notamos uma dificuldade na comparação dos dados com a teoria; visto que existe uma grande superposição entre as transições Auger  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$  e  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  além da ocorrência de uma série de plasmons fortes. Para a Ag e Pd outra dificuldade além da superposição das transições Auger, são os satélites de shake-up que acompanham os picos no lado de menor energia. Na figura 5.9 fazemos uma comparação entre os resultados experimentais e a teoria; para a transição  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  do Pd excitado com

fótons de energia próxima do limiar de  $L_3$  (sem a interferência do  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ ; e no limite adiabático: sem ocorrência de shake-up) utilizando os dados experimentais publicados por Drube e colaboradores [19] e os nossos cálculos.



**Fig. 5.9-** Comparação entre os dados experimentais da transição  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  do Pd [19] excitado com radiação síncrotron  $h\nu=3190$  eV ; e o cálculo teórico no limite  $jj-IC$ . As barras representam a intensidade e posição relativa dos multipletos. A linha vermelha é a curva envelope produzida por um ajuste de funções Voigt FWHM Gaussiana =1.052 eV e FWHM Lorentziana = 7.6 eV.

Para o caso da Ag, tivemos a oportunidade de medir esta mesma transição usando diferentes energias de fótons na linha SXS do LNLS. Na figura 5.10 (A) mostramos o caso em que usamos energia de fótons menor que do limiar de  $L_2$  (impedindo a interferência do Auger  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ ), mas no limite abrupto (ocorrência de satélites). Na situação (B) acreditamos estar mais próximos do limiar de  $L_3$  de forma que a contribuição do satélite de shake-up é nitidamente menor, mas ainda não nula como na situação da figura 5.3 (A). O ajuste do cálculo teórico com os resultados experimentais é semelhante ao descrito para a figura 5.3; onde incluímos os satélites como uma imagem da linha atômica segundo a aproximação  $Z+1$ .



**Fig. 5.10-** Dados do  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  excitado com radiação síncrotron:(A)  $h\nu=3600$  eV e (B)  $h\nu=3361$  eV e comparação com o cálculo teórico no limite  $jj-IC$ . As barras representam a intensidade e posição relativa de  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$ . A linha vermelha é a curva envelope produzida por um ajuste de funções Voigt . Em (A) as linhas em azul e verde são parte atômica e satélites respectivamente.

Os valores encontrados para a componente Lorentizana das larguras (FWHM) são em (B) 7.6 eV; e em (A):  $6.2\pm 0.3$ ,  $8.5\pm 0.5$  e  $13.5\pm 0.5$  para a parte atômica, satélite 1 e satélite 2 respectivamente. Como do caso da figura 5.3, podemos dar uma interpretação física para a largura do satélite tendo em mente que a largura de uma linha espectral sempre está ligada ao tempo de vida dos estados envolvidos, por um produto de convolução (no caso de descrevermos as linhas com componentes Lorentzianas, a largura total será a soma das larguras das componentes). Desta forma, a largura do satélite será em primeira aproximação dada pela largura da componente atômica, adicionada pela largura da banda onde se encontra o elétron de blindagem (no nosso

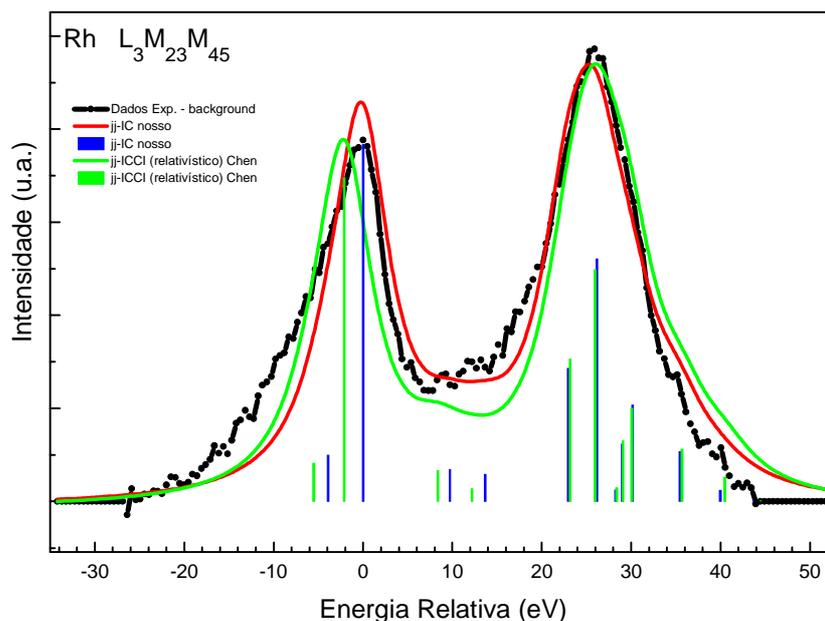
caso  $N_{45}$ ). No caso de dois elétrons de blindagem teríamos a largura atômica somada a duas vezes a largura de banda. Este modelo pode explicar satisfatoriamente os valores encontrados para as simulações, tanto no caso da transição  $L_3M_{45}M_{45}$  (fig. 5.3) quando para a transição  $L_3M_{23}M_{45}$  tratada neste tópico.

Para o caso do Rh, mostramos na Figura 5.11 a comparação entre os dados experimentais excitados por  $K\alpha$  Ti a teoria. Neste caso em particular, pudemos comparar os nossos cálculos [21,22]; usando o limite de camadas fechadas e que despreza a correção relativística para a energia; com os resultados de Chen e colaboradores [20], que leva em conta um modelo de camadas abertas (CI - Configuration Interaction ) e contabiliza a correção relativística.

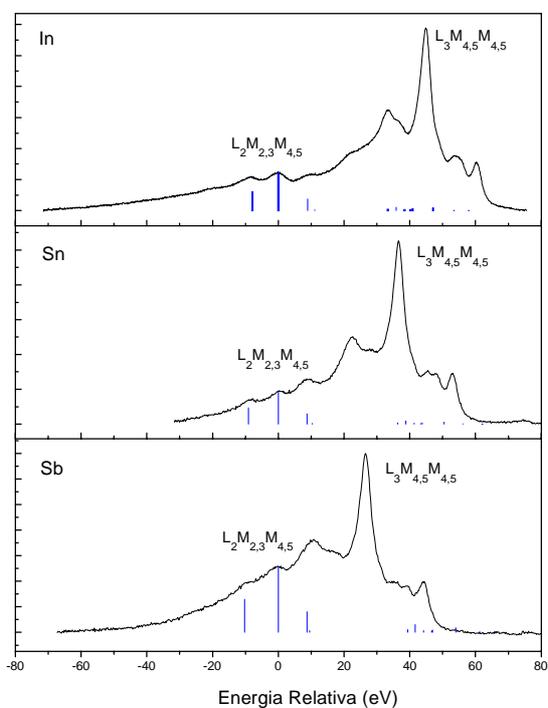
Apesar da dificuldade em tratar os dados devido ao background e uma pequena superposição da transição  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ ; notamos que os nossos cálculos parecem ajustar-se melhor aos dados. No caso da teoria mais abrangente de Chen, o não ajuste deve-se basicamente ao fato que o parâmetro de interação de spin-órbita usado por ele nos cálculos não era exato (obtido teoricamente); enquanto que nos nossos, usamos um parâmetro de spin-órbita dado pelos experimentos de XPS. Mesmo assim, notamos pelas barras que as posições e principalmente as intensidades dos multipletos não são muito diferentes nos dois casos; justificando a aplicabilidade do nosso modelo mais simples.

#### 5.4 Influência do $L_2M_{2,3}M_{4,5}$ no $L_3M_{4,5}M_{4,5}$

A transição Auger  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$  tem estado final igual a da sua “irmã”  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  sendo que a única diferença está no estado inicial. Para os metais sp, começamos a ter uma progressiva superposição entre esta transição e o Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ . Para uma análise dos satélites e estrutura de plasmons (e até mesmo a estrutura atômica) existentes nesta última transição é absolutamente necessário levar-se em conta a contribuição do Auger  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$ . Através do cálculo teórico podemos ter uma idéia da magnitude desta superposição de transições. Na figura 5.12 mostramos os casos do In, Sn e Sb . O cálculo teórico da transição Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$  foi tabelado na literatura por Kleiman e colaboradores [11].



**Fig. 5.11-** Dados do  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  do Rh excitado com  $K\alpha$  Ti; e comparações com os cálculo teóricos. As barras representam a intensidade e posição relativa de  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$ ; calculadas nos limites jj-ICCI (relativístico) (verde=Chen) e jj-IC (azul=nosso). As curvas em vermelho e verde são envelopes produzidas por um ajuste de funções Voigt considerando as duas teorias: verde (Chen) e vermelho (nosso).



**Fig. 5.12-** Dados do  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$  do In, Sn e Sb excitado com  $K\alpha$  Ti; as barras em azul indicam o cálculo teórico no esquema *jj-IC*.

## 5.5 - As transições LMN

Finalmente, as últimas transições Auger da série cujo estado inicial compreende uma vacância na camada L, são as transições LMN. Destas as mais intensas são:  $L_2M_{4,5}N_{4,5}$  e  $L_3M_{4,5}N_{4,5}$ . Da mesma forma que as transições  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ , estas envolvem buracos do tipo  $d$  no estado final, contudo com duas situações diferentes:

- 1- Os buracos do tipo  $d$  são *não equivalentes* ( $3d$  e  $4d$ );
- 2- Anteriormente tínhamos uma transição envolvendo apenas níveis de caroço, agora temos a situação C-C-V, onde um dos buracos do estado final pertence a banda de valência.

O Hamiltoniano de perturbação utilizado segue a mesma forma das outras transições, considerando-se apenas a interação Coulombica e de spin-órbita das vacâncias do estado final segundo as equações 2.30 e 2.31 .

$$\Delta H = \langle {}^3G_5(4\alpha - J) | {}^3G_5 \rangle + {}^1G_4 \begin{pmatrix} {}^3G_4(-\alpha - J & -2\sqrt{5}\beta & -2\sqrt{5}\beta) \\ -2\sqrt{5}\beta & -I & 2\alpha \\ {}^3F_4(\sqrt{5}\beta & 2\alpha & 3\alpha - H) \end{pmatrix} +$$

$$+ {}^3G_3 \begin{pmatrix} 5\sqrt{7}\alpha - J & 3\sqrt{3}\beta & -6\alpha & 0 \\ 3\sqrt{3}\beta & -\sqrt{7}\alpha - H & -2\sqrt{21}\beta & 8\beta \\ {}^1F_3(-6\alpha & -2\sqrt{21}\beta & -G & 4\sqrt{3}\alpha) \\ {}^3D_3(0 & 8\beta & 4\sqrt{3}\alpha & 2\sqrt{7}\alpha - F) \end{pmatrix} \times \frac{1}{\sqrt{7}} + {}^3D_2 \begin{pmatrix} -\sqrt{5}\alpha - F & 4\sqrt{2}\beta & -\sqrt{30}\beta & 3\sqrt{7}\beta \\ 4\sqrt{2}\beta & -4\sqrt{5}\alpha - H & -4\sqrt{3}\alpha & 0 \\ {}^1D_2(-\sqrt{30}\beta & -4\sqrt{3}\alpha & -E & \sqrt{42}\alpha) \\ {}^3P_2(3\sqrt{7}\beta & 0 & \sqrt{42}\alpha & \sqrt{5}\alpha - D) \end{pmatrix} \times \frac{1}{\sqrt{5}} +$$

$$+ {}^3D_1 \begin{pmatrix} -3\alpha - F & \sqrt{7}\beta & -\sqrt{14}\alpha & 0 \\ {}^3P_1(\sqrt{7}\beta & -\alpha - D & -\sqrt{2}\beta & 4\beta) \\ {}^1P_1(-\sqrt{14}\alpha & -\sqrt{2}\beta & -C & 2\sqrt{2}\alpha) \\ {}^3S_1(0 & 4\beta & 4\sqrt{2}\alpha & -B) \end{pmatrix} + {}^3P_0 \begin{pmatrix} -2\alpha - D & -2\sqrt{6}\alpha \\ -2\sqrt{6}\alpha & -A \end{pmatrix}$$

## Transições Auger da Série LMM e

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{14}{49} F^2(3d,4d) + \frac{126}{441} F^4(3d,4d) + \frac{11}{10} G^0(3d,4d) + \frac{77}{245} G^2(3d,4d) + \frac{693}{2205} G^4(3d,4d) \\
 B &= \frac{14}{49} F^2(3d,4d) + \frac{126}{441} F^4(3d,4d) - \frac{9}{10} G^0(3d,4d) - \frac{63}{245} G^2(3d,4d) - \frac{567}{2205} G^4(3d,4d) \\
 C &= \frac{7}{49} F^2(3d,4d) - \frac{84}{441} F^4(3d,4d) - \frac{9}{10} G^0(3d,4d) - \frac{28}{245} G^2(3d,4d) + \frac{483}{2205} G^4(3d,4d) \\
 D &= \frac{7}{49} F^2(3d,4d) - \frac{84}{441} F^4(3d,4d) + \frac{11}{10} G^0(3d,4d) + \frac{42}{245} G^2(3d,4d) - \frac{357}{2205} G^4(3d,4d) \\
 E &= \frac{-3}{49} F^2(3d,4d) + \frac{36}{441} F^4(3d,4d) - \frac{11}{10} G^0(3d,4d) - \frac{8}{245} G^2(3d,4d) - \frac{243}{2205} G^4(3d,4d) \\
 F &= \frac{-3}{49} F^2(3d,4d) + \frac{36}{441} F^4(3d,4d) - \frac{9}{10} G^0(3d,4d) + \frac{22}{245} G^2(3d,4d) - \frac{117}{2205} G^4(3d,4d) \\
 G &= \frac{-8}{49} F^2(3d,4d) - \frac{9}{441} F^4(3d,4d) - \frac{9}{10} G^0(3d,4d) + \frac{47}{245} G^2(3d,4d) + \frac{108}{2205} G^4(3d,4d) \\
 H &= \frac{-8}{49} F^2(3d,4d) - \frac{9}{441} F^4(3d,4d) + \frac{11}{10} G^0(3d,4d) - \frac{33}{245} G^2(3d,4d) + \frac{18}{2205} G^4(3d,4d) \\
 I &= \frac{4}{49} F^2(3d,4d) + \frac{1}{441} F^4(3d,4d) + \frac{11}{10} G^0(3d,4d) + \frac{27}{245} G^2(3d,4d) + \frac{68}{2205} G^4(3d,4d) \\
 J &= \frac{4}{49} F^2(3d,4d) + \frac{1}{441} F^4(3d,4d) - \frac{9}{10} G^0(3d,4d) - \frac{13}{245} G^2(3d,4d) + \frac{58}{2205} G^4(3d,4d)
 \end{aligned}$$

onde  $\alpha = \frac{1}{4}(\xi_{3d} + \xi_{4d})$  e  $\beta = \frac{1}{4}(\xi_{3d} - \xi_{4d})$  são devido à interação de spin-órbita;

$F^i(3p,3d)$  e  $G^i(3p,3d)$ , são as integrais de interação coulombica e de troca, respectivamente. Os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos, os autovalores e auto-vetores da diagonalização, bem como as intensidades relativas de cada multiplete da transição estão apresentados nos Apêndices B e C.

Nas figuras 5.13 e 5.14 apresentamos respectivamente os resultados das transições LMN em questão para Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn e Sb e comparamos com os nossos cálculos. Devido a existência de uma contribuição de banda de valência<sup>6</sup>, não esperávamos uma comparação entre teoria e experimento tão boa para as transições Auger do tipo C-C-V (caroço-caroço-valência) quanto no caso das transições do tipo C-C-C vistas anteriormente. Contudo como podemos ver pelas figuras 5.13 e 5.14, o ajuste é surpreendentemente bom. Este resultado pode ser uma indicação que para estes metais, exista uma forte correlação eletrônica, de tal forma que mesmo a banda de valência assume um comportamento quase atômico.

---

<sup>6</sup> Os elétrons 4d da BV têm uma característica mais delocalizada que os elétrons 3p

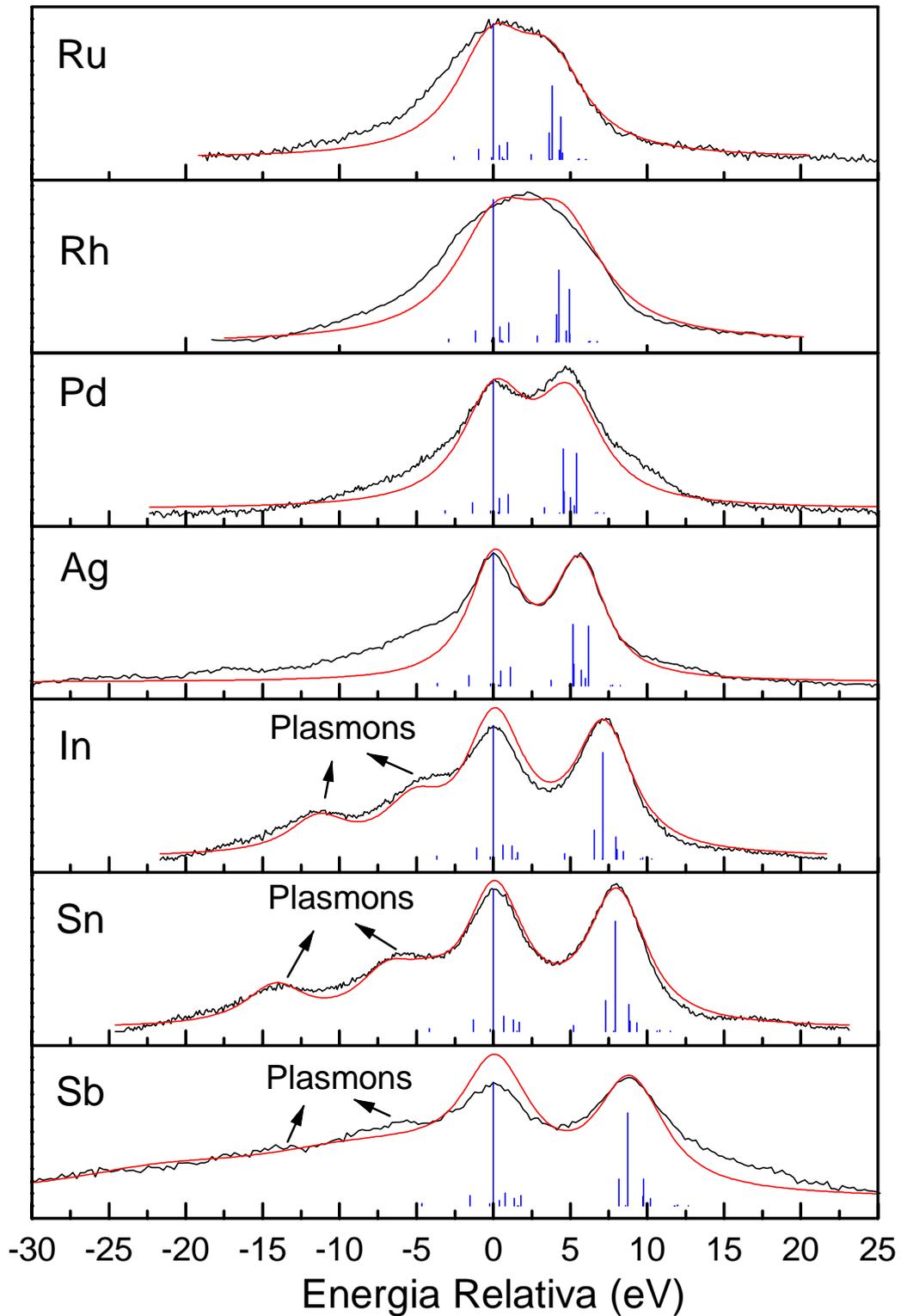


Fig. 5.13- Dados experimentais e comparação teórica na aproximação  $jj$ -IC para  $L_3M_{4,5}N_{4,5}$  excitados com  $K\alpha$  Ti. As barras em azul indicam o cálculo teórico no esquema  $jj$ -IC; as linhas vermelhas são as curvas envelopes geradas pelos ajustes de funções de Voigt.

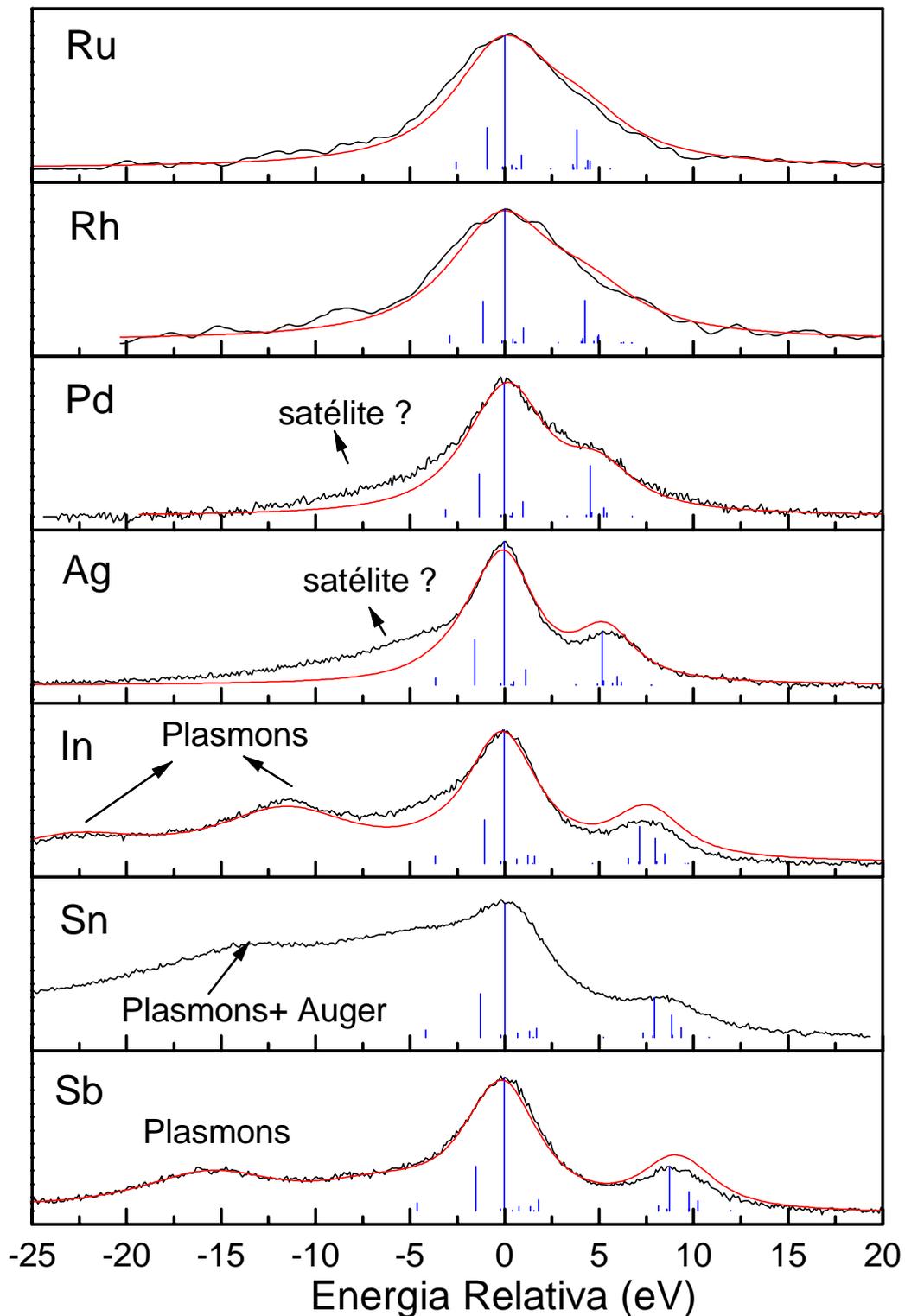


Fig. 5.14- Dados experimentais e comparação teórica na aproximação *jj*-IC para  $L_2M_{4,5}N_{4,5}$  excitados com  $K\alpha$  Ti. As barras em azul indicam o cálculo teórico no esquema *jj*-IC; a linha vermelha é a curva envelope gerada pelo ajuste de funções de Voigt.

**Tabela I:** Os termos KE são os valores experimentais das energias absolutas, para o multipletto mais intenso das transições. Nas figuras estes aparecem em zero na escala de energia relativa.  $\Gamma_L$  são as larguras Lorentzinas (FWHM) usadas nas simulações.

Metal	Transition					
	$L_3M_{2,3}M_{4,5}$		$L_3M_{4,5}N_{4,5}$		$L_2M_{4,5}N_{4,5}$	
	KE (eV)	$\Gamma_L$ (eV)	KE (eV)	$\Gamma_L$ (eV)	KE (eV)	$\Gamma_L$ (eV)
Ru	2047.2	7.0	2552.8	5.0	2680.8	5.2
Rh	2146.3	7.5	2689.3	6.0	2830.6	6.0
Pd	2247.5	7.7	2827.2	4.6	2983.8	4.2
Ag	2345.6	c)	2966.7	4.0	3139.0	3.3
In	2545.8	a)	3253.9	3.9	3461.2	3.6
Sn	2648.0	a)	3402.0	3.9	3628.5	b)
Sb	2751.6	a)	3552.8	4.2	3800.6	3.7

a) Não foi ajustado devido ao overlap com a transição Auger  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ . b) Overlap com pico XPS 3s. c) Usando os resultados do LNLS podemos separar melhor as contribuições de satélite da linha principal (vide figura 5.10): sem incluir satélites: 7.2 eV para a parte atômica; incluindo satélites 6.2 eV para a parte atômica.

No caso das estruturas do lado não atômico, não podemos ainda afirmar sua origem; contudo, pelos resultados das séries anteriores e pela posição em energia, é muito forte a hipótese de que sejam também satélites de shake-up.

**5.6 - Referências**

- [1] E. Antonides, E.C. Janse, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B, **15** (1977) p. 1669;
- [2] E. D. Roberts, P. Weightman, and C. E. Johnson, J. Phys. C, **8** (1975) L301;
- [3] H. W. Haak, G. A. Sawatzky, and T. D. Thomas, Phys. Rev. Lett, **41** (1978)p.1825;
- [4] P. Weightman, and P. T. Andrews, Phys. C, **12** (1979),p.943;
- [5] Masahide Ohno, J. Phys. C. **17** (1984) p. 1437;
- [6] G.G. Kleiman, R.Landers and S.G.C. de Castro, J. Elec. Spectr. Rel. Phen ,**68** (1994) p. 329;
- [7] R. Landers, G. G. Kleiman, and S. G. C. de Castro, Journal Elect. Spectr. Rel. Phen.,**76** (1995) p. 345;
- [8] R. Landers, A. de Siervo, S. G. C. de Castro, and G. G. Kleiman, Journal Elect. Spectr. Rel. Phen.,**93** (1998) p.221;
- [9] S. L. Sourensen, R. Carr, S. J. Schaphort, S. B. Whitfield and B. Crasemann, Phys. Rev. A, **39** (1989) 6241;
- [10] R. Landers, G. G. Kleiman, and S. G. C. de Castro, J. Elec. Spectr. Rel. Phen., **72** (1995) p.211;
- [11] G. G. Kleiman, R. Landers, P. A. P. Nascente, and S. G. C. de Castro Phys. Rev. B, **46** (1992) p.1970;
- [12] G. G. Kleiman, S. G. C. de Castro, and R. Landers, Phys. Review B , **49** (1994)2753;
- [13] R. Landers , P. A. P. Nascente,S. G. C. de Castro, and G. G. Kleiman, Surf. Sci. **287/288** (1993) p.802
- [14] E. Antonides, E. C. Janse, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B, **15** (1977) p. 4596;

- [15] J. Morais, A. de Siervo, R. Landers and G. G. Kleiman, Photo Energy and Core Hole Lifetime Dependence of Ag High Energy Auger Satellites (submetido ao J. Elec. Spec. and Rel. Phen 1998);
- [16] J. Morais, A. de Siervo, R. Landers, S. G. C. de Castro and G.G. Kleiman, Line Shape Variations of Ag Auger Shake-up Satellites Outside the Resonance Regime, (submetido J. Elec. Spec. and Rel. Phen., 08/1998);
- [17] J. B. Mann, Los Alamos Scientific Lab. Report. No. LASL-3690 (1967);
- [18] Referência 5 do capítulo 3;
- [19] W. Drube, "Radiation Physics and Chemistry," (in press).
- [20] M.H. Chen, *Phy. Rev. A* **31** (1985) 177
- [21] R. Landers, S. G. C. de Castro, A. de Siervo, and G. G. Kleiman, *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.*, **94** (1998) p. 253
- [22] A. de Siervo, R. Landers, G. G. Kleiman, S. G. C. de Castro, and J. Morais, "LMM and LMN Auger Transition of 4d Metals: Comparison of Experiments and Theory", *J. Elect. Spec. and Rel. Phen* (aceito 08/98);

## Capítulo 6

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, estivemos interessados em estudar os processos físicos envolvidos na emissão de elétrons de um sólido devido a foto-ionização de um nível de caroço; mais especificamente no caso da camada L dos metais de quinto período incluindo Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn e Sb. O estudo sistemático dos processos de foto-emissão ao longo da série, pode ser utilizado para verificar a natureza de alguns processos que notoriamente estavam ligados à configuração da banda de valência; por exemplo, a formação de satélites devido à múltiplos estados finais, segundo o modelo de uma vacância espectadora, ou em outras palavras, devido à blindagem do foto-buraco (estado inicial) por elétrons de valência em orbitais mais localizados (como os 4d) tem uma dependência muito grande com a população do nível 4d; onde a formação de satélites é muito mais evidente para os metais com a banda 4d incompleta que para os metais com banda 4d completa. Por outro lado, no caso dos metais com hibridização sp da banda de valência (In, Sn e Sb) é evidente a formação de uma série de plasmons bem definidos tanto para os espectros XPS quanto para Auger.

Uma das motivações mais práticas para este trabalho está no fato de que apesar destas duas técnicas (XPS e XAES) serem as mais adequadas no estudo de problemas envolvendo física de superfícies; ainda existe uma grande dificuldade em se analisar quantitativamente os resultados experimentais. Obviamente, o progresso na análise quantitativa dos dados, está inteiramente ligado ao entendimento dos processos físicos que ocorrem na emissão de elétrons; alguns exemplos claros disto foram abordados ao decorrer do trabalho como: a utilização de uma função correta para descrever a forma de linha de um pico XPS incluindo as contribuições Lorentzinas, Gaussianas, e quando necessário assimetrias; a subtração de satélites de raios-x; e subtração de background

gerado pelos elétrons espalhados inelasticamente. Esta última talvez seja uma das maiores fontes de erro na análise dos resultados experimentais; contudo, é verificado um significativo progresso entre as diferentes formas propostas para background (Linear e Polinomial, Shirley e Tougaard), que só foi possível com o entendimento da física envolvida no processo de espalhamento inelástico dos elétrons .

Em relação aos resultados obtidos por XPS neste trabalho podemos destacar:

- 1) A utilização eficiente de uma fonte convencional (ânodo de Ti) para um estudo inédito dos níveis  $2s$ ,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  dos metais da série em questão.
- 2) Obtenção do tempo de vida destes níveis pela medida direta da largura de linha.
- 3) Verificação direta da contribuição Coster-Kronig  $L_2L_3X$  dentro dos canais de relaxação dos foto-buracos em  $L_2$  e  $L_3$ .

No caso das transições Auger, destacamos:

- 1) Apresentamos um estudo mais detalhado sobre a formação de satélites na transição  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$ . Usando apenas os resultados experimentais obtidos com radiação de Ti, cálculos teóricos da contribuição atômica, e a regra de seleção para CK; provamos em definitivo que a origem do satélite neste caso era devido somente a um processo de shake-up (ou blindagem) do estado inicial.
- 2) Em uma segunda etapa, verificamos a formação de satélites em diferentes transições (com ênfase para as  $L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  ) nos limites da Aproximação Adiabática e Abrupta, variando a energia dos fótons e passando pelos diferentes limiares de excitação dos níveis  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$  e  $2s$ . Neste caso foi possível separar para a Ag, a contribuição devido a C-K na formação do satélite de estado final, confirmando os resultados obtidos por XPS; onde esta é muito pequena em relação à contribuição devido à shake-up (totalmente oposto ao caso dos metais 3d, em particular para Cu, onde a maior contribuição era devido à C-K).
- 3) Por último, utilizamos um modelo de cálculo atômico na aproximação de camadas fechadas para modelar a forma de linha das transições Auger mais intensas na série dos LMM e LMN, para todos os metais abordados no trabalho. Mostramos a quebra do limite LS para o tratamento do estado final, e através de uma comparação dos dados experimentais com uma simulação teórica, verificando que o limite IC é mais apropriado no caso deste metais. Somente para o caso do Rh conseguimos encontrar um

cálculo, feito pôr Chen [ref. 20 capítulo 5] usando correções relativísticas para os auto-estados da configuração, e Interação de Configurações para o cálculo das intensidades dos multipletos. Este verificou-se mais apropriado pelo fato de utilizar uma base mais completa que o nosso no cálculo das intensidades; por outro lado, a comparação em energia dos multipletos é melhor no nosso caso, por utilizarmos um parâmetro de separação devido à spin-órbita, obtido dos experimentos de XPS. No caso especial das transições LMN é surpreendente que um cálculo atômico simule tão bem os espectros, visto que, um dos estados pertence à banda de valência.

Apesar do trabalho ter sido feito de forma sistemática para toda a série, alguns pontos levantados, merecem um melhor estudo em trabalhos futuros. Podemos destacar entre eles:

1) Estudo mais detalhado sobre a formação de satélites no caso de XPS. No caso da Ag, notamos que os espectros XPS não possuem satélites, mesmo sendo excitados com energia muito acima dos limiares (aproximação abrupta). Por outro lado, as transições Auger apresentam um forte satélite devido à shake-up do estado inicial.

2) Será interessante, repetir as experiências de XPS utilizando radiação síncrotron, principalmente para os casos em que não foi possível determinar a largura de linha, usando a radiação de Ti.

3) Da mesma forma, que fizemos para Ag, poderemos verificar a natureza dos satélites de estado final, nos espectros Auger, excitando com diferentes energias de fótons para os outros metais.

4) Estudar a dependência com a energia de fóton com o satélite de shake-up; ou seja, determinar a transição entre os limites da Aproximação Adiabática e Aproximação Abrupta.

## Apêndice A

### Subtração de Background: Shirley e Tougaard

Como vimos no capítulo 2 o processo de emissão de elétrons pode ser dividido em um modelo de 3 passos onde temos : 1) ionização de um nível eletrônico, 2) transporte de elétrons desde o estado ligado até um nível de vácuo (estado do contínuo), 3) detecção do elétron pelo analisador.

No estágio 2, deverão ocorrer espalhamentos, sendo muitos deles inelásticos. Podemos representar um espectro de emissão de elétrons  $P(E)$  por:

$$J(E) = \lambda_{Tot} F(E) + \int_{E' < E} dE' G(E', E) J(E') \quad (A.1)$$

A primeira parte da equação A.1 corresponde à linha principal de foto-emissão; já a segunda parte corresponde ao espectro de elétrons secundários; onde escrevemos:

$$G(E', E) \approx \frac{\lambda_{Tot}}{\lambda(E, E')} \quad \frac{1}{\lambda(E, E')} = \frac{S(E', E)}{v(E')}$$

sendo  $G(E', E)$  a função de perdas,  $S(E)$  a probabilidade de um elétron ser espalhado de  $E'$  para  $E$ ; e  $\lambda_{Tot}$  é o caminho de escape total e  $\lambda(E, E')$  é a função de livre caminho médio em função da energia dos elétrons.

No caso de background, a função  $S$  descreve os elétrons espalhados inelasticamente:

No modelo de Shirley, este assume que a função  $G(E', E)$  é uma constante (próximo ao pico principal). Uma versão modificada do método de Shirley é apresentada em detalhes por Seah and Briggs [1].

No modelo de Tougaard, considera-se efetivamente a seção de choque para espalhamento inelástico dos elétrons (função  $S$ ). Desta a subtração de background pode ser dada por:

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} \lambda(E)K(E' - E)J(E')dE' \quad (\text{A.2})$$

onde J é o espectro sem subtração de background e K é uma função que representa a seção de choque diferencial de espalhamento inelástico dos elétrons. Esta função pode ser obtida através de experiências de ELS (Electron Loss Spectroscopy). Tougaard [2] apresenta uma aproximação para a função de espalhamento, dada por:

$$\lambda(E)K(E, E - E') = \frac{B(E - E')}{(C + (E - E')^2)^2}$$

onde os parâmetros B e C são ajustados dependendo da faixa de energia do espectro e do material.

**Referência**

[1] D. Briggs and M. P. Seah; Practical Surface Analysis by Auger and X- Ray Photoelectron Spectroscopy - Appendix 3 (John Wiley and Sons, New York, 1983);  
 [2] S. Tougaard, Surface and Interface Analysis, **11** (1988), p. 453

## Apêndice B

### Equações para Intensidade de Transição calculado no esquema *jj-IC*

Equações para intensidade de transição considerando o modelo de acoplamento *jj* para o estado inicial e Intermediate Coupling (IC) para o estado final.

$$W_{if}^{jj-IC} = \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{l_3, l_4}\right) (2J+1) \prod_{i=1}^4 (2l_i+1) \sum_x (2x+1) \left| \sum_{LS} C_i(LSJ) (-1)^L \sqrt{(2l+1)(2S+1)} \begin{Bmatrix} l_2 & L & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & S & \frac{1}{2} \\ L & x & J \end{Bmatrix} A_S(L, l_2) \right|^2$$

$$A(L, l_2) = \sum_k \begin{pmatrix} l_1 & k & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_3 & k \\ l_4 & l_2 & L \end{Bmatrix} (2k+1) D(k, l_2) +$$

$$(-1)^{s-L} \sum_{k'} \begin{pmatrix} l_1 & k' & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k' & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_4 & k' \\ l_3 & l_2 & L \end{Bmatrix} (2k'+1) E(k', l_2)$$

$$D(k, l_2) = \frac{1}{(2k+1)^2} \int dr_1 \int dr_2 \Psi_{l_1}(r_1) \Psi_{l_2}(r_2) \begin{bmatrix} r_1 < \\ r_2 > \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 < \\ r_2 > \end{bmatrix} \Psi_{l_3}(r_1) \Psi_{l_4}(r_2)$$

$$E(k', l_2) = \frac{1}{(2k'+1)^2} \int dr_1 \int dr_2 \Psi_{l_1}(r_1) \Psi_{l_2}(r_2) \begin{bmatrix} r_1 < \\ r_2 > \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 > \\ r_2 < \end{bmatrix} \Psi_{l_3}(r_2) \Psi_{l_4}(r_1)$$

Para utilizarmos os valores tabelados do McGuire, devemos transformar nossa notação de forma que :

$$D(k, l_2) = \frac{\sqrt{4\pi}}{(2k+1)} D_{McGuire}(k, l_2) \quad E(k', l_2) = \frac{\sqrt{4\pi}}{(2k'+1)} E_{McGuire}(k', l_2)$$

No apêndice C, apresentamos os  $D_{McGuire}(k, l_2)$  e  $E_{McGuire}(k, l_2)$  utilizados nos cálculos.

Tabela I-  $A(L, l_2)$  para cálculo de Intensidade de Transição  $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$

$$\begin{aligned}
 A(1,0) &= \sqrt{\frac{2}{45}} [D(2,0) + (-1)^S E(1,0)] \\
 A(1,2) &= -\frac{1}{15} [D(0,2) - D(2,2)] - (-1)^S \frac{1}{75} [E(1,2) + 9E(3,2)] \\
 A(2,2) &= \frac{1}{15} [D(0,2) - D(2,2)] + (-1)^S \frac{1}{25} [E(3,2) - E(1,2)] \\
 A(3,2) &= -\frac{1}{15} D(0,2) - \frac{2}{105} D(2,2) - (-1)^S \frac{1}{175} [14E(1,2) + E(3,2)] \\
 A(3,4) &= \frac{2\sqrt{15}}{105} [D(2,4) + (-1)^S E(3,4)]
 \end{aligned}$$

Tabela-II - Intensidade de Transição para  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$

$$\begin{aligned}
 J=0 & \quad \frac{45}{4} |C_f(^3P_0)A_s(1,0)|^2 \\
 J=1 & \quad 135 \left| -\frac{\sqrt{3}}{6} C_f(^1P_1)A_s(1,0) + \frac{\sqrt{6}}{6} C_f(^3P_1)A_s(1,0) \right|^2 + \\
 & \quad 1350 \left| \frac{\sqrt{6}}{12} C_f(^1P_1)A_s(1,2) + \frac{\sqrt{3}}{12} C_f(^3P_1)A_s(1,2) - \frac{1}{4} C_f(^3D_1)A_s(2,2) \right|^2 \\
 J=2 & \quad 2250 \left| -\frac{\sqrt{10}}{20} C_f(^1D_2)A_s(2,2) - \frac{1}{4} C_f(^3P_2)A_s(1,2) + \frac{\sqrt{15}}{20} C_f(^3D_2)A_s(2,2) \right|^2 + \\
 & \quad 3375 \left| \frac{\sqrt{10}}{30} C_f(^1D_2)A_s(2,2) + \frac{\sqrt{15}}{45} C_f(^3D_2)A_s(2,2) - \frac{\sqrt{21}}{18} C_f(^3F_2)A_s(3,2) \right|^2 \\
 J=3 & \quad 4725 \left| -\frac{1}{6} C_f(^1F_3)A_s(3,2) - \frac{\sqrt{6}}{18} C_f(^3D_3)A_s(2,2) + \frac{\sqrt{3}}{9} C_f(^3F_3)A_s(3,2) \right|^2 + \\
 & \quad 11340 \left| \frac{\sqrt{3}}{12} C_f(^1F_3)A_s(3,4) + \frac{1}{8} C_f(^3F_3)A_s(3,4) \right|^2 \\
 J=4 & \quad \frac{8505}{16} |C_f(^3F_4)A_s(3,4)|^2
 \end{aligned}$$

Tabela III- Intensidade de Transição para o  $L_3M_{23}M_{45}$

$$\begin{aligned}
 J=0 & \quad \frac{225}{8} |A(1,2)|^2 \\
 J=1 & \quad \frac{225}{4} \left| -\frac{\sqrt{2}}{2} C_f(^1P_1)A(1,2) + C_f(^3P_1)A(1,2) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{45}{2} \left| \frac{\sqrt{2}}{2} C_f(^1P_1)A(1,0) + \frac{1}{2} C_f(^3P_1)A(1,0) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{225}{8} \left| C_f(^1P_1)A(1,2) + \frac{\sqrt{2}}{2} C_f(^3P_1)A(1,2) + \frac{\sqrt{6}}{2} C_f(^3D_1)A(2,2) \right|^2 \\
 J=2 & \quad \frac{225}{8} |C_f(^3P_2)A(1,0)|^2 + \\
 & \quad 2250 \left| \frac{\sqrt{5}}{20} C_f(^1D_2)A(2,2) + \frac{\sqrt{2}}{8} C_f(^3P_2)A(1,2) + \frac{\sqrt{30}}{40} C_f(^3D_2)A(2,2) \right|^2 + \\
 & \quad 3375 \left| \frac{\sqrt{70}}{60} C_f(^1D_2)A(2,2) + \frac{\sqrt{105}}{90} C_f(^3D_2)A(2,2) + \frac{\sqrt{3}}{18} C_f(^3F_2)A(3,2) \right|^2 \\
 & \quad + \frac{2025}{8} |C_f(^3F_2)A(3,4)|^2 \\
 J=3 & \quad \frac{3675}{4} \left| -\frac{1}{7} C_f(^1F_3)A(3,2) + \frac{\sqrt{6}}{6} C_f(^3D_3)A(2,2) + \frac{2\sqrt{3}}{21} C_f(^3F_3)A(3,2) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{1215}{4} \left| -\frac{\sqrt{2}}{2} C_f(^1F_3)A(3,4) + \frac{\sqrt{6}}{3} C_f(^3F_3)A(3,4) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{225}{2} \left| C_f(^1F_3)A(3,2) + \frac{\sqrt{3}}{2} C_f(^3F_3)A(3,2) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{675}{8} \left| C_f(^1F_3)A(3,4) + \frac{\sqrt{3}}{2} C_f(^3F_3)A(3,4) \right|^2 \\
 J=4 & \quad \frac{2025}{8} |C_f(^3F_4)A(3,2)|^2 + \frac{47461}{250} |C_f(^3F_4)A(3,4)|^2
 \end{aligned}$$

Tabela IV-  $A_S(L, l_2)$  para cálculo de Intensidade de Transições  
 $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$

$$A(0,1) = \frac{1}{9}[D(0,1) + 2D(2,1)]$$

$$A(1,1) = \frac{1}{9}[D(2,1) - D(0,1)]$$

$$A(2,1) = \frac{1}{45}[5D(0,1) + D(2,1)]$$

$$A(2,3) = -\frac{\sqrt{14}}{35}D(2,3)$$

Tabela V- Intensidade de Transição para  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$

$$J=0 \quad 27 \left| -C_f(^1S_0)A_S(0,1) + \sqrt{2}C_f(^3P_0)A_S(1,1) \right|^2$$

$$J=1 \quad \frac{243}{2} \left| C_f(^3P_1)A_S(1,1) \right|^2$$

$$J=2 \quad \frac{135}{2} \left| \sqrt{2}C_f(^1D_2)A_S(2,1) + C_f(^3P_2)A_S(1,1) \right|^2 + 315 \left| C_f(^1D_2)A_S(2,3) \right|^2$$

Tabela VI- Intensidade de Transição para  $L_3M_{2,3}M_{2,3}$

$$J=0 \quad 27 \left| C_f(^1S_0)A_S(0,1) + \frac{\sqrt{2}}{2}C_f(^3P_0)A_S(1,1) \right|^2$$

$$J=1 \quad \frac{243}{4} \left| C_f(^3P_1)A_S(1,1) \right|^2$$

$$J=2 \quad \frac{27}{2} \left| C_f(^1D_2)A_S(2,1) - 5\frac{\sqrt{2}}{2}C_f(^3P_2)A_S(1,1) \right|^2 + 315 \left| C_f(^1D_2)A_S(2,3) \right|^2 +$$

$$\frac{243}{2} \left| C_f(^1D_2)A_S(2,1) \right|^2$$

Tabela VII-  $A_S(L, l_2)$  para cálculo de Intensidade de Transições  
 $L_{2,3}M_{4,5}N_{4,5}$

$$A_S(4,5) = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{77}}[D(3,5) + (-1)^S E(3,5)]$$

$$A_S(4,3) = -\sqrt{\frac{2}{5}} \left[ \frac{1}{105}D(3,3) + \frac{3}{35}D(1,3) \right] - (-1)^S \sqrt{\frac{2}{5}} \left[ \frac{1}{105}E(3,3) + \frac{3}{35}E(1,3) \right]$$

$$A_S(3,3) = \frac{1}{35}\sqrt{\frac{6}{5}} \left[ [D(1,3) - D(3,3)] - (-1)^S [E(1,3) - E(3,3)] \right]$$

$$A_S(2,3) = -\frac{\sqrt{6}}{175} \left[ [D(1,3) + 4D(3,3)] + (-1)^S [E(1,3) + 4E(3,3)] \right]$$

$$A_S(2,1) = \frac{1}{25} \left[ \left[ \sqrt{\frac{7}{3}} D(1,1) + \sqrt{\frac{3}{7}} D(3,1) \right] + (-1)^S \left[ \sqrt{\frac{7}{3}} E(1,1) + \sqrt{\frac{3}{7}} E(3,1) \right] \right]$$

$$A_S(1,1) = \frac{1}{5\sqrt{5}} \left[ \left[ D(3,1) - D(1,1) \right] - (-1)^S \left[ E(3,1) - E(1,1) \right] \right]$$

$$A_S(0,1) = \frac{1}{5\sqrt{15}} \left[ \left[ 3D(3,1) + 2D(1,1) \right] + (-1)^S \left[ 3E(3,1) + 2E(1,1) \right] \right]$$

Tabela VIII- Intensidade de Transições  $L_2M_{4,5}N_{4,5}$

$$J=5 \quad \frac{27225}{10} |A_S(4,5)|^2$$

$$J=4 \quad \frac{2475}{2} \left| C_f({}^1G_4)A_S(4,5) + \sqrt{\frac{12}{15}} C_f({}^3G_4)A_S(4,5) \right|^2 +$$

$$\frac{1575}{2} \left| C_f({}^1G_4)A_S(4,3) - \sqrt{\frac{5}{2}} C_f({}^3G_4)A_S(4,3) + \sqrt{\frac{3}{2}} C_f({}^3F_4)A_S(3,3) \right|^2$$

$$J=3 \quad \frac{1575}{8} \left| C_f({}^3F_3)A_S(3,3) - \frac{2}{\sqrt{3}} C_f({}^1F_3)A_S(3,3) - \sqrt{7} C_f({}^3G_3)A_S(4,3) \right|^2 +$$

$$\frac{4200}{9} \left| C_f({}^3F_3)A_S(3,3) - \frac{\sqrt{3}}{2} C_f({}^1F_3)A_S(3,3) - \frac{\sqrt{35}}{4} C_f({}^3D_3)A_S(2,3) \right|^2$$

$$J=2 \quad \frac{875}{2} \left| C_f({}^1D_2)A_S(2,3) + \sqrt{\frac{2}{3}} C_f({}^3D_2)A_S(2,3) - \frac{\sqrt{2}}{3} C_f({}^3F_2)A_S(3,3) \right|^2 +$$

$$\frac{375}{4} \left| C_f({}^3P_2)A_S(1,1) + \sqrt{2} C_f({}^1D_2)A_S(2,1) - \frac{\sqrt{2}}{3} C_f({}^3D_2)A_S(2,1) \right|^2$$

$$J=1 \quad \frac{75}{4} \left| C_f({}^3P_1)A_S(1,1) + \sqrt{2} C_f({}^1P_1)A_S(1,1) - \sqrt{15} C_f({}^3D_1)A_S(2,1) \right|^2 +$$

$$150 \left| C_f({}^3P_1)A_S(1,1) - \frac{\sqrt{2}}{2} C_f({}^1P_1)A_S(1,1) - \frac{\sqrt{3}}{2} C_f({}^3S_1)A_S(0,1) \right|^2$$

$$J=0 \quad \frac{75}{2} \left| C_f({}^1S_0)A_S(0,1) - \sqrt{2} C_f({}^3P_0)A_S(1,1) \right|^2$$

Tabela IX- Intensidade de Transições  $L_3M_{4,5}N_{4,5}$

$$\begin{aligned}
 J=5 & \quad \frac{1815}{2} |A_S(4,5)|^2 + \frac{5775}{4} |A_S(4,3)|^2 \\
 J=4 & \quad \frac{825}{2} \left| C_f(^1G_4)A_S(4,5) + \frac{2}{\sqrt{3}} C_f(^3G_4)A_S(4,5) \right|^2 + \\
 & \quad 825 \left| C_f(^1G_4)A_S(4,5) - \frac{\sqrt{5}}{2} C_f(^3G_4)A_S(4,5) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{2625}{4} \left| C_f(^1G_4)A_S(4,3) + \frac{1}{\sqrt{5}} C_f(^3G_4)A_S(4,3) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{4725}{4} \left| \frac{1}{3} C_f(^1G_4)A_S(4,3) - \frac{\sqrt{5}}{6} C_f(^3G_4)A_S(4,3) - \frac{\sqrt{3}}{2} C_f(^3F_4)A_S(3,3) \right|^2 \\
 J=3 & \quad \frac{5775}{4} |C_f(^1G_3)A_S(4,5)|^2 + \frac{1575}{4} |C_f(^3D_3)A_S(2,1)|^2 \\
 & \quad \frac{4725}{16} \left| C_f(^3F_3)A_S(3,3) + \frac{\sqrt{7}}{3} C_f(^3G_3)A_S(4,3) + \frac{2}{\sqrt{3}} C_f(^1F_3)A_S(3,3) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{875}{3} \left| C_f(^3F_3)A_S(3,3) - \frac{\sqrt{3}}{2} C_f(^1F_3)A_S(3,3) + \sqrt{\frac{7}{5}} C_f(^3D_3)A_S(2,3) \right|^2 \\
 J=2 & \quad \frac{525}{2} \left| C_f(^1D_2)A_S(2,3) - \sqrt{\frac{3}{2}} C_f(^3D_2)A_S(2,3) \right|^2 + \\
 & \quad 175 \left| C_f(^1D_2)A_S(2,3) + \frac{5}{2\sqrt{3}} C_f(^3F_2)A_S(3,3) + \sqrt{\frac{2}{3}} C_f(^3D_2)A_S(2,3) \right|^2 \\
 J=1 & \quad \frac{1575}{4} |C_f(^3D_1)A_S(2,3)|^2 + \\
 & \quad \frac{375}{8} \left| C_f(^3P_1)A_S(1,1) + \sqrt{\frac{3}{5}} C_f(^3D_1)A_S(2,1) + \sqrt{2} C_f(^1P_1)A_S(1,1) \right|^2 + \\
 & \quad \frac{75}{4} \left| C_f(^3P_1)A_S(1,1) - \sqrt{\frac{1}{2}} C_f(^1P_1)A_S(1,1) + \sqrt{3} C_f(^3S_1)A_S(0,1) \right|^2 \\
 J=0 & \quad \frac{75}{2} \left| C_f(^1S_0)A_S(0,1) - \frac{1}{\sqrt{2}} C_f(^3P_0)A_S(1,1) \right|^2
 \end{aligned}$$

Tabela X-  $A_s(L, l_2)$  para cálculo de Intensidade de Transições  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$

$$A_s(0,0) = \frac{1}{\sqrt{5}} D(2,0)$$

$$A_s(2,2) = -\frac{1}{5} \sqrt{\frac{2}{7}} D(2,2)$$

$$A_s(3,3) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{35}} D(2,4)$$

—

Tabela XI- Intensidade de Transições  $L_1M_{4,5}N_{4,5}$

$$J=0 \quad 25 |C_f({}^1S_0) A_s(0,0)|^2$$

$$J=2 \quad 625 |C_f({}^1D_2) A_s(2,2)|^2$$

$$J=4 \quad 2025 |C_f({}^1G_4) A_s(4,4)|^2$$

## Apêndice C

### Parâmetros utilizados nos Hamiltonianos de Perturbação

e

### Autovalores, Autovetores e Intensidade de Transição

Parâmetros de Interação Eletrostática e de Spin-Órbita (em eV)									
	Nb(41)	Mo(42)	Ru(44)	Rh(45)	Pd(46)	Ag(47)	In(49)	Sn(50)	Sb(51)
$F^2(3p,3p)$	27.6167	28.5758	30.4865	31.4383	32.3878	33.3357	35.2321	36.1815	37.1316
$F^2(3p,3d)$	26.9585	27.9751	29.9842	30.9785	31.9765	32.9607	34.9223	35.9009	36.8785
$G^1(3p,3d)$	31.4676	32.5058	34.5446	35.5483	36.5495	37.5374	39.4986	40.4735	41.4452
$G^3(3p,3d)$	20.0109	20.7285	22.1390	22.8339	23.5289	24.2138	25.5730	26.2496	26.9242
$F^2(3d,3d)$	28.367	29.636	32.144	33.386	34.649	35.880	38.334	39.558	40.782
$F^4(3d,3d)$	18.030	18.855	20.486	21.294	22.116	22.917	24.512	25.309	26.104
$F^2(3d,4d)$	2.46	2.86	3.58	3.92	3.95	4.56	5.73	6.30	6.86
$F^4(3d,4d)$	0.99	1.17	1.50	1.66	1.67	1.96	2.52	2.80	3.07
$G^0(3d,4d)$	0.73	0.85	1.08	1.18	1.17	1.36	1.73	1.92	2.09
$G^2(3d,4d)$	0.81	0.96	1.23	1.35	1.35	1.58	2.04	2.26	2.48
$G^4(3d,4d)$	0.61	0.72	0.93	1.03	1.02	1.20	1.56	1.73	1.91
$\xi_{3p}$	10	12	14.6667	16	18	20.6667	25.3333	28	30.6667
$\xi_{3d}$	1.088	1.252	1.668	1.896	2.104	2.4	3.016	3.364	3.736
$\xi_{4d}$	0.18 (a)	0.23 (a)	0.35 (a)	0.43 (a)	0.51 (a)	0.6 (a)	0.34	0.42	0.5

$$\xi_{3p} = \frac{2}{3} [E_B(3p_{3/2}) - E_B(3p_{1/2})] \quad \xi_{3d} = \frac{2}{5} [E_B(3d_{3/2}) - E_B(3d_{5/2})] \quad \xi_{4d} = \frac{2}{5} [E_B(4d_{3/2}) - E_B(4d_{5/2})]$$

Os parâmetros para os  $F^i$  e  $G^i$  foram obtidos das tabelas de J. B. Mann Los Alamos Scientific La. Report. No LASL-3690 (1967)

Os parâmetros de spin-órbita foram obtidos diretamente dos experimentos de XPS. Nos casos (a), utilizamos uma combinação dos resultados de cálculos de Hartree-Fock apresentados por C. Froese Fischer, The Hartree Fock Method for Atoms (John Wiley and Sons, New York, 1977)

Nas tabelas de intensidade de transição os números entre parênteses indicam potências de 10.

Elementos Radiais das Matriz de Transição $D(k,l_2)$ (McGuire) para $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$									
	Nb(41)	Mo(42)	Ru(44)	Rh(45)	Pd(46)	Ag(47)	In(49)	Sn(50)	Sb(51)
<b>D(2,3)</b>	1.14	1.13	1.24	1.23	1.23	1.22	1.27	1.28	1.29
<b>D(0,1)</b>	1.22	1.23	1.34	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.35
<b>D(2,1)</b>	0.88	0.88	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.96

Elementos Radiais das Matriz de Transição $D(k,l_2)$ e $E(k,l_2)$ (McGuire) para $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$									
	Nb(41)	Mo(42)	Ru(44)	Rh(45)	Pd(46)	Ag(47)	In(49)	Sn(50)	Sb(51)
<b>E(1,0)</b>	-1.57	-1.61	-1.73	-1.72	-1.71	-1.70	-1.73	-1.74	
<b>D(2,0)</b>	-0.66	-0.68	-0.72	-0.72	-0.72	-0.72	-0.73	0.74	
<b>D(2,4)</b>	-1.53	-1.63	-1.64	-1.64	-1.64	-1.64	-1.70	-1.73	
<b>E(3,4)</b>	-2.05	-2.18	-2.18	-2.18	-2.19	-2.19	-2.27	-2.30	
<b>D(0,2)</b>	0.95	0.99	1.02	1.02	1.03	1.04	1.05	1.06	
<b>D(2,2)</b>	0.98	1.02	1.02	1.03	1.04	1.05	1.05	1.05	
<b>E(1,2)</b>	2.38	2.49	2.47	2.49	2.51	2.56	2.55	2.55	
<b>E(3,2)</b>	1.10	1.15	1.13	1.15	1.16	1.18	1.16	1.15	

Elementos Radiais das Matriz de Transição $D(k,l_2)$ e $E(k,l_2)$ (McGuire) para $L_1M_{4,5}M_{4,5}$									
	Nb(41)	Mo(42)	Ru(44)	Rh(45)	Pd(46)	Ag(47)	In(49)	Sn(50)	Sb(51)
<b>D(2,0)</b>	-1.18	-1.21	-1.25	-1.25	-1.24	-1.24	-1.28	-1.30	-1.33
<b>D(2,2)</b>	-0.81	-0.84	-0.88	-0.88	-0.87	-0.87	-0.93	-0.96	-0.99
<b>D(2,4)</b>	-3.99	-4.08	-4.20	-4.21	-4.22	-4.22	-4.40	-4.49	-4.59

Elementos Radiais das Matriz de Transição $D(k,l_2)$ e $E(k,l_2)$ (McGuire) para $L_{2,3}M_{4,5}N_{4,5}$									
	Nb(41)	Mo(42)	Ru(44)	Rh(45)	Pd(46)	Ag(47)	In(49)	Sn(50)	Sb(51)
<b>D(1,1)</b>	-0.417	-0.421	-0.454	-0.473	-0.492	-0.511	-0.557	-0.580	0.600
<b>E(1,1)</b>	-0.365	-0.370	-0.392	-0.406	-0.420	-0.435	-0.470	-0.488	-0.508
<b>D(3,1)</b>	-0.336	-0.339	-0.364	-0.378	-0.392	-0.407	-0.446	-0.466	-0.482
<b>E(3,1)</b>	-0.315	-0.317	-0.338	-0.350	-0.362	-0.375	-0.406	-0.422	-0.435
<b>D(1,3)</b>	1.355	1.36	1.46	1.51	1.56	1.62	1.76	1.83	1.87
<b>E(1,3)</b>	1.255	1.26	1.34	1.39	1.43	1.48	1.59	1.65	1.68
<b>D(3,3)</b>	0.835	0.84	0.89	0.92	0.96	0.99	1.08	1.12	1.15
<b>E(3,3)</b>	0.805	0.81	0.86	0.89	0.93	0.96	1.03	1.07	1.09
<b>D(3,5)</b>	0.324	0.318	0.336	0.343	0.351	0.359	0.380	0.391	0.397
<b>E(3,5)</b>	0.406	0.405	0.438	0.452	0.466	0.480	0.512	0.528	0.542

Os parâmetros para os  $D(k,l_2)$  e  $E(k,l_2)$  foram obtidos das tabelas de McGuire---- E. J. McGuire, Sandia Lab. , Albuquerque, New Mexico 87115 (SC-RR-710075)

**Autovetores para a Configuração  $3p^4$  no estado final, calculado no Acoplamento Intermediário- IC. Correspondente às transições Auger  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$**

$C_{Jf}(^{2S+1}L_J)$	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
$C_{01}(^3P_0)$	$A(^1S_0)$	0.62	0.65	0.68	0.68	0.70	-0.71	-0.73	-0.73	-0.74
$C_{01}(^1S_0)$		0.78	0.76	0.74	0.73	0.72	-0.70	-0.69	-0.68	-0.67
$C_{02}(^3P_0)$	$D(^3P_0)$	0.78	0.76	0.74	0.73	0.72	0.70	0.69	0.68	0.67
$C_{02}(^1S_0)$		-0.62	-0.65	-0.68	-0.68	-0.70	-0.71	-0.73	-0.73	-0.74
$C_{11}(^3P_1)$	$C(^3P_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_{21}(^1D_2)$	$B(^1D_2)$	-0.43	-0.45	-0.46	-0.47	-0.47	-0.48	-0.50	-0.50	-0.51
$C_{21}(^3P_2)$		-0.90	-0.90	-0.89	-0.88	-0.88	-0.88	-0.87	-0.87	-0.86
$C_{22}(^1D_2)$	$E(^3P_2)$	-0.90	-0.90	-0.89	-0.88	-0.88	-0.88	-0.87	-0.87	-0.86
$C_{22}(^3P_2)$		0.43	0.45	0.46	0.47	0.47	0.48	0.50	0.50	0.51

**Autovalores relativos a  $^1F_3$  para a Configuração  $3p^4$  no estado final, calculado no esquema jj-IC. Correspondente às transições Auger  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$**

Termo	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	$^1S_0$	-17.84	-20.66	-24.61	-26.6	-29.56	-33.48	-40.44	-44.42	-48.41
B	$^1D_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	$^3P_1$	4.96	5.08	5.36	5.5	5.63	5.75	6.02	6.16	6.3
D	$^3P_0$	11.2	13.67	17.03	18.74	21.38	24.98	31.34	35.03	38.73
E	$^3P_2$	18.3	21.3	25.39	27.46	30.48	34.5	41.59	45.64	49.69

**Intensidade de transição calculada para o esquema jj-IC na transições Auger  $L_3M_{2,3}M_{2,3}$**

	LS Limite	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	$^1S_0$	9.52(-2)	7.94(-2)	6.80(-2)	6.61(-2)	6.20(-2)	5.35(-2)	4.98(-2)	4.55(-2)	4.08(-2)
B	$^1D_2$	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)
C	$^3P_1$	3.90(-1)	3.88(-1)	3.96(-1)	4.01(-1)	4.05(-1)	4.03(-1)	4.07(-1)	4.05(-1)	4.12(-1)
D	$^3P_0$	3.81(-1)	3.97(-1)	4.20(-1)	4.21(-1)	4.34(-1)	4.32(-1)	4.48(-1)	4.42(-1)	4.57(-1)
E	$^3P_2$	1.41(0)	1.44(0)	1.46(0)	1.48(0)	1.49(0)	1.50(0)	1.53(0)	1.53(0)	1.55(0)

**Intensidade de transição calculada para o esquema jj-IC na transições Auger  $L_2M_{2,3}M_{2,3}$**

	LS Limite	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	$^1S_0$	4.20(-1)	4.16(-1)	4.26(-1)	4.22(-1)	4.25(-1)	4.17(-1)	4.20(-1)	4.13(-1)	4.17(-1)
B	$^1D_2$	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)
C	$^3P_1$	4.48(-1)	4.40(-1)	4.46(-1)	4.49(-1)	4.51(-1)	4.46(-1)	4.44(-1)	4.44(-1)	4.46(-1)
D	$^3P_0$	2.75(-3)	7.96(-4)	0	0	0	4.56(-4)	2.27(-3)	2.27(-3)	2.22(-3)
E	$^3P_2$	1.65(-2)	1.33(-2)	1.35(-2)	1.38(-2)	1.38(-2)	1.14(-2)	1.36(-2)	1.36(-2)	1.33(-2)

**Autovetores para a Configuração  $3p^53d^9$  no estado final, calculado no Acoplamento Intermediário-IC. Correspondente às transições Auger  $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$**

$C_{Jf}(^{2S+1}L_J)$	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
$C_{01}(^3P_0)$	$G(^3P_0)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_{11}(^3D_1)$	$A(^1P_1)$	0.46	0.49	0.52	0.53	0.55	0.57	0.59	0.60	0.61
$C_{11}(^3P_1)$		0.27	0.29	0.31	0.31	0.32	0.33	0.34	0.35	0.35
$C_{11}(^1P_1)$		0.85	0.82	0.79	0.78	0.77	0.75	0.73	0.72	0.71
$C_{12}(^3D_1)$	$H(^3D_1)$	0.33	0.33	0.30	0.28	0.27	0.25	0.20	0.17	0.14
$C_{12}(^3P_1)$		-0.94	-0.94	-0.94	-0.94	-0.94	-0.94	-0.94	-0.93	-0.93
$C_{12}(^1P_1)$		0.12	0.13	0.17	0.19	0.20	0.23	0.28	0.31	0.34
$C_{13}(^3D_1)$	$E(^3P_1)$	0.83	0.81	0.80	0.80	0.79	0.78	0.78	0.78	0.78
$C_{13}(^3P_1)$		0.22	0.20	0.15	0.12	0.10	0.06	0.02	-0.06	-0.10
$C_{13}(^1P_1)$		-0.52	-0.56	-0.58	-0.59	-0.61	-0.62	-0.62	-0.62	-0.62
$C_{21}(^3F_2)$	$L(^3F_2)$	-0.42	-0.41	-0.39	-0.38	-0.38	-0.36	-0.35	-0.34	-0.33
$C_{21}(^1D_2)$		0.05	0.05	0.02	0.01	0.01	0	-0.03	-0.04	-0.05
$C_{21}(^3D_2)$		0.86	0.85	0.85	0.85	0.85	0.84	0.83	0.83	0.83
$C_{21}(^3P_2)$	$C(^1D_2)$	0.30	0.32	0.35	0.36	0.38	0.40	0.43	0.44	0.45
$C_{22}(^3F_2)$		0.13	0.13	0.14	0.15	0.15	0.16	0.18	0.20	0.25
$C_{22}(^1D_2)$		0.68	0.67	0.67	0.66	0.66	0.65	0.65	0.65	0.66
$C_{22}(^3D_2)$		-0.21	-0.23	-0.24	-0.24	-0.25	-0.26	-0.26	-0.25	-0.23
$C_{22}(^3P_2)$	$D(^3D_2)$	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.67
$C_{23}(^3F_2)$		0.74	0.77	0.79	0.80	0.81	0.82	0.82	0.82	0.81
$C_{23}(^1D_2)$		0.34	0.31	0.28	0.27	0.25	0.24	0.21	0.19	0.15
$C_{23}(^3D_2)$		0.46	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.48	0.49
$C_{23}(^3P_2)$	$I(^3P_2)$	-0.34	-0.30	-0.27	-0.26	-0.25	-0.24	-0.24	-0.25	-0.28
$C_{24}(^3F_2)$		-0.50	-0.46	-0.44	-0.44	-0.43	-0.42	-0.41	-0.41	-0.41
$C_{24}(^1D_2)$		0.64	0.67	0.69	0.70	0.71	0.72	0.73	0.73	0.73
$C_{24}(^3D_2)$		-0.09	-0.04	0.01	0.03	0.06	0.08	0.12	0.14	0.16
$C_{24}(^3P_2)$	$B(^1F_3)$	-0.57	-0.58	-0.57	-0.56	-0.56	-0.55	-0.53	-0.52	-0.52
$C_{31}(^3F_3)$		-0.21	-0.24	-0.27	-0.28	-0.30	-0.33	-0.36	-0.38	-0.40
$C_{31}(^1F_3)$		0.94	0.93	0.91	0.90	0.89	0.87	0.85	0.84	0.83
$C_{31}(^3D_3)$		-0.26	-0.29	-0.31	-0.32	-0.34	-0.36	-0.38	-0.39	-0.40
$C_{32}(^3F_3)$	$J(^3F_3)$	0.91	0.88	0.84	0.83	0.80	0.77	0.72	0.70	0.67
$C_{32}(^1F_3)$		0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.03	0.00	-0.02	-0.03
$C_{32}(^3D_3)$		-0.42	-0.47	-0.53	-0.56	-0.59	-0.63	-0.69	-0.72	-0.74
$C_{33}(^3F_3)$	$F(^3D_3)$	-0.37	-0.41	-0.46	-0.49	-0.51	-0.54	-0.59	-0.61	-0.63
$C_{33}(^1F_3)$		-0.32	-0.36	-0.40	-0.42	-0.45	-0.48	-0.53	-0.55	-0.56
$C_{33}(^3D_3)$		-0.87	-0.84	-0.79	-0.76	-0.73	-0.69	-0.61	-0.58	-0.54
$C_{41}(^3F_4)$	$M(^3F_4)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Autovalores relativos a  ${}^1F_3$  para a Configuração  $3p^53d^9$  no estado final, calculado no esquema jj-IC . Correspondente às transições Auger  $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$

Termo	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	${}^1P_1$	-1.22	-198	-3.26	-3.93	-4.75	-5.86	-7.91	-9.06	-10.23
B	${}^1F_3$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	${}^1D_2$	9.97	9.62	9.65	9.70	9.51	9.22	8.96	8.82	8.71
D	${}^3D_2$	14.82	14.39	13.92	13.66	13.21	12.42	11.10	10.33	9.54
E	${}^3P_1$	16.77	18.66	21.48	22.93	25.10	28.02	33.28	36.34	39.4
F	${}^3D_3$	19.85	21.71	24.65	26.13	28.20	30.92	35.91	38.79	41.68
G	${}^3P_0$	21.81	23.96	26.83	28.24	30.47	33.35	38.42	41.34	44.24
H	${}^3D_1$	22.08	24.31	27.42	28.99	31.36	34.46	40.06	43.31	46.62
I	${}^3P_2$	23.36	25.5	28.59	30.13	32.46	35.46	40.81	43.88	46.94
J	${}^3F_3$	28.21	30.4	33.74	35.44	37.91	41.11	47.03	50.48	53.98
L	${}^3F_2$	31.08	33.73	37.86	39.96	42.82	46.51	53.29	57.16	61.09
M	${}^3F_4$	33.97	36.84	41.37	43.67	46.72	50.64	57.85	61.94	66.07

Intensidade de transição calculada para o esquema jj-IC na transições Auger  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$

	LS Limite	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	${}^1P_1$	1.59(-1)	1.40(-1)	1.33(-1)	1.31(-1)	1.23(-1)	1.17(-1)	1.07(-1)	1.04(-1)	1.03(-1)
B	${}^1F_3$	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)
C	${}^1D_2$	8.18(-2)	8.09(-2)	8.85(-2)	9.01(-2)	9.13(-2)	8.92(-2)	9.76(-2)	9.90(-2)	9.85(-2)
D	${}^3D_2$	1.00(-1)	8.51(-2)	7.96(-2)	7.66(-2)	7.31(-2)	7.04(-2)	6.83(-2)	6.93(-2)	6.40(-2)
E	${}^3P_1$	2.95(-1)	3.19(-1)	3.58(-1)	3.74(-1)	3.93(-1)	4.13(-1)	4.29(-1)	4.41(-1)	4.48(-1)
F	${}^3D_3$	5.64(-1)	6.00(-1)	6.59(-1)	6.80(-1)	7.21(-1)	7.79(-1)	8.44(-1)	8.86(-1)	8.97(-1)
G	${}^3P_0$	2.82(-2)	2.85(-2)	3.27(-2)	3.29(-2)	3.42(-2)	3.52(-2)	3.80(-2)	3.96(-2)	3.94(-2)
H	${}^3D_1$	1.27(-1)	1.32(-1)	1.55(-1)	1.62(-1)	1.69(-1)	1.78(-1)	2.10(-1)	2.28(-1)	2.46(-1)
I	${}^3P_2$	2.00(-1)	2.21(-1)	2.61(-1)	2.70(-1)	2.88(-1)	3.05(-1)	3.32(-1)	3.47(-1)	3.64(-1)
J	${}^3F_3$	6.82(-2)	8.51(-2)	1.24(-1)	1.40(-1)	1.60(-1)	1.97(-1)	2.59(-1)	3.02(-1)	3.35(-1)
L	${}^3F_2$	2.73(-2)	2.55(-2)	3.10(-2)	3.15(-2)	3.65(-2)	3.76(-2)	3.90(-2)	4.46(-2)	4.43(-2)
M	${}^3F_4$	9.09(-4)	8.51(-4)	3.10(-3)	2.70(-3)	2.74(-3)	1.88(-3)	3.41(-3)	4.46(-3)	4.93(-3)

Intensidade de transição calculada para o esquema jj-IC na transições Auger  $L_2M_{2,3}M_{4,5}$ 

	LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	$^1P_1$	4.62(-1)	4.54(-1)	4.74(-1)	4.77(-1)	4.82(-1)	4.91(-1)	4.97(-1)	5.01(-1)	5.03(-1)
B	$^1F_3$	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)
C	$^1D_2$	2.88(-1)	2.80(-1)	2.99(-1)	2.95(-1)	2.96(-1)	2.99(-1)	3.08(-1)	3.13(-1)	3.14(-1)
D	$^3D_2$	1.67(-2)	1.52(-2)	2.12(-2)	1.82(-2)	1.80(-2)	1.80(-2)	1.80(-2)	2.09(-2)	2.33(-2)
E	$^3P_1$	2.34(-2)	2.13(-2)	2.27(-2)	2.43(-2)	2.40(-2)	2.70(-2)	3.29(-2)	3.58(-2)	4.07(-2)
F	$^3D_3$	2.34(-2)	2.44(-2)	2.72(-2)	3.04(-2)	4.19(-2)	5.39(-2)	8.68(-2)	1.04(-1)	1.19(-1)
G	$^3P_0$	2.58(-2)	2.44(-2)	2.84(-2)	2.80(-2)	2.70(-2)	2.67(-2)	2.70(-2)	2.78(-2)	2.62(-2)
H	$^3D_1$	3.68(-2)	3.35(-2)	3.32(-2)	3.34(-2)	2.99(-2)	2.99(-2)	2.70(-2)	2.39(-2)	2.04(-2)
I	$^3P_2$	2.01(-2)	2.44(-2)	2.72(-2)	3.04(-2)	2.99(-2)	3.59(-2)	3.89(-2)	3.88(-2)	3.78(-2)
J	$^3F_3$	5.69(-2)	6.10(-2)	3.63(-2)	6.69(-2)	6.89(-2)	7.49(-2)	7.19(-2)	6.87(-2)	6.98(-2)
L	$^3F_2$	6.69(-3)	6.10(-3)	6.04(-3)	6.08(-3)	5.99(-3)	5.99(-3)	5.99(-3)	5.97(-3)	2.91(-3)
M	$^3F_4$	0	3.05(-4)	3.02(-4)	3.04(-4)	2.99(-4)	2.99(-4)	2.99(-4)	2.99(-4)	2.91(-4)

Autovetores para a Configuração  $3d^8$  no estado final, calculado no Acoplamento Intermediário- IC. Correspondente às transições Auger  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$ 

$C_{Jf}(^{2S+1}L_J)$	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
$C_{41}(^1G_4)$	$^3F_4(I)$	0.12	0.13	0.15	0.16	0.17	0.18	0.20	0.21	0.21
$C_{41}(^3F_4)$		0.99	0.99	0.989	0.987	0.986	0.98	0.98	-0.98	0.98
$C_{42}(^1G_4)$	$^1G_4(C)$	0.99	0.99	0.989	0.987	0.986	0.98	0.98	0.98	0.98
$C_{42}(^3F_4)$		-0.12	-0.13	-0.15	-0.16	-0.17	-0.18	-0.20	-0.21	-0.21
$C_{31}(^3F_3)$	$^3F_3(G)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_{21}(^3F_2)$	$^3F_2(H)$	-0.26	-0.29	-0.36	-0.39	-0.42	-0.45	-0.51	-0.53	-0.56
$C_{21}(^1D_2)$		-0.71	-0.72	-0.73	-0.73	-0.73	-0.73	-0.72	-0.71	-0.70
$C_{21}(^3P_2)$		0.65	0.63	0.58	0.56	0.54	0.52	0.48	0.46	0.44
$C_{22}(^3F_2)$	$^3P_2(B)$	-0.85	-0.81	-0.71	-0.66	-0.63	-0.59	-0.52	-0.50	-0.48
$C_{22}(^1D_2)$		0.49	0.54	0.62	0.64	0.66	0.68	0.70	0.70	0.71
$C_{22}(^3P_2)$		0.20	0.24	0.34	0.38	0.40	0.44	0.49	0.51	0.52
$C_{23}(^3F_2)$	$^1D_2(F)$	-0.46	-0.51	-0.60	-0.63	-0.65	-0.67	-0.68	-0.68	-0.68
$C_{23}(^1D_2)$		-0.50	-0.44	-0.29	-0.22	-0.17	-0.11	-0.002	0.04	0.08
$C_{23}(^3P_2)$		-0.73	-0.74	-0.74	-0.74	-0.74	-0.73	-0.73	-0.73	-0.73
$C_{11}(^3P_1)$	$^3P_1(D)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_{01}(^3P_0)$	$^3P_0(I)$	-0.21	-0.23	-0.28	-0.30	-0.32	-0.35	-0.39	-0.41	-0.44
$C_{01}(^1S_0)$		-0.98	-0.97	-0.96	-0.95	-0.95	-0.94	-0.92	-0.91	-0.90
$C_{02}(^3P_0)$	$^1S_0(A)$	-0.98	-0.97	-0.96	-0.95	-0.95	-0.94	-0.92	-0.91	-0.90
$C_{02}(^1S_0)$		0.21	0.23	0.28	0.30	0.32	0.35	0.39	0.41	0.44

Autovalores relativos a  $^1G_4$  para a Configuração  $3d^8$  no estado final, calculado no esquema jj-IC .  
Correspondente às transições Auger  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$

Termo	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	$^1S_0$	-11.35	-11.97	-13.32	-14.04	-14.75	-15.57	-17.33	-18.30	-19.32
B	$^3P_2$	0.69	0.53	0.02	-0.29	-0.58	-1.04	-2.09	-2.71	-3.40
C	$^1G_4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D	$^3P_1$	1.32	1.35	1.40	1.41	1.44	1.45	1.47	1.48	1.49
E	$^3P_0$	1.37	1.47	1.76	1.95	2.14	2.44	3.12	3.55	4.04
F	$^1D_2$	3.49	3.68	4.01	4.14	4.26	4.35	4.50	4.56	4.62
G	$^3F_3$	6.29	6.63	7.50	8.01	8.53	9.22	10.72	11.58	12.50
H	$^3F_2$	6.94	7.22	7.75	8.01	8.23	8.54	9.04	9.28	9.53
I	$^3F_4$	9.25	9.88	11.34	12.10	12.85	13.77	15.67	16.72	17.82

Intensidade de transição calculada para o esquema jj-IC na transições Auger  $L_1M_{4,5}M_{4,5}$

	LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	$^1S_0$	3.37(-2)	3.34(-2)	3.27(-2)	3.15(-2)	3.15(-2)	3.07(-2)	2.93(-2)	2.81(-2)	3.36(-2)
B	$^3P_2$	1.12(-2)	1.25(-2)	1.35(-2)	1.35(-2)	1.35(-2)	1.36(-2)	1.36(-2)	1.31(-2)	1.34(-2)
C	$^1G_4$	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)	1.00(0)
D	$^3P_1$	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida
E	$^3P_0$	1.25(-3)	2.38(-3)	2.25(-3)	3.38(-3)	3.37(-3)	4.55(-3)	5.23(-3)	6.02(-3)	6.72(-3)
F	$^1D_2$	6.23(-3)	4.77(-3)	2.25(-3)	1.13(-3)	1.12(-3)	2.95(-3)	1.04(-7)	4.23(-5)	1.72(-4)
G	$^3F_3$	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida	proibida
H	$^3F_2$	5.61(-3)	7.15(-3)	1.01(-2)	1.01(-2)	1.01(-2)	1.14(-2)	1.26(-2)	1.31(-2)	1.34(-2)
I	$^3F_4$	1.50(-2)	1.67(-2)	2.25(-2)	2.59(-2)	2.92(-2)	3.41(-2)	4.18(-2)	4.62(-2)	4.61(-2)

Autovetores para a Configuração  $3d^94d^9$  no estado final, calculado no Acoplamento Intermediário-IC. Correspondente às transições Auger  $L_{2,3}M_{4,5}N_{4,5}$

$C_{3f}(^{2S+1}L_J)$	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
$C_{51}(^3G_5)$	$^3G_5(Q)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_{41}(^3G_4)$	$^3G_4(M)$	-0.52	-0.48	-0.39	-0.33	-0.24	-0.24	-0.57	-0.54	-0.50
$C_{41}(^1G_4)$		-0.01	-0.04	-0.11	-0.15	-0.21	-0.21	0.06	0.03	0.00
$C_{41}(^3F_4)$		-0.86	-0.88	-0.92	-0.93	-0.95	-0.95	-0.82	-0.84	-0.86
$C_{42}(^3G_4)$	$^3F_4(L)$	-0.71	-0.74	-0.79	-0.82	-0.83	-0.84	-0.64	-0.67	-0.69
$C_{42}(^1G_4)$		0.56	0.55	0.55	0.54	0.54	0.54	0.59	0.60	0.60
$C_{42}(^3F_4)$		0.43	0.38	0.27	0.20	0.10	0.09	0.49	0.45	0.40
$C_{43}(^3G_4)$	$^1G_4(D)$	0.48	0.47	0.47	0.48	0.49	0.49	0.52	0.51	0.52
$C_{43}(^1G_4)$		0.83	0.83	0.83	0.83	0.81	0.82	0.80	0.80	0.80
$C_{43}(^3F_4)$		-0.30	-0.30	-0.30	-0.30	-0.31	-0.31	-0.30	-0.30	-0.30
$C_{31}(^3G_3)$	$^1F_3(R)$	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.15	-0.16	-0.16	-0.16
$C_{31}(^3F_3)$		-0.03	-0.03	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03
$C_{31}(^1F_3)$		0.66	0.65	0.65	0.65	0.64	0.64	0.66	0.65	0.65
$C_{31}(^3D_3)$		0.74	0.74	0.74	0.75	0.75	0.75	0.74	0.74	0.74

$C_{32}(^3G_3)$	$^3D_3(O)$	-0.28	-0.28	-0.28	-0.29	-0.29	-0.29	-0.28	-0.28	-0.28
$C_{32}(^3F_3)$		-0.54	-0.53	-0.54	-0.54	-0.56	-0.55	-0.57	-0.57	-0.57
$C_{32}(^1F_3)$		0.55	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.53	0.53	0.54
$C_{32}(^3D_3)$		-0.57	-0.57	-0.56	-0.56	-0.55	-0.55	-0.56	-0.56	-0.55
$C_{33}(^3G_3)$	$^3G_3(F)$	0.85	0.90	0.94	0.95	0.94	0.94	0.73	-0.79	0.86
$C_{33}(^3F_3)$		-0.50	-0.41	-0.26	-0.19	-0.13	-0.12	-0.65	-0.58	-0.50
$C_{33}(^1F_3)$		0.05	0.12	0.22	0.26	0.30	0.30	-0.10	-0.03	0.04
$C_{33}(^3D_3)$		0.11	0.06	-0.01	-0.04	-0.07	-0.07	0.21	0.17	0.12
$C_{34}(^3G_3)$	$^3F_3(H)$	-0.41	-0.29	-0.11	-0.03	0.05	0.06	-0.61	-0.52	-0.40
$C_{34}(^3F_3)$		-0.67	-0.74	-0.80	-0.82	-0.82	-0.82	-0.50	-0.58	-0.65
$C_{34}(^1F_3)$		-0.51	-0.50	-0.47	-0.45	-0.44	-0.43	-0.53	-0.54	-0.54
$C_{34}(^3D_3)$		0.34	0.35	0.36	0.36	0.36	0.36	0.32	0.34	0.36
$C_{21}(^3D_2)$	$^3D_2(N)$	0.86	0.86	0.85	0.84	0.80	0.80	0.84	0.84	0.84
$C_{21}(^3F_2)$		0.32	0.32	0.33	0.34	0.37	0.37	0.33	0.33	0.34
$C_{21}(^1D_2)$		-0.32	-0.33	-0.35	-0.38	-0.47	-0.47	-0.34	-0.34	-0.35
$C_{21}(^3P_2)$		0.23	0.22	0.20	0.18	0.09	0.09	0.27	0.26	0.26
$C_{22}(^3D_2)$	$^3F_2(J)$	-0.17	-0.18	-0.20	-0.23	-0.34	-0.34	-0.15	-0.16	-0.16
$C_{22}(^3F_2)$		0.28	0.28	0.26	0.25	0.19	0.19	0.27	0.27	0.26
$C_{22}(^1D_2)$		-0.66	-0.66	-0.65	-0.63	-0.57	-0.57	-0.66	-0.66	-0.65
$C_{22}(^3P_2)$		-0.67	-0.67	-0.68	-0.69	-0.72	-0.72	-0.69	-0.69	-0.69
$C_{23}(^3D_2)$	$^1D_2(B)$	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07	0.07	0.13	0.12	0.11
$C_{23}(^3F_2)$		0.65	0.66	0.68	0.69	0.71	0.71	0.65	0.66	0.66
$C_{23}(^1D_2)$		0.64	0.64	0.63	0.63	0.62	0.62	0.64	0.64	-0.64
$C_{23}(^3P_2)$		-0.39	-0.38	-0.36	-0.35	-0.34	-0.34	-0.39	-0.38	-0.37
$C_{24}(^3D_2)$	$^3P_2(E)$	0.47	0.46	0.47	0.48	0.49	0.49	0.51	0.51	0.51
$C_{24}(^3F_2)$		-0.63	-0.62	-0.60	-0.59	-0.57	-0.57	-0.63	-0.62	-0.61
$C_{24}(^1D_2)$		0.20	0.21	0.24	0.25	0.27	0.27	0.20	0.21	0.22
$C_{24}(^3P_2)$		-0.59	-0.59	-0.60	-0.60	-0.60	-0.60	-0.55	-0.56	-0.56
$C_{11}(^3D_1)$	$^3D_1(P)$	0.49	0.49	0.48	0.48	0.47	0.47	0.49	0.48	0.48
$C_{11}(^3P_1)$		0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	0.07
$C_{11}(^1P_1)$		-0.78	-0.78	-0.78	-0.77	-0.77	-0.77	-0.78	-0.78	-0.78
$C_{11}(^3S_1)$		-0.39	-0.39	-0.41	-0.41	-0.42	-0.42	-0.39	-0.40	-0.40
$C_{12}(^3D_1)$	$^1P_1(K)$	-0.43	-0.44	-0.44	-0.44	-0.44	-0.44	-0.41	-0.41	-0.41
$C_{12}(^3P_1)$		-0.50	-0.50	-0.50	-0.50	-0.52	-0.52	-0.54	-0.54	-0.54
$C_{12}(^1P_1)$		0.06	0.06	0.08	0.09	0.10	0.10	0.06	0.07	0.07
$C_{12}(^3S_1)$		-0.75	-0.75	-0.74	-0.74	-0.73	-0.73	-0.73	-0.73	-0.73
$C_{13}(^3D_1)$	$^3S_1(C)$	0.15	0.14	0.12	0.10	0.03	0.03	0.18	0.17	0.16
$C_{13}(^3P_1)$		-0.85	-0.85	-0.84	-0.83	-0.80	-0.80	-0.83	-0.83	-0.82
$C_{13}(^1P_1)$		-0.21	-0.21	-0.23	-0.25	-0.31	-0.31	-0.21	-0.22	-0.22
$C_{13}(^3S_1)$		0.47	0.46	0.47	0.48	0.51	0.51	0.49	0.49	0.50
$C_{14}(^3D_1)$	$^3P_1(G)$	0.74	0.74	0.75	0.75	0.77	0.77	0.75	0.75	0.76
$C_{14}(^3P_1)$		-0.17	-0.17	-0.19	-0.22	-0.29	-0.29	-0.15	-0.15	-0.16
$C_{14}(^1P_1)$		0.59	0.59	0.58	0.58	0.54	0.54	0.59	0.59	0.58
$C_{14}(^3S_1)$		-0.27	-0.27	-0.26	-0.24	-0.18	-0.18	-0.26	-0.26	-0.25
$C_{01}(^3P_0)$	$^1S_0(A)$	0.64	0.64	0.65	0.65	0.67	0.66	0.65	0.65	0.65
$C_{01}(^1S_0)$		0.77	0.77	0.76	0.76	0.75	0.75	0.76	0.76	0.76
$C_{02}(^3P_0)$	$^3P_0(I)$	0.77	0.77	0.76	0.76	0.75	0.75	0.76	0.76	0.76
$C_{02}(^1S_0)$		-0.64	-0.64	-0.65	-0.65	-0.67	-0.66	-0.65	-0.65	-0.65

Autovalores relativos a  ${}^1G_4$  para a Configuração  $3d^94d^9$  no estado final, calculado no esquema jj-IC . Correspondente às transições Auger  $L_{2,3}M_{4,5}N_{4,5}$

Termo	limite LS	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	${}^1S_0$	-1.59	-1.91	-2.18	-2.91	-3.12	-3.64	-3.67	-4.16	-4.64
B	${}^1D_2$	-0.50	-0.62	-0.93	-1.13	-1.34	-1.57	-1.07	-1.29	-1.51
C	${}^3S_1$	-0.08	-0.10	-0.12	-0.13	-0.16	-0.18	-0.20	-0.21	-0.23
D	${}^1G_4$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E	${}^3P_2$	0.27	0.31	0.38	0.42	0.31	0.35	0.64	0.70	0.76
F	${}^3G_3$	0.51	0.56	0.59	0.54	0.37	0.42	1.23	1.33	1.38
G	${}^3P_1$	0.57	0.62	0.64	0.59	0.41	0.47	1.48	1.54	1.57
H	${}^3F_3$	0.65	0.74	0.91	0.99	0.97	1.13	1.58	1.69	1.79
I	${}^3P_0$	1.57	1.79	2.45	2.85	3.32	3.76	4.66	5.23	5.85
J	${}^3F_2$	2.35	2.70	3.62	4.06	4.32	4.92	6.56	7.32	8.15
K	${}^1P_1$	2.50	2.84	3.66	4.13	4.55	5.18	7.10	7.83	8.60
L	${}^3F_4$	2.58	2.95	3.83	4.26	4.60	5.24	7.15	7.93	8.74
M	${}^3G_4$	2.91	3.33	4.28	4.74	5.02	5.72	7.98	8.84	9.74
N	${}^3D_2$	2.93	3.34	4.38	4.94	5.26	5.99	8.06	8.88	9.76
O	${}^3D_3$	3.09	3.52	4.50	4.98	5.42	6.19	8.47	9.33	10.23
P	${}^3D_1$	3.61	4.16	5.48	6.17	6.64	7.62	9.56	10.65	11.77
Q	${}^3G_5$	3.67	4.24	5.58	6.28	6.76	7.75	9.71	10.82	11.96
R	${}^1F_3$	3.96	4.57	5.98	6.72	7.20	8.26	10.33	11.51	12.70

Intensidade de transição calculada para o esquema jj-IC na transições Auger  $L_2M_{4,5}N_{4,5}$

	LS Limit	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	${}^1S_0$	4.90(-02)	4.93(-02)	4.96(-02)	4.98(-02)	5.14(-02)	5.12(-02)	5.51(-02)	5.53(-02)	5.73(-02)
B	${}^1D_2$	3.01(-01)	3.00(-01)	3.06(-01)	3.09(-01)	3.21(-01)	3.19(-01)	3.26(-01)	3.28(-01)	3.33(-01)
C	${}^3S_1$	1.46(-02)	1.50(-02)	1.45(-02)	1.44(-02)	1.32(-02)	1.33(-02)	1.46(-02)	1.47(-02)	1.51(-02)
D	${}^1G_4$	1.00(+0)	1.00(+0)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)
E	${}^3P_2$	3.30(-02)	3.17(-02)	2.81(-02)	2.67(-02)	3.59(-03)	3.68(-03)	3.48(-02)	3.25(-02)	3.11(-02)
F	${}^3G_3$	3.38(-02)	2.18(-02)	8.79(-03)	5.35(-03)	2.79(-03)	2.95(-03)	5.97(-02)	4.67(-02)	3.29(-02)
G	${}^3P_1$	1.25(-03)	1.29(-03)	1.76(-03)	2.06(-03)	2.43(-02)	2.43(-02)	1.66(-03)	1.54(-03)	1.78(-03)
H	${}^3F_3$	7.90(-02)	9.06(-02)	1.05(-01)	1.09(-01)	1.09(-01)	1.10(-01)	5.44(-02)	6.75(-02)	8.13(-02)
I	${}^3P_0$	2.37(-03)	2.33(-03)	2.64(-03)	2.88(-03)	3.59(-03)	3.32(-03)	2.99(-03)	3.07(-03)	3.26(-03)
J	${}^3F_2$	3.31(-02)	3.28(-02)	3.25(-02)	9.87(-03)	1.08(-02)	1.07(-02)	3.65(-02)	3.62(-02)	3.68(-02)
K	${}^1P_1$	8.81(-03)	8.69(-03)	9.23(-03)	3.21(-02)	3.78(-01)	3.70(-01)	1.23(-02)	1.23(-02)	1.31(-02)
L	${}^3F_4$	2.37(-01)	2.45(-01)	2.93(-01)	3.17(-01)	3.15(-02)	3.10(-02)	2.77(-01)	2.98(-01)	3.29(-01)
M	${}^3G_4$	1.19(-01)	1.09(-02)	1.19(-02)	1.32(-02)	1.71(-02)	1.73(-02)	1.88(-01)	1.65(-01)	1.57(-02)
N	${}^3D_2$	1.10(-02)	9.70(-02)	6.37(-02)	4.44(-02)	6.38(-02)	6.30(-02)	1.49(-02)	1.50(-02)	1.43(-01)
O	${}^3D_3$	5.76(-02)	5.61(-02)	5.84(-02)	5.88(-02)	2.39(-02)	2.32(-02)	7.26(-02)	7.25(-02)	7.39(-02)
P	${}^3D_1$	1.15(-04)	9.84(-05)	0	8.22(-05)	0	0	3.32(-04)	0	0
Q	${}^3G_5$	6.85(-04)	7.55(-04)	8.79(-04)	9.87(-04)	1.20(-03)	1.11(-03)	1.33(-03)	1.23(-03)	1.19(-03)
R	${}^1F_3$	9.03(-05)	4.97(-05)	0	4.11(-05)	0	0	0	0	0

Intensidade de transição calculada para o esquema jj-IC na transições Auger  $L_3M_{4,5}N_{4,5}$ 

	LS Limit	Nb (41)	Mo (42)	Ru (44)	Rh (45)	Pd (46)	Ag (47)	In (49)	Sn (50)	Sb (51)
A	$^1S_0$	4.30(-03)	4.27(-03)	1.94(-02)	1.88(-02)	1.87(-02)	1.87(-02)	2.07(-02)	2.07(-02)	2.11(-02)
B	$^1D_2$	2.07(-01)	2.37(-01)	7.63(-02)	7.68(-02)	7.80(-02)	7.72(-02)	8.41(-02)	8.33(-02)	8.40(-02)
C	$^3S_1$	6.54(-01)	6.06(-01)	1.37(-02)	1.34(-02)	1.35(-02)	1.34(-02)	1.48(-02)	1.53(-02)	1.54(-02)
D	$^1G_4$	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)	1.00(+00)
C	$^3P_2$	9.94(-04)	9.46(-04)	1.03(-01)	1.05(-01)	6.24(-03)	6.23(-03)	1.04(-01)	1.05(-01)	1.07(-01)
F	$^3G_3$	5.07(-02)	4.93(-02)	1.82(-02)	1.13(-02)	1.35(-03)	1.39(-03)	9.84(-02)	8.21(-02)	6.25(-02)
G	$^3P_1$	5.69(-02)	3.93(-02)	5.69(-04)	5.37(-04)	1.09(-01)	1.09(-01)	4.22(-04)	3.91(-04)	3.77(-04)
H	$^3F_3$	8.56(-02)	1.03(-01)	1.26(-01)	1.34(-01)	1.39(-01)	1.39(-01)	4.73(-02)	6.41(-02)	8.40(-02)
I	$^3P_0$	6.22(-02)	6.21(-02)	3.82(-02)	3.92(-02)	4.16(-02)	4.12(-02)	4.14(-02)	4.18(-02)	4.33(-02)
J	$^3F_2$	2.07(-01)	2.05(-01)	1.98(-01)	2.68(-03)	3.12(-03)	2.88(-03)	2.18(-01)	2.16(-01)	2.16(-01)
K	$^1P_1$	7.85(-02)	7.78(-02)	2.29(-03)	1.91(-01)	4.79(-01)	4.62(-01)	2.96(-03)	3.13(-03)	3.39(-03)
L	$^3F_4$	9.95(-02)	9.99(-02)	5.44(-01)	5.06(-01)	1.63(-01)	1.61(-01)	8.01(-01)	7.76(-01)	7.52(-01)
M	$^3G_4$	3.84(-04)	3.62(-04)	6.91(-02)	7.84(-02)	1.18(-01)	1.16(-01)	1.66(-01)	1.88(-01)	7.61(-02)
N	$^3D_2$	2.63(-03)	2.60(-03)	3.13(-01)	3.68(-01)	5.51(-02)	5.42(-02)	7.22(-02)	7.31(-02)	2.16(-01)
O	$^3D_3$	1.31(-02)	1.33(-02)	5.01(-02)	5.15(-02)	4.49(-01)	4.50(-01)	5.92(-02)	5.87(-02)	5.87(-02)
P	$^3D_1$	3.74(-04)	4.05(-04)	5.69(-04)	5.37(-04)	5.20(-04)	4.79(-04)	8.45(-04)	7.82(-04)	7.53(-04)
Q	$^3G_5$	1.95(-02)	1.96(-02)	5.12(-03)	5.10(-03)	5.72(-03)	6.23(-03)	8.03(-03)	8.21(-03)	8.66(-03)
R	$^1F_3$	3.69(-02)	3.70(-02)	1.14(-03)	1.07(-03)	1.14(-03)	1.44(-03)	1.69(-03)	1.56(-03)	1.88(-03)