
**Estudo e aplicação de Algoritmos Genéticos em Análise
Estrutural de Superfícies Sólidas via Difração de
Elétrons**

Mário Luiz Viana Alvarenga

Estudo e aplicação de Algoritmos Genéticos em Análise Estrutural de Superfícies Sólidas via Difração de Elétrons

Mário Luiz Viana Alvarenga

Orientador: Prof. Edmar Avellar Soares

Co-orientador: Prof. Vagner Eustáquio de Carvalho

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Ciências – Física**.

Belo Horizonte
Abril de 2009

Sumário

Colaborações	vii
Agradecimentos	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvii
Resumo	xviii
Abstract	xx
1 Física de Superfícies	1
1.1 Por que estudar superfícies?	2
1.2 Estruturas de Superfície	8
1.3 Superfícies de baixo índice de Miller	11
1.4 Estabilidade de uma superfície	13
2 Técnicas Experimentais	16
2.1 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	16
2.2 Difração de Fotoelétrons (PED)	20
3 Aspectos Teóricos de Difração de Elétrons	23
3.1 Espalhamento Atômico	24
3.2 Modelo de planos infinitos - LEED	29
3.2.1 Espalhamento intra-camada	30
3.2.2 Espalhamento entre camadas	32

3.2.3	SATLEED	35
3.2.4	LEEDFIT	37
3.3	Modelo de “cluster” - PED	38
3.3.1	MSCD	43
3.4	Comparação Teoria x Experimento	44
3.4.1	O Fator R_P - LEED	44
3.4.2	O Fator R_A - PED	45
4	Algoritmo Genético	47
4.1	Introdução	47
4.2	Terminologia Usada em GA	48
4.3	Princípios básicos	49
4.4	Codificação e Função Objetivo	50
4.5	Operadores de busca	52
5	Aplicação de algoritmos genéticos à determinação estrutural de superfícies via técnicas de difração de elétrons	57
5.1	Metodologia convencional	58
5.1.1	Aplicação à determinação estrutural de superfícies via LEED	59
5.1.2	Aplicação à determinação estrutural de superfícies via PED	65
5.1.3	Performance do GA	70
5.2	Uma nova metodologia: “Fast Genetic Algorithm”	79
5.2.1	Aplicação à determinação estrutural de superfícies via LEED	88
6	Determinação estrutural do sistema Pt(111)(2×2)-In	94
6.1	Detalhes experimentais	94
6.2	Aspectos teóricos	96
7	Conclusões e perspectivas	101
	Referências Bibliográficas	104

Colaborações

- Prof. Dr. Cáo Mário Castro de Castilho - Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.
 - Prof. Dr. Ricardo Diéz Muiño - Donostia International Physics Center e Centro de Física de Materiales, San Sebastián, Espanha.
 - Prof. Dr. Michel A. Van Hove - Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong.
 - Prof. Dr. Abner de Siervo - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil.
 - Prof. Dr. Richard Landers - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil.
 - Prof. Dr. Wolfgang Moritz - Department of Earth and Environmental Sciences, Ludwig-Maximilians-Universität München, Munique, Alemanha.
 - Prof. Dr. Renee Diehl - Pennsylvania State University, Pennsylvania, Estados Unidos.
-

Agradecimentos

- Ao Ed, por cumprir com extrema competência e boa vontade sua função de orientador, pelo incentivo que nunca faltou nos bons nem nos maus momentos, por ter aberto as portas para valiosas colaborações, pela confiança, pela paciência e pela serenidade, por tantos momentos ilários com os quais aprendi que seriedade e bom humor não apenas podem coexistir, como tornam o trabalho muito mais divertido e produtivo. A esse grande amigo deixo aqui meus mais sinceros agradecimentos por tantas lições, não apenas acadêmicas, mas também de vida.
 - Ao Vagner, grande Chefia, pela valiosíssima orientação, pelos questionamentos e críticas que foram fundamentais para o desenvolvimento do trabalho e para o meu crescimento profissional e pessoal, pelo incentivo, pela amizade e pela confiança.
 - Aos meus pais, Mário e Zélia, meus anjos da guarda, pelo apoio incondicional em todos os momentos.
 - Aos amigos do laboratório de superfícies, Diogo, Elton, Amanda, Fábio, Wendell, Rosa, Júlio, Erika, Fernanda e Guilherme, pela valiosa colaboração nesse trabalho, pela agrabilíssima convivência e pelos papos divertidos.
 - À galera da república “Sledge Hammer”, Damião, Magneto, Joaquim, Thiago, Mol, Alexandre, Ará e São, pela amizade, pela divertida convivência, pelos inspirados debates e pelas cervejas.
 - Aos meus irmãos, Betinha, Gleice e Carlos, pelo apoio e pela amizade.
-

-
- Ao Abner, pela importantíssima colaboração nesse trabalho, pela preciosa orientação durante os dias no LNLS, pela amizade e pela ótima recepção em Campinas.
 - Ao Alexandre, ao Marcelo e ao Gustavo, pela amizade e pela colaboração no LNLS.
 - Ao Ricardo, pela importante colaboração, pela amizade e pela ótima recepção durante os agradáveis meses em San Sebastián.
 - Ao Wolfgang, pela valiosa orientação, pela amizade, e pela excelente recepção durante o doutorado sanduíche em Munique.
 - Aos amigos, Nuria, Melanie, Simha, Hassan, Ganesh, Casjen, Andy, Paola, Cristopher, Jaccopo, Karin, Katherin e Maike, que tão bem me acolheram em Munique e assim tornaram inesquecíveis aqueles meses.
 - Ao Caio, pela importante colaboração, pelas frutíferas discussões e pelo inesquecível encontro ICSOS9, em Salvador.
 - Aos amigos do departamento de física da UFMG, Edson, Rodriban, Pop Star, Bráulio, Silvinha, Marcelinho, Roberto, Júlia, Gustavo, Baiano, Guilherme, Marquim, Faissal, Quaresma, Andreza, Marcelo, Pará, Claudão, Jordana, Leo, Pablito e tantos outros que eu espero que me perdoem por não citar seus nomes, pelas festas, pela colaboração e por tornarem esses anos de doutorado muito mais divertidos.
 - Aos meus grandes amigos de Campo Belo e BH, Juari, Gracielle, Maristela, Juliana, Juan, Lucas, Dani, Denilson, Paula, Adilson, Bia, Patrícia, Juliane, Rosana, Marcos, Rafael, Fernando, Marielle e tantos outros, pelo apoio, pelas farras e por me ouvirem nos momentos difíceis.
 - À Fabiana e à Vanessa que tão bem me acolheram em Bambuí, pela grande amizade, por tantas risadas, pela preciosa presença e pelo apoio.
 - Aos novos amigos de Bambuí, Luiz, Viviane, Clayton, Rosiele, Natália, Mário, Ademir, Athila, Mauricinho, Letícia, Luiz Paulo, Amanda, Estefânia, Mayler, Márcio, Júlio e Pedro, entre outros, pelos agradáveis momentos que tenho vivido nessa nova etapa da minha vida.
-

- Aos professores e funcionários do departamento de física da UFMG, pelos excelentes serviços prestados, sem os quais esse trabalho não seria possível.
 - À CNPq e ao DAAD, pelo apoio financeiro.
-

Lista de Figuras

1.1	Rearranjo atômico em superfícies: (a) “bulk terminated”, (b) relaxação e (c) reconstrução.	3
1.2	Alguns exemplos de superestruturas de superfície [1].	10
1.3	Da esquerda para a direita, faces: (100), (110) e (111).	11
1.4	(a) Sítios em uma face <i>fcc</i> (100): (1) “on top”; (2) “hollow”; (3) e (4) “bridge”. (b) Sítios em uma face <i>fcc</i> (111): (1) “bridge”; (2) “hollow <i>fcc</i> ”; (3) “hollow <i>hcp</i> ”; (4) “on top”.	12
1.5	Arranjos atômicos de superfície para as faces de baixo índice de Miller para cristais <i>fcc</i> e <i>bcc</i>	14
2.1	Feixe de elétrons retro-espalhados pela superfície de um cristal em um experimento LEED. E_{inc} e \mathbf{k}_{inc} são a energia cinética e o vetor de onda do feixe incidente, enquanto E_{esp} e \mathbf{k}_{esp} são a energia cinética e o vetor de onda de um feixe espalhado. . .	17
2.2	Aparato experimental LEED. [2]	18
2.3	Modelo esquemático de um detector tipo “Post-diffraction Accelerator” ou “Retarding Field Analyser”.	19
2.4	Modelo esquemático do processo de fotoemissão em um experimento PED [3].	20
2.5	À esquerda: Padrão de difração obtido em um experimento PED no <i>modo angular</i> para o sistema Pd/Cu(111) com emissão do nível Pd-3d. À direita: Curvas de intensidade de difração obtidas em um experimento PED no <i>modo energético</i> para o sistema Au/Fe(001) para o emissor Au-4f.	22

3.1	Modelo de potencial “muffin-tin”: a) Esquema de cálculo do zero “muffin-tin”: média do potencial entre r_{mt} e r_o . b) Representação do potencial “muffin-tin” onde pode ser visualizado o pequeno degrau entre os potenciais das duas esferas.	26
3.2	Seqüência de possíveis eventos de espalhamento entre dois átomos.	31
3.3	Esquema de cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas.	33
3.4	Método “Layer Doubling”, onde é levado em conta o empilhamento entre camadas no cálculo do espalhamento múltiplo. . .	34
3.5	Método RFS de empilhamento entre camadas.	36
3.6	Fluxograma do processo de determinação estrutural via SAT-LEED.	37
3.7	Esquema de espalhamento múltiplo de um fotoelétron desde o átomo emissor até o detector.	40
3.8	Cone de meia abertura θ , utilizado na simulação da resolução angular do analisador.	42

-
- 4.1 Exemplos de recombinação em algoritmos genéticos. Os cordões ao lado esquerdo representam os pais que são misturados para criar o filho ao lado direito. As partes do cordão relativas a cada parâmetro são indicadas por diferentes tonalidades de cinza. Nesse exemplo os parâmetros são números reais entre 0,0 e 1,0. O primeiro exemplo (A) mostra, para codificações real e binária, o caso no qual o ponto de corte ocorre entre dois parâmetros, de tal modo que valor de nenhum parâmetro individual é alterado. O segundo exemplo (B) mostra, para o caso de codificação binária, o caso em que o ponto de corte ocorre “dentro” de um parâmetro, o que gera um novo valor para aquele parâmetro no filho. Os números acima de cada parte do cordão são os correspondentes valores reais para cada parâmetro. O último exemplo (C) mostra um método alternativo de recombinação que acontece em duas etapas: na primeira seleciona-se o parâmetro que será modificado, mantendo os demais apenas para troca como no primeiro exemplo; na segunda etapa sorteia-se um coeficiente λ que é usado para calcular um novo valor para o parâmetro em questão através de uma combinação linear dos parâmetros dos pais. 56
- 5.1 Fluxograma esquemático do processo de ajuste das curvas de intensidade de difração teóricas com as experimentais através do algoritmo genético em determinação estrutural de superfícies via difração de elétrons. 60
- 5.2 Vista superior e lateral para o modelo fcc substitucional para o sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$ 61
- 5.3 Intensidades PED normalizadas ou função χ para o sistema Cu(111). A primeira curva foi gerada teoricamente pelo código MSCD a partir da estrutura encontrada pelo GA, a segunda é a curva experimental, e a terceira foi gerada pela estrutura encontrada pelo GA e refinada por métodos locais. 66
-

- 5.4 Padrões de difração PED experimental (esquerda) e teórico (direita) para o emissor Ag-3d para o sistema Ag(111). Os ângulos θ e ϕ são respectivamente os ângulos polar e azimutal entre o analisador e a amostra. O buraco branco no centro da figura aparece em razão de as curvas começarem em $\theta = 15^\circ$ 68
- 5.5 Modelo substitucional no qual átomos de Sb (círculos brancos) ocupam sítios dos átomos de Ag (círculos azuis) na primeira camada para 0.5 monocamadas de Sb sobre o substrato Ag(110). 71
- 5.6 Padrões de difração PED “pseudo-experimental” (esquerda) e calculado (direita) para o emissor Sb-3d do sistema Ag(110)c(2×2)-Sb. Os ângulos θ e ϕ são respectivamente os ângulos polar e azimutal entre o analisador e a amostra. Os buracos brancos nos centros das figuras são devidos ao fato de os padrões começarem em $\theta = 3^\circ$ 72
- 5.7 Relações de escala **(a)** para o algoritmo genético aplicado à função de difração multi-dimensional da equação 5.1; **(b)** para o algoritmo genético aplicado à determinação estrutural de superfícies via LEED usando o sistema CdTe(110) em uma comparação teoria vs. teoria; **(c)** para o algoritmo genético aplicado à determinação estrutural de superfícies do sistema Ag(110)c(2×2)-Sb via difração de fotoelétrons; **(d)** para o “fast simulated annealing” aplicado à determinação estrutural do sistema CdTe(110) em uma comparação teoria vs. teoria [4]. 74
- 5.8 Evolução de uma população na análise teoria vs. teoria para o sistema CdTe(110): Fator-R para todos os indivíduos da população para a 1^a, 10^a, 30^a e 40^a gerações. 76
- 5.9 Comparação entre os comportamentos de escala para o GA atuando sozinho e o GA atuando de maneira alternada com refinamento local na determinação estrutural do sistema Ni(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° - Sn. 78
- 5.10 Diagrama esquemático do método “Fast Genetic Algorithm”. 80
-

-
- 5.11 Átomos aleatoriamente distribuídos dentro de uma caixa cuja “tampa” (paralela ao plano da superfície) é definida pelos lados da unidade assimétrica da célula unitária de superfície e sua profundidade é tal que encerre todos os átomos que possam sofrer alterações em suas posições de volume devido à efeitos de superfície. 82
- 5.12 Sítios permitidos dentro da unidade assimétrica de uma célula unitária cuja simetria é $p3$ (imagem superior). Átomos aleatoriamente distribuídos, mas respeitando um valor mínimo para os comprimentos de ligação, dentro da unidade assimétrica (imagem inferior). 83
- 5.13 Exemplo de mutação fora da vizinhança. O círculo delimita a vizinhança do átomo em seu centro. Os átomos fora do círculo ocupam posições diferentes antes (à esquerda) e depois (à direita) da ação do operador. 84
- 5.14 Esquema de crossover entre células implementado no “Fast Genetic Algorithm”. 86
- 5.15 Modelo estrutural obtido por Reichelt et al [5] para o sistema $\text{Ag}(111)(4\times 4)\text{-O}$. Os átomos mais claros (em cinza) são os átomos do substrato, os mais escuros são os da superfície, sendo que os maiores (em azul) são os de Ag e os menores (em vermelho) de O. 89
- 5.16 Melhor fator-R obtido ao longo das gerações para a alocação de átomos (a) usando sítios pré-definidos e (b) usando um “grid” de coordenadas. 90
- 5.17 Estrutura encontrada pelo FGA em análise teoria vs. experimento para o sistema $\text{Ag}(111)(4\times 4)\text{-O}$ usando sítios pré-definidos. Os átomos mais claros (em cinza) são os átomos do substrato, os mais escuros são os da superfície, sendo que os maiores (em azul) são os de Ag e os menores (em vermelho) de O. 92
- 5.18 À esquerda: face (110) sem reconstrução. À direita: reconstrução tipo “missing row” para o sistema $\text{Au}(110)(1\times 2)$ 93
-

-
- 6.1 Padrão LEED obtido para: **(a)** superfície Pt(111) limpa; **(b)** superfície Pt(111) após a evaporação de In. 95
- 6.2 Padrões de intensidade de fotoemissão em função de θ e ϕ **(a)** experimental e **(b)** teórico para Pt(111)(1×1) limpa. O emissor usado foi Pt-4f, o fator $R_a = 0.31$ aponta para uma estrutura tipo “bulk terminated”. 96
- 6.3 Padrões de intensidade de fotoemissão em função de θ e ϕ para o sistema Pt(111)p(2×2) – In. As figuras **(a)** e **(b)** mostram, respectivamente, os padrões experimental e teórico para o emissor In-3d, o ajuste de parâmetros levou a um fator $R_a = 0.35$. As figuras **(c)** e **(d)** mostram, respectivamente, os padrões experimental e teórico para o emissor Pt-4f, o ajuste de parâmetros levou a um fator $R_a = 0.32$. Os padrões teóricos foram gerados utilizando o modelo da figura 6.4. 99
- 6.4 Visões **(a)** superior e **(b)** lateral do modelo que apresentou o melhor ajuste com os dados experimentais. Trata-se de um modelo fcc onde os átomos de In (claros) ocupam sítios substitucionais até a quarta camada do substrato de Pt (escuros) e formam ainda mais uma camada “overlay”. 100
-

Lista de Tabelas

2.1	Comparação entre as técnicas LEED e PED.	22
5.1	Fatores-R obtidos para os modelos estruturais testados para o sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$	62
5.2	Resultados da determinação estrutural para o modelo <i>fcc</i> substitucional para o sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$ obtidos através de análise convencional e do GA-SATLEED mais otimização local. Δd é a variação da distância entre camadas, em angstroms, em relação ao respectivo valor para as camadas de volume, e Θ_D é a temperatura de Debye de superfície.	62
5.3	Comparação entre os resultados obtidos pelo GA-SATLEED com resultados prévios para o sistema InSb(110).	63
5.4	Comparação entre os resultados para a determinação estrutural obtidos através do GA-SATLEED com resultados prévios para o sistema CdTe(110).	64
5.5	Resultados para a determinação estrutural do sistema Cu(111).	67
5.6	Resultados para a determinação estrutural do sistemas Ag(111).	68
5.7	Resultados para a determinação estrutural do sistema Ag(110) _c (2×2)-Sb. As setas para cima indicam deslocamento dos átomos para fora da superfície e as setas para baixo indicam deslocamento para dentro. Os valores percentuais são relativos aos respectivos valores para “bulk”.	70
6.1	Relaxações encontradas para o modelo da figura 5.4 para o sistema Pt(111) _p (2×2)-In.	98

Resumo

As propriedades elétricas, magnéticas, químicas e ópticas de uma superfície estão fortemente relacionadas à sua estrutura atômica. Desse modo, é de extrema importância o desenvolvimento de técnicas capazes de determinar as posições dos átomos de superfície, sejam eles átomos de uma superfície limpa ou átomos adsorvidos em um substrato qualquer. As técnicas de difração de elétrons, como LEED e PED, estão entre as mais robustas técnicas de determinação estrutural de superfícies. A técnica LEED (Low Energy Electron Diffraction) é uma técnica bem mais consolidada que a PED (Photoelectron Diffraction), sendo a técnica responsável pela grande maioria dos sistemas determinados nos últimos anos. Já a PED, por ser uma técnica bastante nova, ainda apresenta certas dificuldades em sua aplicação, no entanto, é capaz de coletar informações sobre a amostra, como a espécie química dos átomos presentes, para as quais a LEED não tem sensibilidade.

Entre vários aspectos comuns às duas técnicas destacamos, o fato de que ambas requerem um processo de simulação das curvas de intensidade de difração seguido de ajuste das mesmas às curvas experimentais. Somente assim é possível se obter as informações estruturais contidas nas curvas experimentais. Ao longo dos últimos anos vários métodos de otimização vêm sendo utilizados nesse processo de ajuste. Primeiramente foram aplicados os métodos locais, no entanto, esses métodos são eficientes apenas se a busca parte de uma estrutura inicial muito próxima da solução, de modo que cada modelo estrutural deve ser construído manualmente, e assim, usado como ponto de partida. Mas à medida que se busca determinar sistemas cada vez mais complexos, os quais apresentam grandes células unitárias e assim muitos parâmetros a se ajustar, o número de modelos estruturais de partida pode se tornar tão grande que a análise estrutural se torne inviável. Por essa

razão, métodos de busca global, como o “Simulated Annealing” e o algoritmo genético, começaram a ser testados. Esta tese apresenta duas metodologias de busca baseadas em algoritmos genéticos. A primeira delas, apesar de ter mostrado alguns avanços em relação aos métodos anteriormente utilizados, ainda requer o uso de alguns modelos estruturais a partir dos quais a busca é realizada. Mas a segunda, a qual denominamos “Fast Genetic Algorithm”, é capaz, através da aplicação de operadores de simetria e vínculos relacionados a comprimento de ligação, de criar modelos estruturais independentes, compará-los entre si, e aplicar refinamento local aos melhores. Este se trata do primeiro método de busca, que é de fato global e automático, aplicado ao problema de determinação estrutural via LEED e que posteriormente também pode ser aplicado à PED.

Abstract

The electrical, magnetical, chemical, and optical surface properties are strongly related to its atomic structure. In this way, it is very important the development of techniques that are able to determine the surface atomic positions for clean surfaces or adsorbed atoms grown up in a such substrate. The electron diffraction techniques, such as LEED and PED, are among the most robust techniques for surface structure determination. The LEED (Low Energy Electron Diffraction) is a technique much more consolidated than PED (Photoelectron Diffraction), being responsible for most of solved systems until now. The PED, a quite recent technique, presents some difficulties on its application yet, however, it is able to get information, such as the chemical kind of the atoms in sample, that LEED is not sensitive.

Among the several common aspects related to both techniques, one of the most important is the fact that both require simulation of the diffraction intensity curves followed by a fit procedure to the experimental ones. This is the only way to get structural information from the experimental curves. Many optimization methods have been tried for this problem in the last years. The local methods was applied first, however, that kind of method are efficient only if the search starts from a initial structure close to the solution, in a way that each structural model has to be built manually, and thus, used as starting point. But, since it is desirable to determine the structure of more and more complex systems, the ones that present very big unit cells and many parameters to be fitted, the number of structural models might become so big that the analysis gets impracticable. That is the reason to try global optimization methods, as the Simulated Annealing and the genetic algorithm. This thesis presents two methodologies based on genetic algorithms. The first one, despite has presented some improvement

when compared to the previously tried methods, still requires the use of starting point structures. But the second one, which we named Fast Genetic Algorithm, is able, by using symmetry operators and bond length constrains, to create independent structural models, comparing them to each other, and applying local refinement to the best ones. This is the first search method applied to the LEED (also to the PED, in future) structure determination problem that is really global and automated.

Capítulo 1

Física de Superfícies

O estudo das propriedades de superfície é motivado pelo fato de que as interações entre os sólidos, destacando nosso interesse particular pelos cristalinos, com as suas vizinhanças se dão através da sua superfície. Processos físicos e químicos de grande importância tecnológica, tais como emissão de elétrons, adsorção, corrosão, oxidação, fricção, catálise heterogênea e crescimento epitaxial, são fortemente dependentes das propriedades de superfície. O conhecimento detalhado das posições relativas dos átomos das primeiras camadas atômicas de um sólido é crucial para se entender essas propriedades.

A superfície de um sólido cristalino por si só constitui-se uma quebra de periodicidade em umas das três direções do cristal, fato que lhe atribui grande interesse acadêmico. Essa quebra de periodicidade expõe as primeiras camadas atômicas a interações diferentes daquelas sofridas pelos átomos de volume, interações próprias de superfície. Em geral, os átomos de superfície se organizam de maneira diferente aos de volume, buscando novas posições de equilíbrio, o que pode acontecer de duas maneiras, por relaxação e/ou por reconstrução. Na relaxação a separação entre os planos de átomos da superfície e aqueles imediatamente abaixo difere da distância interplanar no interior do cristal, entretanto, a simetria original paralela à superfície é mantida. Na reconstrução o rearranjo leva a uma estrutura cuja simetria planar da superfície difere da simetria planar de volume.

À medida que se busca analisar superfícies cada vez mais complexas, uma necessidade conseqüente de aplicações tecnológicas cada vez mais arrojadas,

se torna necessário o uso de métodos teóricos mais abrangentes. Sistemas como óxidos, ligas metálicas ou interfaces metal-óxido podem apresentar estruturas nas quais a análise envolve o ajuste de muitos parâmetros. O desenvolvimento de ferramentas computacionais que tornem a análise estrutural de superfícies via difração de elétrons mais rápida e ainda, mais poderosa no tocante à capacidade em se ajustar um grande número de parâmetros estruturais e não estruturais, bem como a aplicação dessas ferramentas a sistemas ainda não determinados constitui o foco principal deste trabalho.

O capítulo 2 dessa tese mostra aspectos gerais inerentes ao estudo de superfícies sólidas. Os capítulos 3 e 4 apresentam, respectivamente, os aspectos experimentais e teóricos de LEED (Low Energy Electron Diffraction) e PED (Photoelectron Diffraction). O capítulo 5 traz uma descrição geral de algoritmos genéticos e no 6, descrevemos detalhadamente as suas duas implementações para o caso de determinação estrutural, bem como os resultados obtidos quando da aplicação desses métodos a sistemas previamente determinados e discussões a respeito de sua performance. No capítulo 7 apresentamos os resultados da determinação estrutural de um sistema novo, Pt(111)(2×2)-In, para o qual usamos dados PED e o algoritmo genético no processo de ajuste. Por fim, o capítulo 8 mostra as conclusões gerais a respeito de todo o trabalho desenvolvido e as nossas perspectivas com relação à sua continuidade.

1.1 Por que estudar superfícies?

Nas últimas décadas a Física de Superfícies, uma das áreas da Física da Matéria Condensada, tem recebido atenção especial da comunidade científica mundial. Seu objetivo é estudar a composição química e o arranjo atômico das superfícies dos sólidos, visando determinar suas propriedades mecânicas, elétricas e químicas. O grande desenvolvimento observado nessa área de pesquisa tem como origem dois fatores. Em primeiro lugar, cada vez mais se faz necessário o conhecimento das propriedades das superfícies de vários materiais de grande importância tecnológica, tais como semicondutores e catalizadores, devido à grande influência que tais propriedades têm sobre processos físicos de interesse que ocorrem nas superfícies. Em segundo lugar,

o estudo de uma superfície atômica “limpa” só se tornou possível após o desenvolvimento da tecnologia de Ultra-Alto-Vácuo (“Ultra-High-Vacuum” - UHV) com a qual podemos não apenas preparar superfícies “limpas” mas, principalmente, conservá-las livres de contaminação por um período de tempo suficientemente longo para a realização de medidas.

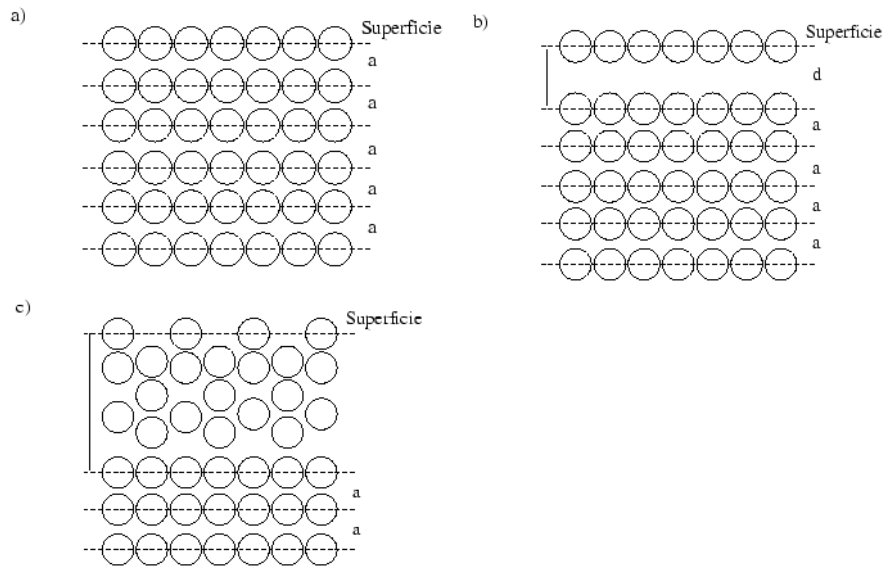


Figura 1.1: Rearranjo atômico em superfícies: (a) “bulk terminated”, (b) relaxação e (c) reconstrução.

A superfície, por si só, constitui um tipo de defeito no cristal, fato este que lhe atribui grande interesse acadêmico. Ao se criar uma superfície, a periodicidade em uma das direções é quebrada, fazendo com que os átomos próximos à superfície do cristal estejam sujeitos à influência de forças diferentes daquelas que atuam dentro do cristal (volume). Se os átomos da superfície criada não sofrem nenhum deslocamento em relação às suas posições de volume, a superfície é dita “bulk terminated”, como mostra a figura 1.1-(a), e representa o menor distúrbio que um sólido pode sofrer devido à formação da superfície. Entretanto, os átomos da superfície também podem se rearranjar ocupando novas posições de equilíbrio. Este rearranjo pode se dar de duas maneiras:

por relaxação, como na figura 1.1-(b), ou por reconstrução, como na figura 1.1-(c). Na relaxação, a separação entre os planos de átomos da superfície e aqueles imediatamente abaixo diferem da distância interplanar no interior do cristal. A magnitude do desvio interplanar entre os planos da superfície diminui à medida que se aprofunda no sólido, sendo que a região onde estes desvios ocorrem é conhecida como “selvedge”. As superfícies que apresentam apenas relaxação mantêm a simetria original paralela à superfície, mas sofrem alterações nos espaçamentos perpendiculares à mesma, podendo gerar, por exemplo, um momento de dipólo elétrico na “selvedge”. Já na reconstrução, os átomos se rearranjam de tal maneira que a estrutura resultante possui uma simetria no plano da superfície diferente da original.

As forças modificadas, em relação ao interior do cristal, que atuam na superfície não influenciam apenas o arranjo (estático) dos átomos, mas também modificam seus modos de vibração e estados eletrônicos. Como muitas propriedades eletrônicas e vibracionais típicas de volume dependem da periodicidade tri-dimensional do potencial interno do sólido, é de se esperar que a quebra desta periodicidade resulte em mudanças nos estados eletrônicos e vibracionais na superfície. Sendo assim, mesmo que as posições atômicas permaneçam as mesmas, é de se esperar que as propriedades eletrônicas e vibracionais da superfície e do volume sejam diferentes. Por exemplo, o conhecimento detalhado do espectro de fônons na superfície é essencial no estudo da difusão, de transições de fase em superfícies limpas ou recobertas com adsorvato e em processos de dessorção. Além disto, a frequência dos modos vibracionais associados às espécies adsorvidas pode fornecer informações importantes sobre a ligação química entre substrato e adsorvato, a geometria dos sítios de adsorção e o acoplamento lateral entre átomos ou moléculas vizinhos na superfície. Sendo assim, a determinação da estrutura e dinâmica das superfícies constitui uma questão básica da ciência de superfícies e de sistemas nanoestruturados.

Apesar da motivação acadêmica, grande parte do interesse em se estudar superfícies vem do fato de que muitos processos físicos e químicos de grande importância tecnológica, tais como corrosão, oxidação, adsorção, catálise e crescimento epitaxial de monocristais, são criticamente dependentes da natureza e das condições das superfícies envolvidas. Temos então que um vasto

número de processos de grande interesse tecnológico e científico ocorre nas superfícies. A título de ilustração, alguns desses fenômenos são descritos com mais detalhes a seguir.

1. *Emissão termiônica* - Através do aumento da temperatura de um metal pode-se fornecer energia cinética suficiente para que os elétrons que se encontram no nível de Fermi escapem do metal, vencendo a barreira de potencial existente entre a superfície e o vácuo. Este processo é conhecido como emissão termiônica e é fundamental em muitos equipamentos eletrônicos. É, por exemplo, a fonte de elétrons em tubos de osciloscópios e microscópios eletrônicos. O número de elétrons que se pode gerar por emissão termiônica não depende apenas do material, mas também da presença de contaminantes químicos na face emissora e de sua orientação cristalográfica.

2. *Crescimento de cristais* - O processo de crescimento geralmente envolve a deposição de átomos em superfícies monocristalinas sob condições tais que os átomos que estão “chegando” podem difundir sobre a superfície e formar um arranjo tridimensional periódico. Assim, o conhecimento da Física envolvida no processo de interação entre um átomo em movimento e uma superfície monocristalina é de fundamental importância para o entendimento da dinâmica de crescimento.

3. *Reações químicas* - Muitas reações químicas envolvem interações entre diferentes tipos de átomos e uma superfície ou interface. Mesmo os casos mais simples, quando investigados a nível atômico, não são ainda completamente compreendidos. Um exemplo particularmente importante é a corrosão - oxidação de metais.

4. *Catálise Heterogênea* - A presença da superfície de determinados metais e óxidos durante uma reação química pode, algumas vezes, aumentar significativamente a velocidade da reação. Embora essa ação catalítica seja tecnologicamente importante, os processos envolvendo tal fenômeno são estudados com base em dados empíricos. Grandes esforços têm sido feitos no intuito de compreender um pouco melhor como os sistemas catalíticos complexos funcionam, e tem sido constante a busca de catalisadores mais econômicos do que os metais nobres (Pt, Ag, etc).

5. *Surfactantes* - Recentemente tem-se observado um aumento da utilização de surfactantes no crescimento camada por camada de metais e semicon-

dutores (“Surfactant Mediated Epitaxy” - SME). Para o total entendimento de tal fenômeno faz-se necessário o conhecimento de como o elemento surfactante interage com a superfície do composto que está sendo crescido.

6. *Interfaces metal-metal, metal-semicondutor, metal-óxido, semicondutor-semicondutor* - O desenvolvimento da técnica de crescimento de cristais por epitaxia de feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE) oferece grandes possibilidades de preparação de novos materiais através do crescimento de camadas intercaladas de diferentes compostos (as chamadas hetero-estruturas). A preparação e caracterização de tais estruturas requer conhecimento detalhado dos processos que ocorrem na superfície do substrato e nas interfaces. Além disso, o estudo da formação e das propriedades microscópicas de interfaces entre metal e óxidos se apresenta com certa prioridade devido à necessidade de se obter catalizadores mais eficientes.

Apesar de sua grande importância tecnológica e científica, o conhecimento das propriedades básicas (tanto do ponto de vista da física quanto da química) dos óxidos metálicos está mais de uma década atrás quando comparado com metais e compostos semicondutores [6,7]. Apenas recentemente, tem-se observado um aumento no estudo de suas propriedades de volume e de superfície. Somente por volta de 1992 é que esta classe de material começou a receber uma maior atenção da comunidade científica mundial. Vale a pena ressaltar que o número de artigos publicados envolvendo estudos de superfícies destes materiais é ainda menor. Além da importância óbvia de óxidos metálicos e não metálicos nos processos relacionados à corrosão, esses materiais podem agir como lubrificantes e revestidores de um outro material, atuar como catalizadores em um grande número de reações químicas [8–10], participar diretamente de processos biológicos [11–15] de extrema importância para a nossa sobrevivência (como por exemplo a respiração) e geológicos [16]. Uma vez que existe um número relativamente pequeno de trabalhos voltados para o estudo estrutural das superfícies de tais compostos, é extremamente importante obter resultados estruturais para os mesmos no intuito de entender como a geometria atômica influencia as propriedades físicas, químicas e mecânicas das superfícies. É interessante também investigar as diferenças existentes entre as propriedades das superfícies de óxidos metálicos na forma de monocristais e as dos mesmos óxidos preparados na forma de filmes

ultra-finos crescidos sobre um substrato de material diferente, de preferência não missível. O estudo da adsorção de átomos e moléculas sobre tais filmes também é de considerável interesse [17,18].

Para uma correta descrição dos vários processos que ocorrem em uma superfície, várias propriedades da superfície propriamente dita devem ser investigadas, tais como a composição química, a geometria em escala atômica, a reatividade química, a função trabalho, a posição do nível de Fermi dentro do “gap” (no caso de semicondutores), as propriedades dos estados eletrônicos, as propriedades vibracionais, etc. Para isto é necessário:

- criar uma superfície com o mínimo de defeitos estruturais e mantê-la livre de contaminação por um tempo suficientemente longo;
- no caso de interfaces ou de sistemas adsorvidos, modificar a superfície com a adição controlada (deposição) de uma espécie química nova (metal por exemplo) numa escala de fração de monocamada;
- analisar o sistema (superfície e/ou interface) com uma ou mais técnicas sensíveis à superfície.

Para a produção e manutenção da superfície é necessário a utilização de um sistema de UHV com pressão máxima da ordem de 1×10^{-10} Torr. A criação da interface pode ser por deposição controlada do material a ser adsorvido ou por crescimento epitaxial utilizando-se um sistema MBE. A análise da superfície ou interface pode ser realizada utilizando-se uma variedade de técnicas, muitas das quais podem ser incorporadas numa única câmara de UHV. Entre as técnicas apropriadas para tal análise, as mais usadas são [19]: Espectroscopia de Elétrons Auger (“Auger Electron Spectroscopy” - AES) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (“X-ray Photoelectron Spectroscopy” - XPS) (incluindo radiação Síncrotron) que fornecem informações sobre a composição química e a estrutura eletrônica da superfície; Difração de Elétrons de Baixa Energia (“Low Energy Electron Diffraction” - LEED), Difração de Fotoelétrons (“Photoelectron Diffraction” - PhD), Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (“Rutherford Backscattering Spectroscopy” - RBS) e Difração de Raios-x a Baixo Ângulo (“Grazing Incidence X-Ray Diffraction” - GIXRD) usadas na determinação da geometria

atômica da superfície; Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (“Electron Energy Loss Spectroscopy” - EELS) útil na análise de reações químicas na interface e das excitações atômicas na superfície; Microscopia Eletrônica de Transmissão (“Transmission Electron Microscopy” - TEM) para estudos da estrutura da rede na interface. Mais recentemente, a Microscopia de Tunelamento (“Scanning Tunneling Microscopy” - STM) tem sido utilizada para estudar a topografia da superfície, fornecendo importantes informações estruturais.

1.2 Estruturas de Superfície

No tocante ao tipo de topografia e número de espécies atômicas constituintes, podemos classificar as superfícies como amorfas, monocristalinas, policristalinas, rugosas, vicinais, etc. Superfícies que apresentam grande ordenamento, como os monocristais metálicos, podem parecer ao olho humano estarem livres de defeitos quando devidamente polidas. No entanto, uma rápida inspeção com um microscópio óptico revela a existência de um grande número de imperfeições como riscos e rugosidades. Se examinada com um microscópio eletrônico ou de tunelamento (STM) pode-se notar a existência de degraus, ilhas, deslocamentos e uma série de outros tipos de defeitos típicos de superfície. Apesar da existência destes defeitos, existem terraços compostos por um único plano atômico. Em metais a densidade de deslocamentos está na ordem de 10^6 a 10^8 por cm^2 , de modo que, para uma superfície com 10^{15} átomos/ cm^2 , existirá em média até 10^8 átomos/ cm^2 pertencentes a planos monocristalinos perfeitos. Isto garante, em média, regiões de 10^4 angstrom² compondo um único plano cristalino. Este ordenamento a longo alcance depende bastante do tipo de cristal (metal, óxido, semiconductor) e da forma como a superfície foi preparada. Normalmente, as superfícies monocristalinas recebem um tratamento *ex situ* como polimento mecânico e eletroquímico, que será determinante na preparação *in situ*, ou seja, em condições de UHV.

No estudo de um sistema periódico é conveniente o uso de uma célula unitária, a qual é capaz de gerar uma rede infinita de átomos ordenados através de operações de translação. A célula unitária de superfície [20–22], ou da superestrutura de superfície, pode ser escrita em termos dos vetores

da célula unitária de volume da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} \vec{R} &= n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \\ \vec{R}' &= n'\vec{a}'_1 + m'\vec{a}'_2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde os coeficientes α_{ij} definem o tipo de reconstrução da superfície e os vetores \vec{R} e \vec{R}' , para m, n, m' e n' inteiros, determinam as posições dos átomos em planos atômicos de volume e superfície respectivamente.

O estudo de superfícies através de técnicas de difração de elétrons ou raios-X requer a definição de um espaço recíproco [20]. Este espaço é dado pelo conjunto dos vetores de onda \vec{K} que possuem a periodicidade da rede de Bravais para o cristal em análise. Analiticamente, \vec{K} pertence à rede recíproca da rede de Bravais definida pelos vetores \vec{R} se for satisfeita a seguinte condição

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (1.3)$$

para qualquer vetor posição \vec{r} , para todo \vec{R} da rede de Bravais.

Assim como para a rede real, a definição de uma célula unitária para a rede recíproca é de grande utilidade. Os vetores que definem essa célula unitária podem ser expressos em termos dos vetores da célula unitária de superfície para o cristal como se segue:

$$\begin{aligned} \vec{b}'_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}'_2 \times \hat{n}}{\vec{a}'_1 \cdot (\vec{a}'_2 \times \hat{n})} \\ \vec{b}'_2 &= 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a}'_1}{\vec{a}'_2 \cdot (\hat{n} \times \vec{a}'_1)} \end{aligned} \quad (1.4)$$

onde \hat{n} é um vetor unitário normal à superfície.

Na figura 1.2 podemos ver alguns exemplos de superestruturas de superfície com as suas respectivas nomenclaturas. Os átomos de volume (ou substrato) são representados em cor laranja, enquanto os átomos da superfície (ou adsorvato) são representados em preto. Os vetores das células unitárias de volume e da superestrutura de superfície estão representados em azul e

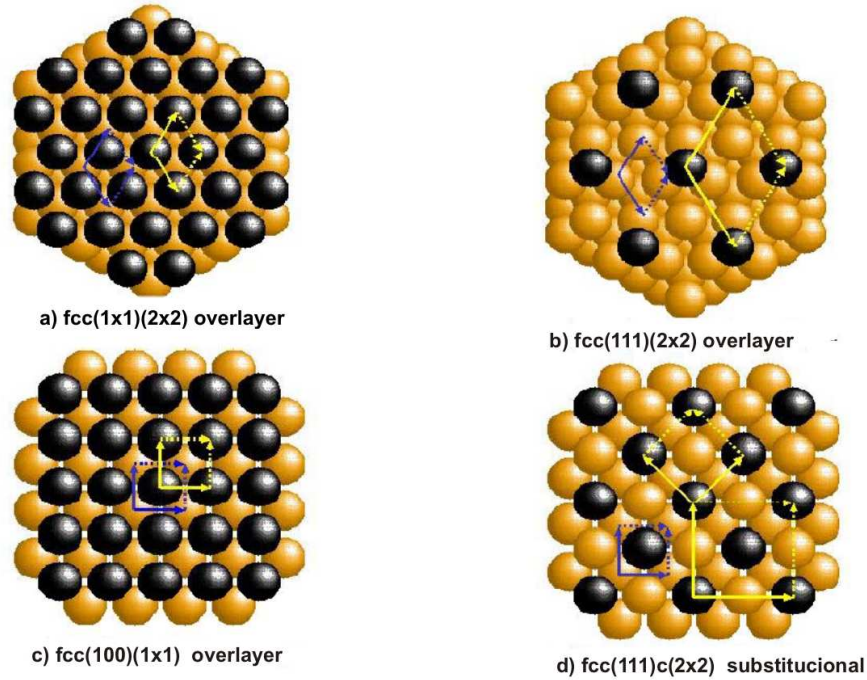


Figura 1.2: Alguns exemplos de superestruturas de superfície [1].

amarelo respectivamente. Na figura 1.2-(a) temos uma camada completa depositada sobre uma superfície na direção (111) para um substrato cujo empacotamento é do tipo *fcc*. Na figura 1.2-(b) é apresentada uma superestrutura (2x2) depositada sobre uma superfície (111) com perfeito empacotamento *fcc*. A nomenclatura (2x2) vem do fato dos vetores da célula unitária da superestrutura terem duas vezes o comprimento dos vetores da célula unitária do substrato. A figura 1.2-(c) mostra o caso de uma camada completa depositada sobre uma superfície, mas agora na direção (100). Por fim, na figura 1.2-(d) temos uma superestrutura onde os átomos que foram evaporados na superfície com direção (100) de um cristal com empacotamento *fcc*, ocupam posições da superfície do substrato de forma substitucional. Neste caso particular, existem duas possibilidades para a nomenclatura: *c(2x2)*, ou seja uma célula cujos vetores tem duas vezes o comprimento dos vetores do substrato, onde o *c* indica que a célula é centrada e existem 2 átomos da mesma espécie por célula. Uma outra nomenclatura, seria $p(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) - R45^\circ$, onde o

p é de célula primitiva e os vetores são $\sqrt{2}$ vezes maiores que os do substrato rodados de 45 graus em relação ao substrato. Neste caso a célula unitária, contém apenas um átomo do mesmo tipo.

1.3 Superfícies de baixo índice de Miller

Algumas características peculiares a cada superfície têm forte influência nas propriedades físico-químicas das mesmas, como, por exemplo, a sua reatividade, que determinará as propriedades catalíticas da superfície. Entre estas características está o tipo de empacotamento: *fcc*, *hcp*, *bcc*, etc. Normalmente, os metais de transição como Pd, Pt, Rh, Ni são *fcc*, assim, bastante reativos para uma grande diversidade de gases, exibindo propriedades catalíticas importantes [23,24]. Outra característica importante é o plano cristalográfico exibido pela superfície. É de se esperar que as propriedades das superfícies sejam diferentes para faces diferentes de um mesmo material, o que de fato ocorre. Além disso a sua forma de empacotamento na região da superfície pode mudar devido a processos de relaxação e reconstrução.

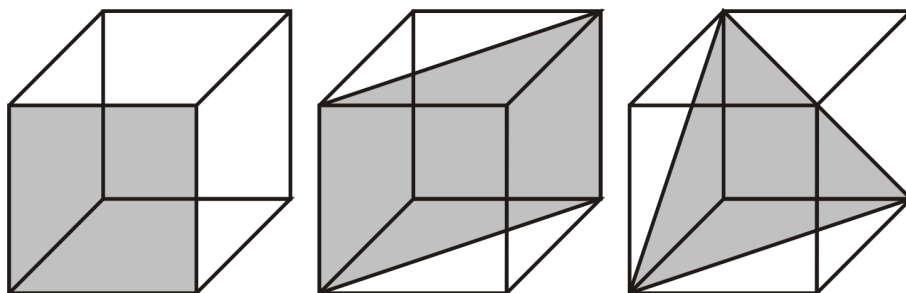


Figura 1.3: Da esquerda para a direita, faces: (100), (110) e (111).

As superfícies mais estudadas até o momento são as cúbicas de menor índice de Miller: (100), (110) e (111). A direção cristalográfica determinará a simetria da superfície, densidade de átomos, o número de coordenação dos átomos, número e tipo de sítios acessíveis para adsorção de moléculas e átomos, etc. A seguir destacamos algumas características peculiares a cada uma das três faces citadas, as quais são apresentadas na figura 1.3.

fcc (100)

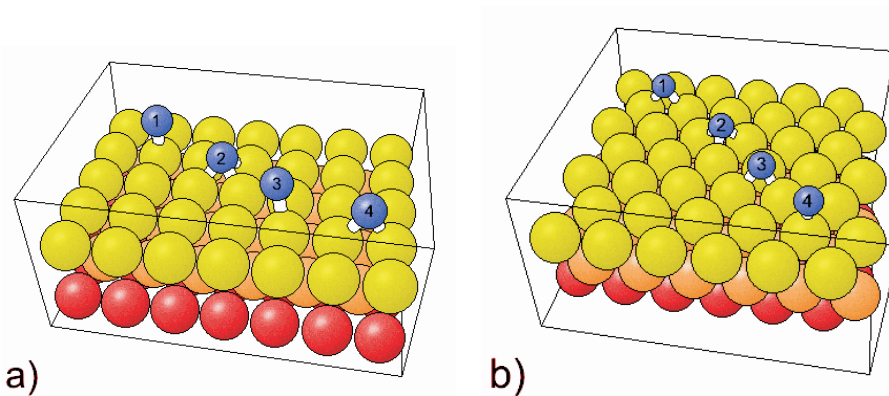


Figura 1.4: (a) Sítios em uma face $fcc(100)$: (1) “on top”; (2) “hollow”; (3) e (4) “bridge”. (b) Sítios em uma face $fcc(111)$: (1) “bridge”; (2) “hollow fcc”; (3) “hollow hcp”; (4) “on top”.

- simetria C_4
- todos os átomos são equivalentes
- superfície plana a nível atômico
- apresenta vários sítios de adsorção para moléculas com diferentes posições de simetria e número de coordenação (NC):
 - “On-top” \Rightarrow ligação do adsorvato diretamente sobre um átomo do substrato, $NC=1$ (átomo 1 da figura 1.4-(a))
 - “Bridge” \Rightarrow ligação do adsorvato sobre dois átomos do substrato, $NC=2$ (átomos 3 e 4 da figura 1.4-(a))
 - “Hollow” \Rightarrow ligação do adsorvato sobre quatro átomos do substrato, $NC=4$ (átomo 2 da figura 1.4-(a))

$fcc(110)$ ($p2mm$)

- os átomos da primeira camada são equivalentes, mas os átomos da segunda camada também estão expostos
 - maior rugosidade e alta anisotropia ao nível atômico
 - muitos sítios de adsorção:
-

- “On-top” \Rightarrow ligação do adsorvato diretamente sobre um átomo do substrato, $NC=2$
- “Short-bridge” \Rightarrow sobre dois átomos de uma linha de átomos, $NC=2$
- “Long-bridge” \Rightarrow sobre dois átomos em linhas adjacentes de átomos, $NC=2$
- sítios com alto NC (“trough sites”)

fcc (111)

- apresenta uma densidade de átomos maior
- simetria 3
- empacotamento hexagonal da superfície
- todos os átomos são equivalentes, $NC=6$
- é a mais plana à nível atômico
- sítios: “On-top” (átomos 4 da figura 1.4-(b)), “Bridge” (átomo 1 da figura 1.4-(b)), “Hollow-fcc” ($NC=3$) (átomo 2 da figura 1.4-(b)) e “Hollow-hcp” ($NC=3$) (átomo 3 da figura 1.4-(b)). Neste caso a diferenciação do sítio “hollow-fcc” e “hollow-hcp” é bastante importante, pois indicará que o adsorvato está empacotando como *fcc* (abcabcabc...) ou com falha de empacotamento *hcp* (cbcababcabc...)

Na figura 1.5 podemos observar os arranjos atômicos de superfície para as faces de baixo índice de Miller para cristais *fcc* e *bcc*.

1.4 Estabilidade de uma superfície

A superfície representa, no caso de sistemas periódicos como um monocristal, a quebra da periodicidade da rede em pelo menos uma dimensão. É possível dizer que toda superfície é um sistema não favorável do ponto de vista energético, onde a energia livre de formação é positiva. Pode-se entender de uma forma mais simples este conceito, quando imaginamos que para criar

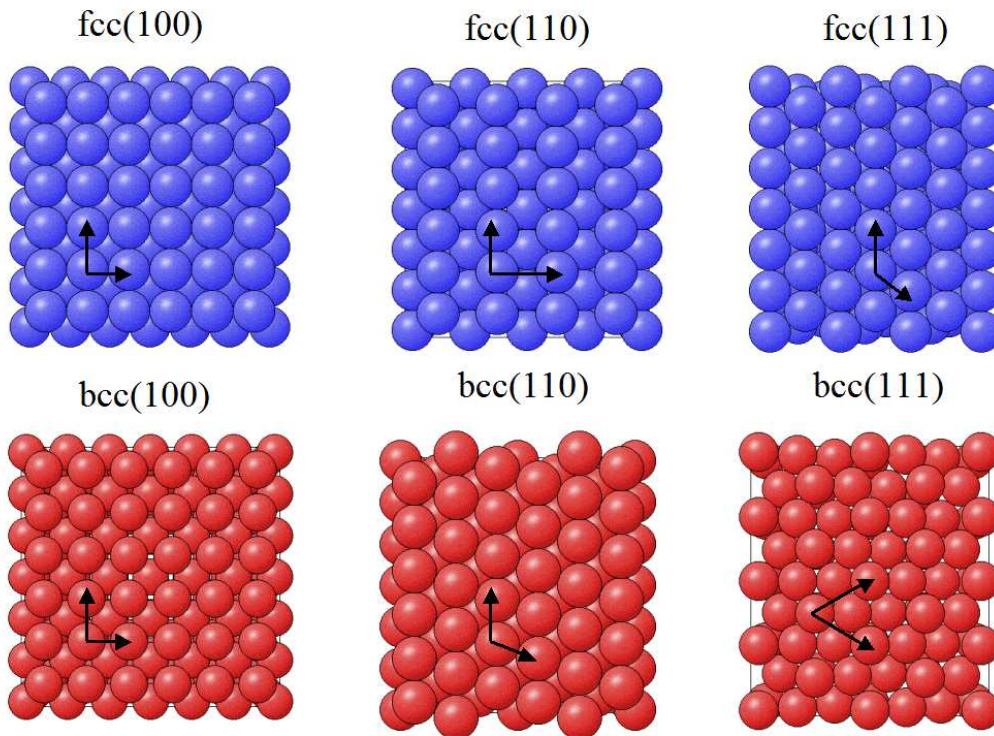


Figura 1.5: Arranjos atômicos de superfície para as faces de baixo índice de Miller para cristais *fcc* e *bcc*.

uma superfície a partir da clivagem de um sólido, será necessário quebrar as ligações entre os átomos; esta quebra de ligação necessita de um trabalho positivo, de forma que a energia de formação da superfície ou simplesmente a energia total livre de superfície é sempre positiva. Toda superfície tenderá a minimizar ao máximo esta energia e basicamente isto se dá através:

- da diminuição da área exposta;
- da apresentação de planos de baixo índice;
- alteração da geometria atômica local através de relaxação e/ou reconstrução da superfície.

Desse modo, o conceito de “estabilidade” está diretamente ligado à minimização da energia livre da superfície. Salvo algumas exceções, podemos

estabelecer duas regras gerais: a superfície será tão mais estável quanto maior a densidade atômica da superfície e quanto maior o número de coordenação dos átomos da superfície. Para metais *fcc*, em geral, a ordem crescente de estabilidade das faces de baixo índice de Miller é a seguinte:

$$fcc(110) < fcc(100) < fcc(111) \quad (1.5)$$

Normalmente a face (111) de metais e ligas em condição de equilíbrio termodinâmico, apresentarão os menores valores de relaxação da distância interplanar, e variação desprezível para o parâmetro de rede paralelo à superfície, quando comparados aos valores de volume. Em algumas outras situações ocorrem reconstruções da superfície para minimizar a energia. No caso de reconstrução existem mudanças importantes da estrutura cristalográfica da superfície como: falha de empacotamento (mudança de empacotamento por exemplo: *fcc* para *hcp*) [25,26], “missing rows” (desaparecimento de uma linha completa de átomos) [27], e estruturas de maior complexidade como o caso da superfície (111) do Si com a formação de uma superestrutura (7x7) [28].

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

Um experimento LEED, do inglês “Low Energy Electron Diffraction”, trata-se, basicamente, de um feixe monoenergético de elétrons, com energia entre 0 e 1000 eV, dirigido sobre a superfície de um sólido cristalino onde os elétrons são, devido à sua baixa energia e assim pequena capacidade de penetração, retro-espalhados apenas pelas primeiras camadas atômicas, as quais formam o que chamamos de superfície (Fig. 2.1). Através da aplicação de diferenças de potencial retardadoras são selecionados os elétrons espalhados elasticamente, os quais são, então, acelerados contra uma tela fluorescente, como um tubo de raios catódicos, formando na tela um padrão de difração que retrata a simetria da rede recíproca da estrutura cristalina da superfície. As informações sobre o arranjo estrutural dos átomos da superfície estão contidas na distribuição espacial dos feixes difratados, e principalmente, na maneira como a intensidade destes varia com a energia e o ângulo do feixe incidente.

O aparato experimental utilizado em um experimento LEED 2.2 constitui-se essencialmente de quatro componentes: um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector de elétrons e uma câmara de Ultra-Alto-Vácuo. Os canhões de elétrons, em geral, utilizam um filamento de tungstênio-toriado a uma temperatura em torno de 2500 K como fonte elétrons. A intensidade

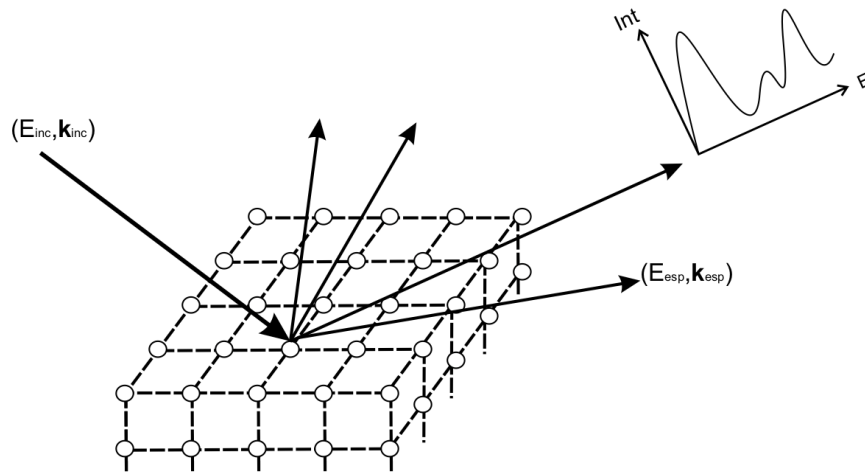


Figura 2.1: Feixe de elétrons retro-espalhados pela superfície de um cristal em um experimento LEED. E_{inc} e \mathbf{k}_{inc} são a energia cinética e o vetor de onda do feixe incidente, enquanto E_{esp} e \mathbf{k}_{esp} são a energia cinética e o vetor de onda de um feixe espalhado.

do feixe incidente normalmente é uma função monotonicamente crescente da tensão aplicada ao canhão. Os elétrons são colimados na direção da amostra com uma energia entre 0 e 1000 eV, o diâmetro efetivo do feixe é por volta de 1 mm, o desvio da energia é da ordem de 0,5 eV e a divergência angular em torno de $0,5^\circ$. Esses parâmetros levam a uma largura de coerência sobre a amostra entre 200 e 500 Å, ou seja, a difração de elétrons de baixa energia é sensível apenas a pequenas regiões da superfície cujas dimensões lineares são dessa ordem. A sustentação, manipulação e aquecimento da amostra dentro da câmara são feitas pelo goniômetro. Muitos deles permitem rotações em torno de dois eixos: um perpendicular e outro paralelo ao plano da superfície. A coleta de dados é feita através do detector cujo tipo mais comum é “Post-diffraction Accelerator” ou “Retarding Field Analyser” que consiste basicamente de três grades G1, G2 e G3 e uma tela fluorescente F como mostra a Fig. 2.3. Após colidirem com a amostra os elétrons são espalhados elásticamente (2 – 5%) e inelasticamente (95 – 98%) e viajam através da região livre de campo entre a amostra e a grade G1. Entre as grades G1 e G2



Figura 2.2: Aparato experimental LEED. [2]

existe uma pequena diferença de potencial negativa que barra praticamente todos os elétrons espalhados inelasticamente de tal modo que apenas aqueles espalhados elasticamente atingem a grade G3. Entre a grade G3 e a tela fluorescente F existe uma forte diferença de potencial que acelera os elétrons de tal modo que estes colidem com a tela F provocando fluorescência nos pontos de impacto. A este conjunto de pontos dá-se o nome de padrão LEED, onde o brilho dos pontos é proporcional à intensidade dos feixes difratados. Contudo, para se obter sucesso em um experimento LEED é necessário que a amostra esteja livre da contaminação por outros tipos de átomos que possam estar depositados na superfície. Para que isso aconteça o aparato descrito acima deve ser colocado dentro de uma câmara de Ultra-Alto-Vácuo capaz de

atingir pressões da ordem de 10^{-10} Torr. Nesta faixa de pressão a superfície será coberta por uma camada de gás residual em aproximadamente 10 horas. Nos atuais sistemas LEED padrões de difração produzidos na tela são coletados através de um fotômetro ou de uma câmara de vídeo controlada por computador. Variando-se a energia do feixe incidente mede-se as respectivas intensidades dos feixes difratados e o conjunto de dados obtidos é chamado de curvas $I(V)$. Como a medição do ângulo de incidência é uma tarefa complicada em um experimento LEED, a coleta das curvas $I(V)$, em geral, é feita a ângulo fixo, mais comumente à incidência normal. Antes de serem usadas no processo de determinação estrutural as curvas $I(V)$ coletadas devem ser normalizadas em relação à corrente de elétrons do feixe incidente.

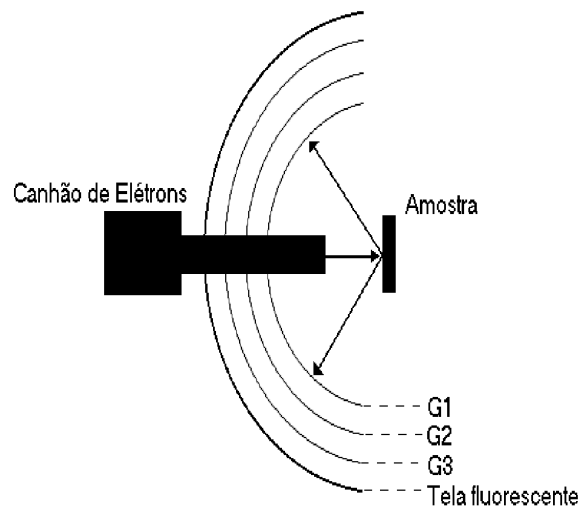


Figura 2.3: Modelo esquemático de um detector tipo “Post-diffraction Accelerator” ou “Retarding Field Analyser”.

2.2 Difração de Fotoelétrons (PED)

A técnica PED, do inglês “Photoelectron Diffraction”, difere da LEED, principalmente, por envolver processos de fotoemissão de elétrons, onde um elétron é excitado de um nível eletrônico inicial até um nível eletrônico final através de um feixe de luz ultravioleta ou de Raio-X (Fig. 2.4). No entanto, uma vez que o elétron é excitado, os processos de espalhamento pelos átomos da superfície são similares aos que ocorrem em LEED.

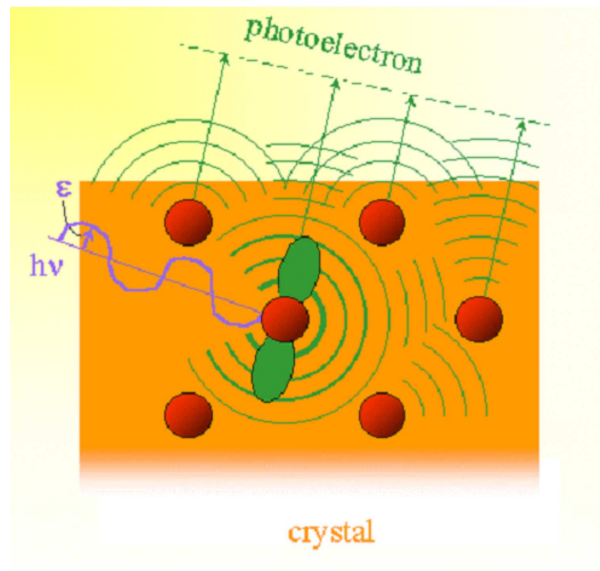


Figura 2.4: Modelo esquemático do processo de fotoemissão em um experimento PED [3].

O processo de fotoemissão atribuí à Difração de Fotoelétrons a característica de apresentar fontes pontuais de elétrons, descritos através de ondas esféricas partindo do átomo emissor, em contrapartida à LEED onde os elétrons provêm de uma fonte externa e por isso são representados através

de frentes de ondas planas.

Entre as principais vantagens da técnica de Difração de Fotoelétrons podemos destacar:

1. curto alcance (devido ao livre caminho médio) - podendo ser aplicada a uma grande variedade de materiais, como por exemplo: camadas adsorvidas, sistemas periódicos, quasi-cristais, sistemas ordenados ou não, gases adsorvidos, aglomerados de átomos, etc;
2. elemento específica (onde pode-se escolher o nível eletrônico de um determinado átomo presente na amostra para ser investigado);
3. sensibilidade ao momento angular (importante na investigação de sistemas magnéticos);
4. químico específica (dependendo da resolução da energia, pode-se explorar o deslocamento químico da fotoemissão);
5. profundidade sondada variável (alterando a energia dos fótons ou medindo em diferentes ângulos em relação à normal à superfície).

Em um experimento PED os fotoelétrons são emitidos de um nível eletrônico dos átomos da amostra e a sua intensidade é medida em função da direção e/ou da energia cinética dos elétrons. No *modo angular* (Fig. 2.5) a energia dos fótons é mantida fixa enquanto a intensidade dos fotoelétrons é medida para diferentes ângulos polares (θ) e azimutais (ϕ) de emissão, o que pode ser feito de duas maneiras: girando o analisador em relação à amostra ou, equivalentemente, girando a amostra em relação ao analisador. No *modo energético* (Fig. 2.5) a amostra e o analisador ficam fixos enquanto se varia a energia cinética dos fotoelétrons através da mudança da energia dos fótons, o que normalmente é feito por um monocromador da radiação proveniente de um síncrotron.

Assim como em LEED as curvas de intensidade de difração, sejam no modo energético ou angular, contém informações estruturais de superfície, no entanto, a extração dessas informações tipicamente não pode ser feita

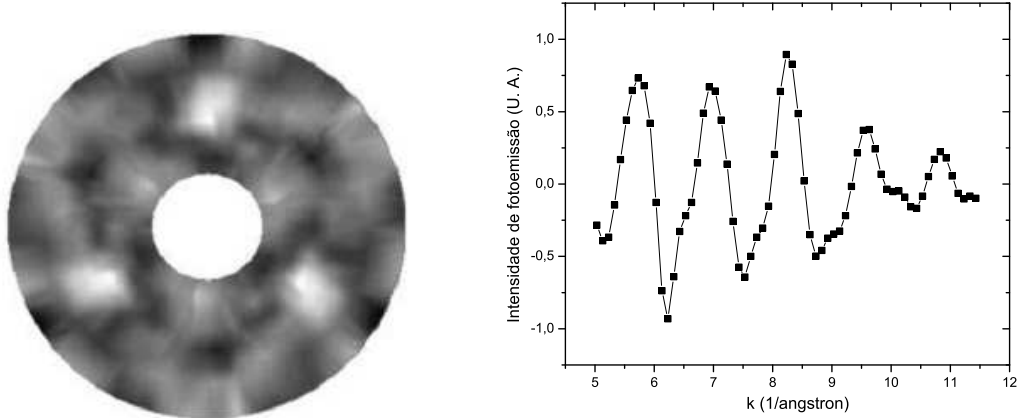


Figura 2.5: À esquerda: Padrão de difração obtido em um experimento PED no *modo angular* para o sistema Pd/Cu(111) com emissão do nível Pd-3d. À direita: Curvas de intensidade de difração obtidas em um experimento PED no *modo energético* para o sistema Au/Fe(001) para o emissor Au-4f.

de maneira direta ou analítica. A obtenção dessas informações requer simulação computacional das curvas de difração acompanhada de uma comparação quantitativa com as curvas experimentais. Nos próximos capítulos apresentaremos, com maiores detalhes, os aspectos teóricos referentes a essas técnicas, cujo conhecimento é fundamental na etapa de simulação, bem como os problemas inerentes à etapa de ajuste das curvas.

A tabela 2.1 mostra, de maneira bem geral, uma comparação entre as técnicas LEED e PED.

Tabela 2.1: Comparação entre as técnicas LEED e PED.

LEED	PED
Varredura em energia	Varredura angular e em energia
Laboratórios convencionais	Laboratórios convencionais e Síncrotrons
Experimento rápido (< 1 hora)	Experimento longo (≈ 12 horas)
Visualização instantânea do padrão de difração	Sensibilidade química
Baixo custo financeiro	Alto custo financeiro
Simulação rápida e bem consolidada	Simulação lenta e teoria em desenvolvimento

Capítulo 3

Aspectos Teóricos de Difração de Elétrons

A tarefa mais complexa na etapa de simulação de um experimento de difração de elétrons é o cálculo das curvas de intensidade de difração pois estas envolvem processos de espalhamento múltiplo ou espalhamento dinâmico. Os elétrons, dentro do cristal, são espalhados por um potencial forte o suficiente para alterar a direção do feixe incidente, seja ele vindo de uma fonte externa, como no caso de LEED, ou de um átomo emissor dentro do próprio cristal, como no caso de PED. Este potencial não pode ser resolvido exatamente pois representa um problema de muitos corpos e, portanto, algumas aproximações devem ser utilizadas. Por isso se faz necessário dividir o processo em duas etapas:

1. Espalhamento atômico
2. Espalhamento entre os átomos do cristal

No caso de LEED, devido à natureza plana das ondas incidentes, o espalhamento atômico é comumente estendido para um plano infinito de átomos e assim, é possível se calcular uma matriz que descreve o espalhamento para uma camada atômica. Partindo do princípio de que duas camadas adjacentes de átomos idênticos espalham elétrons da mesma forma, a próxima etapa é descrever o espalhamento entre as camadas atômicas de um sólido cristalino. Nas próximas seções apresentaremos detalhes da teoria envolvida em cada

uma dessas etapas. Em PED, devido à natureza esférica das fontes emissoras de elétrons, o modelo de “cluster” tem se mostrado mais eficiente na etapa de cálculo de espalhamento múltiplo de elétrons pelos átomos do cristal. A seção seguinte, que apresenta detalhes do cálculo do espalhamento por um único átomo, no entanto, se aplica a ambas as técnicas.

3.1 Espalhamento Atômico

Um dos modelos de potencial mais usados no cálculo do espalhamento atômico para sólidos cristalinos é o chamado potencial “muffin-tin”. Neste modelo, como ilustrado na figura 3.1, o potencial atômico possui simetria esférica na região ocupada pelo núcleo mais os elétrons fortemente ligados, região comumente chamada de esfera “muffin-tin”. Centradas nos respectivos núcleos, as esferas “muffin-tin” se tocam mas não se superpõem. No espaço entre as esferas, região ocupada pelos elétrons não-localizados ou elétrons de valência, assume-se um valor constante para o potencial.

O potencial de simetria esférica, que atua dentro do raio r_{mt} (raio “muffin-tin”) inclui interações Coulombianas entre os elétrons e os núcleos, bem como, interações de troca (entre elétrons) e pode ser calculado a partir das funções de onda, tabeladas [29] ou calculadas a partir da configuração eletrônica, atômicas ou iônicas. Normalmente para o cálculo deste potencial, utiliza-se o método auto-consistente de Hartree-Fock [30] para um elétron onde os efeitos de troca e contribuições eletrostáticas entre as esferas vizinhas são levadas em conta.

Construiremos, dessa forma, um modelo para o potencial esférico partindo das interações Coulombianas e, a seguir, acrescentaremos termos relativos aos efeitos de troca. A densidade de carga eletrônica é dada pela soma do módulo ao quadrado das funções de onda dos níveis eletrônicos ocupados:

$$\rho_o = \sum_i |\Psi|^2 \quad (3.1)$$

onde a soma em i é realizada sobre todos os estados eletrônicos ocupados.

Através da equação de Poisson, podemos encontrar o potencial $U_C(r)$

gerado por essa distribuição de cargas:

$$\nabla^2 U_C(r) = -8\pi\rho_o \quad (3.2)$$

O potencial Coulombiano total de átomo será dado pela soma do potencial do núcleo (carga Z) e da contribuição dos elétrons:

$$V_C(r) = \frac{Z}{r} - U_C(r) \quad (3.3)$$

Consideremos agora termos relativos ao potencial dos átomos vizinhos. Uma vez usada a aproximação “muffin-tin”, podemos considerar que as contribuições não esféricas se anulam e podem assim ser ignoradas, logo, a soma das contribuições desses átomos dará origem a uma função de onda de simetria esférica. O potencial total $V_{CT}(r)$ para um átomo será então:

$$V_{CT}(r) = V_C(r) + \sum_i^{\text{vizinhos}} V_o(a_i|r) \quad (3.4)$$

onde $V_o(a_i|r)$ é a contribuição esférica do potencial do átomo vizinho situado a uma distância a_i .

O potencial na região intersticial, chamado zero muffin-tin, é tomado constante, como referimos anteriormente. No entanto, é necessário introduzir-se um pequeno degrau, como mostra a figura 3.1-b em relação ao valor do potencial na região limite do potencial esférico, ou seja em r_{mt} , como proposto por Mattheis [31], o que assegura a conservação da carga. Uma boa aproximação é tomar a média do potencial esférico na região entre o raio “muffin-tin” e o raio médio atômico no espaço livre do cristal, como na figura 3.1-a, o raio de Wigner-Seitz, que denotaremos por r_o :

$$V_{medio} = 3 \int_{r_{mt}}^{r_o} \frac{V_{CT}(r)r^2}{r_o^3 - r_{mt}^3} dr \quad (3.5)$$

As interações de “exchange”, que surgem das propriedades eletrônicas de anti-simetria, podem ser acrescentadas ao potencial $V_{CT}(r)$ através de uma aproximação local baseada na densidade total eletrônica ρ [32]:

$$V_X = -3\alpha \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.6)$$

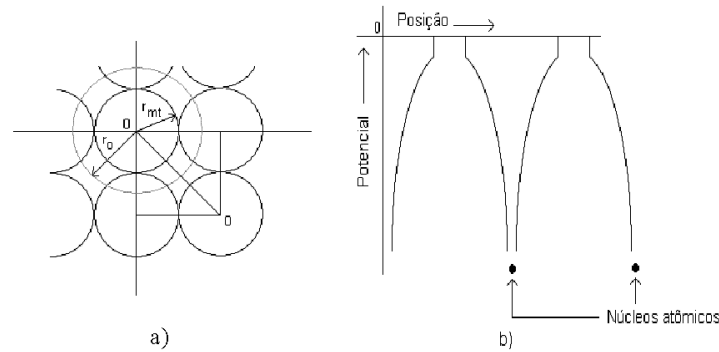


Figura 3.1: Modelo de potencial “muffin-tin”: **a)** Esquema de cálculo do zero “muffin-tin”: média do potencial entre r_{mt} e r_o . **b)** Representação do potencial “muffin-tin” onde pode ser visualizado o pequeno degrau entre os potenciais das duas esferas.

Usualmente adota-se o valor 0.67 para o parâmetro α obtido da aproximação KSG [32].

Além do espalhamento devido às esferas “muffin-tin”, o feixe de elétrons ainda tem que atravessar uma barreira de potencial devido à mudança de meio do vácuo para o cristal, uma refração análoga à que ocorre com a luz. Esse potencial é comumente chamado de potencial interno e a ele é atribuído um valor constante que é otimizado no processo de ajuste entre as curvas $I(V)$ experimentais e teóricas. Além disso, existem feixes que são espalhados inelasticamente devido à presença de fônons e plasmons no cristal. Em um cálculo LEED estes processos inelásticos são levados em conta através do acréscimo de uma componente imaginária ao potencial interno, que passa a ser denominado *potencial óptico*:

$$V_o = V_{oR} + iV_{oI} \quad (3.7)$$

A simetria esférica do potencial atômico total nos permite usar o método de ondas parciais para o espalhamento atômico. Fora da esfera “muffin-tin” as soluções da equação de Schrödinger são as funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipos, onde $l = 0, 1, 2, \dots$ é o número quântico referente

ao momento angular:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} [h_l^1(kr) + h_l^2(kr)] \quad (3.8)$$

sendo que j_l é a função esférica de Bessel e $k = [E + V_{oR}]^{\frac{1}{2}}$, com V_{oR} a parte real do potencial óptico. Sua forma assintótica é:

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \approx i^{-(l+1)} \frac{e^{ikr}}{kr} - i^{(l+1)} \frac{e^{-ikr}}{kr} \quad (3.9)$$

Nessa forma fica claro que j_l se comporta como a soma de uma onda transmitida e outra refletida cujas magnitudes são iguais. Contudo, a onda refletida apresentará uma diferença de fase (“phase shift”) em relação à onda transmitida devido ao espalhamento pelo potencial atômico. Podemos reescrever a relação acima de tal modo que essa diferença de fase δ_l apareça explicitamente:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} [e^{i2\delta_l} h_l^1(kr) + h_l^2(kr)] \quad (3.10)$$

desse modo, o processo de espalhamento gera uma onda espalhada:

$$\frac{1}{2} [e^{i2\delta_l} - 1] h_l^1(kr) \quad (3.11)$$

que é a diferença entre as equações (3.10) e (3.8). Assim, o processo de espalhamento será descrito, para diferentes valores de l (momento angular) em termos de uma matriz de espalhamento atômico t , cujo elemento t_l será dado por [33]:

$$t_l = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} [e^{i2\delta_l} - 1] = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} \text{sen} \delta_l e^{i\delta_l} \quad (3.12)$$

O cálculo das diferenças de fase se baseia na continuidade das soluções da equação de Schrödinger na interface das esferas “muffin-tin”. A solução no interior da esfera não pode ser encontrada analiticamente, por isso, ela é obtida através de uma integração numérica da equação de Schrödinger. Não é possível, devido às características do modelo de potencial “muffin-tin” igualar simultaneamente as amplitudes e as derivadas das soluções dentro e fora da esfera. Para contornar tal problema, usa-se a continuidade das derivadas logarítmicas na interface, ou seja, no ponto r_{mt} . Desse modo, expressando a

solução da parte real radial da equação de Schrödinger no interior da esfera por $R_l(r)$ e a equação (3.10) como a solução na região intersticial, temos:

$$\frac{R'_l(r_{mt})}{R_l(r_{mt})} = \frac{e^{i2\delta_l} h_l'^1(kr_{mt}) + h_l'^2(kr_{mt})}{e^{i2\delta_l} h_l^1(kr_{mt}) + h_l^2(kr_{mt})} \quad (3.13)$$

onde o símbolo ($'$) corresponde à primeira derivada em relação a r .

As diferenças de fase são determinadas, então, através da seguinte relação:

$$\delta_l = \frac{1}{2i} \ln \left[\frac{L_l h_l^2 - h_l'^2}{h_l'^1 - L_l h_l^2} \right]_{r_{mt}} \quad (3.14)$$

onde L_l é a derivada logarítmica da solução da equação de Schrödinger dentro da esfera “muffin-tin”.

As vibrações térmicas das esferas “muffin-tin” em torno de suas posições de equilíbrio provocam uma redução na intensidade dos feixes difratados e conseqüentemente, um aumento na “intensidade de fundo”, ou *background*. Desse modo, é necessário considerar os efeitos da temperatura no cálculo das diferenças de fase. A amplitude de espalhamento atômico devido ao potencial esférico, ainda sem efeitos de temperatura, pode ser escrita na forma [33]:

$$f(\theta) = -4\pi \sum_l (2l+1) t_l P_l(\cos\theta) \quad (3.15)$$

onde θ é o ângulo entre a direção da onda incidente e a direção de espalhamento, P_l são os polinômios de Legendre e t_l é dado pela equação (3.12). Podemos agora incluir os efeitos de vibração térmica nas amplitudes de espalhamento multiplicando $f(\theta)$ pelo fator de Debye Waller e^{-M} . Desse modo, podemos substituir t_l por $t_l(T)$, dependente da temperatura, na equação (3.15) obtendo a equação (3.16).

$$f(\theta)e^{-M} = -4\pi \sum_l (2l+1) t_l(T) P_l(\cos\theta) \quad (3.16)$$

Supondo que os átomos da rede cristalina vibram de maneira isotrópica, temos que M no fator de Debye Waller é dado por:

$$M = \frac{1}{2} \left\langle (\delta \vec{k} \cdot \delta \vec{r})^2 \right\rangle = \frac{1}{6} |\delta \vec{k}|^2 \langle (\delta \vec{r})^2 \rangle \quad (3.17)$$

onde $\delta \vec{k}$ é o momento transferido.

Manipulações matemáticas relativamente complexas da equação (3.16), às quais omitiremos aqui passos mais detalhados, nos levam à seguinte relação para o elemento da matriz de espalhamento dependente da temperatura:

$$t_l(T) = \sum_{l'l''} i^{l'} \exp[-2\alpha(E + V_{oR})] j_{l'}[-2\alpha(E + V_{oR})] t_{l''} \\ \times \left[\frac{4\pi(2l' + 1)(2l'' + 1)}{(2l + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \int Y_{l''0}(\Omega) Y_{l'0}(\Omega) Y_{l0}(\Omega) d\Omega \quad (3.18)$$

onde $\alpha = (m/\hbar^2)\langle(\delta\vec{r})^2\rangle$, sendo $\langle(\delta\vec{r})^2\rangle$ a amplitude quadrática média das vibrações, m é a massa atômica e os $Y(\Omega)$ são os harmônicos esféricos. Substituindo t_l por $t_l(T)$ na equação (3.12) obtemos as diferenças de fase dependentes da temperatura:

$$\delta_l(T) = \frac{1}{2i} \ln \left[1 - \frac{4kim}{\hbar^2} t_l(T) \right] \quad (3.19)$$

Nos atuais pacotes computacionais implementados para simulação de difração de elétrons, tanto para LEED quanto para PED, o cálculo das diferenças de fase é normalmente uma etapa que antecede o processo de cálculo iterativo das curvas de intensidade de difração, onde cálculos de espalhamento múltiplo são realizados para cada estrutura testada. Rigorosamente as diferenças de fase possuem dependência com as posições atômicas de superfície, uma vez que o potencial dos átomos vizinhos é levado em conta, no entanto, essa dependência é tão suave que normalmente se recalcula os desvios de fase para uma nova estrutura apenas no final do processo de ajuste das curvas, como um refinamento.

3.2 Modelo de planos infinitos - LEED

O modelo de cálculo de espalhamento múltiplo comumente usado em LEED é o modelo de planos infinitos, onde uma matriz de espalhamento é calculada para um determinado plano de átomos. A partir daí é possível descrever o espalhamento entre planos. É conveniente então dividirmos o processo em duas etapas:

1. Espalhamento intra-camada
 2. Espalhamento entre camadas
-

3.2.1 Espalhamento intra-camada

A seção anterior mostra que o espalhamento por um único átomo é descrito pela matriz de espalhamento t expressa pela equação (3.12). Consideraremos agora, o efeito dos espalhamentos subseqüentes pelos vários átomos de uma camada atômica. Representaremos o feixe espalhado por uma onda esférica de momento angular $L' = (l' m')$ centrada na posição \vec{r}_1 do primeiro átomo se propagando para o segundo átomo cuja posição é \vec{r}_2 . O propagador será dado por uma função de Green:

$$G_{LL'}^{21} = -4\pi i \frac{2m_e}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i^{l_1} a(L, L', L_1) h_{l_1}^1(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad (3.20)$$

onde m_e é a massa do elétron e a soma em L_1 se estende sobre todos os valores de l_1 e m_1 compatíveis com $L = (lm)$ e $L' = (l' m')$ na faixa $|l - l'| \leq l_1 \leq l + l'$ e $m + m' = m_1$. Os coeficientes de Clebsh-Gordan $a(L, L', L_1)$ são calculados a partir da seguinte relação, onde a integral é realizada sobre o ângulo sólido total:

$$a(L, L', L_1) = \int Y_L^*(\Omega) Y_{L'}^*(\Omega) Y_{L_1}^*(\Omega) d\Omega \quad (3.21)$$

Quando tomamos o propagador atuando sobre a amplitude de espalhamento atômico expressa pela matriz t , temos como resultado uma onda esférica que, incidindo no primeiro átomo com momento angular $L' = (l' m')$ é espalhada na direção do segundo átomo mantendo o mesmo momento angular, o que acontece devido à simetria esférica do potencial espalhador. Quando essa onda encontra o segundo átomo ela será tratada como uma onda incidente e será novamente espalhada. Torna-se possível então, combinar vários eventos de espalhamento múltiplo entre dois átomos seqüencialmente, como mostra a figura 3.2. Chamando de t^1 e t^2 as respectivas matrizes de espalhamento do primeiro e segundo átomos, e ainda G^{12} e G^{21} os propagadores entre os dois átomos nos dois sentidos, podemos expressar a amplitude depois de uma sucessão de eventos de espalhamento como: $t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1$, utilizando notação matricial. As matrizes de espalhamento total T^1 e T^2 são dadas pela soma das amplitudes de espalhamento de todos os caminhos possíveis que terminam nos átomos 1 e 2:

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} t^2 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + \dots \quad (3.22)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} t^1 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + \dots \quad (3.23)$$

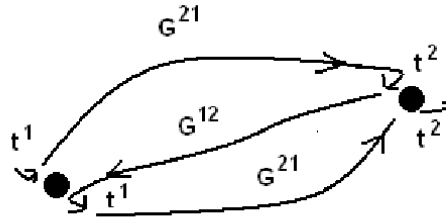


Figura 3.2: Sequência de possíveis eventos de espalhamento entre dois átomos.

As relações acima podem ser escritas como um conjunto de equações auto-consistentes:

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} T^2 \quad (3.24)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} T^1 \quad (3.25)$$

Podemos estender as relações acima para todo o plano periódico de átomos infinito em todas as direções. Como todos os átomos são idênticos podemos definir uma matriz de espalhamento para o plano periódico, a qual denotaremos por τ :

$$\tau = t + t \left[\sum_n G^{in} \right] \tau \quad (3.26)$$

onde o índice n é relativo a cada átomo da rede e G^{in} é o propagador entre os átomos i e n .

Finalmente uma nova função de Green pode ser definida de tal modo que inclua a soma sobre todos os átomos:

$$\tau = (1 - tG)^{-1} t = t(1 - Gt)^{-1} \quad (3.27)$$

A equação acima resolve o problema do espalhamento múltiplo por um plano periódico de átomos, levando em conta a contribuição de um número infinito de átomos e envolvendo infinitas ordens de espalhamento.

Um feixe de elétrons incidindo sobre um plano periódico de átomos é espalhado em várias direções bem definidas e as intensidades desses feixes deve ser conhecida. Com esse intuito é necessário estabelecer uma relação entre a matriz de espalhamento $t_{LL'}$ e uma matriz de difração que forneça a amplitude de espalhamento entre duas ondas planas \vec{k}_{in} e \vec{k}_{out} . Tal relação é dada por [33]:

$$M_{out,in} = -\frac{8\pi^2 i}{Ak_{out}} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{out}) t_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_{in}) \quad (3.28)$$

onde A é a área da célula unitária bidimensional. Utilizando a matriz de espalhamento (3.27) na equação (3.28), obtemos a amplitude de difração entre duas ondas planas para uma camada atômica simples:

$$M_{\vec{g}' \vec{g}}^{\pm\pm} = -\frac{16\pi^2 i m}{Ak_z^{\pm} \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{\vec{g}'}) \tau_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_{\vec{g}}) \delta_{\vec{g}' \vec{g}} \delta_{\pm\pm} \quad (3.29)$$

onde os deltas de Kronecker são relativos às ondas planas transmitidas sem mudança de direção.

A partir da matriz de espalhamento τ é possível descrever a reflexão e a transmissão total através das matrizes r e t , da seguinte forma:

$$\begin{aligned} r^{+-} &= M^{+-} \\ r^{-+} &= M^{-+} \\ t^{++} &= M^{++} \\ t^{--} &= M^{--} \end{aligned} \quad (3.30)$$

onde as matrizes $M^{\pm\pm}$ são calculadas da relação (3.29) e os sinais $+$ e $-$ correspondem aos sentidos de propagação.

3.2.2 Espalhamento entre camadas

Na seção anterior descrevemos a reflexão e a transmissão de um feixe de elétrons por uma camada atômica. Estamos agora em condição de calcular a reflexão por duas camadas atômicas adjacentes A e B . Os propagadores entre as duas camadas são do tipo onda plana, $P_{\vec{g}}^{\pm} = \exp(\pm i \vec{k}_{\vec{g}} \cdot \vec{r}_{BA})$, e para efeito de cálculo vamos definir dois planos 1 e 2, o primeiro deles antes

da camada A e o segundo depois da camada B (Fig. 3.3). Sejam P_1^\pm , P^\pm e P_2^\pm os propagadores entre os planos 1 e A , A e B e B e 2 respectivamente. A refletividade entre o par de camadas $A + B$, em notação matricial, é dada então por:

$$\begin{aligned} R^\mp &= P_1^- r_A^{-+} P_1^+ + P_1^- t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ \\ &\quad + P_1^- t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \dots \\ &= P_1^- \left[r_A^{-+} + t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \right] P_1^+ \end{aligned} \quad (3.31)$$

onde I é a matriz identidade.

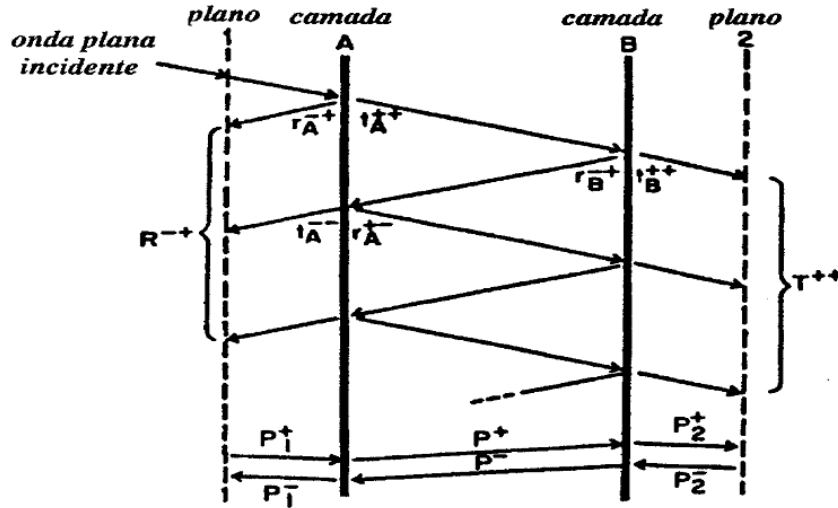


Figura 3.3: Esquema de cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas.

O espalhamento múltiplo entre duas camadas é descrito por uma série geométrica de infinitos termos que leva a uma expressão exata. Fazendo os planos 1 e 2 coincidirem com as camadas A e B , temos as seguintes relações para a refletividade e a transmissão dos feixes nos dois sentidos:

$$R^{-+} = r_A^{-+} + t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \quad (3.32)$$

$$T^{++} = t_B^{+-} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \quad (3.33)$$

$$R^{+-} = r_B^{+-} + t_B^{++} P^+ r_A^{+-} P^- (I - r_B^{+-} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--} \quad (3.34)$$

$$T^{--} = t_A^{--} P^- (I - r_B^{+-} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--} \quad (3.35)$$

As matrizes de reflexão e transmissão para mais de duas camadas podem ser determinadas a partir de sucessivas iterações da metodologia usada para duas camadas. Devido ao valor do livre caminho médio do elétron dentro de um sólido, cujo efeito está incluído na parte imaginária do “potencial interno”, o cálculo converge para dez camadas atômicas em média. Alguns métodos foram desenvolvidos para se calcular essas matrizes como, por exemplo, os métodos ‘Layer Doubling’ e RFS. Quando camadas idênticas são empilhadas pode-se usar o método ‘Layer Doubling’, desenvolvido por Pendry [33]. Neste método a espessura do bloco de camadas empilhadas dobra a cada iteração, como mostra a figura (3.4). O passo n combinará dois blocos idênticos, com 2^{n-1} camadas cada um, em um bloco de 2^n camadas. Camadas diferentes, correspondentes à superfície, podem ser adicionadas, mas para tal é necessário calcular separadamente as matrizes de espalhamento para essas camadas e então empregar novamente o método de cálculo para duas camadas descrito nesta seção.

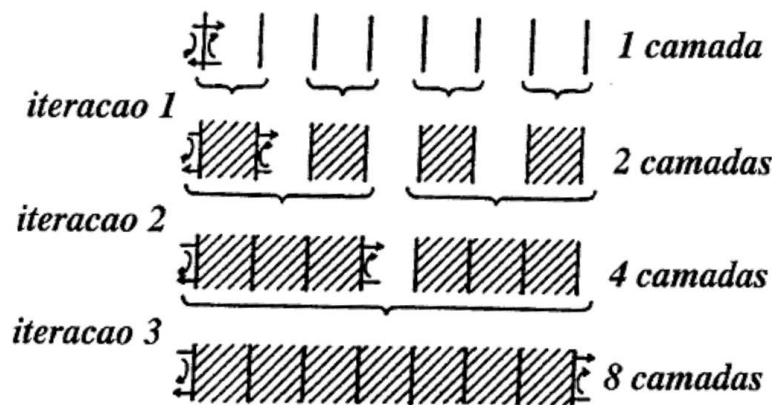


Figura 3.4: Método “Layer Doubling”, onde é levado em conta o empilhamento entre camadas no cálculo do espalhamento múltiplo.

O espalhamento múltiplo para um bloco de camadas atômicas também pode ser calculado através do método conhecido como “Renormalized Forward Scattering” ou simplesmente RFS [33]. Este método se baseia no princípio de que a transmissão através de uma camada atômica pode ser descrita por ondas planas modificadas por espalhamento frontal em ondas planas transmitidas com diferentes ângulos de espalhamento (Fig. 3.5). O termo de primeira ordem leva em conta todos os caminhos que sofrem apenas uma reflexão, contudo, para qualquer número de camadas. O termo de segunda ordem considera todos os caminhos que sofrem duas reflexões e assim por diante. A metodologia RFS utiliza tipicamente 12 a 15 camadas, e de 3 a 4 ordens de iteração para atingir a convergência. Desse modo o método apresenta uma economia de esforço computacional quando comparado ao método “Layer Doubling”.

Esses dois métodos têm sido rotineiramente usados em programas que calculam as intensidades dos feixes difratados com o objetivo de simular o processo de espalhamento que os elétrons sofrem ao interagir com a superfície sólida. O método RFS, apesar de bem mais rápido, apresenta a limitação de não funcionar bem para distâncias entre camadas inferiores a $1,0\text{\AA}$. Já o “Layer Doubling” é um método bem mais robusto que pode ser aplicado a qualquer tipo de sistema.

3.2.3 SATLEED

Existem hoje vários pacotes computacionais desenvolvidos por grupos de física de superfícies de várias partes do mundo. Entre eles podemos destacar o LEEDFIT, desenvolvido pelo grupo do Professor Wolfgang Moritz da Universidade de Munique e o SATLEED, desenvolvido pelo grupo do Professor Michel Van Hove em Berkeley. O SATLEED usa a chamada aproximação Tensor-LEED para acelerar o cálculo das curvas $I(V)$, no entanto, ele permite apenas cálculos de incidência normal explorando a sua simetria e realizando, assim, os cálculos de maneira mais rápida. O SATLEED é dividido em dois programas executáveis: TLEED1 e TLEED2.

O TLEED1, cuja função é calcular as intensidades difratadas pela estrutura de referência, é alimentado por dois arquivos de entrada: o *tleed1.i*

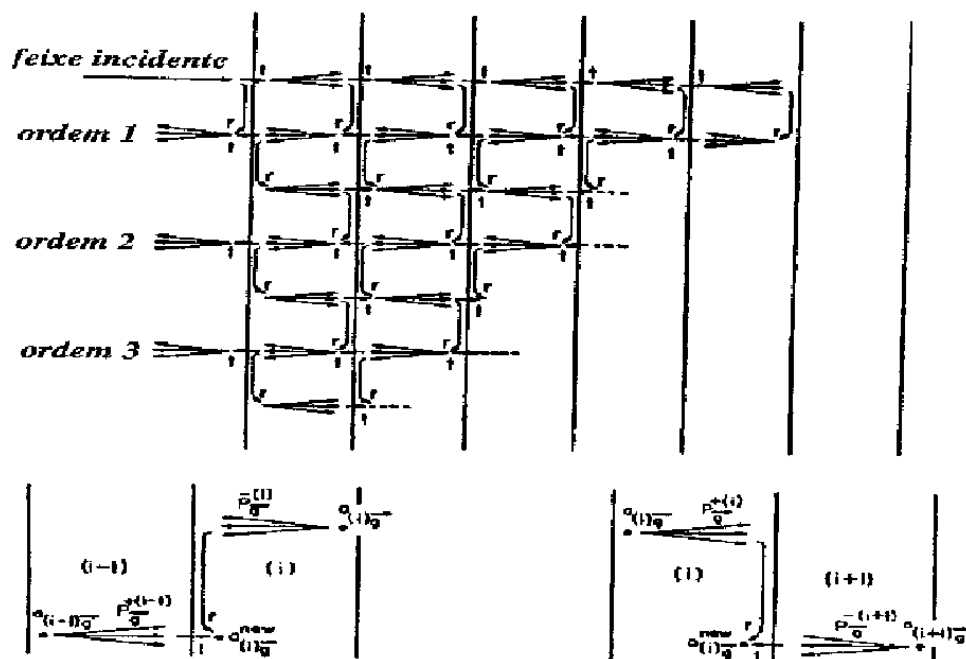


Figura 3.5: Método RFS de empilhamento entre camadas.

que contem as informações necessárias para o cálculo dos tensores de espalhamento e para o processo de minimização e *tleed5.i* que contem todas as informações necessárias para o cálculo dinâmico das intensidades LEED para a estrutura de referência, tais como, diferenças de fase atômica, dados estruturais da superfície, potencial óptico e temperatura de Debye. A saída dos dados gerados pelo TLEED1 é feita via dois arquivos: *tleed.o*, um arquivo de acompanhamento, e *short.t*, que contem os tensores de espalhamento.

O TLEED2 calcula as curvas $I(V)$ para várias estruturas-teste criadas a partir da estrutura de referência e as compara com as curvas experimentais através do Fator R, um número que quantifica a concordância entre as curvas. O método utilizado pelo SATLEED na minimização do Fator R é o Algoritmo de Powell [34]. Além do *tleed4.i* e do *tleed5.i*, o TLEED2 ainda requer mais três arquivos de entrada: *rfac.d*, *exp.d* e *short.t*. O primeiro, entre outras coisas, contém informações a respeito do tipo de Fator R a ser empregado e quais curvas serão levadas em conta no cálculo. O segundo ar-

quivo contem as curvas $I(V)$ experimentais, e o último, *short.t* é o arquivo de saída do TLEED1 citado anteriormente. Os arquivos de saída mais importantes do TLEED2 são: *search.s* e IV (um para cada feixe). O *search.s* contém informações sobre a estrutura encontrada, ou seja, os deslocamentos dos átomos em relação à estrutura de referência, o Fator R e o potencial óptico correspondentes. Os arquivos IV contêm as curvas $I(V)$ correspondentes à estrutura analisada. O fluxograma da figura (3.6) mostra como se segue o processo de cálculo LEED através do SATLEED.

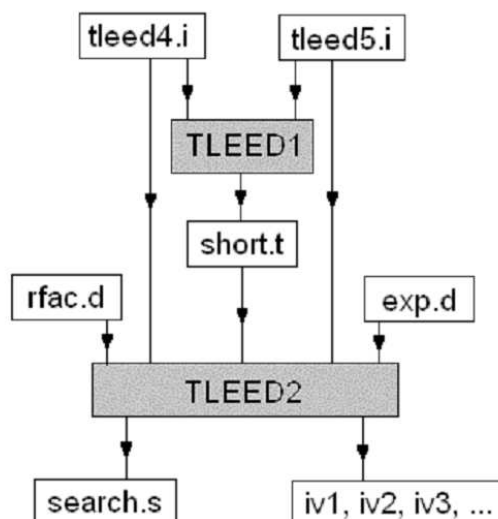


Figura 3.6: Fluxograma do processo de determinação estrutural via SATLEED.

O SATLEED é um código de domínio público e pode ser obtido no sítio indicado na referência [35].

3.2.4 LEEDFIT

O programa LEEDFIT, desenvolvido pelo grupo do Professor Wolfgang Moritz, na Ludwig Maximilians Universität, em Munique, calcula as intensidades LEED para uma estrutura ou para um conjunto de estruturas especificado no arquivo de entrada, os correspondentes fatores-R, se um arquivo

com dados experimentais é fornecido, e as distâncias interatômicas para cada modelo. A otimização usando métodos de mínimos quadrados é opcional. As intensidades são escritas num arquivo que pode ser usado como entrada para um programa de gráficos. O código fonte é independente da estrutura a ser calculada, com exceção de algumas dimensões de matrizes que precisam ser ajustadas para grandes células unitárias.

O programa calcula as intensidades LEED usando o método “layer doubling” (seção 3.2.2). As intensidades dos feixes são calculadas para as energias desejadas começando da mais baixa. Num primeiro passo são calculadas as matrizes de espalhamento do substrato e gravadas em um arquivo. Num segundo passo são calculadas as matrizes de espalhamento para a superfície. Desse modo, a cada iteração, num processo de busca, apenas a matriz de superfície precisa ser recalculada, sendo que a do substrato é apenas lida.

O código LEEDFIT não se trata de um programa de domínio público, de tal modo que a sua utilização deve ser autorizada por seus autores [36].

3.3 Modelo de “cluster” - PED

A modulação em intensidade dos fotoelétrons emitidos em uma determinada direção é produzida pela interferência dos elétrons que não foram espalhados, ondas diretas com componentes ϕ_0 , e as várias componentes que sofreram espalhamento, ϕ_j . A intensidade deste processo de interferência apresenta, então, a seguinte relação de proporcionalidade [37]:

$$I(\vec{k}, \theta, \phi) \propto \left| \phi_0 + \sum_j \phi_j \right|^2 \quad (3.36)$$

A soma sobre o índice j , na equação 3.36, deve incluir todas as componentes espalhadas. Os ângulos θ e ϕ descrevem a direção de emissão dos fotoelétrons. O termo \vec{k} é o vetor de onda do fotoelétron no espaço livre, cujo módulo pode ser dado em termos da energia cinética do fotoelétron como:

$$k = 0.512331 \sqrt{E_k} \quad (3.37)$$

No processo de fotoemissão, os elétrons podem ser emitidos dos átomos presentes no material para o nível do vácuo quando a radiação excitadora tem

energia suficiente para ser absorvida e vencer a energia de ligação do elétron ao átomo. A equação da conservação da energia, que descreve o efeito fotoelétrico, nos permite, então, calcular o valor de E_k :

$$E_k(njl) = \hbar\omega - B(njl) \quad (3.38)$$

onde B é a energia de ligação do elétron em relação ao nível do vácuo e os índices n , j e l são os números quânticos principal, de momento angular orbital e de momento angular total, respectivamente, que caracterizam o estado ocupado pelo elétrons antes da fotoemissão.

Os primeiros cálculos envolvendo espalhamento múltiplo no modelamento de um experimento PED foram feitos por Liebsch (1974) [38] e são baseados nos trabalhos prévios da teoria LEED. Pendry [39], Li, Lubinsky e Tong [40] propõem em seguida modelos que descrevem de forma mais completa os fenômenos envolvidos na difração de elétrons com teorias que requerem simetria translacional paralela à superfície. Esse problema, no entanto, foi posteriormente contornado através da proposição de modelos envolvendo “cluster” de átomos, baseados nos trabalhos preliminares de AED (“Auger Electron Diffraction”) [41].

Nos cálculos PED realizados neste trabalho temos usado a teoria de difração para fotoelétrons baseada no formalismo de “cluster” de átomos, descrita nos trabalhos de Y. Chen e M. A. Van Hove [37]. A expressão para a intensidade dos fotoelétrons com espalhamento múltiplo envolvendo centros de potencial esférico, é convenientemente formulada em termos de matrizes atômicas t [42] com elementos dados por:

$$t_l(\vec{R}) = \text{sen}(\delta_l) \exp(i\delta_l) \quad (3.39)$$

onde δ_l é a diferença de fase, ou “phase shift”, que descreve o espalhamento para um determinado átomo na posição \vec{R} . O índice l é o número quântico relativo ao momento angular.

A propagação dos fotoelétrons a partir do átomo emissor até os próximos centros espalhadores, e deles até o analisador pode ser descrita por matrizes de propagadores de partícula livre através dos átomos da rede. O propagador da equação 3.40 descreve fotoelétrons que são espalhados (emitidos) com momento angular L , correspondente ao par (l, m) , de um átomo localizado em

\vec{R} até um segundo átomo, localizado em \vec{R}' , onde são novamente espalhados e têm seu momento angular alterado para L' , ou (l', m') :

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \langle L, \vec{R} | G | L', \vec{R}' \rangle \quad (3.40)$$

onde $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$, com $k = |\vec{k}|$ sendo módulo do vetor de onda do feixe de fotoelétrons. Pode-se expressar $G_{L,L'}(\vec{\rho})$ em termos de integrais envolvendo funções de Bessel $j_l(kr)$ e harmônicos esféricos $Y_L(\vec{k})$ [43]:

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = - \frac{(4\pi)^2}{2k} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{Y_L^*(\hat{k})Y_{L'}(\hat{k})\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'))}{\varepsilon - \frac{k^2}{2} + i0^+} \times \frac{j_l(kr)j_{l'}(kr')}{j_l(\sqrt{2\varepsilon r})j_{l'}(\sqrt{2\varepsilon r'})} \quad (3.41)$$

onde \hat{k} é um vetor unitário na direção de propagação do elétron (\vec{k}) e \vec{r} e \vec{r}' são deslocamentos arbitrários.

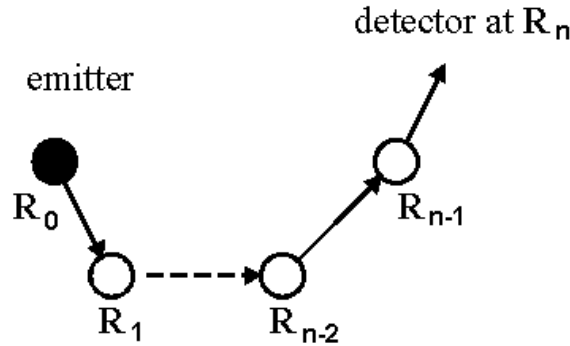


Figura 3.7: Esquema de espalhamento múltiplo de um fotoelétron desde o átomo emissor até o detector.

Podemos descrever a propagação do fotoelétron desde o emissor até o detector, como mostra a figura 3.7, através da matriz da equação 3.42 que é, na verdade, uma soma de todos os caminhos possíveis entre o emissor e o detector.

$$\begin{aligned}
G_{L_n, L_0}^{m-1}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = & \sum_{\text{caminhos}} \sum_{L_i} G_{L_n, L_{n-1}}(\rho_n) \\
& \times t_{l_{n-1}}(\vec{R}_{n-1}) G_{L_{n-1}, L_{n-2}}(\rho_{n-1}) \\
& \times t_{l_{n-2}}(\vec{R}_{n-2}) G_{L_{n-2}, L_{n-3}}(\rho_{n-2}) \dots \\
& \times t_{l_2}(\vec{R}_2) G_{L_2, L_3}(\rho_2) \\
& \times t_{l_1}(\vec{R}_1) G_{L_1, L_0}(\rho_1) \quad (3.42)
\end{aligned}$$

onde L_0 e L_n denotam os momentos angulares iniciais e finais respectivamente. Usando a expressão exata para o propagador de elétron livre temos que a intensidade pode ser escrita como [44]:

$$\begin{aligned}
I_{n_i l_i}^{(n_{max})}(k, \theta, \phi) \propto & \sum_{\text{emissor}} \sum_{m_i} \left| \sum_{l_f=l_i \pm 1} M_{l_f, c} \exp(i\delta_{l_f, c}) \right. \\
& \times \exp\left(-\frac{a}{2\lambda(E)}\right) [G_{00, l_f m_i}^0(\vec{R}_0, \vec{R}_d) \\
& + W_C G_{00, l_f m_i}^1(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_d) \\
& \left. + W_C \sum_{n=3}^{n_{max}} G_{00, l_f m_i}^{n-1}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{n-1}, \vec{R}_d) \right|^2 \quad (3.43)
\end{aligned}$$

onde $I_{n_i l_i}^{(n_{max})}(k, \theta, \phi)$ é a intensidade de fotoelétrons emitidos de um estado ligado (n_i, l_i) e detectados em uma direção θ (polar) e ϕ (azimutal) com módulo do vetor de onda k . Os números quânticos (n_i, l_i, m_i) são, respectivamente, números quânticos principal, orbital e magnético.

Na equação 3.43 é considerada a regra de dipolo para o caso de polarização linear da luz, onde $l_f - l_i = \pm 1$ e $m_f - m_i = 0$. O propagador de espalhamento de ordem n , $G_{00, l_f m_i}^{n-1}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{n-1}, \vec{R}_d)$, que já traz inclusa a matriz t , que descreve a propagação de um elétron desde o emissor, em $R_0 = R_{emissor}$, até o analisador, em $R_n = R_d$. Os termos $M_{l_f, c}$ e $\delta_{l_f, c}$ são, respectivamente, a intensidade e a diferença de fase dos elementos da matriz de dipolo, calculados para um potencial esfericamente simétrico, como o potencial “muffin-tin” apresentado na seção anterior e esquematizado na figura 3.1. O elemento de matriz $M_{l_f, c}$ é calculado a partir de $\langle \Psi_{E_{kin}, l_f} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \Phi_{n_i, l_i} \rangle$ onde $|\Psi_{E_{kin}, l_f} \rangle$ é o estado final do elétron emitido para o contínuo na direção \vec{r} a partir do estado inicial $|\Phi_{n_i, l_i} \rangle$. A atenuação do sinal, devido ao livre

caminho médio do elétron, $\lambda(E)$, quando percorre uma distância a do cristal, é descrita através do termo $\exp[-a/2\lambda(E)]$. Os efeitos de vibração térmica estão incluídos no fator W_c , proposto por Kaduella, Friedman e Fadley [45], que é equivalente ao fator de Debye Waller [46]. A equação 3.44 mostra como W_c pode ser calculado:

$$W_c = \exp[-k^2(1 - \cos\beta)\sigma_c^2] \quad (3.44)$$

onde β é obtido da teoria do livre caminho médio para espalhamento inelástico e dados experimentais incluídos na fórmula TTP-2 de Tanuma, Powell e Penn [47] e σ_c^2 é o deslocamento médio quadrático relativo entre os átomos, o qual depende da temperatura de Debye.

O processo de refração ao qual os elétrons são submetidos ao mudarem de meio, ou seja, do cristal para o vácuo, estão incluídos no chamado potencial interno, da mesma forma como é tratado em LEED e foi descrito na seção anterior.

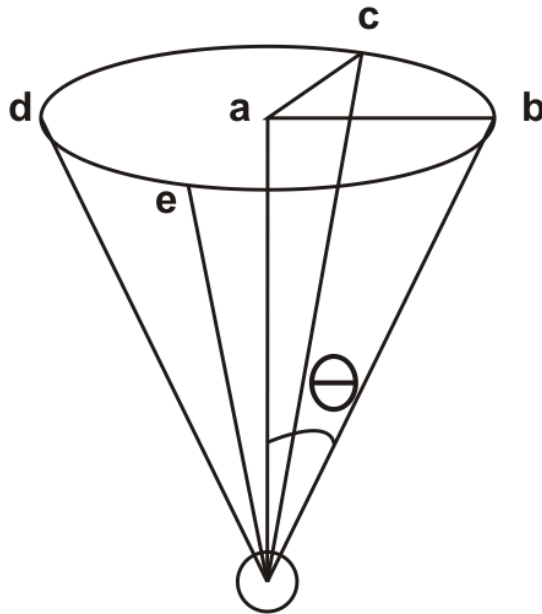


Figura 3.8: Cone de meia abertura θ , utilizado na simulação da resolução angular do analisador.

O processo de simulação das curvas de intensidade de difração deve levar

em conta o fato de que a resolução angular experimental não é infinita. Uma maneira de contornar esse problema é tomar a média da intensidade em um cone de abertura total 2θ , como mostra a figura 3.8. Desse modo, a intensidade para o ponto central a é substituída pela média na face do cone: $I = (2I_a + I_b + I_c + I_d + I_e)/6$.

3.3.1 MSCD

Apesar do grande consumo de memória e tempo de computação, a teoria de espalhamento múltiplo tem-se mostrado eficiente como método de simulação de padrões de difração de fotoelétrons. Muitos códigos, como o MSPHD [48], PAD [49] e o EDAC [50,51], têm sido implementados nos últimos anos com base nesse método.

Dentre esses códigos destacamos especial atenção para o pacote MSCD [52], de “Multiple Scattering Calculation of Diffraction”, o qual tem sido usado em nossos trabalhos com PED. O MSCD é um versátil e eficiente código desenvolvido para o cálculo de padrões de difração de fotoelétrons excitados de estados ligados de átomos de superfícies de sólidos, as quais são representadas através de “clusters” de tamanho finito. Este código, desenvolvido por Chen e Van Hove, utiliza a aproximação de Rehr-Albers [53] para diminuir o tamanho das matrizes t e G utilizadas no cálculo. Uma segunda economia de processamento é a soma dos fotoelétrons feita pelo caminho reverso; isto é, o cálculo é feito a partir do analisador em direção aos emissores. Esta metodologia diminui de maneira drástica o número de feixes calculados. Tradicionalmente eram calculados todos os feixes possíveis e aproveitados apenas aqueles que chegassem até o analisador. O pacote MSCD foi implementado em C++ portátil para diferentes plataformas: IBM-PC (Linux ou MS-Windows), Macintosh, Cray T3E, Sun Workstation, COMPS, entre outras. O código permite ainda processamento paralelo via MPI (Message Process Interface). Esse código é de domínio público e está disponível no sítio <http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove-files/mscd/mscdpack.html>.

3.4 Comparação Teoria x Experimento

O processo de determinação dos parâmetros estruturais e não estruturais, que caracterizam uma determinada superfície, via métodos de difração de elétrons, LEED ou PED, requer ajuste das curvas de intensidade de difração simuladas com as experimentais. Desse modo, se faz necessária a busca de um método de comparação eficiente, objetivo e quantitativo. A metodologia do Fator-R atende esses requisitos. De um modo geral, pode-se definir o Fator-R como um somatório dos desvios entre os pontos experimentais e os teóricos, desse modo, a concordância entre as curvas é quantizada de tal forma que o ajuste perfeito levaria a um Fator-R igual a zero.

Um grande número de fatores-R vêm sendo propostos ao longo dos últimos anos. Cada um deles tenta ressaltar de maneira mais efetiva um determinado aspecto das curvas, como altura, largura ou posição dos picos. Para a determinação de parâmetros estruturais o aspecto mais importante é o posicionamento dos picos, assim, deve-se usar um fator-R que seja sensível a esse aspecto. A altura dos picos traz informações a respeito da temperatura de Debye da superfície, o que nos leva à necessidade de um fator-R sensível a este aspecto.

Apresentaremos, a seguir, as definições dos dois tipos de fatores-R que temos usado em nossos trabalhos: o fator R_P , o qual utilizamos em cálculos LEED, e o fator R_A para cálculos PED.

3.4.1 O Fator R_P - LEED

O fator R_P , ou fator R de Pendry [54], foi proposto no intuito de se tratar todos os picos de difração da mesma maneira, extraíndo assim, mais informações estruturais das curvas de intensidade. Ele parte da suposição de que as curvas $I(V)$, intensidade do ponto de difração em função da energia cinética do feixe de elétrons incidentes, podem ser escritas por uma série de Lorentzianas, do tipo:

$$I(E) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{(E - E_j)^2 + V_{0i}^2} \quad (3.45)$$

onde N é o número de picos, A_j é a amplitude do pico centrado na energia E_j e V_{0i} é a parte imaginária do potencial óptico a ser otimizado. O fator R_P para um número n de pares de curvas é definido como:

$$R_P = \frac{\sum_{i=1}^n \int (Y_e^i - Y_t^i)^2 dE}{\sum_{i=1}^n \int [(Y_e^i)^2 - (Y_t^i)^2] dE} \quad (3.46)$$

onde a função Y , cujos índices e e t são relativos às intensidades experimentais e teóricas, é definida em termos da derivada logarítmica da intensidade, $L = I'/I$, como se segue:

$$Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (3.47)$$

Dessa maneira, o processo de determinação estrutural via LEED se torna, na verdade, um problema de minização do fator R em relação ao conjunto de coordenadas dos átomos da superfície, bem como em relação a parâmetros não estruturais tais como a temperatura de Debye e o potencial óptico. No entanto, esse processo de minimização pode se tornar extremamente demorado à medida que cresce a complexidade das estruturas analisadas. Discutiremos adiante a importância de se buscar métodos de otimização global capazes de resolver de maneira rápida e eficiente estruturas mais complexas, as quais requerem o ajuste de um grande número de parâmetros.

3.4.2 O Fator R_A - PED

As curvas de intensidade de fotoemissão como função da energia cinética dos fotoelétrons e/ou do ângulos entre a amostra e o analisador consistem tipicamente de uma série de picos e vales de difração. Para se comparar as intensidades I calculadas com as experimentais, é necessário se remover as intensidades I_0 relativas à seção de choque atômica parcial, comumente chamadas de intensidade de fundo ou “background”, deixando apenas a parte oscilatória da intensidade, a qual chamamos de função χ , definida através da equação 3.48.

$$\chi = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (3.48)$$

Um vez que a intensidade de fundo I_0 contém muito pouca informação estrutural, é uma boa aproximação defini-la como a parte suavizada de I .

Especificamente, o MSCD extrai esse “background” ajustando uma função polinomial a alguns pontos localizados na base dos picos de difração. Para curvas que estão em função apenas do ângulo azimutal ϕ , o “background” pode ser tomado como constante, neste caso I_0 é comumente calculado como a média das intensidades I .

Embora as teorias de espalhamento múltiplo possam reproduzir as intensidades de fotoemissão experimentais de maneira satisfatória, a concordância nunca é perfeita. Para avaliar a qualidade dessa concordância, o MSCD trabalha com dois fatores R [55], R_a e R_b , definidos, respectivamente, através das equações 3.49 e 3.50.

$$R_a = \frac{\sum_i (\chi_{t_i} - \chi_{e_i})^2}{\sum_i (\chi_{t_i} + \chi_{e_i})^2} \quad (3.49)$$

$$R_b = \frac{\sum_i (\chi_{t_i}^2 - \chi_{e_i}^2)}{\sum_i (\chi_{t_i}^2 + \chi_{e_i}^2)} \quad (3.50)$$

Esses fatores R estão relacionados ao tradicional fator R de Pendry usado em LEED. Os índices t e e em χ_t e χ_e são relativos às curvas de intensidade teóricas e experimentais respectivamente. O fator R_a nos dá a qualidade da concordância entre as posições dos picos de difração, fundamental para se obter informações estruturais do sistema. Já o fator R_b avalia a concordância entre as amplitudes dos picos, intimamente relacionada às propriedades vibracionais da superfície.

Capítulo 4

Algoritmo Genético

4.1 Introdução

O Algoritmo Genético é um método de busca global que se baseia nas teorias de evolução das espécies. Assim como os seres vivos mudam as suas características ao longo do tempo, buscando assim uma melhor adaptação ao meio em que vivem, os parâmetros de um determinado problema podem evoluir de tal modo a buscar uma solução cada vez mais adequada.

Os métodos clássicos de otimização partem de um único candidato, chamado solução básica, e através do cálculo de gradientes se determina a direção favorável à minimização (maximização) da função em busca do próximo candidato. No entanto, não existe nenhuma garantia da obtenção de um ponto extremo global, uma vez que o algoritmo convergirá para o extremo local mais próximo da posição inicial de busca. Algoritmos genéticos foram desenvolvidos na tentativa de se contornar esse tipo de problema, desenvolvendo uma busca extensiva no espaço de parâmetros através de populações de candidatos à solução os quais são constantemente comparados uns com os outros. Embora não possam ser estritamente considerados como extremizadores de funções, por não empregarem o cálculo de derivadas, os algoritmos genéticos, ou GA, são ferramentas robustas e versáteis quando usadas para identificar o poço onde se encontra o extremo global [56]. No contexto de otimização, os GA se distinguem dos métodos convencionais de programação matemática

basicamente pelos seguintes aspectos:

1. empregam sempre uma população de indivíduos ou candidatos à solução,
2. os operadores de busca atuam sobre o genótipo dos indivíduos, ou seja, em um cordão binário ou real, que codifica as informações a respeito de cada candidato à solução,
3. trabalham com regras de transição probabilísticas,
4. não requerem cálculo de derivadas.

Mostraremos, nas próximas seções, como funcionam os tipos de codificação necessárias em um GA, os operadores de busca, tais como *elitismo*, *crossover* e *mutação* e discutiremos as dificuldades em se definir um critério de parada. Abordaremos também os aspectos específicos da implementação do GA em problemas de determinação estrutural via técnicas de difração de elétrons, assim como suas vantagens e limitações. Mais adiante, no capítulo 5 apresentaremos a implementação de uma nova e promissora metodologia que, baseada em GA, tem-se mostrado capaz de não só otimizar parâmetros, mas também de procurar modelos estruturais em superfícies sólidas. Esse método, ao qual chamamos de “Fast Genetic Algorithm”, ou FGA, foi aplicado com sucesso a dois sistemas para os quais os resultados são apresentados no capítulo 5.

4.2 Terminologia Usada em GA

Antes de descrever os passos seguidos pelo GA na busca do extremo global discutiremos o significado de alguns termos básicos a ele relacionados bem como similaridades com o processo natural de evolução das espécies.

1. **Indivíduo:** conjunto de parâmetros candidatos à solução do problema em questão.
 2. **População:** grupo de indivíduos.
-

3. **Geração:** define o estado atual da população de indivíduos, a primeira delas é gerada aleatoriamente e a partir de então cada nova geração é formada a partir da ação dos operadores de busca sobre a geração anterior.
4. **Fenótipo:** revela a qualidade da solução representada pelo indivíduo, ou seja, o valor da função objetivo. Indivíduos com melhores fenótipos têm maiores chances de gerar novos indivíduos para a próxima geração.
5. **Genótipo:** conjunto de parâmetros codificado em um cordão binário ou real tal como um cromossomo no qual atuam os operadores de busca. A todo genótipo está associado um fenótipo.
6. **Recombinação:** operador de busca que mistura genótipos de dois indivíduos de uma mesma geração dando origem a um novo indivíduo para a próxima geração.
7. **Elitismo:** operador de busca que garante a sobrevivência dos melhores indivíduos, ou seja, os indivíduos de melhor fenótipo são clonados para a próxima geração.
8. **Mutação:** operador de busca que modifica aleatoriamente um parâmetro de um indivíduo de modo a preservar a diversidade da população.
9. **Diversidade:** variedade de fenótipos entre os indivíduos de uma população. Populações com pequena diversidade podem indicar ocorrência de um poço de extremo local.

4.3 Princípios básicos

Algoritmos genéticos são uma família de modelos computacionais inspirados nas teorias de evolução das espécies. Estes algoritmos modelam uma solução para um problema específico em uma estrutura de dados como a de um cromossomo e aplicam operadores que recombinaem estas estruturas preservando informações críticas [57].

A implementação de um Algoritmo Genético começa com uma população inicial, geralmente aleatória, de possíveis soluções, as quais são codificadas

em cordões reais ou binários tal qual um cromossomo. Estas estruturas são então avaliadas para gerar oportunidades reprodutivas de forma que, cromossomos que representam soluções melhores tenham maiores chances de passar seu “material genético” para a próxima geração. Vale ressaltar aqui que a definição de solução melhor ou pior é tipicamente relacionada à população atual.

Esta particular descrição de algoritmo genético refere-se ao modelo introduzido por John Holland (1975). Entretanto, ainda hoje, a maior parte da teoria existente sobre algoritmos genéticos aplica-se total ou primariamente ao modelo introduzido por Holland [58].

Numa utilização mais abrangente do termo, algoritmo genético é qualquer modelo baseado em população que utiliza operadores de seleção e recombinação para gerar pontos amostrais num espaço de busca. Um dos seus principais interesses é ser usado como ferramenta de otimização.

4.4 Codificação e Função Objetivo

Consideremos um problema geral de otimização de parâmetros no qual pretendemos otimizar um conjunto de variáveis onde a única saída é uma função objetivo indicando quão bem uma combinação de parâmetros resolve o problema. Ou seja, queremos encontrar o extremo global de uma função $F(x_1, x_2, x_3, \dots)$ onde cada variável não pode ser ajustada independentemente das outras devido à interação entre elas. Neste caso se faz necessário um método de tentativa e erro capaz de explorar o espaço de parâmetros no menor tempo possível. O modelo de população, empregado em algoritmos genéticos, toma pontos amostrais em várias posições distintas do espaço de parâmetros comparando-os e trocando informações entre eles de modo a identificar o extremo global. A comparação é feita através do valor da função objetivo relacionada a cada indivíduo, já a troca de informações se dá através da recombinação de “cromossomos”, os quais carregam codificados em si o conjunto de parâmetros relativo a cada indivíduo.

Existem várias maneiras de se codificar um indivíduo (ponto no espaço de parâmetros), no entanto, as codificações mais usadas são a binária ou clássica e a real. Para entendermos melhor como funciona cada uma delas vamos

analisar o exemplo onde temos uma função $F(x_1, x_2, x_3, x_4)$, onde as variáveis x_i podem assumir qualquer valor real entre -5.0 e $+5.0$. Suponhamos que sejam atribuídos às variáveis x_i os valores iniciais aleatórios -2.45 , 3.22 , 0.54 e -4.50 . Desejamos então codificar esses valores, como em um cromossomo, de modo que os operadores de busca (elitismo, recombinação e mutação) possam atuar. A seguir mostramos como isso é feito nos casos de codificação binária e real.

Codificação binária

Vamos representar cada parâmetro usando uma precisão de 11 bits, a qual pode assumir valores inteiros de -1023 a $+1023$, sendo que o primeiro bit (em negrito na representação abaixo) representa o sinal, 0 para $-$ e 1 para $+$. O valor máximo absoluto que pode ser assumido por cada variável x_i é 5.0 , assim associamos este valor ao valor máximo absoluto que pode ser assumido pela cadeia binária (10 bits), ou seja, 1023 , o qual é representado pela cadeia 1111111111 . Dessa forma, usando uma regra de três simples, temos:

$$x_1 = -2.45 \Rightarrow \frac{-2.45}{5.0} \times 1023 = -501.27 \cong -501 \Rightarrow \mathbf{0}0111110101$$

$$x_2 = +3.22 \Rightarrow \frac{+3.22}{5.0} \times 1023 = +658.81 \cong +659 \Rightarrow \mathbf{1}1010010011$$

$$x_3 = +0.54 \Rightarrow \frac{+0.54}{5.0} \times 1023 = +110.48 \cong +110 \Rightarrow \mathbf{1}0001101110$$

$$x_4 = -4.50 \Rightarrow \frac{-4.50}{5.0} \times 1023 = -920.70 \cong -921 \Rightarrow \mathbf{0}1110011001$$

A representação binária se torna mais precisa à medida que aumentamos o número de bits na representação de cada parâmetro, no entanto, cadeias muito grandes tornam a busca cada vez mais exaustiva uma vez que o número de configurações possíveis cresce com o tamanho da cadeia binária. Abaixo temos a cadeia completa a qual representa o cromossomo relativo ao indivíduo que traz em si a codificação do conjunto de parâmetros candidato a solução.

$$(-2.45, 3.22, 0.54, -4.50) \Rightarrow 00111110101110100100111000110111001110011001 \quad (4.1)$$

Codificação real

Na codificação real o cromossomo que representa o conjunto de parâmetros candidato a solução do problema de otimização é simplesmente um vetor cujas componentes são as variáveis x_i , representadas com a precisão permitida pela máquina para números reais.

$$(-2.45, 3.22, 0.54, -4.50) \quad (4.2)$$

Veremos, na próxima seção, que os operadores de busca operam ligeiramente diferente dependendo do tipo de codificação adotada.

4.5 Operadores de busca

Os principais operadores de busca em um algoritmo genético, os quais são baseados nos mecanismos de evolução das espécies são recombinação, elitismo e mutação. A seguir apresentamos como esses operadores atuam sobre os indivíduos de uma população bem como sua importância no processo de otimização.

Recombinação

A recombinação é o principal mecanismo de busca de um algoritmo genético. Através dele, os indivíduos são selecionados aos pares obedecendo à probabilidades de escolha, as quais são calculadas com base no valor da função objetivo correspondente a cada indivíduo. Uma vez selecionado, cada par de indivíduos troca seu “material genético” [57,58] dando origem a novos indivíduos, os quais farão parte da próxima geração.

As probabilidades de escolha relacionadas a cada indivíduo devem ser definidas de modo que os indivíduos que representam conjunto de parâmetros mais próximos do extremo global tenham maiores chances de participar do processo de recombinação. Quando o valor ótimo da função objetivo é conhecido, as probabilidades podem ser calculadas de maneira absoluta, ou seja, as probabilidades serão sempre calculadas em relação a esse valor ótimo como mostra a equação 4.3, onde P_i é a probabilidade de escolha relacionada

ao indivíduo i , F_{otimo} é o valor da função objetivo no extremo global e F_i é o valor da função objetivo relacionada ao indivíduo i . Neste caso, um indivíduo que apresentar $F_i = F_{otimo}$ terá probabilidade 1 de ser escolhido, e assim terá sido identificado o extremo global.

$$P_i = e^{-|F_{otimo}-F_i|} \quad (4.3)$$

Entretanto, se o valor ótimo da função objetivo é desconhecido, se faz necessário o cálculo das probabilidades em relação ao melhor valor de função objetivo encontrado até o momento. Neste caso, é necessário se acrescentar um fator δ , maior que zero, no expoente, o qual garante que o melhor indivíduo não tenha probabilidade 1 de ser escolhido, pois não se trata, necessariamente, do extremo global. A equação 4.4 mostra como é calculada a probabilidade de escolha para o indivíduo i nesta situação.

$$P_i = e^{-(\delta+|F_{melhor-individuo}-F_i|)} \quad (4.4)$$

Uma vez associadas as probabilidades de escolha aos indivíduos estes são sorteados, dois a dois, para participarem do processo de recombinação. Essa troca de “material genético” pode ser feita através da quebra da cadeia real ou binária em um ou mais pontos aleatoriamente escolhidos. A figura 4.1-(A) mostra um exemplo simples de recombinação para codificações binária e real, onde o corte é feito em um único ponto entre dois parâmetros, nesse caso o valor de nenhum parâmetro individual é alterado. A figura 4.1-(B) mostra, para codificação binária, o caso onde o ponto de corte acontece “dentro” de um parâmetro, nesse caso o valor desse parâmetro será modificado. Por fim, na figura 4.1-(C), temos um método alternativo onde a recombinação acontece em duas etapas: na primeira escolhe-se aleatoriamente um parâmetro onde o corte será feito; e a seguir sortea-se um coeficiente λ que é usado para se calcular um novo valor para esse parâmetro através da combinação linear dos correspondentes parâmetros dos pais. Assim $X_{filho} = \lambda X_{pai} + (1 - \lambda)X_{mae}$, onde X é o parâmetro em questão. Essa metodologia pode ser usada tanto para codificação binária quanto real, no entanto é mais comum para codificação real.

Elitismo

As regras de seleção natural são baseadas na sobrevivência dos mais aptos ou melhores adaptados ao ambiente. Do mesmo modo, o indivíduo que representa a melhor solução em cada geração deve ter garantida a sua sobrevivência para a próxima, através de clonagem ou simples cópia de seu cromossomo. Apesar de o processo de recombinação escolher os melhores indivíduos para o cruzamento, os seus filhos, não necessariamente, apresentarão aptidões melhores que as dos pais. Assim, o elitismo deve ser acrescentado para garantir que a próxima geração, na pior das hipóteses, tenha o seu melhor indivíduo igual ao da geração anterior.

Dependendo do tipo de função objetivo e/ou do tamanho da população, pode-se clonar mais de um indivíduo. Geralmente, se estabelece uma taxa de clonagem, dessa forma cada geração é formada por clones e filhos da geração anterior.

O elitismo também aumenta as chances de os melhores indivíduos se recombinarem, ou ainda, que experimentem cruzamento com vários indivíduos diferentes. Muitas vezes, apesar de ter maiores chances, o melhor indivíduo não é sorteado para a recombinação, ou mesmo, o seu cruzamento não leva a uma solução satisfatória. Com a clonagem, ele tem nova chance de se recombinar.

Mutação

No processo de mutação um indivíduo é aleatoriamente escolhido. Este indivíduo então tem um de seus parâmetros, o qual também é aleatoriamente escolhido, modificado aleatoriamente. Contudo, a mutação não deve acontecer em todas as gerações. Devido ao seu caráter totalmente aleatório, a mutação pode gerar um indivíduo que se aproxima ou se afasta da solução ótima. Por isso, a cada geração ocorre um sorteio que determinará se deve ou não ocorrer mutação. Esse sorteio obedece a uma taxa de mutação previamente estabelecida. Quando a mutação ocorre de maneira adaptativa o novo indivíduo passa a ter maiores chances de se reproduzir e, dessa forma, passar a nova “aptidão adquirida” para as próximas gerações, acelerando assim o processo de convergência. No entanto, a principal função da mutação em um algoritmo genético é evitar que as populações fiquem presas a mínimos locais. À medida que as populações vão evoluindo, a tendência é que todos os indivíduos passem a ter o mesmo genótipo, desse modo, somente a

mutação, seja ela adaptativa ou deletéria, é capaz de tirar pelo menos um indivíduo do poço de mínimo local, propagando suas características para as próximas gerações de modo a se reestabelecer a diversidade da população, a qual é fundamental no processo de busca.

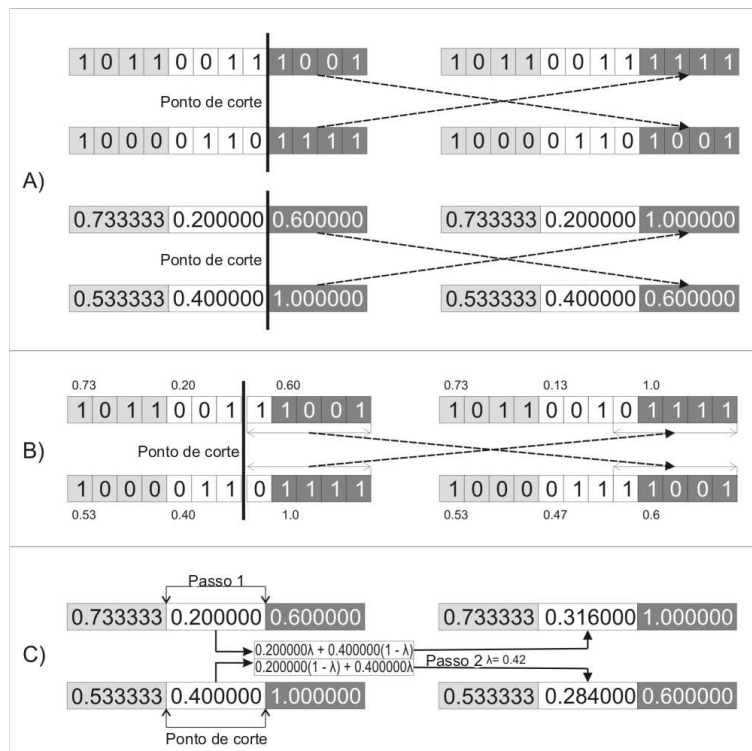


Figura 4.1: Exemplos de recombinação em algoritmos genéticos. Os cordões ao lado esquerdo representam os pais que são misturados para criar o filho ao lado direito. As partes do cordão relativas a cada parâmetro são indicadas por diferentes tonalidades de cinza. Nesse exemplo os parâmetros são números reais entre 0,0 e 1,0. O primeiro exemplo (A) mostra, para codificações real e binária, o caso no qual o ponto de corte ocorre entre dois parâmetros, de tal modo que valor de nenhum parâmetro individual é alterado. O segundo exemplo (B) mostra, para o caso de codificação binária, o caso em que o ponto de corte ocorre “dentro” de um parâmetro, o que gera um novo valor para aquele parâmetro no filho. Os números acima de cada parte do cordão são os correspondentes valores reais para cada parâmetro. O último exemplo (C) mostra um método alternativo de recombinação que acontece em duas etapas: na primeira seleciona-se o parâmetro que será modificado, mantendo os demais apenas para troca como no primeiro exemplo; na segunda etapa sorteia-se um coeficiente λ que é usado para calcular um novo valor para o parâmetro em questão através de uma combinação linear dos parâmetros dos pais.

Capítulo 5

Aplicação de algoritmos genéticos à determinação estrutural de superfícies via técnicas de difração de elétrons

Como descrito no capítulo 3, a determinação estrutural de superfícies sólidas requer um processo de ajuste entre as curvas de intensidade de difração experimentais e teóricas através da minimização do fator R . Nesse trabalho propomos a utilização de algoritmos genéticos na busca do conjunto de parâmetros estruturais e não-estruturais de superfície que levam ao melhor ajuste possível. Uma vez que esses parâmetros possuem fortes vínculos em relação à simetria do sistema, bem como aos comprimentos das ligações atômicas, nosso principal desafio ao aplicar o GA na minimização do fator- R foi criar uma metodologia capaz de criar estruturas que respeitassem os vínculos inerentes ao sistema em análise. Para isso propomos duas metodologias: a primeira delas parte de um modelo estrutural coerente e então deixa que as coordenadas atômicas variem, dentro de um intervalo condizente com os vínculos do sistema, a partir dos valores dessas coordenadas para o modelo inicial proposto; a segunda metodologia distribui aleatoriamente os átomos das primeiras camadas dentro da unidade assimétrica da célula unitária de superfície, verificando sempre os vínculos de comprimento de ligação, o que

constitui grande avanço em relação à primeira metodologia uma vez que não requer um modelo inicial. Essas metodologias são discutidas em detalhes nas próximas duas seções.

5.1 Metodologia convencional

Denominamos essa primeira aplicação do GA à determinação estrutural como convencional porque, assim como os métodos de otimização previamente propostos [4,59–61], esse método ainda requer um modelo inicial coerente com o sistema em análise. Nessa estrutura inicial de referência, geralmente mantemos os átomos de superfície nas mesmas posições e distâncias entre camadas dos átomos de volume, a partir daí, deixamos que estes átomos sofram deslocamentos em torno destas posições dentro de um intervalo fisicamente adequado ao sistema em análise. Desse modo, cada indivíduo, na verdade, representa um conjunto de deslocamentos os quais são adicionados às coordenadas de referência de modo a criar uma estrutura a ser avaliada através da metodologia do fator R. A seguir, descrevemos em detalhes cada passo executado nessa implementação.

1. Uma população inicial de N indivíduos é gerada, onde cada indivíduo é um vetor de P parâmetros. O número P corresponde ao número de parâmetros a serem otimizados para a superfície em análise. O valor de cada parâmetro em cada indivíduo é aleatoriamente escolhido dentro de um intervalo fisicamente aceitável para o sistema em questão. Cada indivíduo é codificado em cordões reais ou binários de tal forma que esses cordões contenham os deslocamentos a serem adicionados aos parâmetros da estrutura inicial de referência.
 2. Partindo de informações gerais a respeito do sistema, tais como diferenças de fase atômica, temperatura da amostra, densidades atômicas, matriz radial para os átomos emissores (apenas para PED), etc, o SAT-LEED (LEED) ou o MSCD (PED) calcula as curvas de intensidade de difração teóricas para a estrutura gerada pela adição dos deslocamentos codificados no indivíduo I , faz a comparação com as curvas experimentais e retorna o fator R.
-

3. A partir do fator R é associada uma probabilidade de escolha ao indivíduo I , a qual é definida como $P_I = e^{-R}$.
4. Os passos 2 e 3 são repetidos para todos os indivíduos da população e as propabilidades são normalizadas.
5. O melhor indivíduo é clonado para a próxima geração (elitismo).
6. Pares de indivíduos são selecionados, obedecendo às probabilidades calculadas no passo 4, para o processo de recombinação, onde novos indivíduos são criados para próxima geração.
7. Um número entre 0 e 1 é sorteado. Se este número é menor que a taxa de mutação previamente escolhida, então um indivíduo é aleatoriamente selecionado para mutação.
8. A nova geração está pronta. O processo recomeça do passo 2 para esta nova geração até que se atinja um número pré-estabelecido de gerações ou que não haja mais diversidade na população.

O fluxograma da figura 5.1 mostra esquematicamente o processo de determinação estrutural de superfícies via técnicas de difração de elétrons usando algoritmo genético.

5.1.1 Aplicação à determinação estrutural de superfícies via LEED

Nessa aplicação, cujos resultados foram publicados em [62], usamos o algoritmo genético tal qual descrito na seção 5.1 acoplado ao SATLEED, desse modo denominamos o código como GA-SATLEED. Para testar a aplicabilidade do método, bem como a sua performance analisamos 3 sistemas, $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$, $InSb(110)$ e $CdTe(110)$ em análise teoria vs. experimento e o sistema $CdTe(110)$ em análise teoria vs. teoria.

Sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$

Para este sistema usamos dados LEED experimentais de incidência normal coletados, a 198 K, pelo grupo do Professor P. Woodruff em Warwick,

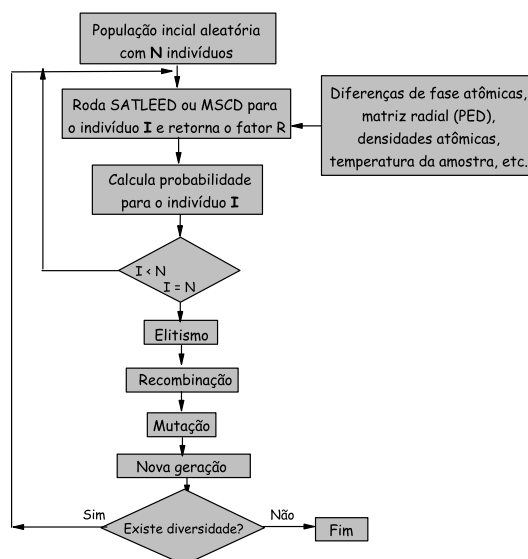
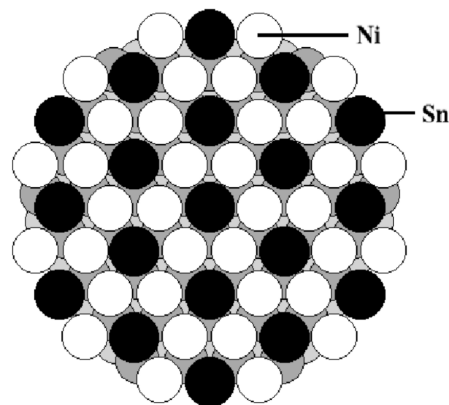


Figura 5.1: Fluxograma esquemático do processo de ajuste das curvas de intensidade de difração teóricas com as experimentais através do algoritmo genético em determinação estrutural de superfícies via difração de elétrons.

Inglaterra. Tais dados são os mesmos previamente utilizados por Soares et al no trabalho [63]. Para ajustar as curvas, e assim promover a determinação estrutural, aplicamos o GA a 5 modelos iniciais de referência: *fcc* (empilhamento tipo ABC) e *hcp* (empilhamento tipo ABA) “overlayer”, ou seja, com os átomos de Sn ocupando sítios sobre o substrato de Ni, mas sem nenhum tipo de difusão; *fcc* e *hcp* substitucionais, ou seja, com difusão de átomos de Sn para dentro do substrato de Ni; e ainda modelo tipo “top”, onde os átomos de Sn ocupam sítios que se localizam exatamente sobre os átomos de Ni. A melhor concordância entre as curvas simuladas e experimentais foi obtida para o modelo *fcc* substitucional, mostrado na figura 5.2, o que confirma o resultado obtido por Soares et al [63], como pode-se observar na tabela 5.1. A tabela 5.1 também nos mostra que os fatores-R obtidos com o algoritmo genético não são, necessariamente, iguais ou menores que àqueles obtidos pela análise padrão. Isso ilustra o importante fato de que o GA é eficiente em buscas globais, no entanto, perde para os métodos convencionais quando

usado como extremizador de uma função. Por exemplo, métodos baseados em mínimos quadrados se mostram bem mais eficientes que o GA se a busca já começa dentro do “poço” onde está o mínimo global. Por essa razão nós propomos, como será descrito na seção 5.1.3, a utilização do GA associado a um método de busca local o que, como veremos, acelera muito o processo de busca. Na tabela 5.2 é mostrada uma comparação entre os parâmetros estruturais e não estruturais obtidos pela análise padrão [63] com os resultados do GA acoplado a um método de busca local.

a) visão superior



b) visão lateral

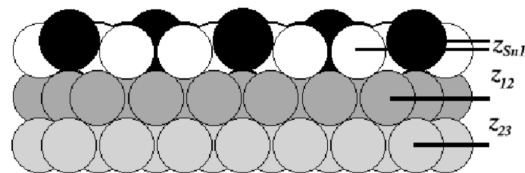


Figura 5.2: Vista superior e lateral para o modelo *fcc* substitucional para o sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$.

Sistema InSb(110)

Usamos, para o sistema InSb(110), os mesmos dados experimentais usados por Soares et al em [64,65], os quais incluem 12 feixes medidos à incidência

Tabela 5.1: Fatores-R obtidos para os modelos estruturais testados para o sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$.

	Fator-R (análise padrão) [63]	Fator-R (GA-SATLEED) [62]
<i>fcc</i> overlayer	0.43	0.45
<i>hcp</i> overlayer	0.56	0.54
<i>fcc</i> substitucional	0.17	0.20
<i>hcp</i> substitucional	0.60	0.63
Top	0.46	0.45

Tabela 5.2: Resultados da determinação estrutural para o modelo *fcc* substitucional para o sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$ obtidos através de análise convencional e do GA-SATLEED mais otimização local. Δd é a variação da distância entre camadas, em angstroms, em relação ao respectivo valor para as camadas de volume, e Θ_D é a temperatura de Debye de superfície.

	análise padrão [63]	GA-SATLEED [62]
$\Delta z_{Sn}(\text{\AA})$	0.45 ± 0.03	0.44 ± 0.03
$\Theta_D^{Sn}(K)$	120 ± 50	130 ± 50
$\Delta z_{12}(\text{\AA})$	1.98 ± 0.02	2.00 ± 0.03
$\Delta z_{12}(\%)$	-2.52	-2.48
$\Theta_D^{Ni}(K)$	240 ± 50	240 ± 50
R_p	0.17 ± 0.03	0.17 ± 0.03

normal. Iniciamos a busca através do GA-SATLEED partindo de uma estrutura tipo “bulk terminated”, na qual os átomos de superfície seguem a mesma configuração dos átomos de volume. Fixamos a temperatura de Debye em 180 K, valor obtido dos trabalhos anteriores de Soares et al [64,65]. Um total de 8 parâmetros estruturais foram ajustados para esse sistema, a saber: as coordenadas Z (perpendicular ao plano da superfície) dos átomos de In e Sb para as primeira e segunda camadas e as coordenadas X (paralela ao comprimento de ligação In-Sb no volume) para os átomos de In e Sb para as primeira e segunda camadas. Encontramos, com o processo de ajuste, uma rotação em torno de 34° para comprimento de ligação In-Sb em relação à orientação de volume, o que está em boa concordância com os resultados previamente

obtidos por Soares et al [64,65], na qual foi feita uma análise LEED padrão através do código ATLEED [66]. A tabela 5.3 mostra os resultados para a determinação estrutural desse sistema obtidos pelos dois métodos.

Tabela 5.3: Comparação entre os resultados obtidos pelo GA-SATLEED com resultados prévios para o sistema InSb(110).

	ATLEED [64,65]	GA-SATLEED [62]
Primeira camada		
ΔZ_1^{Sb} (Å)	$\uparrow 0.23 \pm 0.05$	$\uparrow 0.25 \pm 0.05$
ΔZ_1^{In} (Å)	$\downarrow 0.59 \pm 0.07$	$\downarrow 0.55 \pm 0.06$
ΔX_1^{Sb} (Å)	-0.34 ± 0.15	-0.34 ± 0.09
ΔX_1^{In} (Å)	-0.54 ± 0.15	-0.57 ± 0.09
ω_1 (°)	30	34
Rumple (Å)	0.82	0.80
$\Theta_D(K)$	180	180
Segunda camada		
ΔZ_2^{Sb} (Å)	$\downarrow 0.01 \pm 0.05$	$\downarrow 0.04 \pm 0.05$
ΔZ_2^{In} (Å)	$\uparrow 0.14 \pm 0.08$	$\uparrow 0.09 \pm 0.07$
ΔX_2^{Sb} (Å)	0.05 ± 0.14	0.02 ± 0.09
ΔX_2^{In} (Å)	0.08 ± 0.19	0.04 ± 0.08
ω_2 (°)	5	2
Rumple (Å)	0.15	0.13
R_p	0.38 ± 0.06	0.33 ± 0.05

Sistema CdTe(110)

O terceiro sistema testado foi o CdTe(110), para qual usamos os mesmos dados experimentais usados por Soares et al em [67]. Os 10 feixes inequivalentes foram coletados à incidência normal de 20 a 150 eV. Para esse sistema nós ajustamos as coordenadas Z (perpendicular ao plano da superfície) para os átomos de Cd e Te na primeira, segunda e terceira camadas, e as coordenadas X (paralela ao comprimento de ligação Cd-Te no volume) para os átomos de Cd e Te para a primeira, segunda e terceira camadas, totalizando 12 parâmetros estruturais. Começamos a busca, através do GA-SATLEED, de uma estrutura tipo “bulk terminated”. Fixamos a temperatura de Debye em 140 K, valor obtido previamente por Soares et al [67] através de análise LEED

Tabela 5.4: Comparação entre os resultados para a determinação estrutural obtidos através do GA-SATLEED com resultados prévios para o sistema CdTe(110).

	LEEDFIT [67]	FSA [4]	GA-SATLEED [62]
Primeira camada			
ΔZ_1^{Te} (Å)	$\uparrow 0.15 \pm 0.05$	$\uparrow 0.17 \pm 0.05$	$\uparrow 0.18 \pm 0.05$
ΔZ_1^{Cd} (Å)	$\downarrow 0.65 \pm 0.05$	$\downarrow 0.62 \pm 0.05$	$\downarrow 0.66 \pm 0.05$
ΔX_1^{Te} (Å)	-0.13 ± 0.06	-0.11 ± 0.06	-0.10 ± 0.05
ΔX_1^{Cd} (Å)	-0.38 ± 0.06	-0.39 ± 0.06	-0.41 ± 0.06
ω_1 (°)	30.3	30.9	31.5
Rumple (Å)	0.80	0.79	0.84
Θ_1^{Te}	141 ± 200	140 ± 200	140 ± 200
Θ_1^{Cd}	(144 ± 200)	140 ± 200	140 ± 200
Segunda camada			
ΔZ_2^{Te} (Å)	$\downarrow 0.03 \pm 0.06$	$\downarrow 0.02 \pm 0.06$	$\downarrow 0.05 \pm 0.05$
ΔZ_2^{Cd} (Å)	$\uparrow 0.04 \pm 0.06$	$\uparrow 0.05 \pm 0.06$	$\uparrow 0.07 \pm 0.06$
ΔX_2^{Te} (Å)	0.06 ± 0.07	0.05 ± 0.07	0.04 ± 0.06
ΔX_2^{Cd} (Å)	0.02 ± 0.07	0.02 ± 0.07	0.01 ± 0.06
ω_2 (°)	2.4	2.5	1.2
Rumple (Å)	0.07	0.07	0.11
Θ_2^{Te}	144 ± 250	140 ± 200	140 ± 200
Θ_2^{Cd}	142 ± 250	(140)	140 ± 200
R_p	0.48 ± 0.06	0.44 ± 0.08	0.38 ± 0.06

padrão usando métodos de busca local através do código LEEDFIT [68,69]. O sistema CdTe(110) também foi previamente determinado através do método de otimização global “fast simulated annealing” ou FSA [4] acoplado ao código convencional de Van Hove/Tong [33] que foi usado no cálculo das curvas I(V) teóricas. Confirmando os resultados prévios, obtivemos, também para este sistema, uma rotação em torno de 30° no comprimento de ligação Cd-Te para a primeira camada atômica. A tabela 5.4 mostra que os resultados para a determinação estrutural deste sistema obtida através das 3 metodologias citadas estão em excelente concordância. Na tabela 5.4 omitimos os resultados para a terceira camada porque não foram observadas alterações nas coordenadas atômicas.

5.1.2 Aplicação à determinação estrutural de superfícies via PED

Nessa aplicação, cujos resultados foram publicados em [52], usamos o algoritmo genético tal qual descrito na seção 5.1 acoplado ao MSCD, desse modo denominamos o código como GA-MSCD. Para testar a aplicabilidade do método, bem como a sua performance analisamos 3 sistemas, Cu(111) e Ag(111) em análise teoria vs. experimento, e Ag(110)c(2×2)-Sb em análise teoria vs. teoria.

Sistema Cu(111)

O primeiro sistema testado foi o Cu(111), para o qual utilizamos dados experimentais cujas curvas de intensidade de difração foram coletadas em função da energia cinética dos fotoelétrons pelo grupo de D. A. Shirley no “Advanced Light Source of Lawrence Berkeley National Laboratory”. As medidas foram realizadas à 80 K e os fotoelétrons foram excitados do nível Cu-3s por fótons com energia no intervalo de 203,1 a 657,3 eV incidindo normalmente à amostra. As simulações teóricas foram feitas usando-se “clusters” de 150 átomos, permitiu-se espalhamento múltiplo até oitava ordem e usamos ainda segunda ordem para a representação separável de Rehr-Albers [53]. Para esse sistema ajustamos 5 parâmetros: as 3 primeiras distâncias entre camadas, a temperatura de Debye do “cluster” e o potencial interno. A tabela 5.5 mostra os resultados obtidos através do nosso método GA-MSCD, bem como uma comparação com resultados obtidos por outros métodos: teóricos, ECT (teoria do cristal equivalente) [70] e EAM (“embedded atom method”) [70,71] e experimental, LEED (difração de elétrons de baixa energia). É importante ressaltar os fatores-R obtidos para LEED e PED não são diretamente comparáveis uma vez que para LEED foi usado o fator-R de Pendry, definido pela equação 3.46 e para PED usamos um fator-R quadrático definido pela equação 3.49. As variações nos espaçamentos entre camadas $\Delta d_{n,n+1}(\%)$ mostradas na tabela 5.5 são calculadas em relação ao espaçamento de “bulk”. Pode-se observar que foi obtida boa concordância com os resultados prévios: em particular, existe uma pequena contração na distância entre a primeira e segunda camadas. A mesma concordância não foi obtida, porém, para a

temperatura de Debye, no entanto vale ressaltar que o MSCD define uma única temperatura de Debye para todo o “cluster” de átomos, diferentemente de outras abordagens que associam temperaturas diferentes para átomos de superfície e de volume.

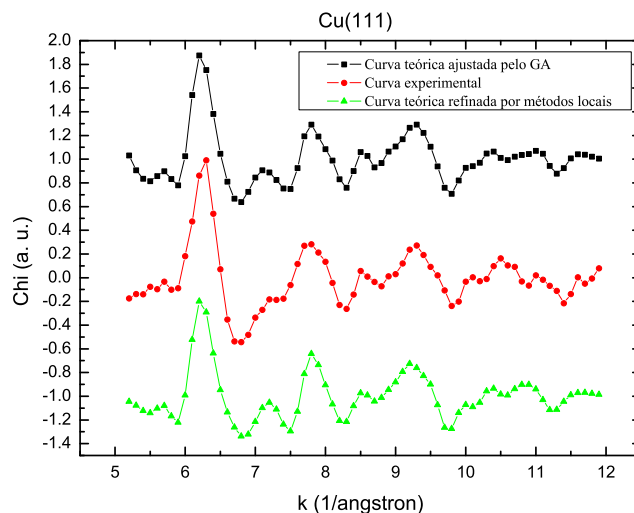


Figura 5.3: Intensidades PED normalizadas ou função χ para o sistema Cu(111). A primeira curva foi gerada teoricamente pelo código MSCD a partir da estrutura encontrada pelo GA, a segunda é a curva experimental, e a terceira foi gerada pela estrutura encontrada pelo GA e refinada por métodos locais.

Com o intuito de verificar nossa implementação GA-MSCD, bem como testar sua capacidade de convergência, aplicamos, depois da otimização global via GA, um refinamento usando um método de otimização local a partir da estrutura encontrada pelo GA. Verificamos que o método local não foi capaz de encontrar um fator-R menor do que aquele que já havia sido encontrado pelo GA, de tal modo que, pelo menos para essa estrutura simple, o GA foi capaz de encontrar não apenas o “poço” do mínimo global, mas também o valor mínimo dentro desse “poço”. A figura 5.3 mostra a função χ (ou intensidade PED normalizada para a qual foi subtraída a intensidade de

Tabela 5.5: Resultados para a determinação estrutural do sistema Cu(111).

	GA-MSCD	ECT [70]	EAM [70,71]	LEED [72]
Inner potential (eV)	3.5	-	-	-
Temperatura de Debye (K)	450	-	216	-
Δd_{12} (%)	-1.4	-3.1	-1.4	-0.7 ± 0.5
Δd_{23} (%)	-0.4	+1.9	-0.05	-
Fator-R	0.10	-	-	0.13 ± 0.03

“background”) para as curvas experimental, simulada a partir da estrutura encontrada pelo GA e simulada a partir da estrutura encontrada pelo GA e posteriormente refinada por métodos locais. Como mencionamos antes, o refinamento não encontrou um fator-R menor do que aquele encontrado pelo GA. Como mostra a figura 5.3, as curvas teóricas são praticamente idênticas. Este é um bom exemplo da eficiência do GA, que mostrou-se capaz não apenas de identificar o mínimo global, mas também de ajustar os parâmetros com boa precisão.

Sistema Ag(111)

Em nosso segundo teste aplicamos o GA à determinação estrutural do sistema Ag(111). Apesar de ser este um sistema muito similar ao Cu(111), nosso interesse está no fato de que para este sistema utilizamos curvas de intensidade de difração, coletadas pelo grupo do Professor Richard Landers no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas-SP, em varredura angular. Nessa medida os fotoelétrons foram excitados do nível Ag-3d por fótons de 750 eV. Os pontos de intensidade de difração foram coletados para ângulos polares θ de 15° a 55° , com passo de 5° e ângulos azimutais ϕ de 0° a 129° , como passo de 3° . Na simulação utilizamos “clusters” com 200 átomos, oitava ordem de espalhamento múltiplo e segunda ordem para a representação separável de Rehr-Albers. Para essa estrutura 5 parâmetros foram ajustados: as 3 primeiras distâncias entre camadas, a temperatura de Debye do “cluster” e o potencial interno. Também para este sistema encontramos muito boa concordância com resultados prévios. A tabela 5.6 compara nosso resultados com aqueles obtidos previamente através de outras técnicas: ECT [70], EAM [70,71], LEED [73] e DFT (teoria do funcional da densidade) [74]. Na

figura 5.4 podemos observar a excelente concordância entre os padrões PED teórico e experimental.

Tabela 5.6: Resultados para a determinação estrutural do sistemas Ag(111).

	GA-MSCD	ECT [70]	EAM [70,71]	LEED [73]	DFT [74]
Potencial interno (eV)	4.36	-	-	-	-
Temperatura de Debye (K)	130	-	143	160	-
Δd_{12} (%)	-0.8	-2.5	-1.3	$-(0.5 \pm 0.4)$	-0.3
Δd_{23} (%)	+0.1	+1.6	-0.04	$-(0.4 \pm 1.2)$	0.04
Fator-R	0.13	-	-	0.18	-

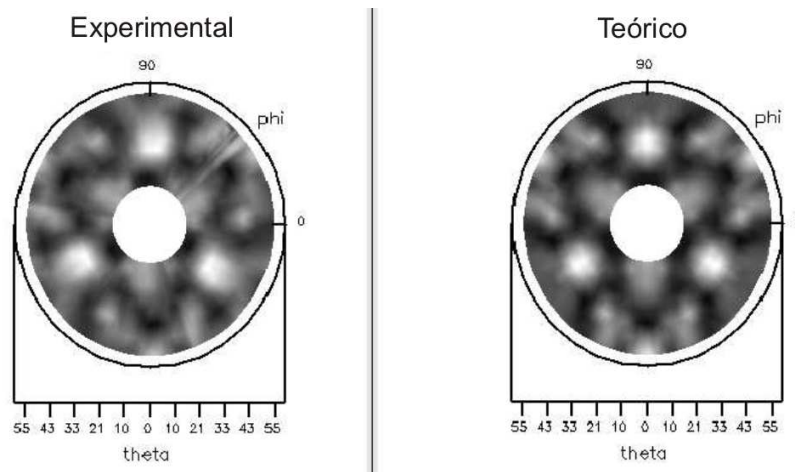


Figura 5.4: Padrões de difração PED experimental (esquerda) e teórico (direita) para o emissor Ag-3d para o sistema Ag(111). Os ângulos θ e ϕ são respectivamente os ângulos polar e azimutal entre o analisador e a amostra. O buraco branco no centro da figura aparece em razão de as curvas começarem em $\theta = 15^\circ$.

Sistema Ag(110)c(2×2)-Sb

Com o intuito de estudar o comportamento de escala para o método GA-MSCD, o qual será discutido na seção 5.1.3, realizamos uma análise teoria vs. teoria para o sistema Ag(110)c(2×2)-Sb. A comparação teoria vs. teoria, apesar de não representar uma determinação estrutural real, é muito importante para se testar a eficiência de um método de busca, uma vez que nesse

tipo de comparação é possível se obter fatores-R muito próximos de zero, o que assegura que o método foi realmente capaz de encontrar o mínimo global. Nascimento et al [75] determinaram a estrutura do sistema Ag(110)c(2×2)-Sb através de análise LEED, explorando 6 diferentes modelos estruturais para 0,5 monocamada de Sb depositada sobre o substrato Ag(110). Seus resultados mostram que o modelo substitucional, no qual os átomos de Sb ocupam sítios dos átomos de Ag na primeira camada, como mostra a figura 5.5, é o que melhor ajusta os dados experimentais; os valores dos parâmetros estruturais para este modelo estão na tabela 5.7. Desse modo, utilizamos esses resultados obtidos através do LEED como estrutura de entrada para o MSCD e criamos curvas PED “pseudo-experimentais” em varredura angular, onde calculamos pontos para ângulos θ no intervalo de 5° a 80° , com passo de 5° , e ϕ no intervalo de 0° a 90° , com passo de 3° . Nessa simulação utilizamos “clusters” de 180 átomos. Simulamos a excitação de fotoelétrons de vários níveis eletrônicos diferentes, mas os elétrons do nível Sb-3d excitados por uma fonte de radiação de 600 eV foram os que mostraram a maior sensibilidade aos parâmetros estruturais de superfície. Desse modo, seguimos com a nossa análise utilizando apenas esse nível em nossos cálculos (o que também poderia ser feito em um experimento). Utilizamos oitava ordem de espalhamento múltiplo e segunda ordem para a representação separável de Rehr-Albers nas simulações. Iniciamos o processo de ajuste das curvas teóricas às “pseudo-experimentais” com o GA a partir de uma estrutura cujos valores para os parâmetros de superfície seguiam as mesmas orientações dos de “bulk”, colocando os átomos de Sb nas mesmas posições dos respectivos átomos de Ag que eles substituíram. Depois de mais ou menos 400 tentativas o GA foi capaz de encontrar os valores corretos com excelente precisão, obtendo um fator-R igual a 0,04. Os valores para esses parâmetros são apresentados na tabela 5.7. A figura 5.6 mostra os padrões “pseudo-experimental” e o que foi encontrado pelo GA. Mais uma vez, excelente concordância entre os padrões pode ser observada.

Tabela 5.7: Resultados para a determinação estrutural do sistema Ag(110)c(2×2)-Sb. As setas para cima indicam deslocamento dos átomos para fora da superfície e as setas para baixo indicam deslocamento para dentro. Os valores percentuais são relativos aos respectivos valores para “bulk”.

Parâmetro	LEED [75]	GA-MSCD (teoria vs. teoria)
$\Delta Z_{AgSb}(rumple)$	($\downarrow 0.05 \pm 0.05$)Å($\downarrow 4.2\%$)	$\downarrow 0.06$ Å($\downarrow 4.2\%$)
$d_{12}(\Delta d_{12})$	(1.37 ± 0.04)Å(-5.3%)	1.37Å(-5.3%)
$d_{23}(\Delta d_{23})$	(1.48 ± 0.04)Å($+2.5\%$)	1.45Å($+2.4\%$)
d_{bulk}	1.4443Å	1.4443Å
Θ_{D1}	(160 ± 60)K	160K
Θ_{D2}	(170 ± 100)K	160K
Θ_{bulk}	225K	160K

5.1.3 Performance do GA

Nas duas seções anteriores mostramos que o GA foi capaz de determinar, com sucesso, a estrutura de 6 sistemas, 3 usando dados LEED e 3 usando dados PED. Nesta seção apresentamos os resultados de algumas análises de performance para o método, para as quais usamos alguns desses sistemas, cujos objetivos são: estabelecer uma comparação com outros métodos de otimização e tentar prever a sua aplicabilidade a sistemas mais complexos que ainda não puderam ser determinados através de outros métodos. A primeira avaliação a que submetemos o método foi estudar o seu comportamento de escala, ou seja, entender como cresce o esforço computacional à medida que aumentamos o número de parâmetros a serem ajustados. Essa análise é particularmente importante porque a principal razão em se usar algoritmos genéticos em determinação estrutural é possibilitar a análise de sistemas complexos nos quais o número de parâmetros a se ajustar pode se tornar muito grande, o que levaria à uma configuração muito complexa de mínimos locais exigindo grande eficiência do método de otimização. Este fato nos levou a realizar um segundo tipo de análise de performance: a capacidade do GA explorar diferentes regiões do espaço de parâmetros, o que, como veremos, foi observado para todos os sistemas testados. Por fim, apresentamos uma implementação do GA para o qual utilizamos simultaneamente um método de busca local. Mostraremos que esse tipo de implementação, quando viável, pode acelerar

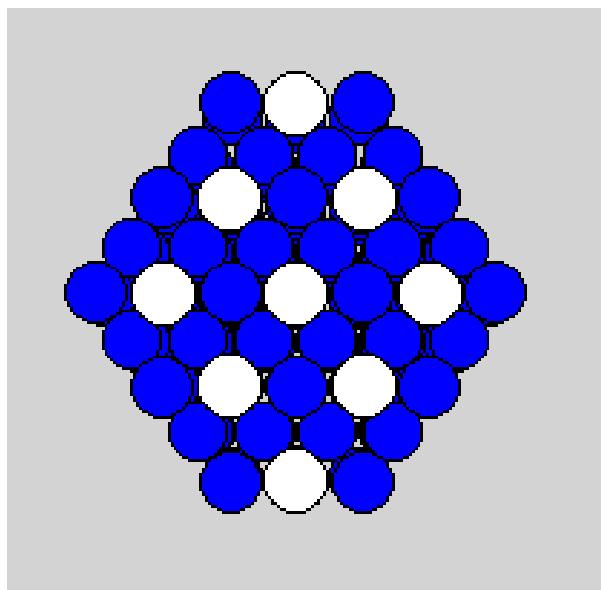


Figura 5.5: Modelo substitucional no qual átomos de Sb (círculos brancos) ocupam sítios dos átomos de Ag (círculos azuis) na primeira camada para 0.5 monocamadas de Sb sobre o substrato Ag(110).

muito o processo de busca.

Comportamento de escala

Como não tínhamos nenhum conhecimento prévio a respeito do comportamento de escala de algoritmos genéticos, aplicamos o GA a uma espécie de “função de difração multi-dimensional” artificial (equação 5.1) antes de analisar o caso para a determinação estrutural. Três razões nos levaram a escolher essa função: sua avaliação é extremamente rápida, a facilidade em se variar o número de parâmetros e a complexidade da sua configuração de mínimos locais.

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n \frac{\sin^2 x_i}{x_i^2} \quad (5.1)$$

O número de tentativas num processo de busca, de fato, não depende apenas do número de parâmetros a se ajustar, mas também da sensibilidade da

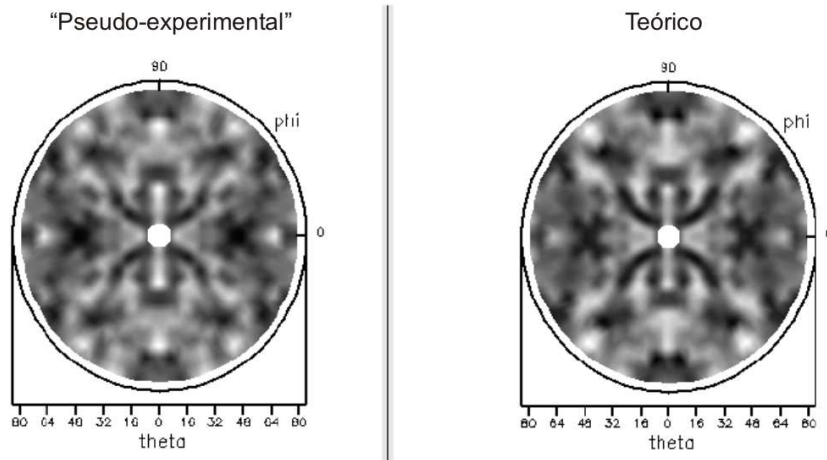


Figura 5.6: Padrões de difração PED “pseudo-experimental” (esquerda) e calculado (direita) para o emissor Sb-3d do sistema $\text{Ag}(110)c(2 \times 2)\text{-Sb}$. Os ângulos θ e ϕ são respectivamente os ângulos polar e azimutal entre o analisador e a amostra. Os buracos brancos nos centros das figuras são devidos ao fato de os padrões começarem em $\theta = 3^\circ$.

função custo a cada parâmetro, do intervalo fisicamente aceito e da precisão desejada para cada parâmetro. Além do mais, cada função de avaliação apresenta uma topografia particular no espaço de parâmetros, onde o número e a profundidade de mínimos locais claramente tem forte influência sobre o esforço necessário para se identificar o mínimo global. Desse modo, poderíamos esperar que o GA aplicado a problemas diferentes apresente comportamentos de escala diferentes. Contudo, como esta função apresenta um número muito grande de mínimos locais e um mínimo global muito bem definido em $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$, constituindo um problema de busca até mesmo mais exaustivo que o próprio problema de determinação estrutural, este teste pode ser útil pelo menos para comparação, uma vez que a relação de escala para o GA era completamente desconhecida. A figura 5.7-(a) mostra o comportamento de escala para o GA aplicado à minimização da função da equação 5.1 ajustando de 3 a 12 parâmetros. Cada ponto é uma média sobre 10 rodadas usando diferentes populações iniciais. A esses pontos ajustamos uma curva do tipo $y = Ax^B$ e obtivemos um fator de escala $B = 1,7$. Para es-

tudar o comportamento de escala do GA aplicado à determinação estrutural de superfícies via LEED, usamos o sistema CdTe(110) em uma comparação teoria vs. teoria. Usamos a estrutura final obtida para o CdTe(110) pelo GA-SATLEED (tabela 5.4) como entrada para o SATLEED e as curvas $I(V)$ geradas a partir dessa estrutura foram usadas como curvas “pseudo-experimentais” a serem ajustadas pelo GA. Desse modo, sabíamos de antemão que era possível obter um fator-R muito próximo de zero, o que garante que o mínimo global foi realmente identificado. Rodamos o GA-SATLEED ajustando 12 parâmetros estruturais 10 vezes, usando 10 populações iniciais diferentes, e tomamos a média sobre essas 10 rodadas para obter o ponto correspondente no gráfico da figura 5.7-(b). A seguir, fixamos 2 parâmetros nas posições ótimas e ajustamos 10 parâmetros, mais uma vez, tomando a média sobre 10 rodadas diferentes. Procedemos da mesma forma pra 8, 6, 4 e 2 parâmetros, sempre tomando a média sobre 10 rodadas. Os resultados dessa análise estão no gráfico da figura 5.7-(b), onde ajustamos uma curva do tipo $y = Ax^B$ e obtivemos um fator de escala $B = 1,3$.

Para o caso da determinação estrutural de superfícies via PED, utilizamos o sistema Ag(110)c(2×2)-Sb em uma análise teoria vs. teoria para levantar a relação de escala para o GA. Primeiro ajustamos 6 parâmetros partindo de 10 populações iniciais diferentes e para todas as rodadas o GA obteve o mesmo conjunto de valores ótimos, os mesmos da tabela 5.7. O ponto correspondente no gráfico da figura 5.7-(c) é a média do número de estruturas testadas para as 10 rodadas. A seguir, fixamos a sexta coordenada na posição ótima, ajustamos 5 parâmetros e mais uma vez tomamos a média sobre 10 rodadas. Procedemos da mesma forma pra 4, 3, 2 e 1 parâmetros, sempre tomando a média sobre 10 rodadas. Os resultados dessa análise são apresentados no gráfico da figura 5.7-(c) onde ajustamos uma curva do tipo $y = Ax^B$ e obtivemos um fator de escala $B = 1,6$.

Como comentamos anteriormente, o grau de dificuldade em se otimizar uma função depende de muitos fatores. No caso particular da determinação estrutural via técnicas de difração de elétrons, como o LEED e o PED, podemos destacar mais um fator: o número de pontos a se ajustar. Desse modo, é de se esperar que um método de otimização realize um número de tentativas diferente para cada problema, mesmo que o número de parâmetros a se

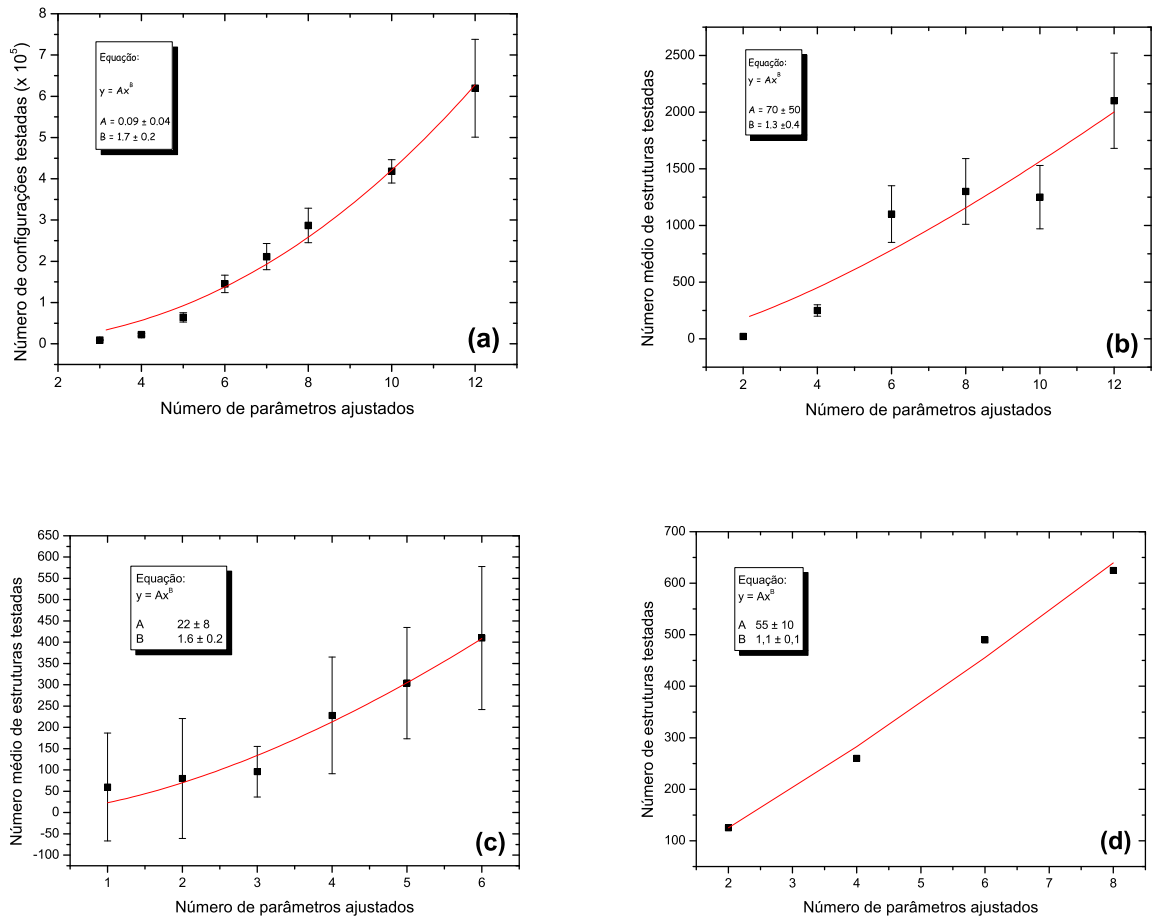


Figura 5.7: Relações de escala **(a)** para o algoritmo genético aplicado à função de difração multi-dimensional da equação 5.1; **(b)** para o algoritmo genético aplicado à determinação estrutural de superfícies via LEED usando o sistema CdTe(110) em uma comparação teoria vs. teoria; **(c)** para o algoritmo genético aplicado à determinação estrutural de superfícies do sistema Ag(110)c(2 \times 2)-Sb via difração de fotoelétrons; **(d)** para o “fast simulated annealing” aplicado à determinação estrutural do sistema CdTe(110) em uma comparação teoria vs. teoria [4].

ajustar seja o mesmo. Comparando os gráficos das figuras 5.7-(a), 5.7-(b) e 5.7-(c), vemos que, por exemplo, para 6 parâmetros o GA realizou, em média, 150000 tentativas para a função de difração multi-dimensional, 1300 para o sistema CdTe(110) via LEED e 430 para o sistema Ag(110)c(2×2)-Sb via PED. No entanto, os comportamentos de escala obtidos para os três testes realizados são bastante similares, como podemos notar, os valores $(1, 7 \pm 0, 2)$, $(1, 3 \pm 0, 4)$ e $(1, 6 \pm 0, 2)$ estão em boa concordância se levarmos em conta a margem de erro. Para entender a relevância desses valores podemos compará-los com fatores de escala obtidos previamente para outros métodos de busca aplicados ao problema LEED. Por exemplo, um algoritmo baseado em gradientes exibe um comportamento de escala do tipo N^2 [59], onde N é o número de parâmetros ajustados. A primeira aplicação do “simulated annealing” ao problema LEED, implementada por Rous [60], sugere um fator de escala N^6 . Kottke e Heinz propuseram um método baseado em gradientes que realiza busca global permitindo probabilidade não-nula para qualquer ponto no espaço de parâmetros [61], o fator de escala para esse método é $N^{2.5}$. Nascimento et al obtiveram um fator de escala N^1 , como mostra a figura 5.7-(d), para uma nova implementação do “simulated annealing” denominada “fast simulated annealing” [4]. Este último método foi o único que apresentou relação de escala mais favorável que a do GA, no entanto, como veremos a seguir, o GA tem uma maior capacidade de explorar diferentes regiões do espaço de parâmetros, o que é fundamental em um método de busca global.

Aspecto global da busca

A principal característica de um algoritmo genético é o fato de ele trabalhar com uma população de candidatos à solução. Isso torna a busca verdadeiramente global uma vez que cada indivíduo representa uma região diferente do espaço de parâmetros. O método “fast simulated annealing” ou FSA [4] inicia a busca de um único ponto e então permite deslocamentos que levam a outras regiões do espaço. De fato, as duas metodologias de busca são capazes de identificar o mínimo global se dado o tempo suficiente, no entanto a busca pode se tornar extremamente demorada se as estruturas iniciais aleatórias estão muito longes da estrutura correta. Com relação a esse as-

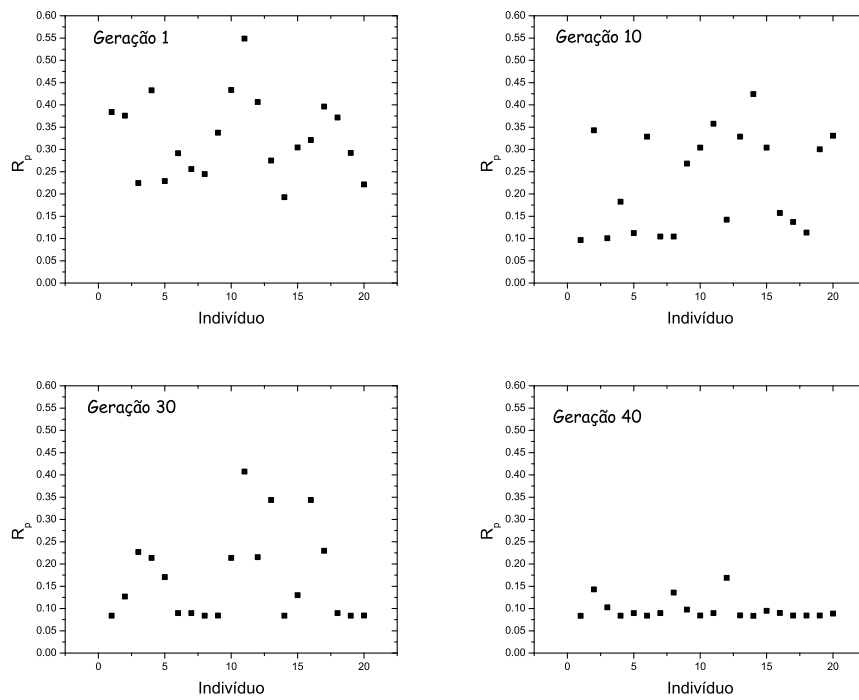


Figura 5.8: Evolução de uma população na análise teoria vs. teoria para o sistema CdTe(110): Fator-R para todos os indivíduos da população para a 1^a, 10^a, 30^a e 40^a gerações.

pecto, é extremamente conveniente a capacidade que o GA tem de obter informações a respeito do sistema, explorando simultaneamente diferentes regiões do espaço de parâmetros, sempre as comparando entre si. Além do mais, enquanto o FSA requer a avaliação do fator-R para a presente estrutura antes de proceder com o próximo passo da busca, o GA é capaz de realizar simultâneas avaliações para todos os indivíduos em uma geração, o que permite o uso de computação paralela, onde vários processadores são usados ao mesmo tempo, dividindo o tempo computacional pelo número de processadores usados. Podemos visualizar na figura 5.8, para a nossa implementação GA-SATLEED aplicada na comparação teoria vs. teoria para o sistema CdTe(110), a diversidade de regiões exploradas através de seus respectivos fatores-R ao longo das gerações. Ainda com relação à figura 5.8, podemos observar a tendência da população perder sua diversidade depois de algumas gerações, convergindo para o mínimo global ou um local. Essa tendência é desejável no caso de convergência para o mínimo global, mas deve ser evitada, através do ajuste da taxa de mutação, no caso de convergência para um mínimo local. De um jeito ou de outro, essa tendência pode ao menos fornecer informações úteis a respeito do sistema por indicar estruturas que poderiam ser melhor exploradas através de métodos de busca local. A seguir apresentamos os resultados de uma implementação na qual usamos simultaneamente o GA e um método de busca local.

GA mais refinamento local

Realmente o que se espera de um método de otimização global, como o GA, é que ele seja capaz de identificar o “poço” onde se encontra o mínimo global. Uma vez dentro do poço, métodos locais convencionais, como os baseados em gradientes, funcionam com muito mais eficiência, pois são tipicamente extremizadores de função. Desse modo, podemos explorar as características desejáveis de cada método através de uma metodologia híbrida, na qual alternamos entre a busca global e a local. Baseados nessa idéia, implementamos um esquema no qual cada nova estrutura gerada pelo GA é localmente refinada antes de ser submetida a alguns dos processos de busca do GA na próxima geração. Essa metodologia permite explorar a potencialidade de cada

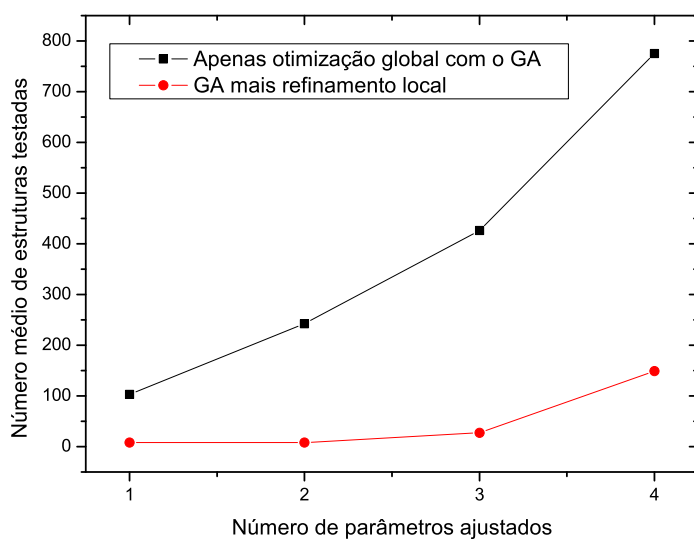


Figura 5.9: Comparação entre os comportamentos de escala para o GA atuando sozinho e o GA atuando de maneira alternada com refinamento local na determinação estrutural do sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$.

indivíduo, aumentando suas chances de reproduzir caso o método local leve a um fator-R mais baixo que aquele obtido pela busca global, como se cada “pedra” fosse lapidada antes de compararmos seus valores. Para a determinação estrutural via LEED utilizamos os métodos locais já inclusos no pacote SAT-LEED: Simplex [76] e Powell [77]. Esses métodos locais foram implementados de modo a respeitar a simetria da amostra tornando assim o processo de refinamento muito rápido, o que nos pertine sua aplicação a todas as estruturas geradas pelo GA. Usamos o sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$, em análise teoria vs. experimento, para testar essa implementação e o resultado obtido foi extremamente satisfatório, uma vez que o número de estruturas testadas para se chegar à solução caiu em mais de uma ordem de magnitude. A figura 5.9 mostra o comportamento de escala para o GA, aplicado ao sistema $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$, com e sem refinamento local. Como pode-se notar, pelo menos para este sistema, o processo de busca se tornou muito mais rápido quando o refinamento local foi usado junto com o GA.

A aplicação do algoritmo genético ao problema de determinação estrutural de superfícies, usando a metodologia convencional, tanto para LEED quanto para PED, além de apresentar relação de escala favorável e grande capacidade de exploração do espaço de parâmetros, ainda se mostrou muito viável quanto utilizada de maneira híbrida com métodos de refinamento local. Uma vez verificada a sua eficiência quando aplicada a todos os sistemas testados, podemos concluir que a presente implementação constitui mais um importante passo para o desenvolvimento das técnicas de determinação estrutural. No entanto, sua maior virtude foi abrir caminho para um método ainda mais automatizado e abrangente, o qual denominamos “Fast Genetic Algorithm” e apresentamos na próxima seção.

5.2 Uma nova metodologia: “Fast Genetic Algorithm”

Como já mencionamos antes, muitos métodos de minimização local e global vêm sendo aplicados, com relativo sucesso, ao problema de determinação estrutural de superfícies via técnicas de difração de elétrons [4,59–61]. O

principal problema relacionado a todos esses métodos é o fato de que eles necessitam de uma estrutura de referência, a partir da qual a busca é realizada variando-se os parâmetros dentro de um certo raio de convergência que pode ser maior ou menor dependendo do método e da complexidade do sistema. Essa limitação dos métodos convencionais além de tornar o processo de ajuste das curvas teóricas às experimentais muito exaustivo, uma vez que cada estrutura de referência precisa ser criada manualmente, ainda limita o método a sistemas relativamente simples, cujas células unitárias têm poucos átomos, pois em grandes células unitárias o número de estruturas de referência possíveis pode ser tão grande que a análise se torne inviável. Desse modo, um algoritmo capaz de gerar automaticamente modelos estruturais e identificar entre eles qual é o mais adequado é aguardado com grande ansiedade por pesquisadores que trabalham com determinação estrutural de superfícies.

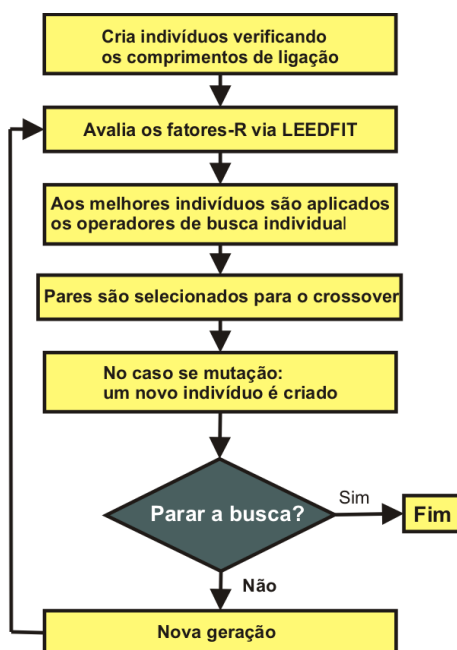


Figura 5.10: Diagrama esquemático do método “Fast Genetic Algorithm”.

Com o intuito de contornar essa limitação dos métodos convencionais, propomos aqui uma metodologia inovadora que, baseada nos mecanismos de busca de algoritmos genéticos, é capaz de criar modelos estruturais de

referência, compará-los entre si, aplicar refinamento local aos melhores, e dessa forma, realizar a determinação estrutural a partir de informações básicas, como simetria e tipos atômicos envolvidos no sistema, mas sem, no entanto, precisar de um modelo estrutural de referência. Esse método, o qual chamamos de “Fast Genetic Algorithm”, é baseado no trabalho prévio de Glass et al [78], onde vínculos de comprimento de ligação, operadores de simetria e recombinação de células unitárias são aplicados na determinação da estrutura cristalográfica de volume através da minimização da energia livre do sistema, calculada através de DFT [78]. A seguir descrevemos com detalhes como tal metodologia foi adaptada ao caso de determinação estrutural de superfícies via LEED explicando cada passo do diagrama da figura 5.10.

Criação de indivíduos

Dentro dessa filosofia de busca um indivíduo representa um conjunto de átomos dispostos dentro de uma caixa cuja “tampa” (paralela ao plano da superfície) é definida pelos lados da unidade assimétrica da célula unitária de superfície e sua profundidade é definida por uma aresta (perpendicular ao plano da superfície) que encerre todos os átomos que possam sofrer alterações em suas posições de volume devido à efeitos de superfície. Na figura 5.11 pode-se visualizar uma caixa, onde os lados da unidade assimétrica coincidem com os próprios vetores da célula unitária de superfície, ou seja, tem uma célula com grau um de simetria. Para cada átomo colocado dentro dessa caixa é sorteado um sítio que definirá sua posição. Os sítios permitidos podem ser definidos de 3 maneiras:

- **Sítios manualmente escolhidos:** o programa requer uma lista com as coordenadas dos sítios previamente escolhidos, como sítios “hollow”, “top” ou “bridge”. Nesse caso todas as coordenadas, sejam planares ou perpendiculares à superfície, são previamente definidas para cada sítio possível.
 - **Coordenadas planares previamente definidas:** o programa usa as coordenadas planares definidas numa lista de sítios possíveis, mas sorteia a coordenada perpendicular à superfície dentro dos limites da “caixa de átomos”, obedecendo a um passo previamente definido.
-

- **“Grid” de coordenadas:** o programa sorteia, dentro dos limites da caixa e obedecendo a um passo previamente definido, as três coordenadas para o átomo.

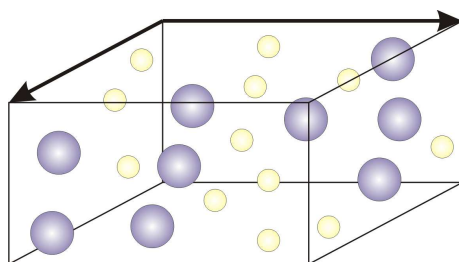


Figura 5.11: Átomos aleatoriamente distribuídos dentro de uma caixa cuja “tampa” (paralela ao plano da superfície) é definida pelos lados da unidade assimétrica da célula unitária de superfície e sua profundidade é tal que encerre todos os átomos que possam sofrer alterações em suas posições de volume devido à efeitos de superfície.

Cada uma das maneiras citadas acima pode ser mais ou menos adequada dependendo do sistema e das informações que se tem a respeito dele. Se, para determinado sistema, são conhecidos, através de alguma previsão feita por outra técnica teórica ou experimental, sítios favorecidos do ponto de vista energético, então o uso de sítios pre-definidos acelera muito o processo de busca, uma vez que restringe o espaço de busca a esses sítios. Por outro lado, o uso de um “grid” de sítios, com o passo devidamente ajustado, é capaz de visitar muito mais pontos no espaço de busca e encontrar sítios que não eram previamente conhecidos. Na escolha do passo para cada coordenada têm-se que levar em conta que se por um lado passos pequenos levam a uma busca mais precisa, passos grandes reduzem o espaço de busca e aceleram o processo de otimização. Um balanço adequado deve ser levado em conta na escolha do tamanho do passo.

O modelo estrutural aleatoriamente escolhido deve respeitar os vínculos relativos a simetria e comprimento de ligação. O primeiro deles é satisfeito através do uso da unidade assimétrica, o que, além de reduzir o espaço de busca, uma vez que a unidade assimétrica é sempre menor ou igual à célula

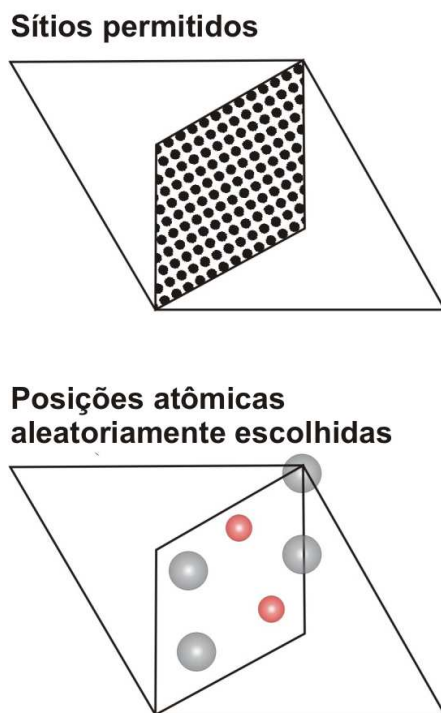


Figura 5.12: Sítios permitidos dentro da unidade assimétrica de uma célula unitária cuja simetria é $p3$ (imagem superior). Átomos aleatoriamente distribuídos, mas respeitando um valor mínimo para os comprimentos de ligação, dentro da unidade assimétrica (imagem inferior).

unitária, também é capaz de criar, através de operadores de simetria que atuam sobre a unidade assimétrica, um modelo estrutural condizente com um dos 17 grupos de simetria planar revelado pelo padrão LEED. Com relação ao comprimento de ligação, deve-se definir previamente a distância mínima permitida para cada par de tipos atômicos. Cada átomo colocado na “caixa” restringe, para o próximo átomo, o número de sítios permitidos, deixando apenas aqueles para os quais a distância mínima é respeitada. Esse procedimento, além de dar à estrutura criada validade física, respeitando os vínculos relativos ao comprimento de ligação, ainda ajuda a reduzir o espaço de busca através da diminuição do número de sítios permitidos a cada átomo acrescentado. A figura 5.12 mostra uma configuração de sítios permitidos (imagem superior) para uma unidade assimétrica cuja célula unitária tem

simetria $p3$, bem como, um possível indivíduo escolhido aleatoriamente, mas respeitando os valores mínimos definidos para os comprimentos de ligação entre os átomos.

Avaliação do fator-R

Uma vez criados os N indivíduos que constituem a geração inicial é escrito, para cada um deles, um arquivo de entrada para o código LEEDFIT (seção 3.2.4). Esse arquivo contém as informações necessárias para a simulação das curvas $I(V)$, incluindo as informações estruturais, ou seja, as coordenadas atômicas relativas à estrutura representada por cada indivíduo. O código LEEDFIT é rodado então para cada um desses arquivos e calcula o fator-R para cada indivíduo. O fator-R é usado como função de avaliação e assim define a probabilidade que cada indivíduo tem de participar dos mecanismos de busca que determinam a próxima geração.

Operadores individuais de busca

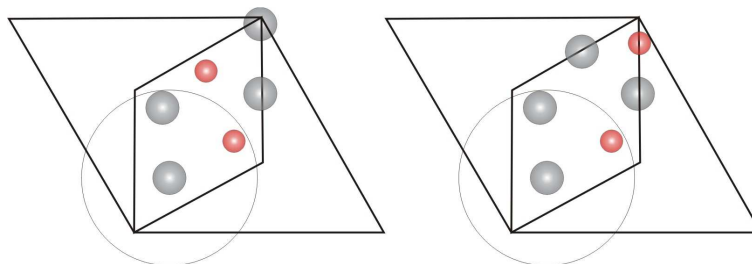


Figura 5.13: Exemplo de mutação fora da vizinhança. O círculo delimita a vizinhança do átomo em seu centro. Os átomos fora do círculo ocupam posições diferentes antes (à esquerda) e depois (à direita) da ação do operador.

Os indivíduos com os menores fatores-R são os que têm maiores chances de estar próximo do mínimo global procurado, assim, alguns desses indivíduos são submetidos a operadores individuais de busca. Esses operadores são baseados em métodos convencionais de busca local e/ou global que usam uma única configuração inicial de parâmetros para realizar a busca. Como mostram os resultados da seção 5.1.3, o uso de métodos de busca local associados a métodos de busca baseados em populações pode reduzir muito o número de tentativas necessárias para se identificar o mínimo global. Nessa

implementação são usados 4 operadores individuais de busca:

- **Mutação fora da vizinhança:** um átomo da “caixa” é aleatoriamente escolhido para ser mantido, assim como a sua vizinhança. Para os demais átomos são sorteados novos sítios e o fator-R para esse novo modelo estrutural é avaliado. As novas posições para os átomos fora da vizinhança são mantidas caso o fator-R tenha decrescido, caso contrário, a estrutura inicial é mantida. A figura 5.13 mostra um exemplo de mutação fora da vizinhança para uma caixa bidimensional.
 - **“Simulated annealing”:** às coordenadas de cada átomo da “caixa” são acrescentados pequenos incrementos sorteados segundo uma distribuição de Cauchy-Lorentz [4]. O fator-R é avaliado para essa nova configuração de parâmetros, que é aceita sempre que o fator-R decresce, mas que também tem probabilidade de ser aceita caso o fator-R suba. Essa probabilidade é função crescente de uma temperatura artificial que diminui a cada passo do processo de busca via “Simulated annealing”. Desse modo, uma busca que tem caráter global no início a alta temperatura, vai se tornando cada vez mais local à medida que a temperatura tende a zero, quando somente variações que fazem o fator-R decrescer são aceitas. A implementação desse operador foi baseada no trabalho da referência [4] de Nascimento et al.
 - **Refinamento via métodos locais:** o código LEEDFIT é capaz de realizar busca local usando métodos convencionais baseados em gradientes durante o processo de avaliação do fator-R. Esses métodos funcionam muito bem como extremizadores de função e são capazes de encontrar rapidamente o mínimo global caso partam de uma configuração de parâmetros que já esteja dentro do seu “poço”.
 - **Elitismo:** esse é um operador padrão em algoritmos genéticos. Caso os operadores acima não encontrem nenhum indivíduo melhor, ou mesmo que os operadores acima não sejam utilizados, o elitismo garante a sobrevivência dos melhores indivíduos para a próxima geração através de simples clonagem.
-

Os operadores acima descritos podem ser utilizados independentemente um do outro e a frequência com que serão aplicados pode ser ajustada ao problema em questão.

Crossover

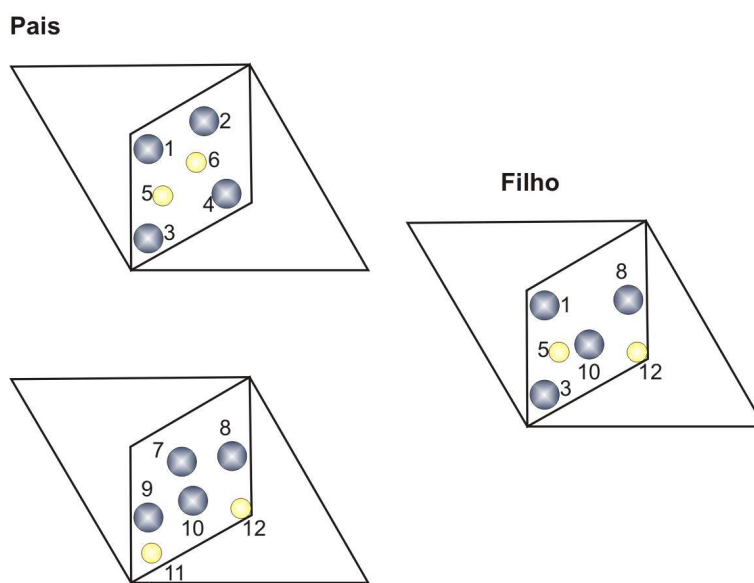


Figura 5.14: Esquema de crossover entre células implementado no “Fast Genetic Algorithm”.

Assim como em GA's convencionais os pares de indivíduos são escolhidos por sorteio, mas com maiores chances para aqueles com melhor avaliação. Para a geração do novo indivíduo escolhe-se aleatoriamente um dos pais, sorteia-se um número de átomos a ser mantido e então escolhe-se aleatoriamente esses átomos. Os demais átomos vêm do outro indivíduo e quando, nessa recombinação, acontecer de algum mínimo de comprimento de ligação não ser obedecido, o sítio relativo ao átomo em questão é descartado e um novo sítio é sorteado para aquele átomo. A figura 5.14 mostra um exemplo de recombinação de duas células (ou caixas). O indivíduo cujos átomos são rotulados de 7 a 12 é escolhido como o primeiro pai, então é sorteado que 4 de seus átomos serão mantidos. Os átomos 8, 9, 10 e 12 são aleatoriamente escolhidos para serem repassados ao filho, então os átomos 1 e 2 do segundo pai juntam-se aos 4 primeiros para formar uma nova estrutura.

Mutação

Nessa metodologia a mutação consiste na criação de um novo indivíduo, como na população inicial, que passa a incorporar a população atual em substituição a algum indivíduo, exceto o de menor fator-R da população, aleatoriamente escolhido. A frequência com que a mutação deve ser aplicada deve ser ajustada ao problema em questão de modo a garantir a diversidade da população que, depois de algumas gerações pode se restringir a mínimos locais.

Critérios de parada

Assim como todos os outros métodos previamente utilizados no problema da determinação estrutural de superfícies, o FGA também não possui um critério de parada rigoroso que seja capaz de identificar a estrutura correta. O programa apenas reconhece que estruturas com menores fatores-R estão mais próximas da solução, no entanto, como saber qual o valor do fator-R da estrutura correta de um sistema ainda desconhecido? Nesse ponto, se faz necessário o uso do “feeling” do pesquisador que, comparando com sistemas similares e/ou resultados obtidos por outras técnicas é capaz de julgar quão válida é a solução encontrada automaticamente pelo programa. Como o programa não pode rodar por toda eternidade, geralmente usa-se critérios como número máximo de gerações permitidas ou a não alteração do fator-R mínimo de uma população depois de um pré-determinado número de gerações para interromper a busca.

Nova geração

Uma vez aplicados os mecanismos de busca acima descritos, a nova geração, composta pelo(s) indivíduo(s) clonado(s) e/ou melhorado(s) pelos operadores individuais de busca, pelos recombinados e pelo(s) mutante(s), realimenta o processo de busca a partir do passo em que os fatores-R são avaliados, como mostra o diagrama da figura 5.10.

Estequiometria da amostra

Muitas vezes, para um certo sistema em análise, é desconhecida a proporção de cada elemento químico que constitui a superfície. Nesse caso, o número de átomos de cada tipo atômico dentro da “caixa” é desconhecido e assim, durante o processo de busca se faz necessário ajustar também o tipo atômico. A cada átomo da caixa estão associados 3 parâmetros estruturais

que definem o seu sítio. Um quarto parâmetro associado a cada átomo define o seu tipo atômico. Esse parâmetro indica se o átomo em questão é de um tipo ou de outro, se não é de nenhum tipo, ou seja, aquele átomo na verdade não está ali, e ainda permite mistura de tipos atômicos. Essa mistura se dá através da combinação linear das matrizes de espalhamento relativas aos tipos atômicos existentes na amostra. Nesse caso, o FGA deve ajustar, para os “átomos híbridos”, os coeficientes lineares, determinando a proporção com que a matriz de espalhamento de cada elemento contribui para a matriz híbrida. A idéia de “átomo híbrido” [79] pode parecer estranha à primeira vista, no entanto, se lembrarmos que o padrão LEED é formado por feixes advindos de várias células de átomos diferentes, vê-se que na realidade, o que essa metodologia simula é o fato de que estequiometria da amostra não é necessariamente uniforme. O ajuste desses novos parâmetros se dá, ao longo de cada passo da busca, através de sorteio e recombinação assim como descrito na seção 5.1 para o GA convencional.

5.2.1 Aplicação à determinação estrutural de superfícies via LEED

De modo a avaliar a aplicabilidade do FGA ao problema de determinação estrutural de superfícies via LEED, bem como a sua performance, aplicamos o método a dois sistemas: Ag(111)(4×4)-O e Au(110)(1×2) (“missing row”) [80]. Realizamos análise teoria vs. teoria para os dois sistemas e teoria vs. experimento para o primeiro deles. Como veremos a seguir, os resultados obtidos nos levam a crer que o método é de fato muito promissor.

Sistema Ag(111)(4×4)-O

Análise teoria vs. teoria

Esse sistema foi previamente analisado por Reichelt et al [5] e seus resultados apontam para uma reconstrução onde os átomos de Ag formam dois blocos de seis átomos triangularmente arranjados. Os seis átomos de O por célula unitária ocupam sítios tipo “bridge” paralelos aos lados dos triângulos Ag_6 como mostra a figura 5.15. Esse modelo foi usado como arquivo de entrada pelo LEEDFIT para criar curvas $I(V)$ teóricas, as quais foram usa-

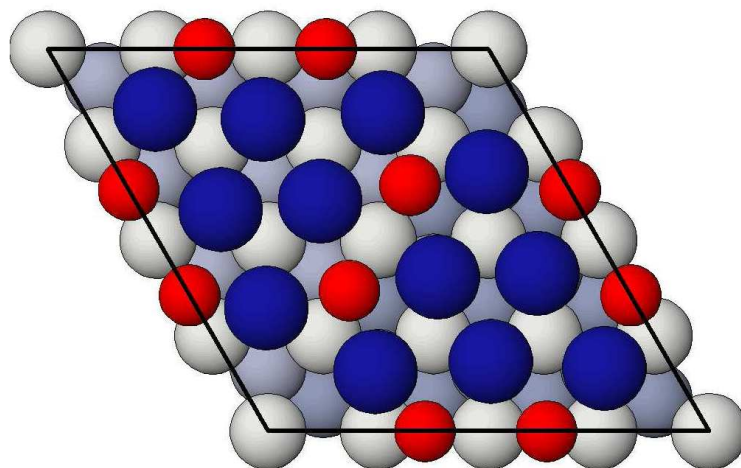


Figura 5.15: Modelo estrutural obtido por Reichelt et al [5] para o sistema $\text{Ag}(111)(4 \times 4)\text{-O}$. Os átomos mais claros (em cinza) são os átomos do substrato, os mais escuros são os da superfície, sendo que os maiores (em azul) são os de Ag e os menores (em vermelho) de O.

das como curvas “pseudo-experimentais” em uma análise teoria vs. teoria. Como já havíamos mencionado antes, nesse tipo de análise é possível obter um fator-R quadrático (seção 3.4.2) igual a zero, indiscutivelmente o mínimo global, o que consiste em um teste confiável para o método.

Nesse primeiro teste usamos uma população com 10 indivíduos, onde apenas para o melhor deles permitimos elitismo e “mutação fora da vizinhança” em todas as gerações. O “simulated annealing” e o refinamento via métodos locais foram aplicados ao melhor indivíduo a cada 50 gerações desde que o indivíduo apresentasse um fator-R menor ou igual a 0,12. Utilizamos uma taxa de mutação de 70%, ou seja, a cada geração havia 70% de chance de um indivíduo ser substituído por outro aleatoriamente gerado. Para esse sistema, cuja célula unitária apresenta simetria $p3$ e a cobertura era previamente conhecida, sendo 4 átomos de Ag e 2 de O inequivalentes, distribuimos os átomos na unidade assimétrica de duas maneiras:

- Usando sítios manualmente escolhidos: para esse sistema foram permi-

tidos 49 sítios, incluindo todos os sítios tipo “top”, “hollow” e “bridge” dentro da unidade assimétrica. Dessa forma, o número de configurações possíveis é $\frac{49!}{43!}$, aproximadamente $1,0 \times 10^{10}$, no entanto, os vínculos de comprimento de ligação podem reduzir drasticamente esse número, tornando a busca muito mais rápida em um espaço que originalmente era contínuo.

- Usando um “grid” de coordenadas: as coordenadas atômicas planares podiam assumir valores dentro dos limites da “caixa” em passos de 0,1 angstrom e as perpendiculares de 0,05 angstrom. Levando-se em conta que a “caixa” tem lados de 6,66 angstroms e altura de 0,6 angstrom, temos aproximadamente 53190 sítios. Para 6 átomos são $\frac{53190!}{53184!}$, o que é da ordem de $2,3 \times 10^{28}$ configurações possíveis, mas, mais uma vez os vínculos de comprimento de ligação podem reduzir drasticamente esse número. Esse maneira de se alocar átomos claramente leva um processo de busca muito mais lento que a primeira, porém, é muito mais precisa e não requer definição prévia de nenhum tipo de sítio.

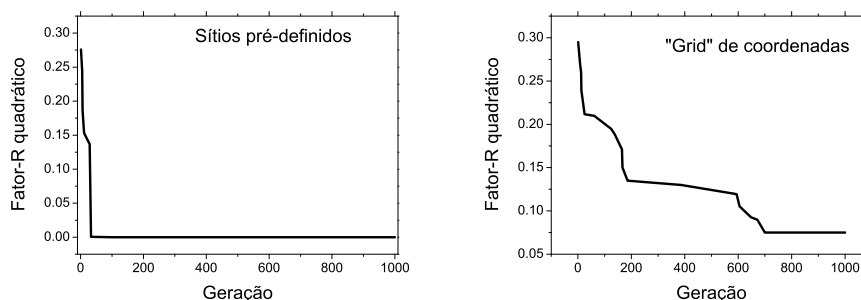


Figura 5.16: Melhor fator-R obtido ao longo das gerações para a alocação de átomos (a) usando sítios pré-definidos e (b) usando um “grid” de coordenadas.

Para os dois tipos de alocação de átomos a estrutura correta foi encontrada. Como era de se esperar, usando sítios pre-definidos a busca foi muito

mais rápida, depois de 34 gerações ou 340 estruturas analisadas, o FGA obteve, sem o uso de nenhum operador local, um fator-R igual a $3,0 \times 10^{-6}$ que correspondia à estrutura da figura 5.15. Usando um “grid” de coordenadas o FGA obteve, sem o uso de nenhum operador local, um fator-R igual 0,07 depois de 700 gerações ou 7000 estruturas testadas. Visualmente, a estrutura encontrada era muito parecida com a da figura 5.15, mas as coordenadas estavam ligeiramente deslocadas. Com a aplicação do refinamento local do LEEDFIT na estrutura obtida pelo FGA o fator-R decresceu para $3,0 \times 10^{-6}$ e a estrutura correta foi obtida. A figura 5.16 mostra o melhor fator-R obtido ao longo das gerações para as duas maneiras de alocação de átomos.

Realizamos ainda mais um teste usando sítios pré-definidos no qual deixamos o FGA procurar, além dos parâmetros estruturais, a estequiometria correta do sistema. Nesse caso, mais 6 parâmetros, relativos à proporção de cada tipo atômico, tiveram que ser ajustados, totalizando 24 parâmetros. O FGA foi capaz de encontrar a estrutura e estequiometria correta depois de 200 gerações ou 2000 tentativas.

Análise teoria vs. experimento

Aplicamos o FGA à análise estrutural do sistema $\text{Ag}(111)(4 \times 4)\text{-O}$ usando, dessa vez, as curvas experimentais utilizadas por Reichelt et al [5]. Foram usadas 14 curvas simetricamente inequivalentes coletadas a 220 K, para energias de 12 a 150 eV. O número de átomos na unidade assimétrica foi mantido fixo, sendo 4 de Ag e 2 de O. Assim como para a análise teoria vs. teoria testamos dois tipos de alocação de átomos, usando sítios pré-definidos e “grid” de coordenadas, mas dessa vez apenas o primeiro teste levou a resultados satisfatórios. Depois de 500 gerações ou 5000 tentativas o FGA encontrou, usando sítios pré-definidos, as posições dos 4 átomos de Ag e de 1 átomo de O, como mostra a figura 5.17. Usando “grid” de coordenadas o FGA não encontrou a estrutura correta mesmo depois de mais 2000 gerações ou 20000 tentativas, quando apenas as posições de 2 átomos de Ag estavam corretas. É importante ressaltar que as curvas de intensidade de difração são muito mais sensíveis aos átomos de Ag, pois estes têm uma capacidade bem maior de espalhar elétrons que os átomos de O, de tal forma, que seria de se esperar uma maior dificuldade em se localizar os átomos de O numa análise teoria

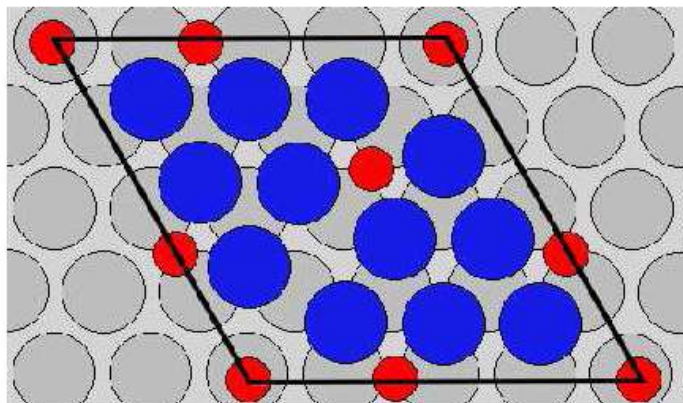


Figura 5.17: Estrutura encontrada pelo FGA em análise teoria vs. experimento para o sistema $\text{Ag}(111)(4 \times 4)\text{-O}$ usando sítios pré-definidos. Os átomos mais claros (em cinza) são os átomos do substrato, os mais escuros são os da superfície, sendo que os maiores (em azul) são os de Ag e os menores (em vermelho) de O.

vs. experimento.

Sistema $\text{Au}(110)(1 \times 2)$

Realizamos, para o sistema $\text{Au}(110)(1 \times 2)$, uma análise teoria vs. teoria, para a qual usamos como curvas “pseudo-experimentais” as curvas teóricas geradas pelo LEEDFIT para uma estrutura tipo “missing row”, como mostra a figura 5.18. A segunda camada foi mantida fixa e para a primeira camada permitimos um número máximo de 12 átomos de Au dentro de uma célula unitária tipo $p(2 \times 2)$. Desse modo, o FGA deveria encontrar o número de átomos e suas posições corretas. Usando sítios pré-definidos, o FGA encontrou um fator-R quadrático igual a $3,7 \times 10^{-3}$ depois de 6 gerações ou 60 tentativas, o que levou exatamente à estrutura da figura 5.18. Usando um “grid” de coordenadas, com passos de $0,0385\text{\AA}$, o FGA foi capaz de obter um fator-R igual a $5,3 \times 10^{-3}$ depois de 138 gerações ou 1380 tentativas.

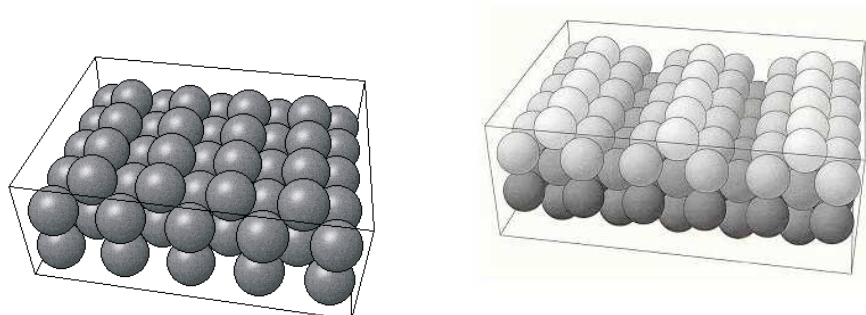


Figura 5.18: À esquerda: face (110) sem reconstrução. À direita: reconstrução tipo “missing row” para o sistema $\text{Au}(110)(1 \times 2)$.

Mais uma vez o FGA foi capaz de encontrar, de maneira bastante rápida e eficiente, a estrutura correta partindo de estruturas aleatórias.

De fato, o FGA ainda necessita de muitos ajustes para se tornar um método de busca completamente automatizado e generalizado para qualquer tipo de sistema, mesmo porque a busca usando “grid” ainda é muito lenta. No entanto, o fato de ele ter conseguido resolver dois sistemas, mesmo que para um deles apenas análise teoria vs. teoria foi aplicada, partindo de estruturas aleatórias, mostra que o método é de fato muito promissor, podendo se tornar uma ferramenta extremamente útil na análise estrutural de superfícies.

Capítulo 6

Determinação estrutural do sistema $\text{Pt}(111)(2 \times 2)\text{-In}$

A formação de ligas bimetálicas em superfícies tem sido estudada devido à sua aplicação em importantes processos catalíticos [81] usados na indústria petroquímica. A deposição de átomos metálicos sobre diferentes substratos metálicos pode alterar fortemente as propriedades químicas e catalíticas dos substratos limpos. A cuidadosa caracterização das propriedades de superfície nos permite entender a dependência da reatividade e da seletividade químicas com a estrutura atômica de superfície. O conhecimento das relações reatividade/estrutura e seletividade/estrutura é básico para a criação de novos materiais com propriedades desejáveis. Neste capítulo apresentamos os resultados da análise estrutural do sistema $\text{Pt}(111)(2 \times 2) - \text{In}$ via difração de fotoelétrons.

6.1 Detalhes experimentais

Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas-SP, em colaboração com o grupo do Professor Richard Landers da UNICAMP. A amostra de $\text{Pt}(111)$ foi colocada em uma câmara de UHV (Ultra Alto Vácuo) onde foi limpa através de ciclos de “sputtering”, bombardeio da amostra com íons de argônio para limpá-la de contaminantes, como o oxigênio, e outras impurezas provenientes da própria câmara

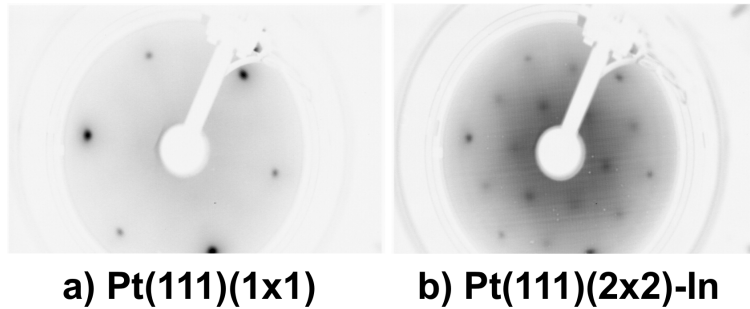


Figura 6.1: Padrão LEED obtido para: (a) superfície Pt(111) limpa; (b) superfície Pt(111) após a evaporação de In.

de vácuo, e “annealing”, aquecimento e resfriamento da amostra que além de fazer evaporar algumas impurezas, devolve uma certa ordem à superfície, minimizando os efeitos do bombardeio de íons. Depois de alguns ciclos, o espectro de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio-X), para o qual usamos uma fonte de Raio-X Mg- $K\alpha$, cuja energia dos fótons é da ordem de 1253 eV, não apresentou mais os picos relativos às impurezas, enquanto o padrão LEED, figura 6.1-(a), apresentou reconstrução (1×1). Esses foram os dois motivos que nos fizeram acreditar que a amostra estava limpa, e assim, pronta para ser “sondada” pelos fotoelétrons.

À temperatura ambiente e a uma pressão de aproximadamente 6.5×10^{-10} mbar, coletamos as intensidades de fotoemissão para o emissor Pt-4f em função do ângulo entre o analisador e a amostra, com θ variando de 0 a 81° de 3 em 3° , e ϕ variando de 0 a 120° de 3 em 3° . A figura 6.2-(a) mostra o padrão formado pela função χ (Seção 3.4.2), calculada através das intensidades medidas, como função de θ e ϕ .

Após a coleta automatizada dos dados PED para a superfície Pt(111) limpa, o que durou cerca de 10 horas, limpamos novamente a amostra, pois depois desse tempo ela poderia estar novamente contaminada. Evaporamos átomos de In sobre a amostra e conseguimos, depois de alguns ciclos de “annealing”, estabilizar uma reconstrução do tipo (2×2), a qual identificamos através do padrão LEED, exibido na figura 6.1-(b). Através do espectro de XPS constatamos que em torno 2,6 monocamadas de In haviam se depositado sobre o substrato de Pt, o que provavelmente induziu a reconstrução

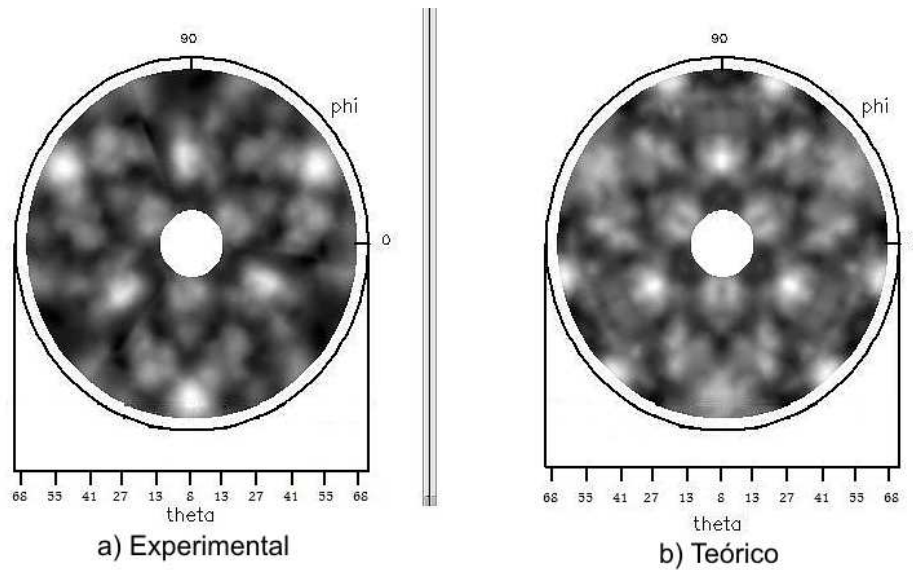


Figura 6.2: Padrões de intensidade de fotoemissão em função de θ e ϕ (a) experimental e (b) teórico para Pt(111)(1 \times 1) limpa. O emissor usado foi Pt-4f, o fator $R_a = 0.31$ aponta para uma estrutura tipo “bulk terminated”.

(2 \times 2), uma vez que o XPS também mostrou intensidades muito baixas de impurezas. Realizamos o experimento PED, à temperatura ambiente e a uma pressão de 6.5×10^{-10} mbar. Coletamos as intensidades de fotoemissão para os emissores In-3d e Pt-4f em função do ângulo entre o analisador e a amostra, com θ variando de 0 a 81° de 3 em 3°, e ϕ variando de 0 a 120° de 3 em 3°. As figuras 6.3-(a) e 6.3-(c) mostram os padrões formados pela função χ , calculada através das intensidades medidas, como função de θ e ϕ para os emissores In-3d e Pt-4f respectivamente.

6.2 Aspectos teóricos

Fizemos a simulação dos padrões de intensidade de fotoemissão utilizando o pacote MSCD (seção 3.3.1), onde usamos clusters com 280 a 300 átomos. Permitimos espalhamento múltiplo dos fotoelétrons até oitava ordem e usamos quarta ordem para a representação separável de Rehr Albers [53]. Para ajustar os dados para Pt(111) limpa, partimos de uma estrutura tipo “bulk

terminated”, otimizamos as distâncias interplanares, o potencial interno, a temperatura de Debye e o parâmetro de rede usando o algoritmo genético e conseguimos obter um fator $R_a = 0.31$. A figura 6.2 mostra a comparação entre os padrões experimental e teórico. As relaxações encontradas no processo de ajuste entre as curvas são tão pequenas que a estrutura encontrada pode ser considerada como “bulk terminated”.

Para o sistema Pt(111)(2x2)-In o padrão LEED é o mesmo para as reconstruções p(2x2), c(2x2) e p(1x2)+p(2x1), assim tivemos que testar vários modelos para cada uma dessas reconstruções. Além disso, como a fonte de raios-X era uma fonte de alta energia, o erro na previsão do XPS para a cobertura era muito grande, assim, para cada um dos modelos testados, fizemos simulações para várias coberturas diferentes. Ao todo, 162 modelos foram testados e o que apresentou a melhor concordância com os dados experimentais foi um modelo p(2x2), com empilhamento tipo ABC, onde os átomos de In formam uma camada “overlayer” e difundem no substrato de Pt até a quarta camada, como mostra a figura 6.4. Após a otimização das distâncias interplanares, do potencial interno, da temperatura de Debye e do parâmetro de rede usando o algoritmo genético, conseguimos obter fatores $R_a = 0.35$ para o sinal In-3d e $R_a = 0.32$ para o sinal Pt-4f. A figura 6.3 mostra uma comparação entre os padrões experimentais e simulados e a tabela 6.1 mostra os resultados da otimização dos parâmetros de superfície realizados sobre o melhor modelo.

Os fatores-R obtidos na análise do presente sistema não são, de fato, muito baixos. Mesmo assim, a excelente concordância visual entre os padrões teóricos e experimentais mostrados na figura 6.3, nos levam a crer que a estrutura da figura 6.4 com as relaxações da tabela 6.1, cuja estequiometria está de acordo com a previsão do XPS, é a solução do sistema Pt(111)(2x2)-In. Apesar de sua relativa simplicidade, este é um dos primeiros sistemas determinados via PED e ainda, foi o primeiro sistema novo ao qual aplicamos o algoritmo genético.

Tabela 6.1: Relaxações encontradas para o modelo da figura 5.4 para o sistema Pt(111)p(2×2)-In.

Parâmetro	Valor encontrado
Parâmetro de rede	+2.3%
Temperatura de Debye	135 K
Potencial interno	8.3 eV
$\Delta d_{In_1-Pt_2}$	-9.0%
$\Delta d_{In_1-In_2}$	+2.8%
$\Delta d_{Pt_2-Pt_3}$	+2.9%
$\Delta d_{Pt_2-In_3}$	-7.2%
$\Delta d_{Pt_3-Pt_4}$	+0.9%
$\Delta d_{Pt_3-In_4}$	+1.9%

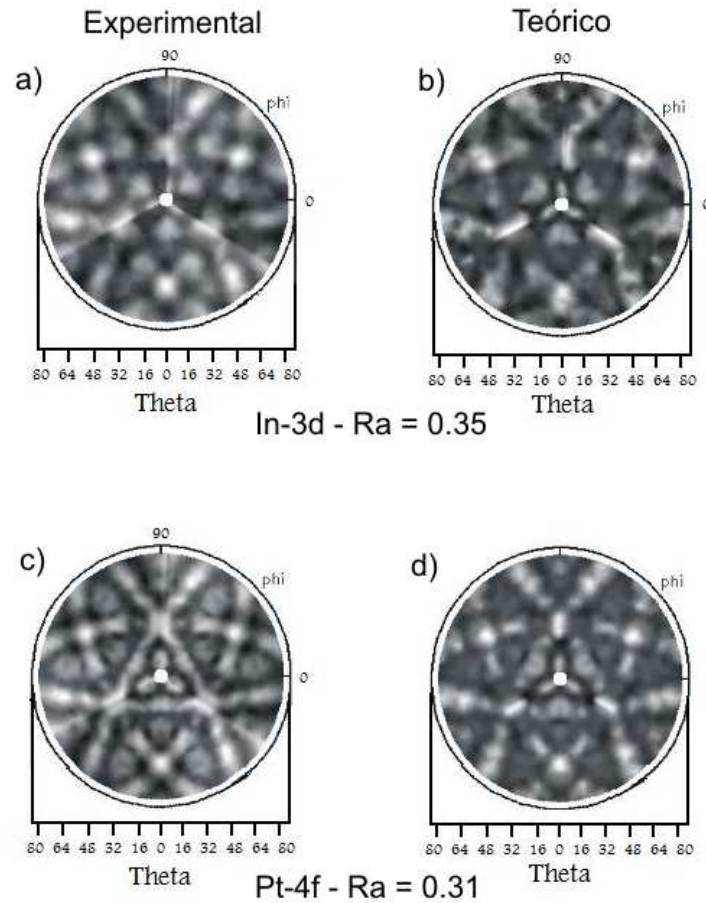


Figura 6.3: Padrões de intensidade de fotoemissão em função de θ e ϕ para o sistema $Pt(111)p(2 \times 2) - In$. As figuras (a) e (b) mostram, respectivamente, os padrões experimental e teórico para o emissor In-3d, o ajuste de parâmetros levou a um fator $R_a = 0.35$. As figuras (c) e (d) mostram, respectivamente, os padrões experimental e teórico para o emissor Pt-4f, o ajuste de parâmetros levou a um fator $R_a = 0.32$. Os padrões teóricos foram gerados utilizando o modelo da figura 6.4.

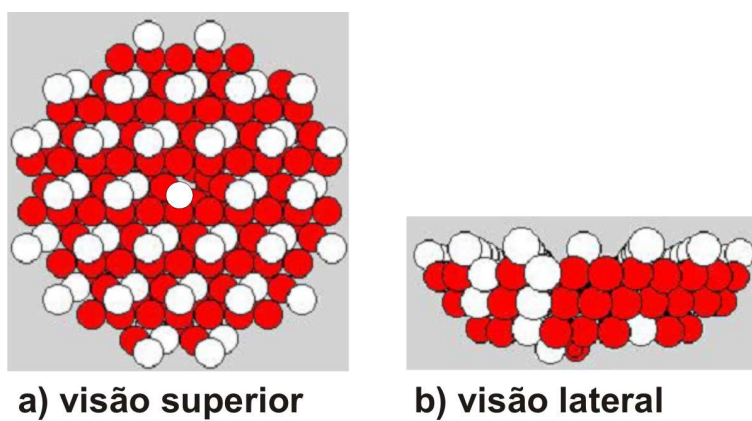


Figura 6.4: Visões (a) superior e (b) lateral do modelo que apresentou o melhor ajuste com os dados experimentais. Trata-se de um modelo *fcc* onde os átomos de In (claros) ocupam sítios substitucionais até a quarta camada do substrato de Pt (escuros) e formam ainda mais uma camada “overlayer”.

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas

Métodos de busca global baseados em populações, como o algoritmo genético, têm-se mostrado muito promissores no tocante à sua aplicação em determinação estrutural de superfícies via técnicas de difração de elétrons. Nesse trabalho aplicamos o algoritmo genético, com sucesso, na determinação estrutural de vários sistemas usando dados LEED e PED. Em nossa primeira implementação, a qual nos referimos como metodologia convencional, uma vez que, assim como os outros métodos anteriormente utilizados em determinação estrutural, requer estruturas de referência para realizar a busca, conseguimos um bom desempenho quando comparado aos outros métodos. O algoritmo genético apresentou um comportamento de escala favorável, sendo que o esforço computacional cresce com o número de parâmetros ajustados a uma potência de aproximadamente 1,5. Em relação à capacidade de busca global, o GA se mostra muito eficiente ao explorar simultaneamente várias regiões do espaço de busca, quando os métodos anteriormente utilizados exploram apenas um ponto do espaço a cada iteração. Com relação à sua deficiência em extremizar funções, vimos que o uso de métodos locais acoplados ao GA aceleram muito o processo de busca, pois são capazes de explorar toda a potencialidade de cada indivíduo fazendo uma busca mais minuciosa na sua vizinhança. Por estas razões podemos afirmar que a nossa implementação convencional trouxe algum avanço para a determinação estrutural de superfícies. Entretanto, sua principal vantagem foi ter aberto o caminho para a implementação de uma nova metodologia que se baseia em seus operadores

de busca.

O método, o qual denominamos “Fast Genetic Algorithm”, se mostrou capaz de encontrar estruturas corretas em análise teoria vs. teoria e teoria vs. experimento partindo de modelos aleatórios, sem a necessidade de nenhuma estrutura de referência. Por essa razão podemos dizer que este é o único método de busca realmente capaz de explorar todo o espaço de busca, o que pode vir a constituir um grande avanço para a área de superfícies. De fato, a sua potencialidade ainda precisa ser melhor avaliada através de sua aplicação a sistemas complexos com simetrias distintas. Vimos também que a busca usando sítios pré-estabelecidos é muito rápida e se mostrou eficiente tanto para dados teóricos quanto para experimentais, mas quando se usa um “grid” de coordenadas o desempenho ainda não é satisfatório, de modo que talvez seja necessário repensar alguns operadores para acelerar a busca. Apesar disso, o método já pode ser aplicado a muitos sistemas, para muitos deles a análise convencional não obteve sucesso e o FGA surge como uma alternativa que deve ser tentada. A seguir enumeramos nossas perspectivas com relação ao aprimoramento e aplicação do método.

- Aplicar o método a vários sistemas conhecidos com simetrias e número de parâmetros diferentes de modo a esboçar um comportamento de escala para o FGA, o que é muito importante para se entender sua potencialidade e possíveis limitações.
- Paralelizar o código, de modo que as avaliações dos indivíduos em uma geração possam ser feitas simultaneamente em diferentes núcleos de processamento.
- Adaptar o FGA ao SATLEED.
- Aplicar o GA a sistemas ainda não determinados, como óxidos metálicos, ligas metálicas, superfícies vicinais, adsorbatos orgânicos, etc. Com esse objetivo iniciamos uma colaboração com grupo de física de superfície da Professora Renee Diehl, na Pennsylvania, EUA.

Com relação ao capítulo 6, vimos uma aplicação do GA convencional na determinação estrutural via difração de fotoelétrons de um sistema ainda

desconhecido. Pode-se dizer que a difração de fotoelétrons é uma técnica recente se comparada à LEED, desse modo existem muito poucos métodos de busca implementados a ela. O GA foi o primeiro método de minimização global utilizado em análise PED e o sistema Pt(111)(2×2)-In é um dos primeiros determinados por essa técnica. Apesar de se tratar de um sistema relativamente simples, a análise foi bastante exaustiva uma vez que foram testados 162 modelos montados manualmente. Nossas perspectivas em relação à PED são:

- Adaptar o FGA à determinação estrutural via difração de fotoelétrons.
- Aplicar o FGA a sistemas para os quais temos dados PED mas que não tiveram sua estrutura determinada por outros métodos.

O FGA, como ferramenta de minimização pode ser aplicado a outros problemas similares. A minimização da energia livre de um sistema em cálculos DFT constitui o mesmo tipo de problema. Dessa forma, para se adaptar o FGA a cálculos DFT precisaríamos, em princípio, apenas de ajustar arquivos de entrada e saída, de modo que a energia livre seja a função de avaliação. O uso de cálculos DFT em superfície pode ajudar muito na determinação estrutural seja apontando sítios favoráveis, seja para comparação com outros resultados.

Referências Bibliográficas

- [1] **de Siervo, A.**, Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fotoelétrons. Tese de Doutorado, UNICAMP (2002).
 - [2] <http://www.directindustry.com/prod/lk-technologies/low-energy-electron-diffraction-spectrometer-leed-34978-220076.html> .
 - [3] <http://www.maxwell.optica.csic.es/research/pd/a.html> .
 - [4] **Nascimento, V. B., V. E. de Carvalho, C. M. C. d. C., Costa, B. V., and Soares, E. A.** *Surf. Sci.* 487, 15 (2001).
 - [5] **Reichelt, R., Günther, S., Wintterlin, J., Moritz, W., Aballe, L., and Mentès, T. O.** *The Journal of Chemical Physics* 127, 134706 (2007).
 - [6] **Henrich, V. and Cox, P.**, The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge University Press (1994).
 - [7] “NIST Surface Structure Database.” <http://electron.lbl.gov/ssd/ssd.html> (2001).
 - [8] **Lewis, N. S.** *Nature* 414, 589 (2001).
 - [9] **Zou, Z., Ye, J., Sayama, K., and Arakawa, H.** *Nature* 414, 625 (2001).
 - [10] **Weinstock, I. A., Barbuzzi, E. M., Wemple, M. W., Cowan, J. J., Reiner, R. S., Sonnen, D. M., Heintz, R. A., Bond, J. S., and Hill, C. L.** *Nature* 414, 191 (2001).
-

-
- [11] **Lipton, S. A.** *Nature* 413, 118 (2001).
- [12] **Lipton, A. J., Johnson, M. A., Macdonald, T., Lieberman, M. W., Gozal, D., and Gaston, B.** *Nature* 413, 171 (2001).
- [13] **Beall, C., Laskowski, D., K. P. Strohl, R. S., Villena, M., Vargas, E., Alarcon, A., and e S.C. Erzurum, C. G.** *Nature* 414, 412 (2001).
- [14] **Barouch, L. A., Harrison, R. W., Skaf, M. W., Rosas, G. O., Cappola, T. P., Kobeissi, Z. A., Hobai, I. A., Lemmon, C. A., Burnett, A. L., O'Rourke, B., Rodriguez, E. R., Huang, P. L., Lima, J. A. C., Berkowitz, D. E., and Hare, J. M.** *Nature* 416, 337 (2002).
- [15] **Childers, S. E., Ciufu, S., and Lovley, D. R.** *Nature* 416, 767 (2002).
- [16] **Dubrovinsky, L., Annersten, H., Dubrovinskaia, N., Westman, F., Harryson, H., Fabrichnaya, O., and Carlson, S.** *Nature* 412, 527 (2001).
- [17] **Verdozzi, C., Jennison, D., Schultz, P., and Sears, M.** *Phys. Rev. Lett* 82, 799 (1999).
- [18] **Jennison, D., Verdozzi, C., Schultz, P., and Sears, M.** *Phys. Rev. B* 59, R15605 (1999).
- [19] **Woodruff, D. and Delchar, T.**, Modern Techniques of Surface Science. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, second edition ed. (1994).
- [20] **Ashcroft, N. and Mermin, N.**, Solid State Physics. Saunders College Publ. (1976).
- [21] **Pendry, J. B.**, Low Energy Electron Diffraction. Academic Press, New York (1974).
-

- [22] **Nix, R.**, An Introduction to Surface Chemistry. Academic Press, New York.
- [23] **Bond, G. C.**, Heterogeneous Catalysis. Oxford University Press, Oxford (1987).
- [24] **Kung, H. H.**, Transition Metals Oxides. Surface Chemistry and Catalysis, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [25] **Takayanagi, K., Tanishiro, Y., Takahashi, S., and Takahashi, M.** *Surface Science* 164, 367 (1985).
- [26] **Takayanagi, K. and Tanishiro, Y.** *Phys. Rev. B* 34, 1034 (1986).
- [27] **Samorjai, G.**, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. John Wiley and Sons (1994).
- [28] **Schlier, R. and Farnsworth, H. J.** *J. Chem. Phys.* 30, 917 (1959).
- [29] **Clementi, E. and Roetti, C.** *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 14, 177–478 (1974).
- [30] **Slater, J. C.** *Phys. Rev.* 81, 385–390 (1951).
- [31] **Mattheis, L. F., Wood, J. H., and Switendick, A. C.** *Methods in Computational Physics*, edited by B. Alder, S. Fernbach, and M. Rotenberg 8, 64 (1998).
- [32] **Slater, J. C. and Johnson, K. H.** *Physical Review B* 5, 844 (1972).
- [33] **Hove, M. A. V. and Tong, S. Y.**, Surface Crystallography by LEED. Springer (1979).
- [34] Numerical Recipes. Cambridge University Press (2007).
- [35] “O código SATLEED pode ser obtido no sítio: <http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove-files/leed/leedpack.html>.” .
-

- [36] “Para a requisição do código LEEDFIT entrar em contato com o Professor Wolfgang Moritz em Munique: wolfgang.moritz@lrz.uni-muenchen.de.” .
- [37] **Chen, Y., de Abajo, F. J. G., A. Chassé, R. X. Y., Kaduwela, A. P., Hove, M. A. V., and Fadley, S.** *Phys. Rev. B* 58, 13121 (1998).
- [38] **Liebsch, A.** *Phys. Rev. Lett.* 32, 1203 (1974).
- [39] **Pendry, J. B.** *Surf. Sci.* 57, 697 (1976).
- [40] **Li, C. H., Lubinsky, A. R., and Tong, S. Y.** *Phys. Rev. B* 17, 3128 (1978).
- [41] **Kono, S., Goldberg, S. M., Hall, N. F. T., and Fadley, C. S.** *Phys. Rev. Lett.* 41, 1831 (1978).
- [42] **Merzbacher, E.**, The Formal Theory of Scattering in Quantum Mechanics. Ed. J. Wiley and Sons, 2nd ed.
- [43] **Reed, M. and Simon, B.**, Methods of modern mathematical physics, Scattering theory. Academic Press, New York (1979).
- [44] **Fritzsche, V.** *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 1413 (1990).
- [45] **Kaduwela, A. P., Friedman, D. J., and Fadley, C. S.** *J. Elec. Spec. and, Rel. Phen.* 57, 223 (1991).
- [46] **Ashcroft, N. W. and Mermim, N. D.**, Solid State Physics. Saunders College Publ. (1976).
- [47] **Tanuma, S., Powell, C. J., and Penn, D. R.** *Surf. Interf. Anal.* 20, 77 (1993).
- [48] **Gunnella, R., Solal, F., Sébilleau, D., and Natoli, C. R.** *Computer Physics Communications* 132 (3), 251–266.
- [49] **Harp, G. R., Ueda, Y., Chen, X., and Saldin, D. K.** *Computer Physics Communications* 112, 80–90 (1998).
-

- [50] de Abajo, F. J. G., Hove, M. A. V., and Fadley, C. S. *Phys. Rev. B* 63 (075404), 1–16 (2001).
- [51] “A versão online do código EDAC está disponível em:”
<http://csic.sw.ehu.es/jga/software/edac> .
- [52] Viana, M. L., Muiño, R. D., Soares, E. A., Hove, M. A. V., and de Carvalho, V. E. *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 446002 (2007).
- [53] Rehr, J. J. and Albers, R. C. *Phys. Rev. B* 41, 8139 (1990).
- [54] Rous, P. J., Pendry, J. B., and Saldin, D. K. *Phys. Rev. Lett.* 57, 2951 – 2954 (1986).
- [55] Soares, E. A., de Siervo, A., Landers, R., and Kleiman, G. G. *Surf. Sci.* 497, 205–213 (2002).
- [56] Whitley, D., A Review of Models for Simple Genetic Algorithms and Cellular Genetic Algorithms. Colorado State University (1995).
- [57] Goldberg, D. E., Genetic Algorithms in Search Optimization, and Machine Learning. Addison Wesley (1998).
- [58] Levy, S., Artificial Life: The Quest for a New Creation. Pantheon (1992).
- [59] Rous, P. J., Hove, M. A. V., and Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* 226, 15 (1990).
- [60] Rous, P. J. *Surf. Sci.* 296, 358 (1993).
- [61] Kottke, M. and Heinz, K. *Surf. Sci.* 376, 352 (1997).
- [62] Viana, M. L., e Silva, W. S., Soares, E. A., de Carvalho, V. E., de Castilho, C. M. C., and Hove, M. A. V. *Surf. Sci.* 602, 3395 (2008).
- [63] Soares, E. A., Bittencourt, C., Lopes, E. L., de Carvalho, V. E., and Woodruff, D. P. *Surf. Sci.* 550, 127 (2004).
-

- [64] Soares, E. A., de Carvalho, V. E., and de Castilho, C. M. C. *Surf. Rev. Lett.* 5, 241 (1998).
- [65] Soares, E. A., de Carvalho, V. E., and de Castilho, C. M. C. *Surf. Sci.* 367, 241 (1996).
- [66] Hove, M. A. V., Moritz, W., Over, H., Rous, P. J., Wander, A., Barbieri, A., Materer, N., Starke, U., and Somorjai, G. A. *Surf. Sci. Rep.* 19, 191 (1993).
- [67] Soares, E. A., de Carvalho, V. E., and Nascimento, V. B. *Surf. Sci.* 431, 74 (1999).
- [68] Over, H., Moritz, W., and Ertl, G. *Phys. Rev. Lett.* 70, 315 (1993).
- [69] Moritz, W. and Landskron, J. *Surf. Sci.* 337, 278 (1995).
- [70] Smith, J. R., Perry, T., Banerjea, A., Ferrante, J., and Bozzolo, G. *Phys. Rev. B* 44, 6444 (1991).
- [71] Al-Rawi, A. N., Kara, A., and Rahman, T. S. *Phys. Rev. B* 66, 165439 (2002).
- [72] Lindgren, S. A., Wallden, L., Rundgren, J., and Westrin, P. *Phys. Rev. B* 29, 576 (1984).
- [73] Soares, E. A., Leatherman, G. S., Diehl, R. D., and Hove, M. A. V. *Surf. Sci.* 468, 129 (2000).
- [74] Wang, Y., Wang, W., Fan, K.-N., and Deng, J. *Surf. Sci.* 490, 125 (2001).
- [75] Nascimento, V. B., Paniago, R., de Siervo, A., de Castilho, C. M. C., Landers, R., Soares, E. A., and de Carvalho, V. E. *Surf. Sci.* 572, 337 (2004).
- [76] Nascimento, V. B., Processos de Otimização na Análise LEED e Estudo da Estrutura dos Sistemas Ag(110) e Ag(111)-Sb. Tese de Doutorado, UFMG (2001).
-

- [77] **Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., and Flannery, B. P.**, Numerical Recipes in Fortran 90 Volume 2. 2nd ed. (1997).
- [78] **Glass, C. W., Organov, A. R., and Hansen, N.** *Computer Physics Communications* 175, 713 (2006).
- [79] **de Siervo, A., Soares, E., Landers, R., and Kleiman, G.** *Physical Review B* 71, 115417 (2005).
- [80] **Vlieg, E., Robinson, I., and Kern, K.** *Surf. Sci.* 233, 248 (1990).
- [81] **Besenbacher, F., Chorkendorff, I., Clausen, B. S., Hammer, B., Molenbroek, A. M., Norskov, J. K., and Stensgaard, I.** *Science* 279, 1913 (1998).
-