

**Processos de Otimização na Análise LEED e
Estudo da Estrutura dos Sistemas Ag(110) e
Ag(111)/Sb.**

Von Braun Nascimento

Novembro de 2001

**Processos de Otimização na Análise LEED e
Estudo da estrutura dos sistemas Ag(110) e
Ag(111)/Sb.**

Tese submetida à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS como requisito parcial para a obtenção do grau de
doutoramento em Física.

Área de Concentração : Física do Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho (UFMG)

Coorientador: Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho (UFBA)

Departamento de Física - ICEX - UFMG

2001

Resultados obtidos neste trabalho foram divulgados em dois artigos publicados em periódicos internacionais:

- Surf. Rev. Lett. 5(6) (1999) 651-661
- Surf. Sci. 487 (2001) 15-27

Agradecimentos

Aos meus pais, Eudas e Maria, por todos estes anos de amor e dedicação e por acreditarem em mim em momentos em que nem eu mesmo consegui.

À Patrícia, meu amor, por todos estes anos maravilhosos.

Ao Vagner, ‘Chefe’, pela amizade e orientação durante 10 anos de convivência.

Ao Caio, ‘Caio Baby’, pela amizade e orientação, assim como pelos sábios conselhos.

Aos amigos Edmar e Sílvia, pelo apoio nos momentos difíceis.

Aos amigos Mirko e Tales, pela amizade e por um milhão de coisas mais.

Ao Bismarck, Anderson e Flávio, pela amizade e auxílio na parte computacional.

À Carla Bittencourt, pela cooperação.

À tia Maria pelo cafezinho e pelos sábios conselhos, e à Cristina (biblioteca) pela amizade e paciência.

À toda a minha família, avós, tios, primos, cunhada e sogros que sempre torceram e acreditaram em mim.

Aos alunos, professores e diretoria da FAFI-FUOM (Formiga-MG) por todo carinho e apoio prestado.

Ao CNPq, à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Índice

RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 Introdução	1
2 A Técnica de Análise LEED.	5
2.1 Introdução	5
2.2 O Experimento LEED	5
2.3 Teoria	7
2.3.1 Cálculos de curvas $I(V)$ por espalhamento múltiplo	9
2.4 Comparação Teoria x Experimento	23
3 O problema de busca associado à determinação de superfícies via LEED.	26
3.1 Introdução	26
3.2 Métodos indiretos - algoritmos de busca local.	27
3.2.1 Método de Hooke & Jeeves	28
3.2.2 Método Simplex	28
3.2.3 Métodos de Conjuntos de Direções (Powell)	28
3.2.4 Método de Marquardt	29

3.2.5	Método de Rosenbrook	30
3.3	Métodos indiretos - algoritmos de busca global.	30
3.3.1	Algoritmo de “Simulated Annealing	31
3.3.2	Algoritmo Genético	31
3.3.3	O algoritmo de amostragem aleatória de Kottcke e Heinz	31
3.4	Métodos diretos	32
3.5	Pespectivas	33
4	Aplicação do algoritmo de busca global <i>Simulated Annealing</i> à cristalografia de superfícies via LEED.	34
4.1	Introdução	34
4.2	O algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’	35
4.3	Detalhes Experimentais	37
4.4	Detalhes Computacionais	39
4.5	Resultados e Discussão	40
4.5.1	Determinação da estrutura do sistema Ag(111) através do algoritmo SA : um primeiro teste.	40
4.5.2	Aplicação do Algoritmo FSA ao sistema Ag(111).	42
4.5.3	FSA: a influência da “temperatura” inicial no processo de busca.	46
4.5.4	Relação de Escala.	48
4.5.5	Aplicação do FSA : determinação da estrutura dos sistemas Ag(110) e CdTe(110)	52
4.6	Conclusão	55
5	Estudo da relaxação térmica da face (110) da prata.	57
5.1	Introdução	57
5.2	Detalhes experimentais	61

5.3	Detalhes teóricos	62
5.3.1	Processo de otimização	63
5.4	Discussão dos resultados	63
5.5	Conclusão	70
6	Estrutura da fase $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$: um desafio !	71
6.1	Introdução	71
6.2	Detalhes Experimentais	76
6.3	Detalhes Teórico-Computacionais	77
6.4	Modelos estruturais.	78
6.4.1	Os modelos ‘overlayer-substitutional’, ‘fully substitutional’ e algumas variações	80
6.4.2	Modelos envolvendo camadas simples $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ de Sb sobre a face Ag(111).	88
6.5	Discussão dos Resultados	89
6.6	Perspectivas	93
7	Conclusão	98
A	Algoritmos de busca local utilizados em LEED.	100
A.1	Algoritmo de Hooke e Jeeves	100
A.2	Algoritmo de Marquardt	101
A.3	Algoritmos de “conjuntos de direções ” - Método de Powell.	105
A.4	Algoritmo Simplex	110
B	Algoritmos de busca global utilizados em LEED.	113
B.1	Algoritmo Genético.	113
B.2	O algoritmo de Kottcke e Heinz.	115

Lista de Figuras

2.1	Esquema típico de um dispositivo do tipo RFA utilizado em experimentos LEED.	8
2.2	Modelo de potencial “Muffin-tin”.	12
2.3	Exemplo de sequência de eventos de espalhamento entre 2 átomos	17
2.4	Processo de espalhamento múltiplo entre 2 camadas.	20
2.5	Processo de cálculo de espalhamento entre camadas ‘layer doubling’.	21
2.6	Processo de cálculo de espalhamento entre camadas ‘Renormalized Forward Scattering(RFS)’.	22
4.1	Comparação entre as distribuições de Cauchy-Lorentz, Gaussiana e uniforme.	35
4.2	Fluxograma do algoritmo ‘simulated annealing’ implementado para a busca estrutural LEED.	39
4.3	Gráficos dos fatores R_P and R_1 em função do número de estruturas aceitas (critério de Metrópolis) para o sistema Ag(111).	41
4.4	Ag(111): fator R_P em função de d_{12} e d_{23}	42
4.5	Ag(111): gráfico em curvas de nível para o fator R_P	43
4.6	Ag(111): gráfico em curvas de nível para o fator R_1	43
4.7	Comparação entre resultados típicos obtidos para o sistema Ag(111) usando os algoritmos FSA e SA.	44
4.8	Ag(111): gráfico em curvas de nível para a hipersuperfície do fator R_P (mínimo coincidência).	45

4.9	Fator de correlação R_P em função do número de estruturas aceitas para o sistema Ag(111). Processo de busca iniciado a partir de um mínimo local(coincidência).	46
4.10	Comportamento do processo de busca do método FSA em função da ‘temperatura’ inicial T_0	47
4.11	Diagrama da reconstrução apresentada pela face (110) do CdTe.	49
4.12	CdTe(110): resultados típicos obtidos com a otimização de 2, 4, 6 e 8 parâmetros através do método FSA.	50
4.13	Relações de escala obtidas para os números médios de estruturas aceitas e exploradas.	51
4.14	Ag(110): comparação entre curvas I(V) teóricas e experimentais para os feixes (0,1) e (0,2).	53
4.15	CdTe(110): comparação entre curvas I(V) teóricas e experimentais para os feixes (0,1) e (2,1).	55
5.1	Resultados obtidos para a relaxação térmica do sistema Ag(110) em dois estudos anteriormente realizados via MEIS e Dinâmica Molecular(MD). . .	60
5.2	Ag(110): resultados obtidos para os conjuntos de dados coletados às temperaturas de 118, 300 e 573 K, R_P em função de Θ_{D1} e Θ_{D2} na forma de superfície e de curvas de nível.	64
5.3	Ag(110): comparação entre algumas curvas I(V) experimentais e teóricas, para cada conjunto de dados.	65
5.4	Ag(110): variações percentuais das variações da 3 primeiras distâncias interplanares m função da temperatura.	67
5.5	Ag(110): valores ótimos obtidos para as temperaturas de Debye para os átomos das 2 primeiras camadas atômicas.	68
5.6	Ag(110): comparação entre os resultados estruturais obtidos neste trabalho (LEED) e em trabalhos anteriores realizados via MEIS e dinâmica molecular.	69
6.1	Modelos estruturais propostos no trabalho de Noakes colaboradores para a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ sobre a face Ag(111).	72
6.2	Modelos estruturais propostos no trabalho de Noakes e colaboradores para a estrutura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ sobre a face Ag(111).	74

6.3	Diagrama de fase para o sistema $\text{Ag}(111)/\text{Sb}$	76
6.4	Padrão de difração LEED coletado a uma energia de 65 eV para o sistema $\text{Ag}(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$	78
6.5	Fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$: diagrama do padrão de difração de elétrons LEED obtido.	79
6.6	Curvas $I(V)$ experimentais obtidas para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$. . .	80
6.7	Curvas $I(V)$ experimentais obtidas para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$. . .	81
6.8	Modelos propostos no trabalho anterior de Noakes e colaboradores: a) ‘fully substitutional’, b) ‘overlayer-substitutional’. c) variação do modelo ‘overlayer-substitutional’.	82
6.9	Modelos propostos para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$: a) existência de domínios na camada (2×2) de Sb ocupando registros diferentes (hcp e fcc), b) existência de falhas na camada (2×2) de Sb, provocando a coexistência de domínios das fases $\sqrt{3}$ e $2\sqrt{3}$	85
6.10	a) modelo proposto em que uma camada é formada por linhas (‘rows’) de átomos de Sb, os quais ocupam sítios de registros diferentes, b) modelo formado por camadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2×2) substitucionais, c) modelo formado por uma camada simples (‘overlayer’) $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ formada por átomos de Sb situada sobre a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional.	86
6.11	Modelos estruturais envolvendo a presença de uma camada simples de Sb sobre a face $\text{Ag}(111)$	88
6.12	Comparação entre as curvas $I(V)$ teóricas e experimentais para os 2 modelos que apresentaram melhor concordância teórico-experimental: a) ‘overlayer-substitutional’ e b) camadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2×2) substitucionais.	90
6.13	Desenho esquemático da estrutural final obtida para o modelo ‘overlayer-substitutional’.	95
6.14	Padrões de difração de fotoelétrons obtidos teoricamente através do pacote MSCD [141] para os modelos ‘fully substitutional’ (a) e ‘overlayer-substitutional’ (b) [142].	96
A.1	Seqüência de minimizações sucessivas realizada por um método de conjunto de direções ao longo do sistemas de coordenadas em um longo e raso vale. .	106
A.2	Possíveis passos a serem executados pelo algoritmo de busca simplex. . . .	111

B.1	Distribuição de probabilidade para a seleção de um novo ponto da malha dentro do espaço de parâmetros explorado, utilizada pelo algoritmo de Kottcke e Heinz.	116
-----	---	-----

Lista de Tabelas

4.1	Ag(111): espaçamentos verticais correspondentes aos modelos estruturais finais.	41
4.2	Ag(110): variação percentual dos espaçamentos verticais obtidos para a estrutura final.	53
4.3	Resultados estruturais obtidos para o sistema CdTe(110).	54
5.1	Ag(110): número total de feixes independentes e faixa total de energia para cada conjunto de dados experimentais.	62
5.2	Ag(110): valores finais obtidos para os parâmetros explorados através das otimizações estruturais realizadas para cada temperatura.	66
6.1	Comparação entre as energias de ligação dos átomos de Sb (eV), para 4 possíveis modelos estruturais para a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ das faces Ag(111) e Cu(111) [134].	75
6.2	Fatores R_P finais obtidos com a otimização estrutural dos vários modelos estruturais explorados para o sistema $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$	91
6.3	Resultados obtidos com a otimização estrutural das coordenadas verticais dos átomos de Ag e Sb das três primeiras camadas atômicas : ‘overlayer’ (2x2) de Sb, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional (Ag+Sb) e Ag (1x1) pura. . . .	94
B.1	Algoritmo genético: exemplo do processo de recombinação (‘crossover’), sem a ocorrência de mutação.	114

Resumo

Este trabalho consiste basicamente de três estudos relacionados à técnica de difração de elétrons lentos (LEED). Na primeira parte deste trabalho apresentamos os resultados obtidos com a aplicação do algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’ (FSA), pela primeira vez, ao problema de busca relacionado à determinação estrutural via LEED. A utilização deste algoritmo nas determinações estruturais dos sistemas Ag(111), Ag(110) e CdTe(110), permitiu efetuar uma caracterização do mesmo. Uma relação de escala (‘scaling’), capaz de medir a eficiência de um método de busca em função do número de parâmetros a ser investigado, foi obtida, e indicou uma favorável relação de escala linear (N^1).

Na segunda parte deste trabalho estudamos a expansão térmica da superfície Ag(110) na faixa de temperatura de 118 a 573 K, através de uma análise LEED convencional. As três primeiras distâncias interplanares, assim como as temperaturas de Debye dos átomos das duas primeiras camadas atômicas foram obtidas da análise LEED. A observação de um comportamento de expansão linear para as duas primeiras camadas atômicas, como também o comportamento aproximadamente constante das temperaturas de Debye parecem indicar insignificantes efeitos de anarmonicidade no intervalo de temperatura explorado.

Finalmente, na terceira parte deste estudo apresentamos os resultados obtidos de uma análise da topografia da superfície $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$, onde vários modelos estruturais foram propostos e avaliados. Apesar de os resultados obtidos não permitirem uma conclusão final, foi possível descartar algumas classes de modelos estruturais e sugerir um modelo do tipo ‘overlayer-substitutional’ como o mais plausível.

Abstract

This work is essentially composed of three studies concerned with the Low Energy Electron Diffraction (LEED) technique. In the first part we present the results obtained from the application of the fast simulated annealing (FSA) global search algorithm, for the first time, to the determination of a surface structure by LEED. The use of this algorithm in the determination of the structure of the Ag(111), Ag(110) and CdTe(110) surfaces allowed a characterization of the method. A scaling behaviour, that measures the efficiency of a search method as a function of the number of parameters to be varied, was obtained, indicating a favourable linear scaling (N^1).

In the second part of this work a study of the thermal expansion of the Ag(110) surface in the temperature range of 118 to 573 K is presented. The first three interlayer distances, as well as the Debye temperatures of the first two atomic layers were extracted from the LEED analysis. The observation of a linear expansion behaviour for the first two atomic layers, as well as an almost constant behaviour of the Debye temperatures seems to indicate negligible effects of anharmonicity in the explored temperature range.

Lastly, in the third part we present the results obtained from an analysis of the topography of the $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ surface, where several models were proposed and tested. Although the results obtained did not allow a final conclusion, it was possible to exclude some classes of models and to suggest a ‘overlayer-substitutional’ model as the most reasonable possibility.

Capítulo 1

Introdução

O conhecimento detalhado das posições relativas dos átomos de um material sólido é de extrema importância para se entender as suas propriedades físicas e químicas. Desta maneira, a estrutura geométrica pode ser considerada a mais importante propriedade da superfície de um sólido. Além disto, a estrutura geométrica da superfície constitui também uma das propriedades fundamentalmente mais importantes de um sólido, uma vez que este sempre interagirá com o ambiente através de sua superfície. Esta importância torna-se cada vez mais evidente com a crescente tendência tecnológica, em importantes áreas, de se maximizar a razão entre a superfície de um material com seu volume. Um primeiro exemplo desta tendência se encontra na área de produção de dispositivos eletrônicos. O tamanho destes dispositivos tem sido continuamente reduzido com o objetivo de se reduzir perdas associadas a aquecimento resistivo, encurtar o tempo de trânsito de sinais elétricos e minimizar o espaço final ocupado pelo componente. Um resultado desta diminuição no tamanho destes dispositivos consiste na obtenção de uma alta razão entre superfície e volume, de maneira que conceitos relacionados à superfície precisam ser considerados durante todas as etapas de projeto, manufatura e utilização de tais diminutos dispositivos. Outro exemplo muito importante está relacionado aos processos envolvendo o fenômeno de catálise heterogênea, que utilizam usualmente metais de elevado custo como elementos ativos dos catalisadores. Uma vez que o processo de catálise heterogênea é puramente um fenômeno de superfície, uma alta razão superfície-volume é obtida, visando um aumento de eficiência, através da “dispersão” do metal na forma de pequenas partículas aderentes a um material de menor custo, como alumina ou sílica. Aqui, novamente, o conhecimento detalhado das propriedades de superfície (e entre estas a estrutura) se torna crucial para a melhoria da eficiência dos catalisadores utilizados na indústria, e para um conhecimento mais detalhado das reações.

Os átomos presentes na superfície de um sólido (correspondente às primeiras camadas

atômicas) seja em uma interface do tipo sólido-gás, sólido-líquido ou mesmo sólido-sólido, podem apresentar uma estrutura geométrica diferente daquela apresentada pelos átomos do interior de um cristal. Conseqüentemente as características eletrônicas e vibracionais da superfície frequentemente diferem daquelas do interior do cristal, levando a propriedades físicas e químicas únicas para as superfícies limpas. Estas propriedades podem ser assim classificadas:

- **propriedades eletrônicas**

A existência de estados eletrônicos de superfície, associados a uma densidade eletrônica próxima à superfície e distinta da situação de volume, pode depender do fato de a primeira camada atômica apresentar ou não uma relaxação, ou seja, de sua distância em relação à segunda camada ter diminuído (contração) ou aumentado (expansão) com relação à distância interplanar do interior do cristal.

Se a superfície sofre uma reconstrução, na qual os átomos se reorganizam de maneira que a estrutura final apresenta uma simetria diferente da original (e que pode ocorrer devido a um processo de deformação (“buckling”) da estrutura ou mesmo de perda de alguns tipos de átomos), a primeira zona de Brillouin da superfície mudará completamente. Esta mudança poderá levar estados eletrônicos que estariam no limite da primeira zona de Brillouin (situação sem reconstrução) para o centro da mesma, desta maneira alterando as propriedades eletrônicas da superfície, como por exemplo sua condutividade.

- **propriedades vibracionais**

A simples existência da superfície resulta em uma redução na simetria da rede cristalina e, desta maneira forças interatômicas diferentes daquelas existentes no interior do cristal estarão presentes na superfície. O conhecimento detalhado das posições atômicas na região da superfície torna-se então necessário para se entender o quanto a simetria é modificada. Estas novas forças, induzidas pela alteração do ambiente da superfície, podem provocar uma reconstrução da mesma. A reconstrução sofrida afetará as propriedades vibracionais da superfície, como a temperatura de Debye e as amplitudes vibracionais dos átomos.

- **propriedades químicas - adsorção de átomos ou moléculas**

O conhecimento da estrutura apresentada pelos átomos ou moléculas adsorvidos na superfície é de extrema importância devido à sua ligação com fenômenos como de adsorção química, adsorção física, catálise heterogênea e crescimento epitaxial. A natureza da ligação química de um adsorbato com a superfície não pode ser estudada sem um conhecimento detalhado da estrutura cristalográfica da interface adsorbato-superfície. Este conhecimento inclui não somente informações mais gerais, como o tipo de sítio de adsorção ocupado, como também informações específicas sobre comprimentos e ângulos de ligações químicas. Além disso, a posição dos átomos do substrato deve ser conhecida antes e após o processo de adsorção química, uma vez que a presença do adsorbato pode induzir relaxações ou reconstruções do

substrato, alterando algumas vezes profundamente a natureza das ligações químicas. E finalmente, a determinação estrutural experimental da estrutura dos adsorvatos torna-se imprescindível para comparação com resultados obtidos teoricamente através de cálculos *ab initio* ou simulações, os quais possibilitam fazer previsões sobre as estruturas da superfície.

A técnica da difração de elétrons lentos (LEED - ‘Low Energy Electron Diffraction’) é certamente a mais conhecida dentre as várias técnicas atualmente disponíveis para a obtenção de informações estruturais sobre superfícies. O forte espalhamento sofrido pelos elétrons na superfície, que apresenta uma periodicidade bidimensional, faz com que estes penetrem uma distância de poucas camadas atômicas, permitindo assim a sensibilidade necessária à investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais da superfície. Essa sensibilidade às propriedades de superfície, somada à sua similaridade com a difração de raios-X, levaram à adoção da técnica LEED como a base da ciência da “cristalografia de superfícies”. Apesar de que numerosas outras técnicas venham sendo propostas com o objetivo de se obter informações sobre o arranjo geométrico dos átomos da superfície do cristal, nenhuma foi estudada tão extensivamente e mesmo alcançou um tão alto grau de confiabilidade quanto a técnica LEED. Devido a esta confiabilidade, a difração de elétrons de baixa energia é usualmente utilizada para se obter informações que possam permitir avaliar a confiabilidade destas novas técnicas.

Esta tese é constituída basicamente de três partes, nas quais são apresentadas três distintos trabalhos, desenvolvidos de maneira simultânea, e relacionados à determinação da estrutura de superfícies sólidas através da técnica LEED.

Na primeira parte apresentaremos os resultados obtidos com a aplicação do algoritmo de busca global ‘FSA - Fast Simulated Annealing’ ao problema de determinação estrutural de superfícies via LEED. No capítulo 2 faremos uma rápida introdução à técnica de difração LEED, discutindo aspectos experimentais (instrumentação, aquisição de dados: curvas $I(V)$) e teóricos (cálculos de espalhamento múltiplo, comparação teoria-experimento). O problema de busca associado à determinação estrutural através da técnica de difração de elétrons lentos será discutido no capítulo 3, onde apresentaremos uma revisão sobre os vários métodos de busca locais e globais já utilizados. Os resultados obtidos com a aplicação do método FSA a determinações estruturais dos sistemas Ag(111), Ag(110) e CdTe(110), assim como uma caracterização deste algoritmo serão apresentados no capítulo 4.

A segunda parte deste trabalho consiste em um estudo da relaxação térmica da face limpa (110) do cristal de prata, com o objetivo de se observar possíveis indícios de efeitos anarmônicos na expansão térmica das primeiras camadas atômicas. Os resultados obtidos com a otimização das três primeiras distâncias interplanares e das temperaturas de Debye dos átomos das 2 primeiras camadas para uma faixa de temperatura de 118 a 573 K serão

apresentados no capítulo 5.

E finalmente, na terceira parte apresentaremos os resultados obtidos com uma investigação estrutural da fase estável $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ presente no sistema $Ag(111)/Sb$. O antimônio funciona como surfactante no crescimento epitaxial de Ag sobre a face $Ag(111)$, alterando o modo de crescimento por ilhas (tridimensional) para o crescimento camada por camada (bidimensional). O conhecimento detalhado das fases estruturais presentes no sistema $Ag(111)/Sb$ ($Ag(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ e $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$) pode fornecer informações que levem a uma melhor compreensão do mecanismo de operação do antimônio como surfactante. No capítulo 6 apresentaremos os resultados obtidos com a investigação de vários modelos estruturais propostos para a fase $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$. As dificuldades em se resolver tal sistema são apresentadas e algumas possíveis soluções são discutidas.

Capítulo 2

A Técnica de Análise LEED.

2.1 Introdução

De todas as estruturas de superfícies conhecidas, aproximadamente metade foi determinada através da técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED - 'Low Energy Electron Diffraction') [1]. Elétrons com energia na faixa de 50 a 500 eV penetram apenas cerca de 5 a 10 Å na superfície do cristal, fornecendo a sensibilidade ideal para uma técnica de para o estudo de superfícies. O comprimento de onda associado a estes elétrons de baixa energia é da ordem de 1 Å permitindo que resoluções próximas a 0.01 Å sejam alcançadas em condições ideais. A análise LEED consiste basicamente em duas etapas: a primeira corresponde ao procedimento experimental e consequente coleta de dados, e a segunda consiste na realização de cálculos teóricos necessários a uma comparação entre dados teóricos e experimentais, a qual permite a determinação da estrutura atômica da superfície. Nas próximas seções faremos uma rápida discussão sobre as características da técnica LEED, como a realização do experimento, os cálculos teóricos de espalhamento múltiplo e o processo de comparação teoria-experimento associado à determinação estrutural.

2.2 O Experimento LEED

O experimento LEED é relativamente simples. Um feixe de elétrons monoenergéticos com energia entre 50 a 500 eV é direcionado para a superfície de um monocristal. Os elétrons são então retroespalhados na superfície gerando um conjunto de feixes difratados com a mesma energia do feixe incidente. A distribuição espacial destes feixes e a variação de

suas intensidades com o ângulo e energia do feixe incidente fornecem informações sobre o arranjo estrutural dos átomos na superfície. Desta maneira, em contraste com a técnica de difração de raios-X, na qual o comprimento de radiação é mantido fixo, em LEED dispõe-se de um grau extra de liberdade, variando-se o comprimento de onda através da mudança de energia do feixe incidente.

Na prática, uma experiência LEED, assim como de qualquer outra técnica de superfícies apresenta algumas dificuldades :

- A superfície da amostra deve ser plana, bem orientada e se apresentar limpa ou contaminada de maneira controlada com algum tipo de átomo (adsorvato);
- O experimento deve ser realizado em uma câmara de ultra-alto-vácuo, em pressões da ordem de 10^{-10} Torr, de maneira a minimizar o processo de contaminação da superfície por gases residuais;
- A manipulação da amostra requer dispositivos sofisticados;
- A eliminação de campos elétricos e magnéticos residuais é fundamental;
- A medida correta do ângulo de incidência (do feixe primário de elétrons) é uma tarefa complicada;

O aparato experimental LEED compõe-se basicamente de quatro componentes : um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector e uma câmara de ultra-alto-vácuo.

O canhão de elétrons não precisa ser muito sofisticado. Os elétrons são gerados por um filamento de tungstênio aquecido e acelerados de maneira a se obter feixes de elétrons com energias de 0 a 1000 eV. A corrente do feixe primário é normalmente uma função monotonicamente crescente da tensão aplicada ao canhão. O diâmetro efetivo do feixe de elétrons é da ordem de 1 a 3 mm, com um desvio na energia típico da ordem de 0.5 eV, e uma divergência angular de aproximadamente 0.5° . Estes valores fazem com que o feixe apresente um comprimento de coerência de 200 a 550 Å. Desta maneira, a técnica LEED se mostra sensível apenas à pequenas regiões da superfície, que apresentem estruturas periódicas da ordem do comprimento de coerência.

O goniômetro é a parte do sistema responsável pela sustentação e manipulação da amostra, sendo em geral complicado e de elevado custo devido ao fato de ser operado em condições de ultra-alto-vácuo. Grande parte dos goniômetros atualmente disponíveis no mercado permite rotações em torno do eixo do plano da amostra assim como em torno de um eixo perpendicular à mesma. Um outro tipo de equipamento importante e tipicamente incorporado ao goniômetro consiste no sistema de aquecimento e resfriamento da amostra.

O detector é o dispositivo responsável pela coleta dos elétrons retro-espalhados e pode ser de vários tipos, sendo mais comumente empregado o do tipo “Retarding Field Analyzer”, apresentado na figura 2.1. Este detector é formado basicamente por quatro grades

(“grids”) hemisféricas concêntricas e por uma tela fluorescente, cada qual apresentando um orifício central através do qual é inserido o canhão de elétrons. A primeira grade se encontra conectada ao terra do sistema de maneira a garantir uma região livre de campo elétrico entre a mesma e a amostra, evitando indesejáveis deflexões dos elétrons difratados. Um potencial elétrico negativo adequado é aplicado às segunda e terceira grades, chamadas grades supressoras, de maneira a permitir que apenas os elétrons elasticamente espalhados sejam transmitidos para a tela fluorescente. A quarta grade é usualmente aterrada de maneira a reduzir efeitos de penetração do campo elétrico das grades supressoras sobre o campo elétrico gerado pelo potencial de aproximadamente 6.0 kV aplicado à tela com o objetivo de acelerar os elétrons elasticamente espalhados e tornar a imagem do feixe difratado sobre a tela fluorescente mais nítida.

Todos estes dispositivos mencionados (detetor, goniômetro e canhão) se encontram no interior de uma câmara de ultra-alto-vácuo, a qual deverá operar em pressões típicas da ordem de 10^{-10} a 10^{-11} Torr.

Durante o processo de aquisição de dados coleta-se os padrões de difração produzidos pela superfície (através de um fotômetro ou de uma câmara de vídeo controlada por computador) e mede-se a intensidade dos feixes difratados em função da energia do feixe incidente (chamadas curvas $I(V)$) para um ângulo de incidência do feixe primário fixo. Esta opção de coleta das curvas $I(V)$ decorre do fato de a determinação do ângulo de incidência ser uma tarefa extremamente complicada em LEED, como previamente mencionado. Os ângulos de incidência Θ (normal à superfície) e Φ (azimutal) devem ser especificados durante o processo de medida. Na maior parte dos estudos, a experiência é realizada sob condições de incidência normal (Θ e Φ iguais a 0), de maneira a possibilitar explorar a simetria do padrão de difração durante a realização dos cálculos teóricos. As curvas $I(V)$ coletadas devem ser tratadas antes de serem utilizadas na determinação estrutural, passando por um processo de normalização em relação à corrente de elétrons do feixe incidente e subtração de ‘background’.

2.3 Teoria

As intensidades dos feixes difratados coletadas experimentalmente contêm toda a informação necessária para se determinar não só a estrutura da superfície como também informações sobre parâmetros não estruturais como a temperatura de Debye e amplitudes de vibração térmica dos átomos. Atualmente nenhuma outra técnica de determinação estrutural de superfícies é capaz de fornecer tal volume de informação [1].

A obtenção de toda a informação disponível entretanto não é trivial. As forças que atuam entre os elétrons difratados e a rede cristalina na superfícies são complexas. Os elétrons são espalhados mais de uma vez na rede cristalina da superfície, caracterizando o chamado processo de espalhamento múltiplo [2, 3, 4]. Este processo de espalhamento

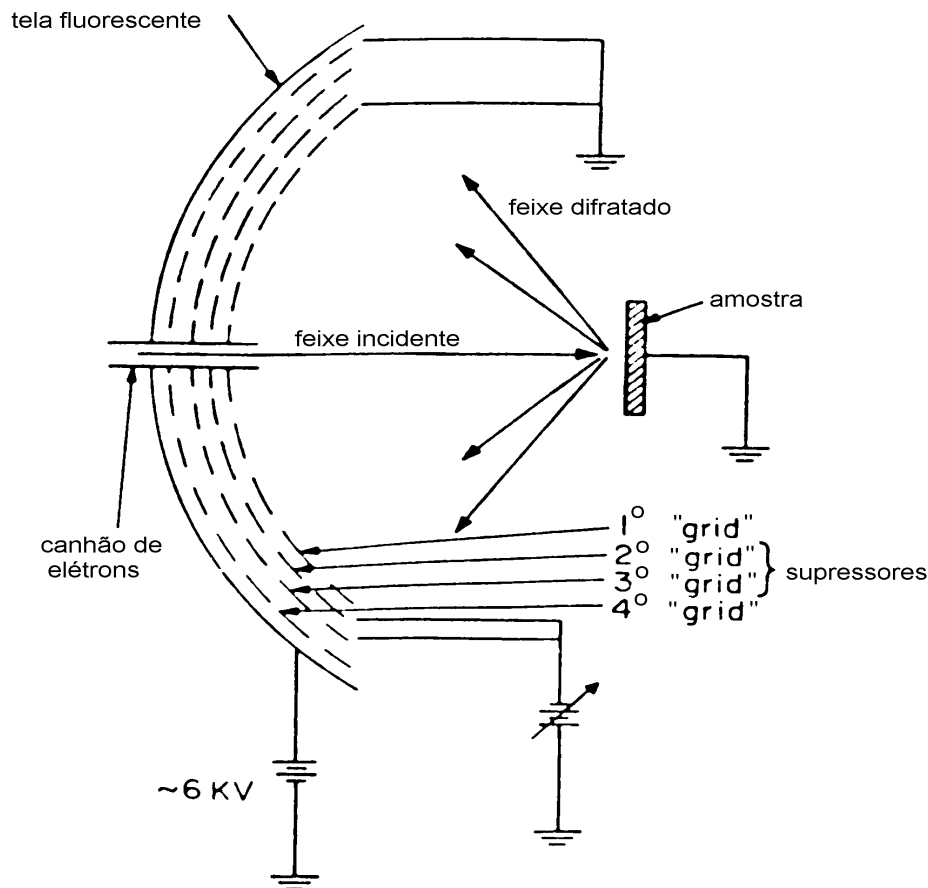


Figura 2.1: Esquema típico de um dispositivo RFA do tipo com quatro grades utilizado em experimentos LEED. Podem ser visualizadas as distintas partes que formam este dispositivo: as quatro grades ou “grids”, a tela fluorescente e o canhão de elétrons.

múltiplo dos elétrons ocorre não só no espalhamento por um simples átomo isolado como também entre os átomos que formam a superfície do cristal. Em consequência a este forte espalhamento, os elétrons penetram pouco no interior do cristal e conferem à técnica LEED a sua sensibilidade à superfície. Devido ao espalhamento múltiplo dos elétrons, a técnica LEED quando comparada com a difração de Raios-X apresenta uma significativa desvantagem : a impossibilidade de se explorar os chamados métodos diretos que se originariam de uma simples relação analítica entre a amplitude de difração e a estrutura da superfície [5] ¹ O espectro LEED (curvas $I(V)$) não pode então ser processado através de uma análise direta para a obtenção da estrutura da superfície.

Devido à impossibilidade de utilização da metodologia direta na determinação da estrutura de superfícies via LEED, uma metodologia indireta é utilizada, a qual consiste na comparação entre curvas experimentais e teóricas (calculadas usando espalhamento múltiplo) da intensidade espalhada versus a energia (curvas $I(V)$) dos feixes difratados.

¹Para a técnica da Difração de Raios-X, existem alguns métodos que permitem se obter a estrutura de uma maneira quase direta a partir dos dados experimentais, como os métodos da função de Patterson [6] e da síntese de Fourier [6].

Esta comparação é realizada através do uso de um fator de correlação, ou fator R , que é capaz de quantificar a concordância entre as curvas $I(V)$, teóricas e experimentais [2]. Através da minimização do fator R torna-se possível determinar a estrutura que melhor se ajusta aos dados experimentais dentre os vários modelos estruturais propostos. Uma discussão mais detalhada sobre a comparação teoria-experimento assim como sobre o fator R será apresentada na seção 2.4. A determinação estrutural de superfícies torna-se então basicamente um problema de busca, no qual tenta-se localizar o mínimo global do fator de correlação R em um espaço de parâmetros multidimensional, formado por variáveis estruturais e não estruturais. Este problema de busca será melhor discutido no próximo capítulo.

2.3.1 Cálculos de curvas $I(V)$ por espalhamento múltiplo

O procedimento de cálculo das curvas $I(V)$, como previamente discutido, é complexo e envolve processos de espalhamento múltiplo, ou espalhamento dinâmico, podendo ser basicamente definido através dos seguintes passos :

1 *Espalhamento atômico:*

- a) O potencial no sólido é calculado através de uma superposição dos potenciais atômicos. O potencial de um átomo é obtido através de uma média do potencial com simetria esférica, usando a aproximação “muffin-tin” [7].
- b) O cálculo de espalhamento múltiplo dos elétrons pelo átomo individual é calculado utilizando o potencial atômico “muffin-tin” e realizado através do método de ondas parciais, devido à simetria esférica da aproximação utilizada. O processo de espalhamento será descrito por um conjunto de parâmetros dependentes da energia e denominados “diferenças de fase” (“phase-shifts”).

2 *Espalhamento intra-camadas:*

Os coeficientes de reflexão e transmissão para cada camada atômica são calculados através do espalhamento múltiplo dos elétrons entre os átomos no arranjo periódico bidimensional da camada à partir dos dados de espalhamento atômico obtidos no passo 1-b).

3 *Espalhamento entre-camadas:*

O cálculo do espalhamento entre as camadas atômicas simples será realizado através do método da matriz de transferência que fornecerá os resultados do espalhamento de uma determinado feixe em uma camada para diferentes feixes em outra camada.

A execução dos passos acima descritos produzirá um conjunto de intensidades dos feixes difratados em função da energia ($I(V)$) do feixe incidente, para uma determinada estrutura (modelo) da superfície. Durante o processo de determinação estrutural, os passos 1-a) e 1-b) são executados apenas uma vez, para um determinado modelo estrutural, uma

vez que as diferenças de fase não apresentam uma alta sensibilidade a variações de um mesmo modelo. Para se variar os parâmetros estruturais e não estruturais relacionados a um determinado modelo estrutural, apenas os passos 2) e 3) precisam ser repetidos. Realizaremos a seguir uma breve discussão de cada um dos passos acima citados que constituem o cálculo de espalhamento múltiplo.

Espalhamento Atômico:

A interação entre os elétrons LEED e os átomos do cristal será representada pelo modelo “muffin-tin” [7] de potencial : dentro de um raio r_{mt} (raio “muffin-tin”) o potencial é definido como esféricamente simétrico, e fora deste raio como apresentando um valor constante (o chamado zero “muffin-tin”). As características deste potencial variam consideravelmente de uma espécie química para outra, porém este tipo de potencial apresenta uma fraca dependência em relação ao meio (vizinhança) em que o átomo se encontra. Em cálculos estruturais LEED utiliza-se potenciais atômicos diferentes para diferentes espécies químicas, levando-se em consideração características do meio no qual se encontra o átomo em questão. Para o cálculo do potencial atômico levaremos em conta inicialmente a interação Coulombiana entre elétrons e núcleo. A densidade de carga atômica é dada pela soma do módulo ao quadrado das funções de onda dos níveis eletrônicos ocupados :

$$\rho_0 = \sum_i |\Psi_i|^2, \quad (2.1)$$

onde a soma em i é realizada sobre todos os níveis ocupados de maneira a se obter uma densidade total média com simetria esférica.

O potencial equivalente $U_C(r)$ será encontrado através da equação de Poisson :

$$\nabla^2 U_C(r) = -8\pi\rho_0 \quad (2.2)$$

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

$$V_C(r) = \frac{2Z}{r} - U_C(r) \quad (2.3)$$

Ao potencial Coulombiano total de um átomo deverá ser acrescentada uma contribuição dos átomos vizinhos. Pela aproximação “muffin-tin”, o resultado da soma das contribuições dos átomos vizinhos em torno de um átomo dará origem a uma função de simetria esférica. Contribuições não esféricas são consideradas como a se anular e são ignoradas [7]. O potencial $V_{CT}(r)$ total será então para um átomo :

$$V_{CT}(r) = V_C(r) + \sum_i^{\text{vizinhos}} V_0(a_i|r), \quad (2.4)$$

onde $V_0(a_i|r)$ corresponde à contribuição esférica do potencial de um átomo vizinho situado à uma distância a_i . Uma vez determinada a distribuição radial do potencial dentro da esfera “muffin-tin”, torna-se necessário considerar a região de potencial constante entre as esferas. O valor do potencial na região limite, ou seja no raio “muffin-tin” r_{mt} , não pode ser utilizado, pois implicaria em um fluxo de carga através do cristal. O esquema comumente empregado, proposto por Mattheiss [7], assegura a conservação de carga elevando o potencial intersticial para um nível apropriado, introduzindo um pequeno degrau (fig. 2.2-a). O valor deste potencial constante será obtido através do cálculo da média do potencial V_{CT} na região delimitada internamente pelo raio “muffin-tin” (r_{mt}) e externamente pelo raio r_0 (fig. 2.2-b), correspondente ao raio médio de um átomo no espaço livre do cristal (raio de Wigner-Seitz) :

$$V_{medio} = 3 \int_{r_{mt}}^{r_0} \frac{V_{CT}(r)r^2 dr}{r_0^3 - r_{mt}^3} \quad (2.5)$$

Ao potencial $V_{CT}(r)$ deve ser ainda acrescentada uma correção de “exchange”, que decorre da propriedade de antisimetria dos elétrons associada ao princípio de exclusão de Pauli. É comumente utilizada uma aproximação local (baseada na densidade total eletrônica ρ) do tipo :

$$V_X(r) = \alpha V_X^{Slater}(r), \quad (2.6)$$

onde

$$V_X^{Slater}(r) = -3 \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.7)$$

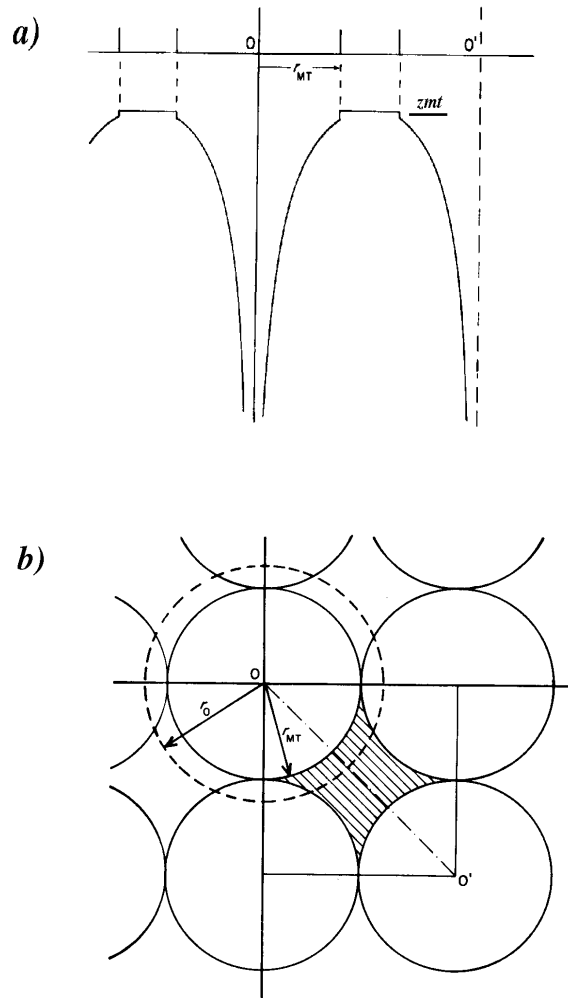


Figura 2.2: Modelo de potencial “Muffin-tin”. a) Representação do potencial “muffin-tin” onde pode ser visualizado o pequeno degrau de potencial entre as esferas (representado por zmt), o chamado zero “muffin-tin”. b) Esquema de cálculo do zero “muffin-tin” : média do potencial entre r_{mt} e r_0 .

sendo usualmente adotado para o parâmetro α um valor de 0.67 (aproximação KSG) [8].

Antes de ser espalhado pelas esferas “muffin-tin” o feixe de elétrons incidente tem que atravessar uma barreira de potencial de maneira a passar do vácuo para dentro do cristal. Desta forma o feixe de elétrons sofre uma refração análoga à sofrida pela luz ao passar pela interface entre dois meios de índices de refração diferentes. Este potencial é frequentemente denominado *potencial interno*, ao qual é normalmente atribuído um valor constante por toda a faixa de energia envolvida nos cálculos das curvas $I(V)$. Este valor é otimizado durante o processo de comparação teoria-experimento (posteriormente discutido) efetuado durante o processo de determinação estrutural. Em adição aos processos elásticos, espalhamentos inelásticos (devido a fônons e plasmons presentes no cristal) também ocorrem e a experiência mostra que as intensidades dos feixes difratados são apenas uma pequena porcentagem da intensidade do feixe incidente. Em um cálculo LEED, estes processos de perda são incorporados acrescentando-se uma componente imaginária ao *po-*

tencial interno. Ao se acrescentar este termo imaginário, construímos o *potencial interno* complexo denominado potencial ótico. Sendo assim, este potencial pode ser expresso como uma quantidade complexa: $V_0 = V_{0R} + iV_{0I}$. A existência desta parte imaginária do potencial interno é um elemento crucial na teoria LEED, uma vez que este determina a largura mínima dos picos de difração presentes nas curvas $I(V)$ e também restringe as suas intensidades a valores finitos. A componente complexa do potencial interno pode ser experimentalmente determinada através do ajuste da largura dos picos de difração coletados, e observa-se que este potencial varia pouco com a energia [9, 10]. Portanto devido à esta pequena variação para o caso de metais utiliza-se normalmente valores fixos entre 3 a 5 eV para toda a faixa de energia dos cálculos teóricos, sendo que no caso de semicondutores valores mais altos são mais apropriados.

Uma vez obtido o potencial atômico total, com simetria esférica, pode-se utilizar o método das ondas parciais [11] para o cálculo de espalhamento atômico. As soluções da equação de Schrödinger na região fora das esferas “muffin-tin” serão as funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipos $h_l^1(kr)$ e $h_l^2(kr)$:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2}[h_l^1(kr) + h_l^2(kr)], \quad (2.8)$$

onde j_l é a função esférica de Bessel e $k = [E + V_{0R}]^{\frac{1}{2}}$, com V_{0R} a parte real do potencial interno. A forma assintótica desta solução é :

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \approx i^{-(l+1)} \frac{e^{ikr}}{kr} + i^{(l+1)} \frac{e^{-ikr}}{kr}, \quad (2.9)$$

que mostra que j_l se comportará na forma assintótica como a soma de uma onda transmitida e uma refletida, ambas de igual magnitude, satisfazendo a conservação da corrente de probabilidade. Pode-se escrever então a solução j_l de outra forma, levando-se em conta que a onda transmitida manterá a mesma magnitude, mas apresentará uma diferença de fase (“phase-shift”) devido ao espalhamento pelo potencial do átomo :

$$j_l(kr) = \frac{1}{2}[e^{i2\delta_l} h_l^1(kr) + h_l^2(kr)], \quad (2.10)$$

onde δ_l será a chamada diferença de fase (“phase-shift”). As ondas transmitidas e refletidas apresentam o mesmo valor de l (momento angular), devido à simetria esférica

apresentada pelo potencial. Desta maneira, o processo de espalhamento pelo potencial terá gerado a onda espalhada :

$$\frac{1}{2}[e^{2i\delta_l} - 1]h_l^1(kr), \quad (2.11)$$

que consiste na diferença entre as equações 2.10 e 2.8. O prefator de h_l^1 representa a amplitude da onda espalhada em relação à onda não espalhada j_l . Pode-se então expressar as amplitudes de espalhamento para diferentes valores de l (momento angular) em termos de uma matriz t de espalhamento atômico, cujo elemento t_l será dado por :

$$t_l = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} [e^{2i\delta_l} - 1] = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} \text{sen}\delta_l e^{i\delta_l} \quad (2.12)$$

O espalhamento atômico será então totalmente descrito pelas diferenças de fase para os diferentes valores do momento angular l . O cálculo destas diferenças de fase se baseia no fato de que as soluções da equação de Schrödinger dentro e fora da esfera “muffin-tin” devem apresentar continuidade na interface (raio “muffin-tin”). A solução no interior da esfera será obtida através da integração numérica da equação de Schrödinger, uma vez que o potencial não apresentará uma forma analítica simples. 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. O procedimento então empregado consiste em se igualar as derivadas logarítmicas destas soluções no ponto equivalente ao raio “muffin-tin” (r_{mt}). Sejam $R_l(r)$ a solução no interior e (2.10) a solução na região intersticial teremos então :

$$\frac{R_l'(r_{mt})}{R_l(r_{mt})} = \frac{e^{2i\delta_l} h_l^{1'}(kr_{mt}) + h_l^{2'}(kr_{mt})}{e^{2i\delta_l} h_l^1(kr_{mt}) + h_l^2(kr_{mt})}, \quad (2.13)$$

onde o sinal (') corresponde à derivada primeira com relação a r .

Pode-se então determinar as diferenças de fase através da fórmula :

$$\delta_l = \frac{1}{2i} \ln \left[\frac{L_l h_l^2 - h_l^{2'}}{h_l^{1'} - L_l h_l^1} \right]_{r_{mt}}, \quad (2.14)$$

com $L_l = \frac{R_l'}{R_l}$ a derivada logarítmica.

Como entretanto as esferas “muffin-tin” estarão vibrando em torno de suas posições médias devido a efeitos da temperatura, as diferenças de fase serão afetadas por tais oscilações provocando uma redução da intensidade dos feixes difratados, e conseqüentemente, um aumento da “intensidade de fundo” (“background”). Faz-se necessário então incluir efeitos devido à vibração térmica da rede nos cálculos de intensidade LEED. Pode-se mostrar que o fator de Debye-Waller aparecerá multiplicando as amplitudes de espalhamento atômicas [2, 3, 4], gerando uma nova matriz de espalhamento atômico dependente da temperatura do sólido. A amplitude de espalhamento atômico devido ao potencial esférico sem efeitos de temperatura pode ser escrita na forma [2] :

$$f(\theta) = -4\pi \sum_l (2l+1) t_l P_l(\cos \theta), \quad (2.15)$$

com θ sendo o ângulo entre a onda incidente e a direção de espalhamento e t_l os elementos dados por (2.12).

Se considerarmos as vibrações térmicas como sendo isotrópicas, podemos expandir a nova amplitude de espalhamento atômica em termos de polinômios de Legendre P_l :

$$f(\theta)e^{-M} = -4\pi \sum_l (2l+1) t_l(T) P_l(\cos \theta), \quad (2.16)$$

com e^{-M} o fator de Debye-Waller e $t_l(T)$ os novos elementos de matriz a serem determinados a partir de :

$$t_l(T) = \sum_{l'l''} i^{l'} \exp[-2\alpha(E + V_{0R})] j_{l'}[-2\alpha(E + V_{0R})] t_{l''} \times \left[\frac{4\pi(2l'+1)(2l''+1)}{(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \int Y_{l''0}(\Omega) Y_{l'0}(\Omega) Y_{l0}(\Omega) d\Omega, \quad (2.17)$$

com $\alpha = (m/\hbar^2) \langle (\delta\vec{r})^2 \rangle$, sendo $\langle (\delta\vec{r})^2 \rangle$ a amplitude quadrática média das vibrações e m a massa atômica expressa em unidades atômicas. A integral acima é realizada sobre o ângulo sólido total.

Usando a equação 2.12 que relaciona os elementos de matriz t_l às diferenças de fase δ_l e os valores obtidos para $t_l(T)$ através da equação anterior podemos obter novas diferenças de fase, agora dependentes da temperatura :

$$\delta_l(T) = \frac{1}{2i} \ln \left[1 - \frac{4kim}{\hbar^2} t_l(T) \right] \quad (2.18)$$

Como supomos que os átomos do cristal vibram de maneira isotrópica, teremos que o fator de Debye-Waller será dado por :

$$M = \frac{1}{2} \langle (\delta\vec{k}\delta\vec{r})^2 \rangle = \frac{1}{6} |\delta\vec{k}|^2 \langle (\delta\vec{r})^2 \rangle, \quad (2.19)$$

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

No limite de altas temperaturas, ou seja $T \gg \Theta_D$ onde Θ_D é a temperatura de Debye da superfície, teremos, em unidades atômicas :

$$\langle (\delta\vec{r})^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} \simeq \frac{9T}{mk_B\Theta_D^2}, \quad (2.20)$$

com a constante de Boltzmann k_B em hartrees/kelvin, e as temperaturas de Debye Θ_D e da amostra T em kelvin. No limite de temperaturas baixas, $T \leq \Theta_D$ teremos :

$$\langle (\delta\vec{r})^2 \rangle_{T \rightarrow 0} \simeq \frac{9T}{mk_B\Theta_D} \left[\frac{1}{4} + 1.642 \frac{T^2}{\Theta_D^2} \right] \quad (2.21)$$

Através das equações 2.20 e 2.21 e do fator de Debye-Waller, obtêm-se então um conjunto de diferenças de fase dependentes da temperatura (eq. 2.18) e desta maneira consegue-se incluir efeitos de vibrações térmicas dos átomos da superfície nos cálculos das curvas I(V).

Espalhamento por um plano periódico de átomos.

O espalhamento por um átomo, como discutido na seção anterior, pode ser descrito em termos de uma matriz de espalhamento t . Para incluir-se o efeito de um espalhamento subsequente por outro átomo é necessário se expressar matematicamente como uma onda esférica de dado momento angular $L' = (l'm')$, centrada em um primeiro átomo em \vec{r}_1 , se propaga para o segundo átomo e como esta se decompõe em ondas esféricas centradas no segundo átomo em \vec{r}_2 . O resultado é dado por uma função de Green, supondo potencial constante entre os átomos:

$$G_{LL'}^{21} = -4\pi i \frac{2m_e}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i^{l'_1} a(L, L', L_1) h_{l'_1}^1(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1), \quad (2.22)$$

com m_e a massa do elétron e a soma em L_1 se estendendo 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 a são os coeficientes de Clebsch-Gordan :

$$a(L, L', L_1) = \int Y_L^*(\Omega) Y_{L'}(\Omega) Y_{L_1}(\Omega) d\Omega, \quad (2.23)$$

onde a integral é realizada sobre o ângulo sólido total.

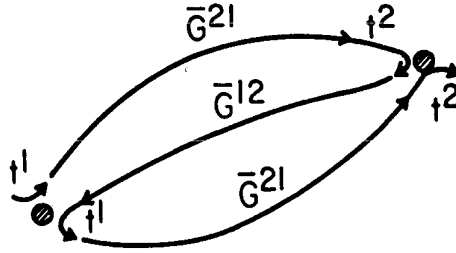


Figura 2.3: Exemplo de sequência de eventos de espalhamento entre 2 átomos.

A matriz t (eq. 2.12) expressa a amplitude de espalhamento de uma onda esférica por um átomo, sendo que o valor do momento angular (lm) não muda, devido à simetria esférica do potencial. Agora, usando a definição 2.22 temos que o produto $G_{LL'}^{21} t_l^1$ expressa o fato de que a onda esférica $L' = (l'm')$ incidente no átomo 1 é espalhada em uma onda L' partindo do átomo 1 que induz uma onda incidente $L = (lm)$ chegando no segundo átomo. Torna-se possível então combinar vários eventos de espalhamento múltiplo sequencialmente. Sendo t^1 e t^2 as respectivas matrizes t de espalhamento do primeiro e segundo átomos, pode-se expressar a amplitude de uma sucessão de espalhamentos, como a descrita na figura 2.3, como : $t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1$, utilizando-se a notação matricial. Se somarmos as amplitudes de espalhamento de todos os caminhos possíveis que terminam nos átomos 1 e 2 teremos respectivamente as matrizes de espalhamento total T^1 e T^2 [2, 4]:

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} t^2 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + \dots \quad (2.24)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} t^1 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + \dots \quad (2.25)$$

que podem ser escritas na forma :

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} T^2 \quad (2.26)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} T^1 \quad (2.27)$$

As equações 2.26 e 2.27 constituem um conjunto de equações auto-consistente que pode ser escrito na forma :

$$\begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -t^1 G^{12} \\ -t^2 G^{21} & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Consideraremos agora um plano periódico de átomos idênticos que se estende ao infinito em todas as direções, apresentando apenas um átomo por célula unitária. Estes átomos idênticos apresentarão uma mesma matriz de espalhamento atômico t . Devido à simetria periódica, a difração de uma onda esférica incidente em um dos átomos será idêntica à de um onda esférica incidente em qualquer um dos outros átomos. Pode-se então definir o espalhamento por um plano periódico de átomos através de uma matriz de espalhamento total τ dada por [2, 4] :

$$\tau = t + t \left[\sum_n G^{in} \right] \tau, \quad (2.29)$$

com a soma em n se estendendo sobre todos os átomos e G^{in} representando o propagador (função de Green) entre os átomos i e n .

Uma nova função de Green pode ser definida de maneira que inclua a soma sobre todos os átomos e que permita reescrever 2.29 na forma :

$$\tau = (1 - tG)^{-1}t = t(1 - Gt)^{-1}, \quad (2.30)$$

na qual τ é definida apenas em função da matriz de espalhamento atômico t . A equação acima resolve o problema de espalhamento múltiplo em um plano periódico de átomos, incluindo um número infinito de átomos, de maneira auto-consistente, envolvendo infinitas ordens de espalhamento múltiplo.

Um plano periódico de átomos espalha um feixe incidente de elétrons em um conjunto de outros feixes com direções bem definidas, e as intensidades destes feixes espalhados precisa ser conhecida. Para isto torna-se necessário obter uma relação entre uma matriz- t $t_{LL'}$, que fornece a amplitude de difração entre duas ondas esféricas L' e L e uma matriz

de difração que forneça a amplitude de difração entre duas ondas planas \vec{k}_{in} e \vec{k}_{out} . Para uma rede com periodicidade bidimensional (camada atômica) tal relação é dada por:

$$M_{out,in} = -\frac{8\pi^2 i}{A k_{outz}} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{out}) t_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_{in}), \quad (2.31)$$

onde A é a área da célula unitária bidimensional. Para uma camada atômica simples, podemos aplicar diretamente a equação 2.31 utilizando a matriz total de espalhamento τ (eq. 2.30):

$$M_{g',\vec{g}}^{\pm\pm} = -\frac{16\pi^2 i m}{A k_{g_z}^+ \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{g'}^{\pm}) \tau_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}) + \delta_{g'\vec{g}} \delta_{\pm\pm}, \quad (2.32)$$

sendo que os deltas de Kronecker foram adicionados a esta expressão para representar as ondas planas não espalhadas que são transmitidas sem nenhuma mudança de direção .

Matrizes que permitam descrever a reflexão e transmissão total podem ser obtidas para o plano periódico de átomos a partir da matriz τ [2, 4] :

$$r^{+-} = M^{+-}, r^{-+} = M^{-+}, t^{++} = M^{++}, t^{--} = M^{--}, \quad (2.33)$$

onde os sinais + e - representam respectivamente os sentidos de propagação , em relação á direção normal à camada atômica e as matrizes $M^{\pm\pm}$ podem ser obtidas através de 2.32.

Espalhamento entre camadas

Para se calcular exatamente a reflexão por duas camadas atômicas, incluindo todo o espalhamento múltiplo, deve-se somar explicitamente todas as ordens de espalhamento múltiplo ocorrendo entre as camadas individuais (uma vez que o espalhamento múltiplo em cada camada individual pode ser resolvido pelo procedimento anteriormente descrito). Sejam A e B duas camadas atômicas adjacentes (fig. 2.4) e P_1^{\pm} , P^{\pm} e P_2^{\pm} propagadores do tipo onda plana entre os planos 1 e A, A e B e B e 2 respectivamente. Pode-se então escrever em notação matricial a refletividade do par de camadas A+B como (fig. 2.4):

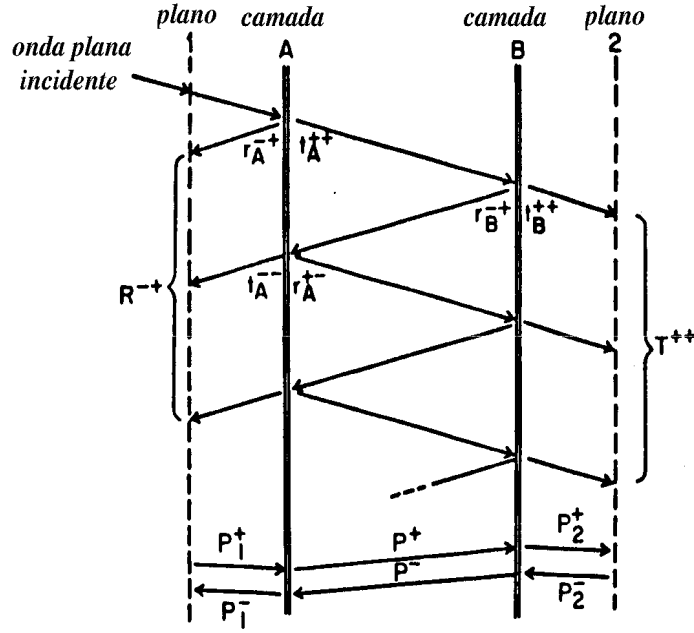


Figura 2.4: Esquema de cálculo de espalhamento múltiplo total entre um par de camadas atômicas.

$$\begin{aligned}
R^{\mp} &= P_1^- r_A^{-+} P_1^+ + P_1^- t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ \\
&\quad + P_1^- t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \dots \\
&= P_1^- [r_A^{-+} + t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++}] P_1^+,
\end{aligned} \tag{2.34}$$

onde I é a matriz identidade.

A soma infinita sobre todos os caminhos produz uma série geométrica que leva a uma expressão exata para o espalhamento múltiplo entre 2 camadas. Se fizermos os planos 1 e 2 (fig. 2.4) coincidirem exatamente com as camadas A e B, teremos para o par de camadas A+B :

$$R^{-+} = r_A^{-+} + t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++}, \tag{2.35}$$

$$T^{++} = t_B^{++} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++}, \tag{2.36}$$

$$R^{+-} = r_B^{+-} + t_B^{++} P^+ r_A^{+-} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--}, \tag{2.37}$$

$$T^{--} = t_A^{--} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--}, \tag{2.38}$$

onde $P_{\vec{g}}^{\pm} = \exp(\pm i \vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \cdot \vec{r}_{BA})$ representa o propagador entre as camadas A e B e \vec{r}_{BA} um vetor ligando pontos de referência nas camadas A e B.

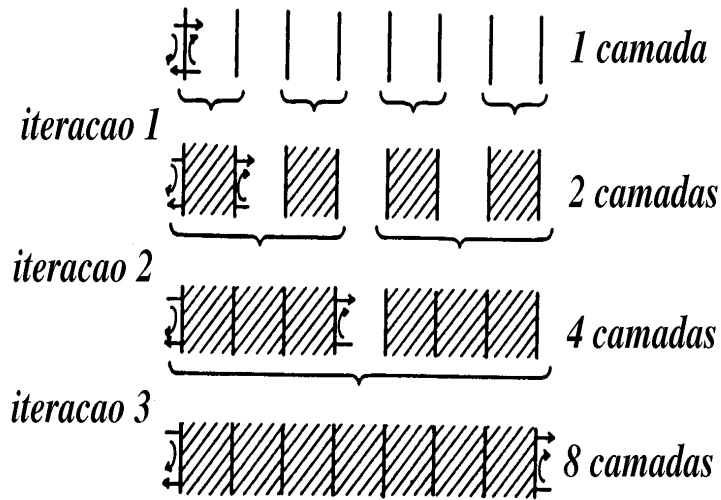


Figura 2.5: Processo de cálculo de espalhamento entre camadas ‘layer doubling’.

Para o caso de espalhamento por mais de 2 camadas, podemos calcular as matrizes de reflexão e transmissão totais através de sucessivas iterações da metodologia empregada para o caso de 2 camadas. O cálculo desta matriz de reflexão R^{+-} das camadas assim empilhadas convergirá devido ao valor do livre caminho médio do elétron no sólido (efeito incluído nos cálculos através da parte imaginária do ‘potencial interno’). Tipicamente dez camadas atômicas levarão à convergência para o caso de metais. Devido à periodicidade do cristal perpendicularmente à superfície, a interação se tornará mais rápida quando camadas idênticas forem empilhadas. Neste caso, a cada passo a iteração dobrará a espessura do bloco de camadas empilhadas, combinando dois blocos idênticos, como pode ser visualizado na figura 2.5. O passo da iteração n combinará dois blocos idênticos, com 2^{n-1} camadas cada um, em um bloco com 2^n camadas. Este é o chamado método ‘Layer Doubling’ desenvolvido por Pendry [2, 4]. Este método fornece a matriz reflexão de um bloco de camadas idênticas, que será utilizado no cálculo do volume do cristal (‘bulk’). Camadas diferentes daquelas do interior do cristal (‘bulk’), correspondentes à superfície podem ser adicionadas através do procedimento previamente descrito (fig. 2.4).

Outra metodologia utilizada para o cálculo de espalhamento múltiplo de um bloco de camadas atômicas consiste no método ‘Renormalized Forward Scattering(RFS)’ [2, 4], o qual se utiliza do princípio de que a transmissão através de uma camada atômica pode ser descrito por ondas planas modificadas por espalhamento ‘frontal’ em ondas planas transmitidas com diferentes ângulos de espalhamento. A reflexão por qualquer camada é considerada fraca, e a perturbação se baseia em uma expansão da refletividade total da superfície em termos do número de reflexões internas sofridas. O termo de ordem mais baixa contém todos os caminhos que apresentam apenas uma reflexão, mas transmissão por qualquer número de camadas; o próximo termo conterá apenas caminhos que sofreram reflexão tripla e assim por diante, como pode ser observado no diagrama apresentado na

figura 2.6-a).

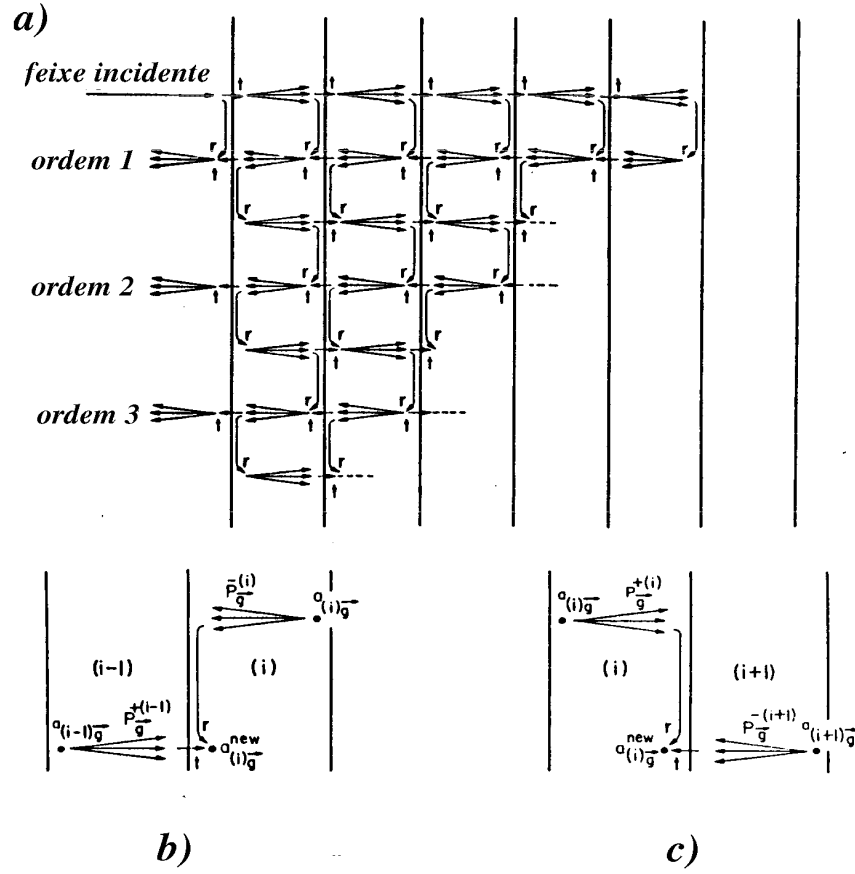


Figura 2.6: Processo de espalhamento entre camadas ‘Renormalized Forward Scattering (RFS). a) diagrama mostrando as iterações de diferentes ordens, correspondentes a 1, 2 e 3 reflexões internas. b) esquema de cálculo da amplitude da onda penetrante (eq. 2.39). c) esquema de cálculo da amplitude da onda emergente (eq. 2.40).

As amplitudes da onda plana $a_{(i)\vec{g}}$ na i -ésima distância interplanar serão para penetração (fig. 2.6-b) :

$$a_{(i)\vec{g}}^{pen} = \sum_{\vec{g}'} (t_{\vec{g}\vec{g}'}^{++} P_{\vec{g}'}^{+(i-1)} a_{(i-1)\vec{g}'} + r_{\vec{g}\vec{g}'}^{+-} P_{\vec{g}'}^{-(i)} a_{(i)\vec{g}'}) \quad (2.39)$$

e para emergência (fig. 2.6-c) :

$$a_{(i)\vec{g}}^{em} = \sum_{\vec{g}} (t_{\vec{g}\vec{g}}^{--} P_{\vec{g}}^{-(i+1)} a_{(i+1)\vec{g}} + r_{\vec{g}\vec{g}}^{-+} P_{\vec{g}}^{+(i)} a_{(i)\vec{g}}) \quad (2.40)$$

O esquema RFS utiliza tipicamente apenas 12 a 15 camadas, e três a quatro ordens de iteração para atingir a convergência, e implica em uma enorme economia de esforço computacional quando comparado com o processo ‘layer doubling’.

Alguns pacotes de programas tem sido desenvolvidos ao longo dos anos para se realizar os cálculos de espalhamento múltiplo. O pacote LEED convencional de Van Hove e Tong [3] consiste em um conjunto de subrotinas utilizadas para os cálculos de espalhamento múltiplo. Um programa deve ser montado, a partir destas subrotinas, para cada sistema a ser estudado. O programa CAVLEED [12] posteriormente desenvolvido, permitia realizar cálculos em sistemas com até 2 átomos por célula unitária. O grupo de Berkeley posteriormente desenvolveu o programa TLEED, que se utilizava da eficiente aproximação “Tensor-LEED” [13], permitindo uma considerável redução do tempo computacional. Este programa evoluiu atualmente para um grande número de versões diferentes como a SATLEED (‘Symmetrized Automated Tensor LEED’) que permite a exploração da simetria do sistema estudado, reduzindo o esforço computacional dos cálculos e a versão MSATLEED (‘Multi Symmetrized Automated Tensor LEED’) que permite combinar 2 diferentes terminações de superfície durante o cálculo. O pacote LEEDFIT [14, 15, 16, 17, 18] desenvolvido pelo grupo de Munique permite a otimização automatizada não só dos parâmetros estruturais como também de vários outros parâmetros não estruturais, tais como as temperaturas de Debye dos átomos da superfície. Mais recentemente foi desenvolvido em Cambridge um novo programa [19], totalmente em linguagem C, o chamado CLEED. Este programa ainda não se encontra documentado detalhadamente na literatura.

2.4 Comparação Teoria x Experimento

Como previamente discutido a determinação estrutural de superfícies via LEED é realizada fazendo-se a comparação das curvas $I(V)$ obtidas teoricamente com as experimentais. Para o processo de determinação estrutural os parâmetros estruturais tidos como “mais importantes” devem ser variados de forma a se passar por um número significativo de modelos. Desta maneira, uma grande quantidade de dados deve ser comparada e um método sistemático, objetivo e quantitativo de comparação se torna essencial para uma análise estrutural via LEED. Entretanto, a decisão de “o que” e “como” se comparar e a compreensão dos resultados é uma questão complicada. A metodologia normalmente empregada em LEED consiste na utilização de um algoritmo de comparação que nos fornece um número, como resultado, implementado de maneira que para a comparação de

duas curvas idênticas este resultado seja 0 e, à medida que as curvas vão se diferenciando, este número vai aumentando. Este algoritmo é conhecido como *fator-R* e foi trazido da técnica de difração de raios-X para a LEED.

Numa análise estrutural através da difração de elétrons lentos o que realmente temos em mãos para utilizar na comparação são os picos presentes nas curvas $I(V)$, sendo suas posições e alturas (intensidades) as principais características exploradas durante a mesma. Portanto, o objetivo de um determinado fator-R é analisar uma destas características e nos fornecer o grau de concordância entre as curvas teóricas e experimentais. Um grande número de tais fatores vem sendo proposto, mas os mais representativos são o fator R_X [2] e o fator R_P de Pendry [20]. O fator R_X é definido como

$$R_X = A_1 \int |I_e - cI_t| dE \quad (2.41)$$

ou como

$$R_X = A_1 \int (I_e - cI_t)^2 dE, \quad (2.42)$$

onde os subscritos e e t significam experimental e teórico respectivamente. A integral é realizada sobre o intervalo de energia comum às intensidades I . As constantes A_1 , A_2 e c são definidas de maneira a tornar o fator R_X adimensional e normalizado. Estas constantes são dadas por

$$A_1 = \frac{1}{\int I_e dE} \quad (2.43)$$

$$A_2 = \frac{1}{\int I_e^2 dE} \quad (2.44)$$

$$c = \frac{\int I_e dE}{\int I_t dE} \quad (2.45)$$

A partir de suas possíveis definições, vemos que o fator R_X leva em conta apenas a altura relativa dos picos. Sendo assim, eles não são muito sensíveis aos parâmetros estruturais, uma vez que a altura dos picos é fortemente influenciada por parâmetros não estruturais, tal como a temperatura de Debye dos átomos da superfície.

Com o objetivo de enfatizar a importância de se analisar a posição dos picos, pois esta característica é extremamente dependente dos parâmetros estruturais, Pendry [20] sugeriu um fator- R que visava tratar todos os picos por igual. O fator R_P é baseado na suposição de que uma curva $I(V)$ pode ser escrita, aproximadamente, por uma série de lorentzianas. Desta forma, se uma curva $I(V)$ possui N picos, ela pode ser escrita por :

$$I(E) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{(E - E_j)^2 + V_{0I}^2}, \quad (2.46)$$

onde A_j é a amplitude do pico centrado na energia E_j e V_{0I} a parte imaginária do potencia interno. O fator R_P para um número n de pares de curvas é definido como:

$$R_P = \frac{\sum_{i=1}^n \int (Y_e^i - Y_t^i)^2 dE}{\sum_{i=1}^n \int ((Y_e^i)^2 - (Y_t^i)^2) dE}, \quad (2.47)$$

onde $L = I'/I$ é a derivada logarítmica de $I(E)$ e a função Y é dada por :

$$Y = \frac{L}{(1 + V_{0I}^2 L^2)} \quad (2.48)$$

Os dois fatores R acima descritos, assim como outros, dão ênfase a uma determinada características das curvas $I(V)$ e a questão de qual fator a se utilizar em uma determinação estrutural não pode ser facilmente resolvida. Entretanto, devido à sua maior sensibilidade às posições dos picos de difração, extremamente sensíveis aos parâmetros estruturais da superfície, o fator R_P é mais comumente empregado.

A determinação estrutural LEED envolverá uma metodologia indireta, de comparação entre curvas $I(V)$ teóricas e experimentais, realizada de maneira quantitativa através do fator R . A minimização deste fator possibilita escolher a estrutura que apresentará uma melhor concordância teoria-experimento dentre os vários modelos estruturais explorados. O problema de busca associado à minimização do fator R será discutido no próximo capítulo, assim como os diversos métodos de busca já utilizados.

Capítulo 3

O problema de busca associado à determinação de superfícies via LEED.

3.1 Introdução

Devido à impossibilidade de utilização da metodologia direta na determinação da estrutura de superfícies via LEED, como mencionado no capítulo anterior, uma metodologia indireta é utilizada, que consiste na comparação entre curvas experimentais e teóricas da intensidade espalhada versus a energia (curvas $I(V)$) dos feixes difratados. Esta comparação é realizada através do uso de um fator de correlação, ou fator R , que é capaz de quantificar a concordância entre as curvas $I(V)$, teóricas e experimentais [2]. Através da minimização do fator R torna-se possível determinar a estrutura que melhor se ajusta aos dados experimentais dentre os vários modelos estruturais propostos. A determinação estrutural de superfícies torna-se então basicamente um problema de busca, no qual tenta-se localizar o mínimo global do fator de correlação R em um espaço de parâmetros multidimensional, formado por variáveis estruturais e não estruturais.

Vários métodos de busca vêm sendo empregados na solução do problema de otimização estrutural. Nas seções seguintes faremos uma revisão sobre os vários métodos de busca (locais e globais) já utilizados em LEED, sendo que uma descrição mais detalhada de cada um destes métodos será apresentada nos apêndices A (métodos de busca local) e B (métodos de busca global).

3.2 Métodos indiretos - algoritmos de busca local.

Até recentemente a maioria das determinações estruturais via LEED, realizadas através de métodos indiretos, empregavam uma exaustiva exploração do espaço de parâmetros em uma metodologia do tipo ‘tentativa e erro’. Neste método, várias combinações fisicamente possíveis dos parâmetros estruturais são investigadas, através do cálculo do fator R para estas estruturas (caracterizando a concordância teórico-experimental das curvas $I(V)$), formando portanto uma malha (‘grid’) que se estende por uma fração fisicamente representativa, para o problema em estudo, do espaço de parâmetros. Este exaustivo processo de busca demanda um considerável tempo de computação e o esforço realizado neste processo obedece à uma relação de escala exponencial com o número de parâmetros variados. Como indicado por Pendry [21], a busca exaustiva realizada em LEED pertence à classe dos problemas de otimização completamente não-polinomiais ‘NP-complete’, os quais requerem um esforço computacional para localizar a solução que não obedece a uma relação de escala com nenhum polinômio em N (número de parâmetros). Esta classe de problemas é de especial importância na teoria da análise numérica, uma vez que mesmo melhorias consideráveis na velocidade de processamento dos computadores não são capazes de provocar um impacto significativo na solução de problemas do tipo ‘NP-complete’.

Mais recentemente, métodos de busca direta têm sido aplicados à determinação estrutural de superfícies. Estes procedimentos são baseados em métodos de descida (‘descent methods’), convertendo a busca N -dimensional em uma sequência de N buscas unidimensionais. A exploração da topografia local da hipersuperfície do fator R aumenta a eficiência da busca estrutural. Os métodos de busca direta, comparados com o método da malha (‘busca exaustiva’), apresentam melhorias significativas na relação de escala do esforço de busca, uma vez que a relação de escala apresentada por métodos baseados no cálculo de gradientes parece ser proporcional a N^2 , conforme verificado em estudos utilizando dados obtidos em determinações estruturais reais [22].

Entre os métodos de busca direta existentes, os que já foram aplicados na análise LEED são os seguintes: métodos *ad hoc* (Hooke & Jeeves e Simplex), métodos de conjuntos de direções (Powell), métodos de incremento restrito (Levenberg-Marquardt, Rosenbrook). Estes métodos não exigem o conhecimento da derivada da função a ser minimizada e utilizam um modelo de uma função quadrática para proceder à busca. Estes se baseiam no uso deste modelo quadrático sobre o método “steepest descent”, o qual utiliza uma busca linear (sobre uma direção pré-definida).

3.2.1 Método de Hooke & Jeeves

O método de Hooke e Jeeves [23, 24] é um tipo de método de descida que explora a forma local da hipersuperfície do fator R na vizinhança imediata de uma determinada estrutura, e avalia a melhor direção ao longo da qual o algoritmo deve se mover de maneira a reduzir o valor do fator R. A busca então prossegue nesta direção até que não seja mais possível diminuir o valor do fator R. Este esquema de busca será então repetido a partir do último ponto alcançado. Uma descrição do funcionamento deste algoritmo é apresentada no apêndice A. Este foi o primeiro algoritmo de busca local empregado na determinação estrutural de superfícies via LEED, utilizando cálculos dinâmicos completos, no trabalho pioneiro de Cowell e de Carvalho [24], onde foi aplicado à determinação estrutural da superfície CdTe(110) utilizando o programa CAVLEED [12].

3.2.2 Método Simplex

Dentre os vários algoritmos de busca multidimensional se destaca o simplex, não só por sua relativa simplicidade como também pelo fato de não se basear em uma sequência de minimizações lineares. O método simplex não requer o cálculo de derivadas e se utiliza de um simplex (conjunto de vértices) de $N+1$ pontos no espaço de parâmetros investigado, onde N corresponde ao número de parâmetros. A cada passo do processo de busca o vértice do simplex que apresenta o maior valor do fator R, se move em direção a face oposta do simplex, em uma tentativa de se obter um ponto com fator R mais baixo. O simplex se apresenta como um método robusto, apesar de não apresentar uma rápida convergência quando comparado com os outros métodos locais, sendo que seu desempenho é enormemente prejudicado pela presença de vales longos, rasos e curvos na topografia da hipersuperfície do fator R.

Juntamente com o método de Powell vem sendo utilizado nos pacotes de programas LEED desenvolvidos pelo grupo de Berkeley [25]. O grupo de Cambridge (G. Held e colaboradores) também vem utilizando este algoritmo de busca em seu programa LEED, o chamado CLEED [19].

Ambos os métodos de Hooke & Jeeves e o Simplex embora se mostrem úteis em vários problemas, não têm sido muito usados principalmente pelo fato de que seus embasamentos teóricos são deficientes.

3.2.3 Métodos de Conjuntos de Direções (Powell)

Um grupo de algoritmos que se mostram bastante eficientes no processo de busca são os métodos de conjuntos de direções. Estes métodos são parte dos chamados “métodos de direções conjugadas” os quais usam uma aproximação quadrática para se chegar ao

mínimo da função. Dentre eles se destaca o método de Powell [26], que consiste na verdade em uma variação do método de Smith onde todas as direções de busca são igualmente tratadas, mantendo-se a terminação quadrática. Estes métodos executam a minimização da função (fator R em LEED) ao longo de um conjunto de direções independentes que são atualizadas à medida que o processo de busca prossegue. A minimização ao longo de cada direção é realizada independentemente, através de um método de minimização unidimensional. Esta minimização unidimensional é usualmente realizada pelo método de Brent [26, 27, 28], o qual mistura características de 2 métodos de otimização linear : ‘secção áurea’ [26] e interpolação parabólica reversa [26]. Com o objetivo de se otimizar a eficiência do processo de busca, o algoritmo atualiza o grupo de direções ao longo das quais tentará executar movimentos, com o objetivo de se obter um conjunto de “direções conjugadas” (ver apêndice A), de maneira que a minimização ao longo de uma direção não seja prejudicada pela subsequente minimização ao longo de outra. O algoritmo de Powell vem sendo utilizado com sucesso em várias determinações estruturais realizadas através dos conjuntos de programas LEED desenvolvidos pelo grupo de Berkeley [25].

3.2.4 Método de Marquardt

O chamado “método da expansão” [29] é muito utilizado em cristalografia por raios-X, se mostrando especialmente eficiente no refinamento estrutural. Este se baseia na minimização de uma função de ajuste, a qual usualmente consiste no desvio quadrático médio entre os pontos experimentais e teóricos. O cálculo das derivadas das intensidades de difração em relação aos parâmetros variados é neste caso necessário. Nesta sua implementação original, o “método da expansão” opera muito bem próximo ao mínimo, quando o gradiente é pequeno, devido ao fato de se basear em uma expansão linear das intensidades em função dos parâmetros investigados. Em regiões distantes do mínimo os métodos por gradientes [26] apresentam um melhor desempenho.

O algoritmo de Marquardt [30, 31] (ou Levenberg-Marquardt) consiste em uma engenhosa combinação dos métodos de gradiente e método da expansão, e uma discussão mais detalhada de seu mecanismo de funcionamento será apresentada no apêndice A. O método de Levenberg-Marquardt é um dos “métodos de incrementos restritos” onde a função é aproximada por uma série de Taylor truncada, mas os incrementos no processo de busca so mantidos restritos à região de validade da série, sendo que em geral este apresenta uma rápida convergência para o mínimo da função . Este algoritmo vem sendo utilizado como método de busca no conjunto de programas LEEDFIT do grupo de Munique [14, 15, 16, 17, 18].

3.2.5 Método de Rosenbrook

O algoritmo de Rosenbrook [32] é indicado para buscas nas quais já se tenha atingido a proximidade de um determinado mínimo. Este método identifica o conjunto de direções conjugadas (ver apêndice A) através do cálculo periódico da matriz Hessiana (matriz de derivadas parciais de segunda ordem) do fator R e atualiza durante o processo de busca o conjunto de direções conjugadas com as direções principais da matriz. Desta maneira, com a utilização do método de Rosenbrook, pode-se não só determinar a posição do mínimo, como também as correspondentes curvaturas do fator R na região próxima ao mínimo, informações necessárias para a avaliação das incertezas dos valores ótimos obtidos para os parâmetros pela determinação estrutural.

3.3 Métodos indiretos - algoritmos de busca global.

Um grande problema associado aos métodos de busca direta é que estes são capazes de localizar apenas um mínimo do fator R , sendo incapazes de distinguir entre um mínimo local e o mínimo global. Assim o procedimento comumente empregado para se localizar o mínimo global usando os métodos de busca direta consiste em se realizar vários processos de busca partindo de diferentes estruturas iniciais [33]. Através deste esquema espera-se localizar todos os mínimos do fator R existentes no espaço de parâmetros então explorado, incluindo o mínimo global. Entretanto, uma vez que o número de estruturas iniciais necessárias obedece a uma relação de escala exponencial com o número de parâmetros a serem variados, este esquema também representa um problema do tipo ‘NP-complete’. Além disso, este procedimento não fornece nenhuma garantia *a priori* de que todos os mínimos locais possam ser localizados, especialmente com uma distribuição complexa (não uniforme) de mínimos locais do fator R . Mas, apesar de todos estes problemas, os métodos de busca direta têm sido utilizados com sucesso na determinação da estrutura de superfícies via LEED [34, 35, 36].

Devido aos problemas apresentados pelos métodos de busca direta, existe um enorme interesse na possibilidade da aplicação de algoritmos de busca global aos estudos de cristalografia de superfícies por LEED. Um algoritmo de busca global, para se adequar a este propósito, deverá portanto ser capaz de identificar o mínimo global do fator R dentre todos os outros mínimos locais e apresentar uma relação de escala (com relação ao número de parâmetros variados) razoável quando comparado com o método da malha (‘grid’) ou com os métodos de busca direta.

3.3.1 Algoritmo de “Simulated Annealing

Um método de busca global que apresenta estas características é o ‘simulated annealing’ (SA), que tem atraído significativa atenção devido ao fato de estar sendo empregado com sucesso em problemas de otimização em larga escala em várias áreas como Física, Química, Estatística, Redes Neurais, Engenharia e Economia [26]. Em um trabalho recente Rous [37] propôs a utilização do algoritmo de ‘simulated annealing’ para o processo de minimização do fator R utilizado na análise estrutural de superfícies via LEED. O algoritmo foi então aplicado na busca do mínimo global do fator R (fator de correlação R_P de Pendry [20]) de uma hipersuperfície gerada por uma comparação teórica-teórica de curvas $I(V)$ calculadas para a superfície Ir(110)(1x2). O desempenho do método foi avaliado e uma relação de escala com relação ao número de parâmetros variados foi obtida. Uma simples análise estatística da topografia da hipersuperfície do fator R_P foi então utilizada para melhorar a eficiência do método, possibilitando assim uma convergência mais rápida para o processo de busca. O método ‘Simulated Annealing’ assim como sua variação ‘Fast Simulated Annealing’ [38], com a qual desenvolvemos um algoritmo para aplicação em LEED, serão melhor discutidos no capítulo 4.

3.3.2 Algoritmo Genético

Döll e Van Hove [39] propuseram a aplicação do algoritmo genético, o qual simula a evolução natural dos organismos vivos, ao processo de busca estrutural em LEED. Em seu trabalho aplicaram o algoritmo genético a uma comparação teoria-teoria para o sistema Ir(110)(1x2) e avaliaram o seu desempenho. Apesar do fato de uma relação de escala (‘scaling’) não ter sido estabelecida, os resultados obtidos com a otimização de três parâmetros estruturais indicaram que o algoritmo genético seria capaz de permitir encontrar a estrutura final (correspondente ao mínimo global do fator R_P) aproximadamente 10 vezes mais rapidamente do que o exaustivo método da malha (‘grid’). Este fator de comparação entre o algoritmo genético e o método da malha (10 vezes) pode aumentar consideravelmente se um maior número de parâmetros estruturais for investigado.

3.3.3 O algoritmo de amostragem aleatória de Kottcke e Heinz

Uma outra abordagem para o problema de otimização global em LEED foi sugerida por Kottcke e Heinz [40], utilizando um algoritmo que permite passos aleatórios, mas sempre para um valor mais baixo do fator R (‘downhill steps’- em contraste com o ‘simulated annealing’). Este método realiza um processo de busca global enquanto os valores do fator R estiverem altos, mas que se torna progressivamente local à medida que a concordância teórico-experimental melhora. Como nos outros casos este algoritmo foi aplicado a uma

comparação teórico-teórico para o sistema Ir(110)(1x2), mas também foi empregado em buscas estruturais envolvendo dados experimentais coletados para dois diferentes sistemas : FeAl(100) e $Mo_{0.95}Re_{0.05}(100)$ -c(2x2)-C [40]. Os resultados obtidos para o sistema Ir(110)(1x2) indicam uma relação de escala dada por $N^{2.5}$.

3.4 Métodos diretos

Apesar dos problemas relacionados à aplicação de métodos de inversão completa previamente discutidos, em um trabalho recente Pendry e colaboradores propuseram um método direto para LEED, baseado na aproximação Tensor-LEED [41, 42, 43, 44, 45]. A idéia fundamental deste método consiste em não se tentar uma inversão completa de um espectro de curvas $I(V)$ mas, em vez disso, se considerar apenas a diferença entre as curvas $I(V)$ experimentalmente obtidas e teoricamente calculadas para uma determinada estrutura referência. O método direto utiliza então esta diferença entre as curvas $I(V)$ teóricas e experimentais para diretamente determinar como a estrutura real da superfície difere da estrutura referência. Esta aproximação foi aplicada com sucesso à determinação estrutural de alguns sistemas relativamente simples [41, 42, 43, 44, 45].

Apesar dos resultados favoráveis obtidos, a metodologia direta proposta apresenta algumas desvantagens quando comparada com os métodos convencionais (métodos indiretos). Primeiramente, o método direto requer uma comparação das intensidades absolutas experimentais e teóricas, um procedimento problemático e indesejável, uma vez que é fato bem estabelecido que as desordens estática e dinâmica da superfície usualmente levam a um desajuste significativo entre as intensidades absolutas dos espectros teórico e experimental [2]. Esta dificuldade pode ser contornada pelo uso de fatores R , mas implicaria em um aumento da complexidade do método e no procedimento de inversão. Outra dificuldade apresentada por este método direto é que este requer a solução de um sistema de equações simultâneas “sobre-determinado” (no qual que o número de equações supera o número de variáveis a serem determinadas) que relacionam as diferenças de intensidade com os deslocamentos dos átomos. Isto ocorre porque, em determinações estruturais, tipicamente existem muito mais pontos experimentais em energia do que o número de parâmetros a serem determinados. Esta solução representa um problema difícil e de instabilidade numérica, que não apresenta uma solução exata, exigindo técnicas sofisticadas e que demandam considerável tempo computacional [46].

O verdadeiro potencial da utilização de métodos diretos é que, a princípio, estes evitariam o problema de busca, associado à localização do mínimo global do fator R em meio aos mínimos locais existentes. Entretanto, apesar dos resultados iniciais promissores [47], o método direto necessitará de um maior desenvolvimento até que se torne uma confiável alternativa aos métodos tradicionais como a metodologia tipo tentativa-erro (malha) e os métodos de otimização.

3.5 Perspectivas

Devido às deficiências apresentadas pelos métodos de busca global empregados na determinação da estrutura de superfícies através da metodologia direta, a investigação de novos métodos de busca global torna-se desejável. No próximo capítulo apresentaremos os promissores resultados obtidos com a aplicação do algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’, uma variação do algoritmo tradicional ‘Simulated Annealing’, à determinação da estrutura de superfícies. Além de apresentar uma boa habilidade em escapar de mínimos locais e em localizar o mínimo global do fator R , os resultados obtidos indicaram uma relação de escala bastante satisfatória.

Aplicação do algoritmo de busca global *Simulated Annealing* à cristalografia de superfícies via LEED.

4.1 Introdução

O algoritmo de ‘simulated annealing’ [48, 49, 50], como discutido no capítulo anterior, é uma técnica que tem atraído considerável atenção devido ao fato de ser apropriada para a solução de problemas de otimização em grande escala, especialmente aqueles em que o mínimo global se encontra em meio a muitos outros mínimos locais de menor profundidade. A diversidade de possíveis aplicações deste método, sempre associado a problemas que requerem a minimização de uma função custo, pode ser explicada por duas de suas principais características: pode ser empregado sem nenhuma ou pouca informação sobre a natureza específica do problema de otimização e pode ser facilmente incorporado em qualquer tipo de código fonte de programa empregado no processo de otimização em questão.

A principal característica do algoritmo de ‘simulated annealing’ é que ele permite, probabilisticamente, utilizar passos em direções que causem um aumento na função custo (função a ser minimizada : energia ou uma função de correlação como o fator R); ou seja, durante o processo de busca movimentos que aumentam o valor da função custo (‘uphill moves’) são aceitos, assim como movimentos que diminuem o valor da função custo (em nosso caso o fator R). Esta é a característica que torna o algoritmo capaz de localizar o mínimo global em meio a todos os outros mínimos locais. O mecanismo central do ‘simulated annealing’ é o critério de Metrópolis [51] que controla a probabilidade de um movimento ser aceito ou não, durante a busca. Partindo de um ponto inicial A , um passo

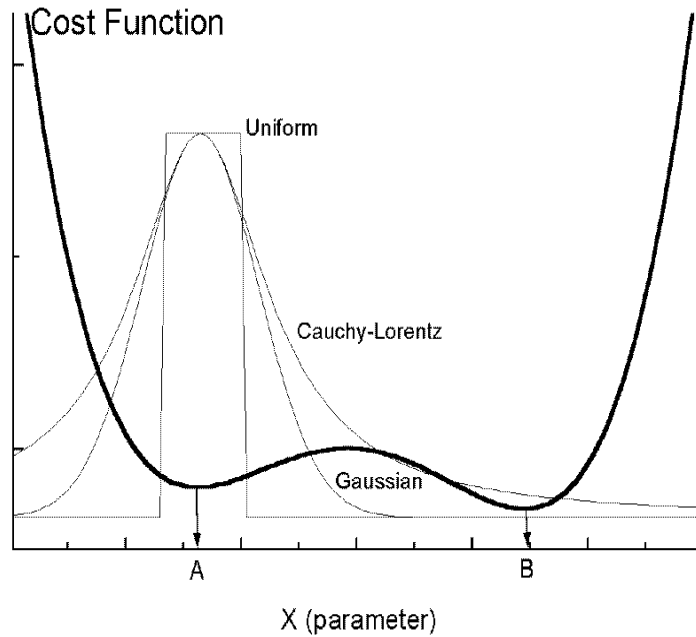


Figura 4.1: Comparação entre as distribuições de Cauchy-Lorentz, Gaussiana e Uniforme. As distribuições de Cauchy-Lorentz e Gaussiana se encontram representadas para a mesma ‘temperatura’.

aleatório δX é escolhido, levando a um novo ponto B. A mudança no valor da função custo $\Delta C = C(B) - C(A)$ é calculada. Se a mudança na função custo for negativa ($\Delta C \leq 0$), o movimento será aceito; se $\Delta C > 0$ então o movimento poderá ser aceito com uma probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann, ou seja se $P(\Delta C) = e^{-\frac{\Delta C}{T}}$ for maior ou igual a um número aleatório (com valor entre 0 e 1). Esta probabilidade é controlada por um parâmetro adimensional T (uma temperatura artificial), que é gradualmente reduzido durante o processo de busca. O algoritmo de ‘simulated annealing’ é basicamente um método de busca baseado em passos escolhidos aleatoriamente, aceitos ou rejeitados de acordo com o critério de Metrópolis, associado a uma redução gradual da ‘temperatura’ T.

4.2 O algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’

O principal objetivo a ser alcançado para se melhorar o desempenho do método de ‘simulated annealing’ é se conseguir reduzir a ‘temperatura’ o mais rápido possível, sem que a busca estrutural fique ‘presa’ em um mínimo local. O desafio então consiste em se encontrar a taxa de resfriamento mais rápida possível que ainda assegure uma probabilidade de se encontrar o mínimo global próxima ou igual a um. Um esquema interessante relacionado a este tópico é o de Szu e Hartley [38] que propõe a utilização de uma distribuição de Cauchy-Lorentz, em lugar de uma distribuição Gaussiana ou uniforme comumente

utilizadas, para a escolha dos passos aleatórios. Neste caso a distribuição da busca é semi-local, ou seja, os passos aleatórios são frequentemente locais (pequenos), mas ocasionalmente passos longos podem ser aceitos. Neste esquema, chamado ‘Fast Simulated Annealing’ (FSA), o ciclo de resfriamento pode ser consideravelmente mais rápido do que em outras implementações, tornando assim o processo de busca mais eficiente do ponto de vista computacional. Para ilustrar a probabilidade de visita do ‘Fast Simulated Annealing’ e das implementações comumente utilizadas do ‘simulated annealing’ (distribuições Gaussiana e uniforme), usaremos uma função unidimensional que apresenta um mínimo duplo, como pode ser visto na figura 4.1. As distribuições de Cauchy-Lorentz e Gaussiana (que dependem da ‘temperatura’) e a uniforme se encontram representadas em torno do mínimo menos profundo (fig. 4.1 - ponto A) representando a possibilidade do processo de busca ficar “preso” (‘trapping’) neste mínimo local. Podemos observar que a distribuição de Cauchy-Lorentz alcança o mínimo mais profundo (fig. 4.1 - ponto B) apresentando valores relativamente altos em seu interior. Enquanto isso a distribuição normal (Gaussiana) apresenta valores muito baixos no interior do mínimo mais profundo, possibilitando assim ao algoritmo de ‘simulated annealing’ uma chance bem menor de escapar deste mínimo local quando comparada com a distribuição de Cauchy-Lorentz. Utilizando a distribuição uniforme o algoritmo de ‘simulated annealing’ somente será capaz de escapar do mínimo local após executar um grande número de passos favoráveis, apresentando uma probabilidade ainda menor. No esquema utilizando a distribuição de Cauchy-Lorentz uma ‘temperatura’ mais alta implica em uma amostragem mais rápida e de maneira menos refinada, pois em média os passos executados serão grandes. À medida que a ‘temperatura’ é gradualmente reduzida a busca fica mais refinada, com uma média dos passos menor, porém ainda permitindo ocasionais passos longos.

Conforme anteriormente discutido, em um trabalho recente, Rous [37] implementou um algoritmo de ‘simulated annealing’ usando o código LEED convencional de Van Hove e Tong [3] e avaliou o seu desempenho aplicando-o à uma busca estrutural simples. O método foi então utilizado para localizar o mínimo global de uma hipersuperfície do fator R de Pendry (R_P) gerada por uma comparação teórico-teórico de curvas $I(V)$ calculadas para o sistema Ir(110)(1x2). Uma relação de escala (‘scaling’) envolvendo o número de estruturas aceitas antes da convergência da busca em função do número de parâmetros estruturais variados foi obtida. Além disso, uma análise estatística da topografia do R_P foi realizada, permitindo uma melhor definição dos parâmetros de controle do ciclo de resfriamento e conseqüentemente uma convergência mais rápida na busca (‘quenching transition’) [37]. Nesta implementação do ‘simulated annealing’ os passos aleatórios eram escolhidos de acordo com uma distribuição uniforme, tendo seu tamanho limitado por um valor máximo que não dependia da ‘temperatura’.

No presente capítulo apresentamos os resultados de estudos que tiveram como objetivo investigar a possibilidade de aplicação do método de busca global ‘Simulated Annealing’, assim como da variação ‘Fast Simulated Annealing’, à determinação estrutural de superfícies via LEED [52, 53]. Com este intuito aplicamos estes algoritmos a determinações

estruturais reais, utilizando conjuntos de curvas $I(V)$ experimentais coletadas para os sistemas Ag(111), Ag(110) e CdTe(110). Estes sistemas foram escolhidos devido ao fato de terem sido objetos de estudo de nosso grupo [34, 54]. Além disso, estes sistemas são adequados ao propósito de se testar o desempenho dos algoritmos SA e FSA, sendo o número de parâmetros estruturais envolvidos para o sistema CdTe(110) maior que para os sistemas Ag(111) e Ag(110). Comparações teoria-teoria foram também realizadas para o sistema CdTe(110), visando a caracterização do algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’. Esta caracterização teve como objetivo determinar duas importantes propriedades deste método: a influência do parâmetro “temperatura inicial” no processo de busca e a relação de escala apresentada, que nos permitiu avaliar a eficiência do método de busca em função do número de parâmetros estruturais investigados.

O algoritmo SA, nas duas variações exploradas, foi implementado utilizando o código LEED convencional de Van Hove e Tong, seguindo o esquema originalmente proposto por Rous [37], e que será discutido na seção 4.4. As modificações necessárias à variação FSA se basearam no esquema inicial proposto por Szu e Hartley [38] e em um estudo recente realizado por Tsallis e Stariollo [55].

4.3 Detalhes Experimentais

O conjunto de dados experimentais para o sistema Ag(111) foi coletado na Universidade de Warwick (UK) utilizando uma câmara de ultra alto vácuo equipada com o instrumental adequado para a preparação de amostras e caracterização de superfícies. Este sistema também está equipado com um sistema de câmera de vídeo combinado com uma ótica LEED reversa, operando a uma pressão típica de $1-2 \times 10^{-10}$ Torr. A superfície Ag(111) foi obtida a partir de um monocristal de Ag orientado por difração Laue de Raios-X e cortado através do método ‘spark erosion’. A superfície foi então polida várias vezes usando pasta de diamante progressivamente mais fina até que apresentasse uma aparência especular. Após ter sido introduzida na câmara de vácuo, a amostra foi limpa usando ciclos de bombardeamento por íons (Ar^+ - 3 keV) e ‘annealing’ ($500^{\circ}C$ durante 10 min.). A temperatura foi controlada utilizando um termopar do tipo ‘chromel-alumel’ em contato com a amostra. Os ciclos de limpeza da superfície foram repetidos até que nenhum traço de carbono, oxigênio ou enxofre fosse detectado através de espectros XPS, e que um nítido padrão (1x1) LEED pudesse ser observado. A amostra de Ag(111) teve então sua temperatura reduzida a $-110^{\circ}C$ usando um sistema de resfriamento por nitrogênio líquido. As intensidades dos feixes difratados dos padrões LEED no intervalo de 70 a 400 eV foram digitalizadas usando um sistema de vídeo Omicron LEEDStar. As curvas $I(V)$ obtidas de um padrão de difração à incidência normal nominal, resultaram em um total de 16 feixes difratados. Suas intensidades foram normalizadas pela intensidade da corrente do feixe incidente, e estas passaram por um processo de suavização (‘smoothing’) utilizando um algoritmo de polinômio de grau 3 de cinco pontos.

Os dados experimentais para o sistema CdTe(110) usados neste trabalho foram coletados usando uma câmara de ultra alto vácuo equipada com a instrumentação necessária à preparação da amostra e caracterização da superfície e com um difratômetro LEED controlado por computador. Este sistema pertence ao Laboratório de Física de Superfícies da UFMG, e opera a uma pressão típica de 5×10^{-10} Torr. O cristal de CdTe foi clivado à pressão atmosférica e a superfície (110) criada apresentou uma aparência especular. A amostra foi inserida no sistema de vácuo, sendo limpa através de ciclos de bombardeamento por Ar^+ a uma energia de 500 eV e com duração de 10 minutos. Após este procedimento, pôde ser observado um nítido padrão LEED (1x1) e nenhum vestígio de carbono, oxigênio ou enxofre pôde ser detectado através da técnica da espectroscopia de elétrons Auger. Os padrões LEED para a face CdTe(110) foram coletados em uma faixa de energia de 20 a 150 eV usando um sistema de vídeo Omicron LEEDStar. A amostra foi disposta no manipulador de maneira que a componente paralela do feixe de onda incidente ficasse sobre o plano especular de simetria apresentado por esta superfície, que corresponde ao plano paralelo às direções [001] e $[\bar{1}\bar{1}0]$, representadas na figura 4.11. Com esta situação, a simetria correspondente ao plano especular foi conservada e o valor do ângulo azimutal ϕ ficou restrito a dois possíveis valores : 0^0 ou 180^0 . As curvas I(V) de 10 feixes difratados foram coletadas a partir dos padrões LEED digitalizados. Suas intensidades foram normalizadas pela corrente do feixe incidente e sofreram um processo de suavização através de um algoritmo de polinômio de grau 3 de 5 pontos. Para a determinação do ângulo de incidência θ o seguinte procedimento foi utilizado : utilizando o modelo estrutural obtido previamente por Cowell e de Carvalho [24] para a face (110) do CdTe, curvas I(V) teóricas foram obtidas para vários valores do ângulo de incidência θ (em passos de 1^0 e na faixa de 0 a 15^0), para os dois valores possíveis de ϕ . Estas curvas teóricas foram comparadas com as experimentalmente coletadas e os resultados obtidos indicaram um mínimo bem definido do fator R_P para os valores de $\theta = 4^0$ e $\phi = 180^0$.

O conjunto de dados experimentais para o sistema Ag(110) foi coletado no mesmo sistema de ultra alto vácuo utilizado para o sistema CdTe(110), previamente descrito. A pressão típica de operação era de 5×10^{-10} Torr. O monocristal de Ag(110) foi fornecido pela Monocrystals Company (Richmond Heights, OH), com uma pureza nominal de 99.995 % e sendo previamente orientado na direção $\langle 110 \rangle$ ($\pm 1^0$). A face (110) apresentava uma aparência especular. Após a inserção na câmara de vácuo, a amostra foi limpa através de repetidos ciclos de bombardeamento por íons (Ar^+ à 0.5 keV) e aquecimento (450^0C por 20 min). Os ciclos de limpeza foram repetidos até que nenhum traço de carbono, oxigênio ou enxofre pudesse ser detectado através da espectroscopia de elétrons Auger, e que um nítido padrão LEED (1x1) fosse observado. A temperatura da amostra de Ag(110) foi mantida fixa em 27^0C e as intensidades dos feixes difratados dos padrões LEED foram digitalizadas em uma faixa de energia de 40 a 360 eV, à incidência normal nominal. As curvas I(V) foram obtidas para um total de 17 feixes, sendo posteriormente normalizadas com relação à corrente do feixe incidente, e passando por um processo de suavização através de um algoritmo de polinômio de grau 3 de 5 pontos. Foram calculadas médias sobre os feixes simetricamente equivalentes, levando a um conjunto de 7 feixes independentes.

4.4 Detalhes Computacionais

A implementação do algoritmo ‘simulated annealing’, como anteriormente discutido, foi realizada utilizando o código LEED convencional, de acordo com o esquema proposto previamente por Rous [37]. Um fluxograma desta implementação pode ser visualizado na figura 4.2.

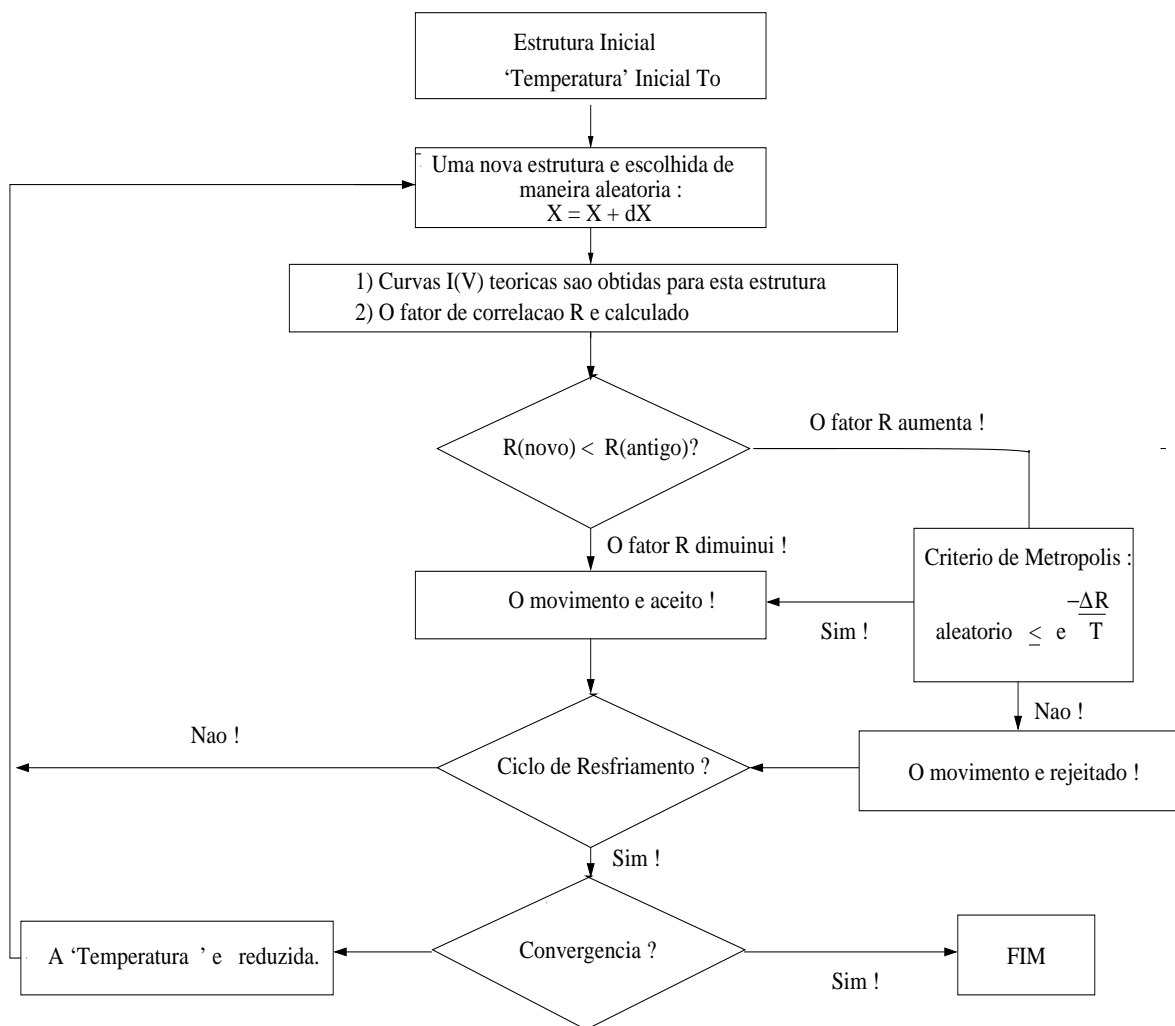


Figura 4.2: Fluxograma do algoritmo ‘simulated annealing’ implementado para a busca estrutural LEED [37]. A função custo a ser otimizada neste caso é o fator R.

Para testar a implementação do algoritmo este foi inicialmente aplicado ao sistema Ni(100), explorando a hipersuperfície do fator R_P gerada em uma comparação teoria-teoria. A distância entre a primeira e a segunda camadas foi variada dentro de um limite de 0.4 \AA , em relação aos seus valores na estrutura do tipo ‘bulk terminated’, não relaxada. O algoritmo SA mostrou-se capaz de localizar o mínimo global dentro da faixa explorada.

As modificações necessárias à implementação do método ‘Fast Simulated Annealing’ se restringiram basicamente à utilização de uma distribuição de Cauchy-Lorentz (em lugar de uma distribuição uniforme) na escolha dos passos aleatórios executados durante o processo de busca, e foram baseadas no esquema original sugerido por Szu e Hartley [38] e em um estudo recente realizado por Tsallis e Stariolo [55].

Os cálculos estruturais para os três sistemas (Ag(111), Ag(110) e CdTe(110)) foram realizados utilizando o modelo de potencial ‘muffin-tin’. Foram utilizados raios ‘muffin-tin’ de 1.45, 1.40 e 1.40 Å para os átomos de Ag, Cd e Te respectivamente. As funções de onda atômicas foram usadas para o cálculo do potencial de espalhamento e um parâmetro de Slater $\alpha = 2/3$ foi utilizado para a aproximação local de ‘exchange’. As diferenças de fase foram calculadas através da integração da parte radial da Equação de Schrödinger dentro das esferas ‘muffin-tin’. As curvas $I(V)$ teóricas foram calculadas usando o código LEED convencional (Van Hove-Tong) utilizando a aproximação ‘Reverse Forward Scattering’. Os cálculos foram realizados em microcomputadores (Pentium MMX 200 MHz, Pentium II 500 MHz, Pentium III 700 MHz, AMD K6 II 300 MHz e K6 II 500 MHz) utilizando o sistema operacional Linux, em uma estação de trabalho Alpha-Dec e em uma máquina IBM RS-6000 SP (CENAPAD MG/CO). Oito diferenças de fase foram empregadas nos cálculos para todos os sistemas, sendo que potenciais internos de $V_0 = (-10+4i)$ para Ag(111) e Ag(110), e $V_0 = (-1+5i)$ para o CdTe foram utilizados, sendo suas partes reais otimizadas durante o processo de busca.

4.5 Resultados e Discussão

4.5.1 Determinação da estrutura do sistema Ag(111) através do algoritmo SA : um primeiro teste.

Para um primeiro teste com o algoritmo ‘Simulated Annealing’ resolvemos aplicá-lo a um sistema já conhecido, no caso a face (111) da prata [54]. Nesta busca estrutural realizada para o sistema Ag(111) o espaçamento entre a primeira e a segunda camadas, assim como aquele entre a segunda e terceira camadas, foram variados dentro de um volume do espaço de parâmetros de $0.4 \times 0.4 \text{ \AA}^2$, em relação aos seus respectivos valores estruturais do tipo ‘bulk terminated’. O algoritmo SA foi utilizado em buscas para localizar o mínimo global dos fatores R_P e R_1 [56] (este último correspondendo à primeira forma do fator R_X , equação 2.41, apresentada no segundo capítulo), partindo de diferentes estruturas iniciais. O esquema geral utilizado nestas buscas foi aquele proposto por Rous [37], ou seja :

- Passos aleatórios : sorteados a partir de uma distribuição uniforme, dentro da faixa $0 \leq |\delta X| \leq 0.1 \text{ \AA}$.

- Ciclo de Resfriamento : começando-se de uma ‘temperatura’ inicial de 0.8; a cada 30 novas estruturas a ‘temperatura’ era reduzida utilizando a relação $T_{n+1}=\alpha \cdot T_n$, com $\alpha=0.85$.

Na figura 4.3 podemos visualizar gráficos dos fatores R em função do número de estruturas aceitas pelo critério de Metrópolis durante o processo de busca, em resultados típicos encontrados nas buscas estruturais.

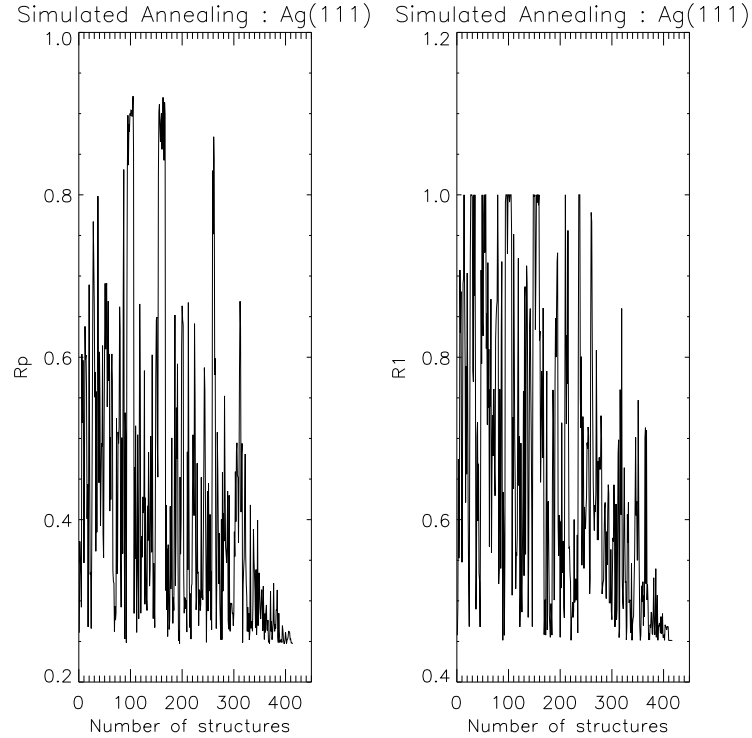


Figura 4.3: Gráficos dos fatores R_P and R_1 em função do número de estruturas aceitas (pelo critério de Metrópolis) obtidos para o sistema Ag(111) durante uma busca típica utilizando o algoritmo SA [52].

Tabela 4.1: Ag(111): espaçamentos verticais correspondentes aos modelos estruturais finais encontrados para os fatores R_P e R_1 (definidos no Cap.2). d_{12} e d_{23} correspondem às distâncias entre a primeira e a segunda camada e entre a segunda e a terceira camadas, respectivamente. V_{0R} corresponde aos valores ótimos obtidos para a parte real do ‘potencial interno’, em ambos os modelos.

Espaçamento vertical	Modelo R_P ($R_P = 0.24$)	Modelo R_1 ($R_1 = 0.44$)	Modelo ‘Bulk terminated’
d_{12}	$(2.37 \pm 0.02) \text{ \AA}$	$(2.35 \pm 0.02) \text{ \AA}$	2.3589 \AA
d_{23}	$(2.34 \pm 0.03) \text{ \AA}$	$(2.35 \pm 0.04) \text{ \AA}$	2.3589 \AA
V_{0R}	4.0 eV	3.8 eV	

Todas as buscas estruturais realizadas empregando os fatores R_P e R_1 convergiram para uma estrutura do tipo ‘bulk terminated’ (tab. 4.1), sem relaxação após aproximadamente o mesmo número de estruturas tentativas (aceitas pelo critério de Metrópolis). Os erros nos espaçamentos verticais d_{12} e d_{23} , apresentados na tabela 4.1, foram obtidos através da dependência do fator de correlação R em relação a estes dois parâmetros na região em torno do mínimo global (fig. 4.4).

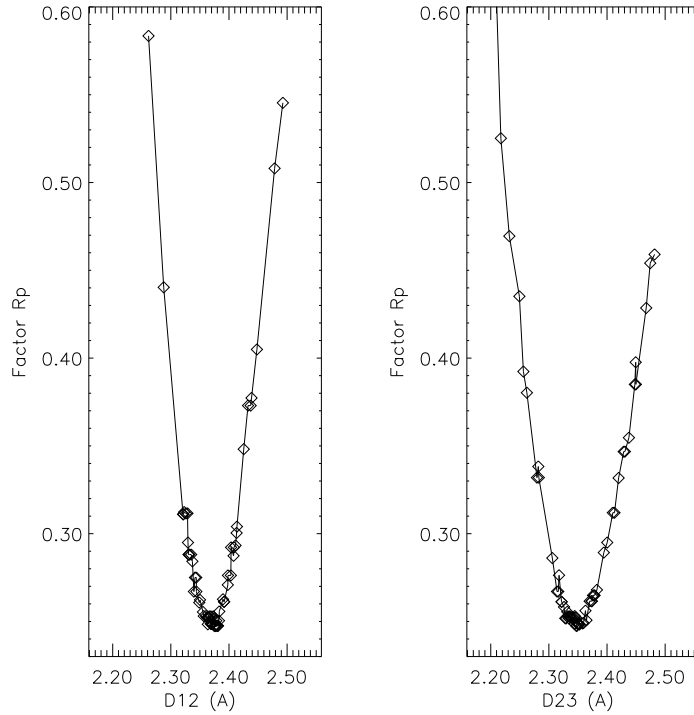


Figura 4.4: Ag(111): fator R_P em função de d_{12} para $d_{23}=2.34$ Å e em função de d_{23} para $d_{12}=2.37$ Å. Os valores fixos utilizados correspondem respectivamente aos valores encontrados para a estrutura final [52].

Como pode ser observado através dos gráficos das curvas de nível das hipersuperfícies dos fatores R_P e R_1 (figs. 4.5 e 4.6 respectivamente), existe apenas um mínimo simples situado na posição sem relaxação (‘bulk terminated’) dentro do volume do espaço de parâmetros explorado. A estrutura final obtida está em concordância com um outro trabalho realizado utilizando o programa LEEDFIT [14, 15, 16, 17, 18] para dados coletados para o sistema Ag(111) à temperatura ambiente [54].

4.5.2 Aplicação do Algoritmo FSA ao sistema Ag(111).

O grande desafio para se melhorar o desempenho do algoritmo de ‘simulated annealing’, como previamente discutido, consiste em se reduzir a ‘temperatura’ o mais rapidamente

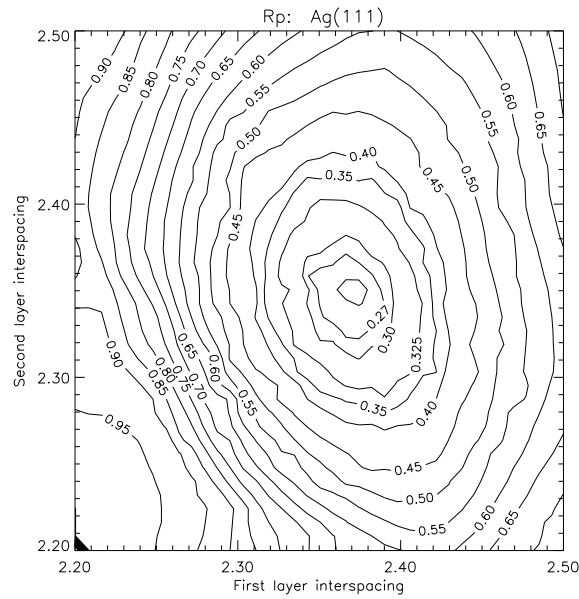


Figura 4.5: Ag(111): gráfico em curvas de nível para o fator R_P dentro de um volume do espaço de parâmetros de $(0.4 \times 0.4) \text{ \AA}^2$. Este gráfico foi construído pela utilização de um número de estruturas exploradas (aceitas ou não pelo critério de Metrópolis) da ordem de 10^3 [52].

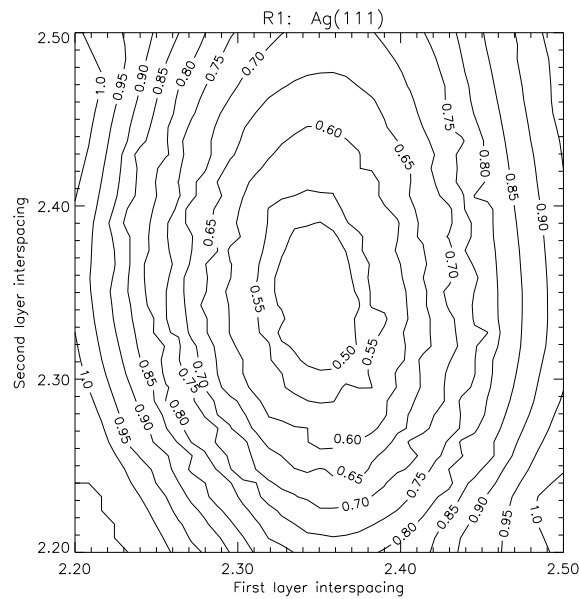


Figura 4.6: Ag(111): gráfico em curvas de nível para o fator R_1 dentro de um volume do espaço de parâmetros de $(0.4 \times 0.4) \text{ \AA}^2$. Este gráfico foi construído pela utilização de um número de estruturas exploradas (aceitas ou não pelo critério de Metrópolis) da ordem de 10^3 [52].

possível, ao mesmo tempo garantindo que a busca não fique ‘presa’ em nenhum mínimo local. Szu e Hartley [38] propuseram uma versão modificada do algoritmo SA, ‘Fast Simulated Annealing’ (FSA), que permite um ciclo de resfriamento mais rápido quando comparado com as implementações tradicionais. O algoritmo de SA anterior foi então modificado de acordo com o seguinte esquema :

- Passos aleatórios : escolhidos de acordo com uma distribuição de Cauchy-Lorentz $G(\delta X) \approx T_n/(T_n^2+(\delta X)^2)$, permitindo passos longos ocasionais. (T_n corresponde à ‘temperatura’ do passo n do ciclo de resfriamento).
- Ciclo de resfriamento : um ciclo de resfriamento mais rápido é adotado : a cada nova estrutura a ‘temperatura’ é reduzida de acordo com a relação $T_n=T_o/n$

Esta nova variação do algoritmo SA, FSA, foi aplicada então à busca estrutural para o sistema Ag(111), segundo a mesma estratégia adotada com o algoritmo SA : os 2 primeiros espaçamentos verticais entre camadas foram variados dentro de um volume do espaço de parâmetros de $0.4 \times 0.4 \text{ \AA}^2$, com referência à estrutura do tipo ‘bulk terminated’. Vários processos de busca foram efetuados a partir de diferentes estruturas iniciais e, em todos os casos, localizaram o mínimo global. Entretanto a convergência no processo de busca foi alcançada bem mais rapidamente, quando comparado com o que se conseguiu com o algoritmo SA convencional. Como pode ser visualizado na figura 4.7, a convergência ocorreu após aproximadamente 100 estruturas aceitas, apresentando portanto um desempenho encorajador, tendo em vista que para o algoritmo SA a convergência só foi obtida com 400 estruturas aceitas.

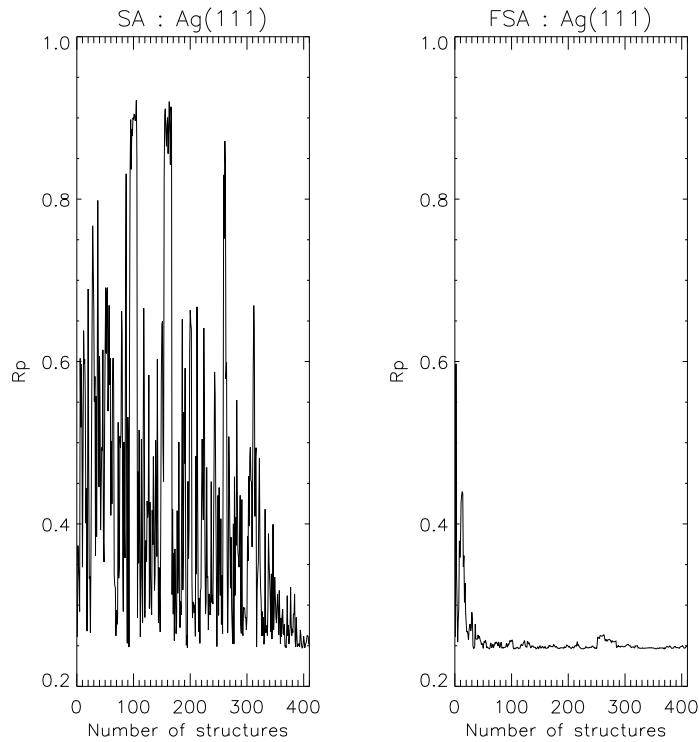


Figura 4.7: Comparação entre resultados típicos obtidos para o sistema Ag(111) usando os algoritmos FSA e SA. Os gráficos apresentados representam o fator R_P em função do número de estruturas aceitas. Ambas as buscas estruturais aqui apresentadas foram iniciadas a partir de uma mesma estrutura [52].

Também neste caso, a topografia da hipersuperfície do R_P dentro do espaço de parâmetros investigado para o sistema Ag(111) é muito simples, apresentando um único mínimo simples. Desta maneira, a habilidade que o algoritmo FSA apresenta de ‘escapar’ de mínimos locais não pode ser observada e, conseqüentemente, adequadamente avaliada. Para investigarmos este ponto, o programa foi iniciado de um ponto localizado em um mínimo secundário correspondente à uma coincidência de difração . As coincidências de difração ocorrem porque a condição de Bragg é satisfeita de maneira periódica quando um átomo se desloca metade do comprimento de onda do elétron ($\langle \vec{k} \rangle \cdot \delta \vec{r} \approx 2\pi$) [2, 3]. O volume do espaço de parâmetros investigado foi de $1.0 \times 1.0 \text{ \AA}^2$, novamente com referência à estrutura ‘bulk terminated’. Um ciclo de resfriamento ligeiramente mais lento foi empregado. Partindo de uma ‘temperatura’ inicial de 0.8, a cada 5 novas estruturas, a temperatura era reduzida de acordo com $T_n = T_o/n$, em um esquema de resfriamento mais lento. Como pode ser visto na figura 4.8, para localizar o mínimo global (fig. 4.8 - ponto B - $R_P = 0.23$), o algoritmo FSA precisará escapar de um mínimo local (fig. 4.8 - ponto A - $R_P = 0.55$) e realizar vários movimentos de ‘subida’ (que aumentam o valor de R_P). Apesar da complexidade desta situação , o algoritmo FSA foi capaz de alcançar o mínimo global após um número de estruturas aceitas da ordem de 10^2 (fig. 4.9). Com base neste resultado podemos concluir que o algoritmo FSA mostra-se como uma promissora alternativa para o processo de determinação estrutural via LEED, pelo menos para sistemas relativamente simples como o Ag(111).

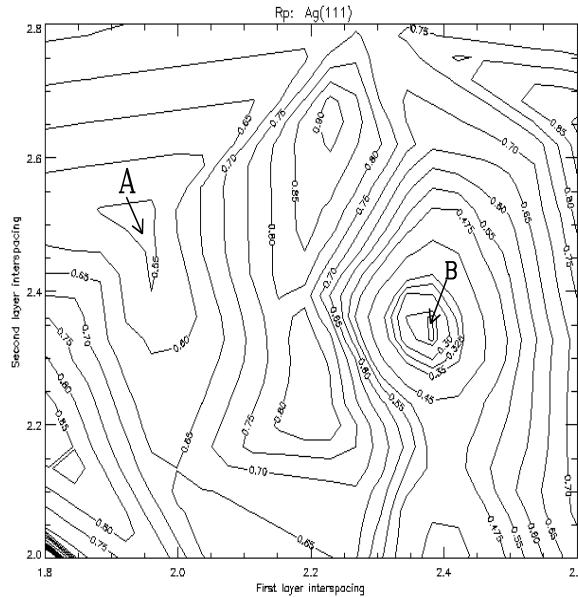


Figura 4.8: Ag(111): gráfico em curvas de nível para a hipersuperfície do fator R_P . O ponto A corresponde a um mínimo local e o ponto B ao mínimo global [52].

Em vista dos bons resultados apresentados pelo algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’ nos primeiros testes efetuados; tais como uma rápida convergência para o mínimo global, quando comparado com o SA normal e uma impressionante capacidade de escapar de

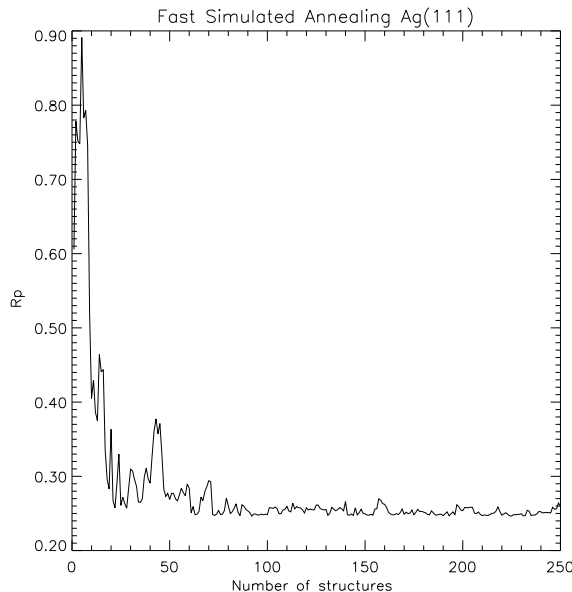


Figura 4.9: Fator de correlação R_P em função do número de estruturas aceitas para o sistema Ag(111). A busca estrutural foi iniciada partindo de um ponto no interior de um mínimo local relacionado a uma coincidência de difração, distinto do mínimo global [52].

mínimos locais, decidimos realizar uma investigação mais detalhada deste promissor método. Esta investigação requeria uma caracterização mais detalhada do algoritmo FSA, visando a possibilidade de aplicação do mesmo ao problema de busca em LEED. Nesta caracterização foram explorados dois aspectos básicos :

- O efeito do parâmetro “temperatura” inicial no processo de busca
- A relação de escala com relação ao número de parâmetros estruturais explorados

4.5.3 FSA: a influência da “temperatura” inicial no processo de busca.

Nos primeiros testes realizados com o algoritmo FSA, quando este foi aplicado ao sistema Ag(111), a ‘temperatura’ inicial foi escolhida de maneira arbitrária. Mesmo nos testes em que o algoritmo foi utilizado para buscas em um maior volume do espaço de parâmetros, visando testar sua habilidade de escapar de mínimos locais, a ‘temperatura’ inicial utilizada foi a mesma (0.8), e apenas um ciclo de resfriamento mais lento foi adotado (a cada 5 novas estruturas a temperatura era reduzida de acordo com $T_n = T_0/n$) inspirado no esquema original proposto por Rous [37]. A “temperatura” inicial T_0 é um importante parâmetro de controle do processo de busca no algoritmo FSA. Com o intuito de investigar a influência deste parâmetro no processo de busca, realizamos várias buscas estruturais para o sistema CdTe(110), em uma comparação teoria-teoria, para a minimização do fator R de Pendry. Dois parâmetros estruturais (correspondentes ao ‘rumple’ apresentado pela

primeira camada (ver fig. 4.11) foram otimizados, utilizando o esquema original proposto por Szu e Hartley [38]:

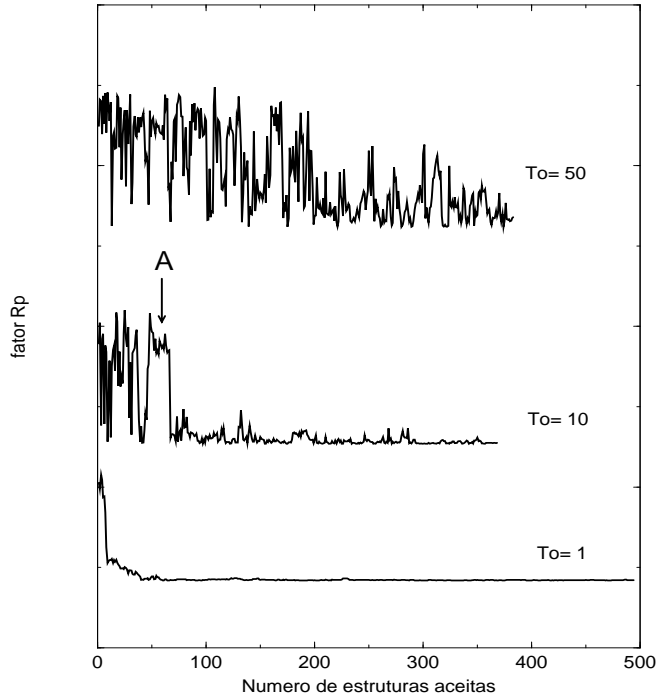


Figura 4.10: Resultados típicos obtidos nas buscas estruturais realizadas com o algoritmo FSA, aplicado ao sistema CdTe(110) (teoria-teoria), para “temperaturas” iniciais T_0 iguais a 1, 10 e 50. As curvas representam o fator R_P em função do número de estruturas aceitas, e se encontram deslocadas na vertical para uma melhor visualização. A região do ponto A corresponde a um longo passo aleatório (responsável por movimentos de subida) [53].

Repetidas buscas estruturais foram realizadas com “temperaturas” iniciais de 1, 5, 10, 50 e 90, e alguns resultados típicos obtidos (para $T_0=1, 10$ e 50) podem ser vistos na figura 4.10. Como pode ser visto nesta figura, para $T_0=1$ o algoritmo FSA foi capaz de localizar rapidamente o mínimo global, mas os longos passos aleatórios (que permitiriam que a busca escapasse de mínimos locais, em movimentos de subida) não são observados. Quando uma “temperatura” inicial igual a 10 é empregada o método de busca é capaz de localizar o mínimo global não tão rápido quanto na situação anterior, mas a ocorrência dos longos passos aleatórios é observada (figura 4.10 - ponto A). Temperaturas iniciais mais elevadas, como $T_0=50$ por exemplo, levam a um excessivo aumento do número de passos aleatórios, não permitindo que o algoritmo alcançasse o mínimo global após 400 estruturas aceitas. O mesmo tipo de comportamento foi observado para buscas estruturais relacionadas à otimização de um maior número de parâmetros. Como a eficiência do algoritmo FSA depende não somente de uma rápida convergência durante o processo de busca, mas também de sua habilidade em escapar de mínimos locais, um valor adequado para a “temperatura” inicial estaria em torno de 5 ou 10. Com base nesta investigação utilizaremos

uma “temperatura” inicial igual a 10 nas investigações estruturais reais realizadas para os sistemas Ag(110) e CdTe(110), utilizando conjuntos de dados experimentais.

4.5.4 Relação de Escala.

A mais importante característica apresentada por qualquer algoritmo de busca que possa ser aplicado ao problema de busca em LEED é a relação de escala que o mesmo apresenta com relação ao número de parâmetros a serem otimizados. Esta relação de escala permite avaliar a eficiência do algoritmo em função do número de parâmetros estruturais variados.

Conforme previamente discutido (Cap. 3), o exaustivo método da malha (tentativa e erro) apresenta uma relação de escala exponencial com relação ao número N de parâmetros [21], enquanto que os métodos de busca direta (‘descent methods’) apresentam uma relação de escala quadrática (N^2) [33], sendo N o número de parâmetros. Mas apesar desta favorável relação de escala apresentada pelos métodos de busca direta, estes apresentam uma séria limitação : a incapacidade de distinguir entre mínimos locais e o mínimo global. Esta limitação motiva a investigação de métodos de busca global para a aplicação no problema de minimização relacionado à determinação de estruturas via LEED. Em um trabalho recente, Rous [37] aplicou o algoritmo de ‘simulated annealing’ ao problema de busca em LEED, e a relação de escala apresentada por este método foi de N^6 .

Mais recentemente outros dois trabalhos associados a métodos de busca global foram publicados. Döll e Van Hove [39] propuseram a aplicação do algoritmo genético, o qual simula o mecanismo da evolução natural dos organismos vivos, ao problema de determinação estrutural em LEED. Apesar de os resultados obtidos com a otimização de três parâmetros estruturais indicarem que o algoritmo genético é capaz de localizar a estrutura em torno de 10 vezes mais rapidamente que o método da malha, uma relação de escala não foi obtida. Um outro enfoque foi proposto por Kottcke e Heinz [40]. Um algoritmo de amostragem aleatória que permite apenas passos de descida (‘downhill steps’, em contraste com o ‘simulated annealing’) foi investigado, e os resultados obtidos indicaram uma relação de escala dada por $N^{2.5}$.

Com o objetivo de obter a relação de escala apresentada pelo ‘Fast Simulated Annealing’, aplicamos este método a buscas estruturais para o sistema CdTe(110). A escolha deste sistema se deve ao fato de esta superfície apresentar uma complexa relaxação da sua estrutura, envolvendo um grande número de parâmetros (figura 4.11), e também por ter sido objeto de recente estudo estrutural realizado por nosso grupo [34]. Desta maneira a face (110) do telureto de cádmio constitui um bom sistema de referência. Repetidas buscas estruturais foram realizadas com o método FSA permitindo a otimização de 2, 4, 6 e 8 parâmetros associados com os átomos de Cd e Te nas duas primeiras camadas, em uma comparação teoria-teoria, visando a minimização do fator R_P .

Uma ‘temperatura’ inicial igual a 10 (conforme discutido na seção anterior) foi adotada

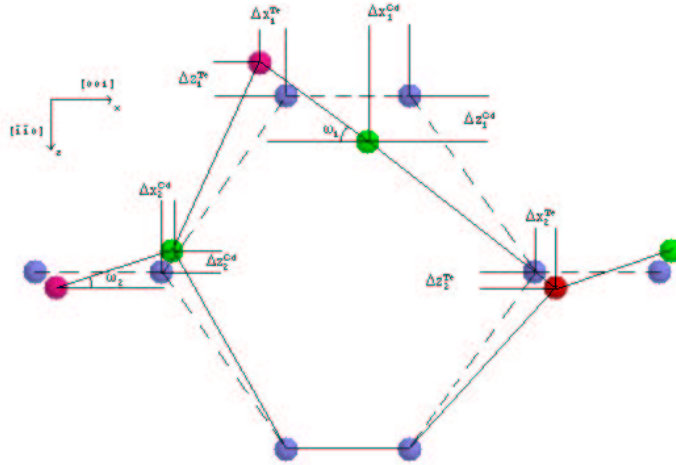


Figura 4.11: Diagrama que representa a complexa reconstrução apresentada pela face (110) do CdTe. Os deslocamentos dos átomos de Cd (verde) e Te (vermelho) das duas primeiras camadas se encontram representados, e seus valores finais serão posteriormente apresentados na tabela 4.3.

em todas as buscas estruturais, que foram lançadas de diferentes pontos iniciais. Os primeiros quatro parâmetros (associados com a primeira camada) foram variados em uma faixa de 1.0 Å em torno de suas posições do tipo ‘bulk terminated’, enquanto que para os outros quatro parâmetros (associados com a segunda camada) uma faixa de 0.25 Å foi adotada. Alguns resultados típicos obtidos através destas buscas estruturais podem ser visualizados na figura 4.12.

Os resultados obtidos nas repetidas buscas estruturais realizadas indicaram probabilidades de encontrar o mínimo global do fator R_P iguais a 99%, 90%, 80% e 75% para 2, 4, 6 e 8 parâmetros respectivamente. Estes valores das probabilidades foram obtidos a partir da fração do número de processos de busca que convergiram para o mínimo global em relação ao número total de processos de busca efetuados, para a otimização de 2, 4, 6 e 8 parâmetros. As probabilidades para a otimização de 6 e 8 parâmetros não puderam ser melhoradas através do ajuste de parâmetros de controle da busca (como a ‘temperatura’ inicial e o volume do espaço de parâmetros explorado) e nós acreditamos que estes baixos valores podem ser explicados pela propriedade intrínseca do algoritmo FSA de realizar passos longos mesmo a baixas ‘temperaturas’ e também por uma menor sensibilidade das curvas $I(V)$ teóricas aos parâmetros estruturais associados à segunda camada.

Os valores médios do número de estruturas aceitas investigadas antes da convergência para o mínimo global, para buscas envolvendo a otimização de 2, 4, 6 e 8 parâmetros

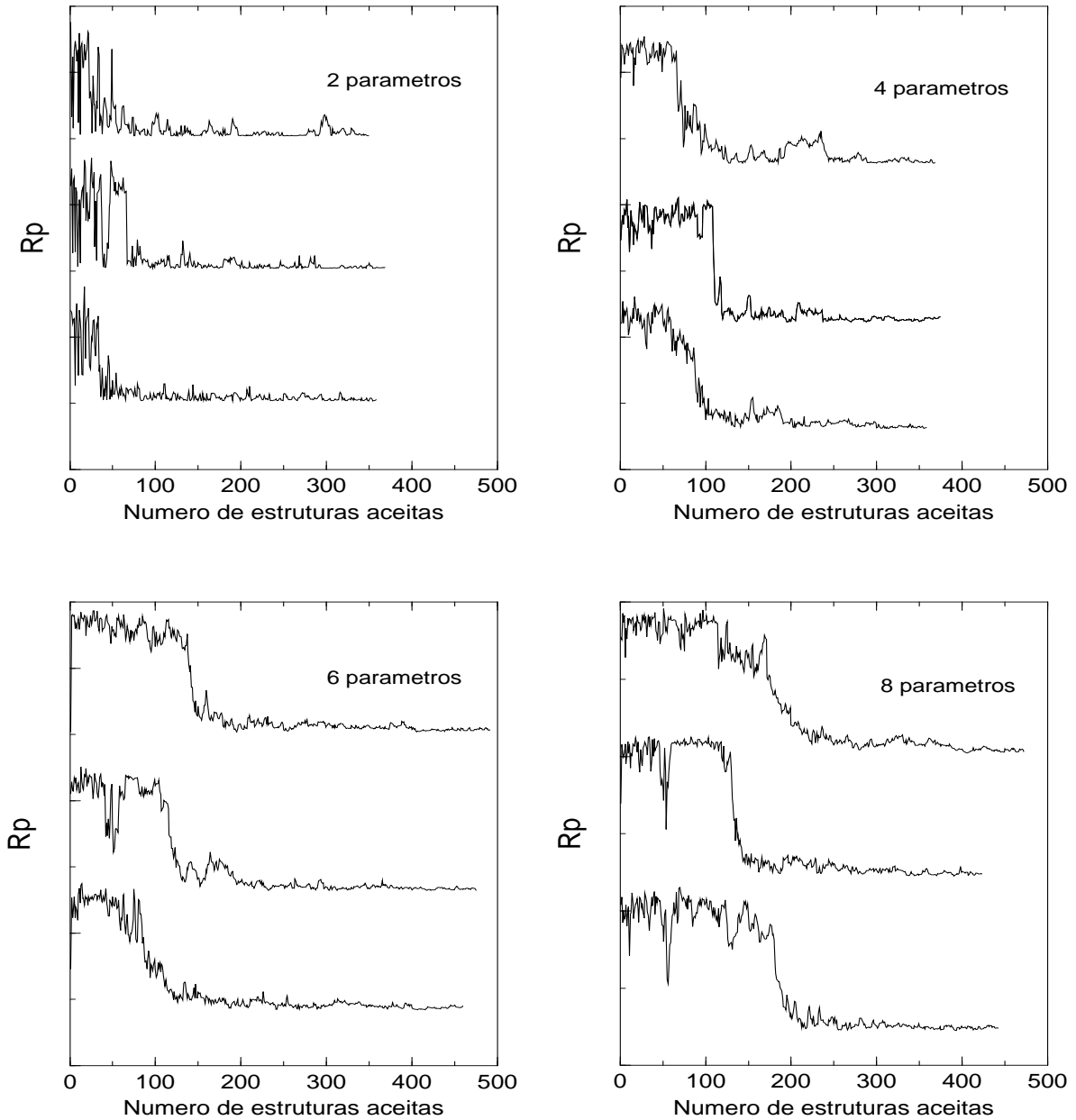


Figura 4.12: Exemplos de resultados típicos obtidos com a otimização de 2, 4, 6 e 8 parâmetros estruturais realizada através do método FSA, em uma comparação teoria-teoria para o sistema CdTe(110). As curvas presentes em cada um dos quatro gráficos representam o fator R_P em função do número de estruturas aceitas para 3 buscas estruturais iniciadas em pontos diferentes. Aqui novamente as curvas se encontram deslocadas em relação ao eixo vertical, com o objetivo de possibilitar uma melhor visualização [53].

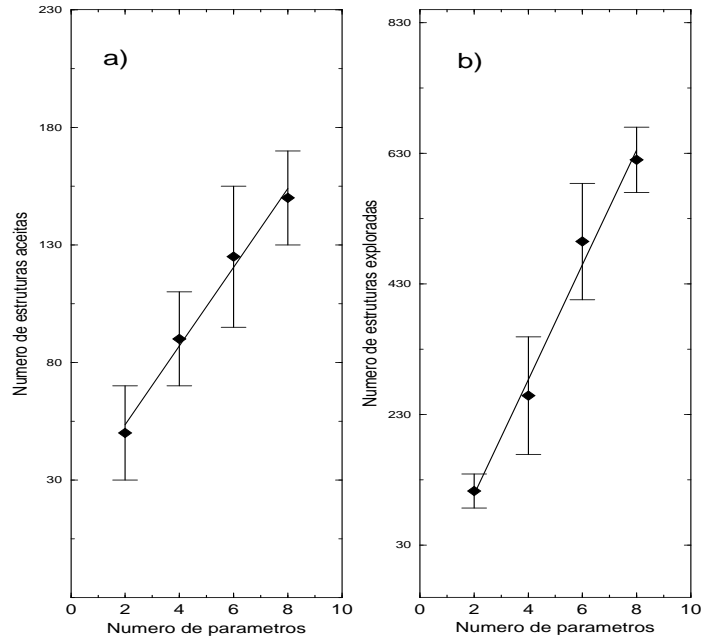


Figura 4.13: Número médio de estruturas aceitas a) e estruturas exploradas b) em função do número de parâmetros estruturais. As linhas presentes em ambos os gráficos apresentam os resultados obtidos através de ajustes com mínimos quadráticos. Os erros foram obtidos através do cálculo do desvio simples médio obtido dos valores médios [53].

foram determinados, e são apresentados na figura 4.13-a. Como pode ser visto um bom ajuste a uma reta foi obtido (correlação igual a 0.995), indicando uma relação de escala dada por um polinômio de primeiro grau na faixa do número de parâmetros explorada : $N_{ac} = (17 \pm 1)n_P + (20 \pm 7)$, onde N_{ac} e n_P correspondem respectivamente ao número de estruturas aceitas e ao número de parâmetros.

Durante o processo de busca realizado pelo algoritmo de ‘simulated annealing’, várias estruturas são rejeitadas pelo critério de Metrópolis, sendo que curvas I(V) teóricas são também calculadas para estas estruturas, dando origem a um certo esforço computacional. Então, acreditamos que uma relação de escala mais realística pode ser obtida se utilizarmos o número total de estruturas exploradas antes da convergência - o qual inclui não só as estruturas aceitas como as estruturas rejeitadas - e não o número de estruturas tentativa. Obtivemos então o número médio de estruturas exploradas em função do número de parâmetros estruturais explorados. Os resultados são apresentados na figura 4.13-b. Novamente um bom ajuste a uma reta (correlação igual a 0.993) pode ser observado, indicando uma relação de escala dada por : $N_{Exp} = (88 \pm 7)n_P + (68 \pm 40)$, onde N_{Exp} e n_P correspondem ao número de estruturas exploradas e ao número de parâmetros investigados, respectivamente.

Os resultados obtidos nesta comparação teoria-teoria realizada para o sistema CdTe(110) na faixa de número de parâmetros estruturais investigados indicam que o algoritmo FSA obedece a uma relação de escala dada por N^1 (N o número de parâmetros). Esta relação de escala é extremamente favorável, especialmente quando comparada com as outras técnicas de busca global previamente discutidas. Desta maneira, o método ‘Fast Simulated

'Annealing' apresenta não apenas uma boa habilidade de escapar de mínimos locais durante o processo de busca, como também uma relação de escala muito satisfatória. Estas duas importantes características tornam o FSA um método adequado para o problema de busca relacionado com a cristalografia de superfícies por LEED.

Na próxima seção apresentaremos os resultados obtidos com a aplicação do algoritmo FSA a determinações estruturais reais realizadas para os sistemas Ag(110) e CdTe(110), envolvendo curvas $I(V)$ experimentalmente coletadas para ambos os sistemas, em comparações teoria-experimento.

4.5.5 Aplicação do FSA : determinação da estrutura dos sistemas Ag(110) e CdTe(110)

Ag(110)

A existência de uma relaxação 'oscilatória' das três primeiras camadas da face Ag(110), (com uma contração, uma expansão e uma contração na primeira, segunda e terceira distâncias interplanares, respectivamente) é um fato bem estabelecido através de estudos envolvendo as técnicas LEED [57, 58] e RBS ('Rutherford Backscattering Spectroscopy') [59, 60]. Desta maneira resolvemos utilizar o sistema Ag(110) para testar o desempenho do algoritmo FSA, desta vez em uma comparação teoria-experimento. As três primeiras distâncias interplanares foram variadas em um volume do espaço de parâmetros de $(1.0 \times 1.0 \times 1.0) \text{ \AA}^3$, utilizando as posições do tipo 'bulk terminated' como referência. O algoritmo FSA foi então utilizado para encontrar o mínimo global para o fator R_P , sendo o processo de busca realizado a partir de vários pontos iniciais distintos.

Um grande número de buscas estruturais foi desta maneira realizado, sempre com uma 'temperatura' inicial igual a 10 e todas as buscas convergiram para a mesma estrutura final. Os resultados finais da análise estrutural são apresentados na tabela 4.2 e, como pode ser visualizado na figura 4.14, estão em concordância com um trabalho previamente publicado [57] e com uma determinação estrutural paralela efetuada com o código SATLEED [25] para o mesmo conjunto de dados experimentais, utilizando um método de busca direta ('Powell Directed Search').

O algoritmo FSA foi capaz de localizar rapidamente o mínimo global do fator R_P após um número médio típico de 80 estruturas tentativas, explorando o volume do espaço de parâmetros investigado de uma maneira bem mais detalhada, se comparado com um método de busca direta comumente empregado.

Tabela 4.2: Ag(110) : variação percentual dos espaçamentos verticais obtidos para a estrutura final , onde d_{12} , d_{23} and d_{34} correspondem às distâncias entre a primeira e a segunda, entre a segunda e a terceira e entre a terceira e a quarta camadas respectivamente. Os valores ótimos obtidos para a parte real do ‘potencial interno’ V_{0R} são também apresentados. Os resultados estruturais obtidos com o algoritmo FSA são comparados com os de uma busca estrutural realizada para o mesmo conjunto de dados experimentais, utilizando um método de busca direta (‘Powell Directed Search’) e com um trabalho anterior de Lindroos e colaboradores [57]. Os sinais + e - correspondem respectivamente a um aumento e a uma diminuição nas distâncias interplanares.

Espaçamento vertical	este trabalho (FSA)	este trabalho (SATLEED)	Lindroos et al [57]
Δd_{12}	$(-7 \pm 2) \%$	$(-6 \pm 2) \%$	$(-7 \pm 2) \%$
Δd_{23}	$(+1 \pm 2) \%$	$(+0.7 \pm 2) \%$	$(+1 \pm 2) \%$
Δd_{34}	$(-1 \pm 3) \%$	$(-1 \pm 2) \%$	$(-2 \pm 2) \%$
V_{0R}	3.8 eV	3.6 eV	
R_P final	0.23	0.22	0.18 ¹

¹ Temperaturas de Debye diferentes foram adotadas para os átomos das camadas da superfície e do ‘bulk’.

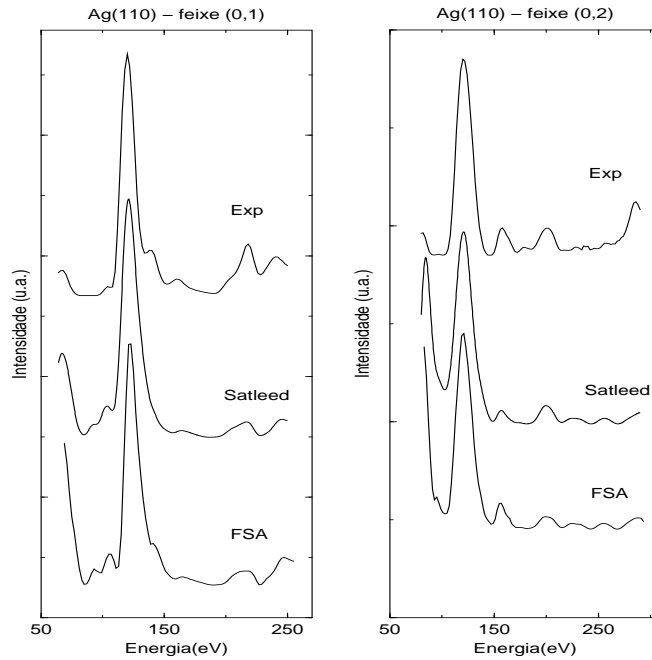


Figura 4.14: Comparação entre curvas I(V) experimentais e teóricas (feixes (0,1) e (0,2)) obtidas com os códigos SATLEED e FSA(Van Hove-Tong convencional) para o sistema Ag(110).

CdTe(110)

Com o objetivo de testar o desempenho do FSA quando um maior número de parâmetros estruturais deve ser otimizado, decidimos aplicá-lo à determinação estrutural do sistema CdTe(110). Esta superfície, como indicado por trabalhos anteriores [24, 34], apresenta uma complexa reconstrução (figura 4.11). Devido à complexidade desta reconstrução , a determinação estrutural é complicada, envolvendo a otimização de um grande número de

parâmetros estruturais: oito se for permitida a relaxação das duas primeiras camadas.

Tabela 4.3: Resultados estruturais obtidos para o sistema CdTe(110). Os valores finais para os parâmetros são comparados com os obtidos em um trabalho anterior [34] usando o código LEEDIT para o mesmo conjunto de dados experimentais. Os sinais + e - definem deslocamentos positivos e negativos em relação aos eixos x e z definidos na figura 4.11.

	trabalho anterior (LEEDFIT code) [34]	este trabalho
Primeira camada		
$\Delta z_1^{Te}(\text{Å})$	(-0.15 ± 0.05)	(-0.17 ± 0.05)
$\Delta z_1^{Cd}(\text{Å})$	$(+0.65 \pm 0.05)$	$(+0.62 \pm 0.05)$
$\Delta x_1^{Te}(\text{Å})$	(-0.13 ± 0.06)	(-0.11 ± 0.06)
$\Delta x_1^{Cd}(\text{Å})$	(-0.38 ± 0.06)	(-0.39 ± 0.06)
$\omega_1(^{\circ})$	30.3	30.9
'Rumple' (Å)	0.80	0.79
$\Theta_{D_1}^{Te}(\text{K})$	(141 ± 200)	(140)
$\Theta_{D_1}^{Cd}(\text{K})$	(144 ± 200)	(140)
Segunda Camada		
$\Delta z_2^{Te}(\text{Å})$	$(+0.03 \pm 0.06)$	$(+0.02 \pm 0.06)$
$\Delta z_2^{Cd}(\text{Å})$	(-0.04 ± 0.05)	(-0.05 ± 0.06)
$\Delta x_2^{Te}(\text{Å})$	(0.06 ± 0.07)	(0.05 ± 0.07)
$\Delta x_2^{Cd}(\text{Å})$	(0.02 ± 0.07)	(0.02 ± 0.07)
$\omega_2(^{\circ})$	2.4	2.5
'Rumple' (Å)	0.07	0.07
$\Theta_{D_2}^{Te}(\text{K})$	(144 ± 250)	(140)
$\Theta_{D_2}^{Cd}(\text{K})$	(142 ± 250)	(140)
V_{0R}		6.0 eV
R_P	$(0.48 \pm 0.06)^2$	(0.44 ± 0.08)

² As temperaturas de Debye dos átomos das duas primeiras camadas foram otimizadas.

Para a determinação da estrutura da face (110) do CdTe os oito primeiros parâmetros estruturais associados aos átomos da primeira e segunda camadas foram variados em um hipervolume do espaço de parâmetros de $(2.0 \times 2.0 \times 2.0 \times 2.0 \times 0.5 \times 0.5 \times 0.5 \times 0.5)$ Å⁸, para a minimização do fator R de Pendry. Várias buscas estruturais foram efetuadas, seguindo o mesmo esquema adotado para o sistema Ag(110) e partindo de diferentes pontos iniciais. Todas as buscas estruturais convergiram para uma mesma estrutura final. Apesar disso, devido ao fato do número de parâmetros estruturais investigados ser grande, e das curvas $I(V)$ teóricas apresentarem uma menor sensibilidade aos parâmetros estruturais associados à segunda camada, optamos por um refinamento da estrutura final obtida, através de uma rápida busca utilizando o método da malha. Cada um dos oito parâmetros estruturais foram variados em uma pequena faixa (0.1 Å, com passos constantes de 0.01 Å (0.001 Å próximo ao mínimo do R_P)) ao redor de seus valores finais (obtidos nas buscas pelo FSA). Entretanto, a estrutura final obtida através deste refinamento foi basicamente a mesma previamente indicada pelo método FSA. Os resultados estruturais

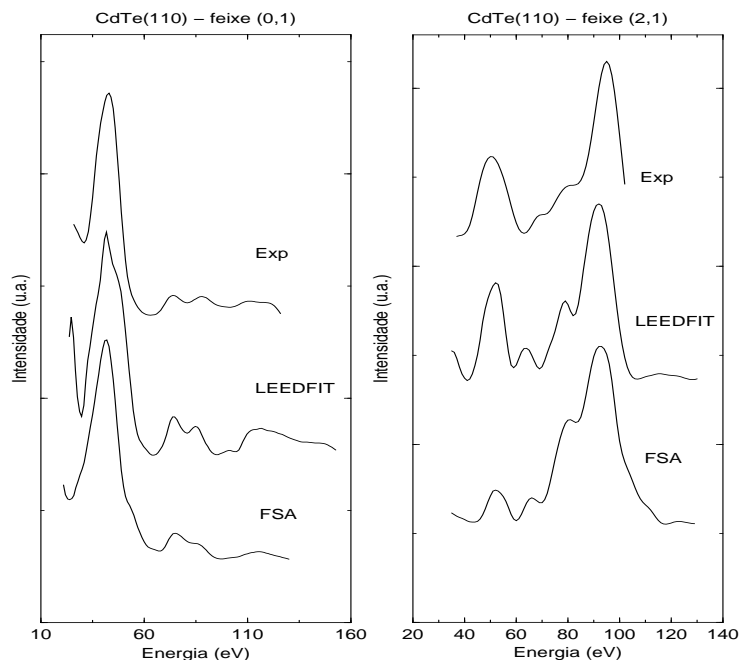


Figura 4.15: Comparação entre curvas $I(V)$ experimentais e teóricas (feixes (0,1) e (2,1)) obtidas com os códigos LEEDFIT e FSA (Van Hove-Tong convencional) para o sistema CdTe(110).

obtidos (tabela 4.3) estão em concordância com um estudo anterior realizado por nosso grupo [34] usando o código LEEDFIT [14, 15, 16] para o mesmo conjunto de dados experimentais. Uma comparação entre curvas teóricas e experimentais típicas é apresentada na figura 4.15.

Novamente o algoritmo FSA foi capaz de rapidamente localizar o mínimo global do fator R_P (após um número médio de 400 estruturas tentativas), após efetuar uma exploração mais detalhada do espaço de parâmetros investigado, se comparado com um método de busca direta.

4.6 Conclusão

Neste trabalho investigamos a possibilidade de aplicação do algoritmo ‘simulated annealing’ e mais especificamente do algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’ ao problema de busca estrutural relacionado à cristalografia de superfícies por LEED.

Em um primeiro teste, quando o algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’ foi aplicado ao sistema Ag(111), em uma comparação teoria-experimento, este não só apresentou uma convergência mais rápida (quando comparado com o SA comum) como também uma impressionante habilidade em localizar o mínimo global do fator R em meio a outros mínimos locais.

Devido a estes resultados promissores encontrados nestes primeiros testes, decidimos realizar uma melhor caracterização do método FSA. Uma investigação da influência

da ‘temperatura’ inicial no processo de busca foi realizada através da otimização de 2 parâmetros estruturais do sistema CdTe(110), em uma comparação teoria-teoria. Os resultados indicaram um valor ótimo para a ‘temperatura’ inicial em torno de 10.

A relação de escala apresentada pelo algoritmo FSA foi também explorada, através da realização de várias buscas estruturais para a otimização de 2, 4, 6 e 8 parâmetros em uma comparação teoria-teoria para o sistema CdTe(110). Os resultados obtidos indicaram uma relação de escala muito favorável (N^1), especialmente se compararmos com outros métodos de busca local e global.

Em um teste final, o algoritmo FSA foi aplicado a determinação da estrutura dos sistemas Ag(110) e CdTe(110), em comparações teoria-experimento. As estruturas finais encontradas para ambos os sistemas estão em concordância com estudos previamente realizados. Em ambos os sistemas, o algoritmo FSA foi capaz de localizar rapidamente o mínimo global, explorando o espaço de parâmetros de uma maneira mais detalhada que um método de busca direta.

Em resumo, o FSA não só é capaz de rapidamente localizar o mínimo global do fator R em meio a vários outros mínimos locais, como também apresenta uma relação de escala extremamente favorável. Além destas duas características, devemos levar em consideração que o FSA pode ser facilmente associado a um método de busca direta, para um refinamento final da estrutura. Desta maneira o algoritmo ‘Fast Simulated Annealing’ parece ser um método efetivo para a determinação da estrutura de superfícies por LEED.

Capítulo 5

Estudo da relaxação térmica da face (110) da prata.

5.1 Introdução

Quando uma superfície é produzida, através da clivagem de um cristal, a periodicidade tridimensional do cristal é quebrada em uma direção, reduzindo desta maneira a simetria da superfície. Os átomos da superfície experimentam então forças bastante diferentes daquelas atuantes sobre os átomos do interior do cristal. Deste modo, uma maior agitação térmica dos átomos é observada (evidenciada por uma menor temperatura de Debye para os átomos da superfície), assim como são esperados efeitos mais pronunciados da anarmonicidade no potencial interatômico na superfície. Esta maior anarmonicidade em superfícies pode ser constatada em alguns fenômenos tais como a observação de um coeficiente de expansão térmica anômalo (não linear) associado às primeiras camadas atômicas e de um caráter anisotrópico das vibrações térmicas dos átomos da superfície, como no sistema Pb(110) [61, 62, 63, 64, 65, 66]. O estudo das vibrações térmicas, bem como da separação dos átomos de uma superfície, pode levar ao entendimento de alguns fenômenos que ocorrem na superfície.

À medida que uma superfície é aquecida até o ponto de fusão do sólido (valor de volume ('bulk')), esta pode passar por vários estágios de desordem. As transições de rugosidade ('roughening') e/ou pré-fusão ('premelting') podem ocorrer em uma superfície à medida que a temperatura aumenta. Além do interesse no entendimento destas formas de desordem propriamente ditas, o seu estudo pode fornecer importantes informações sobre outros fenômenos associados à superfície como expansão térmica, difusão, reconstrução, e propriedades químicas.

A transição de rugosidade ocorrerá se a energia livre correspondente à formação de um degrau na superfície se tornar nula. Esta energia livre associada a um degrau consistirá de dois termos, um relacionado às ligações atômicas e outro à entropia configuracional [67, 68, 69]. Acima de uma determinada temperatura crítica T_R , o termo relacionado à entropia configuracional dominará, e a superfície se apresentará rugosa, com os átomos distribuídos de maneira aleatória [70, 71, 72, 73].

O fenômeno da pré-fusão da superfície, como o próprio nome indica, poderá ocorrer em alguns sistemas, precedendo o processo de fusão da mesma. Torna-se importante distinguir os processos de pré-fusão e fusão da superfície, termos que são frequentemente empregados com significados diferentes na literatura existente. O processo de pré-fusão consiste em um desordenamento dos átomos da superfície associado à formação de pares vacância-átomo adsorvido ou a vibrações térmicas de grande amplitude paralelas ao plano da superfície. A fusão da superfície, por sua vez, consiste na formação (a uma temperatura menor que a de fusão do sólido) de uma camada líquida na superfície, cuja espessura aumentará à medida que se aproxima da temperatura do ponto de fusão do sólido. Como previamente mencionado, em alguns trabalhos o termo pré-fusão é aplicado para designar este fenômeno no qual a superfície apresenta uma temperatura de fusão menor que o sólido.

As superfícies inerentemente abertas (que apresentam baixo fator de empacotamento), como as fcc(110) parecem apresentar todas estas formas de desordens com o aumento da temperatura. As faces (110) de cristais de Al [74, 75, 76], Pb [77, 78, 79, 80], Cu [81, 82, 83, 84], Ag [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92] e Au [93] vem sendo objeto de estudos realizados com o objetivo de se observar e compreender tais formas de desordem.

Resultados obtidos através de vários estudos, experimentais e teóricos, sobre as propriedades térmicas da prata indicam que, à medida que o cristal é aquecido até seu ponto de fusão (1235 K [94]), a face (110) passa por vários estágios de desordem. A desordem na superfície (110) parece se estabelecer acima de uma temperatura de 600 K, a partir da qual um aumento da densidade de defeitos, acompanhado de um aumento das contribuições anarmônicas nas vibrações térmicas na superfície, puderam ser observados por meio das técnicas TEAS ('Thermal Energy Atom Scattering') [95, 96] e LEIS ('Low Energy Ion Scattering' [97]) [98]. Estes resultados experimentais se mostraram em concordância com os resultados obtidos através de simulações por dinâmica molecular (MD - 'Molecular Dynamics' [99]) [100]. Efeitos de anarmonicidade na superfície foram também detectados através da técnica MEIS ('Medium Energy Ion Scattering' [97]), quando um coeficiente de expansão térmica anormalmente alto foi obtido para a superfície [101].

Devido ao grande deslocamento quadrático médio dos átomos da face Ag(110), a temperaturas maiores que 600K, o mecanismo de auto-difusão dos átomos de Ag muda, com a ocorrência de processos correlacionados envolvendo pulos e trocas ('exchange'), de acordo com simulações realizadas por dinâmica molecular [102].

À medida que a temperatura da face (110) do cristal de prata aumenta, a desordem

também aumentará, ocorrendo o fenômeno da transição de rugosidade a uma temperatura maior que 900K. Os valores experimentalmente obtidos para a temperatura crítica (T_R) associada à transição de rugosidade, através das técnicas TEAS [103, 104, 105] e de espalhamento rasante de Raios-X [106, 107], apresentam uma boa concordância com resultados obtidos através de simulações via dinâmica molecular [86, 108]. A ocorrência do fenômeno de pré-fusão da superfície foi indicada por resultados obtidos em um estudo experimental realizado via MEIS [101], em concordância com resultados de simulações MD [86].

Outro fenômeno interessante associado ao aumento de temperatura é o da expansão térmica. A expansão térmica de um cristal consiste em uma manifestação da natureza anarmônica das forças interatômicas existentes nos sólidos. Para potenciais interatômicos puramente harmônicos, as posições médias dos átomos não mudariam, mesmo com o aumento de suas amplitudes de vibração associado ao aumento da temperatura. Desta maneira, a expansão térmica associada ao aquecimento de um cristal está intimamente ligada à anarmonicidade dos modos normais de vibração da rede, os quais por sua vez são determinados pelo potencial de ligação entre os átomos na rede cristalina. Embora o fenômeno da expansão térmica já tenha sido extensivamente estudado para o caso de volume, só recentemente começou a ser explorado em superfícies. Como as amplitudes de vibração dos átomos da superfície são maiores do que as dos átomos no interior do cristal, o coeficiente de expansão térmica deve apresentar um valor mais alto na superfície, tipicamente por um fator de 2 ou mais [109, 110]. À medida que a temperatura aumenta, as amplitudes de vibração aumentam e os termos anarmônicos no potencial interatômico se tornam mais importantes. Efeitos anômalos, associados à anarmonicidade, foram observados para a face (110) do chumbo (Pb), incluindo um coeficiente de expansão anômalo (não linear) para a primeira camada atômica [77, 78, 79, 80]. O mesmo tipo de comportamento anômalo foi encontrado para o sistema Ag(111) em um estudo realizado via MEIS [111], sendo confirmado por um estudo teórico realizado via DFT [112]. Em contrapartida, um estudo teórico realizado via EAM ('Embedded Atom Method' [99]) [113] e um de natureza experimental, via LEED [114], não indicaram um comportamento anômalo, sendo observada uma expansão linear normal, apenas com um coeficiente de expansão maior que o de 'bulk'. Desta maneira, a controvérsia quanto ao comportamento da expansão térmica da face (111) da prata permanece.

No que diz respeito à face (110) da prata, dois importantes estudos foram realizados para investigar a sua relaxação térmica. O primeiro foi realizado através da técnica MEIS [101], na faixa de temperatura de 300 a 600 K. As variações nas duas primeiras distâncias interplanares, assim como as amplitudes vibracionais dos átomos das 2 primeiras camadas, foram obtidas para as várias temperaturas. Um coeficiente de expansão linear de valor bem maior que o de 'bulk' foi obtido para a primeira camada, embora nenhum comportamento não linear tenha sido observado, como pode ser observado na figura 5.1-a. Em um outro estudo, realizado através de dinâmica molecular, utilizando potenciais interatômicos na aproximação EAM, as propriedades vibracionais e estruturais da face

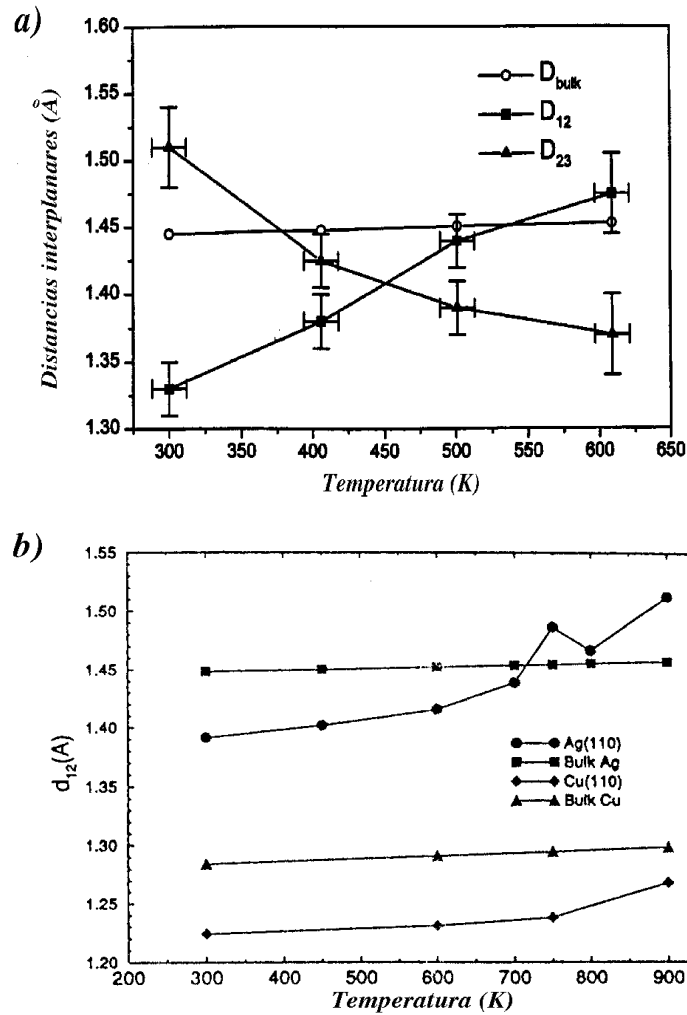


Figura 5.1: Resultados obtidos para a relaxação térmica do sistema Ag(110) em dois estudos anteriormente realizados via a) MEIS [101] e b) Dinâmica Molecular(MD) [100]. a) MEIS: variação das 2 primeiras distâncias interplanares D_{12} e D_{23} para o sistema Ag(110) em função da temperatura. D_{bulk} corresponde ao espaçamento interplanar de volume ('bulk') devidamente corrigido em relação à temperatura. b) MD: variação da primeira distância interplanar d_{12} para os sistemas Ag(110) e Cu(110). 'Bulk Ag' e 'Bulk Cu' correspondem aos espaçamentos interplanares de volume ('bulk') para Ag(110) e Cu(110) respectivamente, corrigidos em relação à temperatura.

(110) de Ag foram exploradas em função da temperatura [100]. Efeitos de anarmonicidade tornaram-se detectáveis para temperaturas acima de 700K, evidenciados pela observação de grandes amplitudes vibracionais paralelas à superfície e de uma expansão térmica anômala (não linear) associada à primeira camada atômica (fig. 5.1-b). Em vista da não concordância entre os resultados obtidos nestes estudos, com relação ao comportamento da expansão térmica da primeira camada da face (110) da prata, torna-se importante a realização de novos estudos teóricos e experimentais com o objetivo de se esclarecer este ponto. A técnica de difração de elétrons lentos, por permitir a inves-

tigação das propriedades estruturais e vibracionais da superfície, torna-se assim adequada a este propósito. Neste trabalho apresentaremos os resultados de um estudo da relaxação térmica do sistema Ag(110), através da técnica de Difração de Elétrons Lentos na faixa de temperatura de 118 a 573K. As três primeiras distâncias interplanares, assim como as temperaturas de Debye dos átomos de Ag das duas primeiras camadas, foram otimizadas. Uma comparação entre os resultados aqui obtidos e os dos estudos realizados via MEIS [101] e MD [100] é apresentada e discutida.

5.2 Detalhes experimentais

Para a realização deste estudo curvas I(V) experimentais foram coletadas para o sistema Ag(110) a várias temperaturas ($T = 118, 173, 223, 273, 330, 373, 473$ e 573 K), utilizando a câmara de ultra-alto-vácuo do laboratório de Física de Superfícies da UFMG (previamente descrita no capítulo 4). A pressão básica de operação deste sistema foi de 5.0×10^{-10} Torr.

O monocristal de prata foi fornecido pela empresa Monocrystals Company (Richmond Heights, OH), com uma pureza nominal de 99.995%, sendo previamente orientado na direção $\langle 110 \rangle (\pm 1^\circ)$. A face (110) da amostra apresentava uma aparência especular. Após ser inserida na câmara de ultra-alto-vácuo, a amostra passou por repetidos ciclos de bombardeamento por íons (Ar^+ à 0.5 keV, 20 min) e aquecimento (450°C por 20 min). Estes ciclos foram repetidos até que nenhum traço de carbono, oxigênio ou enxofre pudesse ser detectado através de espectroscopia Auger, e que um nítido padrão de difração (1x1) pudesse ser observado.

A temperatura da amostra foi controlada durante o processo de aquisição dos padrões de difração (às várias temperaturas) através de um controlador EURO THERM, o qual coordenou a operação conjunta dos sistemas de aquecimento e resfriamento (nitrogênio líquido) do porta-amostras. Um termopar de chromel-alumel foi fixado ao porta-amostras (próximo à amostra) e utilizado para medir a temperatura.

Padrões de difração LEED para a face Ag(110), obtidos às várias temperaturas, foram digitalizados através de um sistema de vídeo Omicron LEEDstar, numa faixa de energia de 40 a 600 eV, à incidência normal (nominal).

A obtenção de padrões de difração, a temperaturas maiores que 573 K, não foi possível devido a dois fatores:

- a diminuição da intensidade dos pontos de difração presentes no padrão de difração LEED com a temperatura, devido ao fator de Debye-Waller [2];
- a luminosidade intensa gerada pela incandescência do filamento do sistema de

aquecimento do porta amostras ao se tentar atingir temperaturas maiores que 600K.

Curvas $I(V)$, obtidas para cada temperatura explorada, foram normalizadas com relação à corrente do feixe incidente e posteriormente suavizadas ('smoothing') através de um algoritmo de polinômio de grau 3 para 5 pontos. Foram realizadas médias entre os feixes simetricamente equivalentes. Na tabela 5.1 apresentamos, para cada temperatura, o número de feixes independente obtidos, assim como a faixa total de energia utilizada nos cálculos (correspondente à soma das faixas de energia dentro das quais foi coletado cada um dos feixes experimentais independentes).

Tabela 5.1: Ag(110): número total de feixes independentes e faixa total de energia para cada conjunto de dados experimentais.

Temperatura (K)	Número de feixes independentes	Faixa total de energia (eV)
118	9	2900
173	9	2986
223	7	1970
273	6	1680
300	7	1222
373	6	902
473	5	430
573	4	348

5.3 Detalhes teóricos

Os cálculos estruturais para o sistema Ag(110) foram realizados utilizando o modelo de potencial 'muffin-tin'. Um raio 'muffin-tin' de 1.45 Å foi adotado para os átomos de Ag. As funções de onda atômicas foram usadas para o cálculo do potencial de espalhamento e um parâmetro de Slater $\alpha = 2/3$ foi utilizado para a aproximação local de 'exchange'. As diferenças de fase foram calculadas através da integração da parte radial da Equação de Schrödinger dentro das esferas 'muffin-tin'. As curvas $I(V)$ teóricas foram calculadas usando o código SATLEED [25], utilizando a aproximação 'Reverse Forward Scattering' (ver cap. 2). Os cálculos foram realizados em microcomputadores (Pentium III 700 MHz e K6 II 500 MHz) utilizando o sistema operacional Linux, e em uma estação de trabalho Alpha-Dec. Nove diferenças de fase foram empregadas nos cálculos para o sistema Ag(110), sendo adotado um potencial interno de $V_0 = (-10+4i)$, cuja parte real foi otimizada durante o processo de busca.

O parâmetro de rede a utilizado nos cálculos estruturais para cada temperatura foi obtido a partir da constante de rede a temperatura ambiente ($a = 4.0853 \text{ \AA}$ [94]) e do coeficiente

de expansão linear da prata ($\alpha_{Ag}=18.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ [94]), de acordo com: $a(T) = a(T_0).(1 + \alpha\Delta T)$ [115].

5.3.1 Processo de otimização

Durante o processo de determinação estrutural do sistema Ag(110), 6 parâmetros foram otimizados visando a minimização do fator R_P de Pendry: 3 estruturais, correspondentes às 3 primeiras distâncias interplanares e 3 não-estruturais, correspondentes às temperaturas de Debye dos átomos de prata da primeira e segunda camadas, e a parte real do potencial interno.

Uma vez que o pacote SATLEED [25] não permite a otimização automática das temperaturas de Debye dos átomos envolvidos nos cálculos, empregamos para a otimização destes 6 parâmetros um esquema misto, no qual associamos o método de busca direta ‘Powell Directed Search’ [26] ao método da malha (‘grid search’ [26]). Este esquema pode ser resumido da seguinte maneira :

- As temperaturas de Debye dos átomos de prata da primeira (Θ_{D1}) e segunda camadas (Θ_{D2}) foram variadas nas faixas de 100 a 600 K (em passos de 20) e de 100 a 260 K (passos de 40) respectivamente. Desta maneira foi obtida a malha (‘grid’).
- Para cada par de valores de Θ_{D1} e Θ_{D2} da malha, as três primeiras distâncias interplanares (d_{12}, d_{23} e d_{34}) e a parte real do potencial interno (V_0) foram otimizadas pelo método de busca direta ‘Powell Directed Search’, através da minimização do fator R_P [20].
- Uma vez localizado o mínimo do fator R_P para os parâmetros Θ_{D1} e Θ_{D1} , uma busca mais refinada através do método da malha foi realizada ao seu redor, em passos de 2 K. Novamente, em cada passo deste refinamento as 3 primeiras distâncias interplanares foram otimizadas.

5.4 Discussão dos resultados

O procedimento acima descrito foi executado para cada conjunto de dados experimentais e, para ilustração, os resultados obtidos ($R_P(\Theta_{D1}, \Theta_{D2})$) para as temperaturas de 118, 300 e 573 K são apresentados na figura 5.2, na forma de superfícies e de curvas de nível. Como pode ser visualizado nesta figura, o fator R_P apresenta um mínimo bem definido em relação às temperaturas de Debye da primeira e segunda camadas. O mesmo tipo de comportamento pode ser observado nos resultados obtidos para as demais temperaturas.

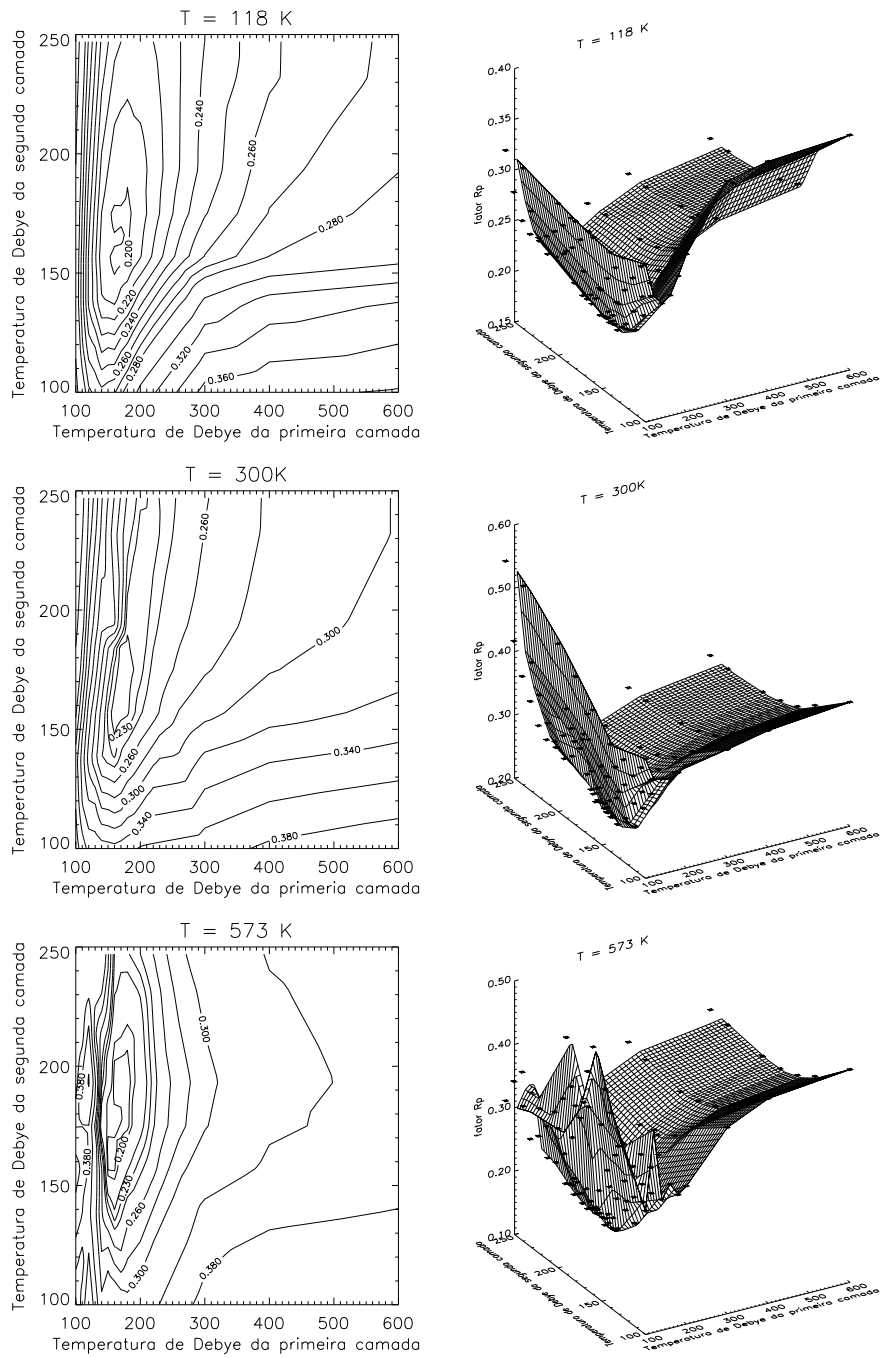


Figura 5.2: Ag(110): resultados obtidos para os conjuntos de dados coletados às temperaturas de 118, 300 e 573 K, nos quais a dependência do fator R_P em relação a Θ_{D1} e Θ_{D2} é apresentada na forma de superfície e de curvas de nível.

Uma comparação entre as curvas $I(V)$ experimentais e teóricas pode ser visualizada na figura 5.3, onde pode ser observada a boa concordância teórico-experimental obtida para cada conjunto de dados.

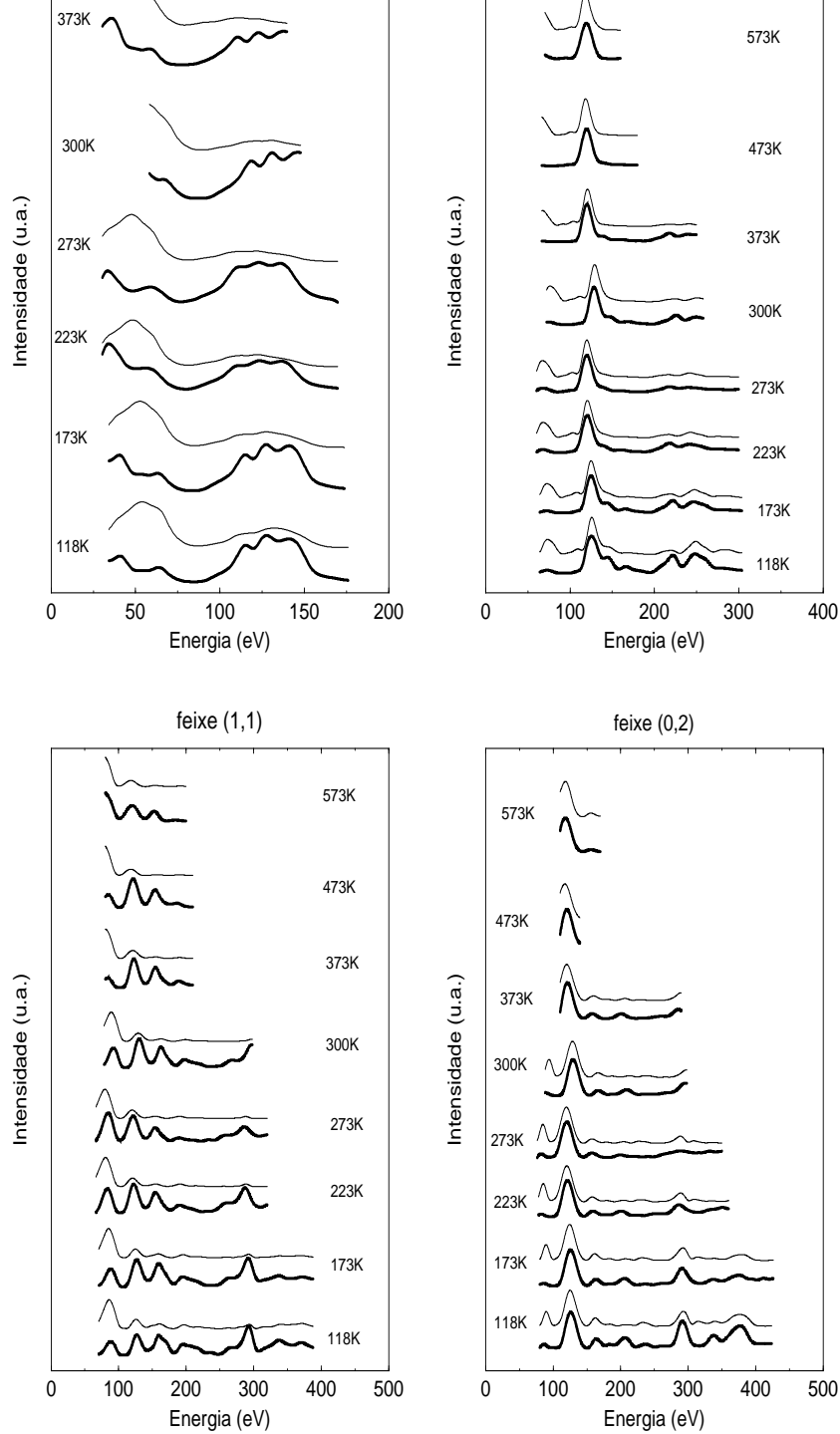


Figura 5.3: Ag(110: comparação entre algumas curvas I(V) experimentais (linhas grossas) e teóricas (linhas finas) obtidas para cada conjunto de dados, mostrando 4 feixes típicos.

As variações nas 3 primeiras distâncias interplanares (Δd_{12} , Δd_{23} e Δd_{34}) obtidas através da análise estrutural realizada para cada temperatura são apresentadas na tabela 5.2, e também graficamente na figura 5.4.

Os valores ótimos encontrados para as temperaturas de Debye dos átomos das 2 primeiras camadas são também apresentados na tabela 5.2. As variações de Θ_{D1} e Θ_{D2} com a temperatura podem ser visualizadas na figura 5.5, onde pode ser constatado que estas apresentam valores basicamente constantes ao longo de toda faixa de temperatura

Tabela 5.2: Ag(110): valores finais obtidos para os parâmetros explorados através das otimizações estruturais realizadas para cada temperatura. d_{bulk} corresponde aos valores de volume ('bulk') da distância interplanar devidamente corrigidos em relação à temperatura (ver seção 5.3). As variações das 3 primeiras distâncias interplanares Δd_{12} , Δd_{23} e Δd_{34} são apresentadas (em Å e em valores percentuais, em relação a d_{bulk}), sendo que os sinais + e - correspondem, respectivamente, a um aumento e a uma diminuição em seus valores. Θ_{D1} e Θ_{D2} correspondem, respectivamente, às temperaturas de Debye dos átomos de prata da 1ª e 2ª camadas. Para efeito de simplificação apresentamos os erros envolvidos apenas para as temperaturas de 118, 300 e 573 K.

Temp.(K)	118	173	223	273	300	373	473	573
$d_{bulk}(\text{Å})$	1.4394	1.4409	1.4423	1.4436	1.4444	1.4464	1.4491	1.4518
$\Delta d_{12}(\text{Å})$	(-0.08 ± 0.03) -5.8%	-0.07 -4.5%	-0.07 -5.1%	-0.08 -5.2%	(-0.06 ± 0.04) -4.5%	-0.05 -3.5%	-0.07 -4.9%	(-0.07 ± 0.08) -4.8%
$\Delta d_{23}(\text{Å})$	$(+0.06 \pm 0.03)$ +4.2%	+0.05 +3.6%	+0.04 +3.0%	+0.05 +3.2%	$(+0.04 \pm 0.04)$ +2.5%	+0.02 +1.5%	+0.03 +2.3%	$(+0.02 \pm 0.08)$ +1.6%
$\Delta d_{34}(\text{Å})$	(-0.00 ± 0.03) -0.0%	-0.01 -0.5%	-0.02 -1.2%	-0.02 -0.9%	(-0.01 ± 0.04) -0.8%	+0.03 +1.9%	+0.01 +0.6%	$(+0.01 \pm 0.08)$ +0.6%
$\Theta_{D1}(K)$	(160 ± 65)	155	150	155	(165 ± 100)	160	150	(155 ± 100)
$\Theta_{D2}(K)$	(170 ± 100)	165	160	165	(170 ± 120)	160	170	(170 ± 130)
$V_{0R}(\text{eV})$	5.0	5.1	5.2	5.7	3.8	4.0	5.3	4.9
R_P	0.20	0.24	0.24	0.25	0.21	0.24	0.24	0.19

explorada. O conceito da temperatura de Debye é derivado de um modelo harmônico para as vibrações térmicas de um sólido [115, 116]. Nesta aproximação, a temperatura de Debye é um parâmetro que independe da temperatura. Assim, este comportamento constante para Θ_{D1} e Θ_{D2} observado neste estudo, se mostra em concordância com o modelo harmônico de Debye, e pode ser um indicativo de que os efeitos anarmônicos se mostram desprezíveis dentro da faixa de temperatura investigada [114]. Desta maneira pode-se obter valores médios para as duas temperaturas de Debye : $\bar{\Theta}_{D1} = (156 \pm 4)K$ e $\bar{\Theta}_{D2} = (166 \pm 4)K$ (os erros aqui apresentados se referem ao desvio médio simples). Típicos valores encontrados na literatura para a temperatura de Debye de volume estão na faixa de 215 a 225 K [115, 116], sendo adotado neste trabalho um valor de 225K. O valor médio encontrado para Θ_{D1} está em acordo com o valor teoricamente esperado para a temperatura de Debye da primeira camada 159K, obtido através da simples relação $\Theta_{surf} = \Theta_{bulk} \frac{\sqrt{2}}{2}$ [117]. Outro ponto interessante é que a diferença entre os valores de $\bar{\Theta}_{D1}$ e $\bar{\Theta}_{D2}$ é bem pequena, se situando praticamente dentro da faixa de erro das respectivas medidas. Este tipo de comportamento não é observado para a face (111) da prata, como ficou evidente em um estudo recentemente realizado [114], onde valores significativamente distintos de $(165 \pm 8)K$ e $(199 \pm 9)K$ foram obtidos para as temperaturas de Debye das 2 primeiras camadas. Apesar de não podermos apresentar uma rigorosa explicação para este fato, acreditamos que isto ocorre devido ao fato de a face (110) ser mais aberta (apresentar uma baixa fração de empacotamento) que a face (111), de maneira que os átomos da segunda camada estariam em um ambiente (vizinhança) mais aberto, permitindo uma maior vibração térmica dos mesmos. Desta maneira o comportamento, em termos de vibração térmica, dos átomos da segunda camada se mostraria semelhante ao dos átomos da primeira.

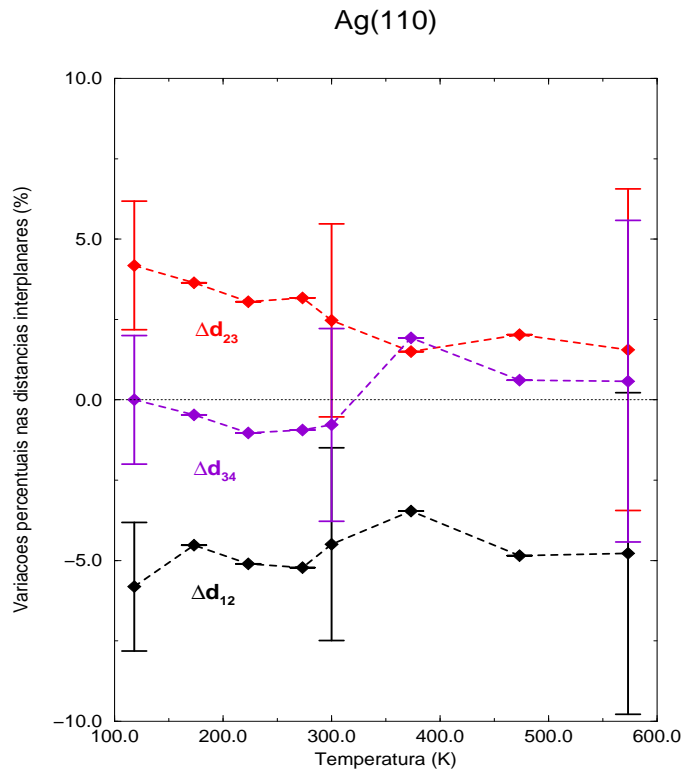


Figura 5.4: Ag(110): variações percentuais das variações das 3 primeiras distâncias interplanares em função da temperatura. Os erros foram obtidos através do procedimento padrão empregado em cristalografia de superfícies via LEED [2].

As variações percentuais das 3 primeiras distâncias interplanares (Δd_{12} , Δd_{23} e Δd_{34}) em função da temperatura são apresentadas na figura 5.4. Como pode ser observado, Δd_{12} (%), corresponde a uma contração na primeira distância interplanar e decresce lentamente com o aumento da temperatura, embora esta pequena variação se encontre dentro da faixa de erro da mesma. A expansão Δd_{23} (%) na segunda distância interplanar também decresce lentamente com a temperatura. A variação Δd_{34} (%) indica, na faixa de baixas temperaturas (118 a 300K), uma contração na distância entre as terceira e quarta camadas, que se converte em uma expansão na região de temperaturas mais altas (373 a 573K).

Como previamente discutido, dois outros estudos da relaxação térmica da face (110) da prata já foram realizados. Um estudo experimental através da técnica MEIS [101], na faixa de temperatura de 300 a 600 K e outro simulacional (dinâmica molecular) [100] na faixa de 300 a 900 K. No trabalho experimental as variações nas duas primeiras distâncias interplanares, assim como as amplitudes vibracionais dos átomos das 2 primeiras camadas, foram obtidas para as várias temperaturas exploradas. No trabalho simulacional, as amplitudes vibracionais e a variação interplanar correspondentes apenas à primeira camada atômica são apresentadas [100]. Na figura 5.6 apresentamos uma comparação entre os resultados da literatura e os obtidos neste nosso estudo LEED. Como pode ser observado na figura 5.6-a, os resultados obtidos via MEIS indicam uma variação mais acentuada da distância interplanar d_{12} com a temperatura do que a observada em nossa análise, ocorrendo inclusive uma inversão: de uma contração na distância interplanar

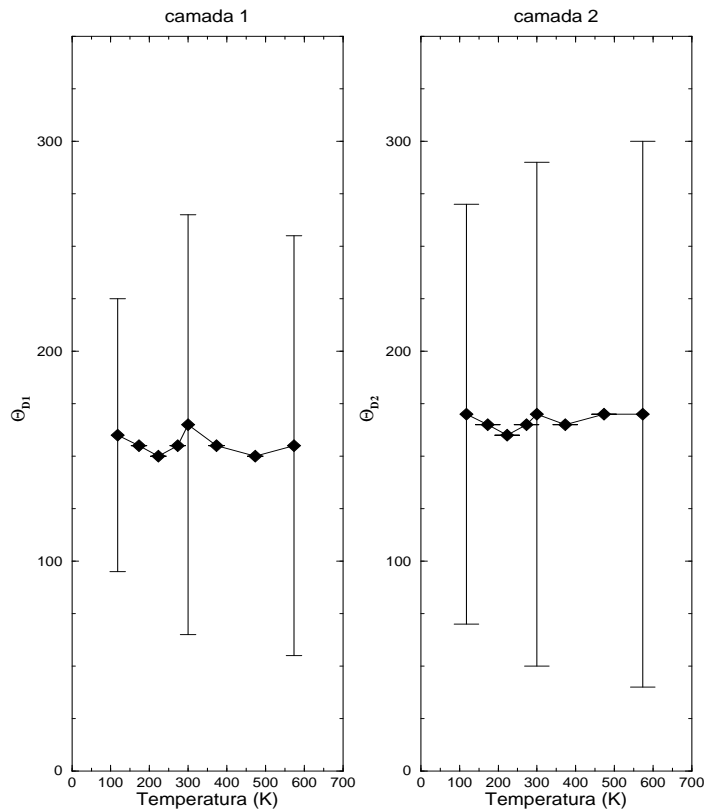


Figura 5.5: Ag(110): valores ótimos obtidos para as temperaturas de Debye para os átomos de Ag das 2 primeiras camadas atômicas.

(em relação aos valores de ‘bulk’), na faixa de baixa temperatura, para uma expansão em altas temperaturas. Os resultados da simulação indicam uma variação linear menos acentuada para d_{12} (em relação ao estudo MEIS) na faixa de temperatura de 300 a 600 K, e um comportamento anômalo (não linear) para temperaturas acima desta faixa. Foram realizados ajustes lineares (mínimos quadrados) utilizando os dados obtidos nos 3 estudos com o objetivo de se obter os coeficientes de expansão para a primeira camada atômica : $\alpha_{LEED}=(37 \pm 18)\times 10^{-6}K^{-1}$ (correlação =0.66), $\alpha_{MEIS}=(478 \pm 39)\times 10^{-6}K^{-1}$ (correlação =0.99) e $\alpha_{MD}=(82 \pm 6)\times 10^{-6}K^{-1}$ (correlação =0.99, faixa de 300 a 600 K). Embora um bom ajuste linear não tenha sido obtido para os dados obtidos em nosso estudo (coeficiente de correlação de 0.66), o valor do coeficiente de expansão obtido (α_{LEED}) é aproximadamente 10 vezes menor do que o obtido dos dados do estudo anterior (α_{MEIS}), e 2 vezes menor que o obtido via simulação (α_{MD}). O coeficiente α_{LEED} entretanto apresenta um valor bem próximo do valor do coeficiente de expansão linear de volume (‘bulk’) $\alpha_{bulk}=18.9\times 10^{-6}K^{-1}$, especialmente quando se leva em consideração a incerteza associada ao seu valor absoluto. Desta maneira, um coeficiente de expansão anômalo (de valor bem maior que o de volume) não foi observado para a primeira camada da face (110) da prata, em oposição aos resultados do trabalho realizado através da técnica MEIS. O coeficiente α_{LEED} obtido apresenta uma melhor concordância com os resultados obtidos através de simulação α_{MD} na faixa de 300 a 600 K.

Quanto ao comportamento da segunda distância interplanar (d_{23}), novamente observamos discordância entre nossos resultados e aqueles da literatura. Como pode ser visto na figura

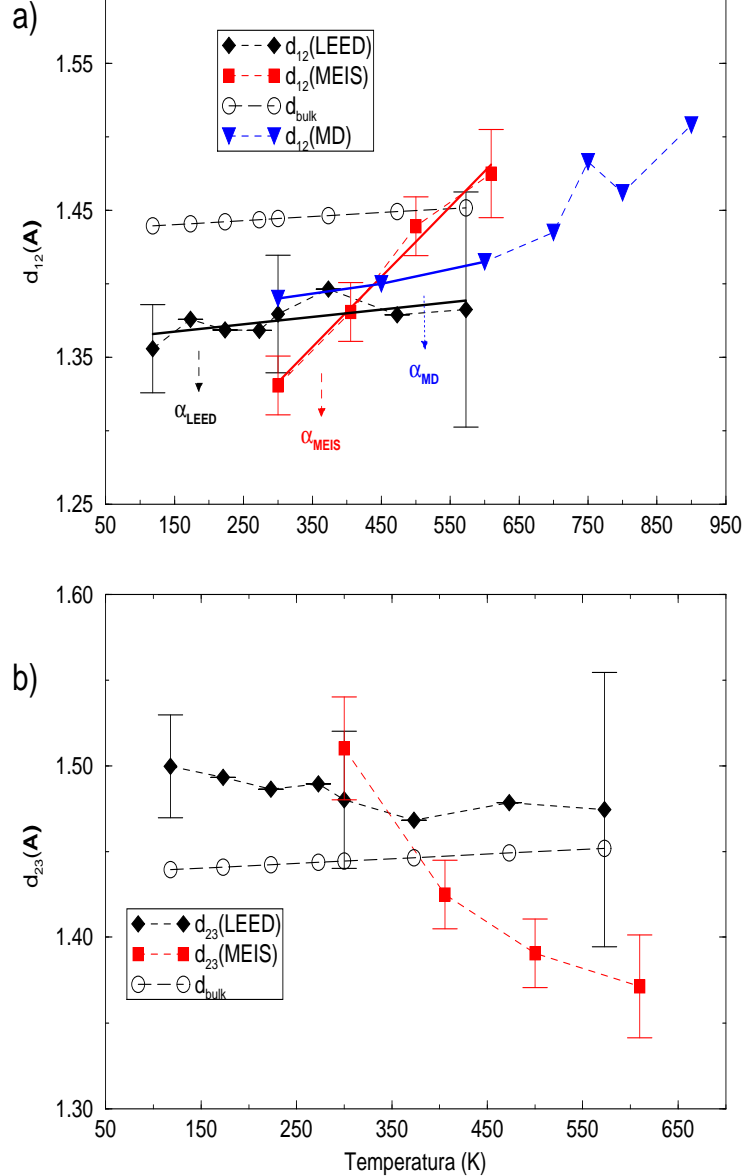


Figura 5.6: Ag(110): comparação entre os resultados estruturais obtidos neste trabalho (LEED) e em trabalhos anteriores realizados via dinâmica molecular [100] e MEIS [101]. Na parte a) são apresentados os valores da primeira distância interplanar d_{12} obtidos nesses estudos. As retas de cores preta e vermelha representam os ajustes lineares efetuados com o objetivo de determinar os coeficientes de expansão linear para a primeira camada α_{LEED} e α_{MEIS} . Com este mesmo objetivo foi realizado um ajuste linear (reta azul - α_{MD}) na faixa de temperatura de 300 a 600 K (a qual apresenta um comportamento aparentemente linear), para os dados obtidos no estudo realizado via dinâmica molecular [100]. Na parte b) desta mesma figura são apresentados os resultados obtidos para a segunda distância interplanar d_{23} neste estudo e no estudo via MEIS. Apesar de a distância interplanar d_{23} ter sido explorada no estudo via MD realizado, os resultados obtidos não foram apresentados. O gráfico de d_{bulk} apresentado corresponde aos valores de volume ('bulk') da distância interplanar, devidamente corrigidos em relação à temperatura.

5.6-b, os resultados da análise MEIS indicam uma variação acentuada no valor de d_{23} com a temperatura, indicando uma transição de uma expansão em baixas temperaturas para uma contração na região de mais alta temperatura. Em nossa análise via LEED encontramos uma variação bem menos acentuada para d_{23} (que indica uma expansão), com um lenta diminuição no seu valor com o aumento da temperatura.

Estudos da estrutura atômica da face (110) da prata têm mostrado uma relaxação do tipo “oscilatória” [87, 88, 90], ou seja, uma contração da primeira distância interplanar seguida

de uma expansão da segunda distância. Os resultados de MEIS indicam uma inversão dessa relaxação, com a temperatura, ou seja, a primeira distância interplanar passa a se expandir por volta de 500 K enquanto a segunda distância passa a se contrair por volta de 400 K. Os resultados de LEED não indicam tal inversão, mostrando apenas uma redução nas relaxações das três primeiras distâncias interplanares. Assim os resultados LEED indicam o tipo de relaxação “oscilatória” em todo o intervalo de temperaturas investigado, isto é, de 118 a 573 K.

5.5 Conclusão

Neste trabalho estudamos a relaxação térmica da face (110) da prata através da técnica de difração de elétrons lentos (LEED). As variações das 3 primeiras distâncias interplanares com a temperatura foram estudadas na faixa de 118 a 573K. Valores ótimos para as temperaturas de Debye dos átomos de Ag das duas primeiras camadas também foram obtidos.

Os resultados finais obtidos não estão em concordância com um estudo anteriormente realizado para o sistema Ag(110) através da técnica MEIS. Entretanto, uma razoável concordância pode ser observada com relação aos resultados obtidos em um estudo simulacional previamente realizado, na faixa de temperatura de 300 a 600 K. O comportamento, aproximadamente constante, das temperaturas de Debye das 2 primeiras camadas com a temperatura, assim como o valor encontrado para o coeficiente de expansão para a primeira camada (próximo ao valor de volume), constituem fortes indícios de que os efeitos de anarmonicidade nesta superfície são desprezíveis dentro da faixa de temperatura explorada. Dentro de todo o intervalo de temperatura explorado neste estudo a relaxação da superfície se mostrou do tipo “oscilatória”.

Quanto ao comportamento anarmônico sugerido pelo estudo MD, acima de 600 K, este permanece em aberto, uma vez que com o sistema de detecção utilizado neste trabalho não foi possível coletar curvas $I(V)$ acima de 573 K, devido à luminosidade resultante do sistema de aquecimento da amostra. Assim a utilização de um sistema de detecção LEED que não apresente este problema, equipado com dispositivos do tipo “Faraday cup” ou “channel plate” [2], torna-se necessária para a investigação deste sistema em temperaturas mais altas.

Capítulo 6

Estrutura da fase $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$: um desafio !

6.1 Introdução

O conhecimento detalhado do mecanismo responsável pelo crescimento epitaxial (MBE - ‘Molecular Beam Epitaxy’) de metais é de fundamental importância não só do ponto de vista científico como também tecnológico. Para o crescimento de novos filmes magnéticos ou filmes multicamadas para espelhos de Raios-X por exemplo, um bom controle da estrutura da interface assim como da rugosidade da superfície é necessário para que se possa obter as propriedades físicas necessárias. A tensão superficial na interface, assim como a energia livre da superfície, contribuem para que um filme apresente um dos três tipos básicos de crescimento [118] : camada por camada (Frank-Van der Merwe), por ilhamento (Volmer-Weber), ou camada por camada seguido por ilhamento (Stranski-Krastanov). Estudos realizados tem mostrado que a introdução de um surfactante (um adsorvato adequadamente escolhido, que permanece na superfície durante o processo de crescimento) altera a energia livre da superfície e desta maneira consegue mudar o modo de crescimento de um filme. Este fato levou ao surgimento da técnica de crescimento chamada de ‘Surfactant Mediated Epitaxy - SME’, a qual vem sendo utilizada para o crescimento camada por camada de metais e de semicondutores [118, 119, 120, 121, 122, 123].

O antimônio tem sido largamente utilizado como surfactante no crescimento de metais [123, 124] e semicondutores [119, 120]. Dentre as várias aplicações, uma que desperta particular interesse é a correspondente à utilização de subcamadas atômicas de antimônio (Sb) como surfactante no crescimento homoepitaxial de metais, especialmente Ag sobre a face Ag(111) [123, 124]. Coberturas de antimônio da ordem de subcamadas atômicas

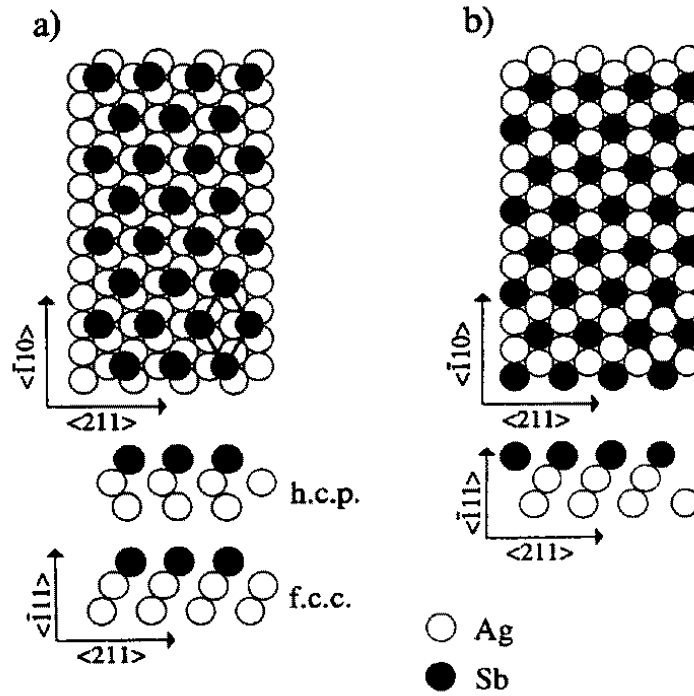


Figura 6.1: Modelos estruturais propostos para a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ sobre a face Ag(111): a) átomos de Sb adsorvidos em sítios fcc ou hcp, no topo da primeira camada de Ag. b) átomos de Sb ocupando sítios substitucionais na primeira camada de Ag, formando uma liga de superfície [129].

conseguem mudar o modo de crescimento do sistema Ag(111) do tipo por ilhamento para crescimento camada por camada [123]. Os átomos de antimônio aparentemente se difundem ou segregam continuamente para a superfície em crescimento, efetivamente ‘flutuando’ no topo da superfície, e desta maneira, conseguem agir como surfactantes durante todo o processo de crescimento. Alguns estudos, tendo como objetivo elucidar o mecanismo de SME no sistema Ag/Sb, têm sido realizados [123, 124, 125, 126, 127]. Dados obtidos através da microscopia de tunelamento (STM - ‘Scanning Tunneling Microscopy’) indicam que os átomos de Sb adsorvem preferencialmente na quina de degraus existentes na superfície e, desta maneira, conseguem produzir uma diminuição da barreira de potencial a que os átomos de Ag estão sujeitos ao se moverem através destes degraus [123]. Cálculos teóricos *ab initio* [125], em concordância com um estudo experimental realizado através da Microscopia de Elétrons Lentos (LEEM - ‘Low Energy Electron Microscopy’) [126], indicam que a presença dos átomos de antimônio (Sb) reduz a mobilidade dos átomos de Ag nos terraços presentes na superfície, aumentando desta maneira o número de sítios de nucleação e dando origem a uma alta densidade de ilhas que coalescem de maneira a formar as camadas. Recentemente um outro estudo, envolvendo cálculos *ab initio* [125], indicou ser energeticamente mais favorável para os átomos de Sb adsorvidos, ocuparem sítios substitucionais na primeira camada para coberturas de até $1/3$ ML de Sb (correspondente à formação da fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$). Em um outro estudo de STM [128] pequenas ‘identações’ observadas a baixas coberturas de Sb foram atribuídas à presença de átomos de Sb individuais ocupando sítios substitucionais na

primeira camada. Ilhas discretas apresentando a periodicidade $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ puderam também ser observadas neste mesmo estudo, sendo proposta a ocorrência de uma troca reversível de posição entre os átomos de Sb substitucionais, seguindo a deposição dos átomos de Ag, como o mecanismo para o transporte do surfactante durante o processo de crescimento de Ag sobre a superfície Ag(111)/Sb [128].

Apesar do crescente interesse na técnica SME, e particularmente da sua aplicação no crescimento do tipo metal sobre metal, existem relativamente poucos trabalhos publicados relacionados ao estudo das fases estruturais ordenadas presentes nos sistemas superfície/surfactante, como por exemplo para o sistema Ag(111)/Sb. O conhecimento detalhado das propriedades estruturais e eletrônicas destas fases poderá levar à obtenção de informações que conduzam a um melhor entendimento do mecanismo de interação entre o surfactante e os átomos da superfície, que é necessário para a compreensão de todo o processo de crescimento. Uma caracterização estrutural do sistema Ag(111)/Sb foi realizada por Noakes e colaboradores [129]. Neste estudo as 2 fases estruturais formadas pela adsorção de Sb na face Ag(111) ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ e $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$) foram estudadas através da técnica de espalhamento de íons CAICISS ('Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy' [97]) associada à Difração de Elétrons Lentos, esta última sendo empregada apenas de maneira qualitativa. Em coberturas de Sb de algumas camadas atômicas, foram observadas evidências de crescimento camada por camada à temperatura ambiente, apesar do fato de que as camadas individuais não apresentaram ordem de longo alcance. Através de tratamento térmico do sistema ('annealing') as duas fases ordenadas puderam ser obtidas: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ e $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$. A técnica CAICISS (empregando íons de neônio) foi então utilizada para se explorar os modelos estruturais propostos para as duas estruturas: 'overlayer' (fig. 6.1-a) e 'substitutional' (fig. 6.1-b) para a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ assim como os modelos 'fully substitutional' (fig. 6.2-b) e 'mixed substitutional-overlayer' (fig. 6.2-a) para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$. Os cálculos estruturais realizados para os conjuntos de dados coletados apontaram o modelo substitucional como o mais adequado para a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$. Para a estrutura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ o melhor ajuste teórico-experimental foi obtido para o modelo 'mixed substitutional-overlayer', que envolve uma camada ('overlayer') p(2x2)-Sb sobre a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ disposta como no modelo substitucional. Os cálculos realizados não apresentaram sensibilidade suficiente para se distinguir qual das duas variações (fcc e hcp) deste modelo (fig. 6.2-a) poderia ser a mais adequada.

Um estudo posterior, tendo como objetivo determinar de maneira quantitativa a estrutura da fase Ag(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$, foi realizado através da técnica de difração de Raios-X (SXR - 'Surface X-Ray Diffraction') [130]. Os resultados obtidos permitiram concluir que os átomos de Sb ocupam sítios substitucionais na primeira camada, em concordância com os resultados anteriormente obtidos através de cálculos teóricos [125] e da técnica CAICISS [129]. Este mesmo estudo indicou que os átomos de Ag e Sb, na primeira camada, ocupam sítios hcp (sobre os átomos de Ag na terceira camada), produzindo uma falha de empilhamento ('stacking fault') na interface da estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$

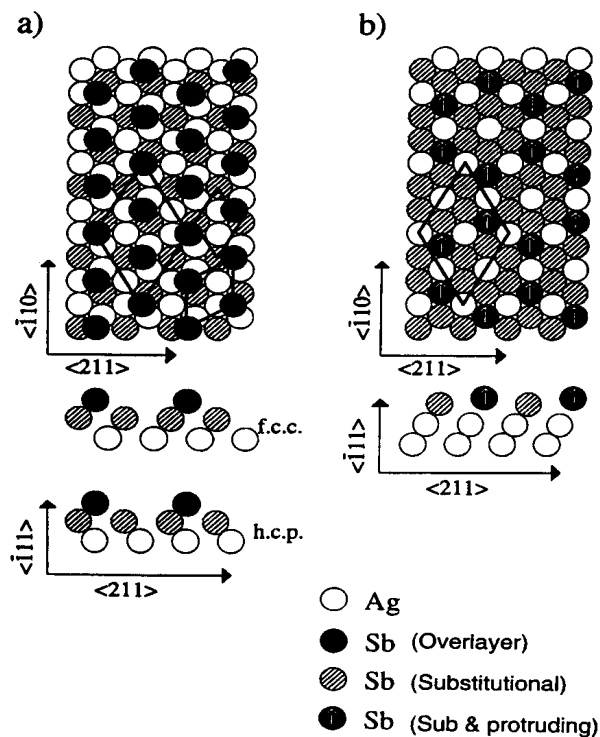


Figura 6.2: Modelos estruturais propostos para a estrutura $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ sobre a face Ag(111) : a) átomos de Sb adsorvidos em sítios fcc ou hcp, sobre uma estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ do tipo substitucional (fig. 6.1-b). b) átomos adicionais de Sb ocupando sítios substitucionais na estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ substitucional, sendo que alguns dos átomos de Sb se encontram fora do plano desta estrutura, gerando desta maneira a célula de superfície $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. A célula unitária $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ se encontra representada em cada diagrama (a e b), assim como as subcélulas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (camada substitucional) e (2×2) ('overlayer') se encontram representadas em a). [129].

com o substrato. Esta mesma falha de empilhamento foi observada, neste mesmo estudo, para a estrutura $Cu(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$, sendo recentemente confirmada através dos resultados obtidos por um estudo realizado através da técnica MEIS ('Medium Energy Ion Scattering') [131]. Em contrapartida, um outro estudo estrutural, utilizando a técnica de difração de Raios-X (SXR), foi realizado para este mesmo sistema, levando à conclusão de que a estrutura apresentava um empilhamento normal (sem 'stacking fault'). A possibilidade de uma falha de empilhamento, no entanto, não foi explorada [132].

O grupo de Física de Superfícies do Depto de Física da UFMG, em colaboração com o grupo de Física de Superfícies da Universidade de Warwick (Inglaterra), este último já anteriormente envolvido com o estudo do sistema Ag(111)/Sb [129, 131], iniciou um trabalho de determinação estrutural das duas fases ordenadas apresentadas por este sistema mediante a utilização da técnica da Difração de Elétrons Lentos (LEED). A primeira parte deste trabalho já se encontra concluída [133], e consistiu de um estudo estrutural LEED da fase $Ag(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$, usando simulações que envolveram cálculos de espalhamento múltiplo, realizadas através dos códigos LEEDFIT e SATLEED (cap. 2, seção 2.3). Seis possíveis modelos estruturais foram explorados : átomos de Sb ocupando quatro diferentes sítios sobre a primeira camada (hcp, fcc, 'top' e 'bridge') assim como

duas variações do modelo substitucional (apresentando ou não o ‘stacking fault’). Os resultados encontrados indicaram uma melhor concordância teórico-experimental para o modelo substitucional apresentando a falha de empilhamento, ou seja, com os átomos de Ag e Sb ocupando sítios hcp. Estes resultados estão em concordância com trabalhos anteriormente realizados através das técnicas SXRD [130] e MEIS [131], como previamente discutido.

Em um trabalho recente, Woodruff e Robinson [134] apresentaram os resultados de um estudo teórico baseado na teoria de funcional densidade (DFT - ‘Density Functional Theory’ [135]) realizado para os sistemas $Ag(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ e $Cu(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$. Estes resultados estão em concordância com estudos experimentais realizados [130, 131, 133], previamente discutidos, que indicam não só uma adsorção substitucional que leva à formação de uma liga superficial restrita à primeira camada (correspondente ao modelo substitucional), como também à existência de uma falha de empilhamento na interface liga-substrato. Outro interessante resultado obtido é que a diferença de energia entre as duas estruturas, com e sem falha de empilhamento, é muito pequena e, desta maneira, a possibilidade de criação de uma falha de empilhamento é claramente facilitada pela energia negativa associada à sua formação, o que ocorre mesmo para a superfície (111) limpa. Uma comparação entre os resultados obtidos para as energias de ligação dos átomos de Sb para 4 modelos estruturais é apresentada na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Comparação entre as energias de ligação dos átomos de Sb (eV), para 4 possíveis modelos estruturais para a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ das faces Ag(111) e Cu(111) [134]. Pode-se observar a pequena diferença em energia ($\approx 0.02eV$) entre as duas variações do modelo substitucional (fig. 6.2-b) para o sistema Ag(111)/Sb : com e sem falha de empilhamento.

modelo estrutural	Ag(111)	Cu(111)
fcc ‘overlayer’	2.501 eV	3.165 eV
hcp ‘overlayer’	2.477 eV	3.133 eV
substitucional (empilhamento normal)	3.379 eV	3.840 eV
substitucional (falha empilhamento)	3.392 eV	3.851 eV

A segunda parte do estudo do sistema Ag(111)/Sb, realizado pelo grupo de Física de Superfícies da UFMG, envolve a determinação estrutural via LEED da outra fase presente no sistema, i.e. a fase $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$. O estudo desta segunda fase estrutural é importante para uma melhor compreensão do sistema Ag(111)/Sb. O único estudo estrutural já realizado para esta estrutura [129], utilizou a técnica CAICISS e os resultados obtidos indicaram o modelo ‘substitutional-overlayer’ (fig. 6.2-a). Porém, as simulações realizadas não permitiram a sensibilidade necessária para se distinguir entre as duas variações deste modelo, que podem ser vistas na figura 6.2-a. Desta maneira, um

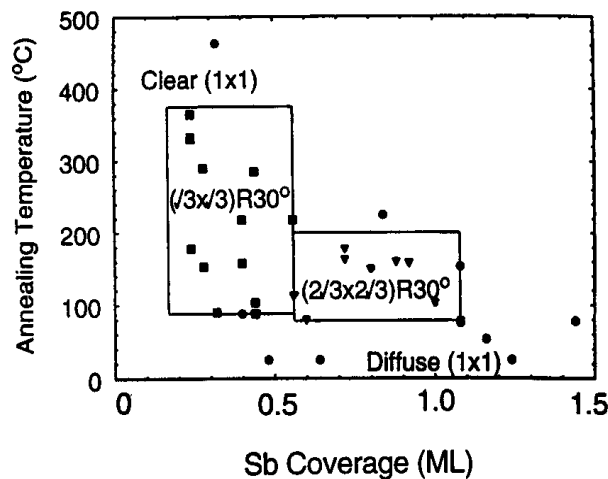


Figura 6.3: Diagrama de fase para o sistema $\text{Ag}(111)/\text{Sb}$ mostrando as faixas de cobertura de Sb e de temperatura dentro das quais as duas fases estruturais são observadas; \bullet corresponde à fase (1×1) , \square à fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$ e ∇ à fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$. A cobertura se encontra expressa em monocamadas (ML) e é definida em relação à densidade de átomos de Ag na camada da superfície $\text{Ag}(111)$ [129].

estudo estrutural utilizando a técnica da Difração de Elétron (LEED) é indicado, pois não só poderá permitir uma confirmação destes resultados previamente obtidos (associada à uma possível distinção entre as duas variações do modelo final obtido: com ou sem falha de empilhamento), como também à determinação quantitativa da posição de cada átomo formador da estrutura responsável pela fase $2\sqrt{3}$ ¹.

6.2 Detalhes Experimentais

Os experimentos foram realizados por C. Bittencourt, utilizando uma câmara de ultra-alto-vácuo equipada com um difratômetro LEED controlado por computador, além de instrumentos necessários à preparação da amostra e caracterização da superfície, pertencente ao Departamento de Física da Universidade de Warwick (Inglaterra). A pressão típica da câmara era de $1-2 \times 10^{-10}$ torr. O cristal de Prata foi cortado através da técnica ‘spark erosion’ e orientado através da difração de Raios-X por Laue. A superfície (110) foi então polida utilizando-se pasta de diamante progressivamente mais fina de maneira a se produzir uma aparência especular. Após ter sido inserida no vácuo, a amostra foi limpa através de ciclos de bombardeamento (‘sputtering’) por íons de Argônio a uma energia de 3 keV, sofrendo posteriormente um processo de aquecimento (‘annealing’) a uma temperatura de 500°C durante 10 minutos. A temperatura foi constantemente monitorada através de um termopar chromel-alumel em contato com a amostra. Os ciclos de limpeza foram repetidos até que nenhum traço de carbono, oxigênio ou enxofre pudesse

¹Serão utilizadas as expressões abreviadas $2\sqrt{3}$ e $\sqrt{3}$ para nos referirmos às fases $\text{Ag}(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$ e $\text{Ag}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$, respectivamente.

ser detectado através da técnica da espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e que um nítido padrão LEED (1x1) pudesse ser observado. Uma deposição nominal de 1.3 ML de Sb foi realizada usando uma pequena célula de Knudsen contendo antimônio de alta pureza (99.9999%) e operada a uma temperatura de 455°C. Durante a deposição, a amostra foi mantida à temperatura ambiente, sendo subsequentemente aquecida a uma temperatura de 150°C (‘annealing’) (fig. 6.3) de maneira a se obter o desejado padrão de difração $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. As intensidades dos feixes difratados foram coletadas na faixa de energia de 30 a 150 eV, utilizando um sistema vídeo-LEED da Omicron sob uma condição nominal de incidência normal. Um padrão de difração obtido para uma energia de 65 eV pode ser visualizado na figura 6.4, onde se pode perceber a qualidade típica dos padrões de difração obtidos. Na figura 6.5 se encontra representado um diagrama esquemático do padrão de difração LEED obtido, onde se encontram representados os feixes fracionários (correspondentes à estrutura $2\sqrt{3}$) e inteiros (correspondentes ao substrato de Ag). As curvas da intensidade versus energia (I(V)) para os feixes difratados foram posteriormente digitalizadas, utilizando um sistema vídeo-LEED Omicron semelhante ao anteriormente citado, pertencente ao laboratório de Física de Superfícies da UFMG. Curvas I(V) foram obtidas para 48 feixes (6 feixes inteiros e 42 feixes fracionários), e estas curvas podem ser observadas nas figuras 6.6 e 6.7, onde se encontram agrupadas de acordo com a simetria observada. Foram calculadas as médias dos feixes simétricos, reduzindo assim o número de feixes difratados a um total de 10 feixes independentes para cada um dos dois conjuntos de dados. A partir da simetria observada para as curvas I(V) experimentais coletadas (figs. 6.6 e 6.7) e do diagrama do padrão de difração (fig. 6.5) pode-se perceber que o padrão de difração de elétrons coletado para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ apresenta uma simetria do tipo $p\bar{3}1m$.

6.3 Detalhes Teórico-Computacionais

A análise teórica do sistema foi realizada utilizando o modelo ‘muffin-tin’ para o cristal. O potencial ‘muffin-tin’, assim como as diferenças de fase (‘phase shifts’), foram calculados através do pacote ‘Barbieri/Van Hove Phase Shift Package’ [25]. A aproximação auto-consistente Dirac-Fock foi utilizada para o cálculo dos orbitais atômicos de cada elemento químico (Ag e Sb). Através da prescrição de Mattheis [7], o potencial ‘muffin-tin’ foi obtido através da integração numérica da equação de Dirac. Os cálculos de espalhamento dinâmico LEED foram realizados através do pacote SATLEED (‘Symmetrised Automated Tensor LEED’) [25] em 2 microcomputadores (AMD K6-300 MHz e AMD K6-II 500 MHz) operando sob o sistema operacional LINUX e em uma estação de trabalho Alpha-Dec da Digital. Como este estudo foi realizado simultaneamente com o nosso trabalho de investigação do algoritmo Fast Simulated Annealing (apresentado no capítulo 4), durante o qual o método se encontrava em fase de testes, optou-se pela utilização do pacote SATLEED (que utiliza o método de busca de Powell).

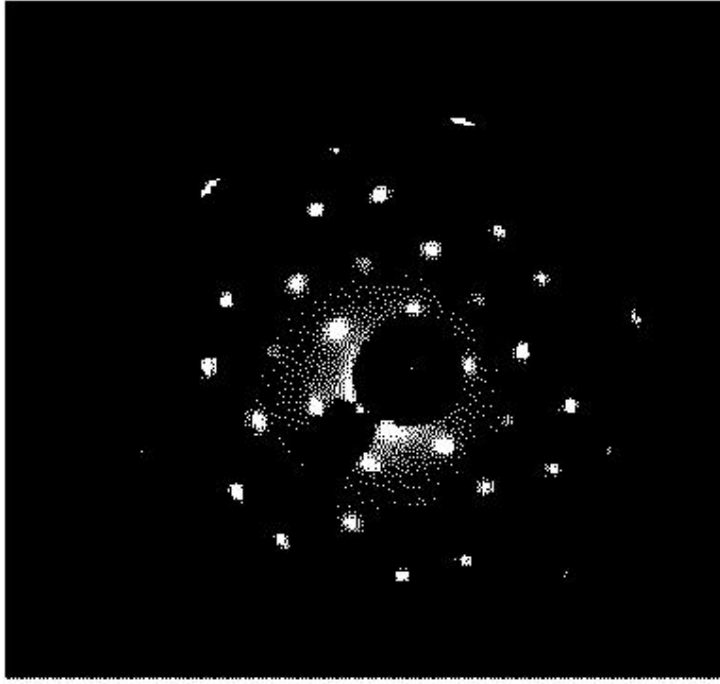


Figura 6.4: Padrão de difração LEED coletado a uma energia de 65 eV para o sistema $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$.

Como as diferenças de fase dependem da estrutura, ainda que fracamente (Cap. 2), um conjunto distinto de 10 diferenças de fase foi obtido para cada modelo estrutural a ser explorado. Os cálculos dinâmicos foram realizados considerando-se uma temperatura da amostra de 163 K e incidência normal do feixe primário dos elétrons. Temperaturas de Debye de 200 e 225 K (valores de volume, ‘bulk’) foram utilizadas para os átomos de Sb e Ag, respectivamente [116]. Os valores de $V_{0R} = 10eV$ e $V_{0I} = -5eV$ foram atribuídos respectivamente às partes real e imaginária do potencial interno respectivamente, sendo a parte real otimizada durante o processo de busca estrutural.

6.4 Modelos estruturais.

A estrutura responsável pela fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ é consideravelmente complexa, quando comparada com aquela da fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Modelos estruturais simples que envolvam apenas um átomo de Sb por célula unitária da estrutura $2\sqrt{3}$ levariam a uma cobertura de apenas 1/12 ML, inconsistente portanto com os dados experimentais existentes (fig. 6.3) que indicam uma cobertura maior que 1/3 ML, associada à fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Devido à observação experimental de uma rápida transição da fase $2\sqrt{3}$ para a $\sqrt{3}$ com o aumento de temperatura (o que pôde ser observado durante o processo de coleta do conjunto de dados utilizado neste estudo), a idéia inicial para se obter um modelo estrutural apropriado para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ consiste em se acrescentar um número inteiro de átomos de

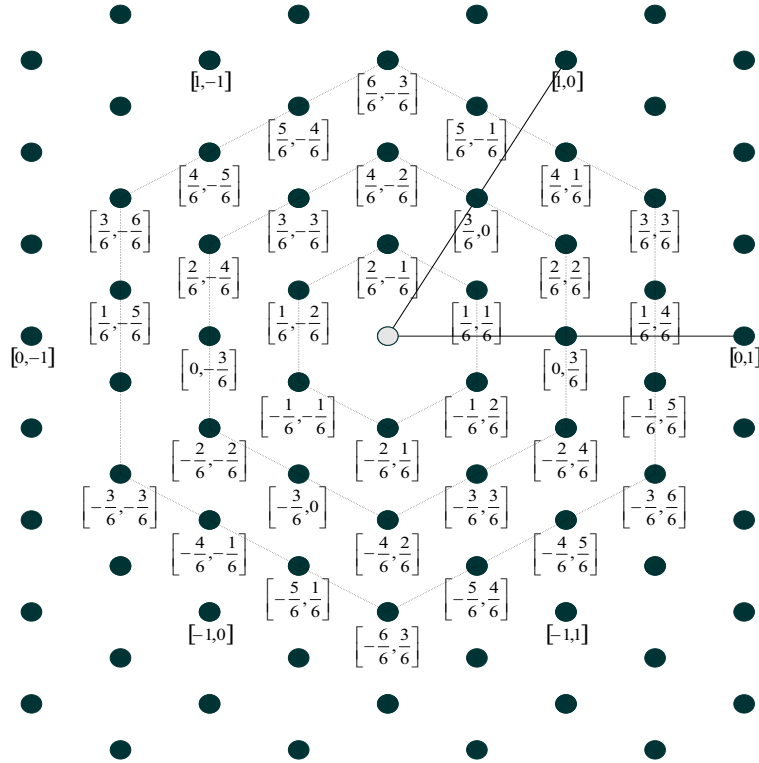


Figura 6.5: Diagrama do padrão de difração de elétrons LEED obtido para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$, onde se encontram representados os feixes fracionários e inteiros (substrato de Ag).

Sb por célula unitária $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ à estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional (fig. 6.1-b), podendo estes átomos de Sb ‘adicionais’ estarem ocupando sítios substitucionais ou no topo desta estrutura. O número de estruturas possíveis, restritas à esta limitação, é claramente muito grande, e a cobertura de Sb deveria ser conhecida com uma precisão considerável (melhor que 0.04 ML) para que se pudesse estabelecer o número correto de átomos de Sb por célula unitária. E, no entanto, esta precisão não pode ser atingida com o arranjo experimental utilizado. Entretanto, dados obtidos através das espectroscopias de elétrons Auger (AES) e de fotoemissão (XPS) (no trabalho de Noakes e colaboradores [129] e no presente estudo) indicam que a cobertura da fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ é aproximadamente igual ao dobro daquela da fase $\sqrt{3}$, em uma faixa de 7/12 a 9/12 ML de cobertura, ou seja de 3 a 5 átomos ‘adicionais’ de Sb por célula unitária tipo $2\sqrt{3}$ (em relação à estrutura inicial $\sqrt{3}$ substitucional). Esta incerteza no número de átomos de Sb aumenta significativamente o número de estruturas possíveis, dificultando ainda mais a investigação do sistema. Embora em nosso estudo tenhamos investigado um número muito grande de estruturas, apresentaremos a seguir apenas algumas classes de modelos, que consideramos fisicamente mais prováveis.

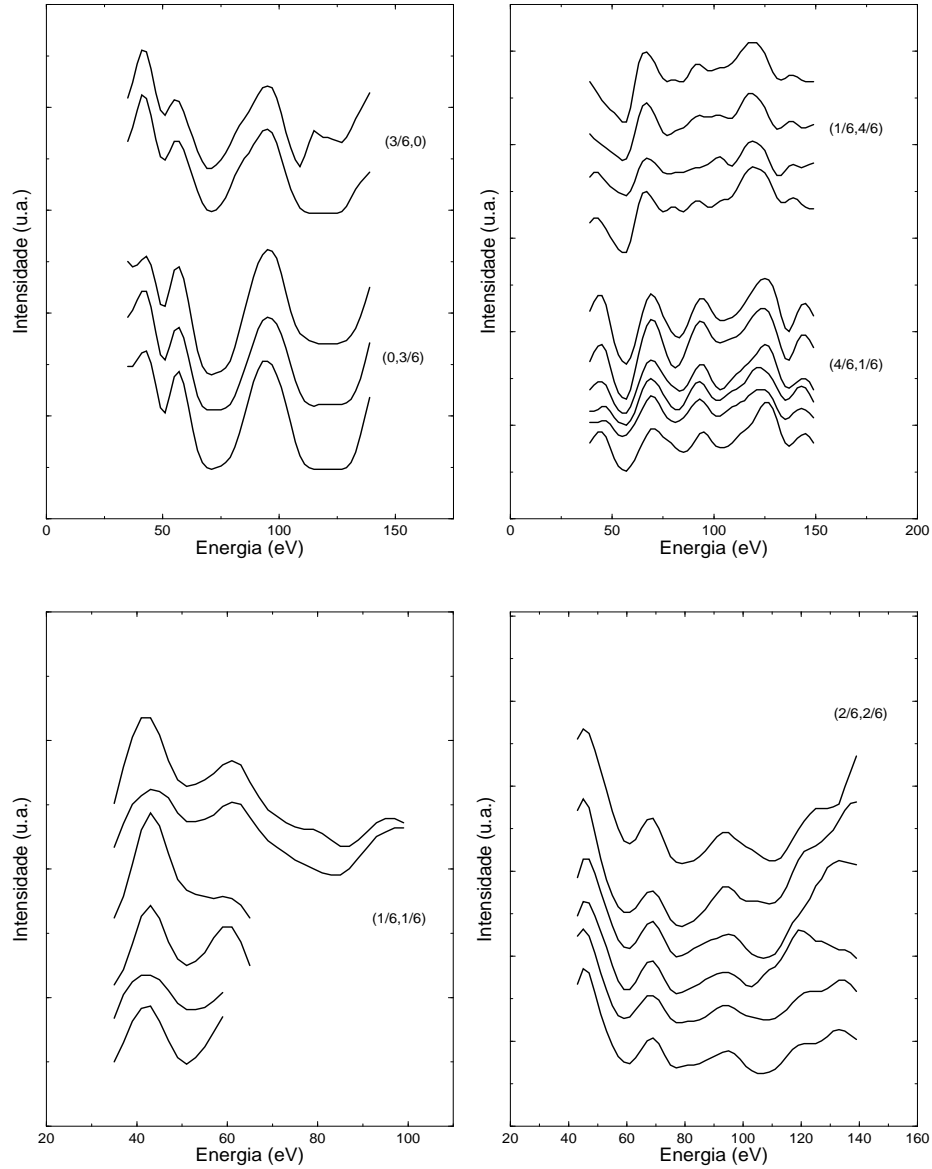


Figura 6.6: Curvas $I(V)$ experimentais obtidas para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$, agrupadas em 6 grupos de acordo com a simetria: $(\frac{3}{6}, 0)$, $(0, \frac{3}{6})$, $(\frac{1}{6}, \frac{4}{6})$, $(\frac{4}{6}, \frac{1}{6})$, $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6})$ e $(\frac{2}{6}, \frac{2}{6})$.

6.4.1 Os modelos ‘overlayer-substitutional’, ‘fully substitutional’ e algumas variações .

Começamos com os modelos estruturais inicialmente propostos por Noakes et al [129], os quais consistem de modelos obtidos a partir do modelo substitucional da fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (fig 6.1-b), que tem sido indicado como o mais adequado por diversos estudos téóricos e experimentais [125, 129, 130, 131, 134]. A partir então desta estrutura tipo $\sqrt{3}$, procede-se a ‘adição’ de átomos de Sb conforme discutido acima.

Estes modelos estruturais podem ser agrupados em dois conjuntos principais :

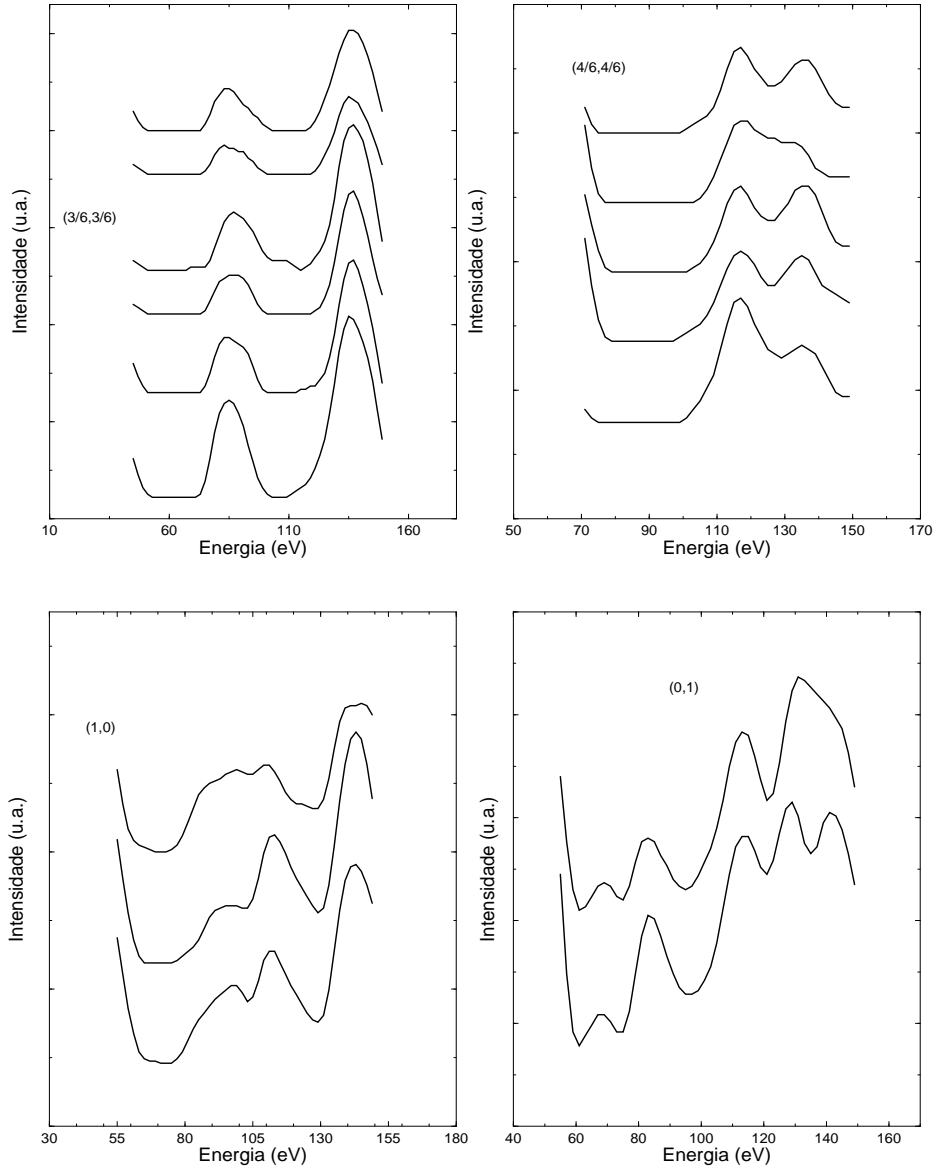


Figura 6.7: Curvas I(V) experimentais obtidas para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$, agrupadas em 4 grupos de acordo com a simetria: 2 fracionários $(\frac{3}{6}, \frac{3}{6})$ e $(\frac{4}{6}, \frac{4}{6})$ e 2 inteiros (1,0) e (0,1).

- 1) Modelo *'overlayer-substitutional'*: envolve a adição de uma camada adicional de átomos de Sb (2×2) sobre a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (fig. 6.2-a) correspondente ao modelo substitucional. A cobertura de antimônio correspondente é de $7/12$ ML, portanto se encontrando dentro da faixa esperada. Além disso, este modelo apresenta uma situação na qual todos os átomos de Sb 'adicionais' ocupam sítios locais idênticos, estando ligados a dois átomos de Ag e um de Sb na camada inferior. Duas variações deste modelo *'overlayer-substitutional'* foram inicialmente propostas, correspondendo ao fato de que a camada extra de átomos de Sb pode estar ocupando sítios fcc ou hcp em relação ao substrato de Ag (fig. 6.2-a).
- 2) Modelo *'fully substitutional'*: envolve a presença de átomos adicionais de Sb

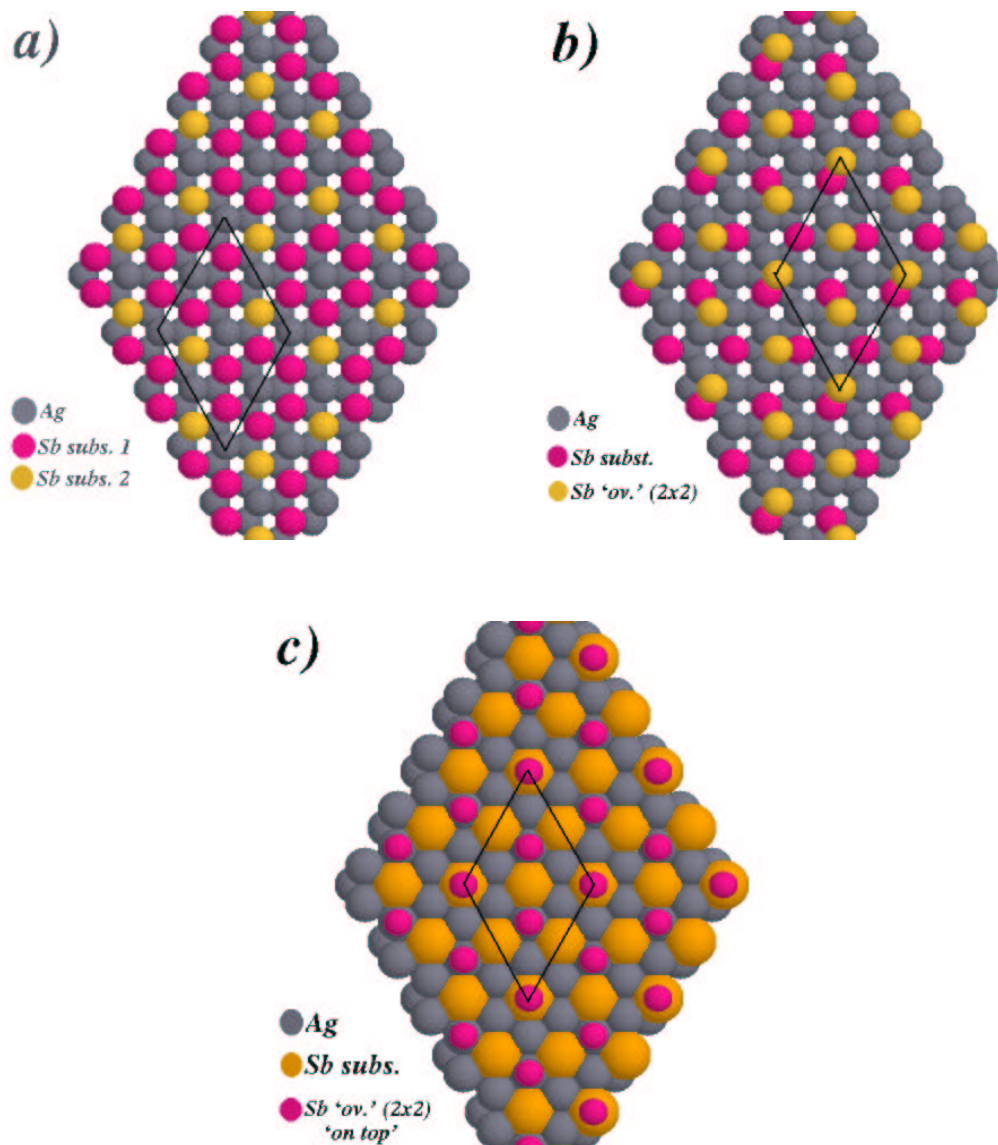


Figura 6.8: Modelos propostos no trabalho anterior de Noakes e colaboradores [129]: a) ‘fully substitutional’, b) ‘overlayer-substitutional’. c) variação do modelo ‘overlayer-substitutional’ na qual os átomos Sb da camada (2x2) se encontram no topo da camada $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Ag + Sb). A célula unitária $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ se encontra representada para cada um dos modelos. Os átomos de Ag e Sb em c) se encontram representados em uma escala modificada, de maneira a possibilitar uma melhor visualização da estrutura.

na primeira camada (fig. 6.2-b), tendo sido inicialmente proposta devido às indicações dos resultados de um trabalho envolvendo a adsorção de Sb em Au(111) [128]. Neste estudo um modelo estrutural desta classe foi proposto para a fase $Au(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$, com uma estrutura idêntica à apresentada pela face (111) do sistema $AuSb_2$ [128]. Em essência esta estrutura envolve um aumento da cobertura substitucional de Sb para 2/3 ML (a partir de 1/3 ML da fase $\sqrt{3}$), formando uma estrutura hexagonal (tipo ‘honeycomb’) ainda apresentando a periodicidade $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Entretanto, para se obter a desejada célula unitária $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ torna-se necessário assumir uma diferença de espaçamento ver-

tical na primeira camada. Uma solução simples envolveria um modelo do tipo que pode ser visualizado na figura 6.2-b, no qual dois dos oito átomos de Sb por célula unitária tipo $2\sqrt{3}$ (cobertura 8/12 ML) se encontram em um espaçamento vertical diferente dos outros seis átomos de Sb. Torna-se claro que esta não é a única solução possível para o problema do aumento da célula unitária (de $\sqrt{3}$ para $2\sqrt{3}$), mas deve-se levar em conta o fato de que uma estrutura mantendo quatro átomos com o mesmo espaçamento vertical, e conservando a simetria de grupo de ponto não seria capaz de aumentar a célula unitária como desejado. Este modelo corresponde a uma estrutura totalmente substitucional que apresenta não só a apropriada simetria translacional como também uma cobertura de Sb dentro da faixa desejada (de 7/12 a 9/12 ML).

Apresentaremos a seguir uma discussão sobre os modelos ‘fully substitutional’ e ‘overlayer-substitutional’ assim como algumas variações destes. Estas variações propostas procuraram preencher dois requisitos básicos, isto é, o de se manter a cobertura de Sb na estrutura $2\sqrt{3}$ na faixa esperada de 7/12 a 9/12 ML e o de apresentar a simetria $p31m$ observada nos padrões de difração experimentalmente obtidos. A maior parte dos novos modelos foi proposta a partir de variações do modelo ‘overlayer-substitutional’, uma vez que uma estrutura próxima a este modelo poderia, a princípio, explicar a fácil transição da fase $2\sqrt{3}$ para a $\sqrt{3}$ observada experimentalmente.

Os resultados obtidos com a otimização estrutural de cada um destes modelos, assim como uma discussão dos resultados serão apresentados na seção seguinte (6.5).

Modelo ‘fully substitutional’

Devido à indicação da existência de uma falha de empilhamento para a estrutura associada à fase $\sqrt{3}$ do sistema Ag(111)/Sb [131, 133, 134] e aos resultados teóricos que indicam uma baixa energia associada à uma falha de empilhamento mesmo para a face Ag(111) pura [134], foram exploradas três possíveis variações do modelo ‘fully substitutional’ (fig. 6.8-a):

- 1) as três primeiras camadas apresentam um empilhamento normal *fcc*, na sequência *ABCABC...*
- 2) a primeira camada (composta por átomos de Ag e Sb) apresenta o mesmo registro que a terceira camada (Ag pura), ocupando entretanto um sítio do tipo *hcp* e ocasionando uma falha de empilhamento com a sequência *ABACBACB...*
- 3) a primeira camada (Ag + Sb) se encontraria no topo da segunda camada (Ag pura) em uma sequência de empilhamento do tipo *AABCABC...*

Os resultados obtidos com a otimização de 8 parâmetros estruturais correspondentes às coordenadas verticais (normais à superfície) associados aos átomos de Ag e Sb das duas primeiras camadas são apresentados na tabela 6.2. A estrutura de partida da otimização foi do tipo ‘bulk-terminated’ com alguns átomos de Sb com um deslocamento vertical de meia distância interplanar de volume (1.1795 Å) em relação à primeira camada. A otimização foi realizada de maneira a se preservar a simetria ($p\bar{3}1m$) observada no padrão de difração experimental.

Modelo ‘overlayer-substitutional’

Para o modelo ‘overlayer-substitutional’ foram exploradas inicialmente 5 variações de acordo com a ordem de empilhamento apresentada pelas 2 primeiras camadas, as quais correspondem a uma camada (2x2) formada por Sb puro e uma $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ com Ag e Sb substitucional (fig. 6.8-b):

- 1) as três primeiras camadas apresentam um empilhamento normal fcc.
- 2) a camada (2x2) apresenta o mesmo registro que a primeira camada de Ag pura, constituindo uma falha de empilhamento, na sequência *ABACBACB...*
- 3) a camada (2x2) e a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ apresentam falhas de empilhamento na sequência *ABABCABCA...*
- 4) apenas a camada $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ apresenta uma falha de empilhamento, na sequência *ABCBACBAC...*
- 5) a camada (2x2) se encontra no topo da $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, podendo esta última apresentar ou não uma falha de empilhamento (fig. 6.8-c): *AABACBAC...* ou *AABCABCA...*

Para estes modelos 8 parâmetros estruturais, correspondentes às coordenadas verticais (normais à superfície) associados aos átomos de Ag e Sb das três primeiras camadas, foram otimizadas. A estrutura inicial foi do tipo ‘bulk-terminated’ com os átomos de Sb da camada (2x2) apresentando um espaçamento vertical, em relação à camada $\sqrt{3}$ substitucional, correspondente a uma distância interplanar de volume.

Modelo ‘overlayer-substitutional’ - falhas na camada (2x2) de Sb.

Uma outra possível situação a ser explorada consiste na ocorrência de falhas na camada (2x2) composta por antimônio, o que levaria à coexistência das fases $\sqrt{3}$ e $2\sqrt{3}$ na superfície (figura 6.9-b), uma vez assumida uma estrutura do tipo ‘overlayer-substitutional’ para a fase $2\sqrt{3}$. As duas fases possuiriam alguns feixes de difração fracionários e inteiros

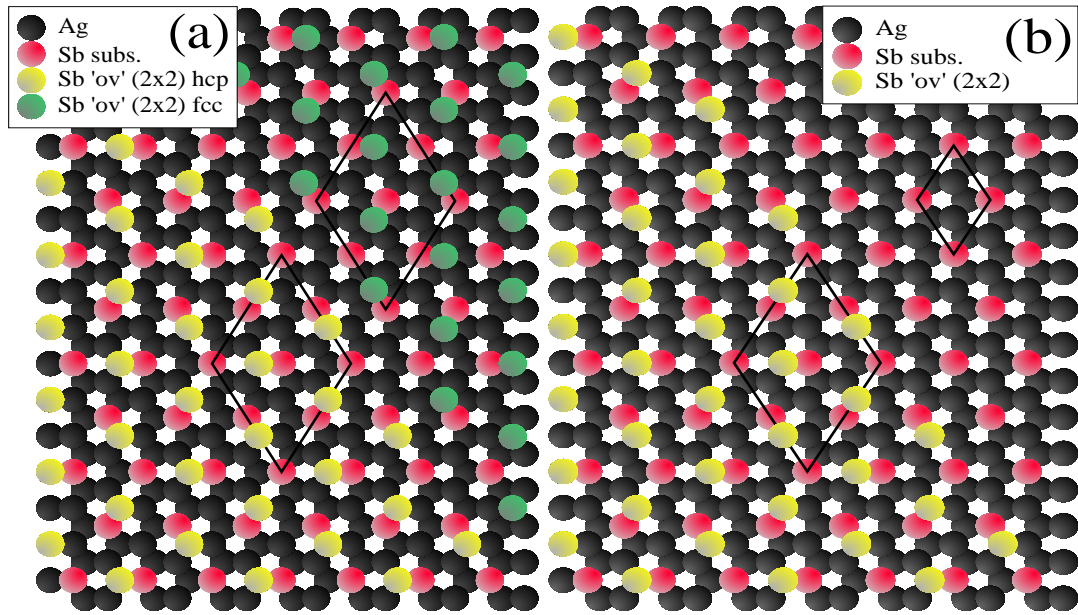


Figura 6.9: Modelos propostos para a fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$: a) existência de domínios na camada (2×2) de Sb ocupando registros diferentes (hcp e fcc), b) existência de falhas na camada (2×2) de Sb, provocando a coexistência de domínios das fases $\sqrt{3}$ e $2\sqrt{3}$.

em comum: $(2/6, 2/6), (4/6, 4/6), (1, 0)$ e $(0, 1)$. Desta maneira, para a otimização estrutural deve-se retirar inicialmente estes 4 feixes da comparação teoria-experimento, e utilizar apenas os feixes exclusivos da fase $2\sqrt{3}$: $(1/6, 1/6), (3/6, 3/6), (3/6, 0), (0, 3/6), (1/6, 4/6)$ e $(4/6, 1/6)$. Uma vez obtida uma boa concordância teoria-experimento (evidenciada por um baixo fator R_P) nesta primeira etapa, uma subsequente etapa de otimização estrutural seria realizada, envolvendo uma mistura dos dois domínios ($\sqrt{3}$ e $2\sqrt{3}$), com a utilização de todos os feixes de difração na comparação teoria-experimento.

Foram explorados apenas dois modelos nos quais a camada $\sqrt{3}$ apresenta a falha de empilhamento indicada por estudos anteriores, podendo também a camada (2×2) apresentar ou não uma outra falha de empilhamento. A estrutura de partida foi do tipo 'bulk-terminated', com os átomos de Sb da camada (2×2) apresentando um espaçamento vertical, em relação à camada $\sqrt{3}$ substitucional, correspondente a uma distância interplanar de volume. Para estes modelos, 8 parâmetros estruturais correspondentes às coordenadas verticais (normais à superfície) associados aos átomos de Ag e Sb das três primeiras camadas, foram otimizados. Como pode ser visualizado na tabela 6.2, apesar de terem sido obtidos fatores R_P mais baixos que os anteriores, uma boa concordância teoria-experimento ainda não pode ser alcançada nesta primeira etapa da otimização. Devido a esses resultados iniciais obtidos, que não evidenciaram uma razoável concordância teoria-experimento, a segunda etapa da otimização, que envolveria a mistura de domínios $\sqrt{3}$ e $2\sqrt{3}$, não foi realizada.

Modelo ‘overlayer-substitutional’ - variações explorando a ocupação simultânea de sítios de diferentes registros.

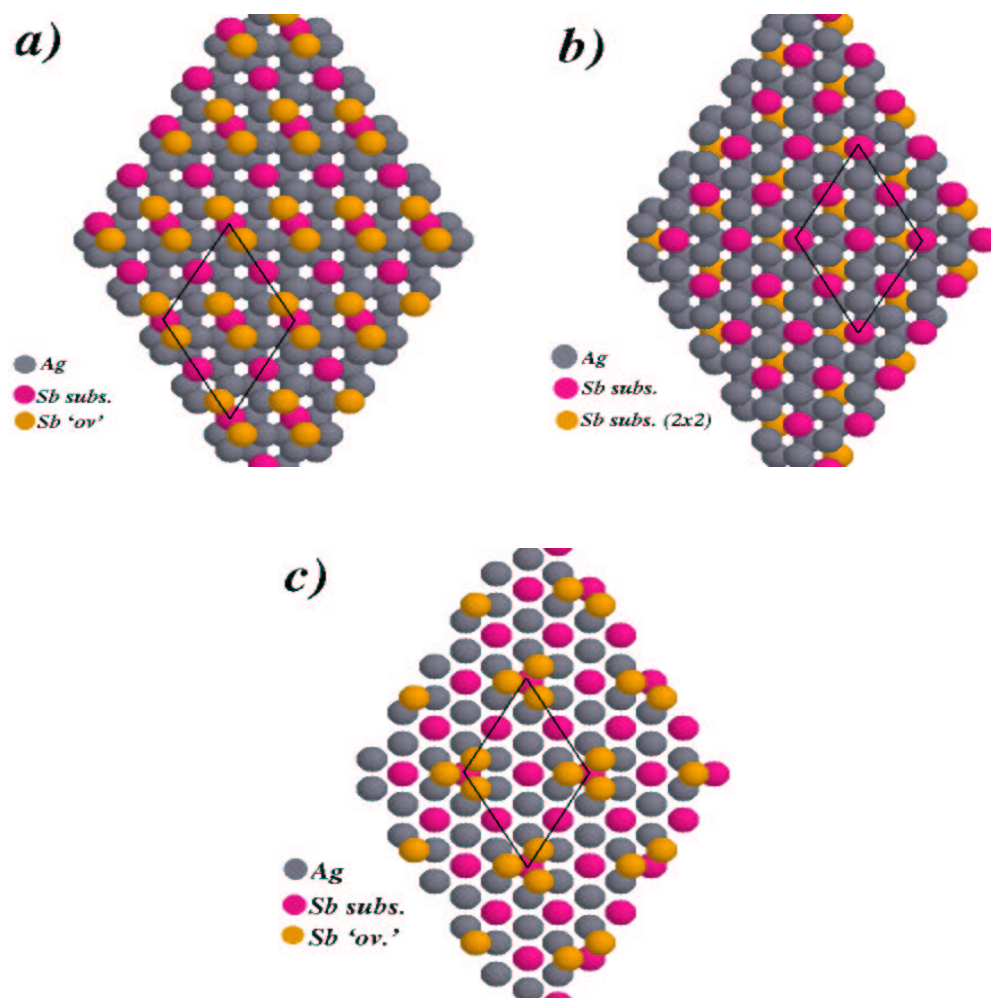


Figura 6.10: a) modelo proposto em que uma camada é formada por linhas (‘rows’) de átomos de Sb, os quais ocupam sítios de registros diferentes, b) modelo formado por camadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2×2) substitucionais, c) modelo formado por uma camada simples (‘overlayer’) $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ formada por átomos de Sb situada sobre a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional.

Duas novas classes de modelos, envolvendo a ocupação simultânea pelos átomos de Sb de sítios de diferentes registros na superfície, foram propostas a partir das seguintes considerações :

- resultados teóricos [134] indicam uma insignificante diferença entre a energia de ligação de átomos de Sb ocupando sítios fcc e hcp, sejam estes sítios substitucionais ou simples (do tipo ‘overlayer’).
- a existência de alguns sistemas, como CO sobre Pt(111) [136] e etileno sobre Pt(111) [137], que apresentam uma situação na qual átomos (ou moléculas) se encontram

ocupando simultaneamente sítios de diferentes registros (fcc e hcp).

Supondo que a diferença de energia de ligação para os átomos de Sb ocupando sítios fcc e hcp sobre a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ Sb$ substitucional seja de fato pequena, e considerando uma extrapolação dos resultados obtidos no estudo DFT realizado por Woodruff e Robinson [134], podem ser sugeridas 2 novas classes de modelos estruturais.

A primeira classe envolve a existência de 2 domínios formados por camadas (2x2) de Sb ocupando simultaneamente sítios em dois tipos de registros diferentes (ver figura 6.9-a). Para este teste utilizamos o programa MSATLEED [25] que permite a realização de cálculos envolvendo terminações diferentes para uma determinada superfície. Devido à relativa complexidade dos cálculos envolvidos com esta mistura de terminações, somente uma variação deste modelo foi explorada, onde a camada $\sqrt{3}$ substitucional apresentava uma falha de empilhamento e dois domínios (2x2) existiam ocupando sítios de registros diferentes.

Uma segunda classe de modelos também explora a existência de átomos de Sb ocupando simultaneamente sítios de registros diferentes sobre a camada $\sqrt{3}$ substitucional, só que agora a camada mais externa formada por átomos de Sb é formada por linhas ('rows'), como pode ser visualizado na figura 6.10-a. Apesar de neste modelo a cobertura se manter dentro da faixa desejada, a simetria não corresponde à apresentada pelos dados experimentais. Porém este modelo permite a existência de 3 domínios formados por linhas ('rows') rodados de 60° , que conseguiriam produzir a simetria observada experimentalmente. Duas variações deste modelo foram exploradas, com a camada $\sqrt{3}$ substitucional apresentando ou não falha de empilhamento.

Modelo com camadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2x2) substitucionais.

Outra possível classe de modelos para a fase $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ Sb$ compreende a existência da estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ Sb$ substitucional e de uma camada imediatamente inferior (2x2) composta por átomos de Ag e de Sb substitucional, como pode ser visualizada na figura 6.10-b. Para esta classe de modelos a cobertura e simetria desejadas são alcançadas, apesar de que uma fácil transição da fase $2\sqrt{3}$ para a $\sqrt{3}$ não possa a princípio ser explicada em termos desta estrutura. Três variações foram exploradas, com relação aos registros destas 2 camadas substitucionais e os resultados obtidos com a otimização estrutural de 7 parâmetros correspondentes aos átomos das primeiras camadas são apresentados na tabela 6.2. A estrutura inicial do processo de otimização estrutural foi do tipo 'bulk-terminated', com distâncias entre as primeiras camadas iguais à distância interplanar de volume.

Modelo com ‘overlayer’ $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ sobre a camada $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional.

Uma ‘overlayer’ $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ composta apenas por átomos de Sb sobre a camada $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional, tal qual a apresentada na figura 6.10-c, representa uma estrutura possível para a fase estrutural em estudo, uma vez que a cobertura e a simetria apresentadas estão em concordância com os dados experimentais. Foram exploradas 4 variações deste modelo, levando-se em conta a ordem de empilhamento apresentada pelas 2 primeiras camadas. As coordenadas verticais dos átomos de Ag e Sb das três primeiras camadas (‘overlayer’ $2\sqrt{3}$, $\sqrt{3}$ substitucional e primeira de Ag pura) foram otimizadas, em um total de 8 parâmetros estruturais. A estrutura inicial do processo de otimização estrutural foi do tipo ‘bulk-terminated’, com distâncias entre as primeiras camadas iguais à distância interplanar de volume.

6.4.2 Modelos envolvendo camadas simples $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ de Sb sobre a face Ag(111).

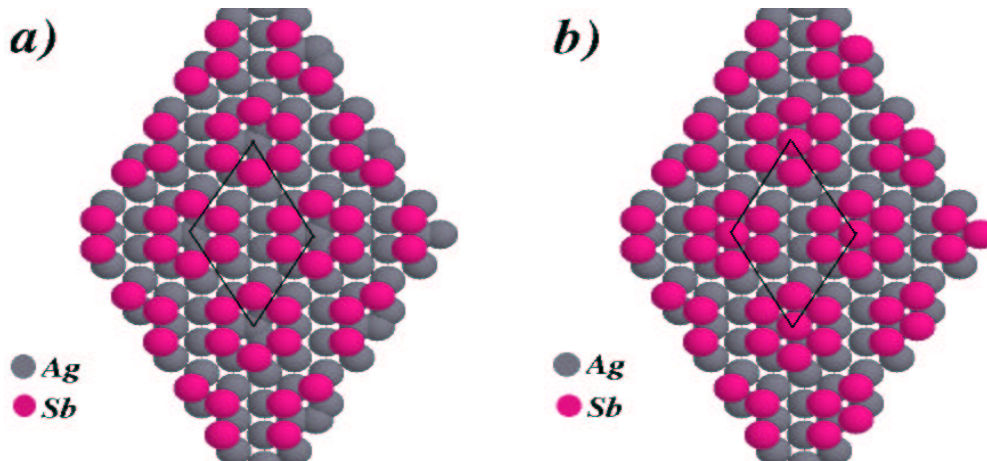


Figura 6.11: Modelos estruturais envolvendo a presença de uma camada simples de Sb sobre a face Ag(111): a) versão original proposta para a fase $Re(0001)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - 6S$ [139], b) versão modificada com o acréscimo de um átomo extra de Sb por célula unitária, de maneira a se manter a cobertura dentro da faixa desejada.

Duas novas classes de modelos envolvendo a presença de uma camada simples (‘overlayer’) de Sb sobre a face Ag(111) limpa foram avaliadas, sendo inspiradas em um modelo estrutural proposto em um estudo realizado para a fase $Re(0001)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - 6S$ através das técnicas LEED e de Microscopia de Tunelamento (STM) [139]. Estas duas novas classes podem ser visualizadas na figura 6.11, onde se encontram representadas a versão original do modelo sugerida no estudo anteriormente discutido (fig. 6.11-a) e uma versão modificada (fig. 6.11-b) através do acréscimo de um átomo de Sb por célula

unitária $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ para se manter a cobertura de Sb dentro da faixa de 7/12 a 9/12 ML.

Para o modelo original, apenas duas variações foram exploradas, com a camada $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ de Sb apresentando ou não uma falha de empilhamento. Três variações foram exploradas para a versão modificada do modelo (fig. 6.11-b), levando-se em consideração a ordem de empilhamento das 2 primeiras camadas : $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ e Ag pura. A tabela 6.2 apresenta os resultados finais obtidos. Para as duas versões do modelo (original e modificada), 9 parâmetros estruturais, correspondentes às posições verticais dos átomos de Ag e Sb das três primeiras camadas ('overlayer' $2\sqrt{3}$ e 2 camadas de Ag pura) foram otimizados. Uma estrutura inicial do tipo 'bulk-terminated' foi utilizada, com uma distância entre a 'overlayer' $2\sqrt{3}$ e a primeira camada de Ag igual ao espaçamento interplanar de volume.

6.5 Discussão dos Resultados

Na tabela 6.2 apresentamos os resultados da comparação entre as curvas $I(V)$ experimentais e teóricas, efetuada através do fator R_P , para os modelos apresentados acima. Como pode ser observado nesta tabela, os menores valores de R_P estão na faixa de 0.47 a 0.50. Embora, na metodologia do fator R, usualmente empregada na análise LEED, não seja possível prever qual o menor valor para o fator R necessário para uma determinada estrutura ser considerada resolvida, os vários estudos já realizados têm mostrado que um fator R desta ordem em geral implica que o modelo estrutural proposto se encontra significativamente distante da solução estrutural. Por outro lado, deve-se lembrar que a estrutura responsável pela fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ Sb$ é consideravelmente complexa se comparada com a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ Sb$, previamente investigada por nosso grupo [133]. Neste estudo estrutural dedicado à fase $\sqrt{3}$, que indicou uma estrutura do tipo substitucional como a mais adequada, um fator R_P final relativamente alto foi obtido (0.34), em uma comparação teoria-experimento envolvendo 5 feixes difratados (2 fracionários: $(1/3, 1/3), (-4/3, 2/3)$ e 3 inteiros: $(0, 1), (1, 0), (1, 1)$). Para o sistema $2\sqrt{3}$ dispomos de um maior número de feixes para a comparação teoria-experimento, sendo 8 fracionários $((1/6, 1/6), (2/6, 2/6), (3/6, 3/6), (4/6, 4/6), (3/6, 0), (0, 3/6), (4/6, 1/6), (1/6, 4/6))$ e 2 inteiros $((1, 0)$ e $(0, 1))$, e devido a este fato, somado à maior complexidade da fase $2\sqrt{3}$ podemos esperar uma maior dificuldade no ajuste teoria-experimento, que poderá ocasionar a obtenção de um fator R_P final mais elevado. Para alguns sistemas complexos, como semicondutores (ver exemplo CdTe(110), cap. 4, subseção 4.5.5), fatores R_P da ordem de 0.40 são tipicamente obtidos e aceitos em determinações estruturais. Desta maneira, apesar do fato de que uma boa concordância teórico-experimental não tenha sido obtida, faremos uma discussão dos modelos estruturais que apresentaram um melhor ajuste e tentaremos indicar um modelo mais plausível para a estrutura $2\sqrt{3}$.

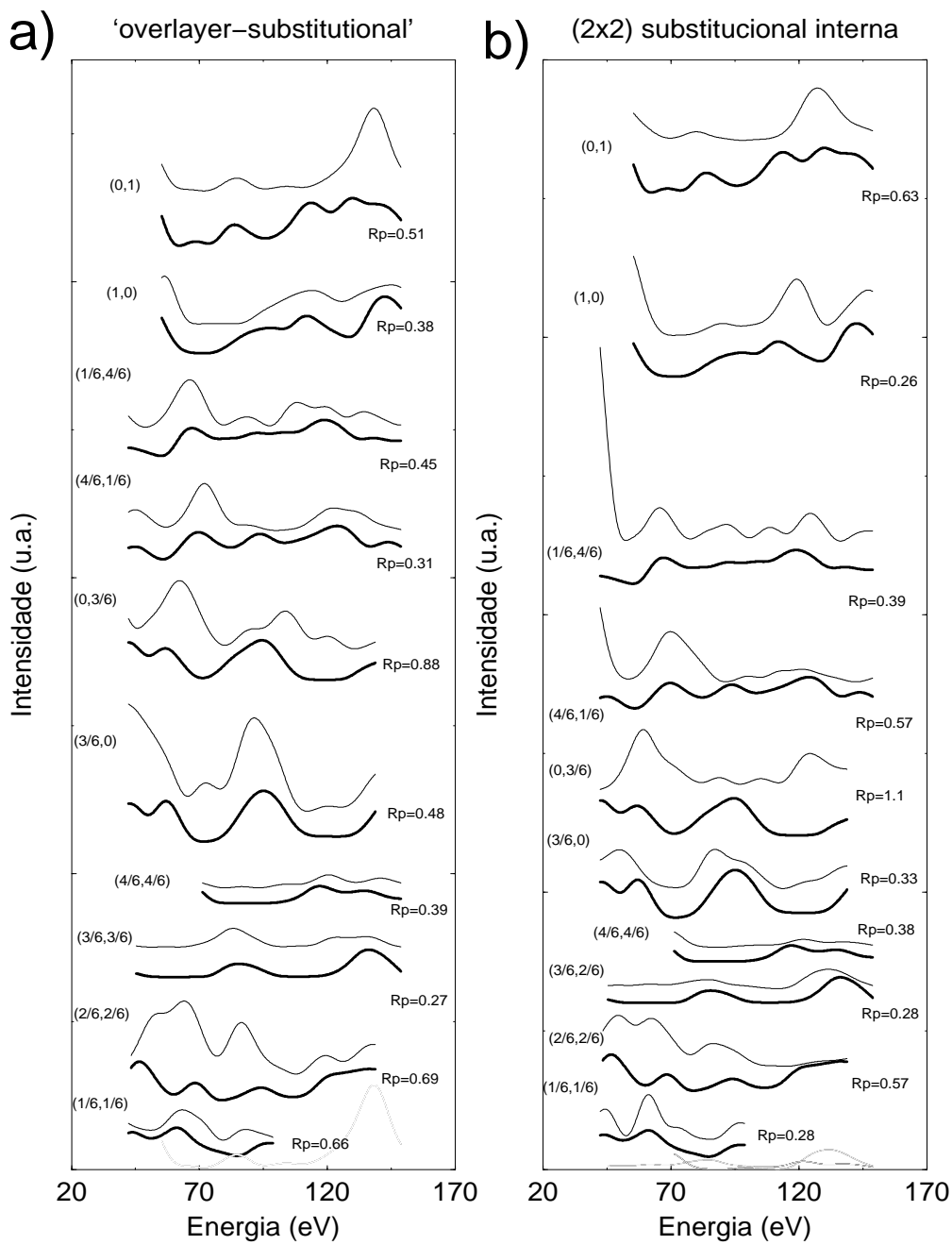


Figura 6.12: Comparação entre as curvas $I(V)$ teóricas e experimentais para os 2 modelos que apresentaram melhor concordância teórico-experimental: a) ‘overlayer-substitutional’ e b) camadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2×2) substitucionais. As linhas fortes e finas correspondem respectivamente às curvas $I(V)$ experimentais e teóricas. Os fatores R_P obtidos para cada feixe se encontram também apresentados.

Como pode ser observado na tabela 6.2, alguns dos modelos estruturais derivados do ‘overlayer-substitutional’ são os que apresentaram melhor ajuste, enquanto que os modelos derivados do ‘fully-substitutional’ e ‘overlayers’ simples apresentaram pior acordo teórico-experimental. Dentre estes modelos que apresentaram melhor ajuste, quatro se destacam por apresentarem os menores fatores R_P (menores ou iguais a 0.50):

- 1) ‘overlayer-substitutional’, empilhamento do tipo $ABCABC\dots$, $R_P=0.50$
- 2) ‘overlayer-substitutional’ com falhas na overlayer (2×2) , empilhamentos do tipo

Tabela 6.2: Fatores R_P finais obtidos com a otimização estrutural dos vários modelos estruturais explorados para o sistema $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. Os modelos que apresentaram uma melhor concordância teoria-experimento se encontram destacados.

modelo estrutural	ordem de empilhamento	fator R_P
Modelos ‘overlayer-substitutional’, ‘fully-substitutional’ e derivações		
‘fully substitutional’ (fig. 6.8-a)	1) $ABCABC\dots$ (fcc)	0.58
	2) $ABACBACB\dots$ (hcp)	0.55
	3) $AABCABCA\dots$ (‘on top’)	0.59
‘overlayer-substitutional’ (fig. 6.8-b)	1) $ABCABC\dots$	0.50
	2) $ABACBACBA\dots$	0.51
	3) $ABABCABCA\dots$	0.63
	4) $ABCBACBAC\dots$	0.60
‘overlayer-substitutional’ (2x2) ‘on top’ (fig. 6.8-c)	5-1) $AABCABCA\dots$	0.59
	5-2) $AABACBAC\dots$	0.62
‘overlayer-substitutional’ falhas na overlayer (2x2) (fig. 6.9-b)	1) $ABCBACBA\dots$	0.47
	2) $ABABCABCA\dots$	0.47
‘overlayer-substitutional’ sítios diferentes registros		
A) domínios (2x2) fcc e hcp (fig. 6.9-a)	$\sqrt{3}$ subst. com falha empilhamento	0.50
B) linhas de Sb (fig. 6.10-a)	1) $\sqrt{3}$ subst. com falha empilhamento	0.68
	2) $\sqrt{3}$ subst. sem falha empilhamento	0.70
camadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2x2) substitucionais (fig. 6.10-b)	1) $ABCABC\dots$	0.53
	2) $ABACBACBA\dots$	0.53
	3) $ABABCABCA\dots$	0.49
‘overlayer’ $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ sobre $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional (fig. 6.10-c)	1) $ABCABC\dots$	0.69
	2) $ABACBACBA\dots$	0.78
	3) $ABABCABCA\dots$	0.74
	4) $ABCBACBAC\dots$	0.63
Modelos do tipo ‘overlayer simples’		
camadas $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ simples de Sb sobre Ag(111) limpa variação 1 (fig. 6.11-a)	1) $ABCABC\dots$	0.55
	2) $ABACBACBA\dots$	0.56
variação 2 (fig. 6.11-b)	1) $ABCABC\dots$	0.54
	2) $ABACBACBA\dots$	0.54
	3) $ABABCABCA\dots$	0.53

$ABCBACBA\dots$ e $ABABCABCA\dots$, $R_P=0.47$

3) ‘overlayer-substitutional’ com domínios (2x2) fcc e hcp, $\sqrt{3}$ subst. com falha no empilhamento, $R_P=0.50$

4) camadas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e (2x2) substitucionais, empilhamento do tipo

O primeiro modelo, uma variação do ‘overlayer-substitutional’, com um empilhamento do tipo fcc poderia explicar com certa facilidade a transição da fase $2\sqrt{3}$ para a $\sqrt{3}$ com o aumento da temperatura. Entretanto, neste modelo a camada $\sqrt{3}$ substitucional da estrutura não apresenta uma falha de empilhamento, em desacordo com estudos anteriormente realizados para a fase $\sqrt{3}$ [130, 131, 133]. Desta maneira, dever-se-ia supor que a falha de empilhamento na camada $\sqrt{3}$ se originaria durante o processo de transição da fase $2\sqrt{3}$ para a $\sqrt{3}$.

Uma outra variação do modelo ‘overlayer-substitutional’ é representada pelo segundo modelo da lista acima, e supõe a existência de falhas na camada (2x2), levando a uma coexistência entre domínios das fases $2\sqrt{3}$ e $\sqrt{3}$. Nesta situação, dois grupos de feixes existirão, um exclusivo da fase $2\sqrt{3}$, composto pelos feixes (1/6,1/6), (3/6,3/6), (3/6,0), (0,3/6), (1/6,4/6) e (4/6,1/6), e outro relacionado a uma mistura das duas fases, composto por (2/6,2/6), (4/6,4/6), (1,0),(0,1). Para a investigação deste modelo foi empregado o seguinte procedimento:

- uma otimização estrutural é realizada com a utilização apenas dos feixes exclusivos da fase $2\sqrt{3}$ na comparação teoria-experimento. Uma vez obtida uma boa concordância teoria-experimento segue-se para uma segunda fase de otimização.
- nesta segunda fase da otimização estrutural utiliza-se o pacote MSATLEED [25] para realizar os cálculos estruturais envolvendo a mistura das 2 estruturas. Todos os feixes experimentais são utilizados na comparação teoria-experimento.

Os resultados obtidos na primeira etapa de otimização estrutural se encontram representados na tabela 6.2. Valores de 0.47 foram obtidos para os fatores R_P calculados para as duas variações deste modelo, consistindo no melhor ajuste teoria-experimento obtido. Porém deve ser lembrado que uma redução do número de feixes (de 10 para 6 feixes) utilizados na comparação teoria-experimento foi efetuada durante esta primeira etapa da determinação estrutural, a qual ocasionou uma considerável redução na faixa total de energia, de 921 eV para apenas 561 eV. Esta diminuição na faixa de energia, não possibilitou entretanto a obtenção de um fator R_P significativamente mais baixo, especialmente se compararmos com os outros modelos que apresentaram melhor ajuste teoria-experimento. Em vista desses resultados obtidos, a realização da segunda fase de determinação estrutural, a qual é consideravelmente complexa, envolvendo uma mistura das fases $\sqrt{3}$ e $2\sqrt{3}$, não foi realizada.

Outra possível situação foi explorada no modelo 3, o qual envolve a existência de domínios formados de camadas (2x2) de Sb ocupando sítios do tipo fcc e hcp simultaneamente. Apenas uma variação deste modelo foi explorada, na qual a camada $\sqrt{3}$ substitucional apresenta uma falha de empilhamento. Os cálculos estruturais envolvendo a mistura das

duas diferentes terminações para a superfície foram realizados através do pacote MSA-TLEED [25]. As posições verticais dos átomos de Ag e Sb das camadas (2×2) e $\sqrt{3}$ substitucional foram otimizadas, de maneira independente para cada terminação, com um total de 10 parâmetros. Apesar da obtenção de um fator R_P de 0.50, as estruturas finais em ambas as terminações se mostraram bastante diferentes, o que levaria à criação de ‘tensões’ nas regiões limite entre os dois tipos de domínios. Desta maneira, do ponto de vista físico, esta estrutura final se mostra a princípio pouco provável.

E, finalmente, o último modelo a ser discutido (4) representa uma situação na qual a primeira camada corresponde a uma estrutura do tipo $\sqrt{3}$ substitucional, enquanto a segunda também se apresenta do tipo (2×2) substitucional, ambas apresentando falhas de empilhamento. Os requisitos de cobertura e simetria são satisfeitos, mas aparentemente há uma dificuldade em se explicar a transição da fase $2\sqrt{3}$ para a $\sqrt{3}$ em termos deste modelo.

Em vista dos resultados obtidos com cada um dos modelos, os 1^o e 4^o modelos da lista acima se mostram como os mais plausíveis. Apesar de ambos os modelos apresentarem os melhores ajustes teoria-experimento obtidos (uma comparação entre curvas $I(V)$ teóricas e experimentais é apresentada para ambos modelos na fig. 6.12), além de cumprirem os requisitos básicos de cobertura e simetria, estes apresentam alguns problemas no que se refere a uma explicação para a transição da fase $2\sqrt{3}$ para a $\sqrt{3}$. Dentre os dois modelos, entretanto, o primeiro modelo poderia explicar mais facilmente esta transição. Desta maneira, dentro das limitações aqui discutidas, pode-se indicar o modelo ‘overlayer-substitutional’ com empilhamento fcc normal como o mais plausível para a estrutura $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ Sb$, e cujos parâmetros são apresentados na tabela 6.3 e na figura 6.13.

6.6 Perspectivas

Os resultados obtidos com os diversos modelos estruturais explorados permitiram, dentro da limitação da não obtenção de um bom ajuste teoria-experimento, apontar o modelo ‘overlayer-substitutional’ com empilhamento fcc normal como o mais provável para a fase $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$, em concordância com o estudo anterior realizado por Noakes e colaboradores [129]. Vários outros modelos, além dos aqui discutidos, foram propostos e testados, sem que nenhum bom ajuste teoria-experimento tenha sido obtido.

Neste ponto, um estudo estrutural complementar direcionado à fase $2\sqrt{3}$ realizado através de uma outra técnica experimental, ou mesmo um estudo teórico (envolvendo cálculos *ab initio*) poderiam talvez fornecer informações adicionais que levassem à proposição de novos modelos estruturais a serem testados, os quais por sua vez poderiam permitir a obtenção de uma boa concordância teoria-experimento.

Tabela 6.3: Resultados obtidos com a otimização estrutural das coordenadas verticais dos átomos de Ag e Sb das três primeiras camadas atômicas : ‘overlayer’ (2x2) de Sb, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional (Ag+Sb) e Ag (1x1) pura. A otimização estrutural foi realizada de maneira a se preservar a simetria $p\bar{3}1m$ observada experimentalmente, e os grupos de átomos simétricos se encontram representados nas figuras 6.13-a (‘overlayer’ (2x2) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional) e 6.13-b (Ag pura). Os sinais \uparrow e \downarrow representam respectivamente deslocamentos nos sentidos para fora e para dentro da superfície (fig. 6.13-c), e os valores dos deslocamentos verticais são definidos com referência em uma estrutura do tipo ‘bulk-terminated’, representada na figura 6.13-c) pelas linhas horizontais tracejadas. A escala na figura 6.13-c) se apresenta modificada, de maneira a permitir uma melhor visualização .

grupo simétrico	elemento químico	deslocamento vertical
1	Sb ‘overlayer’	$\Delta X_1 = \uparrow 0.20 \text{ \AA}$
2	Ag (camada $\sqrt{3}$)	$\Delta X_2 = \uparrow 0.17 \text{ \AA}$
3	Ag (camada $\sqrt{3}$)	$\Delta X_3 = \uparrow 0.04 \text{ \AA}$
4	Sb e Ag (camada $\sqrt{3}$)	$\Delta X_4 = \uparrow 0.11 \text{ \AA}$
5	Sb e Ag (camada $\sqrt{3}$)	$\Delta X_5 = \uparrow 0.13 \text{ \AA}$
6	Ag (1x1)	$\Delta X_6 = \uparrow 0.10 \text{ \AA}$
7	Ag (1x1)	$\Delta X_7 = \downarrow 0.03 \text{ \AA}$
8	Ag (1x1)	$\Delta X_8 = \uparrow 0.03 \text{ \AA}$
$V_{0R} = 1.0 \text{ eV}$		

Como este é o primeiro estudo LEED deste sistema e não tendo se mostrado completamente conclusivo, seria aconselhável a realização de um outro estudo experimental LEED, com a coleta de novos padrões de difração de elétrons para a estrutura $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. Este poderia confirmar a qualidade dos dados experimentais aqui utilizados. Outro ponto interessante a ser explorado neste novo estudo seria a obtenção de dados experimentais em uma faixa mais ampla de energia, de maneira a permitir a obtenção de um maior número de feixes de difração inteiros, o que levaria a uma maior sensibilidade a falhas de empilhamento durante o processo de otimização estrutural.

Do ponto de vista teórico um estudo envolvendo cálculos *ab initio*, como o realizado por Woodruff e Robinson [134] para as fases $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ de Ag(111) e Cu(111), poderia explorar alguns dos modelos estruturais propostos para a fase $2\sqrt{3}$, indicando uma classe de modelos estruturais que fosse mais favorável do ponto de vista energético. O tamanho da célula unitária $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ implicaria na necessidade de se utilizar um grande número de átomos nos cálculos teóricos o que geraria, por sua vez, algumas dificuldades técnicas, como uma alta demanda de memória e um considerável tempo de computação .

Outra técnica experimental a ser utilizada para o estudo da fase $2\sqrt{3}$ seria a Microscopia de Tunelamento (STM - ‘Scanning Tunneling Microscopy’) [138]. Esta poderia fornecer informações sobre a estrutura existente na superfície $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ como simetria e composição atômica, como também informações qualitativas sobre a disposição dos tipos atômicos (Ag e Sb) presentes nesta estrutura. A técnica STM tem sido utilizada em determinações estruturais em conjunto com LEED, como por exemplo no estudo das fases $Re(0001)(2 \times 2)S$ e $Re(0001)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ - 6S$ realizado por

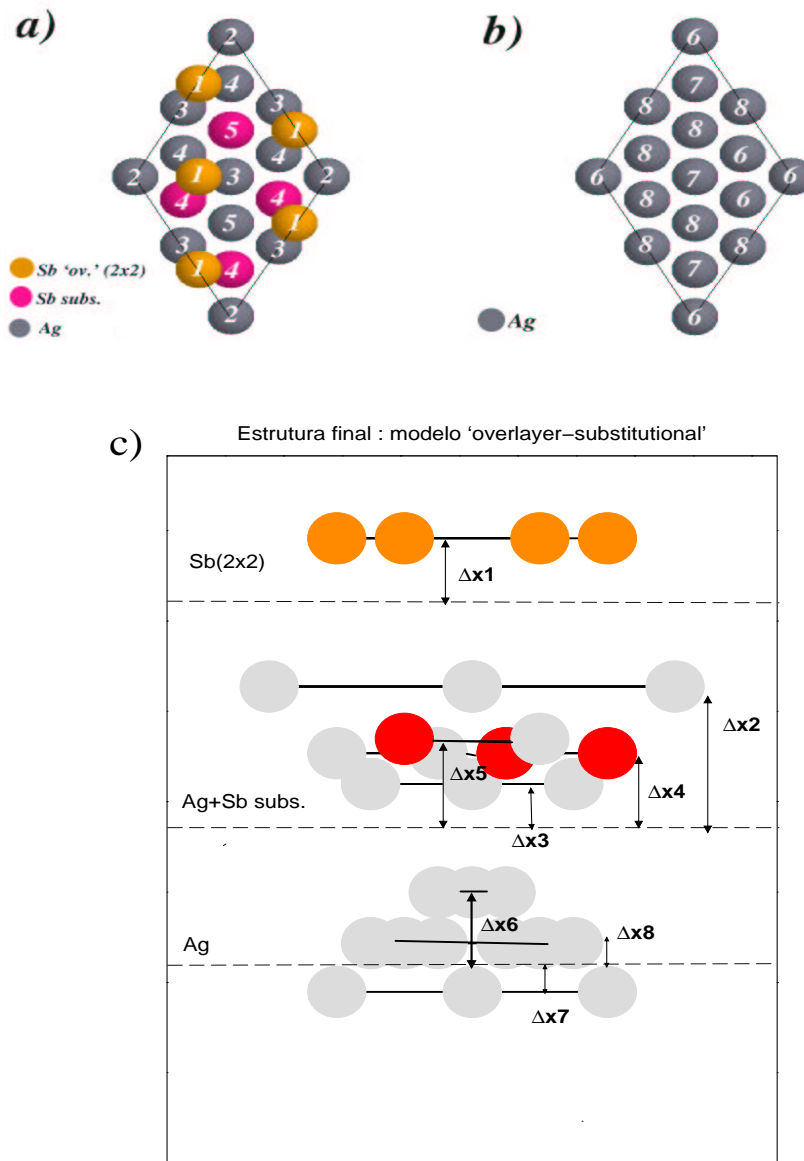


Figura 6.13: Desenho esquemático da estrutural final obtida para o modelo 'overlayer-substitutional'. Em a) se encontram representados os diferentes grupos de átomos simétricos para as 2 primeiras camadas : 'overlayer' (2x2) de Sb e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitucional. Os átomos pertencentes a cada um destes grupos apresentam um mesmo deslocamento vertical, de maneira a se preservar a simetria. Os diferentes grupos de átomos simétricos para a primeira camada de Ag pura se encontram representados em b). Em c) podem ser visualizados os deslocamentos obtidos durante a otimização estrutural, para cada grupo de átomos (total de 8 parâmetros otimizados), definidos com relação a uma estrutura do tipo 'bulk-terminated', representada pelas linhas tracejadas horizontais. As dimensões em c) se encontram em uma escala modificada de maneira a possibilitar uma melhor visualização .

Barbieri e colaboradores [139].

E, por último, devemos lembrar de duas outras importantes técnicas de difração utilizadas na determinação estrutural de superfícies, que poderiam ser utilizadas no estudo da fase $2\sqrt{3}$. A primeira é a difração de Raios-X (SXRD - 'Surface X-Ray Diffraction') a qual, no

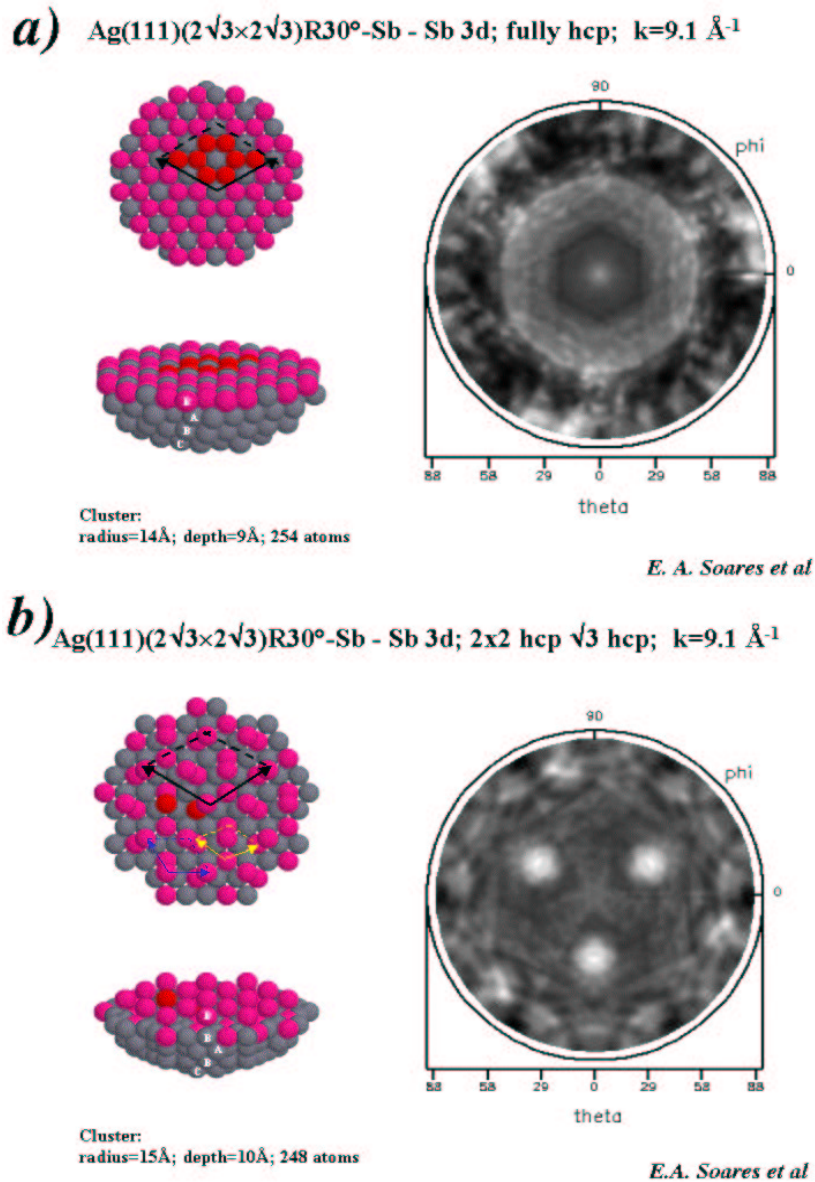


Figura 6.14: Padrões de difração de fotoelétrons obtidos teoricamente através do pacote MSCD [141] para os modelos ‘fully substitutional’ (a) e ‘overlayer-substitutional’ (b) [142]. As imagens correspondem às intensidades do padrão formado pelo espalhamento de fotoelétrons 3d (emitidos pelos átomos de Sb, excitados por fótons com $k = 9.1 \text{ \AA}^{-1}$) em função dos ângulos Θ (azimutal, $\Theta = 0^\circ$ normal à superfície) e Φ (rotação). Ao lado esquerdo de cada padrão de difração se encontram representações (com visões ‘on top’ e laterais) dos aglomerados de átomos usados nos cálculos teóricos [142]. Pode-se notar facilmente as nítidas diferenças entre os padrões de difração de fotoelétrons obtidos para os modelos ‘fully-substitutional’ (a) e ‘overlayer-substitutional’ (b), que possibilitariam, em uma comparação com dados experimentais, a escolha de um ou outro tipo de estrutura para a fase $2\sqrt{3}$.

caso da fase $\sqrt{3}$, forneceu resultados que foram confirmados por LEED. A outra técnica consiste na Difração de Fotoelétrons (XPD - ‘X-Ray Photoelectron Diffraction’) [140], que também poderia ser aplicada à determinação estrutural da fase $2\sqrt{3}$, possibilitando uma comparação com os resultados previamente obtidos via LEED, e mesmo a obtenção de informações adicionais. Através da técnica XPD poder-se-ia distinguir, por exemplo,

entre diferentes classes de modelos, como pode ser observado na figura 6.14. Nesta figura encontram-se representados padrões de difração de fotoelétrons teoricamente calculados através do pacote MSCD [141] por E.A. Soares e colaboradores [142] para os modelos ‘fully substitutional’ (6.14-a) e ‘overlayer-substitutional’ (6.14-b). Padrões estes que correspondem às intensidades do espalhamento dos fotoelétrons 3d do átomo de Sb na superfície em função dos ângulos Θ (azimutal, com $\Theta = 0^\circ$ normal à superfície) e Φ (rotação). Como pode ser observado, os padrões de difração para os dois modelos se mostram bem distintos, permitindo desta maneira, se comparados com dados experimentais, efetuar-se a escolha entre as duas classes de modelos.

Capítulo 7

Conclusão

Na primeira parte deste trabalho investigamos a possibilidade de aplicação do algoritmo de busca global 'Fast Simulated Annealing' ao problema de determinação estrutural relacionado à cristalografia de superfícies por LEED. O algoritmo FSA foi então aplicado à determinação da estrutura dos sistemas Ag(111), Ag(110) e CdTe(110), em comparações teoria-experimento. As estruturas finais encontradas para estes sistemas estão em concordância com estudos previamente realizados e, em todos os casos, o algoritmo FSA foi capaz de localizar rapidamente o mínimo global em meio aos vários mínimos locais existentes, explorando o espaço de parâmetros em uma maneira mais detalhada do que um método de busca direta. Uma relação de escala foi também obtida para o método FSA através da realização de várias buscas estruturais para a otimização de 2, 4, 6 e 8 parâmetros, mediante uma comparação teoria-teoria para o sistema CdTe(110). Os resultados obtidos indicaram uma relação de escala altamente favorável (N^1), especialmente se comparada com outros métodos de busca, sejam eles locais ou globais. Em resumo, o algoritmo FSA não só se mostrou capaz de rapidamente localizar o mínimo global do fator R em meio a vários outros mínimos locais, como também apresentou uma relação de escala extremamente favorável, de maneira a constituir em um método efetivo para a determinação estrutural de superfícies via LEED.

A relaxação térmica da face (110) da prata foi estudada na segunda parte deste trabalho, através da técnica de difração de elétrons lentos (LEED). As variações das 3 primeiras distâncias interplanares, assim como os valores ótimos para as temperaturas de Debye dos átomos de Ag das duas primeiras camadas foram obtidos, para uma faixa de temperatura de 118 a 573K. Os resultados finais obtidos neste trabalho não se mostraram em concordância com resultados previamente obtidos em um estudo experimental anteriormente realizado através da técnica MEIS, mas apresentaram uma razoável concordância com um estudo simulacional (dinâmica molecular) também previamente realizado para

este sistema. O comportamento aproximadamente constante das temperaturas de Debye das 2 primeiras camadas com a temperatura, assim como o valor encontrado para o coeficiente de expansão para a primeira camada (próximo ao valor de volume), constituem fortes indícios de que os efeitos de anarmonicidade nesta superfície são desprezíveis, pelo menos dentro da faixa de temperatura explorada.

Na terceira parte deste trabalho foram apresentados os resultados obtidos com a exploração de diversos modelos estruturais propostos para a fase $Ag(111)(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^{\circ}-Sb$. Embora uma razoável concordância teoria-experimento não tenha sido obtida para nenhum dos modelos, evidenciada pelos altos valores obtidos para o fator R_P para todos os modelos investigados, os resultados indicaram um modelo do tipo ‘overlayer-substitutional’ como o mais provável. Esta indicação baseia-se não somente no fato de este apresentar um dos menores valores encontrados para o fator R_P (0.50) dentre todos os modelos explorados, como também por este poder aparentemente explicar, a princípio, com uma maior facilidade a transição da fase $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ para a $(\sqrt{3}\times \sqrt{3})R30^{\circ}$. Entretanto, estudos estruturais complementares direcionados à fase $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ realizados através de outras técnicas experimentais, ou mesmo estudos teóricos (envolvendo cálculos *ab initio*), poderiam fornecer informações adicionais que levassem à proposição de novos modelos estruturais a serem testados, ou que confirmassem o modelo ‘overlayer-substitutional’ como a estrutura correta.

Apêndice A

Algoritmos de busca local utilizados em LEED.

A.1 Algoritmo de Hooke e Jeeves

Este método, proposto por Hooke e Jeeves [23], se utiliza de uma sucessão de movimentos simples, conhecidos como *movimentos exploratórios* e *movimentos padrão*, para encontrar as direções mais adequadas aos movimentos a serem executados pelo algoritmo durante o processo de busca. Este foi o primeiro método de busca aplicado ao problema de determinação estrutural em LEED, no trabalho pioneiro de Cowell e de Carvalho [24].

No início do processo de busca um ponto inicial \vec{b}_0 , chamado ponto base, é escolhido e o valor da função nesta abscissa é calculado ($F(\vec{b}_0)$). Em seguida, um movimento exploratório é realizado em torno de \vec{b}_0 de maneira a se obter informação sobre a função na vizinhança do ponto base. O movimento exploratório examina cada variável \vec{x}_i a ser otimizada através da adição de um incremento $\Delta\vec{x}_i$ e do cálculo do valor da função neste novo ponto. Se este novo valor for menor que $F(\vec{b}_0)$, o ponto base \vec{b}_0 será substituído pelo novo ponto ($\vec{b}_0 + \Delta\vec{x}_i$). Se nenhum decréscimo no valor da função ocorrer, um passo de mesmo tamanho e sentido contrário ($\vec{b}_0 - \Delta\vec{x}_i$) será tentado e subsequentemente aceito se houver uma melhora no valor da função. Não havendo sucesso em nenhum dos dois passos, o valor inicial da variável em questão \vec{x}_i será mantido e uma próxima variável será considerada (\vec{x}_{i+1}). A sequência de movimentos exploratórios terminará quando todas as variáveis (parâmetros) tiverem sido investigadas.

Caso o novo ponto \vec{b}_1 alcançado ao final do processo exploratório (o qual terá requerido $2^N + 1$ cálculos da função, sendo N o número de parâmetros) seja idêntico ao ponto

\vec{b}_0 , o valor do incremento será diminuído para metade de seu valor anterior e todo o procedimento exploratório será repetido. O processo de otimização terminará quando o valor do incremento for reduzido a um certo valor previamente estabelecido como critério de convergência. Entretanto, se ao final do movimento exploratório o ponto final for diferente do ponto base inicial ($\vec{b}_0 \neq \vec{b}_1$), um *movimento padrão* será executado.

Um *movimento padrão* é realizado com o objetivo de se acelerar o processo de busca e é invariavelmente seguido por uma nova sequência de movimentos exploratórios os quais, por sua vez, terão por finalidade encontrar uma nova direção favorável ao processo de busca, ao longo da qual será realizado um novo movimento padrão. O procedimento associado a um movimento padrão consiste em se “pular” de um ponto \vec{b}_1 para um novo ponto $\vec{p}_1 = 2\vec{b}_1 - \vec{b}_0$. Se ao se passar do ponto \vec{b}_1 para \vec{p}_1 a função decrescer, o movimento será repetido, agora “pulando-se” para o ponto $\vec{p}_2 = 3\vec{b}_1 - \vec{b}_0$ e assim sucessivamente até que o valor da função deixe de decrescer. Então, uma nova sequência de movimentos exploratórios, partindo do último ponto atingido nos passos padrão, é iniciada. Todo o procedimento envolvendo os passos exploratórios e padrão serão repetidos, até que um certo critério pré-estabelecido de convergência seja satisfeito.

A.2 Algoritmo de Marquardt

Um método muito eficiente de otimização é o chamado método da expansão, comumente empregado nos refinamentos estruturais em cristalografia por raios-X [29]. Este método se baseia na minimização de uma função de ajuste que corresponde usualmente ao desvio quadrático médio entre os dados teóricos e experimentais, e requer o cálculo das derivadas das intensidades em relação aos parâmetros a serem variados. Em sua forma original, o algoritmo da expansão funciona muito bem nas proximidades de um mínimo onde o gradiente é pequeno, devido ao fato de ser baseado em uma expansão linear das intensidades em função dos parâmetros variados. Em regiões distantes do mínimo, métodos de otimização por gradientes apresentam um melhor desempenho [30, 31].

Uma combinação do método da expansão com métodos de gradiente foi proposta nos trabalhos de Levenberg [30] e Marquardt [31] e vem sendo amplamente utilizada em processos de otimização. No processo de busca relacionado à cristalografia de superfícies via LEED tem sido aplicado com sucesso em um grande número de análises estruturais, sendo o algoritmo de busca empregado no pacote LEEDFIT [14, 15, 16, 17, 18].

A quantidade a ser minimizada no algoritmo de Marquardt é o desvio quadrático médio entre as intensidades experimentais e teóricas normalizadas, somadas ao longo do intervalo de energia :

$$R_2 = \sum_i^N (I_e^i - I_t^i)^2 = \sum_i^N F_i^2 \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde I_e^i e I_t^i correspondem, respectivamente, aos i -ésimos pontos dos feixes experimental e teórico, e o somatório em i é realizado sobre toda a faixa de energia ($i = 1...N$).

Uma expansão linear da intensidade teórica I_t em termos das mudanças em cada um dos parâmetros ($\alpha, \beta, \gamma...$) a serem ajustados, em torno do ponto $\vec{p}_0 = (\alpha_0, \beta_0, \gamma_0...)$ será dada por:

$$\tilde{I}_t(\alpha, \beta, \gamma...) = I_t(\vec{p}_0) + \frac{\delta I_t}{\delta \alpha} \Delta \alpha + \frac{\delta I_t}{\delta \beta} \Delta \beta + \frac{\delta I_t}{\delta \gamma} \Delta \gamma + ... \quad (\text{A.2})$$

Esta expressão acima poderá ser substituída em A.1 de maneira a se obter uma expansão semelhante para R_2 :

$$\tilde{R}_2(\alpha, \beta, \gamma...) = R_2(\vec{p}_0) + \frac{\delta R_2}{\delta \alpha} \Delta \alpha + \frac{\delta R_2}{\delta \beta} \Delta \beta + \frac{\delta R_2}{\delta \gamma} \Delta \gamma + ... \quad (\text{A.3})$$

Para se minimizar \tilde{R}_2 devemos igualar as suas derivadas parciais em relação aos parâmetros ($\alpha, \beta, \gamma...$) a zero, levando a um conjunto de equações lineares:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\delta \tilde{R}_2}{\delta \alpha} &= [\alpha\alpha] \Delta \alpha + [\alpha\beta] \Delta \beta + [\alpha\gamma] \Delta \gamma + ... + [\alpha 0] = 0 \\ \frac{1}{2} \frac{\delta \tilde{R}_2}{\delta \beta} &= [\beta\alpha] \Delta \alpha + [\beta\beta] \Delta \beta + [\beta\gamma] \Delta \gamma + ... + [\beta 0] = 0 \\ \frac{1}{2} \frac{\delta \tilde{R}_2}{\delta \gamma} &= [\gamma\alpha] \Delta \alpha + [\gamma\beta] \Delta \beta + [\gamma\gamma] \Delta \gamma + ... + [\gamma 0] = 0 \\ &..... , \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

onde a notação '[]' corresponde a uma soma na faixa total de energia (em i):

$$[\alpha\alpha] = \sum_i^N \left(\frac{\delta F_i}{\delta \alpha} \right)^2, \quad [\alpha\beta] = \sum_i^N \left(\frac{\delta F_i}{\delta \alpha} \cdot \frac{\delta F_i}{\delta \beta} \right), \quad [\alpha 0] = \sum_i^N \frac{\delta F_i}{\delta \alpha} \cdot F_i, \quad (\text{A.5})$$

e assim por diante.

A solução do sistema de equações em A.4 fornecerá os incrementos nos parâmetros $(\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma\dots)$ que levarão à condição de mínimo para \tilde{R}_2 . Os valores dos incrementos nos parâmetros entretanto não devem ser altos, sob o risco de invalidarem a aproximação da série de Taylor em A.2 e A.3, de maneira que uma diminuição no valor de \tilde{R}_2 não corresponda a uma diminuição em R_2 . Com o objetivo de evitar esta situação, Levenberg [30] propôs uma maneira de se limitar os valores dos incrementos, através da minimização simultânea do desvio quadrático médio e dos quadrados dos incrementos nos parâmetros. Uma nova função de ajuste foi então proposta:

$$S(\alpha, \beta, \gamma, \dots) = w\tilde{R}_2(\alpha, \beta, \gamma, \dots) + a(\Delta\alpha)^2 + b(\Delta\beta)^2 + c(\Delta\gamma)^2 + \dots \quad , \quad (\text{A.6})$$

onde a, b, c, \dots constituem um conjunto de constantes positivas, ou fatores de peso, que expressam a importância de se limitar os valores de cada um dos diferentes elementos, e w será uma constante também positiva que expressará a importância relativa da minimização dos incrementos em relação à minimização dos desvios quadráticos. Pode-se definir:

$$Q(\alpha, \beta, \gamma, \dots) = a(\Delta\alpha)^2 + b(\Delta\beta)^2 + c(\Delta\gamma)^2 + \dots \quad , \quad (\text{A.7})$$

e reescrever S na forma:

$$S = w\tilde{R}_2 + Q \quad . \quad (\text{A.8})$$

Para se minimizar a nova função de ajuste S devemos igualar as suas derivadas parciais em relação aos parâmetros $(\alpha, \beta, \gamma\dots)$ a zero:

$$\begin{aligned} \frac{\delta S}{\delta\alpha} &= w\frac{\delta\tilde{R}_2}{\delta\alpha} + 2a\Delta\alpha = 0, \\ \frac{\delta S}{\delta\beta} &= w\frac{\delta\tilde{R}_2}{\delta\beta} + 2b\Delta\beta = 0, \dots \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Se dividirmos as expressões acima por $2w$ e substituirmos as derivadas parciais de \tilde{R}_2 pelas expressões A.4 teremos um novo sistema de equações lineares:

$$\begin{aligned}
([\alpha\alpha] + aw^{-1})\Delta\alpha + [\alpha\beta]\Delta\beta + [\alpha\gamma]\Delta\gamma + \dots + [\alpha 0] &= 0 \\
[\beta\alpha]\Delta\alpha + ([\beta\beta] + bw^{-1})\Delta\beta + [\beta\gamma]\Delta\gamma + \dots + [\beta 0] &= 0 \\
[\gamma\alpha]\Delta\alpha + [\gamma\beta]\Delta\beta + ([\gamma\gamma] + cw^{-1})\Delta\gamma + \dots + [\gamma 0] &= 0 \\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots
\end{aligned} \tag{A.10}$$

O sistema acima é semelhante ao sistema de equações em A.4, exceto pelo fato de que os termos da diagonal principal estão incrementados por quantidades proporcionais aos fatores de peso a, b, c, \dots e ao peso w . Pode-se notar que no limite $w \rightarrow \infty$ as equações A.10 se reduzem a A.4, ou seja, correspondendo exatamente ao método da expansão. Os fatores de peso a, b, c, \dots , até aqui tidos como arbitrários podem ser todos igualados a 1 e o fator multiplicativo dos elementos da diagonal principal igualado a uma constante maior que a unidade, $1 + 1/w$ [30]. Desta maneira os elementos da diagonal principal de A.10 serão da forma:

$$\begin{aligned}
[\alpha\alpha](1 + 1/w), \\
[\beta\beta](1 + 1/w), \dots
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Através de uma linha de raciocínio diferente, Marquardt [31] chegou a este mesmo resultado, propondo que os elementos da diagonal principal do sistema de equações A.10 fossem modificados da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
[\alpha\alpha] &= [\alpha\alpha](1 + \lambda), \\
[\beta\beta] &= [\beta\beta](1 + \lambda), \dots
\end{aligned} \tag{A.12}$$

Pode-se observar através de A.11 e A.12 que o parâmetro λ proposto por Marquardt equivale diretamente ao inverso do parâmetro w anteriormente utilizado por Levenberg. O ajuste do valor do parâmetro λ permite efetuar uma transição do comportamento do método de busca de um comportamento do tipo método de gradiente (altos valores de

λ) para um comportamento do tipo método da expansão (pequenos valores de λ). O parâmetro λ é ajustado dinamicamente durante o processo de busca, que é executado da seguinte maneira:

- 1) Para um determinado conjunto de valores dos parâmetros $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ calcula-se \tilde{R}_2 ;
- 2) utiliza-se um valor pequeno para λ , como $\lambda = 0.001$;
- 3) resolve-se o sistema de equações A.10 para os incrementos $\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma, \dots$
- 4) Se $\tilde{R}_2(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta, \gamma + \Delta\gamma, \dots) \geq \tilde{R}_2(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$, o fator λ é multiplicado por um fator de 10 e retorna-se ao passo 3;
- 5) Se $\tilde{R}_2(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta, \gamma + \Delta\gamma, \dots) < \tilde{R}_2(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$, o fator λ é dividido por um fator de 10, o novo ponto é aceito ($\alpha = \alpha + \Delta\alpha, \beta = \beta + \Delta\beta, \gamma = \gamma + \Delta\gamma, \dots$) e retorna-se ao passo 3;

Esta sequência de passos é repetida até que a melhora do valor de \tilde{R}_2 seja menor que um determinado critério de convergência previamente estabelecido.

A aplicação do método de Marquardt à técnica LEED não se limita à minimização do desvio quadrático médio entre as intensidade teóricas e experimentais como previamente discutido. Um outra abordagem possível consiste na utilização da função Y , visando a aplicação do algoritmo na minimização do fator R de Pendry (R_P) [20]. Neste caso é necessária a utilização nos cálculos de um passo na energia suficientemente pequeno de maneira a permitir o cálculo da função Y , uma vez que esta requer o cálculo das derivadas das intensidades em função da energia. A função Y é então definida para alguns pontos de energia e as derivadas dY/dp são calculadas numericamente utilizando um pequeno incremento nos parâmetros.

A.3 Algoritmos de “conjuntos de direções” - Método de Powell.

A partir de um ponto inicial \vec{P} no espaço N -dimensional de parâmetros podemos minimizar uma função $f(\vec{P})$ ao longo de uma dada direção \vec{n} através de um método de minimização unidimensional. Os vários métodos locais de otimização multidimensional, com exceção do simplex, consistem basicamente em uma sequência de passos compostos por otimizações unidimensionais. A diferença básica entre cada um destes métodos está na maneira pela qual, a cada estágio, faz-se a escolha da nova direção \vec{n} a ser seguida por uma otimização linear. Todos estes algoritmos necessitam de um sub-algoritmo auxiliar, um método de minimização linear (como o método de Brent [27], secção áurea [26]) cuja operação pode ser definida da seguinte maneira : *dados* \vec{P} (*ponto inicial*), \vec{n} (*direção inicial*), *assim como*

a função f a ser minimizada, achar o escalar λ que minimiza $f(\vec{P} + \lambda\vec{n})$. Trocar \vec{P} por $\vec{P} + \lambda\vec{n}$ e \vec{n} por $\lambda\vec{n}$. E assim sucessivamente.

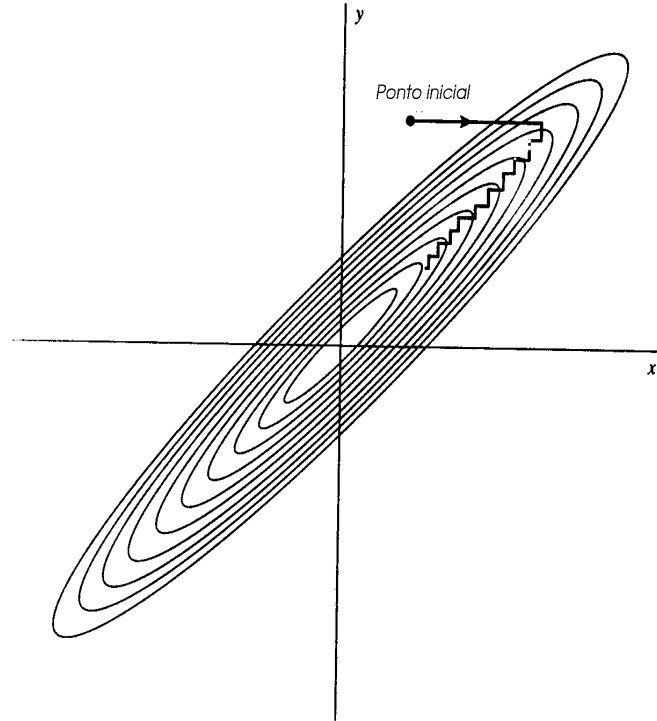


Figura A.1: Sequência de minimizações sucessivas realizada por um método de conjunto de direções ao longo do sistemas de coordenadas em um longo e raso vale. Como pode ser visto, a não ser que o vale esteja em uma orientação adequada em relação ao sistema de coordenadas, o método deverá executar uma sequência exaustiva de pequenos passos até conseguir atingir o mínimo. [26]

Nesta seção discutiremos uma classe de algoritmos, os algoritmos de conjuntos de direções (‘Direction Set Methods’) cuja escolha de direções sucessivas não envolve o cálculo explícito do gradiente da função . A otimização unidimensional realizada em cada estágio do processo de busca multidimensional poderá ou não utilizar o cálculo de gradiente, de acordo com o algoritmo empregado.

Se em uma determinada aplicação deseja-se evitar o cálculo de gradientes durante o processo de otimização , pode-se empregar um algoritmo de conjunto de direções que opera da seguinte forma:

- 1) escolhe-se um conjunto de vetores unitários $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3, \dots, \vec{e}_N$ como o conjunto inicial de direções .
- 2) usando um método de otimização linear (secção áurea [26], Brent [27, 28]) move-se a partir do ponto inicial ao longo da primeira direção \vec{e}_1 até que seja atingido um valor mínimo.

- 3) a partir deste mínimo, move-se ao longo de \vec{e}_2 até um novo mínimo e assim sucessivamente.
- 4) executa-se vários ciclos pelo conjunto de direções até que não seja mais possível decrescer o valor da função .

Este é o mecanismo básico de funcionamento dos chamados métodos de conjunto de direções, que apresentam um desempenho satisfatório na maior parte das aplicações. Porém, em algumas situações o seu desempenho é muito ineficiente. Um exemplo típico de comportamento ineficiente pode ser visualizado na figura A.1: uma função de duas variáveis cujo mapa de curvas de nível define um longo e estreito vale a um determinado ângulo em relação ao sistema de coordenadas. Neste caso, o único caminho de ‘descida’ possível para o algoritmo através do vale (em direção ao mínimo) será ao longo dos vetores da base (\vec{e}_i), em uma série de pequenos passos.

Obviamente neste caso o algoritmo necessita de um conjunto de direções mais adequado que a base \vec{e}_i . Os métodos de conjunto de direções consistem em diferentes maneiras de se atualizar o conjunto de direções durante o processo de busca, de maneira a obter um novo conjunto que apresente características que :

- 1) incluam algumas novas direções adequadas que desviem o processo de busca de vales longos, estreitos e pouco profundos, como na figura A.1.
- 2) incluam um número de direções que não interfiram entre si, ou seja, que a minimização linear ao longo de uma direção não seja prejudicada pela subsequente minimização ao longo de outra direção. Desta maneira intermináveis ciclos através do conjunto de direções podem ser evitados.

O conceito de direções não interferentes, ou *direções conjugadas* pode ser definido explicitamente do ponto de vista matemático. Se minimizarmos uma função ao longo de uma direção \vec{u} , então o gradiente da função será perpendicular a \vec{u} no mínimo. Tome-se então um ponto particular \vec{P} como a origem de um sistema de coordenadas \vec{x} . A função f a ser minimizada pode ser então aproximada por uma série de Taylor:

$$\begin{aligned}
 f(\vec{x}) &= f(\vec{P}) + \sum_i \frac{\delta f}{\delta x_i} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\delta^2 f}{\delta x_i \delta x_j} x_i x_j + \dots \\
 &\approx c - \vec{b} \cdot \vec{x} + \frac{1}{2} \vec{x} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{x} ,
 \end{aligned}
 \tag{A.13}$$

onde :

$$c \equiv f(\vec{P}) \quad \vec{b} \equiv -\nabla f |_{\vec{P}} \quad [\mathbf{A}]_{ij} \equiv \frac{\delta^2 f}{\delta x_i \delta x_j} |_{\vec{P}} . \quad (\text{A.14})$$

A matriz \mathbf{A} cujos componentes são as derivadas parciais de segunda ordem da função é chamada de matriz Hessiana da função no ponto \vec{P} .

Utilizando a aproximação da equação A.13, o gradiente de f pode ser calculado da forma :

$$\nabla f = \mathbf{A} \cdot \vec{x} - \vec{b} . \quad (\text{A.15})$$

Como então mudará o gradiente ∇f à medida que o algoritmo se mover ao longo de uma direção ? Evidentemente teremos :

$$\delta(\nabla f) = \mathbf{A} \cdot (\delta \vec{x}) . \quad (\text{A.16})$$

Suponha-se então que um movimento ao longo de uma direção \vec{u} tenha sido realizado e agora o algoritmo se moverá em uma nova direção \vec{v} . A condição necessária para que o movimento ao longo de \vec{v} não interfira na otimização realizada ao longo de \vec{u} é que o gradiente continue perpendicular a \vec{u} , ou seja, que a mudança no gradiente seja perpendicular a \vec{u} . Neste caso, pela equação A.16 teremos:

$$0 = \vec{u} \cdot \delta(\nabla f) = \vec{u} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{v} . \quad (\text{A.17})$$

Quando dois vetores \vec{u} e \vec{v} obedecerem à equação A.17, estes serão vetores *conjugados*. Se esta relação for obedecida por todos os vetores de um conjunto de direções , teremos um *conjunto conjugado de direções* . O objetivo principal de um método de conjunto de direções consiste na obtenção de um conjunto de N vetores linearmente independentes e mutuamente conjugados, evitando repetidos ciclos através do conjunto de direções como no exemplo apresentado na figura A.1.

Dentre os vários métodos de conjunto de direções, o mais utilizado é o método de Powell, devido à sua relativa simplicidade operacional e ao fato de conseguir obter com sucesso um conjunto de N direções mutuamente conjugadas. O passo inicial do algoritmo de Powell consiste em se inicializar o conjunto de direções \vec{u}_i com os vetores do sistema de coordenadas:

$$\vec{u}_i = \vec{e}_i \quad (A.18)$$

$i=1,\dots,N$,

e em seguida repetir a seguinte sequência de passos até que não se consiga mais diminuir o valor da função :

- 1) a posição inicial \vec{P}_0 é armazenada.
- 2) para $i=1,\dots,N$, move-se \vec{P}_{i-1} para um valor mínimo ao longo da direção \vec{u}_i (utilizando um método de minimização linear, usualmente o método de Brent [27]) e este ponto é chamado de \vec{P}_i .
- 3) para $i=1,\dots,N-1$, faz-se: $\vec{u}_i = \vec{u}_{i+1}$.
- 4) faz-se: $\vec{u}_N = \vec{P}_N - \vec{P}_0$.
- 5) move-se o ponto \vec{P}_N para o mínimo ao longo da direção \vec{u}_N e este ponto é chamado de \vec{P}_0 .

N repetidas iterações deste procedimento básico, envolvendo $N(N+1)$ minimizações lineares, conseguirão localizar o mínimo para uma função que apresente uma topografia de forma quadrática, como a da figura A.1 [27, 28].

Entretanto, apesar desta rápida convergência apresentada no caso de funções aproximadamente quadráticas, há um problema com o mecanismo básico do algoritmo de Powell. O procedimento de se descartar, a cada estágio, \vec{u}_1 em favor de $\vec{P}_N - \vec{P}_0$, tende a produzir conjuntos de direções que começam a ficar linearmente dependentes. Quando isto ocorre, o processo de busca explorará apenas um sub-espço do espaço de parâmetros N-dimensional, encontrando o valor mínimo da função apenas neste sub-espço. Existem algumas maneiras de se contornar este problema, sendo que a mais utilizada, devido ao fato de conservar a convergência quadrática do método de Powell, consiste em se reinicializar o conjunto de direções \vec{u}_i com os vetores \vec{e}_i após cada N ou N+1 iterações do esquema básico previamente discutido.

A.4 Algoritmo Simplex

O algoritmo simplex difere substancialmente dos demais algoritmos de busca devido a um fator : a maior parte dos demais métodos de busca local para a minimização multidimensional fazem o uso explícito de um algoritmo de otimização unidimensional como parte de sua estratégia computacional, ou seja, a otimização multidimensional é realizada através de uma sequência de otimizações unidimensionais. O método simplex envolve uma estratégia auto-consistente de otimização multidimensional, na qual nenhum processo de otimização unidimensional ocorre.

Inicialmente proposto por Nelder e Mead [143], o método simplex requer apenas o cálculo da função a ser otimizada, não envolvendo nenhum cálculo de derivadas. Este método não apresenta uma alta eficiência, em termos do número de vezes em que a função é calculada, quando comparado com outros métodos como os de conjunto de direções. Entretanto, o simplex é o método mais indicado nos casos em que se necessita de uma rápida implementação de um algoritmo de busca, em que o esforço computacional envolvendo o cálculo da função é pequeno.

Um simplex consiste em uma figura geométrica consistindo em N dimensões de $N+1$ pontos (vértices), de todos os seguimentos de reta que conectam estes vértices assim como das faces poligonais definidas (ver fig. A.2). Em duas dimensões um simplex constitui-se em um triângulo, enquanto que em três dimensões este se apresenta como um tetraedro (não necessariamente regular). O simplex utilizado no algoritmo é não degenerado, ou seja, define um volume N -dimensional finito no espaço de parâmetros explorado.

Em uma minimização unidimensional, é possível isolar um mínimo, de maneira que a determinação de sua posição esteja garantida [26]. Nenhum processo análogo pode ser efetuado em um espaço N -dimensional. Neste caso, só se pode fornecer ao algoritmo um ponto inicial (vetor N -dimensional no espaço de parâmetros), e esperar que o mesmo consiga caminhar através da complexidade da topografia N -dimensional até localizar um mínimo (seja local ou global).

O algoritmo simplex deve ser inicializado não apenas com um simples ponto inicial, mas com um conjunto de $N+1$ pontos, de maneira a se definir o simplex inicial :

$$\vec{P}_i = \vec{P}_0 + \lambda_i \vec{e}_i \quad (A.19)$$

$i=1,2,\dots,N+1$,

onde \vec{e}_i são os N vetores unitários do sistema de coordenadas e λ_i as constantes a serem inicialmente tentadas, as quais deverão levar em conta o comprimento de escala característico do problema.

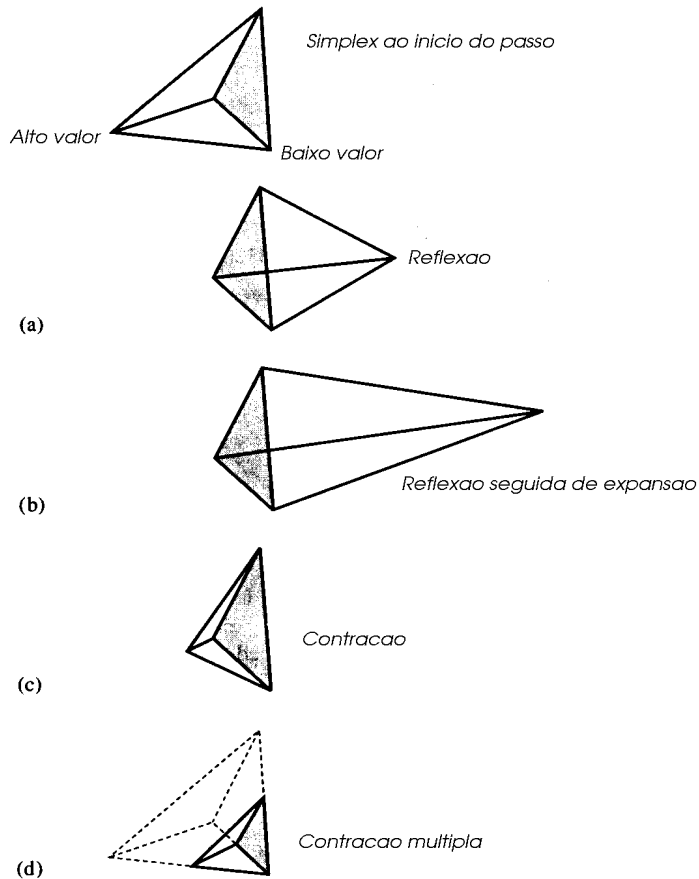


Figura A.2: Possíveis passos a serem executados pelo algoritmo de busca simplex. No início deste estágio o simplex é apresentado como um tetraedro, e poderá executar um dos movimentos: a) uma reflexão a partir do ponto (vértice) de valor mais alto da função, b) uma reflexão seguida de uma expansão à partir do ponto mais alto, c) uma contração unidimensional a partir do ponto mais alto, d) uma contração em todas as direções em direção ao ponto que a função apresenta seu valor mais baixo. Uma sequência de tais tipos de passos levará à convergência para um mínimo [26].

A partir desta condição inicial o método executa uma série de passos, cuja maioria consistirá de movimentos para mover o ponto (vértice) do simplex no qual a função apresenta o seu maior valor em direção à face oposta do simplex, para um ponto de valor mais baixo. Estes passos são chamados de reflexões, e são construídos de maneira a preservar o volume do simplex. Em seguida a estas reflexões, quando possível, o método expandirá o simplex em uma outra direção de maneira a tentar executar passos maiores. Quando o algoritmo atinge uma região do tipo “vale” (região relativamente plana), o simplex se contrai na direção transversa ao vale e tenta se deslocar para pontos mais baixos.

A determinação de um critério de convergência é uma tarefa complexa para qualquer rotina de minimização multidimensional. Sem conseguir “isolar” o mínimo (como no caso de uma minimização unidimensional), não é possível adotar um critério de convergência para uma única variável independente. Dois critérios de convergência podem ser então utilizados para se interromper o processo de busca:

- 1) quando a distância (no espaço N-dimensional) percorrida durante o último passo for menor que um certo valor de tolerância.
- 2) quando o decréscimo na função correspondente ao último passo for menor que uma certa tolerância.

Ambos os critérios acima podem falhar no caso de um ou outro estágio de busca que tenha falhado em mover o simplex. Entretanto, o procedimento comumente empregado em métodos de busca local é o de reinicializar uma minimização multidimensional em um ponto no qual o algoritmo tenha sido interrompido, ou seja, onde tenha aparentemente localizado um mínimo. Para o algoritmo simplex deve-se reinicializar N dos N+1 vértices do simplex novamente de acordo com a equação A.19, com \vec{P}_0 sendo um dos vértices do mínimo encontrando no processo de busca anteriormente executado. As reinicializações devem ser repetidas sucessivamente até que o algoritmo consiga convergir para o mesmo ponto inicial da busca.

Apêndice B

Algoritmos de busca global utilizados em LEED.

B.1 Algoritmo Genético.

Os algoritmos genéticos (também chamados de algoritmos evolucionários) simulam o mecanismo de evolução natural dos organismos vivos. A etapa inicial de implementação do algoritmo genético consiste em se elaborar uma maneira de codificar as possíveis soluções do método de busca (variáveis ou parâmetros) em cadeias (‘strings’) de “bits”, sendo que cada cadeia será chamada de ‘cromossomo’. A codificação de parâmetros empregada na implementação do algoritmo genético proposta para a determinação de estruturas via LEED, no trabalho de Döll e Van Hove [39], é realizada do seguinte modo: cada parâmetro é codificado em 7 “bits”, de maneira a se permitir 127 intervalos (passos) entre os valores mínimo (x_{min}) e máximo (x_{max}) permitidos para a variação do parâmetro durante o processo de busca. A relação entre o parâmetro e a cadeia de bits será dada por :

$$x = x_{min} + (x_{max} - x_{min}) \sum_{i=1}^7 \frac{b_i 2^{i-1}}{2^7 - 1} , \quad (\text{B.1})$$

onde b_i representa o valor do bit na i -ésima posição na cadeia, o qual poderá assumir os valores 0 ou 1. Se desejarmos otimizar 3 parâmetros por exemplo, podemos criar uma única cadeia de bits com comprimento 21 ($3 \times 7 = 21$), codificando os desta maneira em um único cromossomo.

Em sequência ao passo de codificação dos parâmetros, uma função de ajuste (‘fitness value’) deve ser definida de maneira a se avaliar o desempenho de um cromossomo em relação ao problema em questão. O objetivo da busca realizada pelo algoritmo genético consistirá em maximizar este valor de ajuste, um objetivo a princípio em contraste com a meta inicial de minimização de uma determinada função . Define-se então a função ajuste como $F = C - f$, onde f e C correspondem respectivamente à função a ser otimizada e ao maior valor possível a ser apresentado pela mesma. Desta maneira, ao se maximizar a função de ajuste F , a função original f estará sendo minimizada.

No início do processo de busca deve ser criada, de maneira aleatória, uma população inicial consistindo em um certo número de cromossomos que corresponderá à primeira geração. Em seguida, utilizando uma regra de seleção que combina aleatoriedade e uma certa preferência por cromossomos que apresentem um valor alto para a função ajuste (chamada de ‘elitismo’), alguns dos pares de cromossomos serão selecionados para serem os pais na criação de uma nova geração . Através de recombinação (‘crossover’) dois pais produzem dois novos cromossomos (ver tabela B.1). Desta maneira cada um dos cromossomos pais passará alguma informação para a próxima geração : tipicamente um novo cromossomo será composto pela primeira parte da cadeia de “bits” de um pai e da segunda parte da cadeia do outro. Em seguida à recombinação , alguns dos “bits” dos novos cromossomos são aleatoriamente invertidos de maneira a se simular o processo de mutação que ocorre na natureza.

Este procedimento de produzir novas gerações será repetido até que um certo critério de convergência seja atingido.

Tabela B.1: Algoritmo genético: exemplo do processo de recombinação (‘crossover’), sem a ocorrência de mutação. Os fragmentos de cromossomo em itálico e em negrito na geração n se recombina para formar dois novos cromossomos (em itálico e negrito) na geração $n + 1$ [39]. A cadeia de ‘bits’ do cromossomo se encontra dividida em três partes ($3 \times 7 = 21$) por sinais ‘.’ com o objetivo de se mostrar os pontos onde se encontram as informações codificadas de cada um dos 3 parâmetros estruturais.

geração n		geração n+1	
Função Ajuste	código binário (cromossomo)	Função Ajuste	código binário (cromossomo)
1.8742	0101100:0110111:1000001	1.9649	<i>0110000:0101010:1000011</i>
1.8578	<i>0110000:0100010:1001100</i>	1.8887	0110001:0100011:1001010
1.8459	0110000:0100001:1000011	1.8858	0110000:0100011:1001010
1.8456	0100100:0110111:1000001	1.8782	0110101:0100111:1000001
1.8270	0110000:0110110:1000001	1.8578	0110000:0100010:1001100
1.7854	0110101:0100010:1010000	1.8495	0110100:0100001:1000010
1.7416	0100100:01<i>01010:1000011</i>	1.6370	0100100:0100010:1001100
1.7388	0111001:0100011:1001010	1.5524	0100100:0011100:1010010
...		...	

B.2 O algoritmo de Kottcke e Heinz.

Em um trabalho recente [40], Kottcke e Heinz propuseram a aplicação de um algoritmo de amostragem aleatória ao problema de busca relacionado à determinação estrutural via LEED. Este algoritmo realiza um procedimento de busca misto, no qual o processo de busca apresenta um caráter global enquanto os valores do fator R estiverem altos, e que gradualmente se torna local à medida que a concordância teoria-experimento melhora (com a diminuição dos valores para o fator R). Além de ser capaz de escapar de mínimos locais, o algoritmo consegue detectar mínimos locais com valores do fator R próximos ao do mínimo global, permitindo assim uma ampla investigação do espaço de parâmetros.

O passo inicial do algoritmo consiste em se escolher de maneira arbitrária uma estrutura inicial, ou seja, um conjunto de valores iniciais para cada parâmetro a ser otimizado. O fator R_P de Pendry (único utilizado no estudo) [20] é calculado então para este ponto inicial, avaliando a concordância entre as curvas $I(V)$ experimentais e teoricamente calculadas. Os cálculos estruturais são realizados através do seguinte esquema: o hipervolume do espaço de parâmetros a ser explorado é dividido em uma malha ('grid'), com pontos igualmente espaçados. Durante o processo de busca a amplitude de difração A para uma determinada estrutura será calculada através da aproximação tensor LEED [13] pela superposição das variações dA_i correspondentes à perturbação da estrutura devido ao deslocamento do átomo no sítio i : $A = A_{ref} + \sum_i dA_i$. As variações dA_i são previamente calculadas para cada ponto da malha inicialmente definida, e não durante o processo de busca.

No próximo passo do processo de busca uma nova estrutura será estatisticamente selecionada. Esta seleção não é totalmente aleatória, mas obedece a uma certa distribuição de probabilidade para os valores possíveis a serem adotados para os parâmetros (correspondentes aos pontos da malha ('grid')). Esta distribuição de probabilidade será melhor discutida no final desta seção. O passo efetuado para a nova estrutura somente será aceito se resultar em um decréscimo no valor do fator R_P , em contraste com o critério de Metrópolis utilizado no algoritmo 'simulated annealing'. Este critério, que só permite ao algoritmo efetuar passos de 'descida', acelera o procedimento de busca sem necessariamente ocasionar um processo de busca apenas local, uma vez que a cada novo passo a escolha de qualquer ponto no espaço de parâmetros tem uma probabilidade não nula, possibilitando desta maneira a execução de passos largos. Em contrapartida, este mesmo critério aumenta o risco de o processo de busca ficar aprisionado em um mínimo local. O procedimento proposto para se contornar este problema consiste na utilização de um processo de lançamento múltiplo, ou seja, vários processos de busca partindo de diferentes pontos iniciais (constituindo uma 'população inicial') são efetuados paralelamente. A cada novo passo da busca uma nova 'população' é criada pelo algoritmo. O processo de busca convergirá quando uma certa porcentagem pré-estabelecida das melhores estruturas da 'população' corresponder a um mesmo conjunto de parâmetros.

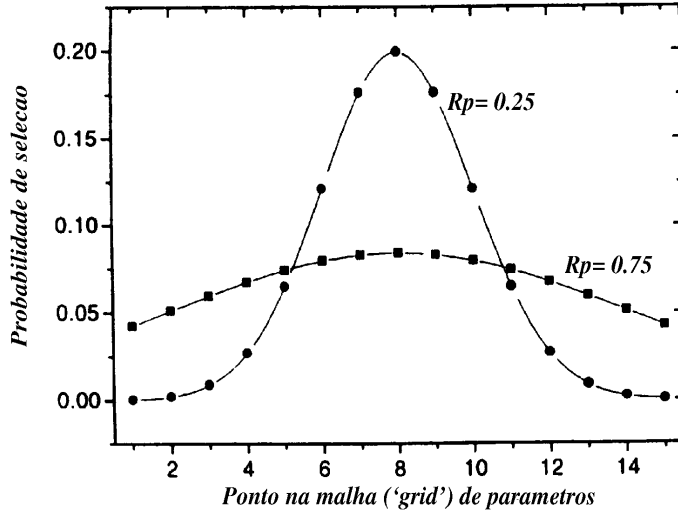


Figura B.1: Distribuição de probabilidade para a seleção de um novo ponto da malha dentro do espaço de parâmetros explorado, utilizada pelo algoritmo de Kottcke e Heinz. Duas distribuições de probabilidade, correspondente a valores de R_P de 0.25 e 0.75 podem ser visualizadas [40].

O ponto chave do funcionamento deste algoritmo, que merece uma especial atenção, consiste no processo estatístico através do qual é realizada a escolha dos novos passos da busca. A seleção de um novo ponto obedece a uma distribuição de probabilidade que depende do grau de concordância teórico-experimental alcançado até então no processo de busca, o qual é avaliado através do cálculo do fator de correlação R_P . Desta maneira, para se proceder de um passo j para o próximo passo $j + 1$, uma distribuição de probabilidade $P(\prod_{j+1}(p_i))$ de forma gaussiana e de largura dependente de R_P (figura B.1) é utilizada para determinar o novo valor $\prod_{j+1}(p_i)$ do parâmetro p_i dentro da malha de valores possíveis. Por razões operacionais os valores $\prod_{j+1}(p_i)$ são feitos adimensionais através de normalização. A função de distribuição gaussiana P , de largura σ e centrada no ponto corrente da busca $\prod_{j,i} = \prod_{j+1}(p_i)$ é calculada para cada iteração j de acordo com :

$$P[\prod_{j+1}(p_i)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{j,i}} \exp\left[-\frac{(\prod_{j=1,i} - \prod_{j,i})^2}{2\sigma_{j,i}^2}\right], \quad (\text{B.2})$$

onde $\sigma_{j,i} = \gamma_j(p_i)R_j$, R_j é o valor atual do fator R_P e $\gamma_{j,i} = \gamma_j(p_i)$ um parâmetro de controle definido por :

$$\gamma_{j,i} = \frac{LS_{j,i}}{N}, \quad (\text{B.3})$$

com L sendo uma constante de controle do processo de busca, $S_{j,i}$ um fator de sensibilidade, e N o número total de parâmetros investigados.

A largura $\sigma_{j,i}$ depende não só do valor corrente do fator R_P como do parâmetro de controle $\gamma_{j,i}$, o qual levará em consideração a dimensionalidade do parâmetro p_i em questão, assim como seu grau de influência no valor do fator R_P . O parâmetro L controla o quanto local ou global será o processo de busca efetuado, sendo seu valor mantido constante durante todo o processo de busca. Para altos valores de L a busca apresenta um caráter global, enquanto que para L pequeno esta se mostra mais local. Um valor ótimo de 0.15 foi determinado empiricamente no trabalho original de Kottcke e Heinz [40].

Referências

- [1] J.B. Pendry;
Surf. Sci. Rep. 19 (1993), 87.
- [2] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg e C.-M. Chan;
Low Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination. (Springer, Berlin, 1986)
- [3] M.A. Van Hove e S.Y. Tong;
Surface Crystallography by LEED (Springer, Berlin, 1979)
- [4] J.B. Pendry;
Low Energy Electron Diffraction (Academic Press, London, 1974).
- [5] M.M. Woolfson;
An Introduction to X-Ray Cristallography without Derivatives (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1973).
- [6] H. Lipson e W. Cochran;
The Determination of Crystal Structures (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1965).
- [7] T. Loucks;
Augmented Plane Wave Method (Benajamin, New York, 1976).
- [8] R. Gaspar;
Act. Phys. Acad. Sci. Hung. 3 (1954), 1263.
- [9] S. Andersson, B. Kasemo, J. B. Pendry e M. A. Van Hove;
Phys. Rev. Lett. 31 (1973), 595.
- [10] S. Y. Tong e T. N. Rhodin;
Phys. Rev. Lett. 26 (1971), 711.
- [11] J.J. Sakurai;
Modern Quantum Mechanics (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1994)
- [12] D.J. Titterington e C. G. Kinniburgh;
Comp. Phys. Commun. 20 (1980), 237.

- [13] P. J. Rous, J. B. Pendry, D. J. Saldin, K. Heinz, K. Müller e N. Bickel;
Phys. Rev. Lett. 57 (23) (1986), 2951.
- [14] H. Over., W. Moritz e G. Ertl;
Phys. Rev. Lett. 70 (1993), 315.
- [15] W. Moritz e J. Landskron;
Surf. Sci. 337 (1995), 278.
- [16] G. Kleinle, W. Moritz, D. L. Adams e G. Ertl;
Surf. Sci. 219 (1989), L637.
- [17] G. Kleinle, W. Moritz e G. Ertl;
Surf. Sci. 238 (1990), 119
- [18] H. Over, U. Ketterl, W. Moritz e B. Ertl;
Phys. Rev. B 46 (1992), 15438.
- [19] G. Held. et al;
J. Chem. Phys. 105 (1996), 11305.
- [20] J.B. Pendry;
J. Phys. C 13 (1980), 937
- [21] J.B. Pendry, K. Heinz e W. Oed;
Phys. Rev. Lett. 61 (1990), 2953.
- [22] M. A. Van Hove et al;
Proc. ISSS-92, University of Wisconsin, Milwaukee, July 1992, Prog. Surf. Sci.
- [23] R. Hooke e T. A. Jeeves;
J. Assn. Comp. Mach. 8 (1961), 212
- [24] P.G. Cowell e V.E. de Carvalho;
Surf. Sci. 187 (1987), 175.
- [25] <http://electron.lbl.gov/leedpack/leedpack.html>
- [26] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky e W.T. Vetterling;
Numerical Recipes in Fortran. (Cambridge Univ. Press, 1989).
- [27] R. P. Brent;
Algorithms for Minimizations without derivatives (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1973), cap. 7.
- [28] F.S. Acton;
Numerical Methods that work (Washington : Mathematical Association of America, 1990), 464.

- [29] J.D. Dunitz;
X-Ray Analysis and The Structure of Organic Molecules (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979).
- [30] K. Levenberg;
Quart. Appl. Math. 2 (1944), 164.
- [31] D. W. Marquardt;
J. Soc. Indust. Appl. Math. 11(2) (1963), 431.
- [32] H.H. Rosenbrock;
Comput. J. 3(1960), 175.
- [33] P.J. Rous, M.A. Van Hove e G.A. Somorjai;
Surf. Sci. 226 (1990), 15.
- [34] E.A. Soares, V.E. de Carvalho e V.B. Nascimento; Surf. Sci. 431 (1999), 74.
- [35] J.M. Powers, A. Wander, M.A. Van Hove e G.A. Somorjai;
Surf. Sci. 260 (1992), L7.
- [36] H. Sakama, K. Murakami, K. Nishikata e A. Kawazu;
Phys. Rev. B 48 (1993), 5278.
- [37] P.J. Rous;
Surface Science 296 (1993) 358.
- [38] H. Szu e R. Hartley;
Physics Letters A 122 (1987), 157.
- [39] R. Döll e M.A. Van Hove;
Surf. Sci. 355 (1996), L393.
- [40] M. Kottcke e K. Heinz;
Surf. Sci. 376 (1997), 352.
- [41] J.B. Pendry, K. Heinz e W. Oed;
Phys. Rev. Lett. 61 (1988), 2953.
- [42] J.B. Pendry e K. Heinz;
Surf. Sci. 230 (1990), 137.
- [43] J.B. Pendry, K. Heinz e W. Oed;
Vacuum 41 (1990), 340.
- [44] K. Heinz, W. Oed e J.B. Pendry;
The Structure of Surfaces III, Eds. S.Y. Tong, M.A. Van Hove, K. Takayanagi e X.D. Xie (Springer, Heidelberg, 1991), 139.

- [45] K. Heinz, W. Oed e J.B. Pendry;
Phys. Rev. B 41 (1990), 10179.
- [46] C.W. Ueberhuber;
Numerical Computation 2 - Methods, Software, and Analysis, (Springer-Verlag,
BerliHeidelberg, 1997), 172.
- [47] J.B. Pendry;
Phil. Trans. R. Soc. 334 (1991), 937.
- [48] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt e M.P. Vecchi;
Science 220 (1983), 671.
- [49] S. Kirkpatrick;
J. Stat. Phys. 34 (1984), 975.
- [50] V.Cerny;
J. Opt. Theory Appl. 45 (1985), 41.
- [51] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller e E. Teller;
J. Chem. Phys. 21 (1953), 1087.
- [52] V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, E.A. Soares, C. Bittencourt
e D.P. Woodruff;
Surf. Rev. Lett. 5(6) (1999), 641.
- [53] V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, B.V. Costa e E.A. Soares;
Surf. Sci. 487 (2001), 15.
- [54] E.A. Soares, V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, A.V. de
Carvalho, R. Toomes e D. P. Woodruff;
Surf. Sci. 419 (1999), 89.
- [55] C. Tsallis e D. A. Stariolo;
Physica A 233 (1996) 395.
- [56] S.L. Cunningham, C.-M. Chan e W.H. Weinberg;
Phys. Rev. B 18 (1978), 1537.
- [57] M. Lindroos, C.J. Barnes, M. Walden e D. A. King;
Surf. Sci. 218 (1989), 269.
- [58] H.L. Davis e J.R. Noonan;
Surf. Sci. 126 (1983), 245.
- [59] E. Holub-Krappe, K. Horn, J.W.M. Frenken, R.L. Krans e J.F. van der Veen;
Surf. Sci. 188 (1987), 335.

- [60] Y. Kuk e L.C. Feldman;
Phys. Rev. B 30 (1984), 5811.
- [61] P. Statiris, H.C. Lu e T. Gustafsson;
Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 3574.
- [62] E.P. Gusey, H.C. Lu, E. Garfunkel e T. Gustafsson;
Phys. Rev. Lett. 3 (1996), 1349.
- [63] K.H. Chae, H.C. Lu e T. Gustafsson;
Phys. Rev. B 54 (1996), 14082.
- [64] S. Narasimham e M. Scheffler;
Z. Phys. Chem. 202 (1997), 253.
- [65] J. Xie, S. de Gironcoli, S. Baroni e M. Scheffler;
Phys. Rev. B 59 (1999), 970.
- [66] R. Zivieri, G. Santoro e V. Bortolani;
Phys. Rev. B 59 (1999) 15959.
- [67] J. Y. Tsao;
Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy. (Academic Press, Boston, c1993), 201.
- [68] K.A. Jackson;
Theory of crystal growth. (Plenum Press, New York, 1975), 233.
- [69] D.E. Temkin;
On molecular roughness of the crystal-melt interface. (Nauka i Tekhnika, Minsk, 1964), 86.
- [70] J.D. Weeks;
Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems (Plenum, New York, 1980), p. 293.
- [71] M. den Nijs, E. J. Riedel, E. H. Conrad e T. Engel;
Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1689.
- [72] M. den Nijs, E. J. Riedel, E. H. Conrad e T. Engel;
Phys. Rev. Lett. 57 (1985), 1279(E)
- [73] J. Villain, D.R. Grempel, e J. Lapujoulade;
J. Phys. F 15 (1985), 809.
- [74] A.W.D. van der Gon, R.J. Smith, J.M. Gay, D.J. O'Connor e J.F. van der Veen;
Surf. Sci. 227 (1990) 143.

- [75] A.W.D. van der Gon, D. Frenkel, J.W.M. Frenken, R.J. Smith, P. Stoltze;
Surf. Sci. 256 (1991) 386.
- [76] H. Göbel e P. von Blanckenhagen;
Phys. Rev. B 47 (1993) 2378.
- [77] J.W.M. Frenken e J.F. van der Veen;
Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 134.
- [78] J.W.M. Frenken, P.M.J. Marée e J.F. van der Veen;
Phys. Rev. B 34 (1986) 7506.
- [79] J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen, R.N. Barnett, U. Landman e C.L. Cleveland;
Surf. Sci. 172 (1986) 319.
- [80] J.W.M. Frenken, F. Huussen e J.F. van der Veen;
Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 401.
- [81] I. Stensgaard, R. Feidenhansl e J.E. Sörensen;
Surf. Sci. 128 (1983) 281.
- [82] A.P. Baddorf e E.W. Plummer;
Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2770.
- [83] H. Häkkinen e M. Manninen;
Phys. Rev. B 46 (1992) 1725.
- [84] H. Häkkinen, J. Merikoski, M. Manninen, J. Timonen e K. Kaski;
Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2451.
- [85] E. Houlub-Krappe, K. Horn, J.W.M. Frenken, R.L. Krans e J.F. van der Veen;
Surf. Sci. 188 (1987), 335.
- [86] T.S. Rahman, Z.J. Tian e J.E. Black;
Surf. Sci. 374 (1997) 9.
- [87] M. Lindroos, C.J. Barnes, M. Valden e D.A. King;
Surf. Sci. 218 (1989) 269.
- [88] J. Kuk e L.C. Feldman;
Phys. Rev. B 30 (1984) 5811.
- [89] I.K. Robinson, E. Vlieg, H. Hornis e E.H. Conrad;
Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1890.
- [90] G. Bracco, M. Canepa, P. Cantini, F. Fossa, L. Mattera, S. Terreni e D. Truffellir;
Surf. Sci. 269/270 (1992) 61.

- [91] F. Stietz, G. Meister, A. Goldmann e J.A. Schaefer;
Surf. Sci. 339 (1995) 1.
- [92] D. Briggs, R.A. Marbrow e R.M. Lambert;
Solid State Commun. 26 (1978) 1.
- [93] A. Hoss, M. Nold, P. von Blanckenhagen e O. Meyer;
Phys. Rev. B 45 (1992) 8714.
- [94] <http://www.webelements.com>
- [95] G. Bracco, L. Bruschi, R. Tatarek, A. Franchini, V. Bortolani e G. Santoro;
Europh. Lett. 34 (1996), 687.
- [96] G. Bracco, L. Bruschi, L. Pedemonte e R. Tatarek;
Surf. Sci. 352/354 (1996), 964.
- [97] M.P. Murrel;
Vacuum 45 6/7 (1994), 773.
- [98] G. Bracco, A. Pizzorno e R. Tatarek;
Surf. Sci. 377/379 (1997), 94.
- [99] R. E. Allen, F. W. de Wette e A. Rahman;
Phys. Rev. 179 (1969), 887.
- [100] T. S. Rahman e Z.J. Tian;
J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. 64/65 (1993), 964.
- [101] B.W. Busch e T. Gustafsson;
Surf. Sci. 407 (1998), 7.
- [102] R. Ferrando;
Phys. Rev. Lett. 76 (1996), 4195.
- [103] G. Bracco, C. Maló, C. J. Moses e R. Tatarek;
Surf. Sci. 287/288 (1993), 687.
- [104] G. Bracco, L. Pedemonte e R. Tatarek;
Phys. Rev. B 54 (1996), 10385.
- [105] L. Pedemonte, G. Bracco e R. Tatarek;
Surf. Sci. 377/379 (1997), 524.
- [106] G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, P. M. Horn, A. Mak e R. J. Birgenau;
Phys. Rev. Lett. 59 (1987), 2075.
- [107] I. K. Robinson, E. Vlieg, H. Hornis e E. H. Conrad;
Phys. Rev. Lett. 67 (1991), 1890.

- [108] A. Trayanov, A. C. Levi e E. Tosatti;
Surf. Sci. 233 (1990), 184.
- [109] S.K.S. Ma, F.W. de Wette e G.P. Alldredge;
Surf. Sci. 78 (1978), 598.
- [110] C.S. Jayanthi, E. Tosatti e L. Pietronero;
Phys. Rev. B 31 (1985) 3456.
- [111] P. Statiris, H.C. Lu e T. Gustafsson;
Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3574.
- [112] S. Narasimhan e M. Scheffler;
Z. Phys. Chem. 202 (1997) 253.
- [113] L.J. Lewis;
Phys. Rev. B 50 (1994) 17693.
- [114] E.A. Soares, G.S. Leatherman, R.D. Diehl e M.A. Van Hove;
Surf. Sci. 468 (2000), 129.
- [115] C. Kittel;
Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York, 1986).
- [116] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin;
Solid State Physics. (Holt-Saunders, Philadelphia, PA, 1976).
- [117] L.J. Clarke;
Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction, (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [118] M. Copel, M.C. Reuter, Efthimios Kaxiras e R.M. Tromp;
Phys. Rev. Lett. 63 (1989), 632.
- [119] B. Voigtländer e A. Zimmer;
Surf. Sci. Lett. 292 (1993), L775.
- [120] M. Copel, M.C. Reuter, M. Horn von Hoegen e R.M. Tromp;
Phys. Rev. B 42 (1990), 11682.
- [121] M. Horn von Hoegen et al;
Surf. Sci. 284 (1993), 53.
- [122] S. Esch, M. Hohage, T. Michely e G. Comsa;
Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 518.
- [123] H. A. van der Vegt, H.M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg e J.M.C. Thornton;
Phys. Rev. Lett. 68 (1992), 3335.

- [124] J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, J.A. Meyer, E. Vlieg e R.J. Behm;
Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 3843.
- [125] S. Oppo, V. Fiorentini e M. Scheffler;
Phys. Rev. Lett. 71 (1993), 2437.
- [126] J. Tersoff, A. W. Denier van der Gon e R. Tromp;
Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 266.
- [127] R. C. Newman;
Philos. Mag. 2 (1957), 750.
- [128] J. A. Meyer, H. A. van der Vegt, J. Vrijmoeth, E. Vlieg e R.J. Behm;
Surf. Sci. 355 (1996), L375.
- [129] T.C.Q. Noakes, D. A. Hutt, C. F. McConville e D. P. Woodruff;
Surf. Sci. 372 (1997), 117.
- [130] S. A. de Vries, W. J. Huisman, P. Goettkindt, M. J. Zwanenburg, S. L. Bennett, I. K. Robinson e E. Vlieg;
Surf. Sci. 414 (1998), 159.
- [131] P. Bailey, T. C. Q. Noakes e D. P. Woodruff;
Surf. Sci. 426 (1999), 358.
- [132] I. Meunier, J.-M. Gay, L. Lapena. B. Aufray, H. Oughaddou, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser e R. L. Johnson;
Surf. Sci. 422 (1999), 42.
- [133] E. A. Soares, C. Bittencourt, V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho, C. M. C. de Castilho, C. F. McCoville, A. V. de Carvalho e D. P. Woodruff;
Phys. Rev. B 61 (2000), 13983.
- [134] D.P. Woodruff e J. Robinson;
J. Phys. Condens. Matter. 12 (2000), 7699.
- [135] J.M. Thijssen;
Computational Physics (Cambridge University Press, 1999), 94.
- [136] G.S. Blackman, M.-L. Xu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove e G.A. Somorjai;
Phys. Rev. Lett. 61 (1988), 2352.
- [137] R. Döll, C.A. Gerken, M.A. Van Hove e G.A. Somorjai;
Surf. Sci. 374 (1997), 151
- [138] I.H. Wilson;
Vacuum 45 6/7 (1994), 805.

- [139] A. Barbieri, N. Materer, G.Held, J. Dunphy, D.F. Ogletree, P. Sautet, M. Salmeron, M.A. Van Hove e G.A. Somorjai;
Surf. Sci. 312 (1994), 10.
- [140] C.S. Fadley;
Surface Science Reports 19 (1993), 231.
- [141] Y. Cheng e M.A. Van Hove;
<http://electron.lbl.gov/mscdpack/>
- [142] E.A. Soares, A. B. de Siervo, R. Landers e G.G. Kleiman;
<http://www.ifi.unicamp.br/~edmar/ag111sb/>
- [143] Nelder J.A., Mead R.;;
Computer Journal, vol. 7 (1965), 308-313