

Tajá Costa Pinto

INCLUSÃO DO MÉTODO *GENERALIZED SIMULATED ANNEALING* AO CÓDIGO SATLEED

Dissertação
(Mestrado em Física)

UFBA
Salvador
2011

2011 (Dissertação)
Tajá Costa Pinto
Inclusão do Método *Generalized Simulated Annealing* ao Código SATLEED

PGIF
IF
UFBA

2011



Tajá Costa Pinto

Inclusão do Método *Generalized Simulated Annealing* ao Código SATLEED

Dissertação apresentada ao Colegiado do Curso de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadores:

Prof. Dr. Caio M.C. de Castilho (Universidade Federal da Bahia)

Dr. Von B. Nascimento (Louisiana State University)

Salvador
novembro de 2011

PINTO, Tajá Costa

Inclusão do Método *Generalized Simulated Annealing* ao Código SATLEED / Tajá Costa Pinto. - Salvador: UFBA/IF, 2011.

142 p.: il. color.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

Orientadores: Caio M.C. de Castilho, Von B. Nascimento.

1. Física. 2. Física da Matéria Condensada - Dissertação. I. Caio M.C. de Castilho. II. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Tajá Costa Pinto

Inclusão do Método *Generalized Simulated Annealing* ao Código SATLEED

Dissertação apresentada ao Colegiado do Curso de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadores:

Prof. Dr. Caio M.C. de Castilho (Universidade Federal da Bahia)

Dr. Von B. Nascimento (Louisiana State University)

Aprovada em: 04 de novembro de 2011

Por:

Prof. Dr. Caio M.C. de Castilho
Instituto de Física
UFBA

Prof. Dr. Fernando de Brito Mota
Instituto de Física
UFBA

Prof. Dr. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física
UFMG

Salvador
novembro de 2011

Dedico este texto à minha mãe, ao meu pai, onde quer que ele esteja, a todos os meus familiares, amigos, colegas e, principalmente, à ciência através de todos aqueles que por ventura venham consultá-lo.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram, de uma forma ou outra, a concluir mais esta etapa. Em especial agradeço:

- À minha mãe, Elisabete, pelo seu carinho e dedicação em tudo o que pôde e não pôde fazer por mim;
- À minha irmã Tiaia, pela convivência, conversas e discussões que tivemos juntos;
- À minha companheira Vanessa, pela paciência que teve comigo todo este tempo;
- Ao Prof. Caio Castilho pela amizade, conselhos e por ter acreditado no meu trabalho;
- A Lucas Miranda por ter me ajudado na programação e, principalmente, por ter me dado a “dica” do maravilhoso comando “CallSystem” no qual, sem ele, ainda estaria modificando o código;
- Ao Grupo de Física de Superfícies da UFMG pelas trocas de *e-mails* sanando algumas dúvidas e, principalmente, pela cessão dos dados do ouro;
- Ao meu primo Caio, pela grande ajuda nas figuras;
- Ao Grupo de Física de Superfícies e Materiais da UFBA pela oportunidade, conhecimento adquirido e pelos amigos que fiz nestes anos de convivência;
- Ao Instituto de Física e à UFBA em geral.

“Quando o poder do amor superar o amor do poder, o mundo conhecerá a paz”

Sri Chinmoy Ghose

Resumo

PINTO, Tajá Costa. **Inclusão do Método *Generalized Simulated Annealing* ao Código SATLEED**. 2011. 142p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

Desde a década de 1960, a técnica LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) é a técnica mais utilizada na determinação quantitativa de estruturas de superfícies. Devido às características da própria técnica, não é possível a determinação estrutural de modo direto, a partir do conjunto de dados experimentais puros, sendo necessária a aplicação de metodologias indiretas, tal como a comparação de curvas $I(V)$ experimentais com as curvas obtidas através de modelos estruturais teóricos, balizados por um fator de confiabilidade: o fator R . Por conta da necessidade da variação de muitos parâmetros (posições atômicas, temperatura de Debye, potencial ótico, etc), com o objetivo de gerar uma boa concordância entre as curvas experimentais e teóricas, faz-se necessária a aplicação de metodologias estatísticas que explorem todo o hiperespaço do fator R . Neste trabalho, aplicamos o método de busca global GSA (*Generalized Simulated Annealing*) ao código bem conhecido para o cálculo de espalhamento dinâmico SATLEED (*Symmetrized Automated Tensor LEED*), realizando comparações teoria *vs* teoria para o sistema CdTe(110) e teoria *vs* experimento para os sistemas Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb e Au(110) (1×2) - *missing row*.

Abstract

PINTO, Tajá Costa. **Inclusão do Método *Generalized Simulated Annealing* ao Código SATLEED.**[Incorporation of the Generalized Simulated Annealing method to SATLEED code]. 2011. 142p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

Since the 1960's the Low Energy Electron Diffraction technique (LEED) is, by far, the mostly used approach in surface structural determination. Due to intrinsic features a direct structural determination from the pure experimental dataset is not possible, being necessary to apply indirect methodologies, like theoretical $I(V)$ curves comparison with a experimental dataset. A comparison is directed by a reliability factor: the R factor. As a result of the need of many parameters variations (atomic positions, Debye temperature, optical potential, etc) aiming to a good agreement between theoretical and experimental curves, it is necessary to apply statistical methodologies to explore all of R factor hyperspace. In this work, we apply the global search method called Generalized Simulated Annealing GSA at the well known code for dynamics scattering computing SATLEED (Symmetrized Automated Tensor LEED) performing theory *vs* theory comparison for the CdTe(110) system and a theory *vs* experimental comparison for the Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb and Au(110) (1×2) - missing row systems.

Lista de Figuras

1	Número de estruturas de superfícies determinadas por diferentes técnicas, compiladas até o ano de 2003 [1].	4
2	Desenho esquemático do experimento LEED evidenciando três dos quatro principais componentes: o canhão de elétrons, o goniômetro, onde a amostra é fixada, o detector RFA com suas grades ajustadas com potenciais específicos. Todos os componentes permanecem dentro de uma câmara de ultra-altovácuo [6].	10
3	Foto negativa do padrão de difração LEED da face FeO(111) à temperatura ambiente para um feixe incidente a 120 eV obtido pelo Grupo de Física de Superfícies da UFMG [8].	11
4	Figura esquemática representando os pontos de difração na tela do detector e a relação entre a variação da energia do feixe incidente com a respectiva variação da intensidade do feixe difratado. Realiza-se a coleta dos dados para cada ponto apresentado na tela e assim se obtém um conjunto de curvas $I(V)$ [6].	12
5	Intensidade do ponto (0,0) da face Ni(100) em função da energia cinética dos elétrons. As setas indicam os pontos nos quais a teoria cinética dos raios X indicam o máximo de intensidade. Adaptado da referência [13].	14
6	Desenho esquemático do potencial <i>muffin-tin</i> . Este potencial apresenta simetria esférica centrada em cada átomo e à região entre as esferas é atribuído um valor constante para o potencial, o <i>muffin-tin</i> zero. Este valor constante é calculado através da média do potencial entre r_{mt} e r_0 [15].	16
7	Representação do potencial <i>muffin-tin</i> em função da posição dos núcleos atômicos, onde pode ser visualizado o pequeno degrau entre os potenciais de duas esferas e o da região intersticial [15].	18
8	Curvas (1,0) da face W(100) com o feixe sob incidência normal. À esquerda verifica-se a coleta pela técnica LEED comum, enquanto à direita pela técnica envolvendo também a polarização de <i>spin</i> (SPLEED). Os resultados teóricos para o espaçamento entre a primeira e segunda camada contraída de 0% (linha pontilhada), 5% (linha cheia) e 10% (linha tracejada) obtidos por três tipos de potenciais diferentes, envolvendo ou não o <i>spin</i> [12].	19
9	Feixe (0,0) experimental da face Nb(001) com incidência a 8° a várias temperaturas. Aqui as curvas foram deslocadas na vertical para uma melhor visualização. Observa-se a redução na intensidade das curvas à medida em que a temperatura da amostra aumenta [15].	24
10	Espalhamento múltiplo de uma onda esférica por dois átomos. Aqui é mostrada uma seqüência de possíveis eventos de espalhamento [12].	28
11	Figura esquemática do método de empilhamento de camadas para o cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas [12].	32

12	Diagrama do método <i>Layer-Doubling</i> , onde o cálculo de n camadas é efetuado através várias interações de camadas duplas [12].	33
13	Diagrama do método RFS para o cálculo do espalhamento entre camadas [12].	33
14	Espalhamento de uma onda plana por um átomo dentro de uma onda esférica centrada na origem (esquerda) e por um átomo deslocado (direita) com o espalhamento expresso em termos da onda esférica centrada na posição original [22].	42
15	Fluxograma do código SATLEED para determinação estrutural.	43
16	Exemplificação de um <i>simplex</i> em três dimensões, onde a figura geométrica torna-se uma tetraedro que não necessariamente é regular. Pode-se visualizar em (a) uma reflexão, (b) expansão do ponto, (c) contração do ponto da figura inicial, conforme descrito no texto. Adaptado da referência [29].	46
17	Fluxograma do algoritmo <i>simplex</i> . Os símbolos P^* , P^{**} e \bar{P} representam o novo ponto a partir da reflexão, novo ponto a partir da expansão e centróide do <i>simplex</i> , respectivamente. Adaptado da referência [27].	47
18	Gráfico em curvas de nível em duas dimensões com o mínimo da função no centro, ou seja, na origem dos eixos. Apresenta-se uma seqüência de minimizações sucessivas realizada por um método de conjunto de direções ao longo do sistema de coordenadas, em um vale longo e raso. 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 seqüência exaustiva de pequenos passos até conseguir atingir o mínimo. Adaptado da referência [29].	49
19	Representação unidimensional das distribuições uniforme, gaussiana ($q_V = 1$) e de Cauchy-Lorentz ($q_V = 2$) para uma mesma temperatura. Observa-se também a função custo com um mínimo local (ponto A) e um mínimo global (ponto B) [44].	59
20	Gráfico da função distribuição do GSA (equação 71) para vários valores de q_V normalizados com respeito à área sob as curvas. Observa-se que, à medida em que os valores de q_V aumentam, o gráfico tende a aumentar a sua abertura, ocasionando uma maior probabilidade de se gerar um passo mais longo [3].	60
21	Densidade de probabilidade empírica (pontos indicados por \square), calculada a partir do algoritmo transcrito no apêndice A e a teórica (linha cheia), obtida a partir da equação 71 para os parâmetros $T = 100$ e $q_V = 2, 4$. A escala do eixo y é logarítmica de base 10 [46].	62
22	Aproximação da região central da figura 21 [46].	63
23	Densidade de probabilidade empírica (pontos indicados por \square) e teórica (linha cheia) para os parâmetros $T = 100$ e $q_V = 2, 4$ obtidas a partir do algoritmo de Deng <i>et al</i> [46].	64
24	O efeito das duas protuberâncias ou <i>two-humps effect</i> para $T = 100$ e $q_V = 2, 6$ [46].	64

25	Densidade de probabilidade empírica (pontos indicados por \square), calculada a partir da metodologia descrita acima, e a teórica obtida a partir da equação 71 (linha cheia) obtida para os parâmetros $T = 1$ e $q_V = 2, 6$. Aqui percebe-se a perfeita concordância entre as duas curvas. Adaptado da referência [48].	66
26	Gráficos do esquema de resfriamento, ou função temperatura do GSA, expresso pela equação 82 para vários valores de q_T . Em vermelho tem-se $q_T = 1$, em verde $q_T = 1, 5$, em azul $q_T = 2$, em amarelo $q_T = 2, 5$ e roxo o $q_T = 3$. À medida em que se aumenta o valor do parâmetro q_T , o resfriamento tende a ser mais severo.	68
27	Gráfico mono-log do número de estruturas <i>vs</i> número de parâmetros para dois métodos de busca: o método de tentativa e erro ou exaustivo e o SA. Observa-se que, enquanto o método exaustivo apresenta um comportamento exponencial, o SA apresenta um comportamento dado por uma lei de potência (N^6) [54].	71
28	Fluxograma do <i>simulated annealing</i> aplicado ao problema de busca em LEED proposto por Rous [54]. Em trabalhos mais recentes [3, 30, 44, 55] a temperatura é reduzida constantemente, não havendo, portanto, a necessidade da decisão para o ciclo de resfriamento. Adaptado da referência [54].	72
29	Gráficos de fator R de Pendy (R_P) <i>vs</i> número de estruturas para os sistemas Ag(111) à esquerda e CdTe(110) à direita. Aqui se verifica a superioridade do algoritmo FSA por conta da sua rapidez na convergência ao mínimo global [44].	73
30	Número médio de estruturas aceitas em função do número de parâmetros estruturais variados para vários valores de q_V [3].	74
31	Número de estruturas calculadas em (a) e a probabilidade de convergência em (b) como função do número de parâmetros variados para $q_V = 2$ obtidos utilizando o GSA e em outro trabalho de Nascimento <i>et al</i> [55]. Conforme referência [3].	75
32	Curvas de nível da probabilidade de convergência (dada em percentagem) em função de q_V e número de parâmetros variados. A região clara representa 100 % e a escura representa 0 % de convergência [3].	75
33	Imagem da amostra do telureto de cádmio puro [65].	79
34	Vista lateral da superfície CdTe(110). O eixo Ox está na direção $\langle 001 \rangle$ enquanto o eixo Oz se encontra na direção $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$. Aqui pode-se observar a representação dos 10 parâmetros estruturais possíveis de se variar neste sistema, o que inclui deslocamentos laterais (ΔX) e deslocamentos perpendiculares à superfície (ΔZ). A partir destes últimos parâmetros é possível se obter as distâncias interplanares [3].	80

35	Gráfico do fator R_P versus número de estruturas aceitas para o caso de variação de dois parâmetros estruturais. Observam-se quatro regiões distintas no gráfico. Da estrutura aceita 1 à 200 o gráfico é caracterizado por uma grande amplitude de variação do fator R_P por conta da alta temperatura do GSA no início da contagem do tempo. Entre a estrutura aceita 200 até 800, verifica-se uma “falsa” estabilidade em aproximadamente $R_P = 0,3$, que representa um mínimo local, seguida por um grande e rápido salto para baixo, visualizado entre as estruturas aceitas 800 e 850. Por fim, a real estabilidade próxima ao mínimo global, $R_P = 0,0033$, da estrutura aceita 850 até o final.	81
36	Gráficos do fator R_P vs número de estruturas aceitas para a variação de quatro a 10 parâmetros estruturais. Os gráficos foram contruídos a partir dos melhores resultados do fator R_P final, encontrado na tabela 3.	84
37	Probabilidade de convergência em função do número de parâmetros variados em uma comparação teoria vs teoria. À medida em que cresce a quantidade de parâmetros variados, diminui-se a probabilidade de convergência, pois a região do hiperespaço de busca é significativamente aumentada.	85
38	Decaimento da temperatura para os casos de q_T estudados. O decaimento em forma de degrau segue por 20 estruturas com a temperatura constante para daí entrar em um ciclo de resfriamento, dado pela equação 85.	87
39	Gráficos do fator R_P em função das estruturas aceitas para vários tipos de decaimento da temperatura.	89
40	Amostra de prata [64].	90
41	Amostra de antimônio [64].	91
42	Padrões LEED à temperatura ambiente e feixe incidente com energia de 116 eV para as fases: (a) Ag(110) (4×1) - Sb com uma cobertura de Sb a 1 ML; e (b) Ag(110) c(2×2) - Sb com a cobertura de Sb a 0,5 ML [67].	93
43	Figura esquemática de perfil da fase Ag(110) c(2×2) - Sb. As esferas brancas e pretas representam os átomos de prata (Ag) e antimônio (Sb), respectivamente. Neste modelo se observa o sítio preferencial dos átomos de antimônio de forma substitucional na primeira camada. Evidencia-se também os três parâmetros estruturais variados no trabalho: ΔZ_{AgSb} , d_{12} e d_{23} [67].	93
44	Gráfico do fator R_P versus números de estruturas aceitas para o sistema Ag(110) c(2×2) - Sb. Nos três casos acima observa-se uma convergência próximo de 0,3.	95
45	Gráficos comparativos das curvas $I(V)$ experimentais (em preto) e teóricas (em vermelho) obtidas a partir do GSA para os feixes (1,0), (0,2), (1/2,3/2) e (2,0).	96
46	Amostra de ouro de 1 Kg com a marca do Banco de Investimentos <i>Credit Suisse Group</i> . Imagem obtida da referência [64].	97
47	Figura esquemática da reconstrução <i>missing-row</i> que ocorre espontaneamente na superfície Au(110). Há o desaparecimento de linhas de átomos alternadas na direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ [68].	98

48	Padrão de difração com energia do feixe incidente a 130 eV da superfície Au(110) apresentando a reconstrução <i>missing-row</i> [68].	100
49	Figura esquemática da estrutura da face Au(110). Aqui pode-se verificar as seis distâncias interplaneres (d_{ij}), o emparelhamento (p_j) e o <i>buckling</i> (d_k). Por não se tratar de parâmetros estruturais, o potencial interno e as temperaturas de Debye de cada camada não são apresentados [68].	101
50	Gráfico do fator R_P vs número de estruturas aceitas para o sistema Au(110) (1×2) - <i>missing row</i> . Percebe-se a convergência nos três gráficos visualizados para um valor em torno de $R_P = 0,4$, obtendo-se o valor ótimo de $R_P = 0,3430$ para o gráfico preto, $R_P = 0,3778$ para o gráfico vermelho e $R_P = 0,4143$ para o gráfico verde	102
51	Gráficos comparativos das curvas $I(V)$ experimentais (em preto) e teóricas (em vermelho) obtidas a partir do GSA para os feixes (1,1), (0,2), (1,2) e (1,3/2).	104

Lista de Tabelas

1	Especificações dos equipamentos utilizados nos cálculos.	78
2	Hipervolume de busca utilizado na comparação teoria <i>vs</i> teoria no sistema CdTe(110).	81
3	Valores do fator R_P mínimo encontrado para cada busca estrutural e a sua respectiva posição dentre todas as possibilidades encontradas pelo algoritmo. Em azul demarcamos os melhores valores obtidos para cada grupo de estruturas iniciais. Consideramos que uma determinada estrutura convergiu, quando o fator R_P atinge um valor menor que 0,05.	83
4	Desvio padrão para cada coordenada, tomando-se somente as buscas consideradas como convergidas. Para a variação de 10 parâmetros, não foi possível obter o valor do desvio padrão por se ter encontrado a convergência em uma única busca.	85
5	Valores do fator R_P mínimo encontrado para cada busca estrutural e a sua respectiva posição dentre todas as possibilidades encontradas pelo algoritmo, variando-se 10 parâmetros estruturais. Exibe-se os resultados para diferentes métodos de redução da temperatura.	88
6	Valores do fator R_P para todas as buscas estruturais realizadas no sistema Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb. Em azul demarcamos os melhores valores obtidos. Consideramos que uma busca convergiu quando o seu fator R_P atinge um valor menor que 0,3.	94
7	Valor médio e o desvio padrão de cada coordenada no sistema Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb.	95
8	Valores do fator R_P para todas as buscas estruturais realizadas no sistema Au(110) (1×2) - <i>missing row</i> . Em azul demarcamos os melhores valores obtidos. Consideramos que uma busca convergiu quando o seu fator R_P atinge um valor menor ou igual a 0,45.	102
9	Tabela comparativa dos valores do deslocamento de cada átomo não equivalente entre este trabalho e anterior de Reis e colaboradores [68]. O deslocamento negativo na direção Z representa uma contração, ou seja, um deslocamento na direção de <i>bulk</i> . A localização de cada átomo pode ser encontrada na figura 49. Todos os valores de deslocamento são dados em Å enquanto para o potencial interno dado em eV.	103

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
<i>Abstract</i>	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xv
Sumário	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA	8
2.1 Aparato Experimental e as Medidas LEED	8
2.2 Teoria LEED	13
2.2.1 ESPALHAMENTO ATÔMICO	15
2.2.2 DIFERENÇAS DE FASE	21
2.2.3 EFEITOS DA TEMPERATURA	23
2.2.4 MODELO DE PLANOS INFINITOS	26
2.2.4.1 Espalhamento Intracamada	26
2.2.4.2 Espalhamento Intercamadas	31
2.2.5 FATOR DE CONFIABILIDADE	34
2.2.5.1 Fator R de Zanazzi-Jona	35
2.2.5.2 Fator R de Pendry	37
2.2.5.3 Outros Fatores de Confiabilidade	38
2.2.6 TENSOR LEED	39
2.2.7 CÓDIGOS COMPUTACIONAIS PARA CÁLCULOS LEED	42
3 MÉTODOS DE BUSCA	45
3.1 Métodos de Busca Local	46
3.1.1 <i>SIMPLEX</i>	46
3.1.2 CONJUNTO DE DIREÇÕES	48
3.2 Métodos de Busca Global	53

3.2.1	ALGORITMO GENÉTICO	53
3.2.2	<i>SIMULATED ANNEALING</i>	54
3.2.2.1	O <i>Classical Simulated Annealing</i>	54
3.2.2.2	O <i>Fast Simulated Annealing</i>	57
3.2.2.3	O <i>Generalized Simulated Annealing</i>	58
3.2.2.4	Outras Variações do SA	68
4	O SA EM LEED	70
5	METODOLOGIA E RESULTADOS	77
5.1	Comparação Teoria <i>vs</i> Teoria	78
5.1.1	CdTe(110)	79
5.2	Comparação Teoria <i>vs</i> Experimento	89
5.2.1	Ag(110) c(2×2) - Sb	90
5.2.2	Au(110) (1×2) - <i>missing row</i>	97
6	CONCLUSÃO	105
	Referências Bibliográficas	108
A	CÓDIGO FONTE DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DO GSA	116
B	CÓDIGO FONTE DA IMPLEMENTAÇÃO DO GSA AO SATLEED.	118

1 INTRODUÇÃO

A humanidade vem evoluindo de forma a conseguir manipular a natureza a seu favor. Um dos exemplo disso é a criação de novos materiais, mais resistentes, mais leves e uma grande variedade de ligas para os mais diversos tipos de aplicações. No campo da microeletrônica, as pesquisas em Física foram de fundamental importância para melhorar a tecnologia, diminuindo cada vez mais as dimensões dos componentes e aumentando, de uma forma exponencial, a capacidade e a velocidade de processamento e de armazenamento de dados dos computadores.

No atual estágio em que se encontra a micro e a nanoeletrônica, uma série de desafios são lançados cabendo, em grande parte, aos cientistas, descobrirem as soluções. Por exemplo, com a nova moda ora em voga, sobre consciência ambiental, há uma necessidade crescente da diminuição de gastos com perdas, seja por calor, reduzindo o tamanhos dos componentes eletrônicos, ou até mesmo na fabricação de compostos, produzidos por processos catalíticos mais eficientes.

Em todos estes exemplos, e em muitos outros que poderiam ser citados, o estudo das superfícies dos materiais é um dos fatores determinantes para se conseguir as propriedades desejadas e criar novas tecnologias. O estudo de superfícies tem grande relevância em áreas como: micro/nanoeletrônica, catálise, tribologia e lubrificantes, adesão, modificação de superfícies para proteção contra corrosão e ou oxidação (particular para cada agente corrosivo/oxidante), criação de superfícies com propriedades magnéticas distintas aplicadas à indústria de armazenamento de dados, ligas metálicas e semicondutoras, com aplicações em diversas áreas: microeletrônica, indústria química e petroquímica, automobilística, aeroespacial, médica (próteses, equipamento cirúrgico), de embalagens

alimentícias, etc. Isto envolve melhorias nos processos que só são possíveis com pesquisas na área da Matéria Condensada, em especial a Física de Superfícies.

Para se entender o comportamento macroscópico de certos materiais e suas propriedades químicas/físicas, é necessário ter o conhecimento detalhado das posições relativas dos átomos de um material sólido, uma vez que o contato do material com outros meios se dá através de sua superfície. Devido à quebra de simetria do cristal, a superfície apresenta características peculiares, bem distintas das encontradas no volume (*bulk*). Estas características podem ser descritas como:

- **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 rearranjam de maneira que a estrutura final apresenta uma simetria diferente da original (e que pode ocorrer devido a um processo de deformação ou *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 de reconstrução) para o seu centro, desta maneira alterando as propriedades eletrônicas da superfície, como por exemplo a 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, introduzidas 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 e moléculas:** O conhecimento da estrutura apresentada pelos átomos ou moléculas adsorvidas na superfície é de extrema importância, devido à sua ligação com fenômenos como os 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 disto, 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 de simulações, os quais possibilitam fazer previsões sobre as estruturas da superfície.

Com tantas áreas cujos resultados obtidos dos estudos de Física de Superfícies podem ser encontradas na vida real, e das várias propriedades que podem ser focadas, não é de se estranhar a quantidade de metodologias e técnicas experimentais existentes

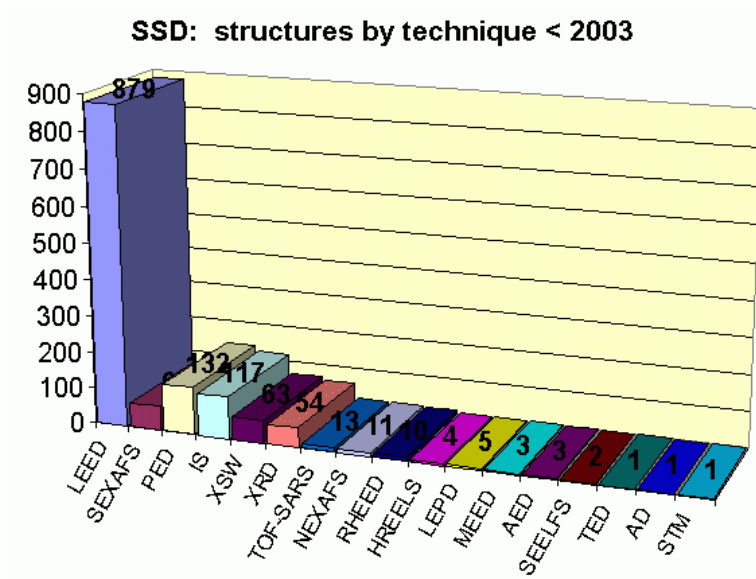


Figura 1: Número de estruturas de superfícies determinadas por diferentes técnicas, compiladas até o ano de 2003 [1].

atualmente visando a determinação estrutura e eletrônica das superfícies. Estão listadas a seguir algumas das técnicas mais aplicadas:

- Difração de Elétron de Baixa Energia - LEED (*Low Energy Electron Diffraction*)
- Estrutura Fina na Absorção de Raios X por Superfície Estendida - SEXAFS (*Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure*)
- Difração de Fotoelétrons - PED (*Photoelectrons Diffraction*)
- Espalhamento de Íons (de Baixa, Média ou Alta Energia) - IS (*Ion Scattering*)
- Onda Estacionária de Raios X - XSW (*X-Ray Standing Wave*)
- Difração de Raios X - XRD (*X-Ray Diffraction*)
- Espectrometria de Espalhamento e Recuo por Tempo de Voo - TOF-SARS (*Time-of-Flight Scattering and Recoiling Spectrometry*)
- Estrutura Fina na Absorção de Raios X Próximos à Borda - NEXAFS (*Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure*)

- Difração de Elétrons de Alta Energia - RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*)
- Espectroscopia Eletrônica de Alta Resolução - HREELS (*High-Resolution Electron Spectroscopy*)
- Difração de Póstrons de Baixa Energia - LEPD (*Low Energy Positron Diffraction*)
- Difração de Elétrons de Média Energia - MEED (*Medium-Energy Electron Diffraction*)
- Difração de Elétrons Auger - AED (*Auger Electron Diffraction*)
- Estrutura Fina de Perda de Energia por Superfície Estendida - SEELFS (*Surface Extended Energy Loss Fine Structure*)
- Difração de Elétrons de Transmissão - TED (*Transmission Electron Diffraction*)
- Difração de Átomos - AD (*Atom Diffraction*)
- Microscopia de Varredura por Tunelamento - STM (*Scanning Tunneling Microscope*)

Das várias técnicas listadas acima, a difração de elétrons de baixa energia, LEED, é, de longe, o procedimento experimental mais utilizado na determinação estrutural quantitativa de 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. Esta sensibilidade às propriedades de superfície, somada à sua similaridade com a difração de raios X, levaram a adoção da técnica LEED como base da ciência da “cristalografia de superfícies”.

Embora 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 à 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.

Para se obter uma estrutura de superfícies, a partir somente da técnica LEED, é necessário um trabalho árduo e computacionalmente desgastante. Isto se dá por conta da sua própria teoria não ser ainda capaz de obter quantitativamente a estrutura de um material em estudo, somente a partir dos dados experimentais, exigindo, na verdade, um processo de comparação entre os dados gerados por uma estrutura teórica e o seu respectivo resultado experimental. Em se seguindo este procedimento, é necessária a variação de muitos parâmetros (tanto estruturais como não estruturais) e sendo assim, é comumente associado ao cálculo metodologias que se utilizam de critérios para encontrar um mínimo do fator de correlação entre as curvas teóricas e experimentais. Dentre os métodos existentes, pode-se citar o *Generalized Simulated Annealing* [2] cuja variedade de aplicações, relativa facilidade de implementação e uma excelente relação de escala [3], tornou-se uma escolha adequada para aplicação no código SATLEED [4].

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. O capítulo 1 apresenta esta introdução, no capítulo 2 explana-se sobre o experimento LEED, fazendo-se um resumo de sua complexa teoria, que abrange o cálculo do espalhamento dinâmico, fator R , tensor LEED e comentando-se sobre alguns códigos computacionais usualmente utilizados. No capítulo 3 apresenta-se um resumo dos métodos de busca normalmente associados aos códigos computacionais de cálculos LEED, variando dos métodos de busca local, como o *simplex*, método das direções conjugadas, aos mais elaborados como GSA e algoritmo

genético. No capítulo 4 é exposto um histórico sobre as tentativas da aplicação do método *simulated annealing* ao cálculo LEED e suas conseqüências para, finalmente no capítulo 5, apresentar os resultados obtidos através da comparação teoria *vs* teoria para o sistema CdTe(110) e teoria *vs* experimento para os sistemas Ag(110) c(2×2) - Sb e Au(110) (1×2) - *missing row*.

2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA

2.1 Aparato Experimental e as Medidas LEED

O equipamento para medidas da difração de elétrons de baixa energia (LEED - *Low Energy Electron Diffraction*) consiste basicamente em um conjunto de quatro componentes: um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector e uma câmara de ultra alto vácuo. O canhão é a parte menos sofisticada. Os elétrons são gerados através do aquecimento de um filamento de tungstênio, percorrido por uma corrente, e acelerados por uma diferença de potencial, V , aplicada dentro do canhão. O canhão ainda possui um ânodo posicionado à frente do filamento para facilitar os elétrons excitados termicamente a saírem do metal e atravessar um cilindro de Wehnelt [5] onde é aplicado um potencial negativo em relação ao filamento para focalizar o feixe. Isto gera feixes monoenergéticos que podem ter a sua energia variada entre 0 eV a 1000 eV [6, 7]. A corrente do feixe incidente, ou feixe primário, é, geralmente, uma função monotonicamente crescente da diferença de potencial aplicada ao canhão. Assim, geram-se feixes com diâmetro da ordem de 1 mm a 3 mm, com desvio na energia de 0,5 eV e divergência angular da ordem de $0,5^\circ$ [6]. Estes valores fazem com que o comprimento de coerência, ou seja, a região da superfície da amostra cuja onda incidente chega praticamente em fase, varie de 200 Å a 500 Å [6]. Com isso pode-se perceber que a técnica LEED se mostra sensível apenas às pequenas regiões da superfície que apresentem estruturas periódicas da ordem do comprimento de coerência.

O goniômetro é a parte responsável pela sustentação e manipulação da amostra. Atualmente é bastante sofisticado e de custo elevado por conter uma eletrônica e conjunto de engrenagens bastante desenvolvidos e pela sua característica crucial de ser utilizado

em condições de ultra alto vácuo. Grande parte dos goniômetros existentes no mercado permite rotações da amostra através dos eixos perpendicular e paralelo à superfície. Um outro equipamento normalmente associado ao goniômetro é um 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 que o mais comumente empregado é o do tipo *Retarding Field Analyzer* (RFA), apresentado esquematicamente na figura 2. Este detector é formado por quatro grades hemisféricas concêntricas, além de uma tela fluorescente, cada qual apresentando um orifício central através do qual passa o canhão de elétrons. A primeira grade é aterrada com o objetivo de garantir uma região do espaço livre de campo elétrico entre a amostra e esta grade, evitando eventuais desvios na trajetória dos elétrons difratados. Um potencial elétrico negativo adequado é aplicado à segunda e terceira grades, denominadas grades supressoras. Os elétrons espalhados, ao penetrarem nesta região, são desacelerados em uma intensidade tal que apenas os elétrons elasticamente espalhados são capazes de passar à região seguinte e podem assim ser transmitidos para alcaçar a tela fluorescente. A quarta grade é também aterrada de modo a reduzir os efeitos de penetração do campo elétrico das grades supressoras sobre a região seguinte. Após esta grade está localizada a tela fluorescente, à qual é aplicado um potencial de aproximadamente 6 kV [6], com o objetivo de acelerar os elétrons elasticamente espalhados e assim tornar mais nítida a imagem do feixe difratado sobre a tela.

Os dispositivos mencionados acima são colocados no interior de uma câmara de ultra alto vácuo que deverá operar em pressões típicas da ordem de 10^{-10} Torr para manter a amostra livre de contaminação por tempo suficiente para a realização do experimento¹.

¹Um procedimento rigoroso e sistemático que inclui o bombardeamento da amostra por íons de argônio ou outro gás inerte e sucessivos períodos de aquecimento e resfriamento da câmara além da amostra, ajudam a manter a amostra livre de contaminantes.

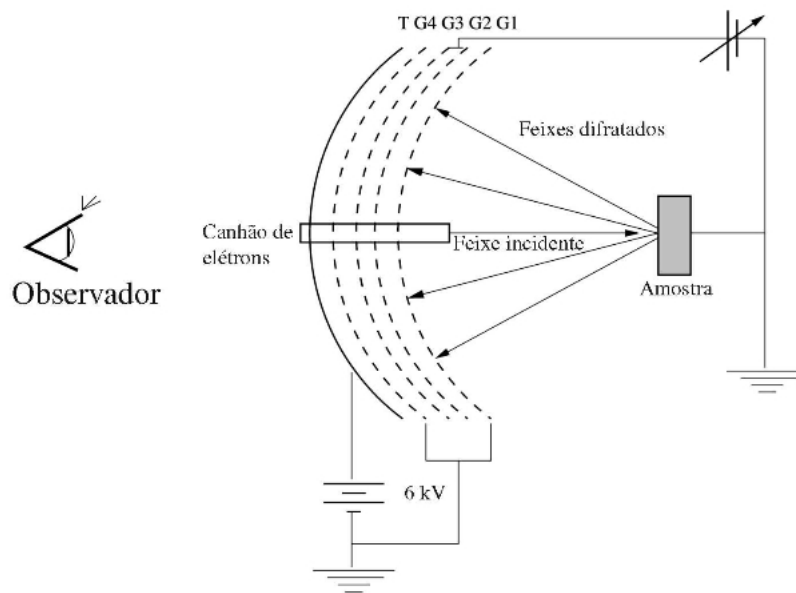


Figura 2: Desenho esquemático do experimento LEED evidenciando três dos quatro principais componentes: o canhão de elétrons, o goniômetro, onde a amostra é fixada, o detector RFA com suas grades ajustadas com potenciais específicos. Todos os componentes permanecem dentro de uma câmara de ultra-altovácuo [6].

Durante o experimento um observador, como indicado na figura 2, verá um conjunto de pontos brilhantes (fig. 3). A este conjunto de pontos dá-se o nome de padrão de difração, sendo o brilho de cada um destes pontos proporcional à intensidade do correspondente feixe difratado.

A distribuição espacial dos feixes difratados e as suas respectivas variações de intensidade com o ângulo de incidência e com a 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 da onda incidente normalmente é mantido fixo, em LEED dispõe-se de um grau extra de liberdade. Assim, consegue-se modificar o comprimento da onda associado ao elétron através da variação da energia do feixe incidente.

Ao interagir com a amostra, os elétrons sofrem o espalhamento em várias direções e com várias energias. Porém, em uma análise LEED, serão utilizados somente os elétrons retroespalhados e que sofreram o espalhamento elástico. Este conjunto de feixes representa

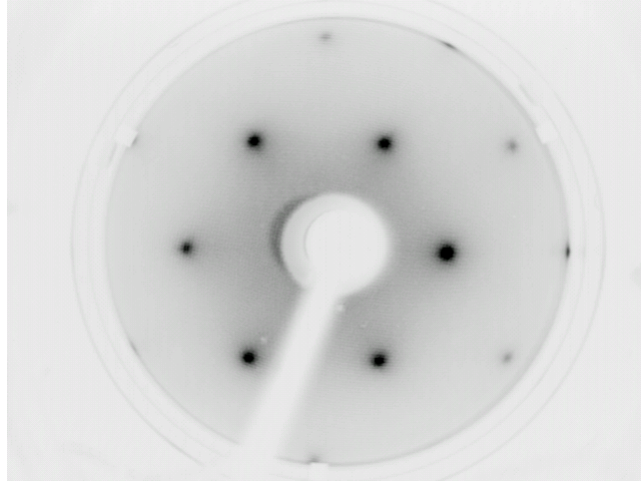


Figura 3: Foto negativa do padrão de difração LEED da face FeO(111) à temperatura ambiente para um feixe incidente a 120 eV obtido pelo Grupo de Física de Superfícies da UFMG [8].

cerca de 2 % a 5 % [6] do total de elétrons incidentes.

Através de um fotômetro, ou de uma câmera de vídeo controlada por computador e acoplada à tela fluorescente, mede-se a intensidade dos feixes difratados em função da energia do feixe incidente, que varia aproximadamente de 30 eV a 500 eV [6, 9, 10, 11]. Este procedimento é repetido para cada uma das posições dos pontos brilhantes na tela (fig. 4). Como a energia dos elétrons de cada feixe depende da tensão aplicada, V , esta medida constitui uma maneira indireta da obtenção da energia dos elétrons. Em razão disso, estas curvas são denominadas de curvas $I \times V$ ou simplesmente $I(V)$, cujo comportamento é distinto para cada feixe difratado e dependente da direção de incidência do feixe primário, normalmente mantido fixo. A direção de incidência é caracterizada por um sistema de coordenadas esféricas através dos ângulos θ , medido em relação à normal à superfície e ϕ , o ângulo azimutal, que devem ser especificados durante o processo de medida. Na maior parte dos estudos a experiência é realizada sob condições de incidência normal, ou seja θ e ϕ são iguais a zero. Isto equivale a dizer que a componente paralela à superfície do vetor de onda incidente, \vec{k}_{\parallel} , é nula. Esta configuração, aparentemente sem maior importância, simplifica o procedimento, pois os pontos de máximo de difração

estão associados diretamente à rede recíproca e, portanto, torna-se claro que o padrão de difração apresenta a simetria da superfície. Um outro ponto a se destacar é que estes máximos de intensidade da onda espalhada podem ser encontrados quando a relação $\vec{k}_{\parallel} = h\vec{g}_1 + l\vec{g}_2$ ² for satisfeita e, juntamente com a magnitude k do vetor de onda dos elétrons, pode-se encontrar o ângulo de emissão através da expressão $\sin \theta_{hl} = k_{\parallel}/k$, com θ_{hl} sendo o ângulo entre o feixe primário e o feixe difratado. Esta é uma maneira simples de se explorar a simetria no padrão de difração e a existência de feixes equivalentes durante a comparação dos resultados experimentais com os cálculos teóricos do modelo proposto.

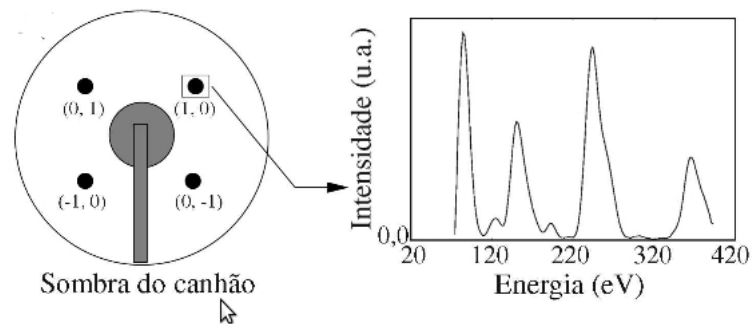


Figura 4: Figura esquemática representando os pontos de difração na tela do detector e a relação entre a variação da energia do feixe incidente com a respectiva variação da intensidade do feixe difratado. Realiza-se a coleta dos dados para cada ponto apresentado na tela e assim se obtém um conjunto de curvas $I(V)$ [6].

Este processo de comparação se torna necessário pois não é possível, exclusivamente a partir de um padrão de difração, determinar as posições atômicas da célula unitária, nem é possível se obter informações sobre as distâncias interplanares entre os primeiros planos da amostra. Também não se consegue obter informações sobre as amplitudes de vibração dos átomos da superfície e seu distinto comportamento vibracional, quando comparado com os átomos mais internos. Entretanto, estas informações podem ser obtidas através da análise das curvas $I(V)$ através de um processamento dos dados que será discutido a seguir.

²Os vetores \vec{g}_1 e \vec{g}_2 são os vetores base da rede recíproca associada à superfície.

2.2 Teoria LEED

Na seção anterior pôde ser visto um método de obtenção dos dados LEED, as características dos seus equipamentos, os cuidados com a amostra, etc. Para obter dados cristalográficos adicionais sobre a superfície, as coordenadas atômicas, comprimentos e ângulos das ligações, sítios de adsorção preferenciais, etc, é necessário o estudo das intensidades dos feixes. Para se relacionar a intensidade dos feixes difratados com as posições atômicas é necessário entender os mecanismos da natureza da difração de elétrons na faixa de energia usualmente trabalhadas em LEED.

Assumindo que os dados foram coletados livres de interferências externas e contaminações não controladas, o passo seguinte é fazer um tratamento matemático que consiste no cálculo, através de um modelo proposto para a superfície, das curvas $I(V)$ teóricas e a sua comparação com dados experimentais, garantindo assim um valor de correlação ou de confiabilidade chamado de fator R . Apesar da forte interação que o feixe de elétrons exerce sobre a matéria, é encontrado na literatura uma teoria cinemática do espalhamento dos elétrons [12]. Esta teoria tem suas origens na difração de raios X e no princípio dos estudos em LEED foi utilizada para a determinação estrutural. Apesar de apresentar muitas falhas, esta teoria ainda é a base para se entender a teoria dinâmica completa, além de ter um relativo sucesso na descrição da difração de raios X, como dito anteriormente, difração de nêutrons e na difração de elétrons de alta energia (*RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction*) em cristais muito pequenos [12].

Em uma análise mais simplificada da difração de raios X, assume-se que uma onda plana incidente em um átomo é espalhada em uma outra onda plana, com isso pode-se perceber que o processo de espalhamento depende somente do momento transferido do fóton. Esta aproximação pode ser justificada levando em consideração que a interação

do fóton com o átomo é fraca. Porém, ao se tratar de elétrons, por conta da sua forte interação com a matéria devido à presença de carga elétrica, esta aproximação sofre desvios consideráveis. Ao se observar o gráfico da figura 5, percebe-se que os picos ocorrem em posições um pouco deslocadas em relação à previsão teórica resultante de um tratamento meramente cinemático.

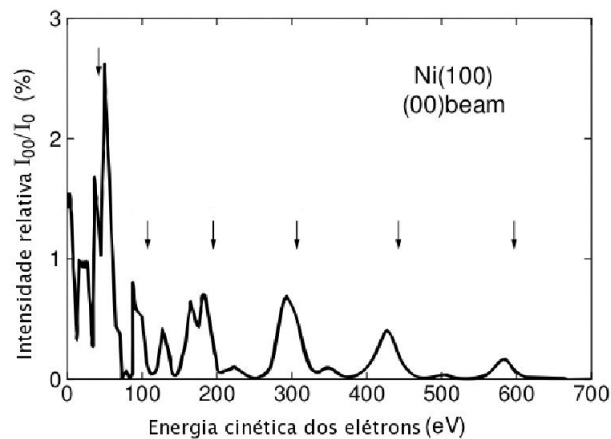


Figura 5: Intensidade do ponto (0,0) da face Ni(100) em função da energia cinética dos elétrons. As setas indicam os pontos nos quais a teoria cinética dos raios X indicam o máximo de intensidade. Adaptado da referência [13].

Por conta da simplicidade matemática da Teoria Cinemática, desvios deste tipo e a presença de picos adicionais, que são resultado de espalhamento do mesmo feixe em mais de uma camada (o chamado espalhamento múltiplo), evidenciam a necessidade de uma descrição quanto-mecânica mais completa. É a partir deste momento e desta necessidade que nasce a Teoria Dinâmica.

A Teoria Dinâmica do espalhamento é um objeto de estudo bastante vasto e complexo, necessitando de inúmeras suposições e um tratamento matemático bastante sofisticado. Nesta seção não temos como objetivo apresentar toda a Teoria Dinâmica, que pode ser encontrada nos excelentes livros de Van Hove [12, 14], que apresentam uma descrição bem completa da Teoria Cinemática apresentando as suas aplicações e limitações como também a Teoria Dinâmica focando nas explicações de cada passo do processo. O

livro de Clarke [15] que, apesar de ser mais resumido que os anteriores, é igualmente adequado, focando nas explicações de cada passo. O resumo aqui apresentado nesta seção se baseia essencialmente nas idéias destes dois autores. Para conteúdos matemáticos mais profundos sobre a Teoria Dinâmica é recomendado o mais denso livro de Pendry [7], que inclui todo o processo de cálculo dos potenciais atômicos, métodos de cálculo de espalhamento para uma e para várias camadas, inclusão dos efeitos da temperatura e a aplicação dos métodos perturbativos no processo. Um último livro de Van Hove [14] tem o objetivo de mostrar as aplicações computacionais da Teoria Dinâmica em LEED, aplicando a teoria em forma de códigos computacionais e apresentando os resultados obtidos.

2.2.1 ESPALHAMENTO ATÔMICO

Toda a matéria é constituída de átomos e cada átomo tem um núcleo da ordem de 10^{-15} m de diâmetro formado por prótons e nêutrons, enquanto que a maior parte do volume atômico é formado por uma nuvem de elétrons cujo diâmetro é da ordem de 10^{-10} m. Qualquer elétron que seja direcionado à matéria terá uma interação justamente com esta nuvem de elétrons. Como esta nuvem não é estática, existem forças que regem o seu comportamento. Por conta da natureza quanto-mecânica destas forças, qualquer analogia com a Mecânica Clássica de Newton torna a descrição do fenômeno inadequada.

Consideremos que o cristal pode ser visto como um conjunto de caroços iônicos, constituídos pelo núcleo e os elétrons a ele mais fortemente ligados, imersos em um mar de elétrons não localizados, formado pelos elétrons de valência. Assim, um bom modelo para descrever o potencial do cristal é o que decorre da chamada aproximação *muffin-tin*, que consiste em um conjunto de esferas de raio r_{mt} , centradas em cada núcleo, imersas em um potencial constante (fig. 6) que é comumente chamado de *muffin-tin zero*. A parte

esférica do potencial inclui as interações coulombiana, efeitos de correlação (feito no qual um elétron interage com todos os outros do sistema) e *exchange* (que está relacionado com a indistingüibilidade dos elétrons) que podem ser calculadas através da aproximação de Hartree-Fock.

As características deste potencial variam de acordo com a espécie química em estudo, uma vez que cada espécie química apresenta uma dependência diferente com a energia para os momentos angulares e propriedades de espalhamento. Apesar disto, o potencial apresenta uma fraca dependência em relação ao meio em que o átomo se encontra. Isto implica em que as intensidades LEED são muito mais sensíveis às posições atômicas que aos detalhes de refinamento do potencial de espalhamento.

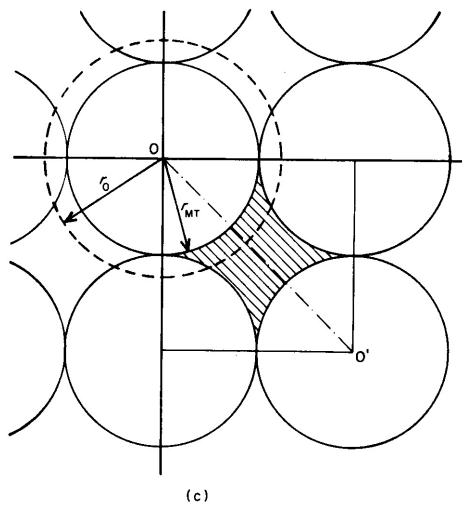


Figura 6: Desenho esquemático do potencial *muffin-tin*. Este potencial apresenta simetria esférica centrada em cada átomo e à região entre as esferas é atribuído um valor constante para o potencial, o *muffin-tin* zero. Este valor constante é calculado através da média do potencial entre r_{mt} e r_0 [15].

Esta aproximação produz bons resultados para alguns materiais, como os metais, porém não funciona tão bem para materiais que apresentem ligações covalentes, por conta das suas ligações apresentarem direções preferenciais, ou seja, não são isotrópicas. Esta inconveniência também atinge a classe de óxidos, onde os efeitos de transferência de carga entre o oxigênio e os átomos metálicos têm que ser levado em conta [16].

Para o cálculo deste potencial deve-se considerar, inicialmente, a interação coulombiana obtida a partir da soma do módulo quadrado das funções de onda sobre níveis atômicos ocupados,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{\text{níveis} \\ \text{ocupados}}} |\psi_l(\vec{r})|^2, \quad (1)$$

que resulta em uma densidade de carga média com simetria esférica. Partindo-se desta função, calcula-se o potencial equivalente através da equação de Poisson

$$\nabla^2 U_c(\vec{r}) = -8\pi \rho(\vec{r}), \quad (2)$$

cujos resultados comporá o potencial coulombiano total que é a soma da contribuição nuclear (com carga total Z) e da parte negativa dos elétrons, além do conjunto com as contribuições dos átomos vizinhos,

$$V_c(\vec{r}) = \frac{2Z}{r} - U_c(\vec{r}) + \sum_i^{\text{vizinhos}} V_i(\vec{a}_i | \vec{r}), \quad (3)$$

onde V_i é a contribuição esférica do potencial de cada átomo que esteja a uma distância \vec{a}_i colaborando com o potencial no ponto \vec{r} .

Tendo sido determinada a parte radial do potencial, resta saber qual o valor apropriado para a região intersticial. Não é possível se atribuir a esta região o mesmo valor da fronteira, r_{mt} , da esfera *muffin-tin* pois isto implicaria na perda de carga total no cristal. Então é introduzido um pequeno degrau, conforme pode ser visto na figura 7, de forma a garantir esta conservação da carga. O potencial é calculado a partir do valor médio do potencial de todos os carcos iônicos³ na região delimitada pelo raio *muffin-tin*

³Para este cálculo leva-se somente em consideração a parte iônica do potencial. O valor de $V_T(\vec{r})$ representa a soma somente desta contribuição sobre todos os vizinhos.

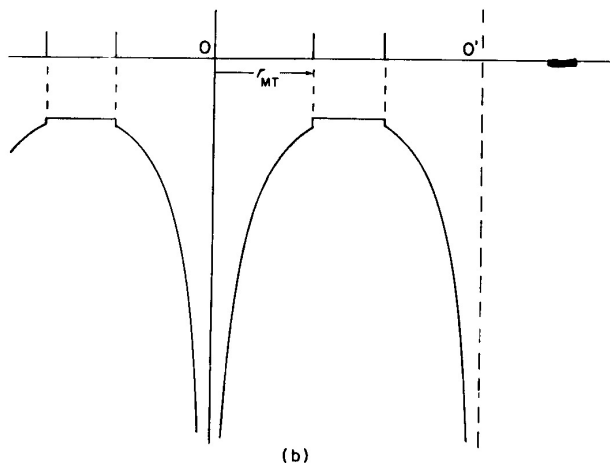


Figura 7: Representação do potencial *muffin-tin* em função da posição dos núcleos atômicos, onde pode ser visualizado o pequeno degrau entre os potenciais de duas esferas e o da região intersticial [15].

e o raio do átomo, r_0 (fig. 6)

$$\langle V \rangle = 3 \int_{r_{mt}}^{r_0} \frac{V_T(\vec{r}) r^2}{r_0^3 - r_{mt}^3} dr. \quad (4)$$

A magnitude deste degrau, que normalmente não passa de poucos centésimos de elétron-volt [15], será minimizada pela escolha adequada de r_{mt} .

Para o termo de *exchange* é comumente utilizada uma aproximação local baseada na densidade total de carga, $\rho(\vec{r})$, dado pela equação

$$V_{ex}(\vec{r}) = -3\alpha \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi}}, \quad (5)$$

onde α é chamado de parâmetro de Slater, sendo comumente adotado o valor de $2/3$ [7, 12, 15], e $\rho(\vec{r})$ é dado pela equação 1.

Para as energias tipicamente empregadas em LEED, a velocidade dos elétrons está muito aquém da velocidade da luz. Contudo, se os núcleos espalhadores são pesados, normalmente com $Z \geq 50$ [12, 15], os efeitos relativísticos devem ser levados em

consideração como correções perturbativas das soluções não relativísticas. Estes efeitos relativísticos são provenientes da presença do *spin* eletrônico, o que leva à interação *spin*-órbita ou até mesmo *spin-spin*. Isto é observado nas curvas $I(V)$ (fig. 8) destes elementos através de um desvio de até 4 eV [15] nos principais eventos quando comparado às curvas calculadas sem a contribuição relativística.

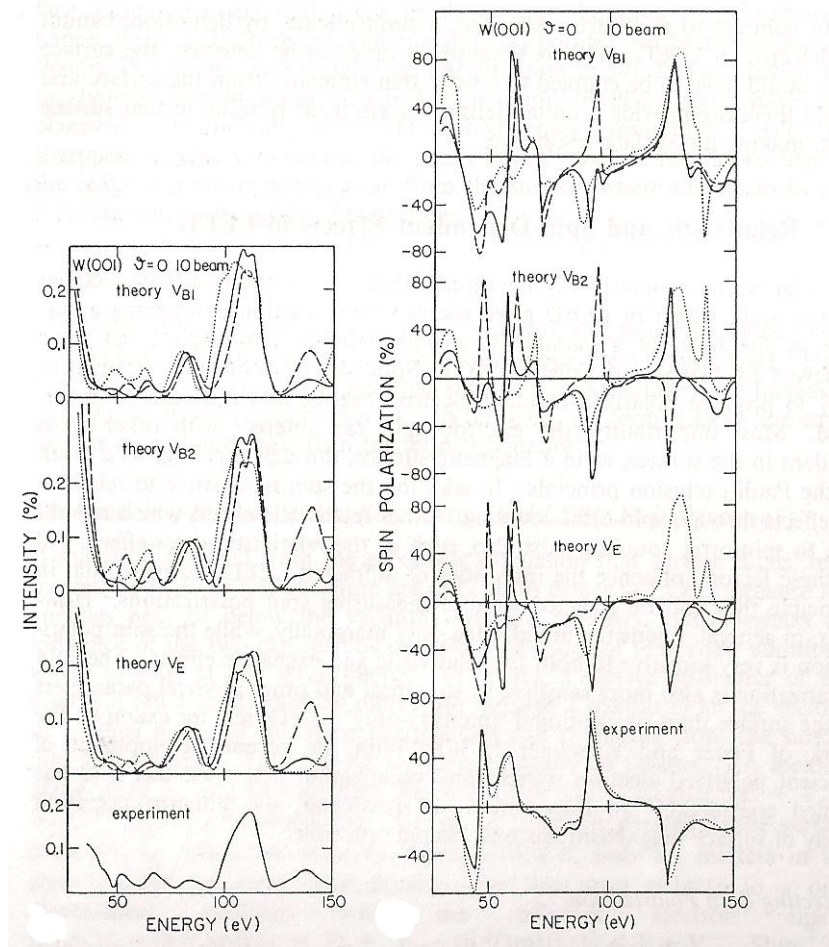


Figura 8: Curvas (1,0) da face W(100) com o feixe sob incidência normal. À esquerda verifica-se a coleta pela técnica LEED comum, enquanto à direita pela técnica envolvendo também a polarização de *spin* (SPLEED). Os resultados teóricos para o espaçamento entre a primeira e segunda camada contraída de 0% (linha pontilhada), 5% (linha cheia) e 10% (linha tracejada) obtidos por três tipos de potenciais diferentes, envolvendo ou não o *spin* [12].

A forma geral da teoria relativística é baseada na equação de Dirac, onde cada função de onda tradicional é substituída por quatro componentes de *spin*. Porém, no

estudo de superfícies, é de senso comum que apenas duas componentes de *spin* mais proeminentes (intensas) são suficientes [12]. Assim, a equação de Dirac, em unidades atômicas, toma a forma

$$\left\{ -\nabla^2 + V(r) - \frac{\alpha^2}{2} [E - V(r)]^2 + \frac{\alpha^2}{8} \nabla^2 V(r) + \left(\frac{\alpha^2}{4} \right) \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \right\} \psi(r) = E\psi(r), \quad (6)$$

onde

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \quad (7)$$

é a constante de estrutura fina e que vale aproximadamente 1/137. O $\vec{\sigma}$ representa as matrizes de Pauli e $\vec{L} = -i(\vec{r} \times \vec{\nabla})$. Aqui todos os termos envolvendo α^2 são relativísticos, e o terceiro, que apresenta $\vec{L} \cdot \vec{\sigma}$, resulta do acoplamento *spin*-órbita e é o único termo responsável pela mudança na polarização do *spin* do feixe de elétrons ao experimentar a difração na superfície de um material.

Em um experimento de difração não polarizada, os elétrons incidentes com *spin* para cima sofrerão um potencial de espalhamento diferente do atuante sobre um elétron com *spin* para baixo, e, em princípio, pode-se calcular as curvas $I(V)$ para orientação de *spin*, fazendo-se uma média entre os resultados. Na prática, os resultados são quase idênticos, podendo-se fazer um simples cálculo assumindo as diferenças de fase através da média de *spin*, ou seja, $\delta_l(s) = (\delta_l^+ + \delta_l^-)/2$.

Além de todos os pontos citados anteriormente, o feixe de elétrons ainda tem que atravessar uma barreira de potencial devido à mudança de meio do vácuo para o cristal, uma refração análoga à que ocorre com a luz. Este potencial é comumente chamado de potencial interno e a ele é atribuído um valor constante que é otimizado no processo de ajuste entre as curvas $I(V)$ experimentais e teóricas. Além disto, existem feixes que

são espalhados inelasticamente devido à presença de fônons e plásmons no cristal. Em um cálculo LEED estes processos inelásticos são levados em conta através do acréscimo de uma componente imaginária ao potencial interno, $V_0 = V_{0R} + iV_{0I}$, que passa a ser denominada potencial ótico.

2.2.2 DIFERENÇAS DE FASE

A simetria esférica do potencial nos permite usar o método de ondas parciais para o cálculo do espalhamento atômico, dividindo-se a equação de Schrödinger em três partes: duas angulares (nos ângulos θ e ϕ) e uma radial (em r). As soluções das duas partes angulares podem ser facilmente obtidas, sendo dadas por

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi} \quad (8)$$

e os harmônicos esféricos

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = P_l(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (9)$$

A equação de Schrödinger radial toma a forma [12]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R_l(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_l(r) + \left[-\frac{Ze^2}{r} + V_{sc}(r) + V_{ex}(r) \right] R_l(r) = ER_l(r). \quad (10)$$

Fora da esfera *muffin-tin* as soluções da equação de Schrödinger radial são as funções de Bessel para qualquer l , o momento angular, inteiro positivo, e pode ser escrita como uma combinação linear das funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipo, como

$$j_l(kr) = \frac{1}{2} \left[h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right], \quad (11)$$

sendo que $k = \sqrt{2(E + V_{0R})}$, com V_{0R} sendo a parte real do potencial ótico e E a energia cinética. Sua forma assintótica é obtida a partir do limite da equação 11 quando a distância tende a valores muito grandes, ou seja, fazendo a substituição

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \longrightarrow i^{-(l+1)} \frac{e^{ikr}}{kr} - i^{(l+1)} \frac{e^{-ikr}}{kr}. \quad (12)$$

Nesta forma fica claro que a função $j_l(kr)$ se comporta como a soma de uma onda incidente e outra refletida cujas magnitudes são iguais, o que está de acordo com a conservação da corrente. Contudo a onda refletida apresentará uma diferença de fase, ou *phase shift*, em relação à onda incidente, devido ao espalhamento pelo potencial atômico. Podemos reescrever a relação da equação 12 de tal modo que esta diferença de fase, δ_l , apareça explicitamente, tal como

$$\frac{1}{2} \left[e^{2i\delta_l} h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right]. \quad (13)$$

Deste modo, o processo de espalhamento gera uma onda, representada pelo primeiro termo da expressão 13, que é justamente a diferença entre as equações 11 e 13. Assim, o processo de espalhamento será descrito, para diferentes valores de momento angular, em termos de uma matriz de espalhamento atômico, t , cujo elemento t_l será dado por

$$\begin{aligned} t_l &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_l} - 1) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \text{sen } \delta_l. \end{aligned} \quad (14)$$

O cálculo das diferenças de fase se baseia na continuidade das soluções da equação de Schrödinger na interface das esferas *muffin-tin*. A solução da equação 10 no interior da esfera *muffin-tin* não pode ser encontrada analiticamente e, por isto, é obtida através de uma integração numérica da equação de Schrödinger partindo de $r = 0$, para a qual uma

das condições de contorno é esta solução não apresentar singularidades desde a origem até a interface. Não é possível também, devido às características do modelo de potencial tipo *muffin-tin*, igualar simultaneamente as amplitudes e as derivadas das soluções dentro e fora da esfera [12]. Para contornar tal problema, usa-se a continuidade das derivadas logarítmicas na interface, ou seja, no ponto r_{mt} . Deste modo, expressando a solução da parte radial da equação de Schrödinger (eq. 10) no interior da esfera por $R_l(r)$ e tomando a equação 13 como a solução na região intersticial, temos

$$L_l \equiv \frac{R'_l(r_{mt})}{R_l(r_{mt})} = \frac{e^{2i\delta_l} h_l'^{(1)}(kr_{mt}) + h_l'^{(2)}(kr_{mt})}{e^{2i\delta_l} h_l^{(1)}(kr_{mt}) + h_l^{(2)}(kr_{mt})}, \quad (15)$$

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

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

$$\delta_l = \frac{1}{2i} \ln \left(\frac{L_l h_l^{(2)} - h_l'^{(2)}}{h_l'^{(1)} - L_l h_l^{(1)}} \right) \Bigg|_{r=r_{mt}}, \quad (16)$$

onde L_l é a derivada logarítmica (eq. 15) da solução da equação de Schrödinger dentro da esfera *muffin-tin*.

2.2.3 EFEITOS DA TEMPERATURA

As vibrações térmicas dos núcleos atômicos e, por conseqüência, das esferas *muffin-tin*, em torno de suas posições de equilíbrio, provocam uma redução na intensidade dos feixes difratados e, conseqüentemente, um aumento na intensidade de fundo, ou *background* (fig. 9). Deste modo, é necessário considerar os efeitos da temperatura no cálculo das diferenças de fase. Estes efeitos são introduzidos através do fator de Debye-Waller [12], como se segue.

A amplitude de espalhamento atômico, devido ao potencial esférico, ainda sem

incluir os efeitos de temperatura, pode ser escrita da forma

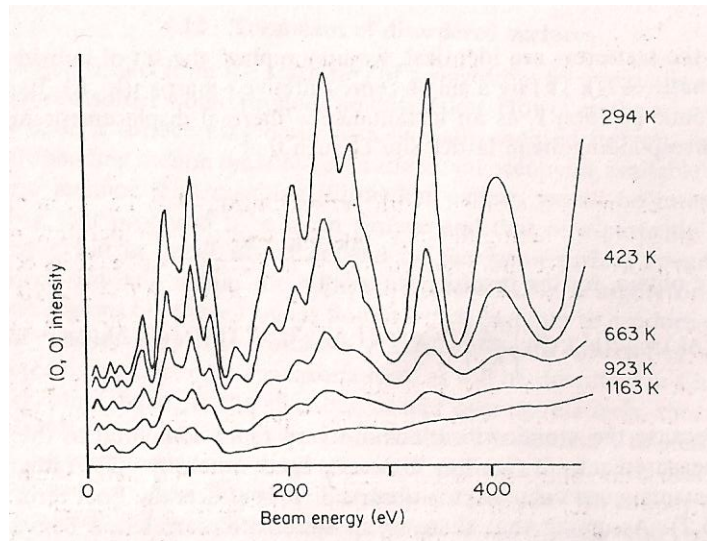


Figura 9: Feixe (0,0) experimental da face Nb(001) com incidência a 8° a várias temperaturas. Aqui as curvas foram deslocadas na vertical para uma melhor visualização. Observa-se a redução na intensidade das curvas à medida em que a temperatura da amostra aumenta [15].

$$f(\theta) = -4\pi \sum_l (2l + 1) t_l P_l(\cos \theta), \quad (17)$$

onde θ é o ângulo entre a direção da onda incidente e a direção de espalhamento. P_l são os polinômios de Legendre e os elementos de matriz, t_l , são dados pela equação 14. Podemos agora incluir os efeitos de vibração térmica nas amplitudes de espalhamento efetivas, multiplicando $f(\theta)$ pelo fator de Debye-Waller, e^{-M} , considerando que as amplitudes de vibração atômicas são isotrópicas. Deste modo, podemos substituir o termo t_l por um outro, este dependente da temperatura, $t_l(T)$, na equação 17, resultando em

$$f(\theta) e^{-M} = -4\pi \sum_l (2l + 1) t_l(T) P_l(\cos \theta). \quad (18)$$

Supondo que os átomos da rede cristalina vibram de maneira isotrópica, temos que M no

fator de Debye-Waller é dado por [7, 15]

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2} \langle (\delta \vec{k} \cdot \delta \vec{r})^2 \rangle \\ &= \frac{1}{6} |\delta \vec{k}|^2 \langle (\delta \vec{r})^2 \rangle, \end{aligned} \quad (19)$$

onde $\delta \vec{k}$ é o momento transferido do elétron para o átomo e $\delta \vec{r}$ é deslocamento médio do átomo. Isto porque a cada espalhamento por um átomo vibrante, a intensidade de uma onda LEED é reduzida a partir do caso de um átomo não vibratório pelo fator de Debye-Waller, $\exp(-2M)$, onde M contém o momento transferido apropriado para o espalhamento.

Manipulações matemáticas relativamente complexas da equação 18, as quais omitiremos aqui os passos mais detalhados, nos levam à seguinte relação para o elemento da matriz de espalhamento dependente da temperatura

$$\begin{aligned} t_l(T) &= \sum_{l''} \left\{ i^{l'} e^{-2\alpha(E+V_{0R})} j_{l'} [-2\alpha(E+V_{0R})] t_{l''} \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot \sqrt{\frac{4\pi(2l'+1)(2l''+1)}{2l+1}} \int Y_{l''0}(\Omega) Y_{l'0}(\Omega) Y_{l0}(\Omega) d\Omega \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

onde $\alpha = (m/\hbar^2) \langle (\delta \vec{r})^2 \rangle$, sendo $\langle (\delta \vec{r})^2 \rangle$ a amplitude quadrática média das vibrações, m a massa atômica e os $Y_{lm}(\Omega)$ são os harmônicos esféricos. Substituindo t_l por $t_l(T)$ na equação 14, obtemos as diferenças de fase dependente da temperatura

$$\delta_l(T) = \frac{1}{2i} \ln \left[1 - \frac{4ikm}{\hbar^2} t_l(T) \right]. \quad (21)$$

Nos códigos computacionais implementados para a simulação da difração de elétrons, o cálculo das diferenças de fase é normalmente uma etapa que antecede o processo de cálculo iterativo das curvas de intensidade de difração, onde cálculos de espalhamento

múltiplo são realizados para cada estrutura testada. Rigorosamente, as diferenças de fase possuem dependência com as posições atômicas de superfície, uma vez que o potencial dos átomos vizinhos é levado em conta. No entanto esta dependência é tão suave que normalmente se recalcula os desvios de fase para uma nova estrutura apenas no final do processo de ajuste das curvas, como um refinamento.

2.2.4 MODELO DE PLANOS INFINITOS

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

1. Espalhamento intracamada.
2. Espalhamento intercamadas.

2.2.4.1 Espalhamento Intracamada

A seção anterior mostra que o espalhamento por um único átomo é descrito pela matriz de espalhamento, t , expressa pela equação 14. Consideraremos agora o efeito dos espalhamentos subseqüentes pelos vários átomos de uma camada atômica. Representaremos o feixe espalhado por uma onda esférica de momento angular, $L' = (l'm')$, centrada na posição \vec{r}_1 do primeiro átomo se propagando para o segundo átomo cuja posição é \vec{r}_2 . O propagador será dado por uma função de Green como

$$\bar{G}_{LL}^{21} = -4\pi ik \frac{2m_e}{\hbar^2} \sum_{L_1} \left[i^{l'_1} a(L, L', L_1) h_{l'_1}^{(1)}(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \right], \quad (22)$$

onde m_e é a massa do elétron e a soma em L_1 se estende sobre todos os valores de l_1 e m_1 compatíveis com $L = (lm)$ e $L' = (l'm')$ na faixa $|l - l'| \leq l_1 \leq l + l'$ e $m + m' = m_1$.

Os coeficientes de Clebsh-Gordan $a(L, L', L_1)$ são calculados a partir da seguinte relação

$$a(L, L', L_1) = \int Y_L^*(\Omega) Y_{L'}(\Omega) Y_{L_1}^*(\Omega) d\Omega, \quad (23)$$

onde a integral é realizada sobre o ângulo sólido total.

Quando tomamos o propagador atuando sobre a amplitude de espalhamento atômico, expressa pela matriz t , temos como resultado uma onda esférica que, incidindo no primeiro átomo com momento angular $L' = (l'm')$, é espalhada na direção do segundo átomo mantendo o mesmo momento angular, o que acontece devido à simetria esférica do potencial espalhador. Quando esta onda encontra o segundo átomo ela será tratada como uma onda incidente e será novamente espalhada. Torna-se então possível combinar vários eventos de espalhamento múltiplo entre dois átomos sequencialmente, como mostra a figura 10. Chamando de t^1 e t^2 as respectivas matrizes de espalhamento do primeiro e segundo átomos, e ainda de \bar{G}^{12} e \bar{G}^{21} os propagadores entre os dois átomos nos dois sentidos, podemos expressar a amplitude depois de uma sucessão de eventos de espalhamento como $t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1$, usando a notação matricial. As matrizes de espalhamento total T^1 e T^2 são dadas pela soma das amplitudes de espalhamento de todos os caminhos possíveis que terminem nos átomos 1 e 2, como por exemplo

$$T^1 = t^1 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 + \dots \quad (24)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 + \dots \quad (25)$$

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

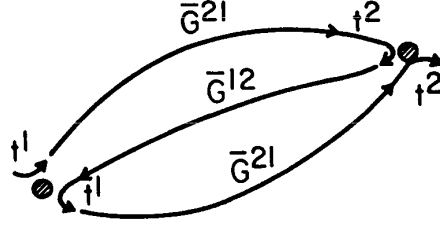


Figura 10: Espalhamento múltiplo de uma onda esférica por dois átomos. Aqui é mostrada uma seqüência de possíveis eventos de espalhamento [12].

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} T^2 \quad (26)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} T^1, \quad (27)$$

ou, na notação matricial,

$$\begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -t^1 \bar{G}^{12} \\ -t^2 \bar{G}^{21} & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \end{pmatrix}, \quad (28)$$

com I sendo a matriz identidade. As dimensões das matrizes I , G , t e T são determinadas pelo número máximo de diferenças de fase requeridos para descrever o espalhamento atômico.

Seguindo este conceito, é facilmente deduzido que a generalização da equação 28 (por generalização entenda-se ampliação do conceito a fim de abranger o espalhamento

por N átomos), pode ser escrita por

$$\begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \\ T^3 \\ \vdots \\ T^N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -t^1 \bar{G}^{12} & -t^1 \bar{G}^{13} & \dots & -t^1 \bar{G}^{1N} \\ -t^2 \bar{G}^{21} & I & -t^2 \bar{G}^{23} & \dots & -t^2 \bar{G}^{2N} \\ -t^3 \bar{G}^{31} & -t^3 \bar{G}^{32} & I & \dots & -t^3 \bar{G}^{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -t^N \bar{G}^{N1} & -t^N \bar{G}^{N2} & -t^N \bar{G}^{N3} & \dots & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \\ t^3 \\ \vdots \\ t^N \end{pmatrix}. \quad (29)$$

No caso em que o plano periódico só apresenta átomos idênticos, podemos simplificar as relações acima a partir de uma matriz de espalhamento para o plano periódico, a qual denotaremos por τ , e

$$\tau = t + t \left(\sum_n \bar{G}^{in} \right) \tau, \quad (30)$$

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

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

$$G_{LL'}^{ii} = \sum_n' \bar{G}_{LL'}^{in} = -4\pi i k \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{L_1} \sum_{\vec{r}}' i^{l_1} a(L, L', L_1) h_{l_1}^{(1)}(kr) Y_{L_1}(\Omega) e^{-\vec{k}_{in} \cdot \vec{r}}, \quad (31)$$

que inclui a soma sobre todas as posições \vec{r} , exceto $\vec{r} = 0$, indicado pelo símbolo ($'$) na soma. Isto implica em que

$$\tau = (1 - tG)^{-1} t = t(1 - Gt)^{-1}. \quad (32)$$

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

infinitas ordens de espalhamento.

Um feixe de elétrons incidindo sobre um plano periódico de átomos é espalhado em várias direções bem definidas e as intensidades desses feixes devem ser conhecidas. Com este intuito, é necessário estabelecer uma relação entre a matriz de espalhamento, $t_{LL'}$, e uma matriz de difração que forneça a amplitude de espalhamento entre duas ondas planas \vec{k}_{inc} e \vec{k}_{dif} . Para uma rede com periodicidade bidimensional, tal relação é dada por [12]

$$M_{\text{dif,inc}} = -\frac{8\pi^2 i}{A k_{\text{dif}}} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{\text{dif}}) t_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_{\text{inc}}), \quad (33)$$

onde A é a área da célula unitária bidimensional. Utilizando a matriz de espalhamento, expressa pela equação 32, na equação 33, obtemos a amplitude de difração entre duas ondas planas para uma camada atômica simples

$$M_{g'\bar{g}}^{\pm\pm} = -\frac{16\pi^2 i m}{A k_{g_z}^+ \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{g'}^{\pm}) \tau_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_{\bar{g}}^{\pm}) \delta_{g'\bar{g}} \delta_{\pm\pm}, \quad (34)$$

onde as deltas de Kronecker são relativas às ondas planas transmitidas sem mudança de direção.

A partir da matriz de espalhamento, τ , é possível descrever a reflexão e a transmissão total dos feixes de elétrons através das matrizes r e t , conforme

$$r^{+-} = M^{+-}, \quad r^{-+} = M^{-+}, \quad t^{++} = M^{++} \text{ e } t^{--} = M^{--}, \quad (35)$$

onde as matrizes $M^{\pm\pm}$ são calculadas a partir da relação 34 e os sinais $+$ e $-$ correspondem aos sentidos de propagação.

2.2.4.2 Espalhamento Intercamadas

Na seção anterior descrevemos a reflexão e a transmissão de um feixe de elétrons por uma camada atômica. Estamos agora em condição de calcular a reflexão por duas camadas atômicas adjacentes A e B. Os propagadores entre as duas camadas são do tipo onda plana, $P_{\vec{g}}^{\pm} = \exp(\pm i\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \cdot \vec{r}_{BA})$ e, para efeito de cálculo, vamos definir dois planos 1 e 2, o primeiro deles antes da camada A e o segundo depois da camada B, conforme a figura 11. Sejam P_1^{\pm} , P^{\pm} e P_2^{\pm} os propagadores entre os planos 1 e A, A e B, B e 2, respectivamente. Assim, a refletividade entre o par de camadas A + B, em notação matricial, é dada por

$$\begin{aligned}
 R^{-+} &= P_1^- r_A^{-+} P_1^+ + P_1^- t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \\
 &\quad + P_1^- t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \dots \\
 &= P_1^- \left[r_A^{-+} + t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \right] P_1^+ \quad (36)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T^{++} &= P_2^+ t_B^{++} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \\
 &\quad + P_2^+ t_B^{++} P^+ r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \dots \\
 &= P_2^+ \left[t_B^{++} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \right] P_1^+, \quad (37)
 \end{aligned}$$

onde novamente I representa a matriz identidade. Para se obter as matrizes R^{+-} e T^{--} , a partir das relações acima, basta trocar as posições de + e -, A e B e 1 e 2.

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

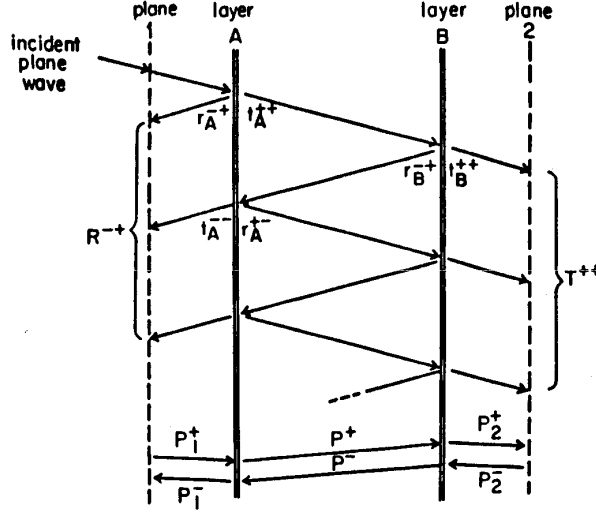


Figura 11: Figura esquemática do método de empilhamento de camadas para o cálculo do espalhamento múltiplo total entre duas camadas [12].

dos feixes nos dois sentidos

$$R^{-+} = r_A^{-+} + t_A^{-+} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \quad (38)$$

$$T^{++} = t_B^{++} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \quad (39)$$

$$R^{+-} = r_B^{+-} + t_B^{+-} P^+ r_A^{+-} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--} \quad (40)$$

$$T^{--} = t_A^{--} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--}. \quad (41)$$

As matrizes de reflexão e transmissão para mais de duas camadas podem ser determinadas a partir de sucessivas iterações na metodologia usada para duas camadas. Devido ao valor do livre caminho médio do elétron dentro de um sólido, cujo efeito está incluído na parte imaginária do potencial ótico, o cálculo converge para aproximadamente 10 camadas atômicas. Alguns métodos foram desenvolvidos para se calcular estas matrizes como, por exemplo, os métodos *Layer-Doubling* e *Renormalized Forward Scattering*. Quando camadas idênticas são empilhadas, pode-se usar o método *Layer-Doubling*, desenvolvido por Pendry [7]. Neste método, a espessura do bloco de camadas empilhadas dobra

a cada iteração, como mostra a figura 12. O passo n combinará dois blocos idênticos, com 2^{n-1} camadas cada um, em um bloco de 2^n camadas. Camadas diferentes, correspondentes à superfície, podem ser adicionadas, mas para tal é necessário calcular separadamente as matrizes de espalhamento para essas camadas distintas e então empregar novamente o método de cálculo para duas camadas conforme já descrito nesta seção.

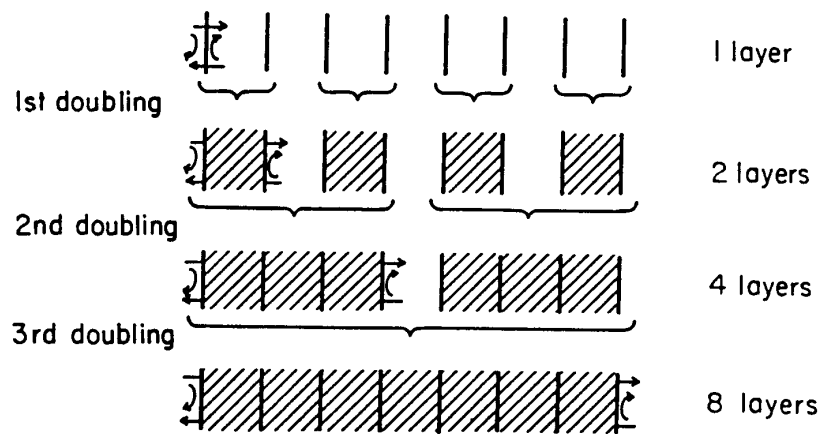


Figura 12: Diagrama do método *Layer-Doubling*, onde o cálculo de n camadas é efetuado através várias interações de camadas duplas [12].

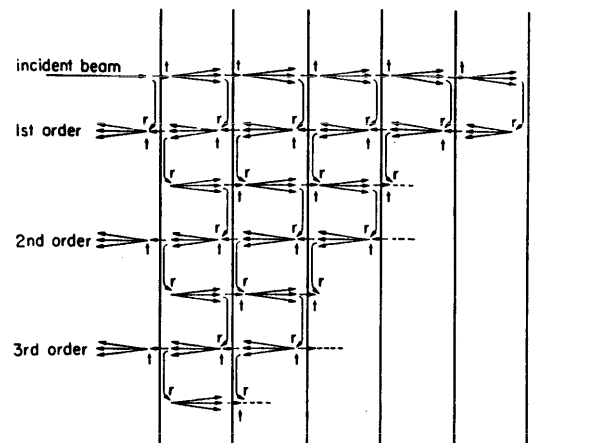


Figura 13: Diagrama do método RFS para o cálculo do espalhamento entre camadas [12].

O espalhamento múltiplo para um bloco de camadas atômicas também pode ser calculado através do método RFS (*Renormalized Forward Scattering*). Este método se baseia no princípio de que a transmissão através de uma camada atômica pode ser descrita

por ondas planas modificadas por espalhamento frontal em ondas planas transmitidas com diferentes ângulos de espalhamento, conforme mostrado na figura 13. O termo de primeira ordem leva em conta todos os caminhos que sofrem apenas uma reflexão, enquanto o termo de segunda ordem considera todos os caminhos que sofreram duas reflexões e assim por diante. A metodologia RFS utiliza tipicamente 12 a 15 camadas e de três a quatro ordens de iteração para atingir a convergência. Deste modo, o método apresenta uma economia de esforço computacional, quando comparado ao método *Layer-Doubling*.

Estes dois métodos têm sido rotineiramente usados em programas que calculam as intensidades dos feixes difratados com o objetivo de simular o processo de espalhamento que os elétrons sofrem ao interagir com a superfície sólida. O método RFS, apesar de bem mais rápido, apresenta a limitação de não funcionar bem para distâncias entre camadas inferiores a 1 Å e em casos em que a interação entre sucessivas camadas é muito forte, mais intensa com elétrons de energia em torno de 10 eV, onde a sua penetração no cristal é pequena. Já o *Layer-Doubling* é um método bem mais robusto e que pode ser aplicado a qualquer tipo de sistema, porém requer um esforço computacional maior [12].

2.2.5 FATOR DE CONFIABILIDADE

A cristalografia de superfícies via LEED apresenta uma alta dependência na otimização do ajuste entre a intensidade das curvas $I(V)$ experimentalmente medidas e as calculadas teoricamente. Por várias razões é desejável que haja uma forma de quantificar a relação entre estas curvas, e esta forma é dada por um fator de confiabilidade que pode ser expresso matematicamente.

Os fatores de confiabilidade, ou fator R (do inglês *Reliability Factor*), são grandezas que correlacionam a estrutura calculada teoricamente com os dados obtidos de forma experimental. Esta medida se faz necessária, pois, devido à alta complexidade da in-

teração dos elétrons com o material em estudo, que envolvem espalhamento em múltiplas camadas, perdas inelásticas e outras interações quânticas, não é possível a obtenção da sua estrutura cristalina simplesmente através das curvas $I(V)$, como no caso dos raios X. Os fatores R quantificam o ajuste entre estas curvas, possibilitando uma maior confiança na obtenção da estrutura a ser determinada a partir de um dado conjunto de dados experimentais. O espectro de curvas $I(V)$ em LEED são muito mais complexos que os conjuntos de dados de difração de raios X, sendo que a informação estrutural está contida nas posições dos picos de cada curva, nas intensidades e na posição das energias. Além de depender da geometria, a posição dos picos nas curvas depende também dos efeitos de perdas inelásticas, vibrações térmicas e não pode ser calculada, com precisão, simplesmente pela posição dos picos como em uma abordagem cinemática.

Sendo um método proveniente da difração de raios X, existem muitos critérios para definir os fatores R usados na determinação de estruturas em LEED que quantificam a correspondência entre as curvas $I(V)$ baseadas na posição, assimetria, largura e intensidade dos picos, de forma a adequar melhor a realidade de cada estrutura. Cada um dos fatores R tem sensibilidade distinta e enfatizam uma característica da estrutura. As mais utilizadas são aquelas em que se evidenciam os parâmetros estruturais, através da comparação da posição dos picos de intensidade máxima das curvas, em oposição à intensidade das curvas no qual são representados pelos parâmetros não estruturais, tais como a temperatura de Debye, o potencial ótico, etc. A seguir são apresentados os fatores R mais comumente utilizados.

2.2.5.1 Fator R de Zanazzi-Jona

O primeiro fator R , formulado especificamente para uso na cristalografia via LEED, foi desenvolvido por Zanazzi e Jona em 1977 [17] e enfatiza a impotência da

posição dos picos, isto é, a energia dos pontos de máxima amplitude das curvas $I(V)$, levando em conta as diferenças entre as curvas teóricas e experimentais por gradientes e curvaturas dos espectros. A sua expressão, para um único feixe difratado, é

$$R_{ZJ} = \frac{1}{0,027} \frac{1}{\int I_e dE} \int \frac{|cI_t'' - I_t''| |cI_t' - I_e'|}{|I_e'| + |I_e'|_{max}} dE, \quad (42)$$

onde integra-se sobre toda a faixa de energia. Os índices e e t representam as curvas experimentais e teóricas, respectivamente, e

$$I' = \frac{dI}{dE} \quad \text{e} \quad I'' = \frac{d^2I}{dE^2}. \quad (43)$$

O termo $1/0,027$ serve para normalizar a função com respeito à unidade e a constante c é utilizada como um fator de escala entre as curvas experimentais e teóricas.

Os valores de R_{ZJ} menores que 0,2 indicam uma excelente associação, enquanto valores maiores que 0,5 representam uma baixa coincidência entre as curvas associadas às estruturas experimental e a teoricamente modelada.

Uma desvantagem em se utilizar o fator R_{ZJ} se dá pela dependência que tem com o número de feixes utilizado e da faixa de energia de cada feixe. Para citar exemplos, a comparação de feixes com 250 eV de faixa de energia dará um resultado mais confiável que um conjunto de feixes de 100 eV de faixa de energia [7]. Além disso, por conta do uso da segunda derivada, o cálculo do fator R_{ZJ} é, em termos computacionais, mais lento quando comparado com o fator R de Pendry. Um estudo comparativo pode ser visto no artigo de Heinz e Besold de 1983 [18] onde mostra que para o sistema Ir(110) (1×1) o cálculo do fator R de Pendry é 50 vezes mais rápido que o fator R_{ZJ} . Apesar destas desvantagens, o fator R_{ZJ} pode ser considerado um dos mais importantes meios de comparação quantitativa disponível, primeiramente pela quantidade de estruturas determinadas utilizando-se

deste fator [15].

2.2.5.2 Fator R de Pendry

Uma das maiores desvantagens do uso do fator R_{ZJ} é o uso da segunda derivada das curvas $I(V)$. Isto faz com que, além de outras dificuldades numéricas, haja um maior uso dos recursos computacionais (apesar de atualmente, devido às melhores condições computacionais, esta justificativa não fazer tanto sentido como há 25 anos). Em razão disto, foi desenvolvido em 1980 por Pendry [19] um fator R que tem como ponto de partida a consideração dos espectros $I(E)$ ⁴ como uma série de lorentzianas do tipo

$$I(E) = \sum_j \frac{a_j}{(E - E_j)^2 + V_{0I}^2}. \quad (44)$$

Os picos das lorentzianas são centrados na energia E_j com amplitude a_j e comprimento característico V_{0I} , que nada mais é que a parte imaginária do potencial ótico.

Como o fator R_{ZJ} , a sensibilidade à posição dos picos pode ser obtida a partir da primeira derivada, que convenientemente é incorporada usando-se a derivada logarítmica,

$$L(E) = \frac{I'(E)}{I(E)}, \quad (45)$$

de forma que se possa definir uma função $Y(E)$ como

$$Y(E) = \frac{L(E)^{-1}}{L(E)^{-2} + V_{0I}^2}. \quad (46)$$

Este argumento matemático tem um ponto positivo marcante: a facilidade da obtenção da derivada da função $I(E)$ de uma certa forma que enfatiza a posição dos picos e vales,

⁴Como explicitado anteriormente na seção 2.1, a energia dos elétrons, E , é dependente da tensão aplicada, V , sobre eles. Desta forma pode se escrever as curvas $I(V)$ como $I(E)$.

muito importantes no estudo, e suprime outra informações como as intensidades absolutas.

Assim, o fator R de Pendry é dado por

$$R_P = \frac{\sum_g \int (Y_{g,e} - Y_{g,t})^2 dE}{\sum_g \int (Y_{g,e}^2 + Y_{g,t}^2) dE}, \quad (47)$$

onde g representa a soma sobre todos os feixes de uma mesma estrutura.

O ajuste ideal corresponde a $R_P = 0$ enquanto um espectro não correlacionado se traduz por $R_P = 1$. As curvas completamente descorrelacionadas produzem um valor de $R_P > 1$.

2.2.5.3 Outros Fatores de Confiabilidade

Apesar de serem os mais importantes e conhecidos, os fatores R_{ZJ} e R_P não são os únicos utilizados no universo do estudo da determinação estrutural via LEED. São encontrados cada vez mais na literatura outros métodos que enfatizam determinadas características de uma ou outra estrutura. Um grupo de fatores de confiabilidade que focam na relação entre as intensidades das curvas e, desta forma, nos parâmetros não estruturais, são os chamados fatores R_X [6, 12], que podem ser descritos pela equação

$$R_1 = A_1 \int |I_e - cI_t| dE \quad \text{e} \quad R_2 = A_2 \int (I_e - cI_t)^2 dE. \quad (48)$$

A constante c é inserida como um fator de escala para ajustar a intensidade relativa das curvas. Em outras palavras, significa uma constante de normalização média entre as curvas teóricas e experimentais. Pode ser escrita como

$$c = \frac{\int I_e dE}{\int I_t dE}. \quad (49)$$

Os fatores A_1 e A_2 são escolhidos de maneira a deixar os fatores adimensionais. As escolhas usuais são

$$A_1 = 1/ \int I_e \, dE \quad \text{e} \quad A_2 = 1/ \int I_e^2 \, dE. \quad (50)$$

Um pequeno incômodo neste tipo de abordagem é a presença do ruído de fundo. Uma maneira de se retirar esta região problemática é usando os fatores RP_1 e RP_2 ⁵ que são definidos por

$$RP_1 = A_{p1} \int |I'_e - cI'_t| \, dE \quad \text{e} \quad RP_2 = A_{p2} \int (I'_e - cI'_t)^2 \, dE, \quad (51)$$

com

$$A_{p1} = 1/ \int |I'_e| \, dE \quad \text{e} \quad A_{p2} = 1/ \int (I'_e)^2 \, dE. \quad (52)$$

Apesar de usar a primeira derivada das curvas $I(E)$ no método anterior, ainda há dificuldades nos flancos dos picos, onde as derivadas são muito altas, e nos picos, onde a derivada é mínima. Para resolver estes problemas, há a opção de se usar as equações

$$RPP_1 = A_{pp1} \int |I''_e - cI''_t| \, dE \quad \text{e} \quad RPP_2 = A_{pp2} \int (I''_e - cI''_t)^2 \, dE, \quad (53)$$

com

$$A_{pp1} = 1/ \int |I''_e| \, dE \quad \text{e} \quad A_{pp2} = 1/ \int (I''_e)^2 \, dE. \quad (54)$$

2.2.6 TENSOR LEED

A teoria dinâmica da difração de elétrons de baixa energia teve seu início por volta da década de 70. Isto permitiu o cálculo da intensidade das curvas $I(V)$ para, em tese, qualquer estrutura com qualquer tipo de reconstrução. Contudo, apesar dos cálculos para

⁵Notar que os fatores RP_X e RPP_X , que virão a seguir, nada têm a ver com o fator R de Pendry, ou fator R_P .

estruturas simples e de baixos índices de Miller poderem ser efetuadas em um computador pessoal comum, à medida em que se aumenta a complexidade da estrutura o esforço computacional tem um incremento significativo, por conta da necessidade da repetição do cálculo LEED completo para cada possível estrutura. Como conseqüência, as estruturas mais complexas têm dois problemas específicos. O primeiro relaciona-se com o esforço computacional para calcular o conjunto de curvas $I(V)$ para uma única estrutura que varia com n^2 a n^3 , a depender do nível de otimizações presentes no código, onde n é o número de átomos por célula unitária [20, 21]. Em segundo lugar, está o tempo gasto em uma busca em um processo do tipo tentativa e erro para encontrar os n átomos de uma célula unitária, um tempo que cresce exponencialmente com n , ou seja, aumenta com a complexidade da estrutura.

Atualmente a estratégia para se resolver o problema das estruturas complexas se dá através do uso concomitante de duas vertentes: O uso de métodos de busca mais eficientes, como os métodos de busca direta, e a redução do esforço computacional através da introdução da teoria da perturbação aplicados à teoria do espalhamento dinâmico.

Consideremos que o cálculo de espalhamento dinâmico completo resulte em uma certa estrutura de referência, cujo o feixe de elétrons incidente com momento paralelo à superfície, \vec{k}_{\parallel} , resulte em uma função de onda $|\Psi(\vec{k}_{\parallel})\rangle$ dentro da superfície. Segue-se que alguns átomos de coordenadas \vec{r}_j com matriz de espalhamento t_j são deslocados de $\delta\vec{r}_j$ para formar uma certa estrutura teste. Se o espalhamento atômico de um átomo deslocado ainda pode ser descrito pela matriz de espalhamento t'_j localizado em sua antiga posição, \vec{r}_j , a partir de uma modificação na antiga matriz de espalhamento, de acordo com

$$t'_j = t_j + \delta t_j(\delta\vec{r}_j) \quad (55)$$

então a nova matriz t'_j não poderá ser mais diagonal, pois, como ilustrado na figura 14, o deslocamento introduz uma distorção não esférica no potencial de espalhamento. Nas bases de momento angular, usando a abreviação $L = (lm)$, a mudança da matriz pode ser calculada por

$$\delta t_{jLL'} = \sum_{L''} G_{LL''}(\delta\vec{r}_j) t_{L''} G_{L''L'}(-\delta\vec{r}_j) - t_{jl} \delta_{ll'}, \quad (56)$$

onde G representa o propagador de onda esférica, que converte a onda esférica centrada em \vec{r}_j para um conjunto de ondas esféricas centradas em $\vec{r}_j + \delta\vec{r}_j$. Os deslocamentos atômicos causam uma mudança na amplitude de difração que, para a direção final com momento $\vec{k}_{\parallel,f}$, pode ser calculada pela perturbação de primeira ordem

$$\delta A = \sum_j \langle \Psi(\vec{k}_{\parallel,f}) | \delta t_j | \Psi(\vec{k}_{\parallel}) \rangle. \quad (57)$$

Na representação do momento angular a equação acima pode ser expressa por

$$\delta A = \sum_j \sum_{LL'} T_{jLL'} \delta t_{jLL'}, \quad (58)$$

que, eventualmente, permite o cálculo da intensidade da nova estrutura teste através de

$$I = |A_0 + \delta A|^2, \quad (59)$$

com $I_0 = |A_0|^2$ sendo a intensidade da estrutura de referência. A quantidade T é um tensor na representação do momento angular e explica o nome Tensor LEED ou, mais precisamente, indica como os deslocamentos geométricos são os causadores das mudanças na matriz de espalhamento. O tensor depende somente da estrutura de referência e é uma

das grandes vantagens deste método. Uma vez que o tensor é calculado para a estrutura de referência, basta utilizar as equações de 56 a 59 e obtém-se a intensidade rapidamente para qualquer estrutura teste.

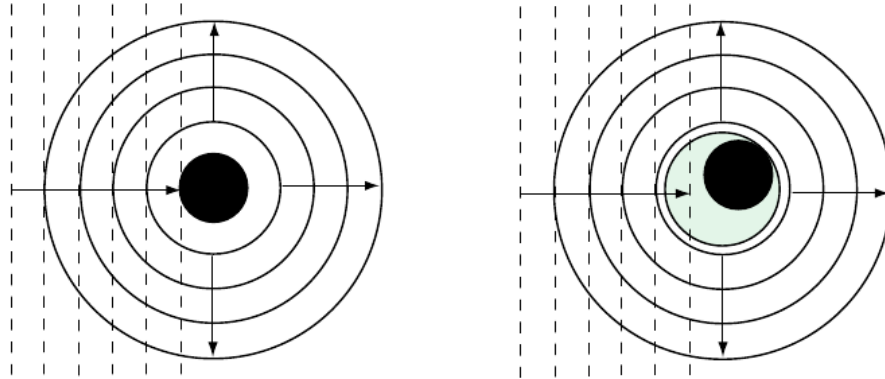


Figura 14: Espalhamento de uma onda plana por um átomo dentro de uma onda esférica centrada na origem (esquerda) e por um átomo deslocado (direita) com o espalhamento expresso em termos da onda esférica centrada na posição original [22].

Existem limitações do tensor LEED no que diz respeito ao deslocamento $\delta\vec{r}_j$ dos átomos. Devido à complexidade do espalhamento múltiplo, não existe uma regra geral derivada das equações que constróem a teoria do tensor LEED. Contudo, a experiência e o uso do método mostram que o limite máximo para o deslocamento varia de 0,2 Å a 0,5 Å dependendo da complexidade da estrutura [20, 21].

Além das vantagens computacionais descritas que o tensor LEED oferece, um outro ponto interessante a se ressaltar sobre esta técnica é a não restringibilidade aos cálculos estruturais em LEED. Podendo ser aplicado em qualquer sistema que envolva espalhamento múltiplos de elétrons na mesma faixa de energia usualmente utilizada em LEED [23].

2.2.7 CÓDIGOS COMPUTACIONAIS PARA CÁLCULOS LEED

Com o barateamento no custo dos componentes eletrônicos, o aumento da sua capacidade de processamento e, conseqüentemente, a redução dos custos envolvidos nos

cálculos LEED, existem atualmente vários códigos disponibilizados na rede mundial de computadores para o cálculo de espalhamento múltiplo para cristalografia LEED. Dentre estes pode-se destacar o LEEDFIT [24, 25, 26] desenvolvido pelo Grupo de Física de Superfícies da Universidade de Munique, na Alemanha. Este código utiliza a aproximação *double layer method* e, por conta disto, exige um maior tempo computacional quando comparado aos demais. Apesar deste maior consumo no tempo de processamento, é um código mais robusto, podendo ser aplicado a um maior número de casos. Outras vantagens deste código são a possibilidade da realização de cálculos com os feixes incidentes fora da normal, e a consideração de vibrações anisotrópicas para os átomos da primeira camada.

Um outro código, também bastante conhecido, é o *Symmetrized Automated Tensor LEED* ou simplesmente SATLEED [4]. Este código foi desenvolvido para a determinação estrutural automática de superfícies e utiliza a aproximação RFS, conforme descrição anterior, para o cálculo das intensidades difratadas. Outra grande vantagem deste código é a inclusão da aproximação tensor LEED, que ajuda a reduzir substancialmente o esforço computacional.

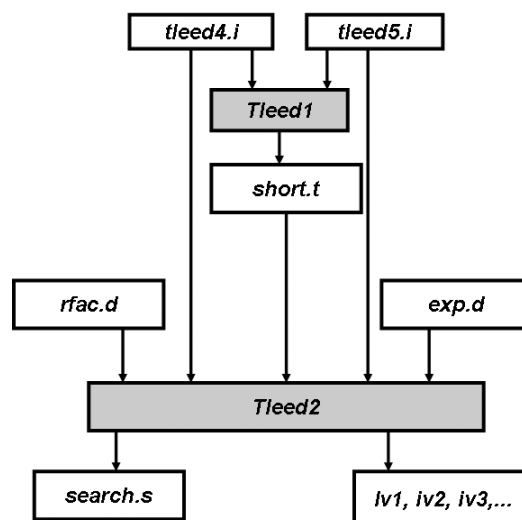


Figura 15: Fluxograma do código SATLEED para determinação estrutural.

Este código é dividido basicamente em dois programas principais que são: TLEED1

e TLEED2. O primeiro é responsável pelo cálculo das intensidades difratadas pela estrutura de referência e é alimentado com dois arquivos. O `tleed4.i` que contém toda a informação necessária para o cálculo dos tensores de espalhamento da estrutura de referência; e o `tleed5.i` que contém as informações sobre o cálculo dinâmico das intensidades LEED, diferenças de fase atômica (calculadas previamente), dados estruturais da superfície, potencial ótico e temperatura de Debye. A saída dos resultados gerados pelo TLEED1 é feita via dois arquivos: `tleed.o` que é um arquivo de acompanhamento, e o `short.t`, que contém os tensores de espalhamento.

Já o TLEED2 varre automaticamente o espaço de parâmetros, calcula as curvas $I(V)$ para as várias estruturas-teste geradas a partir da estrutura de referência e realiza a comparação com as curvas experimentais de uma maneira quantitativa, através do fator R com o objetivo de determinar a estrutura atômica de uma dada superfície. Esta varredura no espaço de parâmetros tem por objetivo encontrar uma estrutura teste que apresente um fator R mínimo. São utilizados, como arquivos de entrada, os mesmos `tleed4.i` e `tleed5.i` do TLEED1 e mais três arquivos: O `rfac.d`, o `exp.d` e o `short.t`. O primeiro, entre outras coisas, permite escolher o tipo de fator R a ser utilizado. O segundo arquivo contém as curvas $I(V)$ experimentais que serão usadas na comparação e o último é um dos arquivos de saída do TLEED1. Os arquivos de saída mais importante do TLEED2 são o `search.s` e os `iv.n`, cuja finalidade é fornecer informações sobre as estruturas testadas, ou seja, os deslocamentos dos átomos em relação à estrutura de referência, o fator R e a parte real do potencial ótico que corresponde à situação de mínimo. Os arquivos `iv.n` são as curvas $I(V)$ da melhor estrutura do conjunto calculado durante o processo de exploração do espaço de parâmetros. A figura 15 apresenta um fluxograma do conjunto de programas SATLEED identificando a seqüência de arquivos de entrada e saída.

3 MÉTODOS DE BUSCA

Muitos problemas da Física, Química, Estatística, Economia, Biologia e também de outros campos do conhecimento humano, estão relacionados com a minimização ou maximização de uma determinada função custo ou função objetivo, em um espaço multidimensional. Para resolver este tipo de problema muitas vezes se faz necessário a introdução de métodos numéricos que, através das características do próprio hiperespaço, buscam a convergência para a solução desejada.

Desde o início da pesquisa em LEED, várias alternativas foram propostas para a determinação estrutural envolvendo a minimização do fator R . Os vários métodos podem ser classificados em dois tipos:

1. Métodos baseados em uma busca do tipo tentativa e erro, também conhecido como busca exaustiva;
2. Métodos baseados em uma rotina sistemática para minimização da função custo.

Os métodos do grupo 1 são métodos que demandam muito tempo e esforço por não conterem uma metodologia de exploração do hiperespaço. Geralmente só são utilizados nos casos em que se faz necessária uma investigação muito superficial, utilizando-se poucas variáveis, da região próxima ao ponto de origem. Já dentro do grupo 2 pode-se destacar os métodos de busca que utilizam ferramentas essencialmente numéricas para localizar um mínimo nas proximidades do ponto de origem, ou seja, o ponto inicial, sem se preocupar com a “profundidade” deste mínimo. A estes métodos dá-se o nome de **métodos de busca local**. Em contrapartida, existem métodos, os chamados **métodos de busca global**, que visam explorar todo o hiperespaço de parâmetros, ou a parte dele que faz sentido físico, de forma estatística, sendo assim em princípio capazes de distinguir entre

os vários mínimos locais e o mínimo global.

3.1 Métodos de Busca Local

3.1.1 *SIMPLEX*

O algoritmo *simplex* foi proposto por Nelder e Mead em 1965 [27] inspirado em um trabalho anterior de Spendley [28], no qual utilizam-se os conceitos geométricos de **reflexão**, **contração** e **expansão** para minimizar uma função de N variáveis.

Um *simplex* faz uma correspondência entre um conjunto de pontos e uma figura geométrica de N dimensões e $N + 1$ vértices, onde todos os vértices são conectados por segmentos de reta e com faces poligonais definidas, conforme pode ser visto em um exemplo onde $N = 3$, mostrado na figura 16.

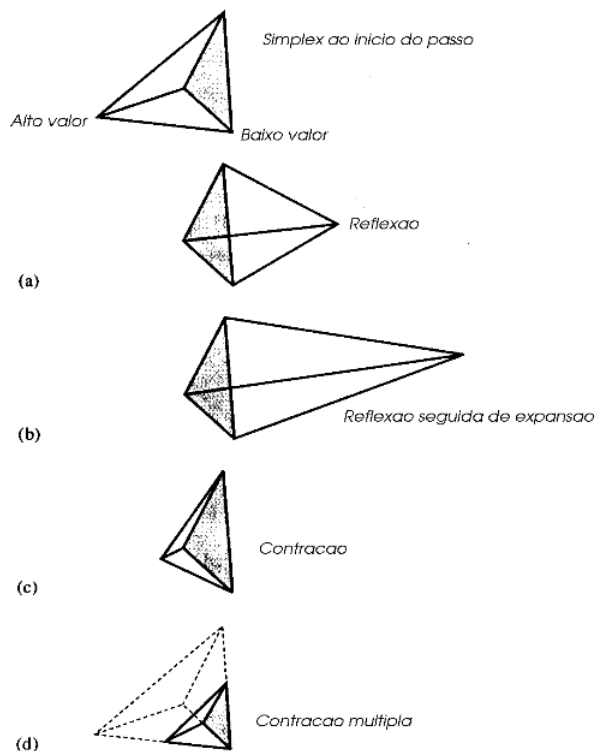


Figura 16: Exemplificação de um *simplex* em três dimensões, onde a figura geométrica torna-se um tetraedro que não necessariamente é regular. Pode-se visualizar em (a) uma reflexão, (b) expansão do ponto, (c) contração do ponto da figura inicial, conforme descrito no texto. Adaptado da referência [29].

Estes vértices, chamados de P_0, P_1, \dots, P_N , têm como coordenadas o conjunto de

parâmetros a ser variado e, associado a cada ponto deste conjunto, um valor da função custo a ser minimizada, y_i , com i variando de 0 a N . A busca parte não de um ponto específico, mas do conjunto de $N + 1$ pontos que define o *simplex* inicial. O primeiro passo consiste na identificação dos $N + 1$ pontos iniciais e os valores mais alto, o y_H , e mais baixo, y_L , dentre os pontos iniciais. Partindo do ponto associado ao y_H , é feita a operação de reflexão, balizada pelo parâmetro α , chamado de constante de reflexão, à qual é atribuído um valor positivo. No caso de o novo ponto, P^* , apresentar um novo mínimo, então o algoritmo passa para a operação de expansão, balizada pelo coeficiente de expansão, γ , que é um valor positivo maior que 1. Quando o algoritmo atinge uma região de “vale”, o *simplex* se contrai, conforme a constante de contração, β , que apresenta valores entre 0 e 1, na direção transversa ao “vale” e tenta se deslocar para pontos mais baixos. O fluxograma do algoritmo de busca local *simplex* pode ser visto na figura 17.

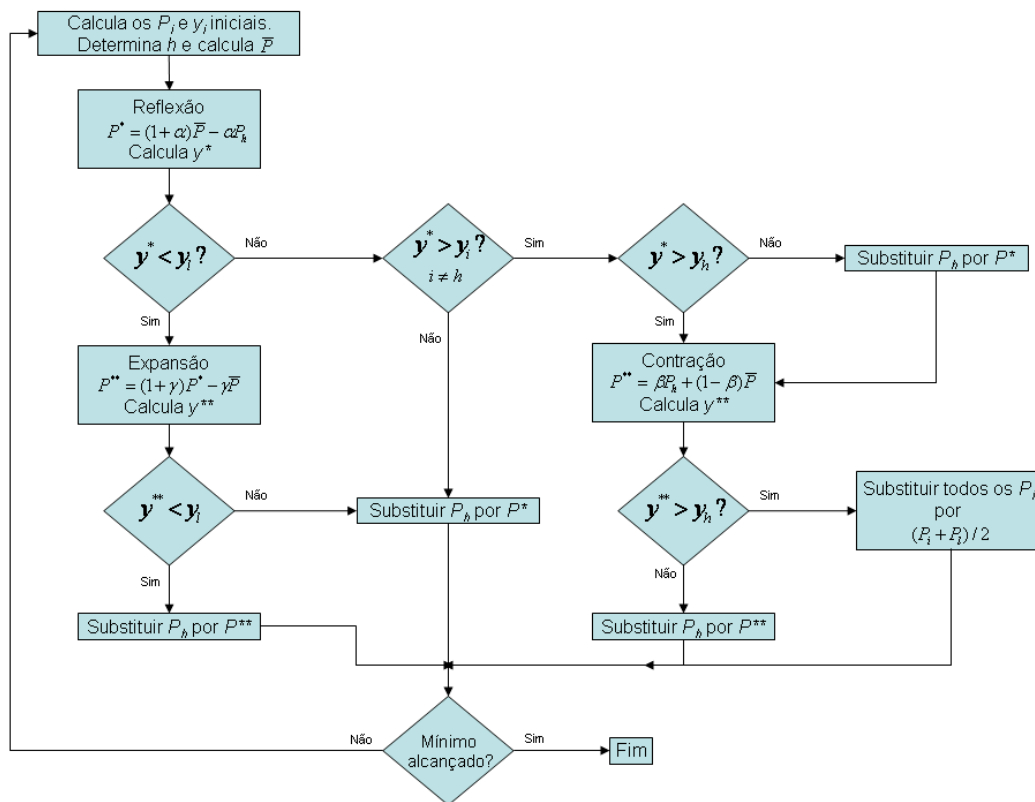


Figura 17: Fluxograma do algoritmo *simplex*. Os símbolos P^* , P^{**} e \bar{P} representam o novo ponto a partir da reflexão, novo ponto a partir da expansão e centróide do *simplex*, respectivamente. Adaptado da referência [27].

Este algoritmo diferencia-se de outros por utilizar uma otimização multidimensional, enquanto a maior parte dos demais métodos de busca faz uso de uma otimização multidimensional, através de sequências de otimizações unidimensionais. Um outro ponto a se destacar no *simplex* é o uso somente da função custo, não necessitando do cálculo das suas derivadas. Isto não resulta em uma maior eficiência em razão da grande quantidade de cálculos envolvidos utilizando-se a função custo [29]. Ainda assim, este método é um dos mais indicados nos casos em que se necessita de uma rápida implementação de um algoritmo de busca em que o esforço computacional seja pequeno, porém, é considerado lento na presença de vales longos e rasos na topografia da hipersuperfície do fator R [30, 31].

3.1.2 CONJUNTO DE DIREÇÕES

Trata-se, neste caso, de uma classe de algoritmos que é muito utilizada por exibir uma maior eficiência que o *simplex*. Nestes métodos, divide-se a função custo em direções independentes e, a partir daí, são executadas uma série de minimizações unidimensionais em cada direção independentemente. As particularidades de cada método, que os diferencia uns dos outros, estão na forma em que, a cada estágio do processo, é escolhida uma determinada direção, \vec{n} , a ser seguida por uma otimização linear. Todos os métodos presumem a existência de um subalgoritmo auxiliar o qual pode ser definido pela seguinte maneira: dado o ponto inicial, \vec{P} , uma direção de movimentação inicial, \vec{n} , assim como a função f a ser minimizada, achar o escalar, λ , que minimiza $f(\vec{P} + \lambda\vec{n})$. Depois troca-se o ponto \vec{P} por $\vec{P} + \lambda\vec{n}$ e o vetor \vec{n} por $\lambda\vec{n}$, reiniciando o ciclo até atingir um critério de convergência.

Dentro deste processo, pode-se utilizar ou não o gradiente da função custo de maneira a auxiliar a escolha da direção a ser seguida. No caso em que não se envolva o

cálculo explícito do gradiente da função, pode-se empregar o algoritmo de conjunto de direções que opera da seguinte forma:

1. Escolhe-se um conjunto de vetores unitários, $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \dots, \hat{e}_N$, como conjunto inicial de direções;
2. usando-se um método de otimização linear, move-se, a partir do ponto inicial, ao longo da primeira direção, \hat{e}_1 , até que seja atingido um valor mínimo;
3. a partir deste mínimo, move-se ao longo da direção \hat{e}_2 até um novo mínimo e assim sucessivamente;
4. executam-se vários ciclos pelo conjunto de direções até que não seja mais possível decrescer o valor da função.

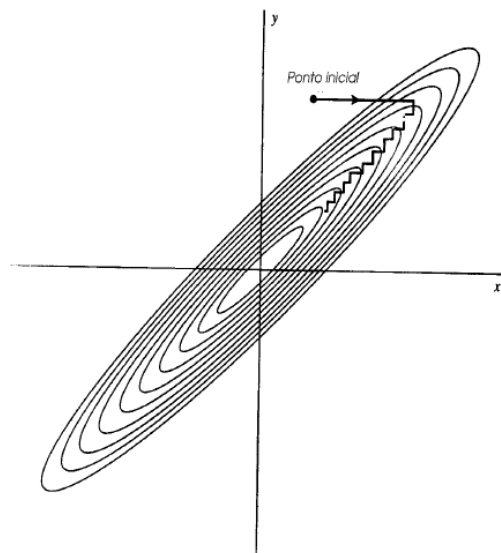


Figura 18: Gráfico em curvas de nível em duas dimensões com o mínimo da função no centro, ou seja, na origem dos eixos. Apresenta-se uma seqüência de minimizações sucessivas realizada por um método de conjunto de direções ao longo do sistema de coordenadas, em um vale longo e raso. Como pode ser visto, a não ser que o vale esteja em uma orientação adequada em relação ao sistema de coordenadas, o método deverá executar uma seqüência exaustiva de pequenos passos até conseguir atingir o mínimo. Adaptado da referência [29].

Apesar de apresentar um desempenho satisfatório para a maioria das aplicações, como no caso apresentado na figura 18, onde a função custo tem um vale longo e raso e um ângulo em relação ao sistema de coordenadas, este método torna-se ineficiente por conta da quantidade de passos necessários para encontrar o mínimo da função, uma vez que o único caminho de “descida” possível para o algoritmo através do vale (em direção ao mínimo) será ao longo dos vetores da base, \hat{e}_1 e \hat{e}_2 , em séries de pequenos passos.

Para resolver problemas deste tipo, visto que o conjunto de direções baseado nos vetores \hat{e}_i não é adequado, há a necessidade da criação de um método que apresente as seguintes características:

1. inclusão de algumas novas direções mais adequadas e que desviem o processo de busca de vales longos, estreitos e pouco profundos, como o exemplo da figura 18;
2. inclusão de 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 que não se interferem ou direções conjugadas pode ser definido explicitamente do ponto de vista matemático. Se minimizarmos uma função ao longo de uma direção \hat{u} , então o gradiente desta função será perpendicular à \hat{u} no ponto de mínimo. Tomando-se um ponto particular, \vec{P} , como a origem de um sistema de coordenadas \vec{r} , a função f a ser minimizada pode ser aproximada por uma série de Taylor

$$f(\vec{r}) = f(\vec{P}) + \sum_i \left. \frac{\delta f}{\delta x_i} \right|_{\vec{P}} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\delta^2 f}{\delta x_i \delta x_j} \right|_{\vec{P}} x_i x_j + \dots \quad (60)$$

$$\approx c - \vec{b} \cdot \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{r} \cdot A \cdot \vec{r}, \quad (61)$$

onde

$$c = f(\vec{P}), \quad \vec{b} = -\vec{\nabla} f(\vec{P}) \text{ e } A = \left(\frac{\delta^2 f(\vec{P})}{\delta x_i \delta x_j} \right)_{N \times N}. \quad (62)$$

A matriz A , cujas componentes são as derivadas parciais de segunda ordem da função, é chamada de matriz hessiana da função no ponto \vec{P} .

Utilizando-se a aproximação explícita na equação 61, o gradiente de f pode ser calculado da forma

$$\vec{\nabla} f = A \cdot \vec{r} - \vec{b}. \quad (63)$$

Observando agora o comportamento do gradiente $\vec{\nabla} f$ à medida que o algoritmo se mover ao longo de uma direção, ter-se-á

$$\delta(\vec{\nabla} f) = A \cdot (\delta \vec{r}). \quad (64)$$

Supondo o movimento ao longo de uma direção \hat{u} tenha sido realizado, agora o algoritmo será movido em uma nova direção, \hat{v} . A condição necessária para que o movimento ao longo de \hat{v} não interfira na otimização realizada ao longo de \hat{u} é que o gradiente continue perpendicular a \hat{u} , ou seja, que a mudança no gradiente seja perpendicular a \hat{u} . Neste caso, pela equação 64, ter-se-á

$$0 = \hat{u} \cdot \delta(\vec{\nabla} f) = \hat{u} \cdot A \cdot \hat{v}. \quad (65)$$

Quando os dois vetores \hat{u} e \hat{v} obedecem à equação 65, 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 o do exemplo apresentado na figura 18.

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 se 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 \hat{u}_i com os vetores do sistema de coordenadas

$$\hat{u}_i = \hat{e}_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (66)$$

e, em seguida, repetir a seguinte seqüência de passos até que não se consiga mais diminuir o valor da função. Assim, a seqüência de passos é:

1. A posição inicial \vec{P}_0 é armazenada;
2. para $i = 1, \dots, N$, move-se o ponto \vec{P}_{i-1} para um valor mínimo ao longo da direção \hat{u}_i , utilizando um método de minimização linear, e este ponto é chamado de \vec{P}_i ;
3. para $i = 1, \dots, N - 1$, toma-se $\hat{u}_i = \hat{u}_{i+1}$;
4. move-se o ponto \vec{P}_N para o mínimo ao longo da direção \hat{u}_N e este ponto é chamado de \vec{P}_0 .

Seguindo este procedimento básico, no caso de funções com topografia quadrática, ou seja, com suas variáveis cujas potências são de segunda ordem, como no exemplo da figura 18, o mínimo será localizado após N iterações, envolvendo $N(N + 1)$ minimizações lineares. Entretanto, apesar desta rápida convergência, que é apresentada no caso de funções aproximadamente quadráticas, há um problema com o mecanismo básico do algoritmo de Powell. O procedimento de descartar, a cada estágio, \hat{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 subespaço do

espaço de parâmetros N -dimensional, encontrando o valor mínimo da função apenas neste subespaço. 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 \hat{u}_i com os vetores \hat{e}_i após cada N ou $N + 1$ iterações do esquema básico previamente discutido.

3.2 Métodos de Busca Global

3.2.1 ALGORITMO GENÉTICO

Introduzido por John Holland em 1975 [32], os algoritmos genéticos (*Genetic Algorithms* - GA) são qualquer modelo baseado em população que utiliza operadores de seleção e recombinação para gerar pontos amostrais em um espaço de busca, sendo que um dos principais interesses nestes processos é a sua utilização como ferramenta de otimização.

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

A implementação de um algoritmo genético começa com uma população inicial, geralmente aleatória, de possíveis soluções, que são codificadas em cordões reais ou binários tal qual um cromossomo. Estas estruturas são então avaliadas para gerar oportunidades reprodutivas de forma que os cromossomos que representam soluções melhores tenham maiores chances de passar o seu “material genético” para a próxima geração. Estas oportunidades reprodutivas são associadas a um conjunto de operações e regras de seleção efetuadas de forma a criar uma próxima geração. Os indivíduos são selecionados aos pares, obedecendo a uma probabilidade de escolha e, em seguida, são combinados

para formar a próxima geração. A este processo, chama-se **recombinação**. Os melhores indivíduos são preservados de uma geração para outra, ou seja, um processo de **elitismo**. É possível também que algumas partes do “material genético” sejam aleatoriamente modificadas, dando portanto origem a indivíduos que sofreram **mutação**.

Novas gerações são produzidas até que um certo critério de convergência seja atingido. O algoritmo genético investiga o espaço de busca em vários pontos simultaneamente, pois trabalha com um conjunto de indivíduos em cada passo do processo de busca. Outra característica importante é o fato deste método guardar, numa geração, informações de indivíduos da geração anterior.

3.2.2 *SIMULATED ANNEALING*

O algoritmo *simulated annealing* (SA) é uma técnica que tem atraído uma relativa atenção por ser bastante adequada para tratar problemas de minimização quando estão envolvidas muitas variáveis. Isto ocorre principalmente quando o mínimo global está compreendido em um conjunto com vários outros mínimos de menor profundidade. As principais características que contribuem para este fato são a sua relativa facilidade de incorporação em códigos que necessitem de uma otimização e pela sua capacidade de ser empregado com poucas ou quase nenhuma informação sobre a natureza específica do problema.

3.2.2.1 O *Classical Simulated Annealing*

O método CSA¹ foi proposto independentemente por Kirkpatrick *et al* [33, 34] e Černý [35], na década de 1980, para a solução do problema do caixeiro viajante (*traveling salesman problem*)² e foi inspirado em processos metalúrgicos no quais os metais em estado

¹O *Classical Simulated Annealing* ou CSA também é conhecido na literatura por outros nomes, como máquina de Boltzmann (*Boltzmann machine*) ou simplesmente *simulated annealing* (SA).

²Um problema clássico e bastante conhecido cujo objetivo é determinar o menor caminho a ser percorrido pelo caixeiro viajante que parte de um ponto, passa por N cidades e retorna ao ponto de origem.

líquido são gradualmente resfriados. Em altas temperaturas os átomos movem-se em completa desordem em todas as direções. Porém, à medida que a temperatura do sistema é lentamente reduzida, estes átomos tendem a perder a mobilidade, se agrupando em direções preferenciais, criando-se assim a possibilidade de formação de uma rede cristalina. Este possível cristal corresponde ao estado de energia mínima do sistema ou o mínimo global de energia termodinâmica. Por outro lado, caso a temperatura do sistema seja reduzida mais drasticamente e, dependendo das condições físicas prevalecentes durante o processo de resfriamento, os átomos não terão tempo para se organizar de modo que o sistema torna-se um sólido policristalino ou amorfo. A este estado termodinâmico chama-se de mínimo local. Um outro exemplo pode ser encontrado na Geologia, na qual as rochas plutônicas, ou ígneas intrusivas, são formadas dentro da crosta terrestre por um lento resfriamento, dando origem a rochas com cristais bem definidos como no granito ou diabásio; e também as rochas vulcânicas, ou ígneas extrusivas, que são geradas por um resfriamento rápido na superfície, não dando tempo para a cristalização, como no caso do basalto ou da pedra-pomes, cujo resfriamento se dá na água.

No CSA uma temperatura³ artificial (ou um conjunto de temperaturas) [2, 36] é introduzida como uma fonte de aleatoriedade para uma eventual fuga do mínimo local. À medida que o algoritmo segue, já próximo ao final do processo, o valor da temperatura se torna bastante baixo e o conjunto de parâmetros buscado através deste processo de otimização se encontra nas proximidades do mínimo global. Desta forma, o algoritmo se comporta como se fosse um método de gradiente decrescente.

O CSA tem como cerne o critério de Metropolis [37], que controla a probabilidade de um passo ser aceito ou não no processo de busca, de um modo que pode ser sintetizado

³No contexto do *simulated annealing* e suas variações, o termo empregado como “temperatura” não se refere ao seu real conceito termodinâmico, sendo somente um parâmetro de controle do método que tem a mesma dimensão da função custo.

da seguinte forma: Partindo-se de um ponto \vec{r}_t ⁴ no hiperespaço de parâmetros, um novo ponto será dado a partir da adição de um incremento aleatório, $\delta\vec{r}$, calculado mediante a distribuição gaussiana de probabilidade,

$$g(\delta\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-(\delta r)^2/T(t)}}{\sqrt{T(t)}}. \quad (67)$$

A partir deste novo ponto, $\vec{r}_{t+1} = \vec{r}_t + \delta\vec{r}$, calcula-se a função custo e se efetua a comparação com o valor no ponto anterior. Uma vez que esta diferença seja negativa ou nula ($\Delta f = f(\vec{r}_{t+1}) - f(\vec{r}_t) \leq 0$), o movimento é aceito, substituindo o ponto \vec{r}_t pelo ponto \vec{r}_{t+1} , retornando-se ao processo. Se a diferença for positiva, o que significa um movimento de subida no valor da função custo, o movimento pode ou não ser aceito, conforme a probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann, ou seja, se $P(\vec{r}_{t+1} \rightarrow \vec{r}_t) = e^{-\Delta f/T(t)}$ for maior que um valor aleatório entre zero e um. Por conta desta probabilidade de um movimento de subida ser aceito, o algoritmo consegue sair de um mínimo local. Caso este movimento não seja aceito, o novo ponto é rejeitado e torna-se a calcular novamente o valor de $\delta\vec{r}$ repetindo-se o processo.

Uma vez determinado como se procede o cálculo de $\delta\vec{r}$, o próximo passo é saber como deve ser realizada a redução da temperatura. Como dito anteriormente, o parâmetro de controle, a temperatura de resfriamento, é reduzido durante todo o processo. Em 1984 Geman e Geman [38] provaram que a condição necessária e suficiente para garantir a convergência ao mínimo global é que a temperatura fosse inversamente proporcional ao

⁴Para cada vetor \vec{r}_t no hiperespaço de parâmetros de dimensão D , tem-se que

$$\vec{r}_t = \sum_{i=1}^D x_{t,i} \hat{e}_i,$$

onde $x_{t,i}$ são as componentes do vetor \vec{r}_t em cada dimensão e \hat{e}_i são os vetores unitários nas respectivas direções.

logaritmo do tempo, ou seja, conforme a equação

$$T(t) = \frac{T_0}{\log(1+t)}, \quad (68)$$

onde T_0 chama-se de temperatura inicial.

3.2.2.2 O *Fast Simulated Annealing*

Estabelecido o funcionamento do CSA, o objetivo passa a ser a busca de uma melhora do seu desempenho. Isto, principalmente, no que se refere ao processo de redução da temperatura, que deve ser rápida o suficiente de modo a garantir que a probabilidade de se encontrar o mínimo global seja próxima da unidade.

Em 1987 Szu e Hartley [39] propuseram uma modificação ao CSA, substituindo a distribuição gaussiana pela distribuição de Cauchy-Lorentz, que é dada pela equação

$$g(\delta\vec{r}) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{T(t)}{(\delta\vec{r})^2 + T(t)^2}, \quad (69)$$

mantendo-se a mesma probabilidade de aceitação do caso anterior. Esta simples modificação apresenta algumas conseqüências. A primeira delas se refere à equação 69 que trata de uma distribuição semilocal, ou seja: mesmo que a maior parte dos valores encontrados seja correspondente a deslocamentos pequenos ou locais, eventualmente serão dados passos mais longos. Por conta desta possibilidade, o processo poderá convergir para o mínimo global se o ciclo de resfriamento, $T(t)$, for inversamente proporcional ao tempo, ou seja,

$$T(t) = \frac{T_0}{1+t}. \quad (70)$$

Este esquema, chamado *Fast Simulated Annealing*⁵, apresenta um ciclo de resfriamento

⁵Na literatura é encontrado também FSA ou máquina de Cauchy (*Cauchy machine*).

consideravelmente mais rápido do que a versão CSA. Isto torna o processo de busca, do ponto de vista computacional, muito mais eficiente.

3.2.2.3 O *Generalized Simulated Annealing*

Baseado na estatística não extensiva de Tsallis, ou termoestatística generalizada [40, 41, 42, 43], Tsallis e Stariolo, em seu famoso artigo de 1996 [2], conseguiram a generalização de ambos os algoritmos com a possibilidade adicional de se obter um algoritmo ainda mais rápido e eficiente que o FSA. Como os anteriores, o mecanismo do GSA é composto de três partes:

1. A função distribuição de probabilidade ou função visita, $g_{q_V}(\delta\vec{r})$;
2. A probabilidade de aceitação, $P_{q_A}(\vec{r}_t \rightarrow \vec{r}_{t+1})$;
3. O esquema de resfriamento, $T_q(t)$.

Quanto ao item 1, a função distribuição, é dada por

$$g_{q_V}(\delta\vec{r}) = \left(\frac{q_V - 1}{\pi}\right)^{D/2} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_V - 1} + \frac{D-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_V - 1} - \frac{1}{2}\right)} \cdot \frac{[T_{q_V}(t)]^{-D/(3-q_V)}}{\left\{1 + (q_V - 1) \frac{(\delta\vec{r})^2}{[T_{q_V}(t)]^{2/(3-q_V)}}\right\}^{1/(q_V - 1) + (D-1)/2}}, \quad (71)$$

onde D é a dimensão da busca, q_V é um parâmetro que controla a abertura da função com $(q_V; D) \in \mathbb{R}$. Esta equação tem a característica do seu segundo momento⁶ divergir para $q_V \geq 5/3$ e tornar-se não normalizável para $q_V \geq 3$ [2].

⁶Segundo momento ou variância de uma distribuição é a medida da sua dispersão estatística, indicando quão longe em geral os seus valores obtidos a partir de tal distribuição se encontram do valor esperado. Para uma distribuição unidimensional, $f(x)$, a variância pode ser definida por

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx.$$

Para ilustrar a generalidade da equação 71, visando recair nos casos CSA (equação 67) e FSA (equação 69), faz-se os limites em q_V e obtém-se

$$\lim_{q_V \rightarrow 1} g_{q_V}(\delta \vec{r}) = g^{\text{CSA}}(\delta \vec{r}) = \frac{1}{\pi^{D/2}} \cdot \frac{e^{-(\delta r)^2/T_1(t)}}{T_1(t)^{D/2}} \quad (72)$$

e

$$\lim_{q_V \rightarrow 2} g_{q_V}(\delta \vec{r}) = g^{\text{FSA}}(\delta \vec{r}) = \frac{\Gamma\left(\frac{D+1}{2}\right)}{\pi^{(D+1)/2}} \cdot \frac{T_2(t)}{[T_2(t)^2 + (\delta \vec{r})^2]^{(D+1)/2}}, \quad (73)$$

que evidentemente representam o caso mais generalizado, valendo para uma dimensão D .

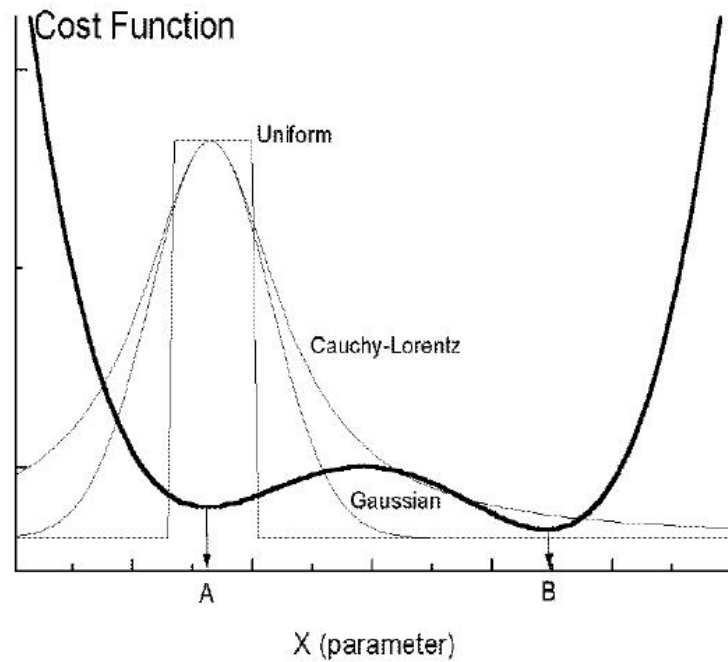


Figura 19: Representação unidimensional das distribuições uniforme, gaussiana ($q_V = 1$) e de Cauchy-Lorentz ($q_V = 2$) para uma mesma temperatura. Observa-se também a função custo com um mínimo local (ponto A) e um mínimo global (ponto B) [44].

Na figura 19 ilustra-se a diferença entre as equações 72 e 73 no caso unidimensional, ou seja, $D = 1$. Neste caso pode-se verificar que as distribuições uniforme e gaussiana ($q_V = 1$), ficam concentradas em torno do mínimo menos profundo, ou mínimo local (ponto A), enquanto a distribuição de Cauchy-Lorentz ($q_V = 2$) alcança o mínimo

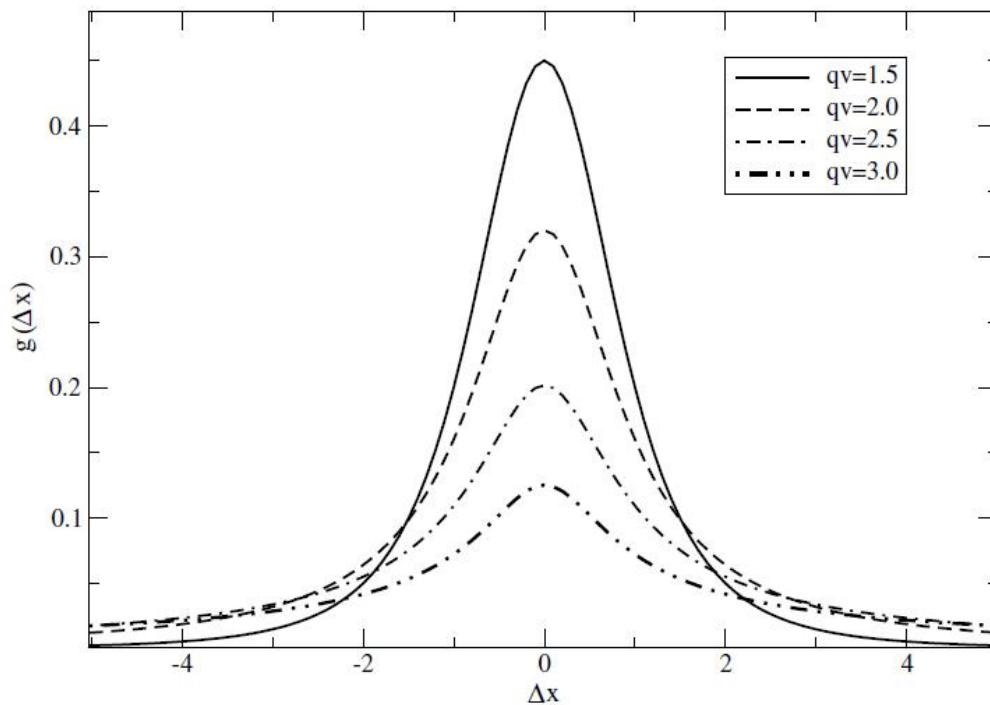


Figura 20: Gráfico da função distribuição do GSA (equação 71) para vários valores de q_V normalizados com respeito à área sob as curvas. Observa-se que, à medida em que os valores de q_V aumentam, o gráfico tende a aumentar a sua abertura, ocasionando uma maior probabilidade de se gerar um passo mais longo [3].

mais profundo ou o mínimo global (ponto B), apresentando valores relativamente altos em seu interior. Por conta desta probabilidade maior de se alcançar regiões mais afastadas, o algoritmo tem uma chance maior de escapar de mínimos locais, explorando uma região maior do hiperespaço. O gráfico da figura 20 apresenta o conceito segundo o qual pode-se associar o valor do parâmetro q_V à abertura da função de probabilidades, na qual valores maiores geram aberturas maiores e, conseqüentemente, há uma maior possibilidade da fuga de mínimos locais.

Um método bastante empregado para se obter um conjunto de números aleatórios que obedecem a uma determinada distribuição é o dado pelo princípio da inversão, conforme a teoria das variáveis aleatórias [45], que corresponde ao teorema a seguir.

Teorema 1. *Seja F uma função distribuição contínua em \mathbb{R} com a inversa F^{-1} definida*

por

$$F^{-1}(u) = \text{inv}\{x : F(x) = u, 0 < u < 1\}$$

Se U é um conjunto de números aleatórios, pertencente ao intervalo $[0; 1]$, então $F^{-1}(U)$ tem a distribuição F . Da mesma forma que se X tem a distribuição F , então $F(X)$ pertence ao intervalo $[0; 1]$.

Quando se tenta esta abordagem para a equação 71, cai-se em um grande problema: esta equação não é analiticamente inversível. Para contornar esta dificuldade, Tsallis e Stariolo, utilizando-se de métodos numéricos, escreveram um código em FORTRAN para o cálculo da função visita, que pode ser visto no apêndice A. Contudo, Deng e colaboradores [46], perceberam dois grandes inconvenientes neste código. O primeiro deles realaciona-se com as variáveis **fator4** e **fator6** que, em uma faixa de valores de q_V entre 1,2 e 1,4, assumem valores negativos, levando à rotina **visita** fornecer números complexos. Para este caso, pode-se simplesmente calcular os valores absolutos das variáveis **fator4** e **fator6** que o problema é resolvido. Já o segundo inconveniente está relacionado com a comparação da função distribuição, resultante do emprego deste código, e a sua equivalente distribuição teórica. Como pode ser visto nas figuras 21 e 22, há uma discrepância entre as distribuições empírica e teórica. A figura 21 mostra que as extremidades da distribuição empírica assumem valores mais altos quando comparadas à distribuição teórica. Ao se aproximar da região central, vide figura 22, pode-se perceber que ocorre o oposto, onde a distribuição empírica assume valores mais baixos. Este aparente conflito é esperado, uma vez que as duas funções são normalizadas com respeito à área abaixo das curvas e, portanto, apresentam o mesmo valor de área sob às curvas quando calculadas em todo o seu domínio de validade. Investigando mais profundamente, foi percebido que este fato ocorre para todos os valores de $q_V \in (1, 0; 3, 0)$ e positivos de T , exceto para $q_V \rightarrow 1$

e $q_V = 2$, situação em que ambos os casos o algoritmo resulta nos valores esperados, a distribuição gaussiana e a de Cauchy-Lorentz. Para solucionar este problema, inclui-se uma nova variável definida por

$$v = \frac{x}{|y|^{1/\alpha}}, \quad (74)$$

onde x e y são duas variáveis aleatórias independentes, com média zero e desvio padrão σ_x e σ_y , respectivamente. A partir daí, a distribuição de probabilidade da variável v^7 é dada por

$$f_v(v) = \frac{1}{\pi\sigma_x\sigma_y} \int_0^\infty y^{1/\alpha} e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{v^2 y^{2/\alpha}}{2\sigma_x^2}} dx. \quad (75)$$

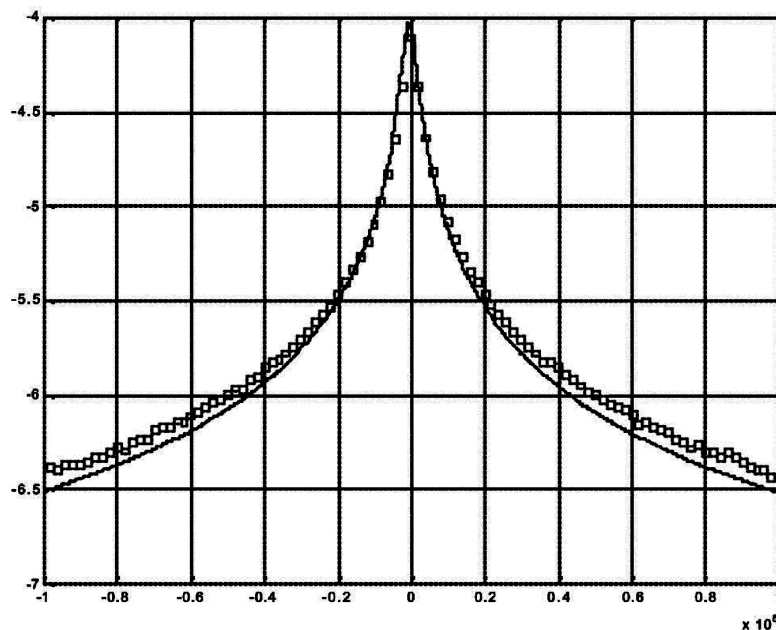


Figura 21: Densidade de probabilidade empírica (pontos indicados por \square), calculada a partir do algoritmo transcrito no apêndice A e a teórica (linha cheia), obtida a partir da equação 71 para os parâmetros $T = 100$ e $q_V = 2, 4$. A escala do eixo y é logarítmica de base 10 [46].

Através de manipulações e argumentos matemáticos concisos que podem ser vistos com mais detalhe em [46, 47], encontram-se os valores de α e σ_x em função de q_V .

Neste momento há que se destacar um ponto. As equações 71 e 75 apresentam o mesmo

⁷Para não haver confusão, adota-se a letra v para indicar uma variável aleatória. Neste contexto, v tem o mesmo sentido da variável $\delta\vec{r}$ da equação 71.

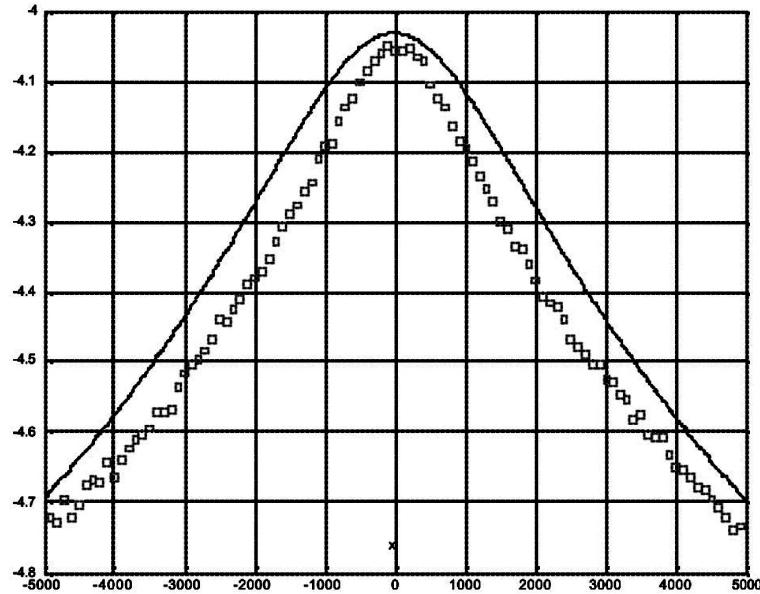


Figura 22: Aproximação da região central da figura 21 [46].

comportamento assintótico para uma grande faixa de valores de v . Isto torna possível a aplicação da transformação não linear

$$w = \left\{ [K(q_V) - 1] e^{-\left| \frac{v}{C(q_V)} \right|} + 1 \right\} v, \quad (76)$$

que permite à distribuição visita da equação 71 ser encontrada se somente dois parâmetros, $K(q_V)$ e $C(q_V)$, são determinados. O resultado deste novo algoritmo pode ser visto na figura 23, onde se percebe uma adaptação mais correta dos valores empíricos e teóricos para a região mais extrema. Contudo a dificuldade não é plenamente resolvida, e para valores de $q_V \in [2, 5; 3, 0)$ exibe-se o que foi denominado de efeito das duas protuberâncias (*two-humps effect*), que é um efeito no qual aparecem duas regiões anômalas, próximas à origem, e crescentes à medida em que se aumenta o valor de q_V até o limite $q_V \rightarrow 3$ (conforme fig. 24).

No ano de 2005, em um estudo complementar, Deng *et al* [48] conseguiram uma forma de obter um gerador de números aleatórios que obedecem à equação 71 de forma exata. O primeiro passo para tal consiste em fazer $D = 1$ e em seguida aplicar a trans-

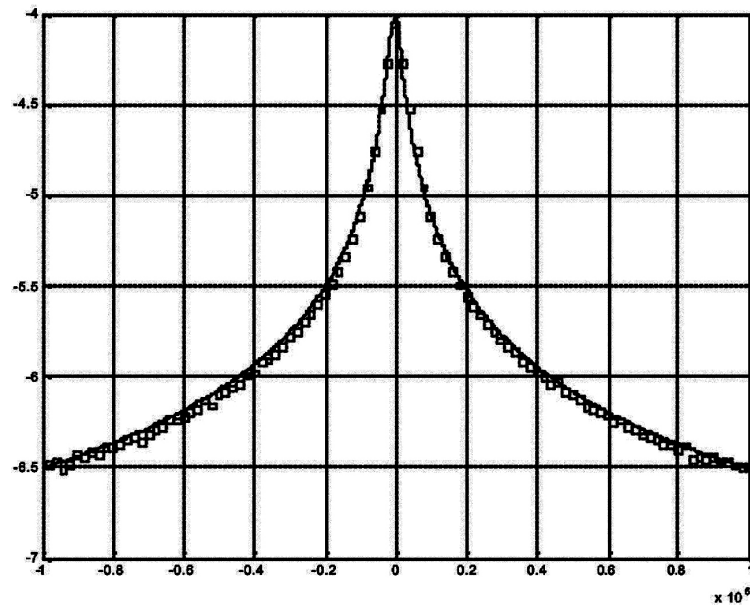


Figura 23: Densidade de probabilidade empírica (pontos indicados por \square) e teórica (linha cheia) para os parâmetros $T = 100$ e $q_V = 2,4$ obtidas a partir do algoritmo de Deng *et al* [46].

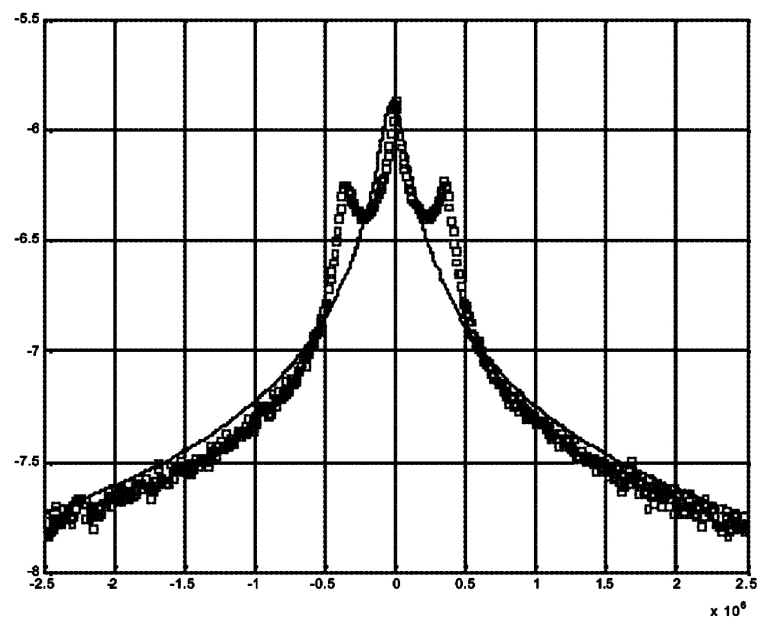


Figura 24: O efeito das duas protuberâncias ou *two-humps effect* para $T = 100$ e $q_V = 2,6$ [46].

formação linear

$$y = \frac{\delta x}{T_{q_V}(t)^{\frac{1}{3-q_V}}} = g_1(\delta x), \quad (77)$$

e assim obter a função densidade de probabilidade (pdf - *probability density function*) da variável y , que toma a forma

$$f_y(y) = \left(\frac{q_V - 1}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q_V - 1}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q_V - 1} - \frac{1}{2}\right)} \cdot \frac{1}{[1 + (q_V - 1)y^2]^{1/(q_V - 1)}} \quad (78)$$

que é chamada de distribuição de Tsallis padrão com $T_{q_V}(t) = 1$. A partir deste ponto o foco passa a ser a variável y , pois a equação acima tem somente a variável q_V . A transformação linear inversa recupera a distribuição de Tsallis geral (equação 71) com os dois parâmetros: q_V e $T_{q_V}(t)$. Também percebe-se que a equação 78 tem a mesma forma da *pdf* da distribuição t de Student⁸. Com isto obtém-se que, usando duas variáveis independentes $Z \sim N(0, 1)$ e $V \sim Gama(\theta, \kappa)$ ⁹, com os parâmetros $\theta = 2$, $\kappa = \nu - 1/2$, onde $\nu = 1/(q_V - 1)$, então

$$T_S = \frac{Z}{\sqrt{V_1/\nu}} \quad (79)$$

é exatamente a variável de Tsallis padrão. Um resultado deste trabalho pode ser visto na figura 25 de onde percebe-se a exata coincidência entre a distribuição teórica e a calculada por esta metodologia.

⁸A distribuição de Student com ν graus de liberdade é definida por

$$t = \frac{Z}{\sqrt{V/\nu}},$$

onde Z e V são duas variáveis independentes. Z tem a distribuição normal com média 0 e variância 1 e V tem a distribuição chi-quadrado com ν graus de liberdade.

⁹Distribuição Gama é definida por

$$f(x) = \frac{\alpha}{\Gamma(r)} (\alpha x)^{r-1} e^{-\alpha x},$$

com r como o parâmetro de forma, α como parâmetro de escala e ambos devem ser números reais positivos.

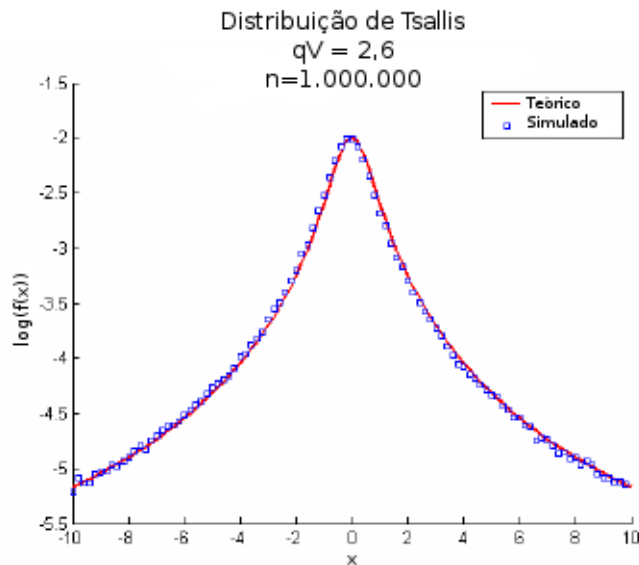


Figura 25: Densidade de probabilidade empírica (pontos indicados por \square), calculada a partir da metodologia descrita acima, e a teórica obtida a partir da equação 71 (linha cheia) obtida para os parâmetros $T = 1$ e $q_V = 2,6$. Aqui percebe-se a perfeita concordância entre as duas curvas. Adaptado da referência [48].

Mais recentemente Schanze [49] conseguiu encontrar o algoritmo que obtém a distribuição $g_{q_V}(\delta\vec{r})$ para uma dimensão D qualquer.

Definida a função visita, passa-se ao item 2: a probabilidade de aceitação. Esta é dada pela expressão

$$P_{q_A}(\vec{r}_t \rightarrow \vec{r}_{t+1}) = \begin{cases} 1 & , \text{ se } \Delta f < 0 \\ \frac{1}{\left[1 + (q_A - 1) \frac{\Delta f}{T_{q_A}}\right]^{1/(q_A - 1)}} & , \text{ se } \Delta f \geq 0 \end{cases} . \quad (80)$$

A equação 80 não é definida para $q_A = 1$, porém é fácil demonstrar que no limite de $q_A \rightarrow 1$, esta equação converge para o critério de Metropolis, ou seja,

$$\lim_{q_A \rightarrow 1} P_{q_A}(\vec{r}_t \rightarrow \vec{r}_{t+1}) = e^{-\Delta f/T_1(t)}, \quad (81)$$

portanto com a mesma probabilidade de aceitação do CSA e FSA.

Finalmente passa-se ao ítem 3: o esquema de resfriamento. Não existe nenhuma razão particular para que as funções $T_{q_V}(t)$ e $T_{q_A}(t)$ sejam diferentes. Portanto, neste trabalho, assume-se que $T_{q_A}(t) = T_{q_V}(t)$ que será simplesmente denominada $T_{q_T}(t)$ [50]. Assim, a função temperatura do GSA será definida por

$$T_{q_T}(t) = T_0 \frac{2^{q_T-1} - 1}{(1+t)^{q_T-1} - 1}. \quad (82)$$

A inclusão de um novo parâmetro, q_T , serve para manter um melhor e maior controle independente sobre o processo de resfriamento. Valores de q_T mais altos resultam em um decaimento de $T_{q_T}(t)$ mais rápido (fig. 26), o que pode ocasionar dois resultados: a convergência ao mínimo global ser muito rápida ou o algoritmo ficar preso em um mínimo local, a depender do problema.

Novamente, com o objetivo de se mostrar a abrangência do esquema de resfriamento dado pela equação 82, faz-se o limite de $q_T \rightarrow 1$, uma vez que esta equação não é definida para $q_V = 1$, e se encontra

$$\lim_{q_T \rightarrow 1} T_{q_T}(t) = T_0 \frac{\ln 2}{\ln(1+t)}. \quad (83)$$

A menos de um fator multiplicativo, a função obtida na equação 83 é a mesma utilizada no caso do CSA. Para o caso de $q_V = 2$, encontra-se o esquema de resfriamento do FSA, então

$$\lim_{q_T \rightarrow 2} T_{q_T}(t) = \frac{T_0}{t}. \quad (84)$$

Em todos os casos, no limite de $t \rightarrow \infty$, a função tende a zero, o que torna a equação 82 bastante representativa.

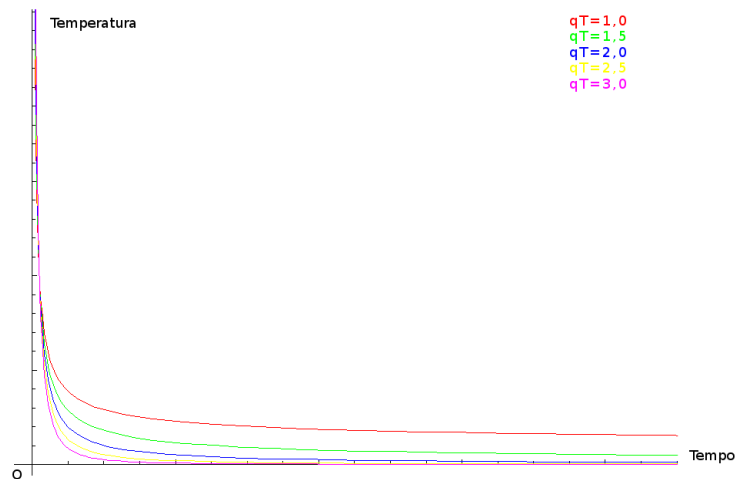


Figura 26: Gráficos do esquema de resfriamento, ou função temperatura do GSA, expresso pela equação 82 para vários valores de q_T . Em **vermelho** tem-se $q_T = 1$, em **verde** $q_T = 1,5$, em **azul** $q_T = 2$, em **amarelo** $q_T = 2,5$ e **roxo** o $q_T = 3$. À medida em que se aumenta o valor do parâmetro q_T , o resfriamento tende a ser mais severo.

Um breve estudo comparativo entre o GSA, CSA e FSA pode ser visto no artigo de Xiang e Gong [51], no qual é apresentada uma discussão sobre a eficiência relativa do uso destes algoritmos sobre o problema de Thompson¹⁰ no cálculo de estrutura de *clusters* de níquel, mostrando a vantagem do uso do GSA em relação aos métodos CSA e FSA.

3.2.2.4 Outras Variações do SA

Inúmeras outras variações foram propostas para o *simulated annealing*. Em 1993, Ingber [52] montou uma compilação de algumas variações do SA, assim como as suas críticas e aplicabilidades até então, nas mais diversas áreas do conhecimento humano. Isto compreendia o desenho de circuitos elétricos, matemática, passando pela geofísica, física e até estudos militares. Propôs ainda mais uma variação chamada de *Adaptive Simulated Annealing* (ASA), que consiste em utilizar uma função de resfriamento diferenciada para cada coordenada, conforme a equação do tipo $T_i(t) = T_{0,i} \exp(-c_i t^{1/D})$, onde o índice i se refere à cada coordenada, c_i é uma constante de resfriamento e D é a dimensão da busca.

Uma outra variação do SA foi proposta por Dall’Igna Júnior *et al* [50] e chama-se

¹⁰O problema de Thompson é um problema eletrostático que consiste em encontrar a menor energia de um sistema composto por N esferas carregadas.

Simplified Generalized Simulated Annealing (SGSA) que visa reduzir o tempo computacional fazendo duas simplificações: a primeira é, para cada componente do vetor \vec{r}_t , fazer $\delta x_{t,i} \propto g_{q_V}(v_i)$, onde v_i é uma variável aleatória; a segunda é utilizar uma versão simplificada da função visita fazendo-se $D = 0$ na equação 71, o que garante $0 \leq g_{q_V} \leq 1$ de modo a manter $x_{t,i}$ dentro de um determinado domínio.

Mais recentemente, Andrade e colaboradores [53] provaram a convergência do método GSA ao mínimo absoluto usando três parâmetros independentes, q_A , q_V e q_T , que definem a probabilidade de aceitação, a função distribuição e a temperatura de resfriamento, usando uma versão modificada da função visita, $g_{q_V, q_T}(\delta \vec{r})$.

4 O SA APLICADO À DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL VIA LEED

A determinação de estruturas via difração de elétrons de baixa energia requer uma busca sistemática em um hiperespaço de parâmetros de maneira a se obter o mínimo do fator de correlação entre as curvas teóricas e experimentais: o fator R . Inúmeros métodos de busca foram propostos para se tentar melhorar a metodologia de busca, desde métodos tipo tentativa e erro até métodos mais sofisticados como o *simulated annealing* [3, 30, 44, 54, 55] ou o algoritmo genético [56, 57, 58].

A primeira aplicação de um método de busca global em LEED foi feita por Rous [54] utilizando uma variação do SA no qual teve como um método de medir a sua eficiência, a comparação teoria *vs* teoria variando-se de três a seis parâmetros estruturais do sistema Ir(110)-p(2×1), visando obter a topologia estatística¹ do fator R de Pendry (R_P), a influência da temperatura inicial (T_0) e do processo de resfriamento e, por fim, obter uma relação de escala². Apesar dos esforços, a relação de escala obtida foi desfavorável, sendo proporcional ao número de parâmetros otimizados elevado à sexta potência, ou seja, N^6 . Este resultado é mostrado no gráfico da figura 27 e o fluxograma proposto para a aplicação do SA ao processo de busca em LEED pode ser visto na figura 28.

Motivados por este trabalho e visando obter uma relação de escala mais favorável, Nascimento *et al* [30, 44, 55] decidiram investigar uma possível inclusão do algoritmo *fast simulated annealing* ao problema de busca em LEED, usando o código LEED convencional

¹Neste artigo, Rous comenta que, através de uma malha, variando-se três parâmetros em um espaço confinado de 1 \AA^3 , foram encontrados 41 mínimos locais, além do mínimo global, calculado-se a curva $I(V)$ para aproximadamente 8000 estruturas. Para uma variação de quatro e cinco parâmetros em um hipervolume de 1 \AA^4 e 1 \AA^5 , foram encontrados 102 e 397 mínimos locais, respectivamente. No caso de $N = 6$ seriam calculados aproximadamente 10^6 estruturas!

²A relação (ou fator) de escala é uma medida de esforço computacional de um determinado método de busca à medida em que se aumenta a quantidade de variáveis envolvidas.

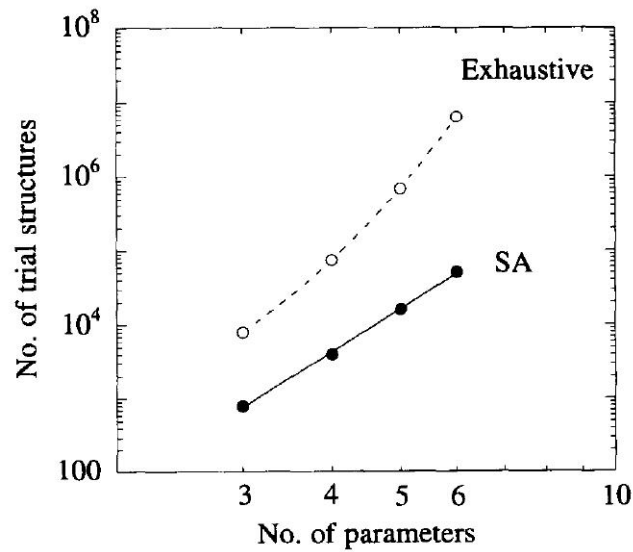


Figura 27: Gráfico mono-log do número de estruturas *vs* número de parâmetros para dois métodos de busca: o método de tentativa e erro ou exaustivo e o SA. Observa-se que, enquanto o método exaustivo apresenta um comportamento exponencial, o SA apresenta um comportamento dado por uma lei de potência (N^6) [54].

de Van Hove e Tong [4].

Conforme a referência [44], foi realizada uma aplicação da mesma variação do SA proposta por Rous a partir de um conjunto de curvas $I(V)$ experimentais, visando obter uma topografia estatística dos hiperespaços dos fatores R_1 (fator linear de raios X) e R_P para o sistema Ag(111) e a topografia estatística do hiperespaço do fator R_P para o sistema CdTe(110), além de uma comparação com o desempenho do FSA aplicado aos mesmos dois sistemas. Um exemplo de resultado encontrado pode ser visto na figura 29, na qual se observa a diferença clara entre a convergência do SA de Rous e o FSA em ambos os sistemas.

Um estudo mais acurado sobre a aplicação do FSA em LEED foi realizado também por Nascimento *et al* [55] mediante a comparação teoria *vs* experimento e teoria *vs* teoria nos sistemas Ag(110) e CdTe(110) visando obter informações sobre a influência da temperatura inicial e se obter a sua relação de escala. Diferentemente do esquema utilizado por Rous [54], nestes trabalhos a temperatura é reduzida constantemente para todas as

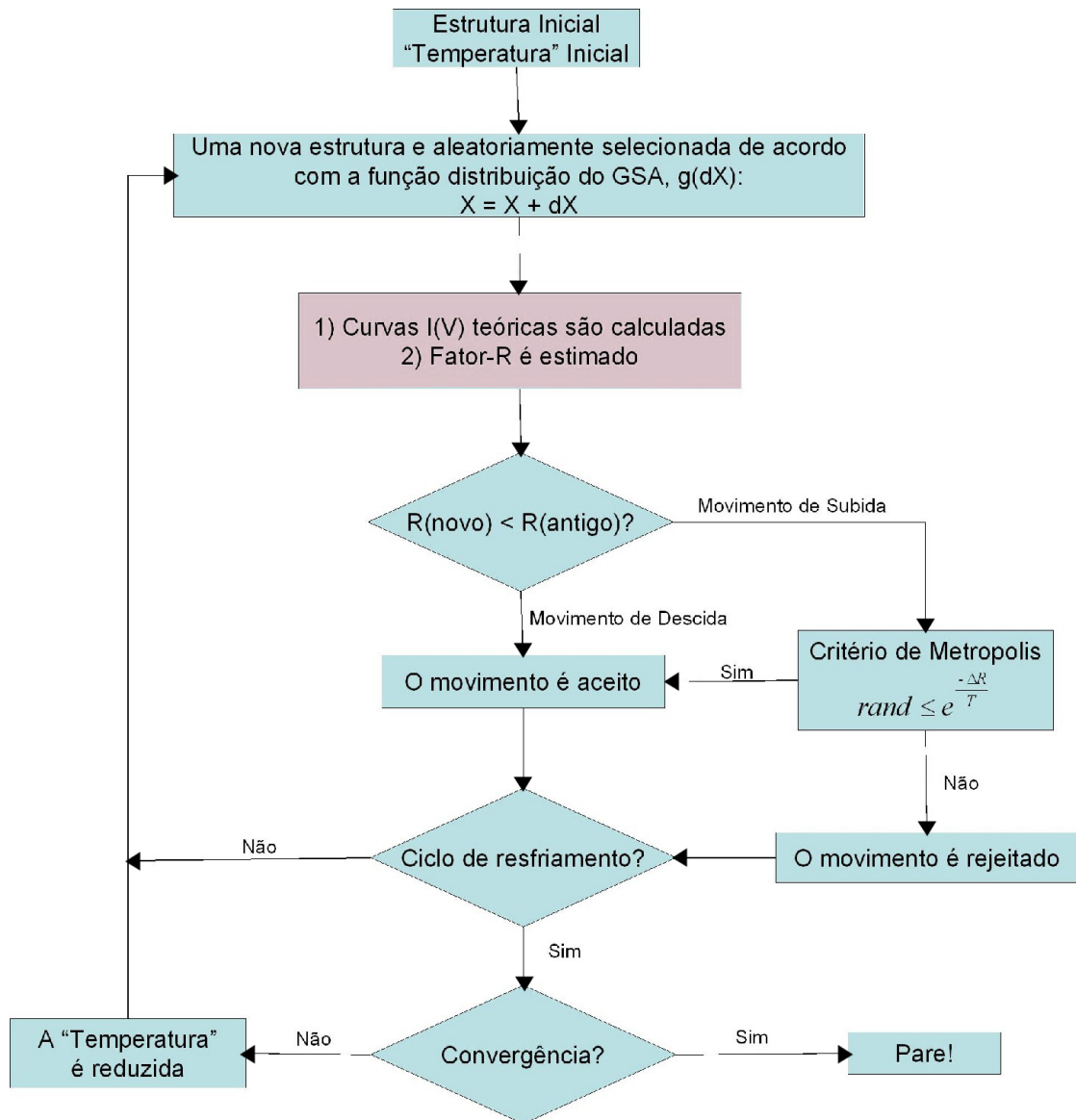


Figura 28: Fluxograma do *simulated annealing* aplicado ao problema de busca em LEED proposto por Rous [54]. Em trabalhos mais recentes [3, 30, 44, 55] a temperatura é reduzida constantemente, não havendo, portanto, a necessidade da decisão para o ciclo de resfriamento. Adaptado da referência [54].

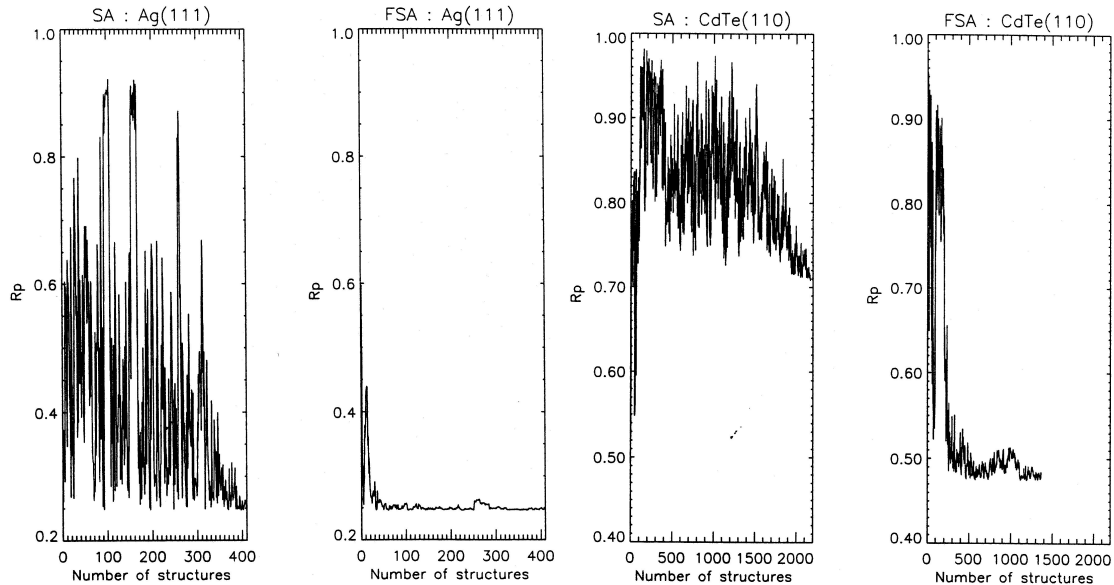


Figura 29: Gráficos de fator R de Pendy (R_p) vs número de estruturas para os sistemas Ag(111) à esquerda e CdTe(110) à direita. Aqui se verifica a superioridade do algoritmo FSA por conta da sua rapidez na convergência ao mínimo global [44].

estruturas calculadas, sejam elas aceitas ou não. A partir disto, a relação de escala encontrada foi muito mais favorável, sendo proporcional a N^1 , ou seja, linear com o número de parâmetros.

Em um trabalho mais recente, Correia e colaboradores [3] incluíram o GSA original [2] utilizando uma versão modificada do código LEED convencional de Van Hove e Tong [4]. Utilizou-se a comparação teoria *vs* teoria no sistema CdTe(110) variando-se de dois a 10 parâmetros estruturais para investigar o hiperespaço do fator R_p . No que concerne ao GSA, manteve-se fixo os parâmetros temperatura inicial ($T_0 = 10$), conforme trabalhos anteriores [30, 55] e $q_A = 1$. O valor de q_V variou-se em 1; 1,5; 1,7; 2; 2,3; 2,5 e 2,7, com o esquema de resfriamento variando conforme o valor de q_V . Neste trabalho realizaram-se 30 buscas estruturais para cada valor de q_V , tendo os quatro primeiros parâmetros estruturais, referente à primeira camada atômica, variando 1 Å e os outros seis variando 0,5 Å em torno da posição de *bulk*.

A cada processo de busca, a estrutura foi considerada convergida ao mínimo global quando o fator R_p alcança um valor menor que 0,1, uma vez que no caso deste

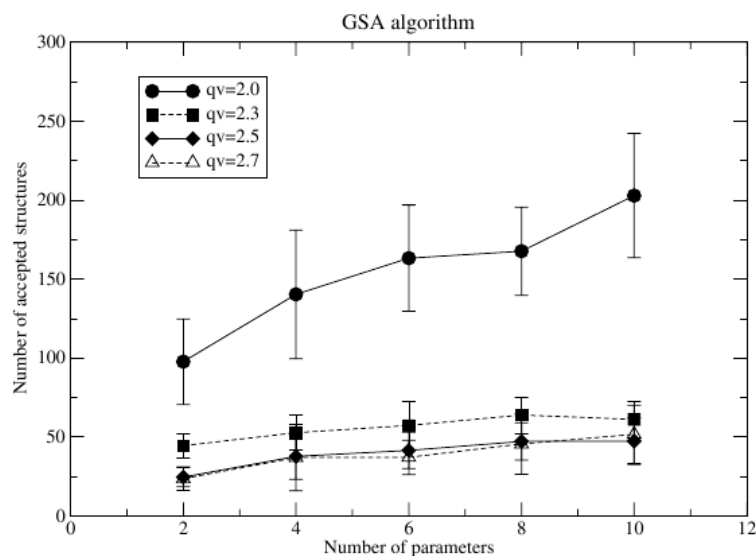


Figura 30: Número médio de estruturas aceitas em função do número de parâmetros estruturais variados para vários valores de q_V [3].

sistema, as diferenças no deslocamento atômico giram em torno de $0,01 \text{ \AA}$ [3].

Partindo para os resultados, o comportamento do número de estruturas aceitas em relação à quantidade de parâmetros variados pode ser visto na figura 30, onde se verifica uma tendência linear (com diferentes inclinações), além dos resultados para $q_V = 2$ (fig. 31) estarem de acordo com o trabalho anterior do mesmo autor [55]. Também foi obtida a probabilidade de convergência em função do número de parâmetros estruturais para cada valor de q_V (fig. 32) no qual foi verificado um ponto interessante. Para os valores de q_V iguais a 2,3; 2,5 e 2,7, a probabilidade de convergência não apresentou um comportamento monotonicamente decrescente, com um mínimo em seis, quatro e seis parâmetros estruturais, respectivamente. Por exemplo, para $q_V = 2,7$, a probabilidade de convergência alcançou 100 % a dois parâmetros e um mínimo de 71 % a quatro parâmetros, com este valor retornando a 83 % a 10 parâmetros.

A partir destes estudos, pôde-se concluir que o algoritmo FSA tem uma relação de escala mais favorável, sendo linear com a quantidade de parâmetros variados, além de apresentar um decaimento mais lento da probabilidade de convergência em relação

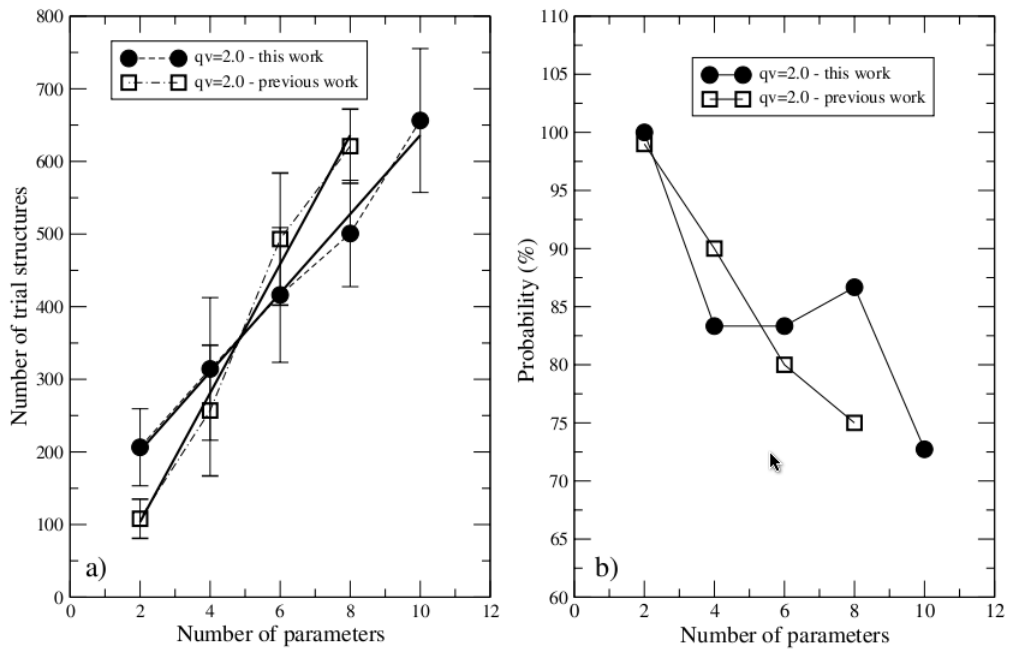


Figura 31: Número de estruturas calculadas em (a) e a probabilidade de convergência em (b) como função do número de parâmetros variados para $q_V = 2$ obtidos utilizando o GSA e em outro trabalho de Nascimento *et al* [55]. Conforme referência [3].

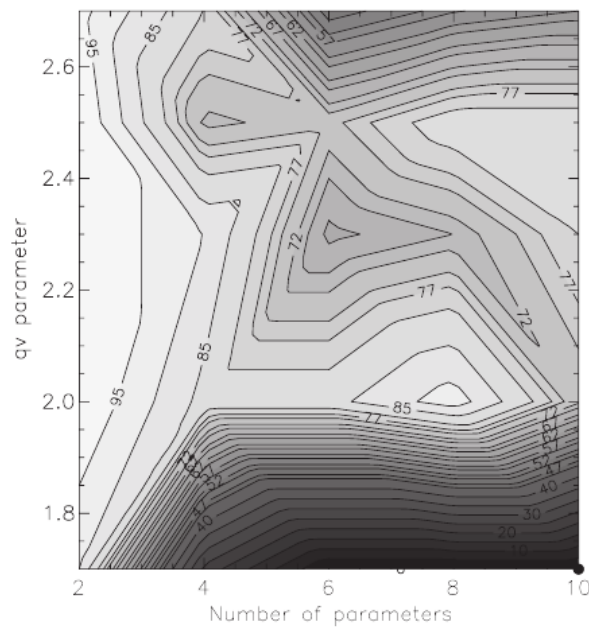


Figura 32: Curvas de nível da probabilidade de convergência (dada em porcentagem) em função de q_V e número de parâmetros variados. A região clara representa 100 % e a escura representa 0 % de convergência [3].

ao número de parâmetros investigados, quando comparado a outras máquinas de busca (para o conjunto de valores de q_V menores que 2). Em valores maiores de q_V , observou-se uma dependência mais complexa da probabilidade de convergência em relação ao número de parâmetros investigados, por conta da apresentação de um mínimo a quatro e seis parâmetros.

5 METODOLOGIA E RESULTADOS

Este trabalho teve como objetivo a inserção do método de determinação do mínimo global *generalized simulated annealing* [2] a um código bem estabelecido de cálculos intensidade de difração para a determinação de estruturas via LEED: o conjunto de programas SATLEED [4]. Com o intuito de realizar as mínimas modificações possíveis no código SATLEED original afim de não descaracterizá-lo, usamos o FORTRAN como ponte entre o nosso código GSA e o já conhecido SATLEED. Na figura 28 está indicado, em uma cor distinta das demais, o exato local onde o SATLEED se relaciona com o GSA. De uma maneira geral, como descrito na seção 2.2.7, o TLEED1 é responsável pelo cálculo das intensidades difratadas pela estrutura de referência enquanto o TLEED2 calcula as curvas $I(V)$ e realiza a comparação retornando o valor do fator R .

Foram realizados testes em duas vertentes diferentes: a primeira relacionada com a comparação teoria *vs* teoria, cuja solução já se tinha determinada previamente, e a segunda a partir de um conjunto de buscas utilizando-se dados reais, ou seja, uma comparação teoria *vs* experimento, verificando os resultados com os obtidos através de outras técnicas, valendo-se do mesmo conjunto de dados.

Os cálculos foram realizados utilizando-se o compilador Intel ifort versão 11.1 [59], rodando em sistema operacional Linux de 32 bits, em seis computadores distintos, cujas especificações podem ser vistas na tabela 1. Em computadores equipados com mais de 4 GB de RAM, o kernel usado vem com PAE (*Physical Address Extension*) [60] habilitado que, apesar de apresentar uma pequena redução no desempenho de acesso à memória, não afetou significativamente os cálculos aqui apresentados, pois o consumo de memória, no caso, não chegou a atingir 1 GB.

Tabela 1: Especificações dos equipamentos utilizados nos cálculos.

Máquina	Processador	RAM
DeLorean	Intel Core 2 Duo P7450 2.13 GHz, 3 MB L2 <i>cache</i>	4 GB
GSUMA 6	Intel Core i7 920 2.67 GHz, 8 MB <i>smart cache</i>	8 GB
GSUMA 7	Intel Core i7 860 2.8 GHz, 8 MB <i>smart cache</i>	8 GB
GSUMA 8	Intel Core i7 860 2.8 GHz, 8 MB <i>smart cache</i>	8 GB
Valença	Intel Core 2 Quad Q8200 2.33 GHz, 4 MB L2 <i>cache</i>	4 GB
Zeus	Intel Core 2 Duo E6420 2.13 GHz, 4 MB L2 <i>cache</i>	3 GB

No que diz respeito às especificações do GSA, utilizamos em todos os cálculos os valores $q_V = 2, 0$, $q_T = 2, 0$, $q_A = 1, 0$ e $T_0 = 10, 0$. Estes valores representam a máquina de Cauchy ou FSA, e foi a variação do GSA no qual apresentou, em um estudo anterior [3], a melhor eficiência computacional para o processo de otimização em LEED.

5.1 Comparação Teoria *vs* Teoria

Buscando-se avaliar, entender e melhor controlar o funcionamento, além de resolver eventuais discrepâncias associadas à programação, realizamos testes explorando o sistema CdTe(110), efetuando uma comparação teoria *vs* teoria. Este sistema foi escolhido por apresentar a ele associado uma vasta gama de artigos científicos em LEED publicados [3, 30, 44, 55, 61, 62, 63] e por ter uma reconstrução (1×1) complexa, que, caso haja a possibilidade da variação das três primeiras camadas atômicas, permite-nos variar até 10 parâmetros estruturais mais três parâmetros não estruturais (temperatura de Debye para o cádmio e para o telúrio e o potencial interno).

5.1.1 CdTe(110)

O telureto de cádmio é um sólido cristalino de cor variando de marrom escuro a preto (fig. 33). À temperatura ambiente apresenta uma densidade de 6200 Kg/m^3 e um alto ponto de fusão, chegando a atingir 1040°C [64]. Por apresentar um baixo custo de produção em larga escala, e devido às suas propriedades semicondutoras, tal como um *band gap* de $1,44 \text{ eV}$, este composto é utilizado na construção de células fotovoltaicas, fazendo-se um sanduíche com o sulfeto de cádmio para formar uma junção do tipo p-n.

Além do uso em filmes finos, o CdTe também é pesquisado sobre a sua aplicação no chaveamento em fibras óticas e, combinando-se com o mercúrio, torna-se um excelente detector de radiação infravermelha. Uma outra possibilidade de aplicação é como detector de raios X e de



Figura 33: Imagem da amostra do telureto de cádmio puro [65].

raios gama, quando combinado com o zinco, durante a sua produção.

Apesar do baixo custo de produção e da facilidade de reciclagem do cádmio, a utilização do CdTe não é muito expressiva na indústria, por conta da sua alta toxicidade em seres humanos.

O CdTe tem uma estrutura cristalina do tipo *zincblend* e, por conta da quebra de simetria pela clivagem do cristal na direção $\langle 110 \rangle$, há uma reconstrução (1×1) bastante complexa (fig. 34). Os primeiros quatro parâmetros estruturais, $\Delta X_{1\text{Te}}$, $\Delta X_{1\text{Cd}}$, $\Delta Z_{1\text{Te}}$ e $\Delta Z_{1\text{Cd}}$, definem a instabilidade (*buckling*) da primeira camada, assim como a distância entre a primeira e segunda camadas. Os parâmetros $\Delta X_{2\text{Te}}$, $\Delta X_{2\text{Cd}}$, $\Delta Z_{2\text{Te}}$ e $\Delta Z_{2\text{Cd}}$ representam a instabilidade da segunda camada e o espaçamento entre a segunda e terceira camadas, respectivamente. Finalizando, temos os parâmetros ΔX_3 e ΔZ_3 que designam

os deslocamentos da terceira camada ao longo das direções $\langle 001 \rangle$ e $\langle \bar{1} \bar{1} 0 \rangle$, respectivamente.

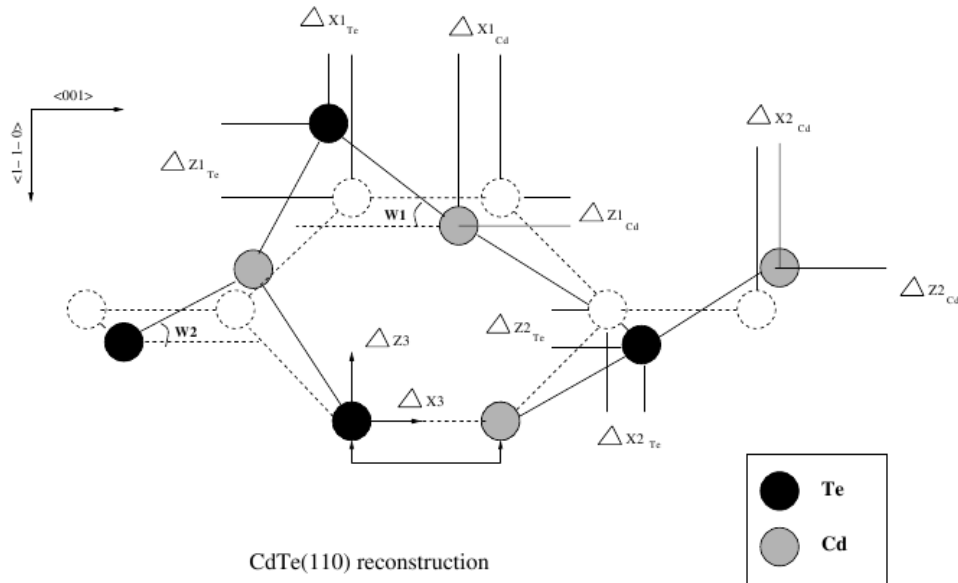


Figura 34: Vista lateral da superfície CdTe(110). O eixo Ox está na direção $\langle 001 \rangle$ enquanto o eixo Oz se encontra na direção $\langle \bar{1} \bar{1} 0 \rangle$. Aqui pode-se observar a representação dos 10 parâmetros estruturais possíveis de se variar neste sistema, o que inclui deslocamentos laterais (ΔX) e deslocamentos perpendiculares à superfície (ΔZ). A partir destes últimos parâmetros é possível se obter as distâncias interplanares [3].

Utilizamos o cálculo LEED padrão para a efetivação da comparação teoria *vs* teoria no sistema CdTe(110). O potencial atômico e as diferenças de fase (*phase shifts*) foram calculadas através do código Barbieri/Van Hove *Phase Shift Calculation Package* [4], usando o modelo *muffin-tin* para os átomos cádmio e telúrio, com raios *muffin-tin* de 1,40 Å para ambos, via integração numérica da equação de Dirac. A partir disto, obtivemos 11 diferenças de fase, porém foram levadas em consideração somente 10 ($L_{\text{máx}} = 9$), para cada átomo individualmente. Para o potencial interno, tomamos como referência o valor $V = (10 - 5i)$ eV, enquanto a temperatura de Debye considerada foi de 140 K para ambos os átomos tanto na superfície como no *bulk*.

Foram escolhidos aleatoriamente 10 estruturas iniciais distintas e, a partir daí, definido o hipervolume de busca, conforme a tabela 2, de forma que houvesse sempre uma possibilidade da solução, para o mínimo global, estar dentro do hipervolume disponibi-

Tabela 2: Hipervolume de busca utilizado na comparação teoria *vs* teoria no sistema CdTe(110).

Quant. de parâmetros	Variáveis	Hipervolume
2 parâmetros	$\Delta X1_{Te} + \Delta Z1_{Te}$	$2,0 \times 2,0 \text{ \AA}^2$
4 parâmetros	2 par. + $\Delta X1_{Cd} + \Delta Z1_{Cd}$	2 par. $\times 2,0 \times 2,0 \text{ \AA}^4$
6 parâmetros	4 par. + $\Delta X2_{Te} + \Delta Z2_{Te}$	4 par. $\times 1,0 \times 1,0 \text{ \AA}^6$
8 parâmetros	6 par. + $\Delta X2_{Cd} + \Delta Z2_{Cd}$	6 par. $\times 1,0 \times 1,0 \text{ \AA}^8$
10 parâmetros	8 par. + $\Delta X3 + \Delta Z3$	8 par. $\times 0,4 \times 0,4 \text{ \AA}^{10}$

lizado. Submetemos o programa solicitando que fossem calculadas 2000 estruturas para cada grupo de estruturas iniciais, observando, a partir daí, o comportamento da estrutura final, variando-se dois, quatro, seis, oito e 10 parâmetros estruturais, ou seja, sem otimização dos parâmetros não estruturais, que permaneceram fixos durante todo trabalho. Os resultados foram sintetizados na tabela 3.

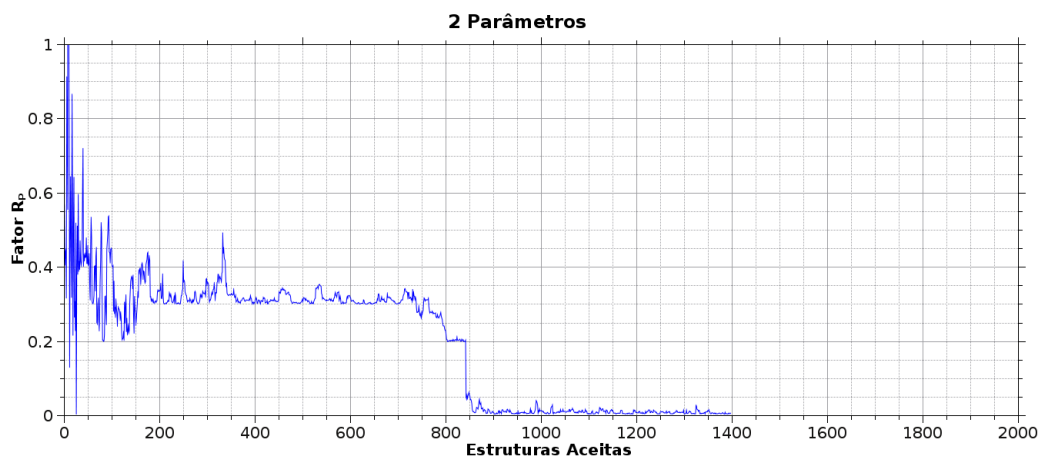


Figura 35: Gráfico do fator R_P *versus* número de estruturas aceitas para o caso de variação de dois parâmetros estruturais. Observam-se quatro regiões distintas no gráfico. Da estrutura aceita 1 à 200 o gráfico é caracterizado por uma grande amplitude de variação do fator R_P por conta da alta temperatura do GSA no início da contagem do tempo. Entre a estrutura aceita 200 até 800, verifica-se uma “falsa” estabilidade em aproximadamente $R_P = 0,3$, que representa um mínimo local, seguida por um grande e rápido salto para baixo, visualizado entre as estruturas aceitas 800 e 850. Por fim, a real estabilidade próxima ao mínimo global, $R_P = 0,0033$, da estrutura aceita 850 até o final.

No primeiro caso variamos somente dois parâmetros estruturais, que correspondem às coordenadas $X1_{Te}$ e $Z1_{Te}$, mantendo-se todos os outros parâmetros na posição em que resultaria o mínimo do fator R_P . Em uma comparação teoria *vs* teoria, a hiper-superfície do fator R_P apresenta um mínimo global profundo e estreito e, para valores de

R_P menores que 0,1, a otimização dos parâmetros estruturais apresenta valores bastante próximos do ótimo, com diferenças na casa de 0,01 Å. Tendo isto em mente, consideramos que uma busca convergiu quando foi atingido o fator R_P mínimo menor que 0,05 e, portanto, obtivemos uma convergência em 80 % dos casos com um fator $R_P = 0,0033$. Em todos os casos, a convergência se deu para a mesma estrutura final. O desvio padrão encontrado foi de $\pm 0,0059$ Å para coordenada X_{1Te} e de $\pm 0,0015$ Å para a coordenada Z_{1Te} . Um resultado típico pode ser visto na figura 35 onde se observa uma falsa estabilidade, indicando um mínimo local e a capacidade do GSA de conseguir escapar deste mínimo local, através de um grande salto, encontrando-se assim o mínimo global do fator R_P .

Nos casos das buscas estruturais de quatro a 10 parâmetros (fig. 36), naquelas buscas consideradas convergidas, não foi observada nenhuma estabilidade em algum mínimo local e nem algum salto grande, como descrito no parágrafo anterior. Este ocorreu por conta da capacidade do GSA em explorar toda a hipersuperfície do fator R_P aleatoriamente, não encontrando a mesma região do hiperespaço com as mesmas características de temperatura, por exemplo, nas buscas estruturais seguintes.

Quando se foca no desvio padrão de cada coordenada, cujo resumo pode ser visto na tabela 4, com relação à quantidade de parâmetros variados, percebemos que as coordenadas X têm uma liberdade maior de movimentação. Isto se dá pela menor sensibilidade das curvas $I(V)$ e, conseqüentemente, uma menor sensibilidade do fator R_P às variações das coordenadas atômicas paralelas à superfície.

Durante o processo de busca, várias estruturas são rejeitadas pelo critério de Metropolis e portanto não estão incluídas no total das estruturas aceitas. Para se ter uma idéia do esforço computacional com a variação da quantidade de parâmetros utilizados no processo de busca, deve-se levar em consideração também a quantidade de estruturas

Tabela 3: Valores do fator R_p mínimo encontrado para cada busca estrutural e a sua respectiva posição dentre todas as possibilidades encontradas pelo algoritmo. Em azul demarcamos os melhores valores obtidos para cada grupo de estruturas iniciais. Consideramos que uma determinada estrutura convergiu, quando o fator R_p atinge um valor menor que 0,05.

2 parâmetros			4 parâmetros			6 parâmetros		
Busca Estrut.	Fator R_p	Est. Mínima	Busca Estrut.	Fator R_p	Est. Mínima	Busca Estrut.	Fator R_p	Est. Mínima
0	0,0033	1900	0	0,1958	1673	0	0,0036	1896
1	0,0033	1707	1	0,1725	1821	1	0,1731	1653
2	0,0033	1392	2	0,1373	1939	2	0,1205	1488
3	0,0722	3	3	0,2528	1927	3	0,0067	1665
4	0,0033	1693	4	0,1675	746	4	0,1794	1977
5	0,0033	1617	5	0,1724	1702	5	0,1628	850
6	0,0033	629	6	0,0148	1985	6	0,2158	1380
7	0,0033	950	7	0,0033	1155	7	0,0074	1179
8	0,0033	1118	8	0,0236	1996	8	0,1093	1474
9	0,1979	177	9	0,1336	1840	9	0,2669	1981

8 parâmetros			10 parâmetros		
Busca Estrut.	Fator R_p	Est. Mínima	Busca Estrut.	Fator R_p	Est. Mínima
0	0,1243	1006	0	0,1353	1887
1	0,2196	1997	1	0,1168	1975
2	0,0143	1778	2	0,1078	1298
3	0,1468	1284	3	0,0301	1215
4	0,0286	1692	4	0,1153	848
5	0,1772	1982	5	0,0949	1606
6	0,1543	1919	6	0,1197	1950
7	0,1987	520	7	0,1619	1933
8	0,1285	1718	8	0,1514	1893
9	0,1200	1725	9	0,1304	1986

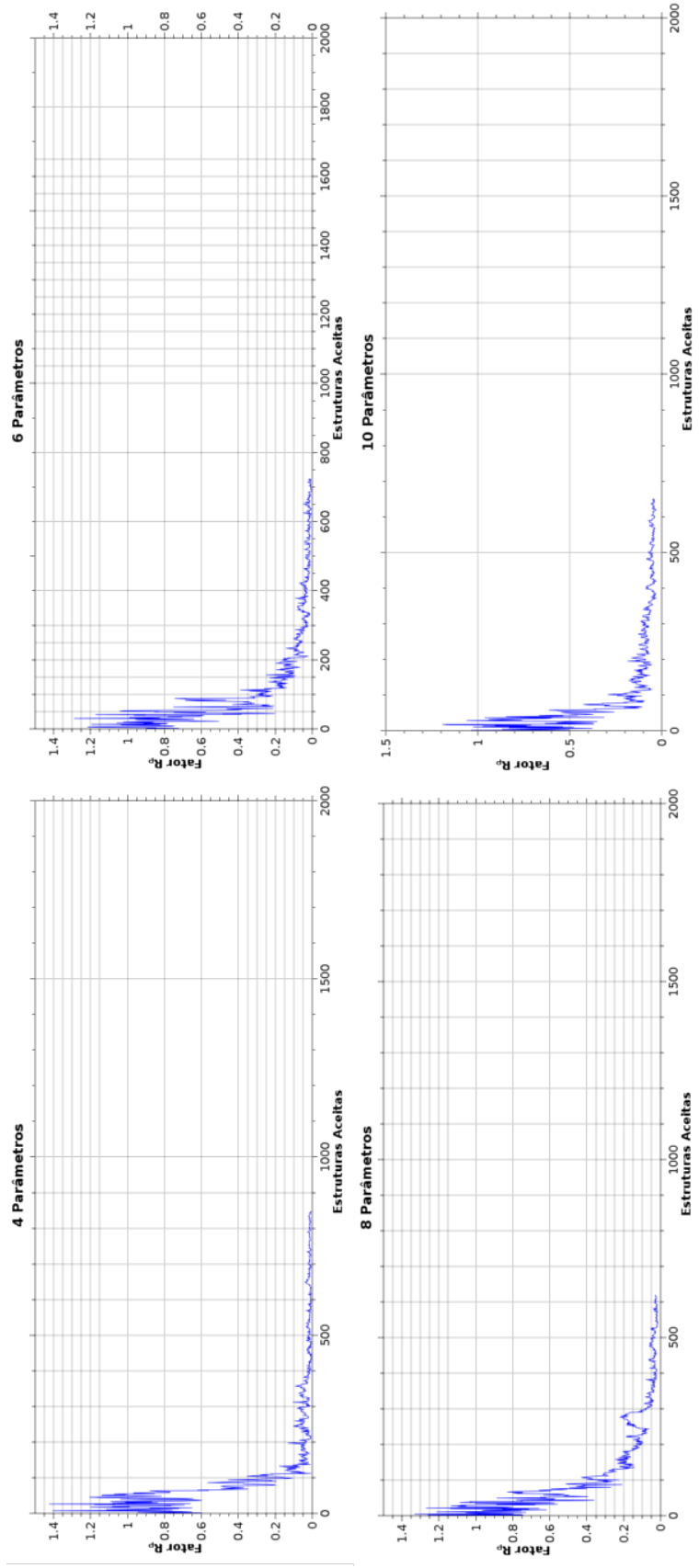


Figura 36: Gráficos do fator R_p vs número de estruturas aceitas para a variação de quatro a 10 parâmetros estruturais. Os gráficos foram contruídos a partir dos melhores resultados do fator R_p final, encontrado na tabela 3.

Tabela 4: Desvio padrão para cada coordenada, tomando-se somente as buscas consideradas como convergidas. Para a variação de 10 parâmetros, não foi possível obter o valor do desvio padrão por se ter encontrado a convergência em uma única busca.

	4 Parâmetros	6 Parâmetros	8 Parâmetros	10 Parâmetros
$X_{1\text{Te}}$	$\pm 0,1545 \text{ \AA}$	$\pm 0,0656 \text{ \AA}$	$\pm 0,4099 \text{ \AA}$	-
$Z_{1\text{Te}}$	$\pm 0,0340 \text{ \AA}$	$\pm 0,0130 \text{ \AA}$	$\pm 0,0222 \text{ \AA}$	-
$X_{1\text{Cd}}$	$\pm 0,1691 \text{ \AA}$	$\pm 0,1386 \text{ \AA}$	$\pm 0,2576 \text{ \AA}$	-
$Z_{1\text{Cd}}$	$\pm 0,0239 \text{ \AA}$	$\pm 0,0122 \text{ \AA}$	$\pm 0,0216 \text{ \AA}$	-
$X_{2\text{Te}}$	-	$\pm 0,0313 \text{ \AA}$	$\pm 0,7461 \text{ \AA}$	-
$Z_{2\text{Te}}$	-	$\pm 0,0058 \text{ \AA}$	$\pm 0,0321 \text{ \AA}$	-
$X_{2\text{Cd}}$	-	-	$\pm 0,2491 \text{ \AA}$	-
$Z_{2\text{Cd}}$	-	-	$\pm 0,0416 \text{ \AA}$	-
X_3	-	-	-	-
Z_3	-	-	-	-

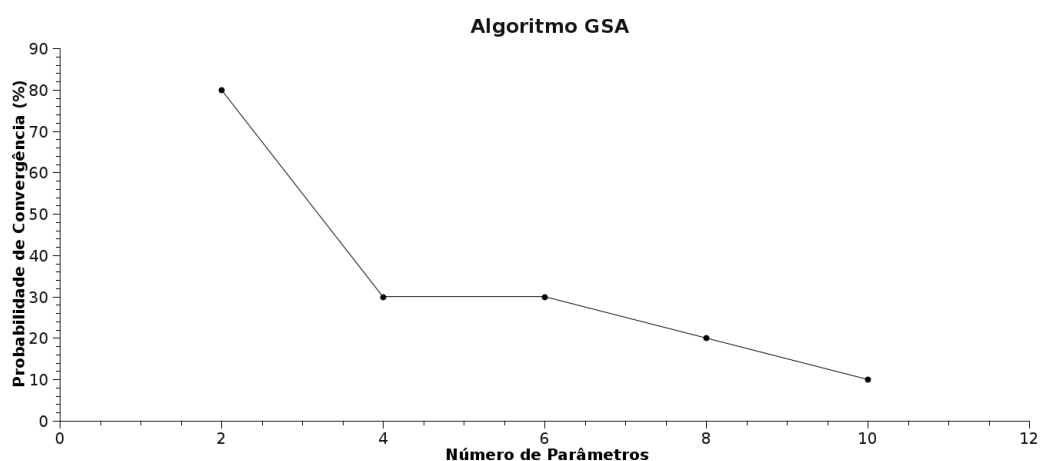


Figura 37: Probabilidade de convergência em função do número de parâmetros variados em uma comparação teoria *vs* teoria. À medida em que cresce a quantidade de parâmetros variados, diminui-se a probabilidade de convergência, pois a região do hiperespaço de busca é significativamente aumentada.

rejeitadas. Porém, os cálculos aqui apresentados tiveram a quantidade de estruturas calculadas limitada a 2000, o que não torna possível esta avaliação diretamente. Assim, uma outra possibilidade se dá através da probabilidade de convergência, que é dada pela razão entre quantidade de buscas estruturais convergidas pela quantidade total de buscas estruturais. Vimos que há um decréscimo da probabilidade de convergência que se trata de uma consequência do esforço maior do algoritmo em lidar com um número também maior de variáveis. Em outras palavras, quando se aumenta o número de parâmetros variados, há um crescimento também da região associada do hiperespaço a ser buscada.

Na figura 37 obtivemos um resultado semelhante ao apresentado por Correia *et al* [3], cujas pequenas diferenças podem ser atribuídas às limitações em nossa estatística, onde um número total de 10 buscas estruturais realizadas não foram suficientes para reproduzir com fidelidade tal resultado. Em uma situação mais representativa, um maior número de buscas estruturais (100, no mínimo), seria provavelmente o mais adequado, tornando o nosso resultado mais condizente com observações anteriores.

Um outro ponto no qual se teve interesse em investigar tratou-se da observação do comportamento das buscas estruturais variando-se 10 parâmetros com a variação da taxa de decaimento da temperatura, q_T . Neste estudo foi realizado buscas com os valores de $q_T = 1, 1$, $q_T = 3, 0$ e um decaimento especial, degrau, que consistiu em calcular 20 estruturas sob uma mesma temperatura, no ciclo seguinte reduzi-la conforme a equação

$$T(t) = T_0 \delta^t \quad (85)$$

e retornar calculando mais 20 estruturas com a temperatura constante, repetindo este processo atingir a quantidade máxima de estruturas. A temperatura inicial foi considerada com o valor $T_0 = 10$ e δ , chamado de parâmetro de resfriamento, assumiu um valor

mediano¹ de 0,94. Este é o mesmo esquema utilizado por Rous em seu trabalho de 1993 [54]. O gráfico comparativo destes decaimentos pode ver visualizado na figura 38.

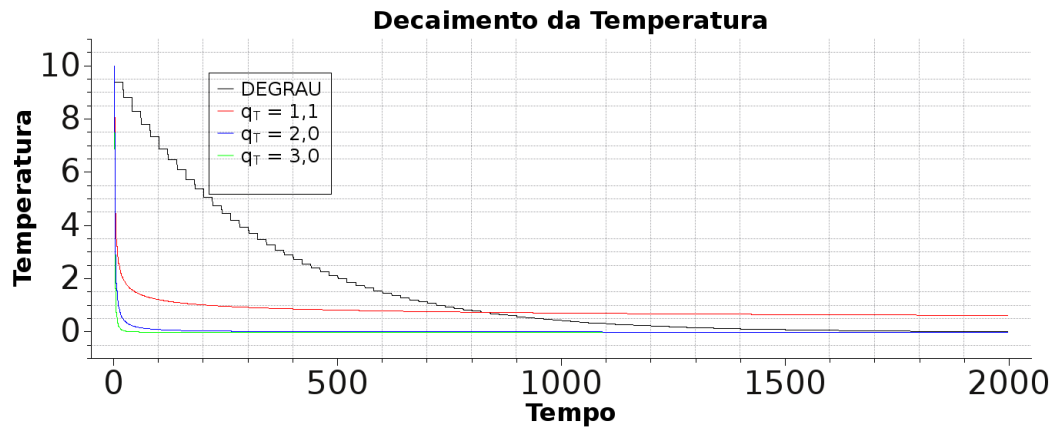


Figura 38: Decaimento da temperatura para os casos de q_T estudados. O decaimento em forma de degrau segue por 20 estruturas com a temperatura constante para daí entrar em um ciclo de resfriamento, dado pela equação 85.

Novamente submetemos o programa solicitando que fossem calculadas 2000 estruturas, ou seja, o programa só iria finalizar ao atingir os 2000 ciclos de redução de temperatura. Seguindo o mesmo critério de convergência adotado anteriormente, no qual se assumiu a busca como convergida quando a condição de $R_P \leq 0,05$ fosse satisfeita, foi observado que para os resultados indicados na tabela 5 não houve a convergência em nenhum das tentativas.

A análise dos resultados para $q_T = 1,1$ (fig. 39 - a) verifica-se que não há uma tendência de redução da variação do fator R_P . Isto ocorre por conta da queda temperatura ser muito lenta (devido à maior suavidade) e à finalização, o processo mantém-se na região em que a temperatura permanece alta, o que implica na maior variação do fator R_P . Isto possibilitaria ao algoritmo a exploração de uma região maior do hiperespaço de busca.

No caso de $q_T = 3$ (fig. 39 - b), pôde-se perceber justamente o contrário. Devido à maior rapidez com que a temperatura é reduzida, não houve condições para o algoritmo

¹O parâmetro δ pode assumir, conforme artigo de Rous [54], os valores na faixa $0,9 \leq \delta < 1,0$, com valores mais baixos indicando um resfriamento mais rápido.

Tabela 5: Valores do fator R_P mínimo encontrado para cada busca estrutural e a sua respectiva posição dentre todas as possibilidades encontradas pelo algoritmo, variando-se 10 parâmetros estruturais. Exibe-se os resultados para diferentes métodos de redução da temperatura.

$q_T = 1, 1$			$q_T = 3, 0$		
Busca Estrut.	Fator R_P	Est. Mínima	Busca Estrut.	Fator R_P	Est. Mínima
0	0,3356	1601	0	0,3271	1992
1	0,3212	1171	1	0,2587	1968
2	0,3462	771	2	0,3888	1980
3	0,3826	1838	3	0,5316	1966
4	0,3948	888	4	0,2951	1995
5	0,2243	1319	5	0,1710	1972
6	0,3558	1447	6	0,3275	1967
7	0,3670	181	7	0,2987	1983
8	0,3681	1577	8	0,4694	1844
9	0,3312	78	9	0,4545	1879

Degrau

Busca Estrut.	Fator R_P	Est. Mínima
0	0,2178	1513
1	0,3450	1407
2	0,2763	1465
3	0,2726	501
4	0,2511	1893
5	0,2177	1962
6	0,2817	1742
7	0,2669	1455
8	0,3616	1688
9	0,2955	123

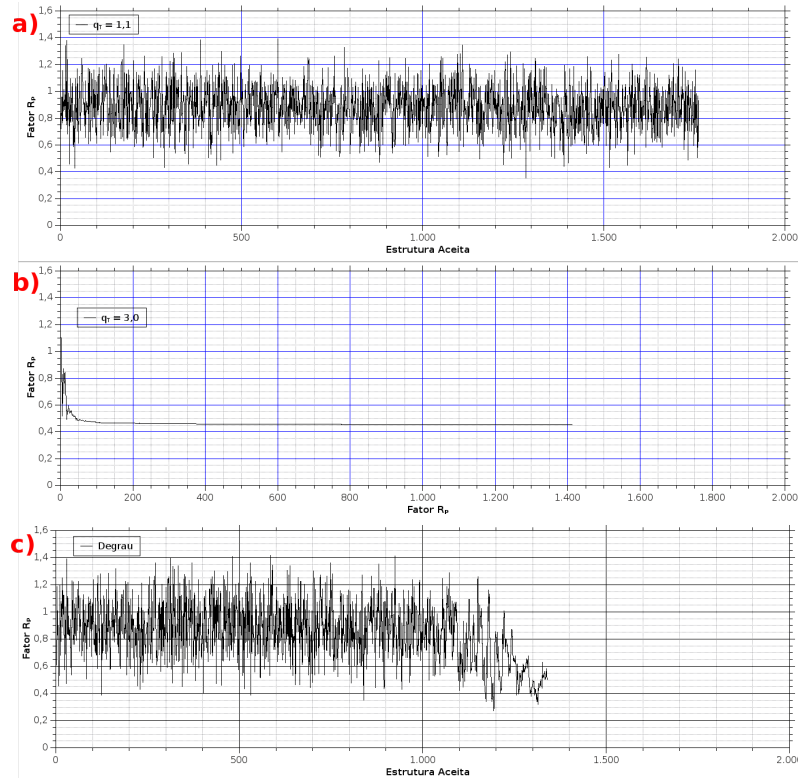


Figura 39: Gráficos do fator R_P em função das estruturas aceitas para vários tipos de decaimento da temperatura.

fugir do mínimo local, indicando esta não ser a escolha ideal para o parâmetro q_T . Já na situação do decaimento em forma de degrau (fig. 39 - c) o limite estruturas calculadas também não foi suficiente para se obter a convergência, porém pôde-se perceber que nesta condição de redução da temperatura, o algoritmo conseguiu entrar na região em que se começa a haver uma redução na variação do fator R_P , por conta da redução no tamanho dos passos aleatórios. Aqui também foi observado um incremento significativo no tempo computacional.

5.2 Comparação Teoria *vs* Experimento

O próximo passo consistiu em testar o programa para um conjunto de dados experimentais. Para tanto, tínhamos em nossa disposição o conjunto de dados dos sistemas Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb, correspondente a uma publicação do Grupo de Física de Superfícies e Materiais [66] de 2004 [67], que apresenta uma estrutura relativamente simples com

a possibilidade de se variar até cinco parâmetros estruturais e mais um não estrutural. Além disso, foram disponibilizados dados para o sistema Au(110) (1×2) - *missing row*, de publicação recente de Reis e colaboradores [68] que, por conta de uma grande variação do espectro de energia das curvas $I(V)$ coletadas, foi possível a variação de 11 parâmetros estruturais e mais quatro não estruturais.

5.2.1 Ag(110) c(2×2) - Sb

A prata (fig. 40) é um metal brilhante de cor branca de número atômico 47 e massa atômica 107,8682(2) U.M.A [64]. É um metal de transição e pertence à família 11 à qual pertencem também o cobre, ouro e o novo elemento descoberto em 1994 chamado roentgênio. Tem um razoável alto ponto de fusão chegando a 961,78°C [64] e o seu ponto de ebulição atinge 2162°C [64]. É relativamente raro e caro, sendo que seu valor atual no mercado é de US\$ 26,14² a onça *troy*³. É um material um pouco mais duro que o ouro e bastante dúctil e maleável. A prata pura tem a maior condutividade elétrica e térmica entre os metais e é estável em contato com o ar e a água.

A prata é usada na confecção de jóias, moedas e serviu como padrão monetário até pouco tempo atrás. Na indústria é utilizado na fabricação de películas sensíveis a fotografia e radiografia. Apesar da ótima condutividade elétrica, na construção de dispositivos condutores a indústria dá preferência ao cobre por ser mais econômico.

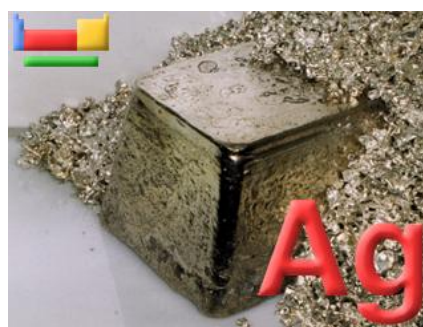


Figura 40: Amostra de prata [64].

O antimônio (fig. 41) é um elemento químico de número atômico 51 e massa

²Cotação na bolsa de Londres no dia 05/11/2010.

³Um padrão de medida de massa que equivale a aproximadamente 31,1035 g.

atômica 121,760(1) U.M.A [64]. É classificado como um semi-metal [64] e à temperatura ambiente apresenta-se como um sólido cristalino, porém friável, de coloração branco-acinzentada e brilho metálico. É um pobre condutor elétrico e térmico. Pertence à família 15 da tabela periódica, onde se encontram também o nitrogênio, fósforo entre outros. Liqüefaz-se a 630,63°C [64] e entra em processo de ebulição a 1587°C [64].

O antimônio é muito utilizado como componente de ligas durante a moldagem de metais, como chumbo e estanho na fabricação de metal antifricção, sendo amplamente empregado na preparação de placas para bateria, revestimento de cabos e tipos de impressão. Compostos de antimônio são também empregados na indústria da borracha, em pigmentos, na fabricação de vidros. Em pequenas quantidades, seus compostos também entram na elaboração de produtos farmacêuticos.



Figura 41: Amostra de antimônio [64].

A presença de antimônio sobre um substrato atua como um surfactante no crescimento de metais e semicondutores. Dentre as várias aplicações, uma que desperta particular interesse é a correspondente à utilização de subcamadas atômicas de antimônio como surfactante no crescimento homoepitaxial de metais. Coberturas de antimônio da ordem de subcamadas atômicas conseguem, por exemplo, mudar o modo de crescimento do sistema Ag(111) em ilhas para o crescimento camada por camada. Os átomos de antimônio aparentemente difundem ou segregam continuamente para a superfície em crescimento, como se flutuassem na superfície em crescimento, facilitando o tipo de crescimento desejado.

Vários estudos sobre a deposição de antimônio sobre as faces de baixo índice de

Miller da prata podem ser encontrados na literatura, visando o entendimento dos sítios de adsorção preferenciais, a dinâmica da superfície, sua cristalografia e estrutura eletrônica, entre outros. Por exemplo, na referência [69] apresenta um estudo de como o crescimento homoepitaxial da face Ag(110) pode ser melhorada pela deposição de antimônio sobre a superfície limpa. Também foi apresentada duas fases ordenadas na face Ag(111) com deposição de antimônio [70, 71, 72]: a fase estrutural $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ [70, 71, 72, 73], determinada indicando a presença de átomos de Sb substitucionais na primeira camada atômica; a fase estrutural de maior cobertura de Sb, a $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$, que permanece desconhecida [30], porém dois estudos experimentais de espalhamento de íons [70] indicam que para $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$, um modelo estrutural consiste em no $(2 \times 2) - Sb$ sobre uma camada $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ substitucional.

Em estudos realizados em 2004, em um trabalho de Nascimento e colaboradores [67], foi evidenciada a presença de duas fases distintas promovidas pela deposição de antimônio na superfície 110 da prata. A fase Ag(110) $(4 \times 1) - Sb$ (fig. 42 - a), considerada de alta cobertura, porém pouco estável com a sua reprodutibilidade sendo altamente dependente dos procedimentos experimentais. A segunda fase observada foi a Ag(110) $c(2 \times 2) - Sb$ (fig. 42 - b) que, diferentemente da anterior, é uma fase estável e clara. Seu padrão LEED foi obtido à incidência normal para sete feixes independentes a temperatura ambiente, totalizando uma faixa de energia de 888 eV. Maiores detalhes referentes à coleta dos dados pode ser encontrados na referência [67].

Após a análise do padrão de difração da superfície LEED, foram sugeridos seis estruturas distintas para que a deposição de antimônio na superfície Ag(110) resultasse no padrão de difração observado. Dentre estas propostas apresentadas, a que melhor se adequou ao dados experimentais foi o do modelo de antimônio substitucional na primeira camada, conforme um esquema visto na figura 43.

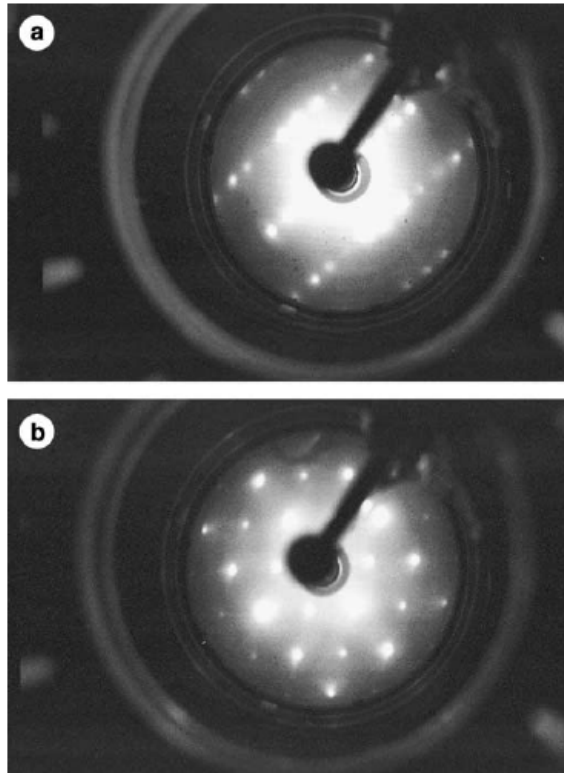


Figura 42: Padrões LEED à temperatura ambiente e feixe incidente com energia de 116 eV para as fases: (a) Ag(110) (4×1) - Sb com uma cobertura de Sb a 1 ML; e (b) Ag(110) c(2×2) - Sb com a cobertura de Sb a 0,5 ML [67].

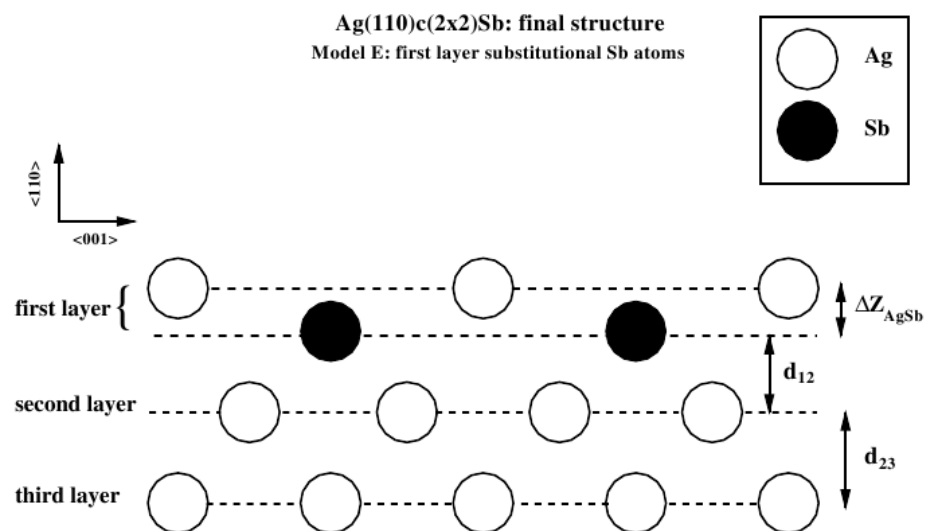


Figura 43: Figura esquemática de perfil da fase Ag(110) c(2×2) - Sb. As esferas brancas e pretas representam os átomos de prata (Ag) e antimônio (Sb), respectivamente. Neste modelo se observa o sítio preferencial dos átomos de antimônio de forma substitucional na primeira camada. Evidencia-se também os três parâmetros estruturais variados no trabalho: ΔZ_{AgSb} , d_{12} e d_{23} [67].

Foi realizado um cálculo LEED padrão para a determinação das curvas $I(V)$ teóricas. O potencial atômico e as diferenças de fase foram calculadas usando o modelo *muffin-tin* através do código de Barbieri/Van Hove *Phase Shift Calculation Package* [4] para cada átomo individualmente e, através deste, obtidos 11 termos da expansão das diferenças de fase na base dos momentos angulares. Afim de reduzir o tempo computacional, só foram utilizados os 10 primeiros ($L_{\text{máx}} = 9$). A temperatura da amostra foi de 300 K, a temperatura de Debye de *bulk* de 225 K tanto para a prata quanto para o antimônio e o potencial considerado foi $V = (10 - 4i)$ eV com a parte real sendo otimizada durante o processo de busca.

Foram realizadas 13 buscas estruturais, variando-se cinco parâmetros estruturais e mais um parâmetro não estrutural dentro de um hipervolume de lados $1,0 \times 1,0 \times 1,0 \times 1,0 \times 1,0 \times 14,0 \text{ \AA}^5$. eV na qual se referem às coordenadas $X1_{\text{Ag}}$, $X1_{\text{Sb}}$, $X2_{\text{Ag}}$, $X3_{\text{Ag}_1}$, $X3_{\text{Ag}_2}$ e o potencial interno. Submetemos o programa solicitando que fossem calculadas 5000 estruturas, considerando como critério de convergência $R_P \leq 0,3$. Os resultados podem ser vistos na tabela 6.

Tabela 6: Valores do fator R_P para todas as buscas estruturais realizadas no o sistema Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb. Em azul demarcamos os melhores valores obtidos. Consideramos que uma busca convergiu quando o seu fator R_P atinge um valor menor que 0,3.

6 Parâmetros		
Busca Estrut.	Fator R_P	Est. Mínima
1	0,2882	4109
2	0,2882	4183
3	0,2882	4851
4	0,2885	2067
5	0,2882	4333
6	0,2881	3174
7	0,2882	4142
8	0,2883	3091
9	0,2882	3659
10	0,2883	2077
11	0,3103	4321
12	0,5324	944
13	0,2888	4413

Tabela 7: Valor médio e o desvio padrão de cada coordenada no sistema Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb.

Parâmetro	Valor
V_{0R}	$7,5327 \pm 0,0623$
X_{1Ag}	$0,0164 \pm 0,3101$
X_{1Sb}	$0,0158 \pm 0,3100$
X_{2Ag}	$1,6077 \pm 0,3845$
X_{3Ag_1}	$2,8540 \pm 0,3876$
X_{3Ag_2}	$2,8431 \pm 0,3877$

Para o sistema em estudo, a hipersuperfície é suave, com poucas variações e mínimos pouco profundos [67]. Desta maneira, foi obtida a convergência em 84,6 % dos casos, indicando que a convergência se deu para a mesma estrutura, com o fator R_P ótimo em $R_P = 0,2883 \pm 0,0002$. Na tabela 7 é visto o valor médio para cada parâmetro variado.

No gráfico da figura 44 é mostrado um resultado típico onde pode ser visto três buscas estruturais distintas onde há a convergência em aproximadamente $R_P \approx 0,3$, enquanto na figura 45 pode-se verificar a comparação entre algumas curvas $I(V)$ obtidas para a melhor estrutura encontrada através do GSA.

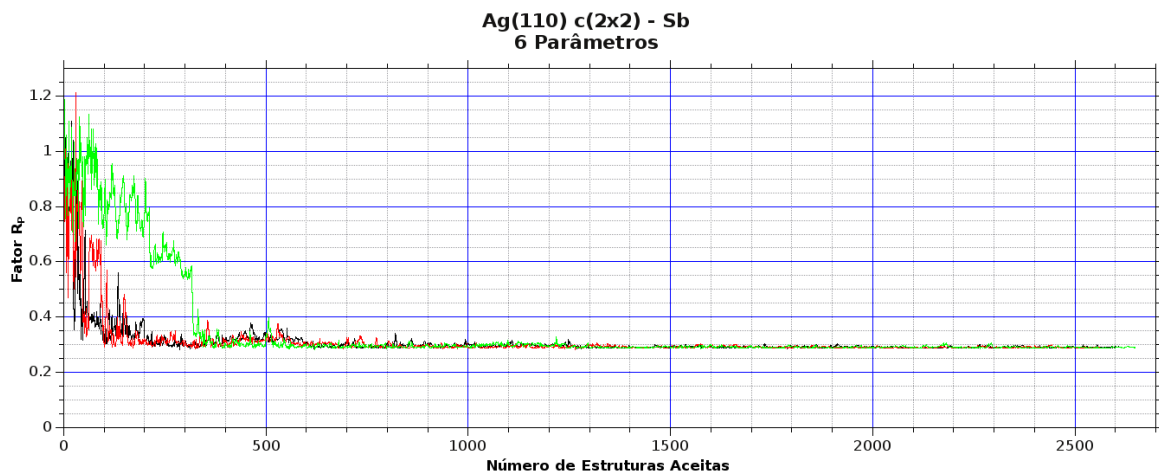


Figura 44: Gráfico do fator R_P versus números de estruturas aceitas para o sistema Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb. Nos três casos acima observa-se uma convergência próximo de 0,3.

Comparando-se estes resultados com os apresentados na referência [67] ($R_P = 0,19$), foi observado uma discrepância de 51,7 %. Esta diferença é resultado da quantidade usada de termos da expansão das diferenças de fase, que no nosso caso foi modificado de

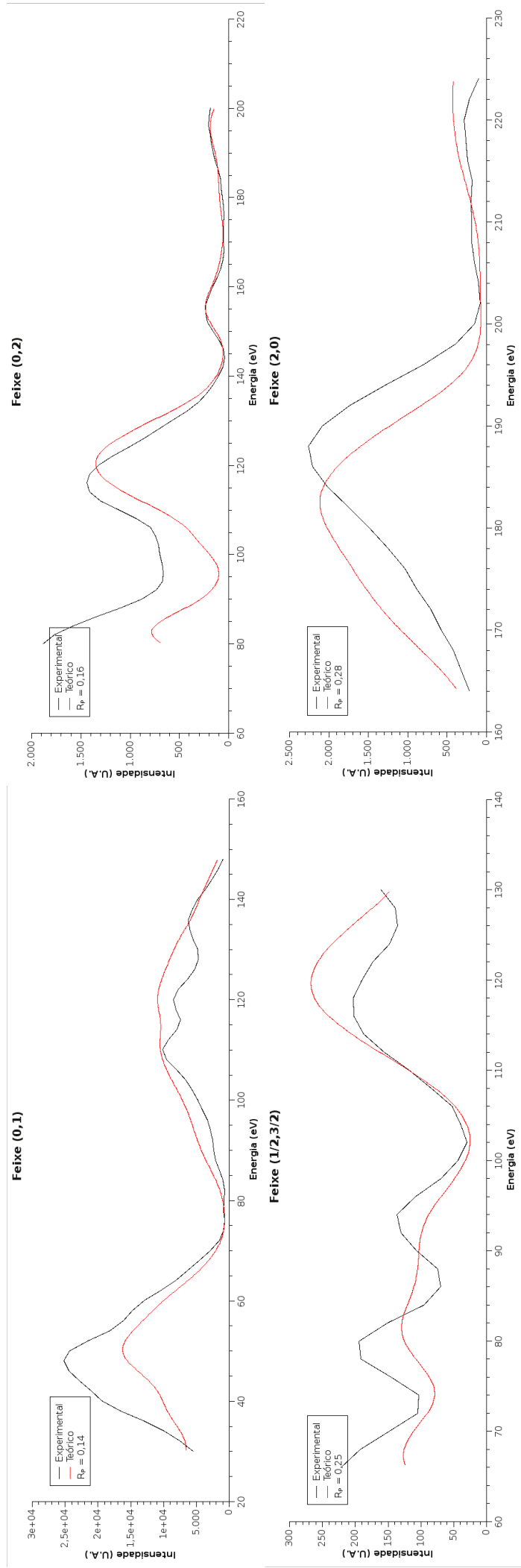


Figura 45: Gráficos comparativos das curvas $I(V)$ experimentais (em preto) e teóricas (em vermelho) obtidas a partir do GSA para os feixes (1,0), (0,2), (1/2,3/2) e (2,0).

11 para 10 afim de reduzir o tempo computacional. Além disso, leva-se também em consideração o nível de otimização utilizado, que no caso do trabalho de Nascimento [67], foi muito mais acurado e detalhado de modo que resultasse no menor fator R possível, valendo-se de pequenas otimizações locais, incluindo a temperatura de Debye das primeira e segunda camadas.

5.2.2 Au(110) (1×2) - *missing row*

Apesar de uma certa incerteza quanto à sua descoberta, há registros humanos de conhecimento do ouro desde aproximadamente o ano 2600 A.C. [64], sendo mencionado em inscrições egípcias e até no antigo testamento. Símbolo de riqueza em todas as épocas, serviu como um importante fator econômico tendo sido adotado, por mais de um século, como padrão internacional na conversão de moedas. Atualmente, mais precisamente a do partir século XX, o ouro encontrou novas aplicações, notadamente, nas indústrias eletrônica e espacial.

De símbolo atômico Au, que provém de *aurum* cujo significado é ouro em Latim, é um sólido metálico maleável, denso e brilhante. Sua bela cor amarela (fig. 46), a inalterabilidade e a raridade fazem dele o metal precioso por excelência. Sua cotação atual atinge US\$ 1395,50⁴ a onça *troy*.

Tem número atômico 79 e massa atômica 196,96 U.M.A. Tem um elevado

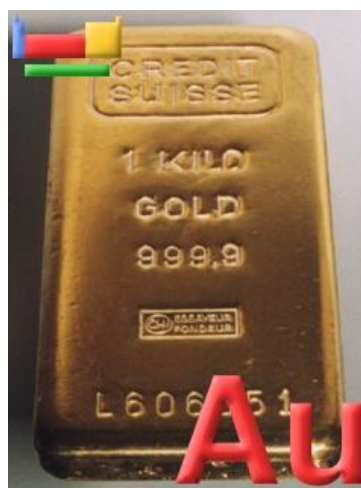


Figura 46: Amostra de ouro de 1 Kg com a marca do Banco de Investimentos *Credit Suisse Group*. Imagem obtida da referência [64].

ponto de fusão, atingindo 1064,18°C e 2856°C [64] como sendo o seu ponto de ebulição.

⁴Cotação do dia 05/11/2010 da bolsa de Londres.

Apesar de sua alta densidade, é o metal mais maleável de todos, podendo ser reduzido a folhas de 1/10.000 mm de espessura, que deixa passar uma luz verde. É também bastante mole, o que torna necessária a sua mistura com cobre para a fabricação de ligas.

O ouro é aplicado geralmente em ligas com a prata e cobre, níquel, paládio ou platina na joalheria e adornos, mas também na indústria elétrica e eletrônica, por sua excelente condutividade elétrica e resistência a agentes corrosivos, no revestimento de circuitos impressos, contatos, terminais e sistemas semicondutores. Películas muito finas de ouro, que refletem mais de 98 % da radiação infravermelha incidente, são usadas em satélites artificiais para controle de temperatura e nos visores dos trajes espaciais, como proteção. Na área da matéria condensada, o estudo do ouro envolve a formação de ligas bimetálicas assim como a adsorção de metais e de semi-metais em superfícies, devido à sua aplicação em importantes processos catalíticos. Na saúde, é aplicado na odontologia como amálgama enquanto o ouro radioativo tem aplicabilidade na cintilografia do fígado.

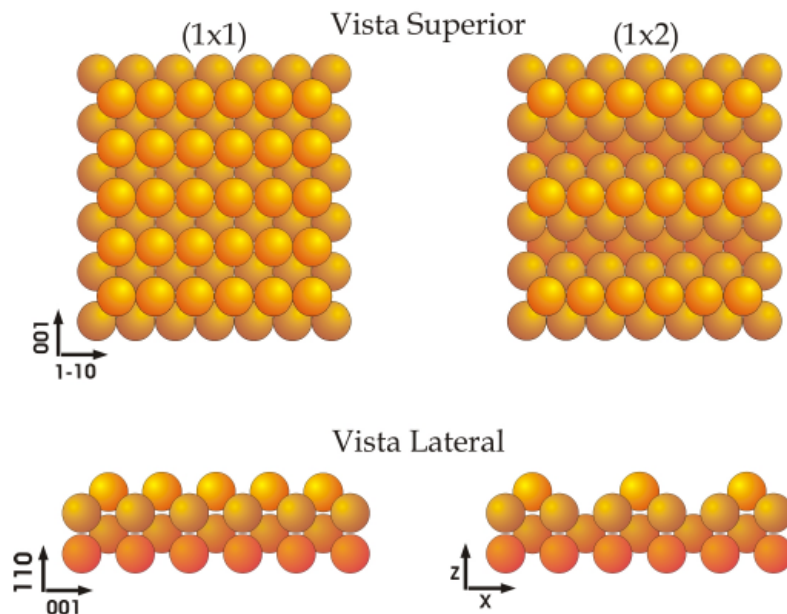


Figura 47: Figura esquemática da reconstrução *missing-row* que ocorre espontaneamente na superfície Au(110). Há o desaparecimento de linhas de átomos alternadas na direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ [68].

O ouro apresenta uma estrutura cristalina tipo FCC e uma clivagem do material

na direção $\langle 110 \rangle$ produz uma de suas características mais interessantes: uma reconstrução espontânea da sua superfície em uma estrutura do tipo (1×2) , que consiste em linhas ausentes na direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ dobrando, assim, a célula uniária na direção $\langle 001 \rangle$, conforme pode ser visto na figura 47. Apesar de inúmeros estudos experimentais que englobam Espalhamento de Íons de Média Energia (*Medium Energy Ion Scattering* - MEIS) [74, 75], Microscopia de Varredura por Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope* - STM) [76, 77], *Glance Incidence X Ray* [78, 79], a própria técnica LEED [80, 81] e *Scattering and Recoiling Imaging Spectrometer* - SARIS [82] e também técnicas teóricas como Dinâmica Molecular com *Modified Embedded Atom Method* [83, 84] e cálculos de primeiros princípios envolvendo ou não a dinâmica molecular [85, 86, 87], tenham se dedicado à elucidação dos pormenores desta estrutura, alguns detalhes como amplitudes de deslocamento de cada átomo inequivalente e os deslocamentos das camadas mais profundas somente foram plenamente resolvidos recentemente com um trabalho publicado por Reis e colaboradores [68, 88].

Os dados foram coletados com a amostra a 178 K (95°C) e incidência normal (fig. 48), com a energia do feixe incidente variando de 5 eV a 400 eV. No total coletou-se um conjunto de 31 feixes, sendo 11 simetricamente independentes, totalizando um intervalo de 3118 eV de energia. Os detalhes experimentais podem ser vistos em [68, 88].

Utilizando-se uma abordagem padrão para a determinação estrutural em LEED, as diferenças de fase foram obtidas através do código de Barbieri/Van Hove *Phase Shift Calculation Package* [4], valendo-se da aproximação *muffin tin*. Foram obtidas 13 termos da expansão das diferenças de fase na base dos momentos angulares, porém só foram utilizadas nos cálculos aqui apresentados oito ($L_{\text{máx}} = 7$), que foram avaliados pela integração numérica da equação de Dirac. Buscando um melhor ajuste entre teoria e experimento, distintos conjuntos de diferenças de fase relativísticos foram calculados para cada átomo

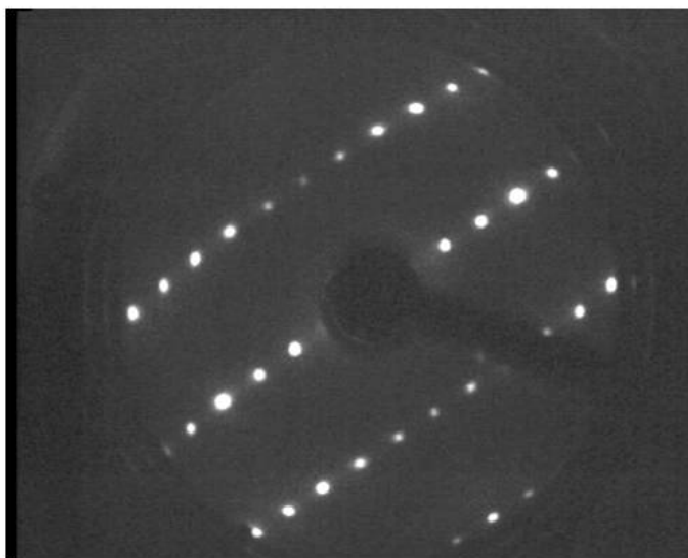


Figura 48: Padrão de difração com energia do feixe incidente a 130 eV da superfície Au(110) apresentando a reconstrução *missing-row* [68].

da estrutura do cristal, dependendo da sua localização: primeira camada, segunda camada, terceira camada e para os átomos de *bulk*. O potencial interno foi tomado como $V = (10 - 5i)$ eV, otimizando a parte real durante o processo de busca. A temperatura de Debye utilizada foi de 149 K para a primeira e segunda camadas, 200 K para a terceira, quarta e quinta camadas e 211 K a partir da sexta camada atômica [68].

Como pode ser visto na figura 49, a reconstrução da face (110) do ouro é complexa e interessante. Neste estudo variamos as distâncias interplanares das seis primeiras camadas, o emparelhamento e o *buckling* na superfície e o potencial interno totalizando 11 parâmetros estruturais e mais um parâmetro não estrutural, uma vez que não foi alterada as temperaturas de Debye.

Foram realizadas 10 buscas estruturais com pontos de partida aleatoriamente escolhidos dentro do hipervolume de lados $0,8 \times 0,4 \times 0,2 \times 0,6 \times 0,4 \times 0,2 \times 0,2 \times 0,2 \times 0,1 \times 0,1 \times 0,1 \times 14 \text{ \AA}^{11} \cdot \text{eV}$, no qual se referem aos átomos indicados na figura 49, incluindo o potencial interno. O programa foi submetido solicitando que fossem calculadas 5000 estruturas e foi considerado como critério de convergência as buscas que obtiveram

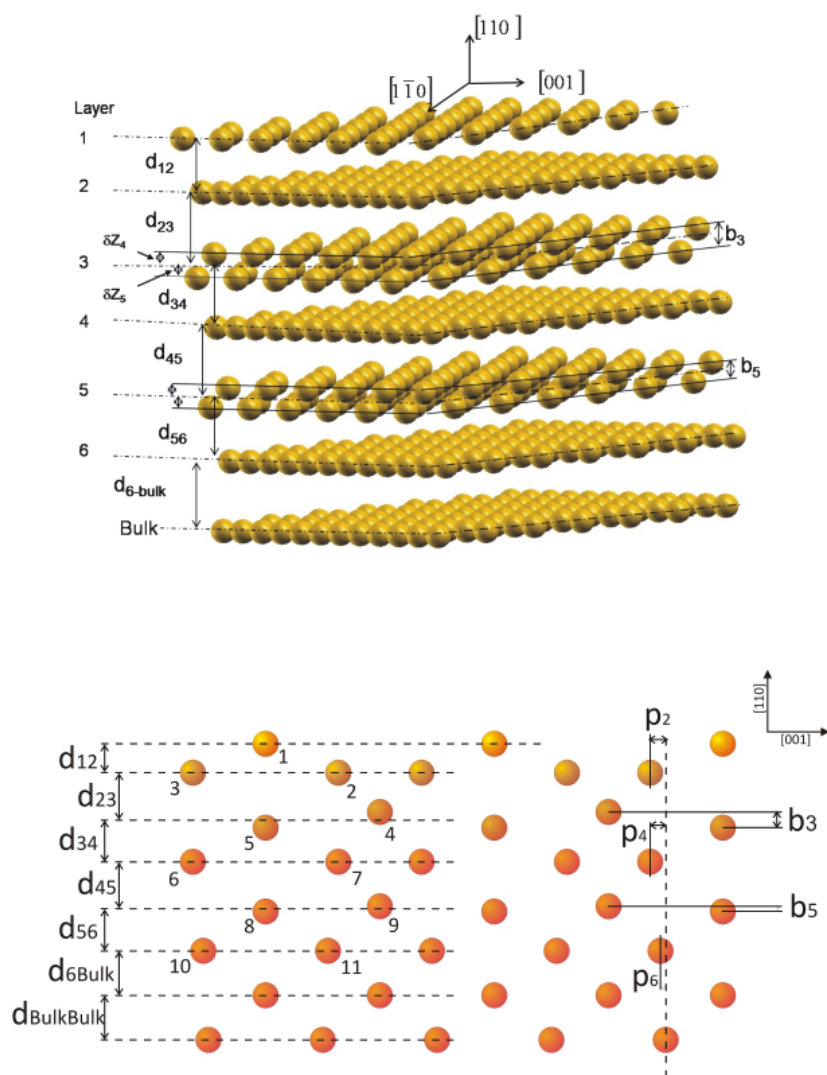


Figura 49: Figura esquemática da estrutura da face Au(110). Aqui pode-se verificar as seis distâncias interplanares (d_{ij}), o emparelhamento (p_j) e o *buckling* (d_k). Por não se tratar de parâmetros estruturais, o potencial interno e as temperaturas de Debye de cada camada não são apresentados [68].

o fator $R_P \leq 0,45$. Com isto, encontramos a convergência em 33 % das buscas, conforme pode ser visto na tabela 8, indicando que em todos os casos a convergência se deu para a mesma estrutura, com o fator $\langle R_P \rangle = 0,3784 \pm 0,0357$. O gráfico da figura 50 mostra o comportamento das três buscas estruturais convergidas.

Tabela 8: Valores do fator R_P para todas as buscas estruturais realizadas no sistema Au(110) (1×2) - *missing row*. Em azul demarcamos os melhores valores obtidos. Consideramos que uma busca convergiu quando o seu fator R_P atinge um valor menor ou igual a 0,45.

12 Parâmetros		
Busca Estrut.	Fator R_P	Est. Mínima
0	0,3430	2734
1	0,6607	4435
2	0,7168	4346
3	0,7892	3407
4	0,6668	4894
5	0,3778	4769
6	0,5799	3855
7	0,4143	3225
8	0,6769	4252
9	0,6739	4857

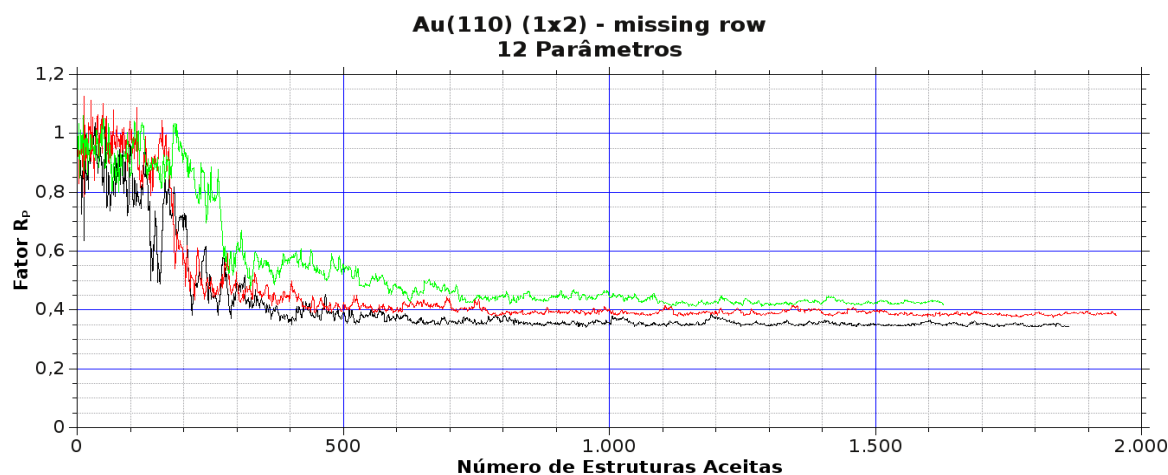


Figura 50: Gráfico do fator R_P vs número de estruturas aceitas para o sistema Au(110) (1×2) - *missing row*. Percebe-se a convergência nos três gráficos visualizados para um valor em torno de $R_P = 0,4$, obtendo-se o valor ótimo de $R_P = 0,3430$ para o gráfico preto, $R_P = 0,3778$ para o gráfico vermelho e $R_P = 0,4143$ para o gráfico verde.

Uma comparação com resultados experimentais [68] ($R_P = 0,2$), encontramos uma discrepância de 89,2 %. Esta diferença é facilmente associada ao refinamento geral

Tabela 9: Tabela comparativa dos valores do deslocamento de cada átomo não equivalente entre este trabalho e anterior de Reis e colaboradores [68]. O deslocamento negativo na direção Z representa uma contração, ou seja, um deslocamento na direção de *bulk*. A localização de cada átomo pode ser encontrada na figura 49. Todos os valores de deslocamento são dados em Å enquanto para o potencial interno dado em eV.

Átomo	V_{0R}		V_{0R} [68]		Camada
	δZ	δX	δZ [68]	δX [68]	
	$6,3000 \pm 1,6074$		$5,46 \pm 0,05$		
1	$-0,2418 \pm 0,0846$	-	$-0,27 \pm 0,02$	-	1
2	$+0,0217 \pm 0,0701$	$+0,0577 \pm 0,0076$	$+0,02 \pm 0,02$	$+0,06 \pm 0,05$	2
3	$+0,0217 \pm 0,0701$	$-0,0587 \pm 0,0076$	$+0,02 \pm 0,02$	$-0,06 \pm 0,05$	2
4	$-0,1072 \pm 0,0581$	-	$+0,18 \pm 0,02$	-	3
5	$+0,1588 \pm 0,0705$	-	$-0,12 \pm 0,03$	-	3
6	$+0,0073 \pm 0,0564$	$+0,0897 \pm 0,0090$	$-0,02 \pm 0,02$	$+0,07 \pm 0,04$	4
7	$+0,0073 \pm 0,0564$	$-0,0907 \pm 0,0090$	$-0,02 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,04$	4
8	$+0,0206 \pm 0,0506$	-	$-0,02 \pm 0,03$	-	5
9	$+0,0142 \pm 0,0530$	-	$-0,004 \pm 0,05$	-	5
10	$-0,0035 \pm 0,0262$	$+0,0033 \pm 0,0248$	$-0,005 \pm 0,03$	$+0,004 \pm 0,08$	6
11	$-0,0035 \pm 0,0262$	$-0,0043 \pm 0,0248$	$-0,005 \pm 0,03$	$-0,004 \pm 0,08$	6

no qual foi submetido os dados de Reis [68] e, principalmente, à quantidade de bases da expansão das diferenças de fase utilizada em ambos os estudos, que no nosso caso foi modificado de 13 para oito a fim de se reduzir substancialmente o tempo computacional. Uma prova disto é que ao colocarmos os valores de deslocamentos atômicos e potencial interno obtidos através do nosso código e aumentando o número de bases para nove, o valor do fator R_P se reduz para 0,28.

Ao se observar a compilação dos resultados comparativos entre o nosso estudo com o anterior de Reis *et al* [68] (vide tabela 9), foi observado que, excetuando-se os átomos das camadas mais internas, os nossos resultados apresentam a mesma tendência de deslocamento dos resultados anteriores, com o algarismo duvidoso nas últimas casas.

Um comparativo entre as curvas $I(V)$ experimentais e teóricas é apresentado na figura 51 no qual pode se evidenciar a boa concordância entre elas, através do fator R_P baixo encontrado em cada uma das curvas individualmente.

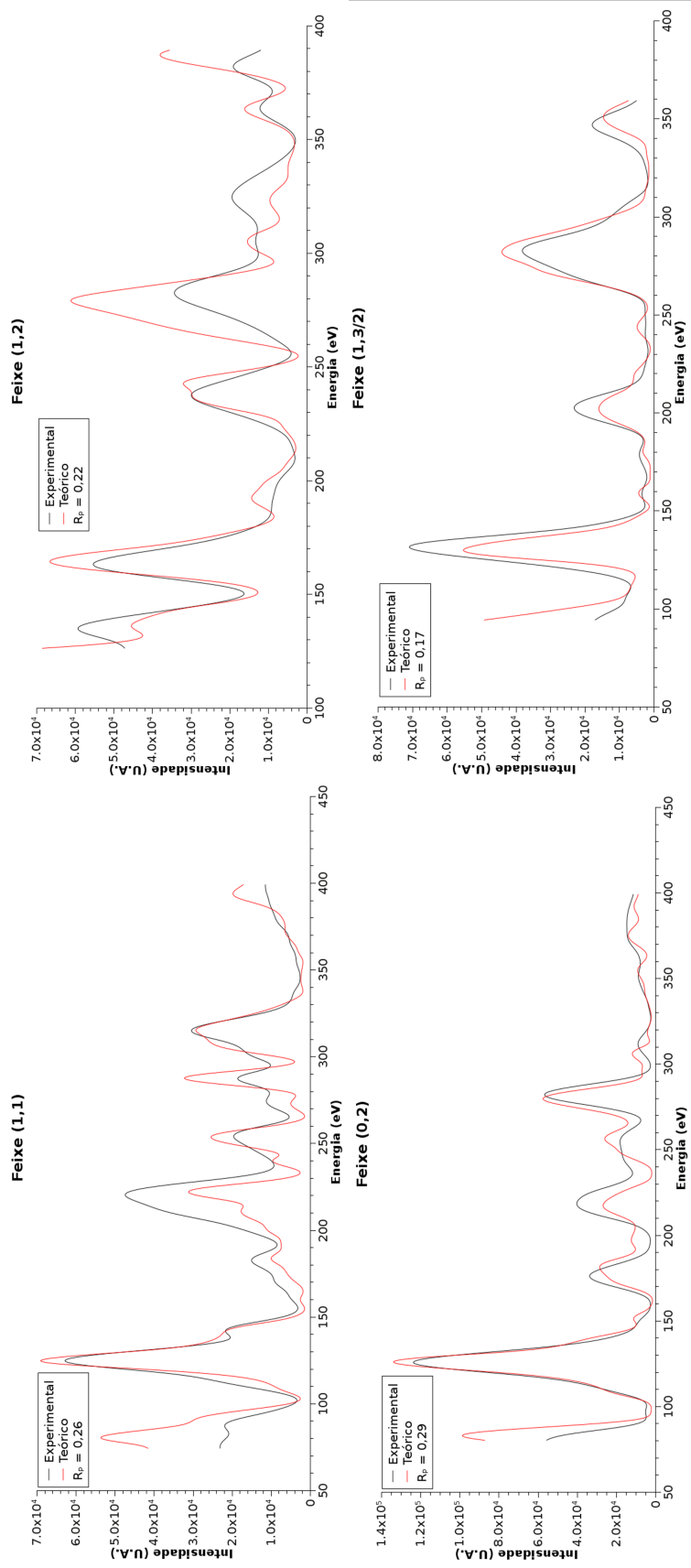


Figura 51: Gráficos comparativos das curvas $I(V)$ experimentais (em preto) e teóricas (em vermelho) obtidas a partir do GSA para os feixes (1,1), (0,2), (1,2) e (1,3/2).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos a inclusão do método de busca global *generalized simulated annealing* [2] ao conjunto de programas de espalhamento dinâmico de elétrons SATLEED (*Symmetrized Automated Tensor LEED*) [4] e, a partir daí, realizamos comparações teoria *vs* teoria no sistema CdTe(110) e comparações teoria *vs* experimento nos sistemas Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb e Au(110) (1×2) - *missing row*.

A primeira parte do trabalho consiste na comparação teoria *vs* teoria para um sistema muito bem conhecido, sendo que o objetivo foi o de verificar a eficácia desta implementação, comparando com resultados de estudos anteriores [3, 44, 55]. Realizamos a busca utilizando a máquina de Cauchy ou FSA ($q_V = 2$, $q_T = 2$ e $q_A = 1$), partindo de 10 pontos iniciais distintos no espaço de parâmetros e variando-se de dois a 10 parâmetros estruturais. Com estas configurações conseguimos obter uma convergência de 80 % das buscas estruturais para a variação de dois parâmetros, reduzindo a 10 % para o caso de variação de 10 parâmetros estruturais. Esta redução já era esperada, uma vez que há um esforço computacional maior à medida em que se aumenta a quantidade de variáveis.

Visando entender melhor este comportamento, realizamos uma busca diferenciada, com os extremos dos valores de controle do decaimento da temperatura, o parâmetro q_T , assumindo valores 1,1 e 3,0, além de um decaimento especial na forma de um degrau [54]. Em todos os três casos não encontramos a convergência ao mínimo global. No caso de $q_T = 1,1$, verifica-se que não houve uma tendência de redução do fator R . Isto ocorreu por conta da queda temperatura ser muito lenta e ao final da quantidade de estruturas calculadas, o processo manteve-se na região em que a temperatura permanece alta, o que implicando na maior variação do fator R_p . Isto foi um indicativo da necessidade do au-

mento do limite de estruturas calculadas de forma a verificar a sua convergência. Para $q_T = 3$ ocorre justamente o contrário, ou seja, a temperatura decai muito rapidamente deixando, em todas as tentativas, o algoritmo preso em um mínimo local. No caso do decaimento tipo degrau, este foi codificado de forma que conseguíssemos manter uma comparação coerente. Mantivemos 100 ciclos de redução de temperatura com 20 ciclos de temperatura constante cada. Apesar de se conseguir os valores finais médios mais baixos que os casos com $q_T = 1,1$ e $q_T = 3,0$, este tipo de redução da temperatura ainda se manteve-se muito rápido, porém houve um indicativo da diminuição da variação do fator R_P ao final do processo. Além disso, houve a verificação de um incremento significativo no tempo computacional. A partir destes testes pudemos concluir que o FSA ($q_V = 2$, $q_T = 2$ e $q_A = 1$) permanece ainda como a variação do GSA que resulta em melhores resultados e menor esforço computacional, para o processo de otimização em LEED, estando de acordo com trabalhos anteriores [3].

A segunda parte do trabalho consistiu na comparação teoria *vs* experimento também se utilizando o FSA como máquina de busca. Para o sistema Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb, realizamos 13 buscas estruturais, variando cinco parâmetros estruturais e um não estrutural, com os pontos iniciais aleatoriamente escolhidos. Assim obtivemos 84,6 % de convergência com um fator $\langle R_P \rangle = 0,2883 \pm 0,0002$, que equivale a uma discrepância de 51,7 % do melhor valor obtido na literatura [67]. No sistema Au(110) (1×2) - *missing row* seguimos o procedimento semelhante, com 10 buscas estruturais e variando 11 parâmetros estruturais e um não estrutural. Porém, por conta da quantidade de parâmetros variados, só obtivemos a convergência em 33 % das buscas, atingindo o fator $\langle R_P \rangle = 0,3784 \pm 0,0357$, que equivale a uma discrepância de 89,2 % em relação ao melhor valor encontrado na literatura [68]. A razão de nossos resultados estarem distantes dos encontrados em outros trabalhos está relacionada o nível de otimização utilizado, que em

nosso caso tratou-se de se obter uma indicação da direção do mínimo global, sendo que nos trabalhos anteriores [67, 68] revelou-se identificar realmente o valor do mínimo global, através dos níveis mais acurados de refinamento. Outro ponto a se destacar que influenciou na obtenção de valores de discrepantes em relação à literatura está relacionada com a quantidade de termos da expansão das diferenças de fase, que, de maneira a reduzir o tempo computacional, modificamos o valor de $L_{\text{máx}}$ de 10 para nove, no caso do sistema Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb, e de 12 para sete, no caso do sistema Au(110) (1×2) - *missing row*.

Referências Bibliográficas

- [1] VAN HOVE, Michael A. **SSD Structures by Technique**. Kowloon. Disponível em: <http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/gallery/ssdtech.html>. Acesso em: 22.julho.2011.
- [2] TSALLIS, Constantino; STARIOLO, Daniel A. Generalized Simulated Annealing. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, North-Holland, v.233, n.2, p.395-406, Nov.1996. ISSN 0378-4371.
- [3] CORREIA, Eduardo dos R.; NASCIMENTO, Von B.; CASTILHO, Caio M.C de; ESPERIDIÃO, Antônio S.C., SOARES, Edmar A.; CARVALHO, Vagner E. de. The Generalized Simulated Annealing Algorithm in the Low Energy Electron Diffraction Search Problem. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v.17, n.1, p.1-16, Jan.2005. ISSN 1361-648X.
- [4] VAN HOVE, Michael A. **LEED Calculation Home Page**. Kowloon. Disponível em: <http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html>. Acesso em: 12.julho.2007.
- [5] LOPES, Elton Luiz. **Determinação da Estrutura Atômica da Superfície (001) de FeO e InSb via Difração de Elétrons**. 2007. 95p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [6] CASTILHO, Caio M.C. de; NASCIMENTO, Von B.; SOARES, Edmar A.; ESPERIDIÃO, Antônio S.C.; MOTA, Fernando B.; CARVALHO Vagner E. de. Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e a Determinação da Estrutura Atômica de Superfícies Ordenadas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v.27, n.4, p.527-543, Dez.2005. ISSN 1086-9126.
- [7] PENDRY, J.B. **Low Energy Electron Diffraction: The Theory and its Application to Determination of Surface Structure**. London: Academic Press, 1974. v.único, 407p. ISBN 978-01-25-50550-5.
- [8] CRUZ, Danilo Santos. **Estudo da Formação das Fases FeO e MnO Depositados na Face 111 da Prata**. 2007. 93p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- [9] WOODRUFF, D.P.; DELCHAR, T.A. **Modern Techniques of Surface Science**. Cambridge: Cambridge University Press, 1986. cap.2, p.14-71. ISBN 0-521-303060-7.
- [10] HUDSON, John B. **Surface Science: An Introduction**. Stoneham: Butterworth Heinemann, 1992. cap.1, p.6-18. ISBN 0-7506-9159-X.

- [11] KOLASINSKI, Kurt W. **Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience**. Baffins Lane: John Wiley & Sons, 2002. cap.2, p.45-52. ISBN 0-471-49245-0.
- [12] VAN HOVE, M.A.; WEINBERG, W.H.; CHAN, C.M. **Low-Energy Electron Diffraction: Experiment Theory and Surface Structure Determination**. Berlin: Springer-Verlag, 1986, 603p.(Spinger Series in Surface Science, n.6). ISBN 3-540-16262-3.
- [13] CHRISTMANN, K.; ERTL, G.; SCHOBER, O. LEED Intensities from Clean and Hydrogen Covered Ni(100) and Pd(111) Surfaces. **Surface Science**, North-Holland, v.40, n.1, p.61-70, Oct.1973. ISSN 0039-6028.
- [14] VAN HOVE, M.A.; TONG, S.Y. **Surface Crystallography by LEED: Theory, Computation and Structural Results**. Berlin: Springer-Verlag, 1979, 286p (Spinger Series in Chemical Physics, n.2). ISBN 3-540-09194-7.
- [15] CLARKE, L.J. **Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction**. Chichester: John Wiley & Sons, 1985, v. único, 329p. ISBN 0-471-90513-5.
- [16] BARRET, S.D.; DHESI, S.S. **The Structure of Rare-Eath Metal Surfaces**. London: Imperial College Press, 2001. cap.6, p.155-177. ISBN 1-86094-165-6.
- [17] ZANAZZI, E.; JONA, F. A Reliability Factor for Surface Structure Determinations by Low-Energy Electron Diffraction. **Surface Science**, North-Holland, v.62, n.1, p.61-80, Jan.1977. ISSN 0039-6028.
- [18] HEINZ, K.; BESOLD, G. Comparison of Zanazzi-Jona and Pendry Reliability Factors Over an Extended Energy Range. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, Bristol, v.16, n.7, p.1299-1306, Mar.1983. ISSN 0022-3719.
- [19] PENDRY, J.B. Reliability Factors for LEED Calculations. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, Bristol, v.13, n.5, p.937-944, Feb.1980. ISSN 0022-3719.
- [20] WANG, Jian. **Low Energy Electron Diffraction Studies of Transition Metal Oxide Surfaces and Films**. 2005. 113p. Tese (Doktor Rerum Naturalium) - Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Winttenberg, Halle.
- [21] ROUS, P.J.; PENDRY, J.B. The Theory of Tensor LEED. **Surface Science**, North Holland, v.219, n.3, p.355-372, Sept.1989. ISSN 0039-6028.
- [22] ROUS, P.J. The Tensor LEED Approximation and Surface Crystallography by Low-Energy Electron Diffraction. **Progress in Surface Science**, Amsterdam, v.39, n.1, p.3-63, Jan.1992. ISSN 0079-6816.
- [23] ROUS, P.J; PENDRY, J.B.; SALDIN, D.K. Tensor LEED: A Technique for High-Speed Surface-Structure Determination. **Physical Review Letters**, Ridge, v.57, n.23, p.2951-2955, Dec.1986. ISSN 1079-7114.
- [24] KLEINLE, G.; MORITZ, W.; ADAMS, D.L.; ERTL, G. A Novel Procedure for Fast Surface Structural Analysis Based on LEED Intensity Data. **Surface Science Letters**, London, v.219, n.3, p.L637-L645, Sept.1989. ISSN 0039-6028.

- [25] KLEINLE, G.; MORITZ, W.; ERTL, G. An Efficient Method for LEED Crystallography. **Surface Science**, North-Holland, v.238, n.1-3, p.119-131, Nov.1990. ISSN 0039-6028.
- [26] OVER, H.; MORITZ, W.; ERTL, G. Anisotropic Atomic Motions in Structural Analysis by Low Energy Electron Diffraction. **Physical Review Letters**, Ridge, v.70, n.3, p.315-318, Jan.1993. ISSN 1079-7114.
- [27] NELDER, J.A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **Computer Journal**, Oxford, v.7, n.4, p.308-313, Jan.1965. ISSN 1460-2067.
- [28] SPENDLEY, W.; HEXT, G.R.; HIMSWORTH, F.R. Sequential Application of Simplex Designs in Optimisation and Evolutionary Operation. **Technometrics**, Alexandria, v.4, n.4, p.441-461, Nov.1962. ISSN 0040-1706.
- [29] PRESS, William H.; TEUKOLSKY, Saul A.; VETTERLING, William T.; FLANNERY Brian P. **Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing**. 02.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. v.1 of Fortran Numerical Recipes, cap.10, p.387-448. ISBN 0-521-43064-X.
- [30] NASCIMENTO, Von Braun. **Processos de Otimização na Análise LEED e Estudo da Estrutura dos Sistemas Ag(110) e Ag(111)/Sb**. 2001. 142p. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [31] VAN HOVE, M.A.; MORITZ, W.; OVER, H.; ROUS, P.J.; WANDER, A.; BARBIERI, A.; MATERER, N. STARKE, U.; SOMORJAI, G.A. Automated Determination of Complex Surface Structures by LEED. **Surface Science Reports**, North-Holland, v.19, n.3-6, p.191-229, Dec.1993. ISSN 0167-5729.
- [32] HOLLAND, John H. **Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence**. Cambridge: MIT Press, 1992. ISBN 978-0262581110.
- [33] KIRKPATRICK, S.; GELATT JR, C.D.; VECCHI, M.P. Optimization by Simulated Annealing. **Science**, Washington DC, v.220, n.4598, p.671-680, May.1983. ISSN 1095-9203.
- [34] KIRKPATRICK, Scott. Optimization by Simulated Annealing: Quantitative Studies. **Journal of Statistical Physics**, Berlin, v.34, n.5-6, p.975-986, Mar.1984. ISSN 1572-9613.
- [35] ČERNÝ, V. Thermodynamical Approach to the Traveling Salesman Problem: An Efficient Simulation Algorithm. **Journal of Optimization Theory and Applications**, Norwell, v.45, n.1, p.41-51, Jan.1985. ISSN 1573-2878.
- [36] MUNDIM, Kleber. **Generalized Simulated Annealing**. Brasília, 1997. Versão, 13.julho.1997. Disponível em: <<http://www.unb.br/iq/kleber/GSA/artigo2/node2.html>>. Acesso em: 24.março.2009.
- [37] METROPOLIS, Nicholas; ROSENBLUTH, Arianna W.; ROSENBLUTH, Marshall N.; TELLER, Augusta H.; TELLER, Edward. Equation of State Calculations by

- Fast Computing Machines. **Journal of Chemical Physics**, New York, v.21, n.6, p.1087-1092, June.1953. ISSN 1089-7690.
- [38] GEMAN, Stuart; GEMAN, Donald. Stochastic Relaxation, Gibbs Distributions, and the Bayesian Restoration of Images. **IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence**, Los Alamitos, v.PAMI-6, n.6, p.721-741, Nov.1984. ISSN 0162-8828.
- [39] SZU, Harold; HARTLEY, Ralph. Fast Simulated Annealing. **Physics Letters A**, North-Holland, v.122, n.3-4, p.157-162, June.1987. ISSN 0375-9601.
- [40] TSALLIS, Constantino. Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics. **Journal of Statistical Physics**, Berlin, v.52, n.1-2, p.479-487, June.1988. ISSN 1572-9613.
- [41] CURADO, E.M.F.; TSALLIS, C. Generalized Statistical Mechanics: Connection with Thermodynamics. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, Bristol, v.24, n.2, p.L69-L72, Jan.1991. ISSN 1751-8121.
- [42] RAMSHAW, John D. Thermodynamic Stability Conditions for the Tsallis and Rényi Entropies. **Physics Letters A**, North-Holland, v.198, n.2, p.119-121, Feb.1995. ISSN 0375-9601.
- [43] TSALLIS, Constantino. Comment on "Thermodynamic Stability Conditions for the Tsallis and Rényi Entropies" by J. D. Ramshaw. **Physics Letters A**, North-Holland, v.206, n.5-6, p.389-391, Oct.1995, ISSN 0375-9601.
- [44] NASCIMENTO, V.B.; CARVALHO, V.E. de; CASTILHO, C.M.C. de; SOARES, E.A.; BITTENCOURT, C.; WOODRUFF, D.P. The Simulated Annealing Global Search Algorithm Applied to the Crystallography of Surfaces by LEED. **Surface Review and Letters**, Hackensack, v.6, n.5, p.651-661, Oct.1999. ISSN 1793-6667.
- [45] DEVROYE, Luc. **Non-Uniform Random Variate Generation**. New York: Springer-Verlag, 1986. cap.02, p.27-30. ISBN 0-387-96305-7.
- [46] DENG, J.; CHEN, H.; CHANG, C.; YANG, Z. A Superior Random Number Generator for Visiting Distribution in GSA. **International Journal of Computer Mathematics**, London, v.81, n.1, p.103-120, Jan.2004. ISSN 1029-0265.
- [47] MANTEGNA, Rosario Nunzio. Fast, Accurate Algorithm for Numerical Simulation of Lévy Stable Stochastic Processes. **Physical Review E**, Ridge, v.49, n.5, p.4677-4683, May.1994. ISSN 1550-2376.
- [48] DENG, J.; CHANG, C.; YANG, Z. An Exact Random Number Generator for Visiting Distribution in GSA. **International Journal of Simulation**, Nottingham, v.06, n.12-13, p.54-61, Nov.2005. ISSN 1473-804X.
- [49] SCHANZE, Thomas. An Exact D -Dimensional Tsallis Random Number Generator for Generalized Simulated Annealing. **Computer Physics Communications**, Amsterdam, v.175, n.11-12, p.708-712, Dec.2006. ISSN 0010-4655.
- [50] DALL'IGNA JÚNIOR, Alcino; SILVA, Renato S.; MUNDIM, Kleber C.; DARDENNE, Laurent E. Performance and Parametrization of the Algorithm Simplified Generalized Annealing. **Genetics and Molecular Biology**, Ribeirão Preto, v.27, n.4, p.616-622, 2004. ISSN 1678-4685.

- [51] XIANG, Y.; GONG, X.G. Efficiency of Generalized Simulated Annealing. **Physical Review E**, Ridge, v.62, n.3, p.4473-4476, Sept.2000. ISSN 1550-2376.
- [52] INGBER, L. Simulated Annealing: Practice versus Theory. **Mathematical and Computer Modelling**, Amsterdam, v.18, n.11, p.29-57, Dec.1993. ISSN 0895-7177.
- [53] ANDRADE, Micael D. de; MUNDIM, Kleber C.; MALBOUISSON, Luiz A.C. Convergence of the Generalized Simulated Annealing Method with Independent Parameters for the Acceptance Probability, Visitation Distribution, and Temperature Functions. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v.108, n.13, p.2392-2397, July.2008. ISSN 1097-461X.
- [54] ROUS, P.J. A Global to the Search Problem in Surface Crystallography by Low-Energy Electron Diffraction. **Surface Science**, North-Holland, v.296, n.3, p.358-373, Nov.1993. ISSN 0039-6028.
- [55] NASCIMENTO, Von B.; CARVALHO, Vagner E. de; CASTILHO, Caio M.C. de; COSTA, Bismack V.; SOARES, Edmar A. The Fast Simulated Annealing Algorithm Applied to the Search Problem in LEED. **Surface Science**, North-Holland, v.487, n.1-3, p.15-27, July.2001. ISSN 0039-6028.
- [56] DÖLL, R.; VAN HOVE, M.A. Global Optimization in LEED Structure Determination Using Genetic Algorithms. **Surface Science**, North-Holland, v.355, n.1-3, p.L393-L398, June.1996. ISSN 0039-6028.
- [57] VIANA, M.L.; SIMÕES E SILVA, W.; SOARES, E.A.; CASTILHO, C.M.C. de; VAN HOVE, M.A. Scaling Behavior of Genetic Algorithms Applied to Surface Structural Determination by LEED. **Surface Science**, North-Holland, v.602, n.21, p.3395-3402, Nov.2008. ISSN 0039-6028.
- [58] ALVARENGA, Mário Luiz Viana. **Estudo e Aplicação de Algoritmos Genéticos em Análise Estrutural de Superfícies Sólidas via Difração de Elétrons**. 2009. 130p. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [59] Intel Corporation. **Intel Fortran Compiler Professional Edition 11.1 for Linux**. Santa Clara. Versão, 2009. Disponível em <http://software.intel.com/sites/products/collateral/hpc/compilers/flin_brief.pdf>. Acesso em 05.outubro.2009.
- [60] MORIMOTO, Carlos Eduardo. **Linux Ferramentas Técnicas: Guia Prático**. 2.ed. Porto Alegre: Sul Editores, 2006. cap.2. p.112-114. v. único. ISBN 85-99-59305-6.
- [61] DUKE, C.B.; PATON, A.; FORD, W.K. Dynamical Analysis of Low-Energy-Electron-Diffraction Intensities from CdTe(110). **Physical Review B**, Ridge, v.24, n. 6, p.3310-3317, Sept.1981. ISSN 1550-235X.
- [62] COWELL, P.G.; CARVALHO, V.E. de. Unconstrained Optimisation in Surface Crystallography by LEED: Preliminary Results of its Application to CdTe(110). **Surface Science**, North-Holland, v.187, n.1, p.175-193, Aug.1987. ISSN 0039-6028.
- [63] SOARES. E.A; CARVALHO, V.E. de; NASCIMENTO, V.B. A Layer-by-Layer Study of CdTe(110) Surface Debye Temperature and Thermal Vibrations by Low

- Energy Electron Diffraction. **Surface Science**, North-Holland, v.431, n.1-3, p.74-83, July.1999. ISSN 0039-6028.
- [64] WINTER, Mark. **WebElements: Periodic Table of the Elements**. Sheffield, setembro.1993. Versão, 13.mai.2008. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 07.outubro.2010.
- [65] Wikimedia Foundation Inc. **Cadmium Telluride**. St. Petersburg, 2001. Versão, 21.outubro.2010. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_telluride>. Acesso em: 25.outubro.2010.
- [66] GSUMA. **Grupo de Física de Superfícies e Materiais**. Salvador. Disponível em: <<http://www.superficie.ufba.br>>. Acesso em: 13.novembro.2010.
- [67] NASCIMENTO, Von B.; PANIAGO, Roberto; SIERVO, Abner de; CASTILHO, Caio M.C. de; LANDERS, Richard, SOARES, Edmar A.; CARVALHO, Vagner E. de. Structural Study of the Ag(110) $c(2 \times 2)$ - Sb Phase by Low Energy Electron Diffraction. **Surface Science**, North-Holland, v.572, n.2-3, p.337-346, Nov.2004. ISSN 0039-6028.
- [68] REIS, D.D. dos; NEGREIROS, F.R.; CARVALHO, V.E. de; SOARES, E.A. Geometry of the Au(110) (1×2) Missing-Row Clean Surface: A New LEED and DFT Study. **Surface Science**, North-Holland, v.604, n.5-6, p.568-573, Mar.2010. ISSN 0039-6028.
- [69] VAN DER VEGT, H.A.; HUISMAN, W.J.; HOWES, P.B.; VLIEG, E. The Effect of Sb on the Nucleation and Growth of Ag on Ag(100). **Surface Science**, North-Holland, v.330, n.2, p.101-112, June.1995. ISSN 0039-6028.
- [70] NOAKES, T.C.Q.; HUTT, D.A.; MCCONVILLE, C.F.; WOODRUFF, D.P. Structural Investigation of Ordered Sb Adsorption Phases on Ag(111) Using Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy. **Surface Science**, North-Holland, v.372, n.1-3, p.117-131, Feb.1997. ISSN 0039-6028.
- [71] SOARES, E.A.; BITTENCOURT, C.; NASCIMENTO, V.B.; CARVALHO, V.E. de; CASTILHO, C.M.C. de; MCCONVILLE, C.F.; CARVALHO, A.V. de; WOODRUFF, D.P. Structure Determination of Ag(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ - Sb by Low-Energy Electron Diffraction. **Physical Review B**, Ridge, v.61, n.20, p.13983-13987, May.2000. ISSN 1550-235X.
- [72] DE VRIES, S.A.; HUISMAN, W.J.; GOEDTKINDT, P.; ZWANENBURG, M.J.; BENNET, S.L.; ROBINSON, I.K.; VLIEG, E. Surface Atomic Structure of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ - Sb Reconstructions of Ag(111) e Cu(111). **Surface Science**, North-Holland, v.414, n.1-2, p.159-169, Sept.1998. ISSN 0039-6028.
- [73] QUINN, P.D.; BROWN, D.; WOODRUFF, D.P.; BAILEY, P.; NOAKES, T.C.Q. Structural Study of the Adsorption of Sb on Ag(111) Using Medium Energy Ion Scattering. **Surface Science**, North-Holland, v.511, n.1-3, p.43-56, June.2002. ISSN 0039-6028.
- [74] COPEL, M.; GUSTAFSSON, T. Structure of Au(110) Determined with Medium-Energy-Ion Scattering. **Physical Review Letters**, Ridge, v.57, n.6, p.723-726, Aug.1986. ISSN 1079-7114.

- [75] COPEL, M.; FENTER, P.; GUSTAFSSON, T. The Reconstruction and Relaxation of Ir(110) and Au(110) Surfaces. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Research Triangle Park, v.5, n.4, p.742-746, July.1987. ISSN 0734-2101.
- [76] GRITSCH, T.; COULMAN, D.; BEHM, R.J.; ERTLA, G. A Scanning Tunneling Microscopy Investigation of the Structure of the Pt(110) and Au(110) Surfaces. **Surface Science**, North-Holland, v.257, n.1-3, p.297-306, Nov.1991. ISSN 0039-6028.
- [77] ROST, M.J.; VAN ALBADA, S.B.; FRENKEN, J.W.M. Shape and Evolution of Vacancy Islands on a Missing Row Reconstructed Surface: Au(110). **Surface Science**, North-Holland, v.518, n.1-2, p.21-38, Oct.2002. ISSN 0039-6028.
- [78] ROBINSON, I.K. Direct Determination of the Au(110) Reconstructed Surface by X-Ray Diffraction. **Physical Review Letters**, Ridge, v.50, n.15, p.1145-1148, Apr.1983. ISSN 1079-7114.
- [79] VLIEG, E.; ROBINSON, I.K.; KERN, K. Relaxations in the Missing-Row Structure of the (1×2) Reconstructed Surfaces of Au(110) and Pt(110). **Surface Science**, North-Holland, v.233, n.3, p.248-254, July.1990. ISSN 0039-6028.
- [80] MORITZ, W.; WOLF, D. Structure Determination of the Reconstructed Au(110) Surface. **Surface Science**, North-Holland, v.88, n.2-3, p.L29-L34, Oct.1979. ISSN 0039-6028.
- [81] MORITZ, W.; WOLF, D. Multilayer Distortion in the Reconstructed (110) Surface of Au. **Surface Science**, North-Holland, v.163, n.1, p.L655-L665, Nov.1985. ISSN 0039-6028.
- [82] HÖFNER, C.; RABALAIS, J.W. Surface and Subsurface Distortions of the Au{110}-(1×2) Structure. **Surface Science**, North-Holland, v.400, n.1-3, p.189-196, Mar.1998. ISSN 0039-6028.
- [83] YAMAGHISHI, Takahiro; TAKAHASHI, Kunio; ONZAWA, Tadao. Modified Embedded Atom Method Calculations for Reconstructed (110) Surfaces of Face-Centered Cubic Metals. **Surface Science**, North-Holland, v.445, n.1, p.18-22, Jan.2000. ISSN 0039-6028.
- [84] ZHANG, Jian-Min; LI, Hong-Yan; XU, Ke-Wei. Reconstructed (110) Surfaces of FCC Transition Metals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Amsterdam, v.67, n.8, p.1623-1628, Aug.2006. ISSN 0022-3697.
- [85] NDUWIMANA, A.; GONG, X.G.; WANG, X.Q. Relative Stability of Missing-Row Reconstructed (110) Surfaces of Noble Metals. **Applied Surface Science**, North-Holland, v.219, n.1-2, p.129-135, Oct.2003. ISSN 0169-4332.
- [86] OLIVIER, Stéphane; TRÉGLIA, Guy; SAÚL, Andrés; WILLAIME, François. Influence of Surface Stress in the Missing Row Reconstruction of fcc Transition Metals. **Surface Science**, North-Holland, v.600, n.24, p.5131-5135, Dec.2006. ISSN 0039-6028.
- [87] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHIMIDT, W.G. First-Principles Calculations of Clean Au(110) Surfaces and Chemisorption of Atomic Oxygen. **Physical Review B**, Ridge, v.79, n.4, p.045412, Jan.2009. ISSN 1550-235X.

- [88] REIS, Diogo Duarte dos. **Estudo da Geometria Atômica dos Sistemas Au(110) e Au(110)-Sb**. 2010. 119p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [89] National Renewable Energy Laboratory. **NREL: Cadmium Use in Photovoltaics Home Page**. Golden. Version, 10.junho.2009. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/pv/cdte/>>. Acesso em: 07.outubro.2010.
- [90] FLECHER, Roger. **Practical Methods of Optimization**. 02.ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1987. v. único, 436p. ISBN 0-471-91547-5.

A CÓDIGO FONTE DA FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DO GSA

Este código, encontrado no trabalho do GSA original [2], foi escrito, por questões de simplificação, para o caso em que se utiliza a busca em uma única variável independente em cada vez. Em outras palavras, significa $D = 1$. Em termos práticos esta simplificação não afeta consideravelmente o processo, pois, dentro de uma certa tolerância, é possível tratar um caso de busca N -dimensional em N casos unidimensionais.

Vendo similaridade entre a equação 71 e a distribuição de Lévy¹, Tsallis e Stariolo [2] adotaram as idéias de Mantegna [47] que visa a simulação de processos estocásticos de Lévy, no qual é possível fazer uma adequação de uma determinada distribuição por outras mais simples, determinando valor de dois parâmetros livres, o $K(q_V)$ e $C(q_V)$, pelo ajuste do comportamento na origem e no extremo desta nova distribuição de acordo com a distribuição em estudo.

```
function visita(q,temp,idum)
c
c The arguments q, temp and idum are the parameter qv of the
c visiting distribution function, the temperature and the
c seed for a uniform random number generator.
c This program calls the routines gasdev and gammln from Numerical
c Recipes in Fortran.
c
double precision visita
```

¹A distribuição de Lévy é bastante utilizada na econofísica para descrever comportamentos característicos da bolsa de valores (índices do tipo IBOVESPA) e em outros campos tais como o ritmo cardíaco de indivíduos saudáveis ou fotocondutividade em semicondutores amorfos. É dada, na sua forma simétrica e com média zero, pela expressão

$$L_\alpha(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\gamma q^\alpha} \cos(qx) dq$$

com α , chamado parâmetro de Lévy, compreendido no intervalo $0 < \alpha \leq 2$, e γ um fator de escala positivo. Esta distribuição tem dois limites característicos que são a distribuição gaussiana para $\alpha = 2$ e a distribuição de Cauchy-Lorentz para $\alpha = 1$.

```
pi = 3.14159265
fator1 = exp(log(temp)/(q-1.))
fator2 = exp((4.-q)*log(q-1.))
fator3 = exp((2.-q)*log(2.)/(q-1.))
fator4 = (sqrt(pi)*fator1*fator2)/(fator3*(3.-q))
fator5 = (1./(q-1.))-0.5

c Calculates the Gamma Function using the reflection formula for
c 0 < arg < 1

fator6 = pi*(1.-fator5)/sin(pi*(1.-fator5))/exp(gammln(2.-fator5))
sigmax = exp(-(q-1.)*log(fator6/fator4)/(3.-q))
x = sigmax*gasdev(idum)
y = gasdev(idum)
den = exp((q-1.)*log(abs(y))/(3.-q))
visita = x/den
return
end
```

B CÓDIGO FONTE DA IMPLEMENTAÇÃO DO GSA AO SATLEED.

O código abaixo foi escrito em FORTRAN afim de não descaracterizar o código SATLEED original. Pode ser usado para todas as estruturas que o SATLEED suporta, porém não está generalizado, necessitando de adequações aos quais e quantos parâmetros entrarão na busca estrutural.

C Este código representa é uma implementação do GSA [1] ao conjunto de
C programas SATLEED, conforme o estudo promovido por Correia et. al [2],
C no qual analisa-se o comportamento do fator R para várias estruturas
C escolhidas conforme uma determinada distribuição.

C

C [1] C. Tsallis, D.A. Stariolo; Phys. A. 233 (1996) 395.

C [2] E.R. Correia, V.B. Nascimento, C.M.C. de Castilho, A.S.C.

C Esperidião, E.A. Soares, V.E. de Carvalho; J. Phys: Condens.

C Matter. 17 (2005), 1.

C [3] V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho; Surf.

C Sci. 487 (2001), 15.

```
PROGRAM GSASATLEEDv1
```

```
INTEGER INST1,INLAY,INEL,NMESTMAX,NLAY,I1,I2,I3,I4,NCYCLES,  
& XYZ,CAMADA,NSEED,NVISITA,NRAN3,ITSTRUCT,NST1,NEL,I,II,III,  
& NRAN31,NVISITA1,ICEA,ICFL,JT,ESTRUTMENOR
```

```
REAL CONVRBOHR,DESVMAXFPOS,FPOS,FPOSREF,PENDRF,THDBREF,  
& THDB,TEMPERATURA,VARPARAM,VARPARAMF,QA,QV,QT,TZERO,RPACANT,  
& VVREF,VV,FTIME,CPU,RAN3,MUDO,TEMPERATURE,RAUX,RPATUAL,MENORRP,  
& TEMP
```

```
DOUBLE PRECISION VDIST
```

C Os parâmetros abaixo são passados para algumas sub-rotinas e são
C utilizadas para delimitar o tamanho das variáveis de acúmulo. Alguns
C deles devem ter o mesmo valor que o indicado nos arquivos tleed1n.f e
C tleed2n.f.

C INST1 e INLAY = Presentes nos arquivos tleed1n.f e tleed2n.f. Deve-se
C por os mesmos valores.

C INEL = Proveniente do arquivo "tleed5.i". Deve-se manter um
C maior ou igual à variável NEL presente no arquivo
C "tleed5.i".

C NMESTMAX = Número máximo de estruturas que será suportada pelo
C programa.

C CONVRBOHR = Fator de conversão de unidades entre angstrom e raio de
C Bohr. Não deve ser modificado.

```

PARAMETER (INST1 = 4,INLAY = 8,INEL = 5)
PARAMETER (NMESTMAX = 30000)
PARAMETER (CONVRBOHR = 0.529177249)

DIMENSION NLAY(INST1),DESVMAXFPOS(INST1,INLAY,3),
& FPOS(INST1,INLAY,3),FPOSREF(INST1,INLAY,3),
& PENDRF(NMESTMAX),THDBREF(INEL),THDB(INEL),TEMPERATURA(NMESTMAX),
& VARPARAM(INST1,INLAY,3,NMESTMAX),
& VARPARAMF(INST1,INLAY,3,NMESTMAX)

CHARACTER*20 TITULO

200 FORMAT("ESTRUTURA NUMERO: ",I6)
201 FORMAT(F5.1)
202 FORMAT(I5)
203 FORMAT("TEMPO DE PROCESSAMENTO (S):"/,F9.2)
204 FORMAT("ESTRUTURAS FORA DOS LIMITES:"/,I20)
205 FORMAT("NUMERO TOTAL DE ESTRUTURAS:"/,I7)
206 FORMAT("FATOR R DA ESTRUTURA DE REFERENCIA:"/,F7.4)
207 FORMAT("TEMPERATURA INICIAL:"/,F9.4)
208 FORMAT("TEMPERATURA FINAL:"/,F9.4)
209 FORMAT(3F9.4)
210 FORMAT("CONTADOR DA FUNCAO DISTRIBUICAO:"/,I20)
211 FORMAT("CONTADOR DE NUMERO ALEATORIO:"/,I20)
212 FORMAT("NUMERO DE ESTRUTURAS ACEITAS:"/,I7)
213 FORMAT("NUMERO DA ESTRUTURA DE MENOR RP:"/I7)
214 FORMAT("O MENOR RP:"/,F7.4)
215 FORMAT("COORDENADAS"/)

C Arquivos de entrada e saída do programa.
C GSA.in          = Arquivo de entrada que contém os dados típicos do
C                 GSA e das rotinas de números aleatórios.
C fatorr         = Arquivos para a escrita do valor do fator R da estru-
C                 tura atual. Bastante volátil e é criado
C                 automaticamente, durante o cálculo. É nele que se escreve
C                 o valor do fator R da estrutura em cálculo.
C DESVMAX.I      = Arquivo de entrada que indica o máximo deslocamento
C                 permitido para cada uma das variáveis da busca GSA.
C COORDENADAS.0 = Arquivos que é guardado o valor das coordenadas de
C                 todas as estruturas calculadas.
C Os arquivos de saída a seguir apresentam a mesma estrutura. Três
C colunas, cujo significado são: número da estrutura, valor do fator R,
C temperatura de cálculo.
C ESTRUTTOTAL.0 = Apresenta-se todas as estruturas calculadas enumeradas
C                 em ordem.
C ACEITOS.0      = Apresenta-se todas as estruturas aceitas. A numeração
C                 segue a ordem de aceitação.
C Nas sub-rotinas deste código, existem alguns arquivos de saída.

```

```

OPEN (UNIT = 11,FILE = "GSA.in",STATUS = "OLD")
OPEN (UNIT = 3, FILE = "fatorr",STATUS = "UNKNOWN")
OPEN (UNIT = 13,FILE = "DESVMAX.I",STATUS = "OLD")
OPEN (UNIT = 16,FILE = "COORDENADAS.O",STATUS = "NEW")
OPEN (UNIT = 17,FILE = "ESTRUTTOTAL.O",STATUS = "NEW")
OPEN (UNIT = 18,FILE = "ACEITOS.O",STATUS = "NEW")
OPEN (UNIT = 19,FILE = "ENCONTRADO.O",STATUS = "NEW")

```

C Um marcador para a contagem do tempo de processamento. Serve como uma
C forma de controle do processo.

```
I1 = MCLOCK()
```

C Leitura dos dados de inicialização do GSA contidos no arquivo GSA.in,
C aberto através da unidade 11.

C TITULO = Um cabeçalho do arquivo.

C QA = Parâmetro de controle da função aceitação.

C QT = Parâmetro de controle da função temperatura.

C QV = Parâmetro de controle da função distribuição ou função
C visita.

C NCYCLES = Número de estruturas a ser calculada.

C TZERO = Temperatura inicial.

C XYZ = Indica quantas variáveis deve ser incluídas na busca.

C Pertencem a uma mesma camada, por exemplo: XYZ = 1,
C efetua-se a busca somente na variável X; XYZ = 2, busca nas
C variáveis X e Y, simultaneamente; XYZ = 3 (não recomendado),
C busca nas variáveis X, Y e Z, simultaneamente.

C CAMADA = Indica em quantas camadas se efetuará a busca, levando-se em
C consideração o parâmetro XYZ. A dimensão total da busca será
C XYZ multiplicada por CAMADA.

C NSEED = Semente do geradores de números aleatórios RAN1 e RAN3.

C NVISITA = Em caso de rodadas anteriores, indicar quantas vezes foi
C chamada a sub-rotina VISITA. Esta opção não foi implementada
C ainda.

C NRAN3 = Quantas chamadas da sub-rotina RAN3. Esta opção não foi
C implementada ainda.

```

READ(11,*)TITULO
READ(11,201)QA
READ(11,201)QT
READ(11,201)QV
READ(11,202)NCYCLES
READ(11,201)TZERO
READ(11,202)XYZ
READ(11,202)CAMADA
READ(11,202)NSEED
READ(11,202)NVISITA
READ(11,202)NRAN3

```

C Contador geral de estruturas.

```
ITSTRUCT = 0
```

C Usado somente para copiar a estrutura de referência em um arquivo
C separado.

```
CALLSYSTEM("cp tleed5.i ESTRUTURA.ref")
```

C Cálculo do tensor LEED e seu respectivo fator R para a estrutura de
C referência.

```
CALL SATLEED(ITSTRUCT)
```

C Leitura do valor do fator R a partir do arquivo "fatorr".

```
READ(3,*) RPACANT  
WRITE(*,*) "Fator R:  ", RPACANT
```

C As sub-rotinas abaixo, fazem leitura e escrita de uma nova estrutura,
C ou seja, a reconstrução do arquivo "tleed5.i".

```
CALL LER_REF(INST1,INLAY,INEL,NMESTMAX,VVREF,THDBREF,FPOSREF,  
& NST1,NLAY,NEL,CONVRBOHR)  
CALL LER_TLEED5(INST1,INLAY,INEL,NMESTMAX,VV,THDB,FPOS,  
& CONVRBOHR)
```

C Leitura dos dados relativos ao deslocamento máximo permitido cujos
C dados encontram-se no arquivo "DESVMAX.I".

```
DO 100 I = 1,NST1  
  DO 101 II = 1,NLAY(I)  
    READ(13,*) (DESVMAXFPOS(I,II,III),III = 1,3)  
    DO 102 III = 1,3  
      DESVMAXFPOS(I,II,III) = DESVMAXFPOS(I,II,III)/CONVRBOHR  
102    CONTINUE  
101  CONTINUE  
100  CONTINUE
```

C Ponto de marcação do tempo de processamento.

```
I3 = MCLOCK()  
FTIME = FLOAT(I3-I1)  
CPU = ABS(FTIME)/1000.0  
WRITE(*,203)CPU  
WRITE(*,*)  
WRITE(*,*)
```

C Neste ponto inicializam-se todos os contadores utilizados no "loop" do

```

C GSA.
C NRAN31 = Contador atual da sub-rotina RAN3.
C NVISITA1 = Contador atual da função visita.
C ICEA = Contador de estruturas aceitas.
C ICFL = Contador de possíveis estruturas com os limites fora do
C determinado no arquivo "DESVMAX.I".

```

```

NRAN31 = 0
NVISITA1 = 0
ICEA = 0
ICFL = 0

```

```

C Temperatura do sistema.

```

```

TEMP = TZERO

```

```

C Para o caso de ter havido cálculos anteriores. Continuar do ponto onde
C foi parado.

```

```

IF (NRAN3.GT.0) THEN
  DO 103 I = 1,NRAN3
    MUDDO = RAN3(NSEED)
    NRAN31 = NRAN31 + 1
103  CONTINUE
END IF

```

```

C Para o caso de ter havido cálculos anteriores. Continuar do ponto onde
C foi parado.

```

```

IF (NVISITA.GT.0) THEN
  DO 104 I = 1,NVISITA
    CALL DISTRIBUTION(QV,TEMP,NSEED,VDIST)
    MUDDO = REAL(VDIST)
    NVISITA1 = NVISITA1 + 1
104  CONTINUE
END IF

```

```

C Início do "loop" do GSA.

```

```

DO 105 JT = 1,NCYCLES

```

```

C Marcação de ponto de tempo de processamento.

```

```

I3 = MCLOCK()

```

```

C Cálculo da redução da temperatura.

```

```

TEMP = TEMPERATURE(TZERO,JT,QT)

```

```

DO 106 I = 1,1

```

```

DO 107 II = 1,CAMADA

```

```

DO 108 III = 1,XYZ

```

```

500  CONTINUE

```

```

C Cálculo da função distribuição.

```

```

CALL DISTRIBUTION(QV,TEMP,NSEED,VDIST)

```

```

RAUX = REAL(VDIST)

```

```

        NVISITA1 = NVISITA1 + 1
C Neste ponto é decidido se a nova estrutura obtida a partir da função
C visita está dentro do limite determinado.
        IF (ABS((FPOS(I,II,III)+RAUX)-FPOSREF(I,II,III))
          & .GT.DESVMAXFPOS(I,II,III)) THEN
            ICFL = ICFL + 1
C Caso não esteja, é novamente calculada.
            GO TO 500
        END IF
C Construído o vetor como as novas coordenadas.
        FPOS(I,II,III) = FPOS(I,II,III) + RAUX
108         CONTINUE
107         CONTINUE
106         CONTINUE
C Conta-se mais uma estrutura criada.
        ITSTRUCT = ITSTRUCT + 1

C Escreve no arquivo "VARIAVES.I" as novas coordenadas.
        WRITE(16,*)"Estrutura:  ",ITSTRUCT
        DO 109 I = 1,NST1
            DO 110 II = 1,NLAY(I)
                WRITE(16,209) (FPOS(I,II,III)*CONVRBOHR, III = 1,3)
110         CONTINUE
109         CONTINUE
C Cria-se a nova estrutura, escrevendo o arquivo "tleed5.i" os novos
C dados.
        CALL GERA_ESTRUTURA(INST1,INLAY,INEL,NMESTMAX,VVREF,
          & THDBREF,FPOSREF,VV,THDB,FPOS,CONVRBOHR)
C Cálculo do tensor LEED e seu respectivo fator R.
        CALL SATLEED(ITSTRUCT)
        REWIND(3)
        READ(3,*)RPATUAL
        WRITE(*,*)"Fator R:  ", RPATUAL

        REWIND(3)

C Neste ponto é chamado a sub-rotina SELECT para determinar se a nova
C estrutura será aceita ou não.

        CALL SELECT(INST1,INLAY,INEL,NMESTMAX,ICEA,ITSTRUCT,
          & NRAN31,QA,TEMP,VV,THDB,FPOS,NST1,NLAY,NEL,RPACANT,
          & CONVRBOHR,RPATUAL,MENORRP,PENDRF,VARPARAM,VARPARAMF,
          & NSEED)

C A última estrutura aceita é novamente adicionada ao vetor FPOS para o
C cálculo ser feito.

        DO 111 I = 1,NST1
            DO 112 II = 1,NLAY(I)

```



```

                DO 113 III = 1,3
                  FPOS(I,II,III) = VARPARAMF(I,II,III,ICEA)
113             CONTINUE
112             CONTINUE
111             CONTINUE

```

C Ponto de marcação do tempo de processamento.

```

I4 = MCLOCK()
FTIME = FLOAT(I4-I3)
CPU = FTIME/1000.0

```

```

C             WRITE(*,204)ICFL
C             WRITE(*,210)NVISITA1
C             WRITE(*,211)NRAN31
C             WRITE(*,203)CPU
C             WRITE(*,*)
105          CONTINUE

```

C Obtém-se a estrutura com o valor mínimo do fator R.

```

CALL MINIMO(NMESTMAX,PENDRF,NCYCLES,MENORRP,ESTRUTMENOR)

```

C Ponto de marcação do tempo de processamento.

```

I2 = MCLOCK()
FTIME = FLOAT(I2-I1)
CPU = ABS(FTIME)/1000.0

```

C Finalização do programa com algumas informações sobre o andamento.

```

WRITE(*,*)"*****"
WRITE(*,205)ITSTRUCT
WRITE(*,206)RPACANT
WRITE(*,212)ICEA
WRITE(*,204)ICFL
WRITE(*,207)TZERO
WRITE(*,208)TEMP
CALL TEMPO(CPU)
C             WRITE(*,203)CPU
WRITE(*,213)ESTRUTMENOR
WRITE(*,214)MENORRP
WRITE(19,215)

```

C Conversão para angstrom.

```

DO 114 I = 1,NST1
  DO 115 II = 1,NLAY(I)
    WRITE(19,209)(VARPARAM(I,II,III,ESTRUTMENOR)*
& CONVRBOHR,III = 1,3)
115          CONTINUE
114          CONTINUE

```

C Fechamento das unidades utilizadas.

CLOSE(19)

CLOSE(18)

CLOSE(17)

CLOSE(16)

CLOSE(13)

CLOSE(3)

CLOSE(11)

END