Aula 6

Estrutura de superfícies: Difração de elétrons (LEED)

http://sites.ifi.unicamp.br/asiervo

Referências adicionais:

"Advances on surface structural determination by LEED"; Edmar A Soares, Caio M C de Castilho and Vagner E de Carvalho
J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 303001 (19pp) (REVIEW ARTICLE)

"Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination" by M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.-M. Chan. Springer Verlag (1986).

Termodinâmica de Superfícies

Para um cristal "bulk", a energia interna do sistema homogêneo é:

$$U = TS - PV + \mu N$$

Onde $T = temperatura, S = entropia, P = pressão, V = volume, \mu = Potencial\ químico, N = número\ de\ partículas.$

Ao clivar o cristal uma energia adicional positiva (caso contrário teríamos clivagem espontânea) é incrementada ao sistema. Esta energia é proporcional à área A criada. Esta também é conhecida como *energia livre de superfície*.

$$U = TS - PV + \mu N + \gamma A$$

onde γ é a tensão superficial. Esta pode ser calculada com métodos como DFT, mas muito difícil de ser medida experimentalmente. No caso de líquidos pode-se medir o ângulo de contato.

A origem microscópica para γ tem a ver com a <u>energia gasta para quebrar um certo número de ligações químicas</u>. Desta forma depende diretamente da estrutura cristalográfica e da orientação. Criar superfícies com muitos degraus obviamente é energeticamente não favorável se comparada a criar uma superfície na direção de maior coordenação. Portanto, tipicamente escrevemos $\gamma(\vec{n})$ onde $\vec{n}$ é o vetor normal à superfície.

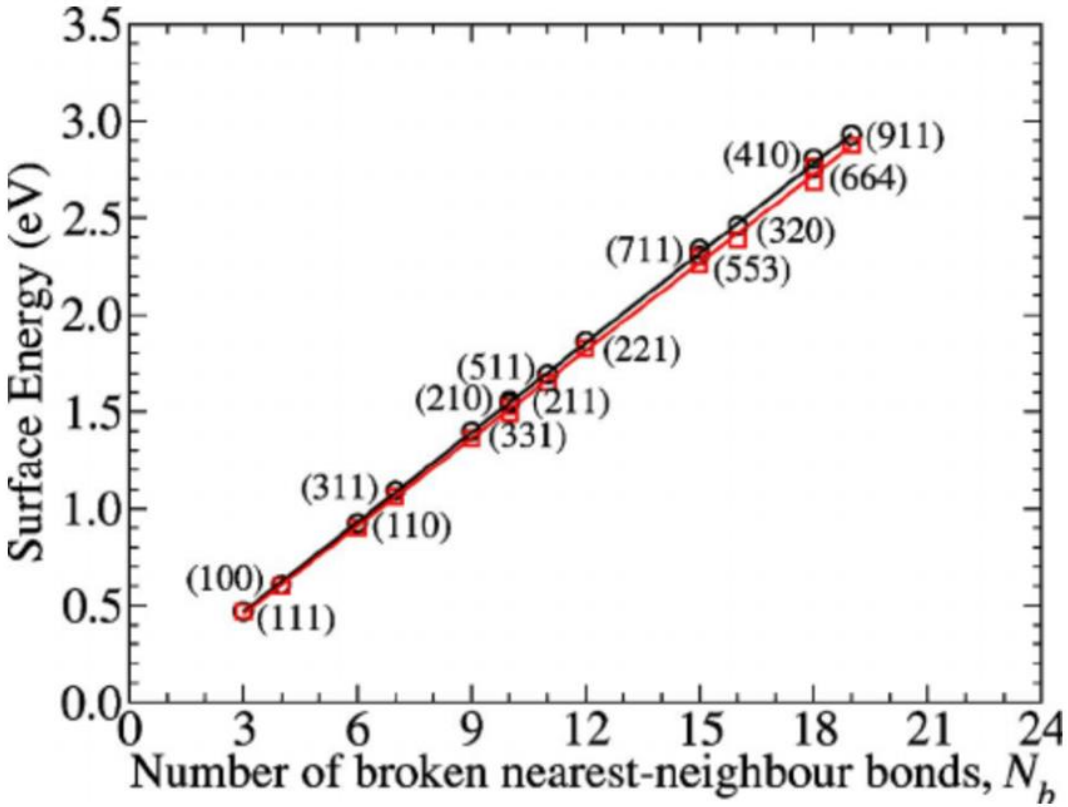
Um modelo simplista pode ser dado por: $\gamma = N_b\ \varepsilon \rho_A / 2$

N_b= número de ligações quebradas
ε= energia da ligação
ρ_A= densidade de átomos na superfície

Portanto para um cristal fcc podemos esperar que a energia livre de superfície dará: $\gamma\{110\} > \gamma\{100\} > \gamma\{111\}$

Isto porque na estrutura fcc temos que quebrar 5 ligações para criar a superfície (110), 4 ligações para a (100) e apenas 3 ligações para a (111).
<u>Se voce não entendeu isto, veja o vídeo</u>: https://www.youtube.com/watch?v=P1yEcSXnpm4

Energia livre de superfície vs direção cristalográfica



Cálculo para Cobre.
Juarez L.F. da Silva et al.,
Phys. Rev B.73 125402 (2006)

e

Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000) 1295–1300

Formato macroscópico de um cristal

Pelo resultado anterior, fica óbvio que o formato final de um cristal crescido tenderá a minimizar a energia livre. Podemos encontrar usando o cálculo variacional

$$\int_A \gamma(\mathbf{n}) = \text{minimum}$$

Para um líquido, a superfície que minimiza a energia livre de superfície será uma esfera. Já para um sólido esta superfície é mais complexa e pode ser determinada **pela construção de Wulff**.

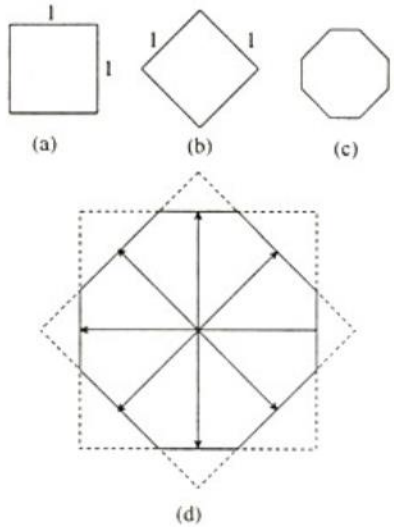


Fig. 2.8. Conformation for a hypothetical two-dimensional crystal. (a) (10) plane, (b) (11) plane, (c) shape given by the Wulff construction, and (d) Wulff construction considering only (10) and (11) planes. [A.W. Adamson and A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition, John Wiley & Sons, New York, 1997.]

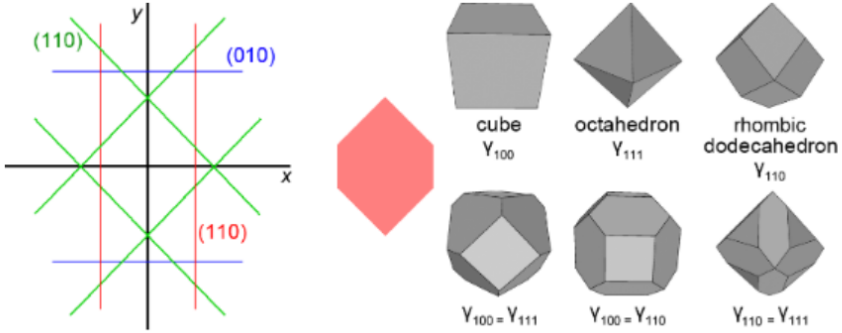


Figure 1: Left: Example of Wulff construction for orthorhombic material. *xy* plane is parallel to the (001) plane of the material. Center: The cross-section of the resulting equilibrium shape. Right: Some common Wulff constructions for materials with full cubic symmetry (O_h or $m\bar{3}m$), such as fcc metals. The surface energies that have been used in the Wulff construction are shown below each shape.

Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations
Georgios D. Barmparis' et al. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015,** *6,* 361–368. doi:10.3762/bjnano.6.35

Rugosidade/facetamento de superfície vs Temperatura

Conforma a temperatura aumenta a entropia do sistema cresce devido a pequenas excitações que criam defeitos e degraus.

A energia livre para criar defeitos e degraus diminui com o aumento da temperatura!

Pare temperaturas muito altas, o cristal perde o seu formato na construção de Wulff e vira uma esfera. Na prática geramos mais e mais rugosidade (facetamento) conforme a temperatura aumenta.

Um importante fenômeno é conhecido como *surface melting.*

Sabemos que a temperatura de fusão de um cristal é tipicamente descrita pelo critério de Lindermann :

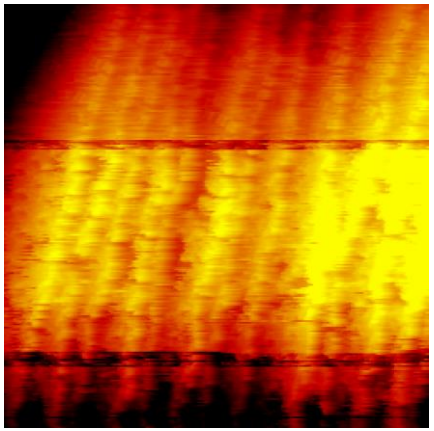
$$T_m \propto \Theta_D^2 \qquad T_m = tempeeratura\ de\ fusão\ e\ \Theta_D = temperatura\ de\ Debye.$$

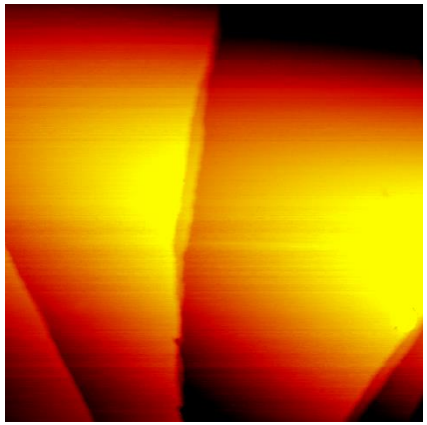
A temperatura de fusão da superfície é tipicamente $T_m^s \approx \frac{T_m}{\sqrt{2}}$

Cu(111) aquecido com facetamento (possível surface melting).

T> 70% T_m

Tm(Cu)= 1084 C





Cu(111) aquecido sem facetamento.

T ~ 50% T_m

Estrutura de superfície: sítios cristalográficos, planos atômicos

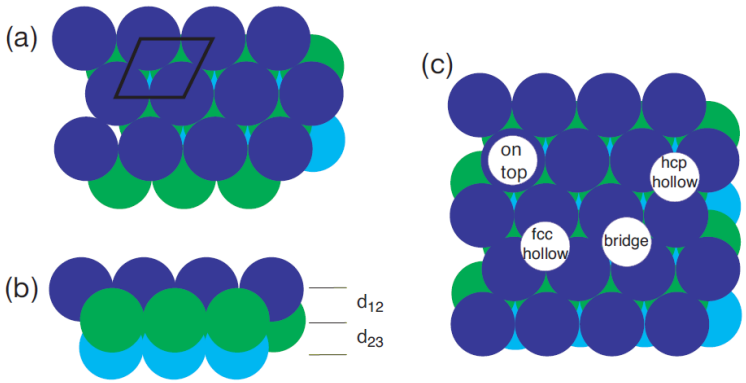
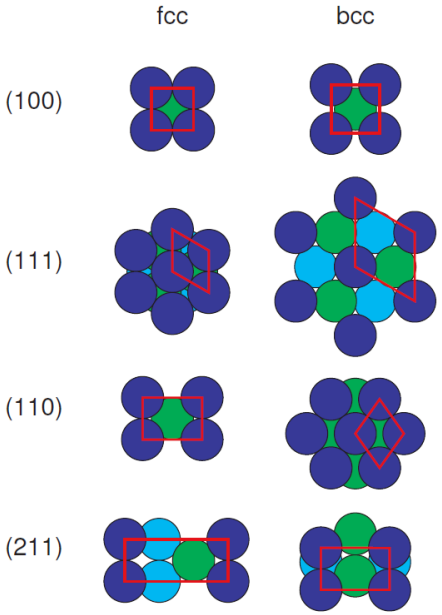


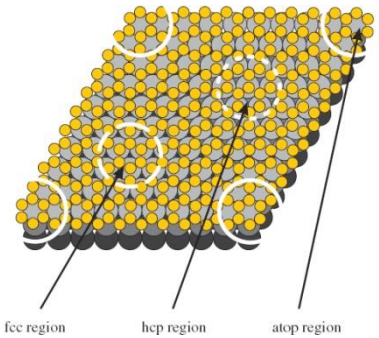
Figure 7.2: The (111) surface of an fcc crystal. (a) Top view with primitive unit cell, (b) side view, (c) possible adsorption sites.



1- Ao clivarmos uma superfície podemos imediamente considerar que esta é representada por um dos planos do volume. Ou seja, o **cristal truncado em uma particular direção cristalográfica**.

2- Alguns sítios óbvios de adsorção aparecem com diferentes simetrias dependendo da direção cristalográfica.
Exemplo: top, bridge, hollow (hcp/fcc), etc.

3- A célula primitiva escolhida é razoavelmente arbitrária. Pode ou não conter mais de um átomo no seu interior.



Grafeno sobre Ir(111).
http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/10/4/043033/pdf

Relaxação e Reconstrução

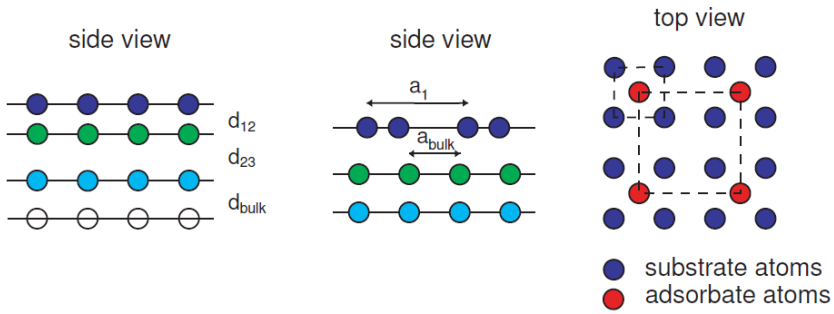


Figure 7.4: Deviations from the truncated bulk geometry of a surface. (a) Relaxation, (b) reconstruction, (c) adsorbate superstructures.

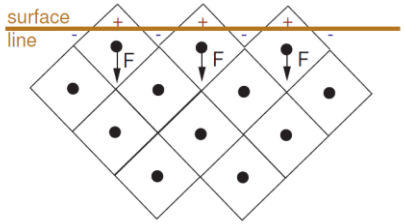
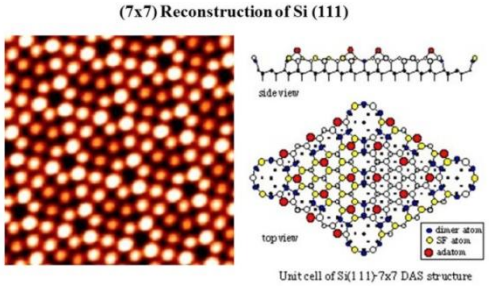
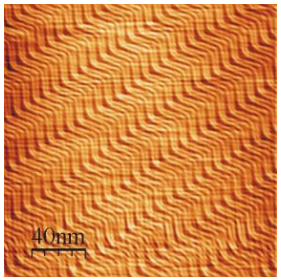


Figure 7.5: The Finnis Heine model for inward relaxations on metal surfaces [22, 23]. The charge re-distribution at the surface leads to an inwards force of the first layer atoms.



DAS structure: dimer, adatom, and stacking fault



Au(111)-$(23x\sqrt{3})R30$

A ***relaxação*** é uma mudança das distâncias interplanares.

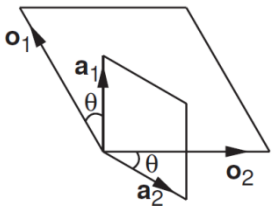
- Em metais tipicamente espera-se d_{12} $(primeira\ distância\ interplanar)$, ser menor que as distâncias de volume conforme modelo de Finnis-Heine.

Na ***reconstrução*** a periodicidade da superfície muda com respeito ao volume.

- Comum em semicondutores, óxidos, e cristais que deixam ligações pendentes.
- Pode ser extremamente complicada (ex.: Si(111)-(7x7).
- Para metais acontece mais para sistema com estados *d* e *f* localizados na BV (exemplo: Au(111)-$(23x\sqrt{3})R30$

Nomenclatura da superfície: Woods vs matricial

Woods: escrevemos a proporção dos vetores da "overlayer" (**o**) em relação aos vetores do volume (**a**)



$$N\left(\frac{|o_1|}{|a_1|}\times\frac{|o_2|}{|a_2|}\right)R\Theta$$

N= *p (primitiva)* c= *(células centradas)*
RΘ=Rodado de um determinado ângulo Θ

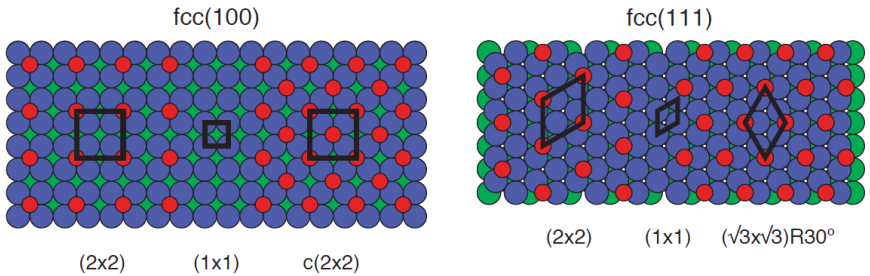


Figure 7.7: Examples for structures described by the Woods terminology.

Matriz:

$$\mathbf{o_1} = m_{11}\mathbf{a_1} + m_{12}\mathbf{a_2}$$
$$\mathbf{o_2} = m_{21}\mathbf{a_1} + m_{22}\mathbf{a_2}$$

$$\begin{pmatrix}\mathbf{o_1}\\ \mathbf{o_2}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12}\\ m_{21} & m_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{a_1}\\ \mathbf{a_2}\end{pmatrix}$$

a) Todos os elementos da matriz são inteiros: estruturas de Bravais e vetores da superfície/substratos estão relacionados de forma simples (múltiplos inteiros).

b) Alguns elementos são racionais: os vetores da superfície/substrato coincidem após algumas translações.

c) Alguns elementos irracionais: incomensurabilidade e nunca existirá uma verdadeira coincidência entre as redes da superfície e do substrato.

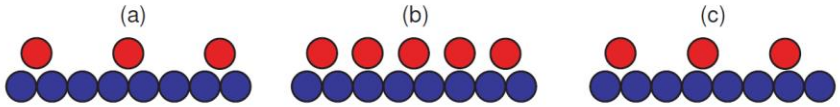


Figure 7.8: Types of overlayers. (a) The overlayer is simply related to the substrate. (b) The overlayer is rationally related to the substrate. (c) The overlayer and substrate lattices are incommensurate with no common periodicity between substrate and adsorbate lattice.

Low-Energy Electron Diffraction (LEED)

A técnica LEED baseia-se no espalhamento elástico de elétrons de baixa energia. Ou seja , LEED é o equivalente (para superfície) a difração de raios X para o volume.
A descoberta da natureza ondulatória da matéria foi realizada por um experimento de difração de elétrons (LEED) por Davisson e Germer em 1927.

1) Sensível à superfície devido ao livre caminho médio inelástico (IMFP).

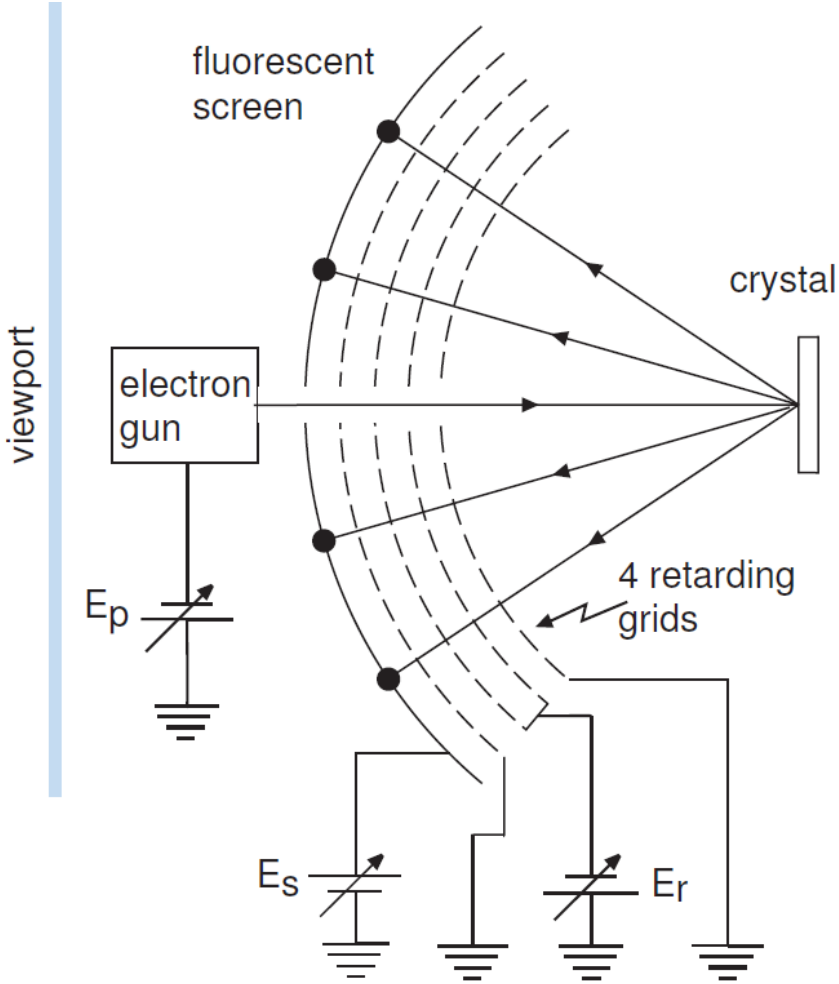
2) Sensível à estrutura atômica pois, o comprimento de onda de de Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$ para um elétrons de ~100 eV → $\lambda \approx 1$ Å.

3) Enquanto raios X tipicamente pode considerar a aproximação cinemática (espalhamento simples) pois a interação da radiação com a matéria (espalhamento Thomson) é um efeito de segunda ordem. A interação elétron com a matéria é muito mais intensa e a probabilidade de espalhamento múltiplo é maior. Portanto a **aproximação cinemática tem sérias limitações** e sempre devemos **considerar aproximação dinâmica ou espalhamento múltiplo**.

4) Determinação da estrutura com grande precisão é rotineiro hoje em dia. Altamente dependente de comparação teoria vs experimento.

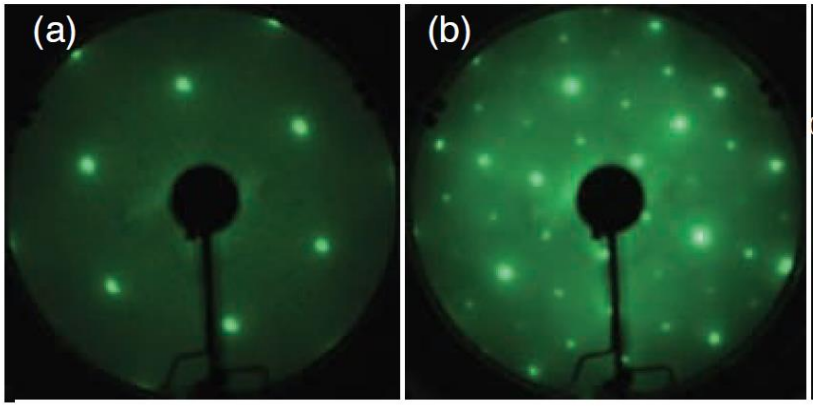
5) Demanda muito tempo de computação.

Instrumentação LEED



Convencional (tela fluorescente)

Eletrônico: MCP (baixo I_0)



Padrão LEED para uma superfície fcc (111) p(1x1).
(a) 77 eV e (b) 300 eV.

Análise do padrão de difração LEED

Similar a difração de raios X (só que para um sistema basicamente 2D). A condição de difração é dada pela condição de Laue:

$$(\mathbf{k}_s^{\parallel} - \mathbf{k}_i^{\parallel}) = \Delta\mathbf{k}^{\parallel} = \mathbf{g}$$

Note que para a superfície não precisamos levar em conta a condição para $K_i^{\perp}$ e $K_s^{\perp}$ pois não temos mais a periodicidade nesta direção. De fato, a condição para a direção perpendicular está **indiretamente considerada pois sabemos que o espalhamento é elástico (vetores com o mesmo comprimento).**

$$|\mathbf{k}_s| = |\mathbf{k}_i|$$

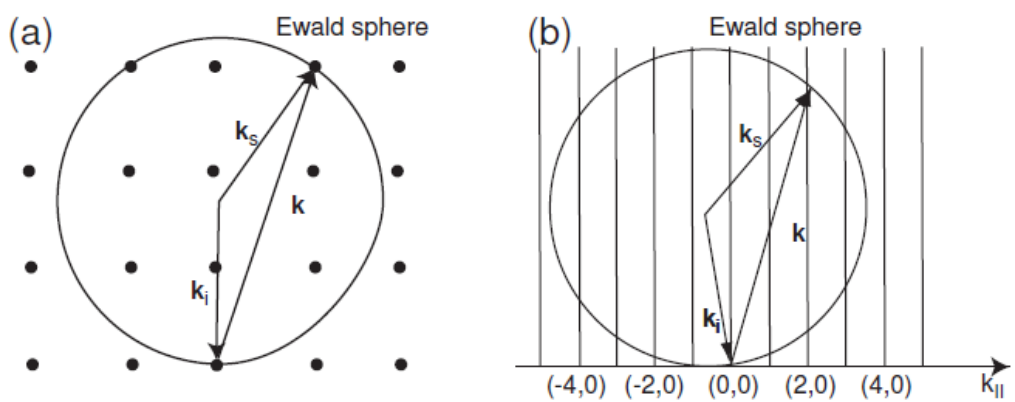


Figure 7.10: The Ewald construction for (a) the bulk case and (b) the surface case.

- Em raios X (3D) a condição de Laue é vista graficamente pela esfera de Ewald. O vetor incidente e o vetor espalhado tem o mesmo comprimento (raio da esfera) e coincidem com pontos na rede recíproca.

- No caso de LEED os pontos são substituídos por linhas perpendiculares à superfície. Podemos justificar as linhas dizendo que a direção perpendicular e no espaço real o sistema é infinito. Portanto no espaço recíproco a distância entre pontos →0.

Análise do padrão de difração LEED

Para uma esfera com raio suficiente, poderemos ver pontos LEED (coincidência com uma linha) ou seja, elétron com energia suficiente! Para elétrons com energia muito baixa a primeira ordem de difração, coincidência com uma das linhas de Ewald, acontecerá para um ângulo muito alto e não aparece na tela!

Tipicamente medimos com o elétron incidente perpendicular à superfície: $\mathbf{k}_i^{\parallel} = 0$. Portanto, $\mathbf{k}_s^{\parallel} = \mathbf{g}$ $\quad \mathbf{g} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$

$$d_{hk} = R\sin\Theta_{hk} = \frac{R}{|\mathbf{k}_s|}|h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2| = R\frac{\hbar}{\sqrt{2m_e}}\frac{1}{\sqrt{E}}|h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2|$$

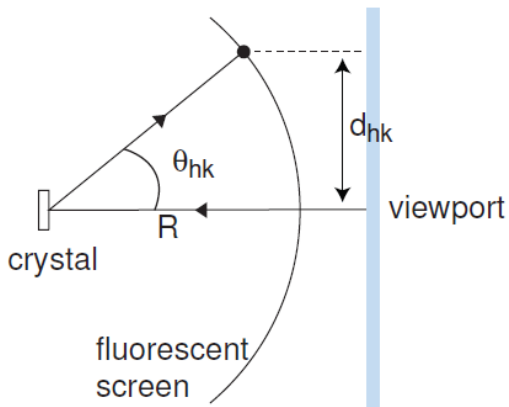


Figure 7.11: Imaging of the reciprocal lattice by LEED.

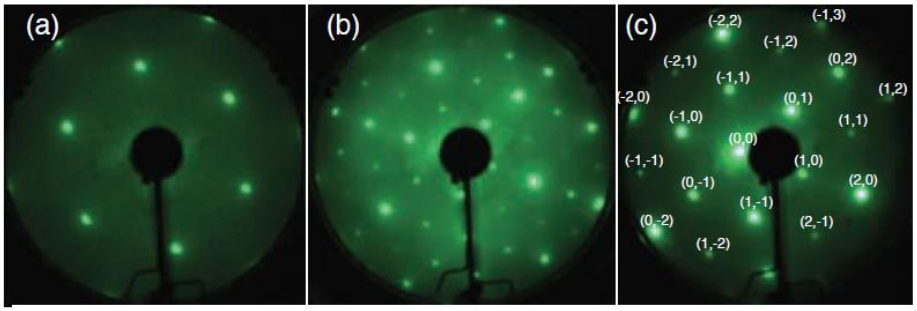


Figure 7.12: LEED patterns from an fcc(111) surface taken at (a) low energy (77 eV), (b) high energy (330 eV) and (c) taken at slightly off-normal incidence such that the spot for specular reflection (0,0) is visible (150 eV). The dark shadow in the middle is caused by the electron gun.

Nomenclatura e indexação dos pontos: Sempre referenciamos ao substrato (*bulk*) não reconstruído (caso do exemplo acima) (h,k). Se tivermos portanto uma reconstrução (2x2), **o primeiro ponto da superestrutura** será (0,1/2), (0,-1/2), (-1/2,0),(1/2,0), ...

Curva I-V e Inner Potential

De fato, o elétron penetra um pouco na superfície e experimenta parcialmente a condição de Laue perpendicular $k_s^{\perp} - k_i^{\perp} = g^{\perp}$. Isto está refletido em uma forte variação da intensidade como função da energia.

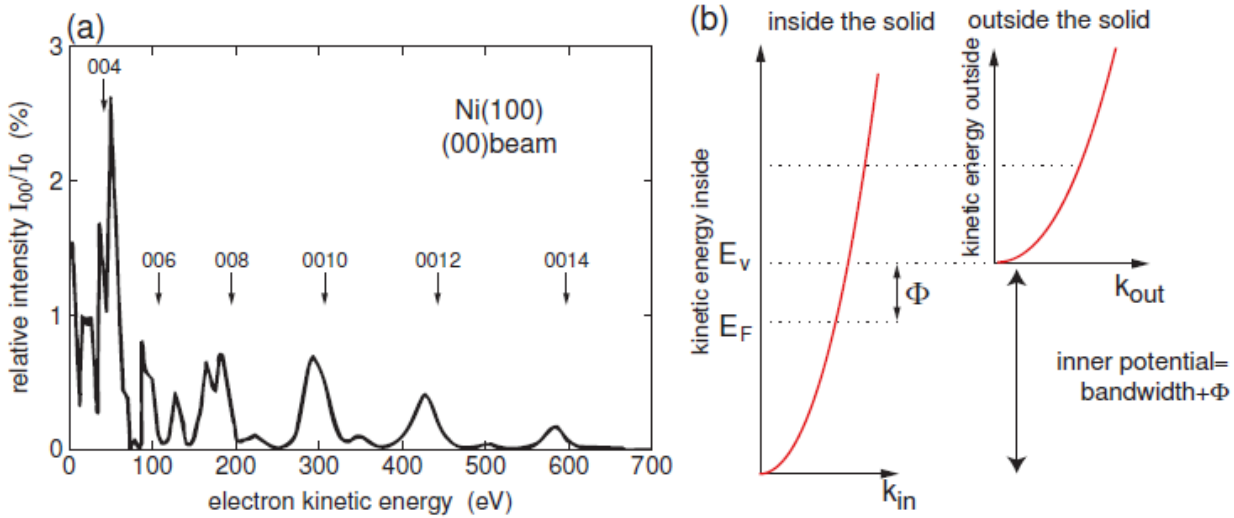


Figure 7.13: (a) Intensity of the (0,0) spot from Ni(001) as a function of electron kinetic energy. The arrows indicate the positions of maxima calculated from the third Laue condition. After Ref. [24]. (b) Origin of the inner potential in LEED. The kinetic energy scales refer to electrons inside and outside of the solid.

Alargamento dos pontos de difração tem a ver com a ordem e com a penetração do elétrons (condição perpendicular).
Energia baixa → picos mais largos → menor penetração e mais sensível à superfície
Energia alta → picos mais finos → maior penetração e menor sensibilidade à superfície.

Interpretação do padrão de difração

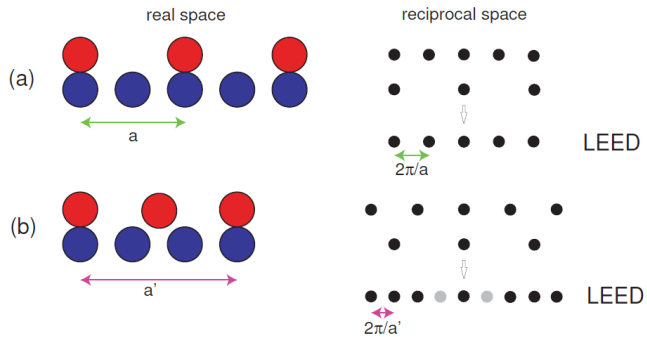


Figure 7.14: The LEED pattern shows the sum of the reciprocal lattices from substrate and overlayer plus all possible combinations between them. For a simply related overlayer structure as in (a), this combination does not lead to any new spots. For a rationally related overlayer structure (b) it does (grey spots). The arrows indicate the size of the surface unit cell as a whole and of the reciprocal space unit cell. When this unit cell is taken to calculate the reciprocal lattice, the "extra" spots appear in a natural way.

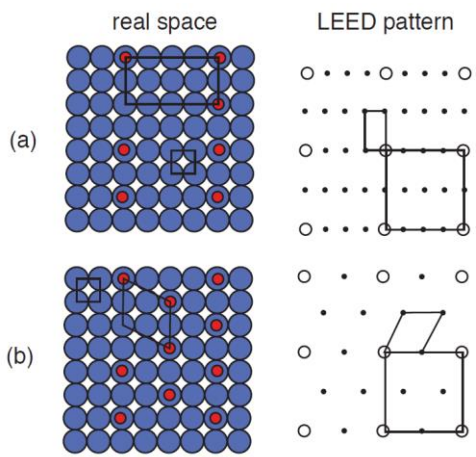


Figure 7.15: Two examples for overlayer structures and the LEED patterns produced by them. (a) a (4×2) structure, (b) a c(4×2) structure. In the LEED patterns, the open circles are the (1×1) spots. The (1×1) unit cell in reciprocal space is also given.

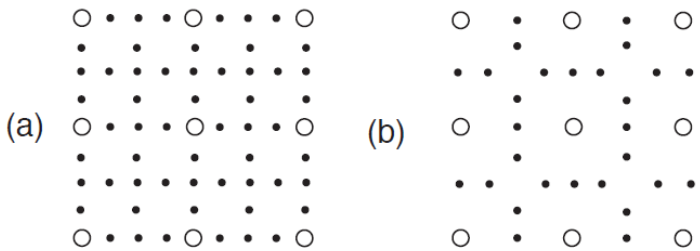
$$\vec{a}_1^* = 2\pi\left(\frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)|}\right)$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi\left(\frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)|}\right)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$$

Importante!!!
Exercício para casa:
Encontre os vetores da rede recíproca de uma rede hexagonal cujo parâmetro paralelo à superfície mede a.

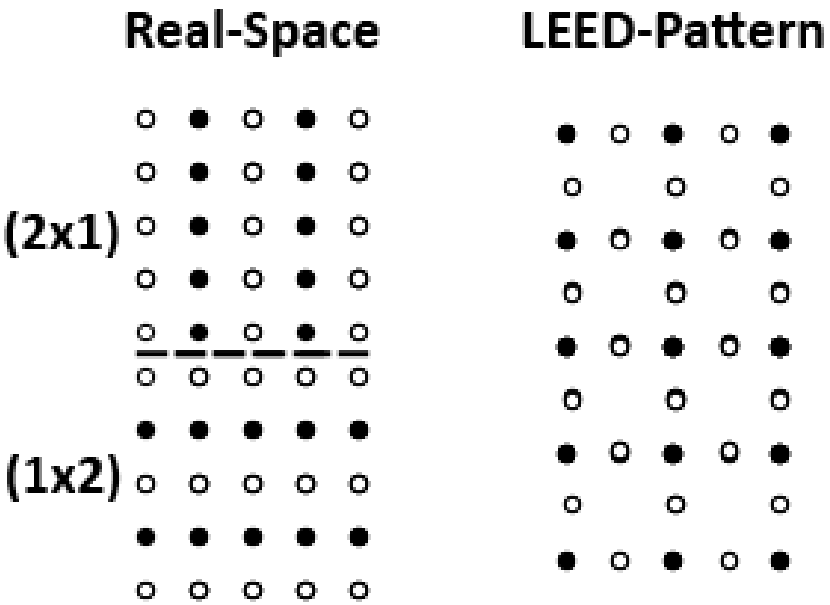
Cuidado! LEED apresenta uma superposição dos padrões do substrato, e do que existir na superfície. Não é raro a coexistência de domínios. No exemplo abaixo temos 2 domínios rodados de 90^0.

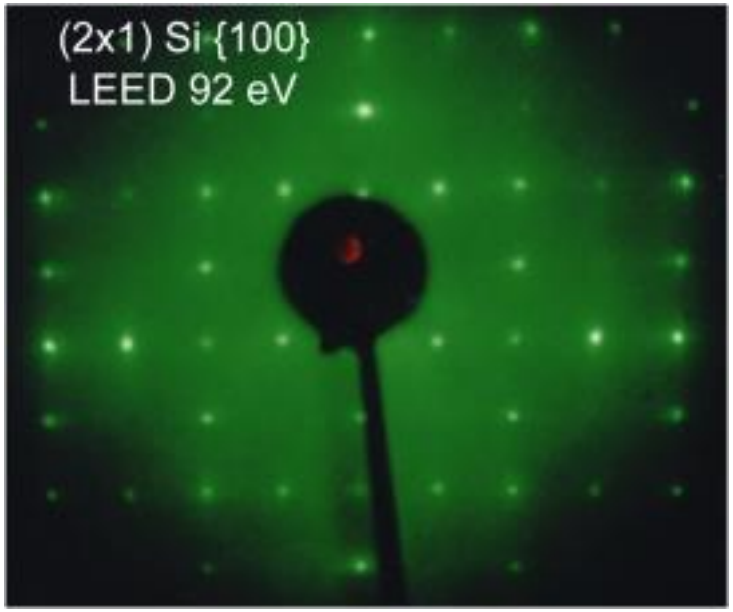


Podemos negligenciar a interferência entre os padrões. Com isto, o resultado da superposição será a **soma incoerente** dos padrões de difração.

Simulador de padrões é feito no programa LEEDpat

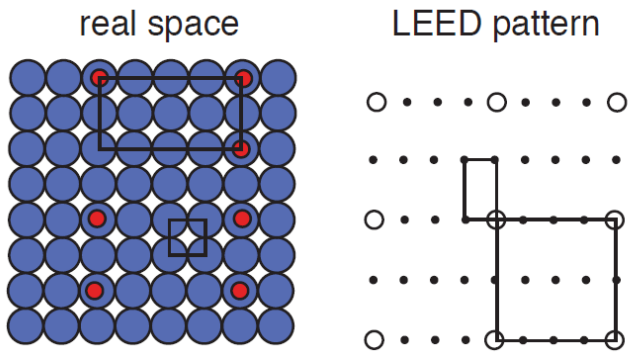
Interpretação do padrão de difração





Exemplo Si(100), sempre coexistem dois domínios (2x1) e (1x2).

Análise quantitativa



Considere o padrão LEED ao lado. Existem inúmeras maneiras de se obter o mesmo resultado com estruturas diferentes da rede no espaço real.
Ex.: deslocamento de sítios, adsorbato vs liga substitucional, adsorbato + reconstrução (corrugação, "missing raws", etc).

Óbvio que uma análise mais quantitativa é necessária para determinar qual das diferentes possibilidades é a correta.

Descrição Teórica do Problema de Espalhamento de elétrons

1- Essencialmente necessitamos das curvas I-V. O experimento é feito filmando o padrão como função da energia (V). O dado tipicamente é normalizado pela corrente da amostra. A coleta das curvas e indexação é feita a *posteriori* com tratamento de imagem. Veja um exemplo no caso: Ru(0001)

2- Tipicamente podemos descrever o potencial espalhador na aproximação muffin tin. O potencial é obtido de forma auto consistente (Hartee-Fock e outros métodos para sistemas multi eletrônicos).
J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 303001 (19pp) (REVIEW ARTICLE)

3- Utilizamos o potencial para determinar algumas propriedades importantes do espalhamento, em particular : "phase-shifts" : δ_l ; fator de espalhamento: f_i.
(Relembraremos detalhes quando fizermos a descrição de Difração de Fotoelétrons)

4- Utilização de algum método: (1- Métodos diretos, 2- métodos perturbativos)

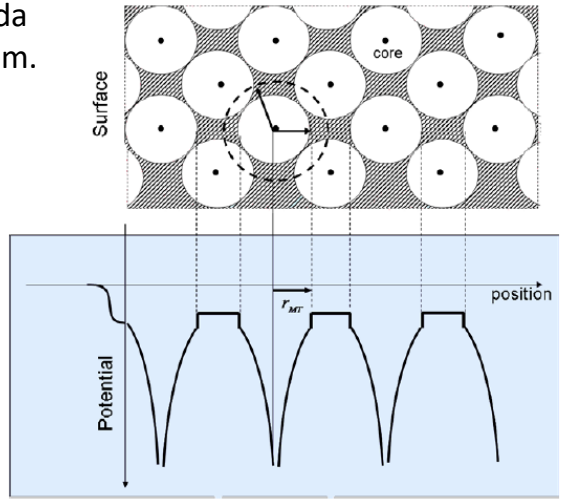


Figure 1. Schematic representation of the MT approximation used in LEED to evaluate the scattering phase shifts.

Análise quantitativa: métodos diretos

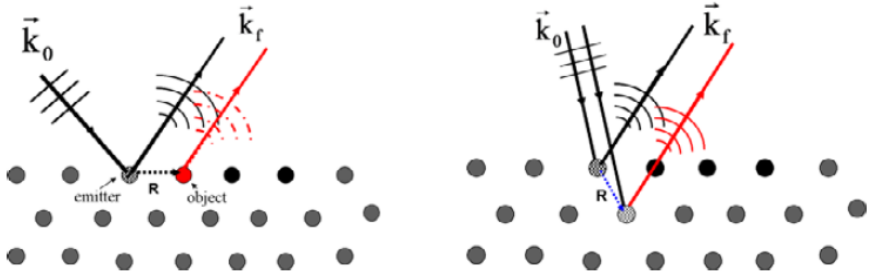


Figure 2. Schematic diagrams of the two direct methods. On the right is the holographic diffraction process, and on the left is the Patterson single scattering process.

Em XRD é possível obter-se a estrutura diretamente pela transformada de Fourier das intensidades difratadas de uma função conhecida como Patterson. Esta é a aproximação cinemática (espalhamento simples).

$$P(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l I_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

O equivalente em LEED será:

$$P(\vec{R}) = \left| \sum_{\vec{k}_i} \sum_{\vec{g}_\parallel} \int I(\vec{k}_i, \vec{g}_\parallel + q_\perp \hat{e}_z) e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \, dq_\perp \right|^2 \qquad \text{Eq. 1}$$

$$I(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \propto \left[f_1 e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_1} + f_2 e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_2} + f_1 f_3 e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}_f} \frac{e^{-ikr_{13}}}{r_{13}} e^{-i\vec{k}^i\cdot\vec{r}_3} \right]^2 \qquad \text{Eq. 2}$$

Aproximação de campo distante!

Na equação abaixo:
1º e 2º termo: espalhamento simples (primeira ordem)
3º termo: Espalhamento de segunda ordem, envolvendo o elétron espalhando primeiro em i=3 e depois em i=1.

Considerando os termos cruzados de dois centros espalhadores apenas $I_{1,2}(ki, kf)$ na equação 1, é possível mostrar que a maior intensidade ocorre exatamente para ***R=r$_{12}$***, ou seja na posição de espalhamento.

Obviamente este é muito pouco preciso. Se algum tratamento de dados for realizado e para alguns sistemas simples, resultados com média precisão podem ser obtidos:

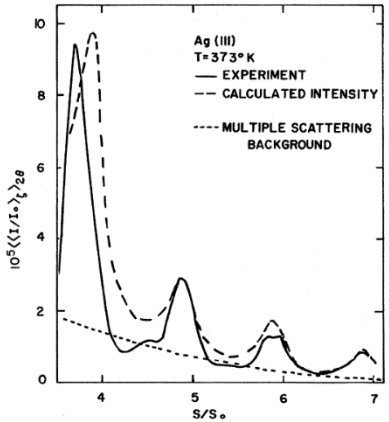


FIG. 3. Comparison of calculated kinematic intensity with experimental average. The multiple-scattering background has been added to the calculated kinematic intensity [Eq. (2)]. The result is normalized to the (555) peak height and shifted by a constant $-0.12S/S_0$.

Lagally M G, Ngoc T C and Webb M B 1971 *Phys. Rev. Lett.* **26** 1557

Análise quantitativa: Exemplo de inversão usando Patterson

PHYSICAL REVIEW B **67**, 125409 (2003)

Direct observation of a Ga adlayer on a GaN(0001) surface by LEED Patterson inversion

S. H. Xu,[1] Huasheng Wu,[1] X. Q. Dai,[1] W. P. Lau,[1] L. X. Zheng,[1] M. H. Xie,[1] and S. Y. Tong[2]
[1]*Department of Physics and HKU-CAS Joint Lab on New Materials, The University of Hong Kong, Hong Kong, China*
[2]*Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China*
(Received 18 September 2002; revised manuscript received 27 November 2002; published 17 March 2003)

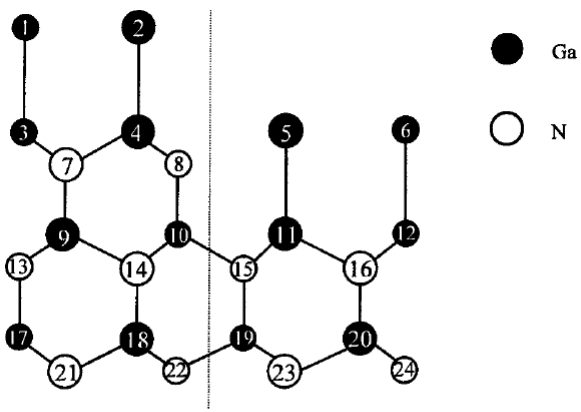


FIG. 5. Schematic diagram of the (one ML) Ga adlayer on a Ga-terminated (0001) surface consisting of two terraces with a bi-layer height deference. The filled circles are Ga atoms, while the open circles are N atoms. The bigger circles are in $(11\bar{2}0)$ plane, while smaller circles are off this plane.

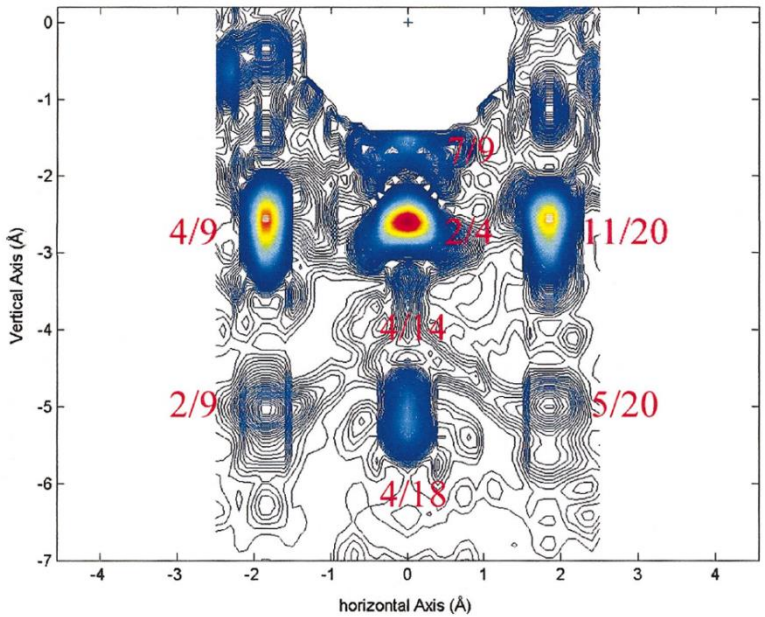


FIG. 4. (Color) LEED PF in the $(11\bar{2}0)$ plane from the experimental LEED *I-V* spectra taken at the nine incident angles shown in Fig. 1. The numbers next to the spots correspond to the atomic pairs shown in Fig. 5.

Análise quantitativa: exemplo de métodos holográficos

Surface Science 529 (2003) 443–454

www.elsevier.com/loc

Holographic diffuse LEED image reconstruction for simultaneous occupation of different oxygen adsorption sites on Ni(1 1 1)

D. Kolthoff, C. Schwennicke, H. Pfnür *

Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, Appelstraße 2, Hannover D-30167, Germany

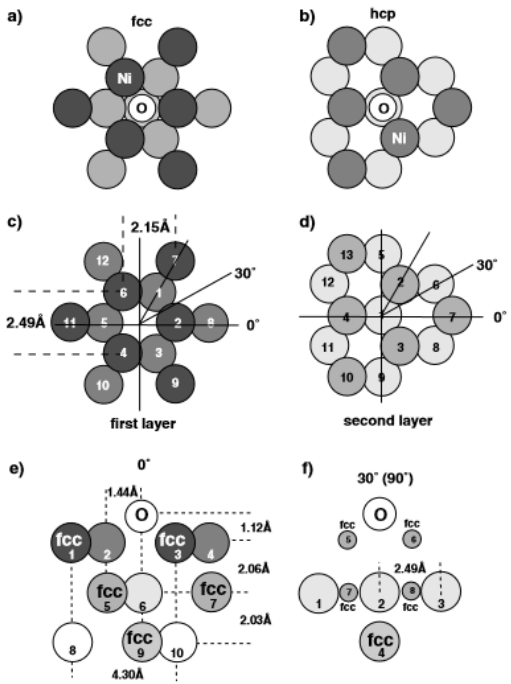


Fig. 1. Local adsorption geometries of oxygen on Ni(1 1 1) fcc and hcp adsorption sites (a, b) and expected superimposed geometries in the reconstructed holographic images (c–f): (a) fcc adsorption geometry with nickel atoms in the first (dark spheres) and second layer, (b) hcp adsorption geometry, (c) superimposed geometries of fcc and hcp nickel atoms in the first layer, (d) superimposed geometries in the second layer, (e) vertical sectional plane in 0° direction (for definition see c) with fcc (indicated) and hcp atoms, (f) vertical sectional plane 30° (90°). The smaller fcc atoms reside very close behind (in front of) the sectional plane.

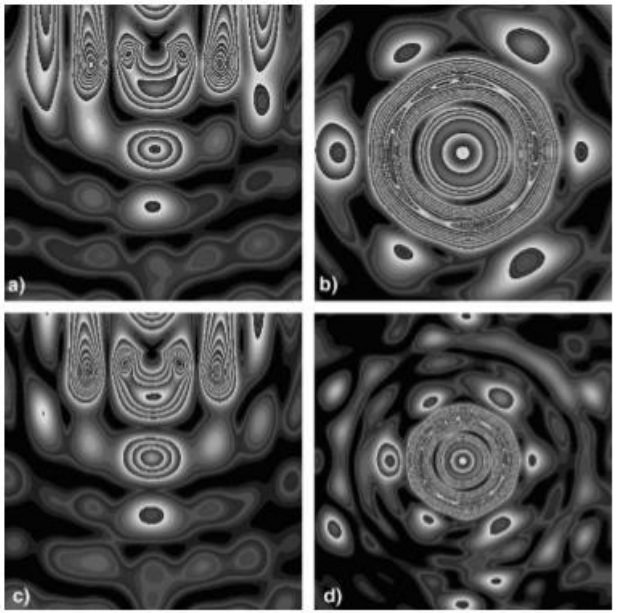


Fig. 8. Reconstructed highly resolved real space images (400 × 400 pixels) for the optimized parameter set: $\Delta k = 5$ Å^{-1}, $E = 100$–200 eV, 25 × 25 sampling rate per Brillouin zone and $C = 0.001$ ($C = 0.0001$) for horizontal sectional planes (vertical sectional planes): (a) vertical 0° sectional plane, 8 × 8 Å, (b) horizontal sectional plane 0.8 Å below oxygen, 7 × 7 Å, (c) vertical 30° sectional plane, 8 × 8 Å, (d) horizontal sectional plane 0.8 Å below oxygen, 12 × 12 Å. For the assignment of individual maxima to atomic positions, see Figs. 1–4.

Análise quantitativa: tensor LEED

De fato o método mais utilizado procura resolver a matriz de espalhamento completa **tratando o problema na aproximação dinâmica**. Isto já é muito complexo para se fazer utilizando uma aproximação de potencial *Muffin tin*; mais complexo ainda seria para o potencial completo (*full potential*).
A solução mais aplicada utiliza um método perturbativo conhecido como **tensor LEED** (métodos dos propagadores das funções espalhadas).

Uma descrição muito simplificada mas instrutiva está feita no artigo de revisão:

J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 303001 (19pp) (REVIEW ARTICLE)

Exemplo para uma estrutura simples:
Metal fcc!

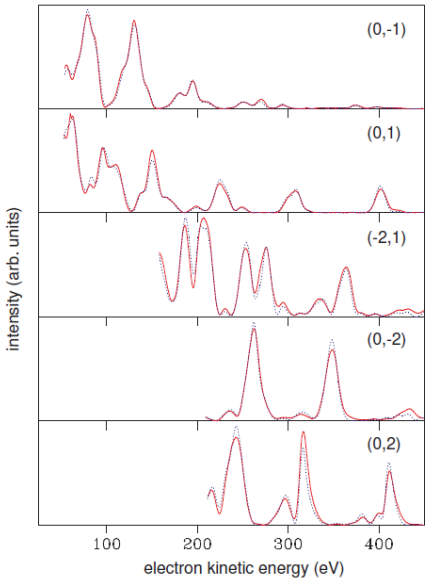


Figure 7.17: Agreement between measured and calculated LEED I-V curves for different diffraction spots in case of the Al(111) surface. The full line is experimental data, the dashed line calculation [25].

Análise quantitativa: tensor LEED

De fato o método mais utilizado procura resolver a matriz de espalhamento completa **tratando o problema na aproximação dinâmica**. Isto já é muito complexo para se fazer utilizando uma aproximação de potencial *Muffin tin*; mais complexo ainda seria para o potencial completo (*full potential*).
A solução mais aplicada utiliza um método perturbativo conhecido como **tensor LEED** (métodos dos propagadores das funções espalhadas).

Uma descrição muito simples mas instrutiva está feita no artigo de revisão:

J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 303001 (19pp) (REVIEW ARTICLE)

Exemplo mais Complexo:

Geometry of the Au(1 1 0)-(1 × 2) missing-row clean surface: A New LEED and DFT study

D.D. dos Reis *, F.R. Negreiros, V.E. de Carvalho, E.A. Soares

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Caixa Postal 702, CEP 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

Surface Science 604 (2010) 568–573

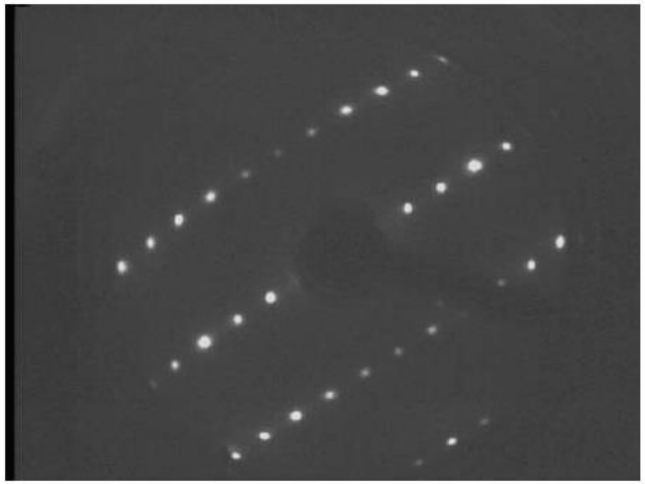


Fig. 2. LEED pattern at 130 eV

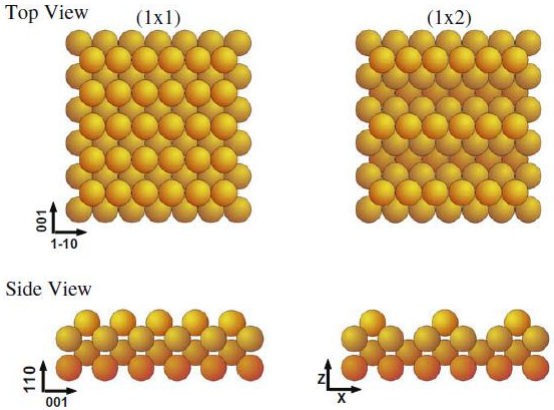
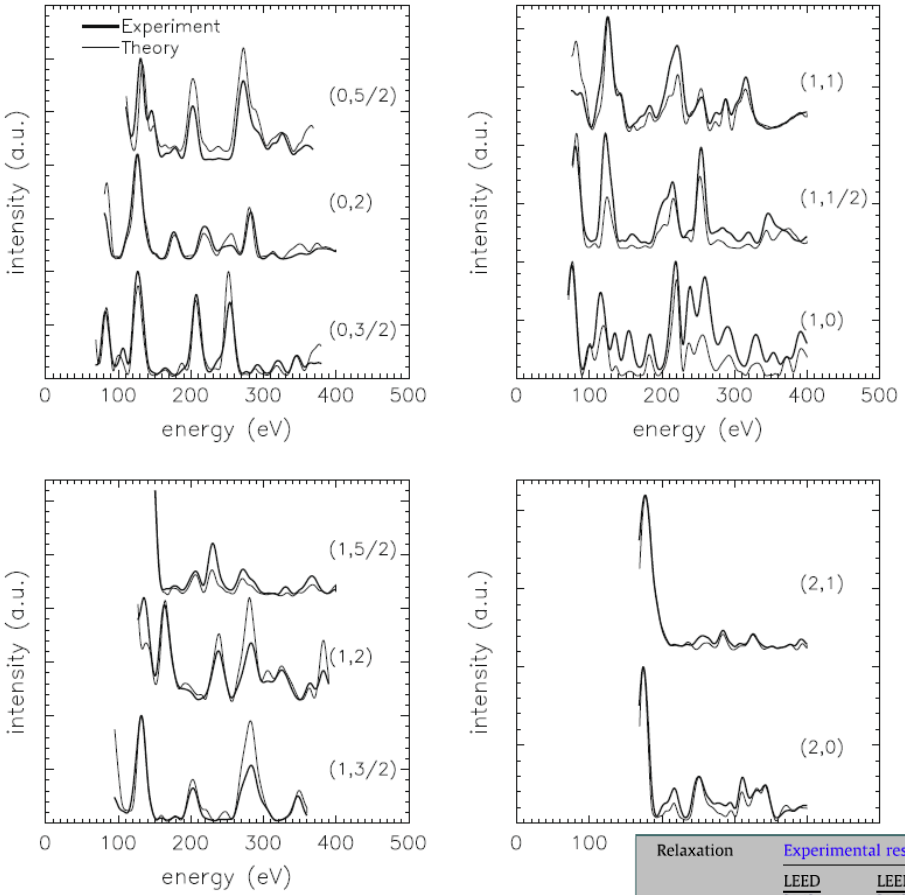


Fig. 1. The schematic of the missing row reconstruction.

Análise quantitativa: Curvas I-V



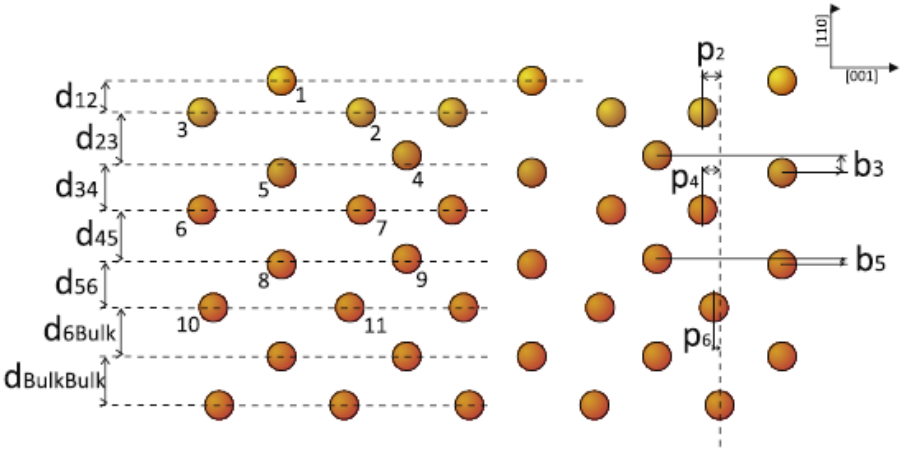


Fig. 4. Au(1 1 0)-1 × 2 experimental and theoretical $I(V)$ curves for tl

Relaxation	Experimental results							Theoretical results			
	LEED [14]	LEED [15]	MEIS [9]	SARIS [16]	XRD [12]	XRD [13]	LEED (this work)	DFT [21]	DFT [20]	MEAM [17]	DFT (this work)
Δd_{12}	−0.22	−0.29	−0.26	−0.25	+0.56	−0.32	**−0.29**	−0.32	−0.25	−0.24	**−0.27**
Δd_{23}		+0.03	+0.06	0.10			**+0.01**	+0.03	+0.02	+0.45	**0.00**
Δd_{34}				∼ −0.01			**+0.05**	0	+0.03	−0.14	**+0.02**
Δd_{45}				∼ 0.01			**+0.01**	+0.03			**+0.02**
Δd_{56}							**+0.01**				**0.00**
$\Delta d_{6\text{-bulk}}$							**−0.005**				**0.00**
p_2		0.07	< 0.1	∼ 0.01	0.12	0.05	**0.06**	0.04	0.02	0.02	**0.02**
p_4				0.02		0.05	**0.07**	0.07	0.03		**0.07**
p_6							**0.004**				**0.006**
b_3		0.24	0.2	0.12			**0.30**	0.35	0.04	1.04	**0.32**
b_5							**0.01**				**0.02**

Note: a intensidade teórica não é perfeitamente simulada, mas as posições dos picos sim!
A comparação teoria-experimento é feita com base em um fator que considera a derivada logarítmica (Pendry R-factor).