

Estudo de Dinâmica Molecular de Nanoestruturas Orgânicas e Nanofios Metálicos

Por Fernando Sato
Orientado por Douglas Soares Galvão

Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais - GSONM
Departamento de Física Aplicada - DFA
Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pelo aluno Fernando Sato e aprovada pela comissão julgadora.

25/05/2008

D.S.G.

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão
Unicamp – IFGW/DFA-GSONM

Tese de Doutorado apresentada no
Instituto de Física Gleb Wataghin da
Universidade Estadual de Campinas para
obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Campinas, 28 de Fevereiro de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Sa83e Sato, Fernando
Estudo de dinâmica molecular de nanoestruturas orgânicas e nanofios metálicos / Fernando Sato. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Douglas Soares Galvão.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Dinâmica molecular. 2. Violeta Lander. 3. Nanofios metálicos. I. Galvão, Douglas Soares. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Molecular dynamics study of organic nanostructures and metallic nanowires
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Molecular dynamics
 - 2. Violet Lander
 - 3. Metallic nanowires
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Douglas Soares Galvão
 - Prof. José Pedro Rino
 - Prof. David Lima Azevedo
 - Prof. Bernardo Laks
 - Prof. Maurice de Koning
- **Data da defesa:** 28.02.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **FERNANDO SATO**
- **RA 007137**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB
WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 28/02/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (Orientador do Candidato)
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Pedro Lino – DF/UFSCAR

Prof. Dr. David Lima Azevedo – DF/UFMA

Prof. Dr. Bernardo Laks – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Maurice de Koning – DFMC /IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Agradeço aos professores S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, S. O. Dantas e P. Z. Coura pelas frutíferas dicas e discussões durante o desenvolvimento desta tese, na qual pude aprender bastante.

Aos professores das disciplinas e também dos exames de qualificação e pré-requisito de doutorado, obrigado pela troca de experiência. Aos professores do DFA pela convivência durante todos esses anos e ao inesquecível Prof. F. C. Lavarda da Unesp de Bauru pelos primeiros passos na vida acadêmica.

Aos amigos(as) do dia-a-dia, aos amigos de Ribeirão Preto, aos companheiros do grupo GSONM e GFNMN, aos companheiros de pós-graduação e ex-pós-graduandos, obrigado pelos bons momentos.

À Márcia e à Rosa da secretaria do DFA, à CPG (Ignez, Armando e Cássia) e ao simpático pessoal da biblioteca do IFGW que sempre estiveram prontos para nos atender, ao pessoal do CCJDR pela prestatividade com a infraestrutura computacional.

Agradeço às agências Capes, CNPq e em especial para à FAPESP pelo projeto 02/14141-0 pelos anos concedidos de bolsa, que sem esse apoio financeiro, seria impossível desenvolver este trabalho.

Muito obrigado ao meu pai e minha mãe que me ensinaram a ser uma pessoa honesta e a ser dedicado naquilo que gosta, não tenho palavras para dizer o quanto gosto e os admiro.

Agradeço de modo geral a todos aqueles que estiveram envolvidos na minha passagem pela pós-graduação.

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente à minha carinhosa esposa Sônia que durante os anos da pós-graduação esteve integralmente ao meu lado e teve que dormir inúmeras noites com o barulho do computador. Para o meu orientador Douglas pela confiança, paciência durante as nossas conversas, pelas ótimas condições físicas de trabalho e por ter me dado a chance de crescer junto com o grupo de pesquisa no meu doutoramento.

Resumo

Neste trabalho utilizamos métodos de física computacional para descrever o comportamento estrutural de formação de cadeias atômicas lineares suspensas (LACs) (*i*) e de uma estrutura orgânica sobre superfície metálica (*ii*). Ambos os temas foram desenvolvidos sobre o ponto de vista de física computacional e comparados com resultados experimentais específicos provenientes da estreita colaboração em grupos experimentais.

Desenvolvemos uma metodologia para estudo sistemático da formação de nanofios (*i*) metálicos a partir de aglomerados (*clusters*) compostos por átomos puros (Au, Ag, Cu) e a partir de ligas bi-metálicas (Au-Ag). A metodologia se baseou nas equações de movimento de Newton (método de dinâmica molecular clássica) utilizando um potencial parametrizado de origem quântica, denominado potencial de ligações fortes com aproximação de segundos momentos (TB-SMA). Com a metodologia desenvolvida foi possível realizar um estudo estatístico da formação de cadeias atômicas lineares suspensas, a verificação de aglomerados até então somente vistos em estudos direcionados a *clusters*, a observação de defeitos de empilhamento e a previsão de novas estruturas.

Estudamos aspectos da geometria de uma molécula orgânica denominada Violeta Lander (*ii*) (VL) com métodos clássicos e semi-empíricos no vácuo. A VL é uma das moléculas da classe das moléculas de Lander. Após a descrição geométrica, colocamos a VL sobre uma superfície de Cu[110] para verificar posições e conformações de estabilidade através de métodos clássicos de mecânica molecular. Para entender o comportamento dinâmico da VL sobre uma superfície de Cu[110] utilizamos um método clássico de dinâmica molecular utilizando o potencial *Universal Force Field* (UFF). A relevância desta parte do trabalho reside no fato de investigarmos, pela primeira vez, um caso análogo ao efeito chave-fechadura não biológico estudado no ambiente experimental e teórico de simulação.

Ambos os trabalhos nos remetem para o campo da nanociência, servindo de base para futuras aplicações em nanotecnologia, tais como contatos elétricos e interação de sistemas orgânicos sobre superfície metálica.

Abstract

In this work we use tools of computational physics to describe the structural and formation behavior of metallic nanowires (*i*) and an organic structure on metallic surface (*ii*). Both subjects had been developed under computational physics point of view and compared to specific experimental data from our close collaborations with experimental and theoretical groups.

In this part of the work we developed a methodology for systematic study of the formation of metallic nanowires (*i*) from clusters composed by pure atoms (Au, Ag and Cu) and from bi-metallic alloys (Au-Ag). The methodology was based on the Newton equations of motion (traditional method of molecular dynamics) together with a parametrized potential of quantum origin, named Tight-binding potential with second moment approximations (TB-SMA). With the developed methodology it was possible to carry out a statistical study of suspended linear atomic chains formation from clusters and to predict new structures and defects, stacking faults, among others.

We also studied aspects of the geometry of an organic molecule called Violet Lander (VL) (*ii*) with classic and semi-empirical methods in vacuum and also deposited over copper [110]. The VL is one of molecules of the Lander molecules class. The great relevance of this part of the work is because we addressed and explained the first non-biological lock-key effect in the experimental and theoretical environment.

Both the works have a great nanoscience appeal, being one of its bases. It will have great importance in future applications of nanotechnology as electric contacts and organic-metallic interaction based devices.

Sumário

1	Introdução	3
2	Metodologia	6
2.1	Mecânica Molecular (MM)	6
2.2	Dinâmica Molecular (DM)	9
2.3	Potencial Tight-binding Baseado na Aproximação de Segundos Momentos (TB-SMA) e Programa de DM,	12
2.3.1	Potencial Tight-binding Baseado na Aproximação de Segundos Momentos (TB-SMA)	12
2.3.2	Programa de Dinâmica Molecular	14
2.4	Teoria do Funcional Densidade (DFT) e DMol3	18
3	Introdução - Nanofios (NWs)	25
4	Nanofios de Ouro (Au)	29
4.1	Conclusões	31
5	Nanofios de Cobre (Cu)	37
5.1	Primeira Evidência de Nanofios de Cu	37
5.2	Motivos Pentagonais em NanoFios de Cu	43
5.3	Conclusões	49
6	Nanofios a partir de uma Liga Binária Metálica	50
6.1	Conclusões	52
7	Estudo de Cadeias Atômicas Mistas de Au e Ag pelo Método DFT	58
7.1	Otimização das LACs com o Método DFT [1]	58
7.2	Dinâmica Molecular Quântica de uma Cadeia Mista de Au e Ag	63
7.3	Conclusões	65
7.4	Apêndice - Capítulo 7	66

8 De onde vem os átomos que formam as cadeias atômicas suspensas?	71
8.1 Conclusões	82
8.2 Apêndice - Capítulo 8	82
9 Pontas Metálicas Livres de Defeitos	88
9.1 Conclusões	91
10 Introdução - Molécula de Lander	96
11 Molécula de Lander	97
11.1 Conclusões	103
12 Perspectivas	109

Capítulo 1

Introdução

“O começo simbólico da Nanotecnologia é marcado por uma palestra proferida, no final de 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, pelo físico Richard Feynman (Prêmio Nobel, 1965), intitulada “Há muito espaço lá embaixo”. Um dos pontos que Feynman quis enfatizar com este título foi... o exemplo do DNA. Parece incrível, à primeira vista, que uma molécula de mais de metro de comprimento possa caber dentro do núcleo de uma célula, o qual normalmente, só podemos enxergar com o auxílio de um microscópio. O fato é que há muito espaço lá embaixo do que nossa intuição “macroscópica” nos indicaria. Outro ponto levantado por Feynman, importantíssimo para o tema deste artigo, é a possibilidade de projetar e criar novos materiais, com propriedades físicas e químicas previamente determinadas, mediante a manipulação direta de átomos...” [2].

“A nanotecnologia é a fronteira da ciência e da engenharia dos materiais. Disto decorre o seguinte. Em primeiro lugar, materiais estão presentes em todos os setores industriais da economia moderna. Ou seja, nanotecnologia terá um impacto em todos os setores industriais contemporâneos. É difícil, neste momento, prever onde este impacto será maior ou menor, pois há que imaginar novas descobertas a serem feitas. ... por se propor a manipular diretamente átomos e moléculas - algo que ainda estamos longe de poder fazer em escala industrial! a nanotecnologia se coloca como talvez a última fronteira de ocupação da ciência e engenharia de materiais. Dada a magnitude do desafio, isso significa que ela vai estar conosco por um bom tempo, talvez por décadas, se não por um século ou mais...” [3].

Muitos progressos têm ocorridos desde o início da era da nanotecnologia. O desenvolvimento da eletrônica (principalmente dos dispositivos baseados em Silício) tem uma estreita relação com o desenvolvimento da nanociência, possibilitando a construção de equipamentos cada vez menores e com maior precisão. Em pesquisas de materiais, instrumentos como *Scanning Tunneling Microscope* (STM), *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (HRTEM) e *Atomic Force Microscope* (AFM) [4] são essenciais e abriram novas portas para as investigações em nanociência experimental.

Na medida em que são feitos progressos em nanociência, novas idéias surgem decorrentes do processo natural de investigação científica. Uma consequência direta é a necessidade de ferramentas que dêem condições de manipulação e de medidas dos objetos nanométricos, como por exemplo um HRTEM ou um nanomanipulador mais “potente”¹ que os atuais. Além de consequência, as manipulações e as medidas dos objetos nanométricos tornam-se desafios para a continuidade da nanociência [5].

Para dar suporte e prever tendências dos eventos nanométricos, recentes avanços teóricos na formulação e nos cálculos de energias de materiais têm sido feitos. Assim, acoplados aos fundamentos da teoria, desenvolvimentos e implementações de métodos computacionais e simulações, acompanham, ainda a uma certa distância, o crescimento do lado experimental [6]. À medida em que a parte experimental consegue observar dimensões cada vez menores, as informações obtidas da física computacional (proporcionados pelo desenvolvimento dos computadores) se tornam mais relevantes como fator de comparação.

Um tema importante na nanociência são os mecanismos de formação de nanocontatos metálicos e de cadeias atômicas lineares suspensas (LACs) [6–14]. O interesse nesses nanossistemas se deve às observações de fenômenos físicos como condutância quantizada, filtros de spins e a novas potenciais aplicações em nanocontatos metálicos.

Para compreender melhor os mecanismos de formação dos nanofios metálicos, muitos trabalhos teóricos foram realizados utilizando diversos métodos de simulação [15–18]. No entanto, muitos desses métodos não incluem alguns aspectos experimentais ou trabalham com um número limitado de átomos. Tendo em vista essas dificuldades, desenvolvemos um programa baseado em dinâmica molecular, utilizando potencial *tight-binding* com aproximação nos segundos momentos para analisar com mais detalhes a formação de LACs.

Além dos estudos sobre a formação de LACs, sabemos que a interação de orgânicos com metais tem sido muito estudada nos últimos anos. Esse tipo de sistema com moléculas funcionais sobre superfícies metálicas é um problema fundamental para as áreas de eletrônica molecular, nanodispositivos e reconhecimento molecular. Por isso, estudamos uma molécula conhecida como Violet Lander sobre superfície de Cu[110] com métodos clássicos e semi-empíricos.

No capítulo 2 descreveremos os métodos utilizados, dando ênfase à metodologia desenvolvida de dinâmica molecular. No capítulo 3 faremos uma breve introdução sobre os nanofios e sobre algumas formas experimentais mais utilizadas para fabricá-los. No capítulo 4 apresentaremos o primeiro teste com a metodologia desenvolvida na formação de LACs de Au. No capítulo 5 investigamos a formação de LACs de Cu e de estruturas não usuais em nanofios. No capítulo 6, a formação de LACs em ligas Au-Ag e comportamento do sistema Au-Ag em função da concentração de cada espécie. No capítulo 7 estudamos com o método DFT, o

¹Referimos como “potente” características de acuracidade, precisão, sensibilidade, etc.

comportamento do alongamento de uma cadeia contendo átomos de Au e Ag. No capítulo 8 verificamos o comportamento dos átomos das camadas mais externas do *cluster* na composição das LACs. No capítulo 9 calculamos o custo energético para se manter um defeito na extremidade de um nanocontato metálico. Finalmente no capítulo 11 estudamos o comportamento dinâmico da molécula VL sobre uma superfície de Cu[110].

Esta tese foi elaborada na filosofia de uma tese de artigos. Com isso, em cada capítulo, após uma breve descrição do tema ou subtema, o artigo a ele relacionado é apresentado.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo farei uma breve descrição e comentários sobre os métodos computacionais de física utilizados no desenvolvimento desta tese. Inicialmente farei a exposição dos métodos clássicos (mecânica e dinâmica molecular) e por fim os métodos de primeiros princípios (*ab initio*).

Assim como será colocado adiante, às descrições dos métodos clássicos será dado maior ênfase, com isso, a parte quântica será exposta de forma mais simplificada. Os detalhes da seção dedicada à parte clássica está em função do desenvolvimento de software dedicada às simulações dos nanofios metálicos.

2.1 Mecânica Molecular (MM)

Mecânica [19] Definição: *Estudo das interações entre a matéria e as forças que agem nela. Estática está amplamente relacionada com a ação das forças quando não há nenhuma mudança do momento, enquanto que a dinâmica trata dos casos em que ocorrem uma mudança do momento. Cinemática é o estudo do movimento dos corpos sem referência às forças que afetam o movimento. Ciências clássicas estão relacionadas com os corpos macroscópicos no estado sólido, enquanto que a mecânica dos fluidos é a ciência das interações entre forças e líquidos.*

Baseados na definição de mecânica, no ponto de vista da física, atribuímos a MM como um tratamento estático de otimização de posições de um sistema de partículas, em que cada partícula desse sistema sofre a ação das forças geradas pelos potenciais de interações das outras partículas. Esse processo de otimização das posições das partículas é, em poucas palavras, tentar levar o somatório de forças entre as partículas para o valor zero. Aqui, o sistema de partículas pode ser uma sistemas molecular e/ou cristalino, em que cada partícula representa um átomo.

Praticamente a MM [20] tem um papel muito importante na busca da geometria molecular

de sistemas com muitos átomos, por sua simplicidade comparada aos métodos quânticos. Porém, como característica dos métodos clássicos, a MM não apresenta informações da parte eletrônica do sistema, como em um método quântico. Uma referência do uso da MM são os sistemas biológicos, como as proteínas [21], atualmente um dos limites na simulação atomística de sistemas orgânicos, podendo envolver centenas de milhares de átomos.

A descrição mais simples do método de MM é considerar a aproximação de Bohr & Oppenheimer. Esta aproximação leva em conta que o movimento dos núcleos é mais lento que o movimento dos elétrons, com isso é possível separar a informação nuclear e eletrônica em duas partes e resolvê-las separadamente. Dessa aproximação (da mecânica quântica), observamos que em MM a energia total do sistema depende exclusivamente da posição dos átomos do sistema e os efeitos eletrônicos não são computados explicitamente. A energia total então é dada via potencial nuclear dependente das posições mais conhecido pela denominação de *campo de força* (CF).

O campo de força é uma peça fundamental, se não a mais importante, em MM. Para se ter um sistema bem descrito, isto é, com uma boa de geometria em MM, é necessário que o CF esteja adequado ao tipo de problema no qual deseja tratar. Normalmente os CF são compostos por termos harmônicos para átomos ligados e termos de van der Waals e de Coulomb para átomos não ligados. Os termos dos átomos ligados têm a forma de kx^2 , onde x pode assumir valores de distância, ângulo e torção.

Uma vez descrito o CF para o sistema em estudo e assumindo que a energia total do sistema é conservado, a força do sistema é obtida via pelo gradiente do CF (a derivada espacial da expressão do potencial). A aproximação de que a *força* pode ser escrita como *menos o gradiente do potencial* é utilizada tendo em vista algumas restrições, em que além da conservação da energia total isto só é válido se o nosso sistema de referência for um referencial inercial. No entanto todas as simulações baseada nessas aproximações não deve ter, por exemplo, um referencial acelerado, para que seja respeitado o princípio de conservação de energia.

Para exemplificar um CF, na equação 2.1 temos um CF que utilizamos para otimizar a geometria das moléculas de Lander e também em outras simulações baseadas em dinâmica molecular.

$$E_{\text{potencial}} = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_r \frac{1}{2} K_{IJ} (r - r_{IJ})^2 & \\ + \sum_{\theta} \left\{ \begin{array}{ll} K_{IJK} (1 - \cos(\theta)) & : \text{linear} \\ (K_{IJK}/9)(1 - \cos(3\theta)) & : \text{trigonal planar} \\ (K_{IJK}/16)(1 - \cos(16\theta)) & : \text{quadrático planar} \\ (K_{IJK}/16)(1 - \cos(16\theta)) & : \text{octaédrico} \\ K_{IJK}(C_0^\theta + C_1^\theta \cos(\theta) + C_2^\theta \cos(2\theta)) & : \text{caso geral} \end{array} \right. & (2.1) \\ + \sum_{\phi} 1/2 V_{\phi} (1 - \cos(n\phi_0) \cos(n\phi)) & \\ + \sum_{\omega} K_{IJKL} (C_0^\omega + C_1^\omega \cos(\omega_{IJKL}) + C_2^\omega \cos(2\omega_{IJKL})) & \\ + \sum_x D_{IJ} \left[-2 (x_{IJ}/x)^6 + (x_{IJ}/x)^{12} \right] & \\ + \sum_R Q_I Q_J / \epsilon R_{IJ} & \end{array} \right.$$

A equação 2.1 se refere ao CF *Universal Force Field* (UFF) [22] implementado no pacote computacional Cerius2 [1]. A descrição dos termos da equação 2.1 é dado por:

- $\sum_r$, $\sum_{\theta}$, $\sum_{\phi}$, $\sum_{\omega}$, $\sum_x$ e $\sum_R$ são os termos de ligação, angular, torção, inversão, van der Waals (vdw) e coulombiano, respectivamente ;
- K_{IJ} , K_{IJK} e K_{IJKL} são constante de força de ligação, angular e torção/inversão, respectivamente;
- r e r_{IJ} são as distâncias calculadas e de equilíbrio entre dois átomos ligados I - J ;
- θ e θ_0 são os ângulos calculados e de equilíbrio entre três átomos I - J - K ;
- ϕ e ϕ_0 são os ângulos de torção calculados e de equilíbrio entre quatro átomos I - J - K - L ;
- ω é o ângulo de inversão do átomo I em relação ao plano formado pelos átomos J - K - L ;
- C_0^θ , C_1^θ e C_2^θ são os coeficientes de Fourier para o caso angular geral;
- C_0^ω , C_1^ω e C_2^ω - são os coeficientes de Fourier do termo de inversão;
- V_{ϕ} e n - são a altura da barreira de torção e a periodicidade do potencial de torção;
- x e x_{IJ} - são as distâncias calculadas e de equilíbrio entre dois átomos não ligados I e J ;
- D_{IJ} - é a profundidade do potencial de Lennard-Jones;
- Q_I e ϵ - são as cargas parciais do átomo I e a constante dielétrica.

Em um sistema molecular dizemos que o sistema está em equilíbrio quando o somatório de todas as forças que atuam em cada átomo tendem para zero. Para completar o processo de MM é necessário um método de comparação entre os passos de otimização. Cada passo de otimização está relacionado com um pequeno movimento do átomo, em geral na direção do ponto de equilíbrio, devido à ação do potencial. Em um sistema multi-atômico modificar as posições dos átomos e calcular a energia total até encontrar um mínimo entre as possíveis configurações pode ser um tanto quanto trabalhoso. Para isso utilizamos outros recursos que nos auxiliam na busca da geometria como o método do *gradiente conjugado* [20]. Além do método do gradiente conjugado, outros métodos matemáticos de minimização utilizam a expressão de energia potencial (energia total) como critério de convergência, onde, um sistema com uma boa geometria, apresenta em geral, diferença de energia entre passos de otimização menor que $10^{-1} kcal/mol \text{ \AA}$ [20].

2.2 Dinâmica Molecular (DM)

Da MM molecular utilizamos o conceito de CF para resolver as equações de movimento no tempo, e a resolução dessas equações temporais é então chamada de DM. A DM [23–25] apresenta conceitualmente algumas características somadas ao processo dinâmico do sistema molecular e inclui o termo de energia cinética na energia total, o que não acontece em MM que pois esta representa a otimização de geometria de um sistema molecular à temperatura de zero Kelvin, ou seja, as velocidades dos átomos são iguais a zero. As principais características da DM são: resolução das equações de movimento (segunda lei de Newton), no tempo, e ajuste da temperatura do sistema (no caso do ensemble microcanônico a temperatura é variável pois a energia total é constante e no ensemble canônico a temperatura é constante).

Como já sabemos se o sistema for conservativo podemos obter a força do sistema a partir da energia potencial do sistema como descrito pela equação 2.2.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U \quad (2.2)$$

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \quad (2.3)$$

$$\vec{a} = -\frac{\vec{\nabla}U}{m} \quad (2.4)$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{a} \quad (2.5)$$

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad (2.6)$$

Pela segunda lei de Newton (equação 2.3) podemos encontrar a aceleração (equação 2.4) utilizando e derivada da expressão do potencial, ou como chamamos acima de CF (equação 2.2). Para se obter as velocidades e posições é necessário integrar as equações 2.5 e 2.6. A integração das equações de movimento no processo de dinâmica molecular é realizada numericamente ou por expressões analíticas. Dentre as técnicas de integração uma das mais utilizadas é o algoritmo de Verlet [26, 27], representado pelo conjunto de equações abaixo.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.7)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.9)$$

As equações 2.7 e 2.8 são as expansões em série de Taylor até terceira ordem para a expressão da posição [26, 27] considerando o avanço e o retorno temporal, respectivamente. O método de Verlet é representado pela equação 2.9, que é a soma das equações 2.7 e 2.8 e possibilita o processo de reversibilidade no tempo. Esse método de Verlet apresenta um problema quando necessitamos dos valores da velocidade, pois, como exposto na equação 2.9, essa primeira versão não apresenta as velocidades. Outro detalhe desta versão das equações de Verlet, é a necessidade da posição para o tempo $t - \Delta t$, uma alternativa para iniciar uma simulação com o algoritmo de Verlet é utilizar talvez o método de Beeman's [28] ou o mais básico método de diferenças finitas [23]. Para estimar as velocidades a partir dessa versão do método de Verlet podemos utilizar as equações 2.10 e 2.11, para Δt e $\Delta t/2$, respectivamente.

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.10)$$

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t} \quad (2.11)$$

Melhorias no algoritmo de Verlet foram feitas para se obter as velocidades, como no caso do algoritmo *leap-frog Verlet*, porém a implementação mais sofisticada dos métodos de Verlet é o esquema *Velocity Verlet* [29], em que temos a derivação das posições e velocidades no tempo $t + \Delta t$ a partir do tempo t , de acordo com as equações 2.12.

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 \\ \vec{v}(t + \Delta t/2) &= \vec{v}(t) + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t \\ \vec{a}(t + \Delta t) &= -(1/m)\Delta\vec{U}(\vec{r}(t + \Delta t)) \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t + \Delta t/2) + (1/2)\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t \end{aligned} \quad (2.12)$$

Os algoritmos de Verlet são os mais rápidos para implementação numérica, porém como vimos as expressões são obtidas a partir de expansões de Fourier e os erros associados para as posições e velocidades são da ordem de Δt^4 e Δt^2 , respectivamente, relacionados com os termos mais altos da expansão não incluídos nas equações.

Apesar da grande velocidade dos métodos de Verlet, o primeiro método apresenta uma dificuldade inicial, pois necessita das posições no tempo $t - \Delta t$, o que não está disponível se iniciamos o sistema em um tempo inicial t . Uma estratégia para contornar essa dificuldade é utilizar um método de integração tipo Runge-Kutta [23] para obter as posições iniciais e depois utilizar o método de Verlet, uma vez que o método de Runge-Kutta demanda maior esforço para ser calculado. Como já foi dito, o método *Velocity Verlet* já corrige este problema. Outros algoritmos de integração [23–25] como o Runge-Kutta, preditor-corretor e o de Beeman também são utilizados, porém não serão expostos aqui.

Do processo de integração são obtidas as velocidades e posições que definem a energia cinética e o potencial do sistema para um tempo $t + \Delta t$. Em um ensemble canônico (NVT, número de partículas, volume e temperatura constantes), a temperatura é diretamente relacionada com a energia cinética ($\vec{K}$) do sistema e normalizada pelo teorema da equipartição de energia, de acordo com a equação 2.13. O lado esquerdo da equação 2.13 representa a energia cinética e o direito a equipartição de energia, em que a m é a massa, v a velocidade, N o número de partículas, k_b a constante de Boltzmann e T a temperatura. A velocidade (eq. 2.5), a massa, o número de partículas, e a constante de Boltzmann são dados conhecidos do problema e a temperatura o alvo no qual desejamos alcançar durante a simulação.

$$\sum_i^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{3}{2} N k_b T \quad (2.13)$$

A implementação que torna a temperatura constante durante uma simulação é relatado como um banho térmico no sistema. A maneira mais simples em que o banho térmico pode estar presente nas simulações é quando são feitos o escalamento das velocidades de tempos em tempos durante a evolução temporal do sistema. Antes do início da simulação pode ser adquirido o valor da energia cinética através da equação 2.13 para uma dada temperatura. Esse valor adquirido inicialmente pode ser o valor base que será mantido constante durante toda a simulação. Na expressão da energia cinética a massa é constante e para mantermos T constante (na equação 2.13) a variável a ser trabalhada será a velocidade ($\vec{v}$). Assim é possível perceber que as velocidades sempre estão sofrendo alterações devido à ação do potencial e também sempre retornando à um valor base determinado pela temperatura.

No ensemble microcanônico (NVE) a simulação é mantida com energia constante. Neste caso a temperatura é variável e pode ser escalada periodicamente, no caso de se querer chegar a uma temperatura alvo ou para não ocorrer grandes variações.

2.3 Potencial Tight-binding Baseado na Aproximação de Segundos Momentos (TB-SMA) e Programa de DM,

2.3.1 Potencial Tight-binding Baseado na Aproximação de Segundos Momentos (TB-SMA)

O potencial TB-SMA se baseia na teoria dos momentos [30], e relaciona a topologia do arranjo atômico com a expansão da densidade de estados local em momentos, a partir de uma aproximação *tight-binding* [31]. Em linhas gerais, a técnica de expansão em momentos a partir da densidade de estados na aproximação *tight-binding* foi aplicada com sucesso em sistemas desordenados, na obtenção da temperatura de fusão e energia de coesão dos metais de transição [30]. Uma análise detalhada da teoria dos momentos da densidade de estados para banda d na investigação do efeito do campo cristalino em distribuição de carga eletrônica é feita na Ref. [32]. Uma extensão desse trabalho é feita na Ref. [33] analisando a energia de coesão e energia de falhas de empilhamento (*stacking fault*) para vários metais de transição da tabela periódica nas redes cristalinas hcp (*hexagonal closed packed*), fcc (*face-centered cubic*) e bcc (*body-centered cubic*). As propriedades coesivas dos metais de transição se relacionam com a banda d da densidade de estados, mais precisamente, com o valor médio da largura efetiva. As propriedades termodinâmicas e estruturais, ao contrário, não são sensíveis aos detalhes da densidade de estados eletrônico. A possibilidade dessa expansão da densidade de estados local em seus momentos é feita desde que os elementos de matriz de um Hamiltoniano eletrônico sejam calculados no caminho determinado pela zona na Brillouin. Então, cada momento pode ser interpretado como contribuição para a densidade de estados eletrônicos, a partir de todos os caminhos fechados de alta simetria na zona de Brillouin. Em particular o primeiro momento descreve o centro da banda de energia (em geral ajustado em zero para sistemas puros) e o segundo momento é proporcional à largura média da densidade de estados. Adicionalmente, os momentos de ordens superiores também são obtidos, porém a partir de técnicas recursivas, não mais de forma analítica como para o primeiro e segundo momentos [32, 34].

A energia de coesão total baseada em TB-SMA é dada pela equação 2.14 e os parâmetros associados à equação são dados pela tabela 2.1 [34, 35]. O primeiro termo da equação 2.14 é uma interação repulsiva tipo Born-Mayer que assegura a estabilidade entre ligações e o segundo termo é a interação atrativa.

$$E_c = \sum_i \left[\sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} - \left[\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right]^{1/2} \right] \quad (2.14)$$

A descrição de cada termo da equação 2.14 é dado a seguir:

- $r_0^{\alpha\beta}$ representa a distância de primeiros vizinhos na rede cristalina perfeita $\alpha\beta$ ($\alpha = \beta$ para metais puros e $\alpha \neq \beta$ para ligas metálicas);
- $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ distância entre os átomos i e j ;
- $A_{\alpha\beta}$ representa a repulsão átomo-átomo;
- $p_{\alpha\beta}$ descreve a dependência repulsiva na distância interatômica relativa e está relacionada com a compressibilidade do sistema;
- $\xi_{\alpha\beta}$ representa a integral de *hopping* efetiva;
- $q_{\alpha\beta}$ descreve a dependência da integral de *hopping* efetiva na distância interatômica relativa.

Elemento Químico	Parâmetro de rede	A (eV)	ξ (eV)	p	q
Ni	3.523	0.0376	1.070	16.999	1.189
Cu	3.615	0.0855	1.224	10.960	2.278
Rh	3.803	0.0629	1.660	18.450	1.867
Pd	3.887	0.1746	1.718	10.867	3.742
Ag	4.085	0.1028	1.178	10.928	3.139
Ir	3.839	0.1156	2.289	16.980	2.691
Pt	3.924	0.2975	2.695	10.612	4.004
Au	4.079	0.2061	1.790	10.229	4.036
Al	4.050	0.1221	1.316	8.612	2.516
Pb	4.951	0.0980	0.914	9.576	3.648
Au-Ag ^a	4.069	0.0670	1.404	15.630	3.580

^aEstes parâmetros não são encontrados no artigo dos autores *Cleri-Rosato* [34] e foram originalmente construídos por *Coura-Dantas* [36] através de métodos *ab initio*.

Tabela 2.1: Parâmetros do potencial TB-SMA da equação 2.14 somente para estruturas cristalinas fcc [34].

Mais informações sobre os limites do potencial TB-SMA, como frequência vibracional calculado com a presente metodologia e experimental, o deslocamento quadrático médio em função da temperatura, entre outros podem ser encontrados na referência [37].

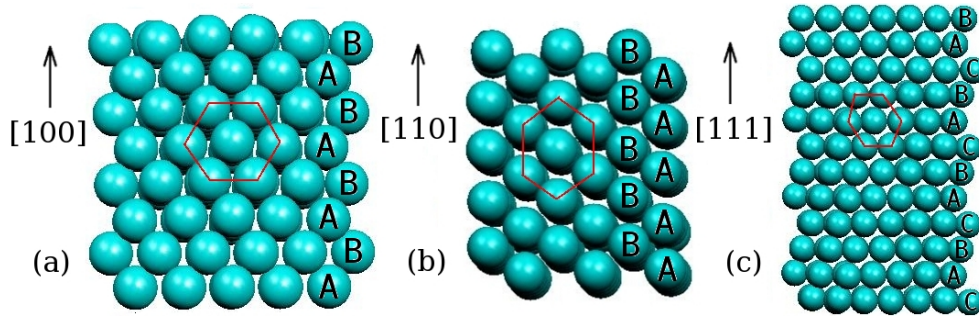


Figura 2.1: Típico *cluster* utilizado na simulação de nanofios metálicos. Empilhamento em $\vec{z}$ ao longo das direções cristalográficas (a) $[100]$, (b) $[110]$ e (c) $[111]$. As letras A, B e C indicam o plano atômico.

2.3.2 Programa de Dinâmica Molecular

Com base no potencial TB-SMA e nas equações 2.2, 2.4, 2.5 e 2.6 foi construído um programa para computador na linguagem fortran 77, para simulações de dinâmica molecular envolvendo os nanofios metálicos. O programa foi construído para obter uma boa performance, podendo ser portado para qualquer plataforma de computadores atuais.

Para simular os nanofios metálicos, a estrutura inicial de partida foram *clusters* de base contendo $x \times y$ átomos por camada e z camadas empilhadas. A construção dos *clusters* foi implementada dentro do próprio programa (figura 2.1), em que $\vec{z}$ é a direção de alongamento. As estruturas construídas obedecem ao empilhamento (em $\vec{z}$) ao longo das direções cristalográficas $[100]$, $[110]$ e $[111]$.

Para melhor exemplificar as características do programa, usaremos o auxílio dos arquivos de entrada do programa (*inputs*), o primeiro deles com os dados do potencial (tabela 2.2), e o outro com os dados de controle da dinâmica molecular (tabela 2.3) e as posições atômicas junto com os rótulos (Au, Ag, etc) gerados dentro do próprio programa.

A tabela 2.2 apresenta os dados do potencial TB-SMA para simulação com *clusters* puros ou com ligas. A implementação indexa cada átomo do *cluster* com quatro variáveis relacionadas com rótulo (tipo de átomo - Au, Ag, etc.) e posições x , y e z . Devido à parametrização do potencial [34] podemos trabalhar com sistemas puros e ligas com até dois tipos de átomos distintos, então teremos os índices atômicos e do potencial respeitando a seguinte ordem: se o átomo $i = j$ então $\alpha = \beta$ e os parâmetros do potencial são atribuídos como $\alpha\alpha$ ou $\beta\beta$, se o átomo $i \neq j$ então $\alpha \neq \beta$ e os parâmetros do potencial são atribuídos $\alpha\beta$.

No cálculo computacional do potencial, em termos de construção do código, para um *cluster* com dois tipos de átomos diferentes, os somatórios do potencial (equação 2.14) e força

são resolvidos condicionalmente a partir de uma consulta nos parâmetros do potencial (tabela 2.2), em função dos pares de átomos do tipo $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ e $\beta\beta$. Para um *cluster* puro, o cálculo do potencial e da força não passam pela rota de consulta do potencial, uma vez que só temos pares de átomos do tipo $\alpha\alpha$.

Na prática, dependendo da quantidade de átomos, simular os nanofios a partir de um *cluster* contendo dois tipos de átomos diferentes pode se tornar mais demorado que a partir de *clusters* puros. Se lembrarmos que $\alpha = \beta$ é para metais puros e $\alpha \neq \beta$ é para ligas metálicas, então para *clusters* puros os parâmetros do potencial ficariam $r_0^{\alpha\alpha}$, $A_{\alpha\alpha}$, $\xi_{\alpha\alpha}$, $p_{\alpha\alpha}$ e $q_{\alpha\alpha}$ e para *clusters* com dois tipos de átomos, por exemplo, o parâmetro r_0 pode ter três valores ($r_0^{\alpha\alpha}$, $r_0^{\alpha\beta}$ ou $r_0^{\beta\beta}$), semelhante para os outros parâmetros com exceção o cálculo da distância atômica (r_{ij}) que é feito a todo momento. Assim, nos cálculos das ligas o valor dos parâmetros do potencial está condicionado pelos tipos de átomos de um dado par atômico.

Símbolo	valor	Descrição
a_0^α	4.079 (Å)	Parâmetro de rede do átomo α
$a_0^{\alpha\beta}$	3.736 (Å)	Parâmetro de rede da entre átomos $\alpha\beta$
a_0^β	3.615 (Å)	Parâmetro de rede do átomo β
A_α	0.2061 (eV)	A entre átomos α
$A_{\alpha\beta}$	0.1539 (eV)	A entre átomos $\alpha\beta$
A_β	0.0855 (eV)	A entre átomos β
p_α	10.229*	p entre átomos α
$p_{\alpha\beta}$	11.050*	p entre átomos $\alpha\beta$
p_β	10.960*	p entre átomos β
q_α	4.026*	q entre átomos α
$q_{\alpha\beta}$	3.048*	q entre átomos $\alpha\beta$
q_β	2.278*	q entre átomos β
ξ_α	1.790 (eV)	ξ entre átomos α
ξ_α	1.561 (eV)	ξ entre átomos $\alpha\beta$
$\xi_{\alpha\beta}$	1.224 (eV)	ξ entre átomos β
$massa_\alpha$	3.270^{25} (Kg)	massa do átomo α
$massa_\beta$	1.055^{25} (Kg)	massa do átomo β

Tabela 2.2: Arquivo com dados de entrada do potencial para programa de dinâmica molecular. A descrição dos parâmetros são os mesmos da equação 2.14. (* número adimensional)

Na tabela 2.3 apresentamos os parâmetros de controle do programa de simulação de DM. Os itens 1 e 2 são as direções cristalográficas dos grãos para se construir o *cluster*. Esta implementação permite que sejam feitas simulações dos nanofios metálicos a partir de um *cluster* com dois tipos de grãos diferentes, por exemplo um na direção cristalográfica [100] e outro na [111].

O item 3 da tabela 2.3 é a velocidade de alongamento do *cluster*. Para implementar o

Ítem	Valor	Descrição
1	111	Orientação Cristalográfica do grão inferior
2	100	Orientação Cristalográfica do grão superior
3	0.10 (m/s)	Velocidade para o alongamento
4	$2,00^{-15}$ (s)	Intervalo de tempo (Δt) para a integração das equações de movimento
5	40000 (passos)	número total de passos da simulação para o alongamento
6	80000 (passos)	número total de passos para o equilíbrio após a rampa de aquecimento
7	20 (passos)	número de passos para a tabela de Verlet
8	2,25 (unidades de a_0)	raio de corte para quintos vizinhos
9	2,60 (unidades de a_0)	raio de corte para a tabela de Verlet
10	200 (K)	temperatura inicial
11	650 (K)	temperatura final
12	10 (K)	acrécimo na temperatura para rampa de aquecimento
13	200 (passos)	número de passos para rampa de aquecimento
14	0	0 = sistema puro, 1 = liga
15	25 (%)	concentração do segundo átomo na liga ($\beta_{1-x}\alpha_x$)
16	100 (passos)	intervalo para salvar a trajetória
17	23	semente aleatória para gerar as velocidades iniciais
18	47	semente aleatória para a distribuição do segundo átomo, caso da liga
19	$1,000^{-10}$ (m)	deslocamento na coordenada x do grão superior
20	$0,000^{-10}$ (m)	deslocamento na coordenada y do grão superior

Tabela 2.3: Dados de controle do programa de simulação de dinâmica molecular para os nanofios metálicos.

alongamento do *cluster* na simulação utilizamos de uma informação experimental, no qual durante o processo mecânico de alongamento existem camadas de memória nas extremidades da região onde se forma o nanofio. Essas camadas de memória são camadas atômicas que sofrem poucas alterações estruturais devido à ação da tensão mecânica durante o processo de alongamento experimental. Para obter maiores informações ver a seção 3. Com base na informação experimental, as camadas de memória são implementadas na simulação congelando as camadas da extremidade superior e inferior ao longo da direção $\vec{z}$ (direção de alongamento). O congelamento das camadas atômicas considera o tipo de empilhamento das direções cristalográficas, para as direções [100] e [110] o empilhamento é do tipo **AB** então são congeladas duas camadas atômicas (duas superiores e duas inferiores) e para a direção [111] o empilhamento é do tipo **ABC** então são congeladas três camadas atômicas (três superiores e três inferiores). Os tipos de empilhamento das camadas atômicas podem ser vistas na figuras 2.1a, 2.1b e 2.1c para as direções [100], [110] e [111], respectivamente.

O intervalo de tempo (Δt) de integração das equações de movimento é representado pelo item 4 da tabela 2.3. O Δt utilizado para as simulações dos nanofios metálicos foi de $2,0 \times 10^{-15}$ s, lembrando que os *clusters* são compostos somente pelos metais de transição [34]. Intervalos dessa ordem para os átomos mais pesados, como os metais, são cabíveis visto que a frequência de oscilação dos átomos da tabela 2.1 é da ordem de terahertz ($THz = 10^{12} Hz$) [37], a nossa escolha é 500 vezes menor que o 1 ciclo de oscilação. A escolha do intervalo de integração das equações de Newton, utilizando alguns dos algoritmos de Verlet, deve ser feita tomando algum cuidado para que o passo entre posições não seja extremamente grande, pois o acúmulo de erro acabaria sendo grande e a simulação não traria alguma informação que estivesse dentro dos limites das equações e sistemas aqui utilizados [23].

Para alongar o *cluster* próximo ao ponto de ruptura são necessários vários passos (item 5 da tabela 2.3), porém é difícil estimar um número genérico de passos para romper os *clusters*, devido ao caráter estocástico introduzido pela variação de distribuição de velocidades iniciais. Depois de algumas simulações foi possível verificar que as estruturas metálicas que utilizamos dificilmente suportam um alongamento referente a três vezes ao seu comprimento original na direção do alongamento. O alongamento ocorre na direção $\vec{z}$, se a altura do *cluster* em $\vec{z}$ apresentar 20 Å, o deslocamento de uma ponta do *cluster* no valor de 60 Å daria o alongamento referente a três vezes o tamanho inicial. Desse valor estimamos qual o número de passos necessários para alongar e romper o *cluster*. Hipoteticamente, se tivermos uma velocidade de alongamento de 1,0 m/s e um intervalo de integração de 1,0 fs, seriam necessários $6,0 \times 10^6$ passos de simulação para o deslocamento total de 60 Å.

No item 6 da tabela 2.3, após a temperatura final alcançada e antes do alongamento é realizado a termalização do *cluster*.

O item 7 é a taxa de atualização da tabela de vizinhos de Verlet, nesta implementação

são guardadas as informações dos tipos de átomos e as posições referente aos vizinhos determinados pelo raio de corte de vizinhos de Verlet do item 9. Este artifício foi introduzido para diminuir o tempo de simulação. A tabela de vizinhos de Verlet simplesmente guarda os vizinhos j de um átomo i , isto evita a busca entre todos os átomos, da vizinhança j , para o cálculo do potencial e da força do átomo i . Isto é possível porque a mobilidade dos átomos e sua vizinhança não se altera dentro de um determinado intervalo de tempo [23].

No potencial e força, o somatório sobre o índice j (na equação 2.14) é realizado para um raio de corte de até quintos vizinho na rede FCC, dado pelo item 8. Para as estruturas estudadas o somatório realizado até quintos vizinhos é suficiente para uma boa descrição de estruturas cúbicas. Em casos para estruturas HCP (do inglês *hexagonal close-packed*) é necessário um somatório até nonos vizinhos para uma boa descrição, mas não utilizamos aqui estruturas tipo HCP [34].

Os itens 10 e 11 são as temperaturas inicial e final, entre a temperatura inicial e final é onde ocorre a rampa de aquecimento. O acréscimo na temperatura (típicos 10 K) para a rampa de aquecimento é dado pelo item 12 permanecendo em cada patamar de aquecimento dado pelo item 13 (em geral foi utilizado 200 passos). A rampa de aquecimento foi introduzida para que a estrutura inicial construída sobre condições ideais não apresente algum tipo de modificação estrutural devido ao brusco aquecimento, comparando com uma simulação onde o aquecimento é realizado sem uma rampa de aquecimento como por exemplo, levar uma estrutura de 0 K para 300 K através do banho térmico, uma vez que utilizamos um simples reescalamiento de velocidade para manter a temperatura constante.

No item 14 é o ajuste para a simulação com átomos puros ou com liga. Caso seja uma liga é feita distribuição substitutiva e aleatória do átomo tipo **B** no *cluster* puro por átomos do tipo **A**, de acordo com a semente do item 18, respeitando a porcentagem do item 15 no esquema $\beta_{1-x}\alpha_x$. Inicialmente montamos um cluster puro contendo somente átomos do tipo **A** e depois escolhemos uma porcentagem nos quais os átomos do tipo **A** serão substituídos por átomos do tipo **B**.

O intervalo para se gravar a trajetória da simulação e a semente aleatória das velocidades iniciais são dados pelos itens 16 e 17.

Os itens 19 e 20 são os deslocamentos nas direções $\vec{x}$ e $\vec{y}$ do grão superior como exemplificado na figura 2.2.

2.4 Teoria do Funcional Densidade (DFT) e DMol3

Nas últimas décadas a aplicação da Teoria do Funcional Densidade (DFT) tem se tornado muito popular, devido ao grande avanço da metodologia na descrição de energia de ligação, bandas de energia de um sistema periódico, etc [38]. Paralelamente à popularidade do método

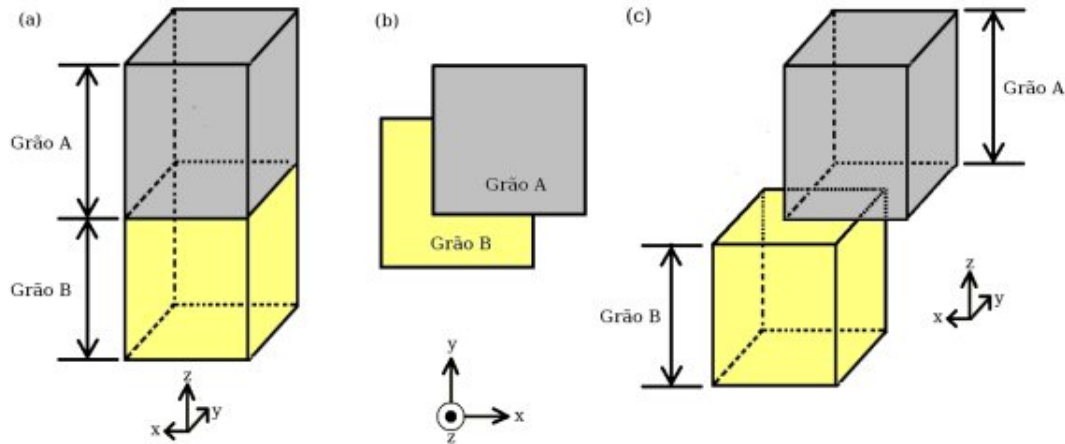


Figura 2.2: Esquema de configuração dos *clusters* para simulação dos nanofios. Cada grão representa um *cluster*, em (a) o grão A (superior) está sobre o grão B (inferior) sem apresentar deslocamento, em (b) e (c) o grão A está deslocado do grão B nas direções $\vec{x}$ e $\vec{y}$.

DFT, os programas computacionais tornaram-se uma ferramenta de fácil acesso (alguns sobre a licença GNU-GPL ¹ [39]) sendo possível utilizá-los em computadores de última geração. Dentro da diversidade de programas de computador desenvolvidos para o método DFT, podemos citar, dentre os mais conhecidos, os programas: Siesta [40, 40], DMol3 [41, 42], Openmx [43], Abinit [44], Vasp [45, 46], WIEN2k [47], PWscf (Quantum-ESPRESSO) [48], Gamess [49], Gaussian vs 3.0 [50], Spartan [51], dentre outros. As diferenças entre esses programas podem ser distinguidas basicamente em três pontos relacionados a: (a) implementação computacional, estratégia de construção do programa, linguagem de programação (Fortran, C, C++); (b) funções de base, que são as bases para serem empregadas na resolução da equação diferencial mecânico quântico; (c) tipo de potencial (*all electron*, pseudo-potencial, etc). Outro item que poderia se tornar o quarto ponto é o tipo de funcional de correlação e troca, mas todos esses programas compartilham dos funcionais baseados nas aproximações LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

Nesta sessão serão expostos algumas características do programa DMol3, porém, antes de entrar na descrição propriamente dita relembremos de algumas características da metodologia DFT. Popularmente, grande parte dos materiais sobre DFT apontam diretamente para a resolução das equações de Kohn-Shan [52] (1965). Porém a base da teoria, podemos dizer que o núcleo do DFT, é dado pelo trabalho de *P. Hohenberg* e *W. Kohn* (HK) em 1964 [53], no estudo de um gás de elétrons não homogêneo. Neste ponto é necessário mencionar que a base das aproximações sobre densidade eletrônica foram primeiramente estudados nos traba-

¹Essa é licença pública geral que, resumidamente, permite que o *software* seja de domínio público e suas futuras versões também.

lhos independentes de L. H. Thomas (1927) e E. Fermi (1928), mais tarde referenciados como aproximação de Thomas-Fermi. Anos depois P. Dirac (1930) propôs a inclusão do termo de troca (*exchange*) de um gás de elétrons originando as equações de Thomas-Fermi-Dirac [54]. No trabalho original de HK, o resumo e as conclusões apresentam as principais idéias do formalismo da base do DFT.

(Resumo) *“This paper deals with the ground state of an interacting electron gas in an external potential $v(\vec{r})$. It is proved that there exists a universal functional of the density, $F[n(\vec{r})]$, independent of $v(\vec{r})$, such that the expression $E \equiv \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})]$ has as its minimum value the correct ground-state energy associated with $v(\vec{r})$. The functional $F[n(\vec{r})]$ is then discussed for two situations: (1) $n(\vec{r}) = n_0 + \tilde{n}(\vec{r})$, $\tilde{n}/n_0 \ll 1$, and (2) $n(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}/r_0)$ with φ arbitrary and $r_0 \rightarrow \infty$. In both cases F can be expressed entirely in terms of the correlation energy and linear and higher order electronic polarizabilities of a uniform electron gas. This approach also sheds some light on generalized Thomas-Fermi methods, and their limitations. Some new extensions of these methods are presented.”*

(Conclusões) *“In the preceding sections we have developed a theory of the electronic ground state which is exact in two limiting cases: The case of a nearly constant density ($n(\vec{r}) = n_0 + \tilde{n}(\vec{r})$, $\tilde{n}/n_0 \ll 1$) and the case of a slowly varying density. Actual electronic systems do not belong to either of these two categories. The most promising formulation of the theory at present appears to be that obtained by partial summation of the gradient expansion (Sec. III.4). It has, however, not yet been tested in actual physical problems. But regardless of the outcome of this test, it is hoped that the considerations of this paper shed some new light on the problem of the inhomogeneous electron gas and may suggest further developments.”*

Em linhas gerais, o trabalho de HK referencia explicitamente a inclusão de um termo universal do funcional densidade e do desenvolvimento das seguintes formulações apresentadas em [i], [ii], [iii] e [iv] [38, 53]:

- [i] da maneira invertida, dada a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ é possível, em princípio, calcular a correspondente função de onda do estado fundamental $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, em que N é o número total de elétrons do sistema. Uma vez que ψ_0 é funcional de n_0 , conseqüentemente todos os observáveis dos estado fundamental também são observáveis de n_0 ;
- [ii] a energia do estado fundamental é dado por $E_{v,0} = E_v[n_0] = \langle \psi_{n_0} | \hat{H} | \psi_{n_0} \rangle$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$. Da propriedade variacional temos: $E_v[n_0] \leq E_v[n']$, n_0 é a densidade no potencial $\hat{V}$ e n' alguma outra densidade;
- [iii] de um sistema Coulombiano não relativístico ² escrevemos a energia ($E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n]$) em termos de funcionais universais ($T[n]$ e $U[n]$) que são definidos como

²Para um sistema relativístico são necessárias as velocidades relativísticas e a resolução da equação de Dirac.

valores esperados em termos de $\hat{T}$ e $\hat{U}$ independente de $v(\vec{r})$ e funcionais não-universais ($V[n]$) que tem a forma $V[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) v(\vec{r})$ e certamente depende de $v(\vec{r})$;

- [iv] a densidade do estado fundamental não determina unicamente a função de onda do estado fundamental (ψ_0) mas também o potencial $v(\vec{r})$: $v(\vec{r}) = v[n_0](\vec{r})$. Como consequência o valor esperado de $\hat{V}$ pode ser escrito como $\hat{V}[n_0]$ e o hamiltoniano completo pode ser escrito e então seus estados excitados.

Dentro do formalismo desenvolvido por HK, W. Kohn e L. J. Shan (KS) escreveram um conjunto de equações para o problema de muitos corpos para serem resolvidos de maneira auto-consistentes, que incluem efeitos de correlação (x) e troca (c). A equação de KS tem a forma da equação 2.15.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n](\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

onde $v_{KS}[n]$ é potencial de KS com dependência funcional na densidade eletrônica n e definido em termos das funções de onda de KS $n(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\psi(\vec{r})|^2$. O potencial de KS é definido como a soma de um potencial externo (geralmente gerado pelos núcleos), o termo de Hartree e o termos de troca e de correlação (sigla *xc* utilizada aqui é do inglês *exchange-correlation*) dados pela equação 2.16.

$$v_{KS}[n](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[n](\vec{r}) + v_{xc}[n](\vec{r}) \quad (2.16)$$

Para realizar o método da autoconsistência é necessária uma densidade eletrônica inicial n_0 . O chute de n_0 é fundamental para a convergência do sistema. O esquema de autoconsistência das equações de KS pode ser realizado [55] conforme a sequência a seguir:

1. Densidade eletrônica inicial n_0 ;
2. Calcula-se o potencial de KS (equação 2.16);
3. Calcula-se autovalores e autovetores da equação 2.15;
4. Calcula-se a nova densidade eletrônica via autovetores do item 3, $n(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\psi(\vec{r})|^2$;
5. Verificam-se as densidades inicial e final, $n_0(\vec{r}) = n(\vec{r})$. Caso as densidade estejam fora do critério de convergência calcula-se o item 2 com a densidade do item 4. Se o critério de convergência for alcançado chega-se ao final da auto-consistência.

A resolução da equação de KS pode ser resolvida sem grandes dificuldades para alguns átomos e moléculas pequenas, porém pode se tornar muito trabalhoso, meses ou semanas de processamento, para sistemas com mais de 100 átomos. Das equações de KS quase todos os

termos são bem conhecidos e tem solução também conhecida, a única exceção é o termo de troca-correlação (xc) que não é nem simples e nem conhecido [54]. Nos últimos 30 anos de desenvolvimento das aproximações do termo de xc talvez tenhamos mais de 100 funcionais xc disponíveis [55].

Uma das primeiras aproximações para o termo xc é conhecida como *Local Density Approximation* (LDA). LDA é uma aproximação simples do termo xc , de caráter local com relação à densidade eletrônica. Ela é baseada no fato que a densidade de carga varia lentamente nas imediações de um átomo ou molécula e com isso o sistema atômico funciona como um gás de elétrons uniforme [56]. Dentro da aproximação LDA, D. M. Ceperley e B. J. Alder realizaram várias parametrizações e dentre outras podemos citar PZ81 e PW92 [55]. Obviamente estas primeiras aproximações possuem certas dificuldades para o tratamentos de sistemas com variação da densidade eletrônica que estão além da variação de um sistema com gás de elétrons homogêneo.

Com a evolução dos potenciais xc a aproximação *Generalized Gradient Approximation* (GGA) também possui uma idéia muito simples que agrega ao funcional xc uma dependência no gradiente da densidade eletrônica $\nabla n(\vec{r})$, além da dependência da própria densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Alguns dos funcionais GGA são muito utilizados atualmente como o BLYP e o PBE [38, 54]. Outros dois tipos de funcionais mais atuais são os funcionais híbridos e os Meta-GGA. Os funcionais híbridos são compostos por uma parte de um funcional xc DFT e uma outra parte do termo de troca (x) *Hartree-Fock*, e o processo dessa mistura é feito através de dados experimentais moleculares contendo parâmetros ajustáveis, tornando-se um problema semi-empírico. Os funcionais Meta-GGA possuem como principal característica a incorporação de um termo de densidade da energia cinética ($\tau(\vec{r}) = (\hbar^2/2m) \sum_i |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2$). Com o passar do tempo o método DFT sofreu uma melhora na descrição do caráter eletrônico de bandas e energia, vale dizer que essa melhora vem basicamente do ajuste cada vez mais refinado do termo de xc , uma descrição mais detalhada também implica em um gasto maior de recursos computacionais.

O DMol3 [41, 42] é um programa de computador implementado dentro do pacote computacional Cerius2/MaterialsStudio [1] baseado no método DFT com o esquema de auto-consistência de KS. Especificamente o DMol3 trata a função de onda (ψ) como um produto antisimetrizado de funções de uma partícula (determinante de Slater), $\psi = A(m) |\phi_1(1) \dots \phi_m(m)|$ com ϕ_m sendo o orbital molecular (OM). Como os orbitais moleculares são ortonormais temos: $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ e a densidade de carga dada pela equação 2.17.

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

Por conveniência o OM é escrito como uma expansão em orbitais atômicos (OA), equação

2.18. Os orbitais atômicos χ_μ são as funções de bases atômicas e $C_{i\mu}$ são os coeficientes da expansão dos OMs.

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.18)$$

Agora nesta base de funções atômicas os OAs não são ortonormais e devido a essa condição a equação de KS é reformulada de acordo com a equação 2.19.

$$HC = \varepsilon SC \quad (2.19)$$

com

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\vec{r}_1) \left| \frac{-\nabla^2}{2} - v_N + v_e + v_{xc}[n(\vec{r}_1)] \right| \chi_{\nu}(\vec{r}_1) \right\rangle \quad (2.20)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(\vec{r}_1) | \chi_{\nu}(\vec{r}_1) \rangle \quad (2.21)$$

Assim como no método autoconsistente de KS a equação 2.19 depende dos coeficiente $C_{i\mu}$ é resolvida da seguinte forma:

1. É escolhido um conjunto inicial de $C_{i\mu}$;
2. Constrói-se o conjunto inicial de OM, $\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$;
3. Calcula-se a densidade inicial, $n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$;
4. Com as densidades calcula-se o potencial externo (v_e) e potencial xc (v_{xc});
5. Com $H_{\mu\nu}$ calcula-se a equação 2.19 para obter novos coeficientes $C_{i\mu}$;
6. A partir dos novos coeficientes, são construídos novos OM (ϕ_i) e as densidades ($n(\vec{r})$).
7. Neste ponto são verificadas as densidades dos itens 3 e 6. Se as densidades estiverem dentro de um critério de convergência a autoconsistência é alcançada, caso contrário a densidade do item 6 torna-se entrada para o item 2.

As integrais contidas nas equações 2.20 e 2.21 são resolvidas numericamente e cada elemento de matriz é aproximado pela soma finita de acordo com as equações 2.22 e 2.23. As somas ocorrem sobre as integrações numéricas nos pontos r_i , o termo $H_{eff}(\vec{r}_i)$ representa o integrando da equação 2.20 no ponto r_i e $w(\vec{r}_i)$ representa o peso associado com cada ponto na malha de integração. A quantidade de pontos na malha de integração geralmente define

a qualidade da precisão da integral e o aumento da qualidade da integração também está associado ao aumento no custo computacional.

$$H_{\mu\nu} \cong \sum_i \chi_\mu(\vec{r}_i) H_{eff}(\vec{r}_i) \chi_\nu(\vec{r}_i) w(\vec{r}_i) \quad (2.22)$$

$$S_{\mu\nu} \cong \sum_i \chi_\mu(\vec{r}_i) \chi_\nu(\vec{r}_i) w(\vec{r}_i) \quad (2.23)$$

As funções de base χ_μ são geradas numericamente, onde para cada OA se tem um função correspondente, ao invés de funções analíticas como os OA escritos em função de gaussianas. Cada função é escrita considerando um grille (ou uma malha tri-dimensional de pontos) em coordenadas polares esféricas centradas em cada átomo. A parte angular é dada por um harmônico esférico apropriado $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ e a parte radial $F(\vec{r})$ é obtida numericamente resolvendo as equações do DFT numericamente. No programa também é permitido realizar cálculos com funções de bases adicionais, em analogia com as funções gaussianas de duplos zetas (DZ), mais uma função de polarização designada DNP.

O tratamento dos elétrons do núcleo pode ser feito de duas maneiras, uma incluindo todos os elétrons explicitamente e outra na forma de pseudo-potencial. A primeira forma, que é o que diferencia a implementação do DMol3, ele possui opção de tratar todos os elétrons (do núcleo e da valência) conhecido como tratamento *all electron* e levando em conta correções relativísticas.

Dentro das especificações do programa, os funcionais *xc* disponíveis são: para aproximação LDA temos o VWN e PW91 e para aproximação GGA temos o PBE, RPBE, HCTH e BLYP. É possível mimicar efeitos de solvente via implementação do modelo COSMO e também cálculos de dinâmica molecular nos ensembles NVE e NVT. No ensemble NVT é utilizado o termostato de Nosé.

Capítulo 3

Introdução - Nanofios (NWs)

Os nanofios (NWs) metálicos têm sido muito estudados recentemente. Os aspectos estruturais e eletrônicos são os objetivos principais desses estudos, porém os detalhes da sua formação ainda não estão completamente compreendidos. O interesse nos NWs se deve principalmente às possíveis aplicações tecnológicas, como a eletrônica molecular e novos fenômenos físicos associados principalmente às dimensões nanométricas. Os trabalhos experimentais e teóricos têm apresentado resultados de condutância quantizada, formas estruturais de nanofios lineares não monoatômicos e, mais recentemente, efeitos de magnetismo. A inspiração inicial para o estudo dos NWs partiu do trabalho de *U. Landman* [6], do seu “experimento computacional” simulando uma ponta de ouro tocando uma amostra também de ouro. Anos mais tarde, Takayanagi [10] utilizando um feixe de elétrons conseguiu visualizar NWs de ouro de dimensões $\sim 0,8-3,0$ nm de largura e $\sim 5,0-10,0$ nm de comprimento, entretanto nanofios compostos somente por cadeias atômicas suspensas ¹ apareceram no ano seguinte (1998) observados pelo mesmo grupo de Takayanagi [9]. Entre outros trabalhos de destaque mais recentes temos: novas formas estruturais, transporte [9,57] e efeitos de magnetismo [58].

Dentro da nossa proposta de desenvolvimento utilizamos um código de dinâmica molecular (DM) (ver seções 2.2 e 2.3.2) com base no potencial tight-binding com aproximação de segundos momentos (seção 2.3.1) com um pequeno conjunto de parâmetros ajustáveis [34]. Esta metodologia em conjunto com a nossa implementação permitiu incorporar aspectos importantes das condições experimentais como: camadas de memória que faz a mímica das grandes camadas atômicas entre os nanofios no experimento, o banho térmico existente também nas condições experimentais e o alongamento em diferentes direções cristalográficas. Esta metodologia possui várias vantagens sobre outras técnicas convencionais e pode ser facilmente utilizada para milhares de átomos. Os resultados obtidos apresentaram estar em boa

¹Por questões de nomenclatura utilizaremos o nome e sigla NW (no plural NWs) para nanofio (NW do inglês *nanowire*) no que se referir aos nanofios de maneira geral, para cadeias compostas por apenas uma fileira de átomos utilizaremos a sigla LAC ou no plural LACs (so inglês *Linear Atomic Chain*)

concordância com o resultados experimentais, reproduzindo os efeitos das diferentes direções cristalográficas [100], [110] e [111], morfologia, etc. A metodologia é completamente geral e poder ser utilizada para várias estruturas fcc metálicas, e também é muito rápida do ponto de vista computacional. Nas seções seguintes apresentaremos os resultados das simulações dos NWs visando principalmente a formação de LACs. Grande parte dos resultados foram obtidos com o programa de DM desenvolvido, quando possível faremos uma introdução da subseção expondo os objetivos e conclusões, em seguida à publicação associada, quando houver. Para complementar os estudos também realizamos alguns estudos com métodos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional densidade (DFT), contidos nas seções finais dos resultados dos NWs.

Aspectos qualitativos dos processos experimentais para se obter os nanofios metálicos

A área de nanofios metálicos é relativamente nova e muitos trabalhos experimentais e teóricos foram produzidos nos últimos 20 anos. Entre as técnicas experimentais utilizadas para fazer um nanofio temos o *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (HRTEM) e o *Mechanically Controllable Break Junction* (MCBJ). O HRTEM possibilita a visualização estrutural em duas dimensões (2D) em tempo real e o MCBJ dados de condutância sem visualização direta dos dados estruturais.

O HRTEM foi utilizado no primeiro experimento de nanofios metálicos por Kondo e Takayanagi em 1997 [10], porém nanofios compostos por apenas uma cadeia atômica linear suspensa só foi observada no ano seguinte [9]. Para exemplificar a técnica do HRTEM na figura 3.1 esquematizamos a seqüência do processo experimental.

A figura 3.1a é a ilustração de um filme de Au. Na HRTEM, focaliza-se o feixe de elétrons em uma parte do filme metálico de Au (figura 3.1b). Após algum tempo de exposição do feixe de elétrons é feito um buraco no filme, passa-se o feixe ao lado desse buraco (figura 3.1c). Expondo novamente o feixe na nova posição, é feito um novo buraco (figura 3.1d). Com esse esquema é criado um “pescoço” indicado por uma seta na figura 3.1d. Esse “pescoço” não permanece estático no tempo. Devido à mobilidade da região mais estreita do filme sobre o substrato, ocorre o afinamento e no final pode ou não ser observada a formação de nanofios ou até mesmo cadeias lineares atômicas suspensas.

O experimento de fato ocorre como na figura 3.2 ². Nas figuras 3.2a, 3.2b e 3.2c as partes mais escuras indicam o número maior de camadas atômicas. Na figura 3.2a podemos observar

²Figura do experimento de nanofio metálico realizado no equipamento de HRTEM do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por Jefferson Bettini e Daniel Ugarte.

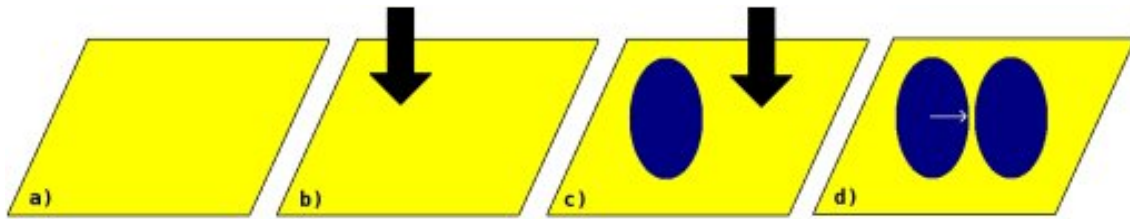


Figura 3.1: Esquema da formação de nanofio a partir do experimento de HRTEM.

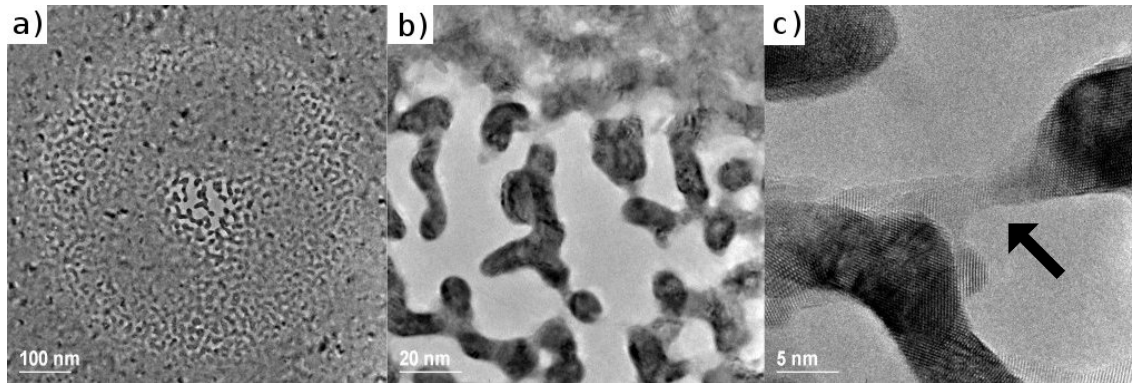


Figura 3.2: Imagens de HRTEM para o experimento de nanofio.

vários grãos sendo melhor observados na figura 3.2b com ampliação de $5\times$. Entre esses grãos são formados o que referenciamos de “pescoço” na figura 3.1d. Na indicação da figura 3.2c, com uma ampliação de $20\times$ (em relação à figura 3.2a) observamos claramente o “pescoço”, desse ponto em diante o “pescoço” se estreita até rompimento.

Outra técnica que também é utilizada para a formação de nanofios é a técnica de MCBJ, em que o principal objetivo dessa técnica é medir dados de condutância. Um referência completa sobre o MCBJ pode ser encontrada em [59]. Nesse esquema um fio metálico é fixado em um substrato flexível de caráter isolante elétrico. Para facilitar a ruptura do fio metálico é feito um corte como na figura 3.3a (corte tipo v), para fragilizar mas sem romper o fio. Aplicando uma força externa (pelo “dedo” mecânico) o substrato sai do estado planar (figura 3.3a) separando o fio metálico em duas partes (figura 3.3b). Dessa forma o controle entre os contatos, gerado pelas duas partes dos fios metálicos, é feito pela deslocamento do “dedo” mecânico. Com esse experimento é possível obter dados de condutância em função indireta da estrutura, uma vez que não estamos acompanhado a forma estrutural ao mesmo tempo que se mede a condutância.

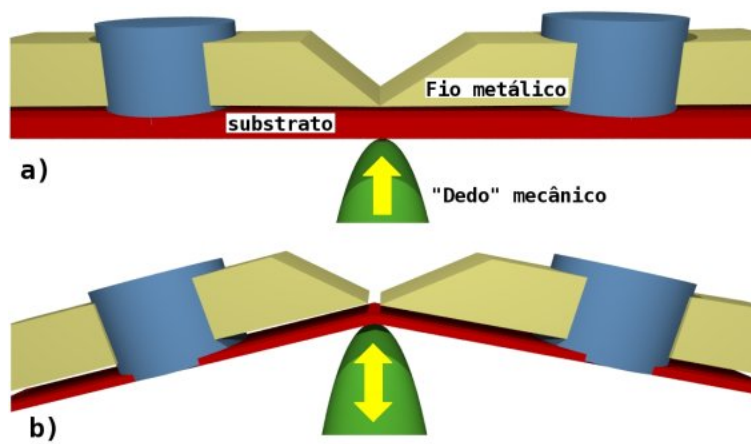


Figura 3.3: Esquema de um equipamento de MCBJ para dados de condutância.

Capítulo 4

Nanofios de Ouro (Au)

Muitos estudos sobre NWs [10] foram realizados nos últimos 20 anos. NWs é uma designação bastante genérica, pois esta atribuição engloba diversos arranjos atômicos estruturais que podem ir desde um simples arranjo de cadeias atômicas [9,15,60] até estruturas mais complexas como nanofios de multi-camadas [61,62]. Do lado experimental a técnica de *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (HRTEM), ao contrário de outras técnicas (*Scanning Tunneling Microscopy* (STM) [60] e *Mechanically Controllable Break Junction* (MCBJ) [59]), permite a visualização em tempo real da formação dos NWs.

Com a simulação pode ser realizada uma análise tri-dimensional da estrutura no tempo. Para incorporar alguns dos aspectos do experimento são necessários métodos que permitam trabalhar com algumas centenas de átomos e o potencial deve descrever bem pelo menos o rompimento entre átomos. Por se tratar de metais de transição a escolha de um método *ab initio* não é a mais indicada por tratar um número limitado de átomos, visto a disponibilidade computacional atual. Métodos baseados nos métodos de átomo embebido (EAM) têm se mostrado divergente dos resultados experimentais atuais, como por exemplo a figura 4.1 onde pode ser observado a formação de um nanofio com 50 Å de comprimento [63,64], o que ainda não foi observado experimentalmente. Em função desses aspectos escolhemos um potencial *tight-binding* baseado na aproximação nos segundos momentos (seção 2.3).

Simulações de NWs com ~ 500 átomos e ~ 100.000 passos em um computador Pentium 4 com 1 GB de memória ram atual levam ~ 45 minutos para serem feitos, alongando até o rompimento a uma taxa de $1\text{\AA}/ps$. Com a ajuda das rotinas na linguagem BASH no ambiente *unix-like* (Linux) [65] foi possível gerar várias simulações com uma estrutura inicial de átomos de Au, para verificar a formação de cadeias atômicas lineares suspensas (LACs). Para incorporar o aspecto estatístico e algumas condições experimentais variamos a taxa de alongamento da estrutura, temperaturas iniciais e finais e a distribuição inicial das velocidades para cada direção cristalográfica ([100], [110] e [111]) de alongamento. Entendemos que para cada conjunto de ajustes das condições anteriormente citadas temos uma simulação de caráter

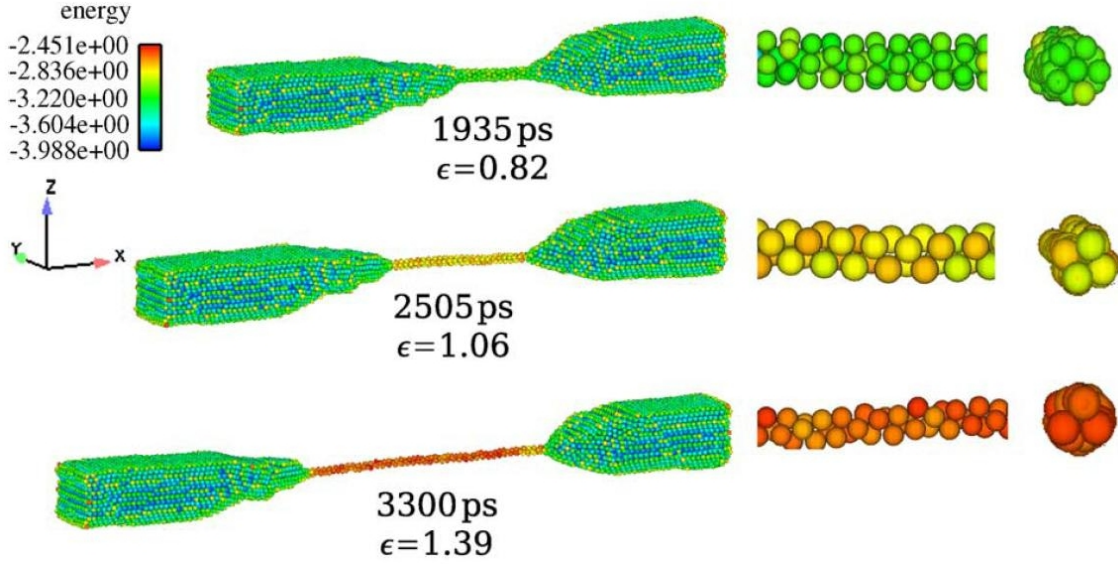


Figura 4.1: Formação de nanofios utilizando um potencial EAM. Pode ser observado nesta figura que a última estrutura em 3300 ps forma um nanofio de dimensões de comprimento de 50Å. Figura extraída da referência [63] com outro exemplo nas referência [64].

único, pois assim como no ambiente experimental dificilmente as observações são exatamente iguais umas às outras.

Nos resultados experimentais, foram observados algumas direções preferenciais para a formação das LACs. Após as análises dos dados da simulação foi observado um comportamento semelhante ao do caso experimental, como mostrado no artigo a seguir em anexo [66], que relaciona a direção cristalográfica com a formação de LACs. Da contagem da formação das LACs temos: 55/60 [111], 50/60 [100] e 6/40 [110], em que X/Y significa quantidade de simulações onde se formaram as LACs pelo número total de simulações.

Além da formação das LACs, das simulações é possível observar os deslocamentos entre planos durante o alongamento, a formação de uma pirâmide de base quadrada (principalmente na direção [111]) próximo da ruptura do NW e também estruturas multicolumnares dependendo da razão de aspecto do plano perpendicular à direção de alongamento. Desse estudo fica indicado qual a possibilidade de formação de LACs em função da direção cristalográfica de alongamento à temperatura ambiente tanto experimental como a partir de simulações utilizando o potencial TB-SMA.

4.1 Conclusões

Para fazer uma descrição da formação dos NWs, em específico as LACs, é necessária uma metodologia capaz de incorporar alguns aspectos experimentais e capaz de tratar centenas de átomos. Uma característica experimental muito importante são as camadas de memória, que em nossa implementação foram incluídas via congelamento de algumas camadas da extremidade do cluster na direção de alongamento. A falta deste artifício pode mascarar a simulação, como por exemplo, levando sempre a estrutura para um mínimo de energia conveniente. No caso experimental, sempre são observados largos planos cristalinos nas bordas de onde se forma o nanofio. Essas camadas quase sempre preservam o plano cristalográfico, quando possível a observação, assim é importante levar em consideração as camadas de memória para mimizar os largos planos observados experimentalmente. O número total de átomos também é importante para poder analisar a evolução do sistema até uma LAC, ou seja, iniciando-se de um bloco (*cluster*) de átomos até o rompimento representado por algumas unidades de átomos. Os experimentos dificilmente evoluem inicialmente de uma estrutura com poucos átomos, ~ 50 , para a formação do NW, o que observamos é uma estrutura inicial com várias camadas atômicas de grande razão de aspecto e conseqüentemente o estreitamento até alguns poucos átomos. Assim o potencial TB-SMA (seção 2.3) junto com a metodologia de DM mostrou ser uma combinação bastante eficiente para tratar a formação de NWs metálicos por tratar centenas e milhares de átomos além de poder incorporar alguns aspectos experimentais, como mostrado nas seções de resultados dos NWs.

Nesta parte do trabalho observamos a formação dos NWs metálicos, especificamente as LACs a partir de *cluster* de Au (seção 4), para temperatura próximos dos 300 K. A estatística observada nas simulações segue as mesmas tendências obtidas experimentalmente, em que a maior probabilidade de formação de LACs em ordem decrescente é na seqüência das direções cristalográficas $[111]$, $[100]$ e $[110]$. Além da formação de LACs, verificamos também que é possível obter estruturas multicolumnares dependendo da razão de aspecto da estrutura na qual estamos alongando. Outra característica típica que pode ser observada facilmente nas simulações são as formações de falha de empilhamento de planos atômicos, defeitos tipo *twin*. O *twin* é um tipo de defeito típico que aparece no estudo da formação dos NWs. Devido ao alongamento da estrutura, o sistema tenta restabelecer a formação do empilhamento inicial que poderia ser nas direções cristalográficas $[111]$, $[100]$ ou $[110]$. Como alongamento do sistema evolui dinamicamente o empilhamento de planos podem, por exemplo, sair do padrão ABCABCA para o ABCACBA.

On the Structural and Stability Features of Linear Atomic Suspended Chains Formed from Gold Nanowires Stretching

Pablo Z. Coura,[†] Sergio B. Legoas,[‡] Anderson S. Moreira,[§] Fernando Sato,^{||}
Varlei Rodrigues,[⊥] Sócrates O. Dantas,^{*,†} Daniel Ugarte,^{||,⊥} and
Douglas S. Galvão^{||}

*Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora,
36036-330 Juiz de Fora MG, Brazil, Departamento de Física, Universidade Federal
do Amazonas, 69077-000 Manaus AM, Brazil, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas,
Rua Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro RJ, Brazil, Instituto de Física Gleb
Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas SP, Brazil, and
Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, 13084-971 Campinas SP, Brazil*

Received February 19, 2004; Revised Manuscript Received April 20, 2004

ABSTRACT

Metallic nanowires (NWs) have been intensely investigated in the past years, but details on their formation are still not completely understood. In this work we report high resolution transmission electron microscopy data and molecular dynamics simulation results for gold NW elongation. Our results show that different initial crystallographic orientations lead to very differentiated linear atomic suspended chain (LAC) formations and strongly support that kinetic aspects are the dominant mechanisms determining the LAC morphologies.

A considerable effort has been devoted to understanding the structural and conductance properties of metallic nanowires (NWs) and suspended chains at the nanoscale.^{1–8} The renewed interest in these nanosized systems is in part due to the observation of new phenomena (quantized conductance, etc.) and to the new potential technological applications (molecular electronics, etc.). From an experimental point of view, two techniques have been mostly used: mechanically controllable break junction^{3,8,9} and in situ high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).^{5,8,12–14} The former is more appropriate for conductance experiments while the latter allows real time visualization, providing a better evaluation of the dynamical atomistic aspects of NW elongation.

To understand the mechanical and electronic behaviors of metallic nanowires, many theoretical studies have been carried out using different approaches, such as atomistic,^{2,15–18} continuous,^{19,20} or mixed model simulations applying empirical or post-empirical potential,^{21–23} and even first-principles quantum mechanics calculations.^{24–28} Despite the enormous

amount of theoretical work on these systems and the important knowledge gained from those simulations, some fundamental aspects on the mechanism of formation and structural stability of NWs remain unclear, and there is a need for further studies. Among the limitations of some of the present methodologies, we can mention high computational cost, artificial periodic boundary conditions, unrealistic pulling velocity, and difficulties to incorporate the experimentally observed fact that different crystallographic directions produce distinct results.^{8,29} Moreover, no systematic analyses for different crystallographic orientations have been carried out for these systems that take into account the statistical aspects of the experimental conditions (temperature fluctuations, grain size, boundaries, and morphology, etc.).

In this letter, we report both experimental HRTEM and theoretical studies on the elongation of gold nanowires and the mechanism leading to the formation of linear suspended gold atom chains, using the calculations to address the NW dynamic evolution.

Experimentally, gold nanowires are generated in situ in a HRTEM (JEM 3010 URP, 300 kV, 0.17 nm resolution, at LME/LNLS Campinas, Brazil) using the method developed by Takayanagi's group.¹⁰ The microscope electron beam (current density 100 A/cm²) is focused on a self-supported polycrystalline gold thin film (5 nm thick, deposited on a holey carbon grid) to drill holes at different sites until

* Corresponding author. E-mail: dantas@fisica.ufjf.br. Tel: +55-32-3229-3307. Fax: +55-32-3229-3312.

[†] Universidade Federal de Juiz de Fora.

[‡] Universidade Federal do Amazonas.

[§] Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

^{||} Universidade Estadual de Campinas.

[⊥] Laboratório Nacional de Luz Sincrotron.

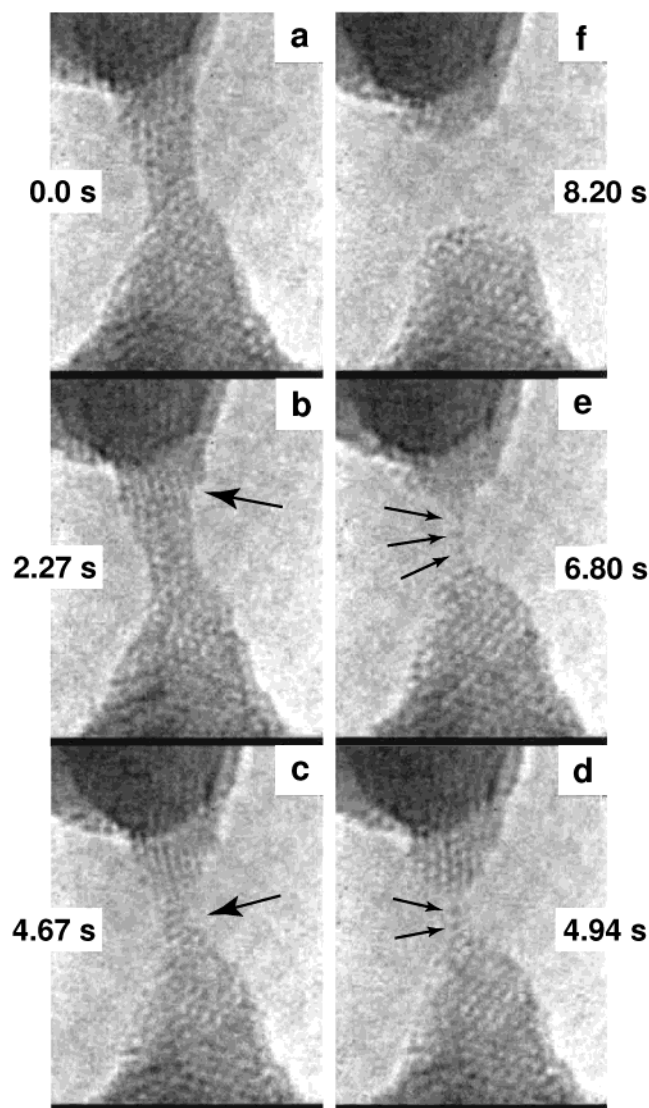


Figure 1. HRTEM images of [100] gold nanowire time evolution. A linear chain with two atoms is formed in (d), and in (e) the number of gold atoms has increased to three (indicated by arrows) before breaking (f). See text for discussions.

nanometric bridges (or NWs) are formed between neighboring holes. To perform the atomic resolution image acquisition, the electron beam intensity is reduced to ~ 30 A/cm² (see Supporting Information, video 1). Subsequently, the bridges spontaneously elongate and finally break due to relatively slow movements of the apexes. A high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frames/s) was used to record NW real-time evolution.

In Figure 1 we present a sequence of snapshots of the formation of linear atomic suspended gold chains (LACs). NWs elongate spontaneously and become thinner (Figure 1c); in some cases the apexes slide (Figure 1b). Before the NW rupture linear chains can be formed whose lengths are in the 2–4 atoms range (Figures 1d and 1e), these linear chains may last several seconds before breaking (Figure 1d) and then the apexes retract (Figure 1f). The whole dynamical process can be better visualized in the movie of the experimental realization (Supporting Information, video 2).

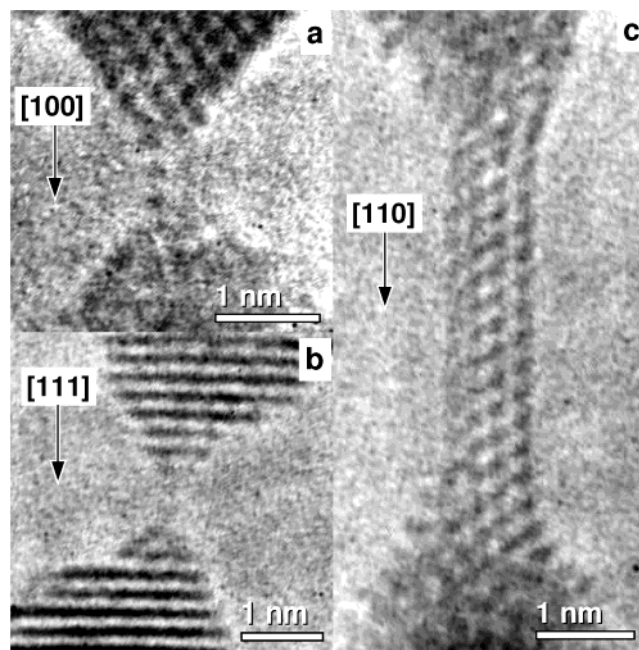


Figure 2. HRTEM images of gold nanowire formation for different crystallographic directions.

A whole analysis of linear atomic chain formation in gold has been previously reported in ref 12.

The structural and dynamic features are quite different depending on the crystallographic orientation of the NW elongation direction (Figure 2 and videos 3–5, SI). Just before rupture, gold NWs are crystalline and free of defects; in particular, they assume only three kinds of atomic arrangements, where the NW structure adjusts such that one of the [111]/[100]/[110] gold zone axes lies approximately parallel to the elongation direction.⁸ One example of each kind of NW is shown in Figure 2. In addition, using time-resolved HRTEM, we have observed that [111] and [100] NWs form biconical constrictions with ductile behavior, allowing the evolution to one-atom-thick contact (see Figure 2a and 2b). On the other hand, [110] NWs display rod-like morphology (see Figure 2c) and break abruptly when they are rather thick (3–4 atoms), alike a brittle material. The effect of elongation direction on the morphology, structure, and conductance has already been thoroughly analyzed in refs 8 and 23.

To theoretically address the wire elongation dynamics, it is necessary to have a realistic description of the experimentally generated NWs. To do so, systems with thousands of atoms should be considered, which precludes the use of *ab initio* or even semiempirical quantum methods. For this purpose, we have developed a methodology based on tight-binding molecular dynamics (TB-MD)³⁰ techniques using second-moment approximation (SMA)³¹ with a small set of adjustable parameters. This approach is based on the well-known fact that cohesive properties of transition metals and their alloys originate mainly from the large *d*-band density of states (DOS). Also, thermodynamic and structural quantities have been shown to be insensitive to the DOS details.³² These magnitudes are dominated by the electronic bandwidth. This TB–SMA molecular dynamics approach has proved

to be very effective on the study of face centered cubic (fcc) and body centered cubic (bcc) structures and alloys,³³ as well as to analyze the diffusion of clusters and particles on metal surfaces.³⁴ The cohesive energy E_c of the system can be obtained by

$$E_c = \sum_i [\sum_j D_1 e^{-p(r_{ij}/r_0-1)} - \{\sum_j D_2^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0-1)}\}^{1/2}]$$

where the first term is the repulsive contribution, normally assumed as pairwise and described by a Born–Mayer type interaction, r_{ij} represents the distance between distinct gold atoms, and r_0 is the first-neighbors distance in a perfect crystalline lattice. The band contribution (second term) ensures system stability and is an attractive interaction (SMA) quantum mechanical in origin that incorporates many-body summations. The parameters D_1 , D_2 , p , q , and r_0 can be obtained using a simplistic algorithm with experimental values for cohesive energy, lattice parameters, and independent elastic constants for pure systems.

In this study, the physical stress that generates the NWs is simulated through structural change dimensions (increasing the distance between the outmost NW layers, for instance). We have considered different elongation rate variations, different temperatures, and initial velocity distributions. The temperature of the system is kept constant during each simulation using rescaling velocity scheme.³⁵ We use a Beeman algorithm³⁵ to integrate the equations of motion, with a time step of 2×10^{-15} s for all simulations. Our methodology does not use (in contrast with most of the previous work reported in the literature) periodic boundary conditions. This allows a more effective way to contrast experimental and theoretical data. The use of TB–SMA potentials makes our code exceptionally fast, requiring typically only 1–2 h in a Pentium IV setup for each simulated configuration.

To simulate the statistical aspects of experimental conditions, we use a random generator for the initial velocity distributions. Due to our low-cost computational simulations, we can generate many configurations to produce reliable statistical data of geometrical and other dynamical aspects, for example, associated with crystallographic orientations. In this way, the obtained results can be directly compared with experimental data. Also, we can apply external torsion in a controllable way to mimic internal stress. This makes the present methodology a very effective tool in the study of metallic NWs generated by mechanical elongation.

As shown in Figure 2, different crystallographic orientations produce structurally different NWs. To analyze the influence of the apex crystal orientation on the NW stability and dynamical elongation behavior, we have carried out molecular dynamics simulations for gold NWs along the [100], [111], and [110] axes. The initial geometric configuration of atoms is generated as a regular lattice for each crystallographic direction. To mimic the influence of the apex crystal orientation on the NW stability and dynamical growth, initial and end wire layers (two for [100] and [110], and

three for [111]) are kept geometrically constrained during simulations to induce a NW/apex epitaxial relation. These layers are free to move only along the NW elongation direction, but there are no constraints for the remaining layers. The temperature of the system is kept constant until the system achieves total energy equilibration, then we start to pull the wire along the NW growth direction. In our simulations we have considered temperatures varying from 300 up to 350 K, with typical elongation rates from 1 up to 5 m/s, and initial particle velocities randomly generated for each temperature value.

In Figure 3, we indicate some representative snapshots from the molecular dynamics simulations (see videos 6–8, Supporting Information) of the initial conditions (Figures 3a1, 3b1, and 3c1) passing through intermediate stages (Figures 3a2, 3b2, and 3c2) up to the LACs formation (Figures 3c3, 3b3, and 3c3). These simulations reveal two different and clear tendencies: formation of faceted pyramidal apices for [100] and [111] NWs (ex. upper apex in Figure 3b3) and appearance of elongated structures (rod-like) for [110] (ex. Figure 3c2). In fact, these behaviors reproduce the NW structural evolution experimentally observed by us and Ohnishi et al.,⁵ where well-faceted defect-free crystalline apices and wires are always generated during room temperature elongation processes (Figure 2). This is the first time that the dependence of NW morphology on crystal orientation was theoretically obtained.

From the simulations, we have obtained that LACs are formed for all three crystallographic orientations, with the number of gold atoms varying from 1 up to 8. These results are in good agreement with experimental data.^{5,8,12,13} In our simulations 55/60, 50/60 and 6/40 (X/Y where X is LAC formation event and Y is total number of simulations) LAC structures were observed for NWs generated along [111], [100], and [110] directions, respectively, with the following simulation conditions: [111] 240 ($4 \times 4 \times 15$) gold atoms, root-mean-square (rms) temperature 309 K, elongation rate 1 m/s; [100] 256 ($4 \times 4 \times 16$) gold atoms, rms temperature 310 K, elongation rate 1 m/s; and [110] 400 ($5 \times 5 \times 16$) gold atoms, rms temperature 308 K, elongation rate 1 m/s. These results show a clear tendency of statistical LAC occurrence decreasing from the [111], [100], to [110] axis. Our TB–SMA simulations are again in very good agreement with the experimental data⁸ where ductile (for [100] and [111] orientations) and brittle (for [110] orientation) behaviors have been observed (Figure 2 and videos 3–5, SI). The brittle behavior of [110] NWs can explain the low formation rate of LAC along this orientation. Although we have not observed any LAC formation along [110] axis in our HRTEM experiments, this has been reported by Onishi et al.⁵ The quick rupture of rod-like [110] wires may render difficult the detection of LAC formation within the time resolution of dynamic HRTEM measurements. Additional experimental evidence for the formation of LACs along [110] can be deduced from electrical transport experiments, where the conductance evolution of [110] NWs seldom shows very small shoulders or conductance plateaus at one quantum of conductance, indicating the formation of one-atom-thick

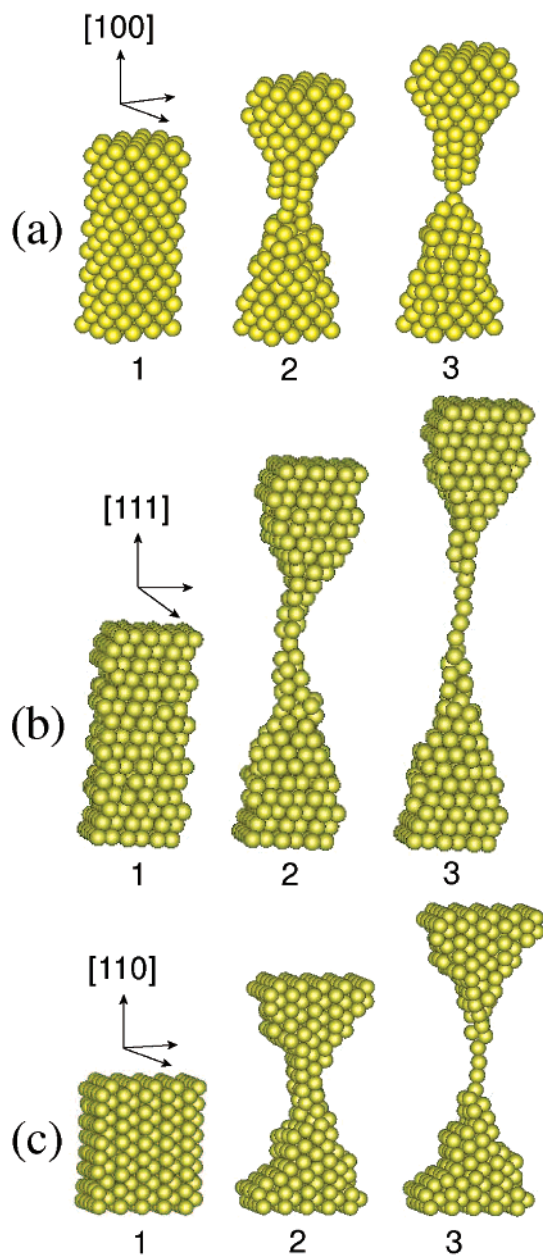


Figure 3. Representative snapshots from the molecular dynamics simulations showing the NW time evolution for different crystallographic orientations. See Figure 2 for comparison. The simulation conditions are: (a) 256 ($4 \times 4 \times 16$) gold atoms, root-mean-square (rms) temperature 309 K, elongation rate 1 m/s; (b) 240 ($4 \times 4 \times 15$) gold atoms, rms temperature 310 K, elongation rate 1.5 m/s; and (c) 400 ($5 \times 5 \times 16$) gold atoms, rms temperature 311 K, elongation rate 1 m/s.

contact or probably LACs with rather short lifetime (see Figure 3 in Rodrigues et al.⁸).

Several atomistic aspects of the NW formation can be derived from a thorough analysis of the simulations. For example, there is a large stabilization (~ 45 meV/atom) in an initial perfect fcc arrangement when compared with an imperfect arrangement, in agreement with HRTEM observations.^{8,23,29} The results pointed out that the formation of stacking faults in the nanometric constriction has a critical importance to render LAC formation less difficult. The observed critical importance of layer stacking has never been

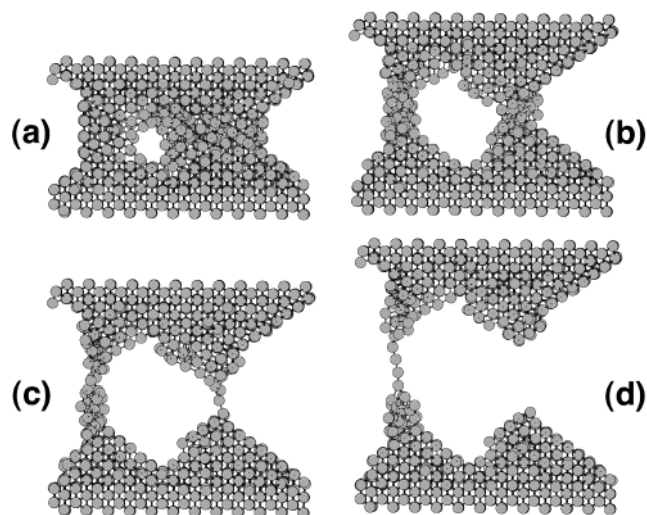


Figure 4. Representative snapshots sequence showing the time evolution of parallel columnar NW and LAC formation along the [110] orientation. The initial configuration is similar to those shown in Figure 3c1 and contains 1800 atoms (see video 10, Supporting Information). The simulation conditions are: 1800 ($10 \times 12 \times 15$) gold atoms, root-mean-square temperature 320 K, elongation rate 2 m/s.

addressed before in the literature, and it can explain part of the fluctuations in the experimental data, where it is not always possible to control the relative crystallographic orientation of NW apices. Another result is the confirmation of the importance of the slipping planes^{4,16} (see video 9, SI) to relieve the tensile stress and decrease the structural disorder. The balance between these two factors controls the formation of LACs. Finally, just before breaking, typical mean forces acting on gold atoms forming the LACs are in the range of 0.5–1.5 nN, in excellent agreement with experimental evidence.²⁴

Another interesting result from the simulations is that when we increase the aspect ratio of the structures we observed new dynamical features, such as the appearance of parallel columnar NWs (Figure 4). These structures present distinct behavior for the LAC evolution in terms of breaking regions and number of atoms (see video 10, SI). These results are the first theoretical observations of a process proposed by Marquéz and Garc  a³⁶, where nanowires could be formed as a result of multiple filaments or threads stretching. Although in our HRTEM experiments this behavior is unlikely to occur due to the NW fabrication procedures (thinning a bridge between two growing holes), it is a real possibility in mechanically controllable break junction experiments. The presence of such structures could explain the statistical fluctuations that are ever present in conductance data reported in the literature and deserve further investigation.

The low computational cost of our methodology has allowed the simulations of a large number (hundreds) of possible configurations at different initial conditions. With this information it was possible to elucidate the relationship between the stochastic nature of the experimental data and the theoretically derived structural features. The exceptional agreement we obtained with the experimental data reproducing the importance of the different crystallographic directions,

NW morphology, forces, stochastic fluctuations, etc., strongly points out that the kinetic aspects during NW elongation are the most important. Our simulations have showed that temperature values and elongation rates strongly affect the morphology and chance of NW formation. The temperature range and elongation rate we used were estimated to be consistent with the available experimental data. However, to have a better evaluation of the importance of these aspects, more detailed and comparative studies for different metals are necessary. Work along these lines are in progress. Further evidence of the robustness of the present methodology is revealed by the fact that predicted structures for NWs along the [111] axis have been applied to understand the correlation between atomic structure and the experimentally observed conductance behavior.²³

The methodology is completely general and can be used for any metallic fcc structure; it had produced reliable results and can be a very effective tool in the study of MNs and clusters. Work for Ag, Pt, Pd, Cu, Al, Pb, and Ni is in progress.

Acknowledgment. The authors thank the Brazilian Agencies CNPq, FAPESP, FAPEMIG, CAPES and Institutos do Milênio de Nanociências e Materiais Poliméricos – MCT.

Supporting Information Available: Related slideshow and videos. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Agraït, N.; Yeyati, A. L.; van Ruitenbeek, J. M. *Phys. Rep.* **2003**, 377, 81.
- (2) Landman, U.; Luedtke, W. D.; Burnham, N. A.; Colton, R. J. *Science* **1990**, 248, 454.
- (3) Krans, J. M.; van Ruitenbeek, J. M.; Fisun, V. V.; Yanson, I. K.; de Jongh, L. J. *Nature (London)* **1995**, 375, 767.
- (4) Landman, U.; Luedtke, W. D.; Salisbury, B. E.; Whetten, R. L. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1362.
- (5) Ohnishi, H.; Kondo, Y.; Takayanagi, K. *Nature (London)* **1998**, 395, 780.
- (6) Yanson, A. I.; Rubio Bollinger, G.; van den Brom, H. E.; Agraït, N.; van Ruitenbeek, J. M. *Nature (London)* **1998**, 395, 783.
- (7) Sánchez-Portal, D.; Artacho, E.; Junquera, J.; Ordejón, P.; García, A.; Soler, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 3884.
- (8) Rodrigues, V.; Fuhrer, T.; Ugarte, D. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4124.
- (9) Muller, C. J.; van Ruitenbeek, J. M.; de Jongh, L. J. *Physica (Amsterdam)* **1992**, 191C, 485.
- (10) Kondo, Y.; Takayanagi, K. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 3455.
- (11) Kizuka, T. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4448.
- (12) Rodrigues, V.; Ugarte, D. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 073405.
- (13) Kizuka, T.; Umehaa, S.; Fujisawa, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 240, L71.
- (14) Koizumi, H.; Oshima, Y.; Kondo, Y.; Takayanagi, K. *Ultramicroscopy* **2001**, 88, 17.
- (15) Todorov, T. N.; Sutton, A. P. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 2138.
- (16) Sorensen, M. R.; Brandbyge M.; Jacobsen, W. *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 3283.
- (17) da Silva, E. Z.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 256102.
- (18) Kang, J. W.; Hwang, H. J. *Nanotechnol.* **2002**, 13, 503.
- (19) Stafford, C. A.; Baeriswyl, D.; Bürki, J. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 2863.
- (20) Yannouleas, C.; Landman, U. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5780.
- (21) Lang, N. D. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1357.
- (22) Wan, C. C.; Mozos, José-Luiz; Taraschi, G.; Wang, J.; Go, H. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 419.
- (23) Rego, L. G. C.; Rocha, A. R.; Rodrigues, V.; Ugarte, D. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 045412.
- (24) Rubio-Bollinger, G.; Bahn, S. R.; Agraït, N.; Jacobsen, K. W.; Vieira, S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 026101.
- (25) Barnet, R. N.; Landman, U. *Nature (London)* **1997**, 87, 788.
- (26) Nakamura, A.; Brandbyge, M.; Hansen, L. B.; Jacobsen, K. W. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 1538.
- (27) Legoas, S. B.; Galvão, D. S.; Rodrigues, V.; Ugarte, D. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 076105.
- (28) Kruger, D.; Fuchs, H.; Rousseau, R.; Marx, D.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 186402.
- (29) Rodrigues, V.; Bettini, J.; Rocha, A. R.; Rego, L. G. C.; Ugarte, D. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 153402.
- (30) Cleri, F.; Rosato, V. *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 22.
- (31) Tománek, D.; Aligia, A. A.; Balseiro, C. A. *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 5051.
- (32) Ducastelle, F. *J. Phys. (Paris)* **1970**, 31, 1055.
- (33) Cleri, F.; Mazzone, G.; Rosato, V. *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14541.
- (34) Evangelakis, G. A.; Kallinteris, G. C.; Papanicolaou, N. I. *Surf. Sci.* **1997**, 394, 185.
- (35) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Oxford, 1996.
- (36) Correia, A.; Marquéz, M. I.; García, N. In *Nanowires*; Serena, P. A., García, N., Eds.; NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences; Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, 1997; Vol. 340, pp 311–325.

NL049725H

Capítulo 5

Nanofios de Cobre (Cu)

5.1 Primeira Evidência de Nanofios de Cu

Nos estudos da formação de NWs, temos uma grande variedade de artigos sobre NWs formados a partir de átomos de Au, Ag, Cu, Al, Ni, Pd e Pt, porém um dos mais estudados até o presente momento são os NWs de Au. Especificamente, os trabalhos de que referenciam NWs com átomos de Cu, foi relatado que para Cu não ocorre a formação de LAC [15,67]. Nossas simulações e os resultados experimentais de HRTEM apresentaram que é possível a formação de LAC para Cu.

O caminho utilizado para a investigação de LACs de Cu segue a mesma linha utilizada para o caso do estudo do Au (seção 4). Utilizamos intervalos de temperatura entre 30 e 350 K e velocidade de alongamento entre 0,1 e 10,0 m/s, além da distribuição aleatória de velocidades para cada simulação. Observamos que os intervalos da temperatura e velocidades de alongamento são maiores que para o caso do Au. Para obtermos um bom número de simulações para esses conjunto de parâmetros, realizamos um total de 600 simulações, sendo 200 para cada direção cristalográfica [100], [110] e [111]. *Clusters* entre 450 e 900 átomos foram considerados, variando apenas a largura da base do *cluster* e com 10 ou 12 camadas na direção do alongamento. No caso da direção de alongamento [111] mantemos o empilhamento natural tipo ABC, então 12 camadas representam quatro conjuntos do empilhamento ABC e para o caso das direções [100] e [110] o empilhamento tipo AB.

Os números para a formação de LACs para átomos de Cu foram: 130/200 [111], 110/200 [110] e 2/200 [100], em que o formato X/Y é representado por X o número simulações onde formou-se a LAC e Y é o número de simulações. Dessa forma podemos observar a formação de LACs para átomos de Cu e também como o Au é dependente da direção cristalográfica no qual é feito o alongamento.

Além da formação de LACs para átomos de Cu, observamos também um comportamento estrutural de arranjo atômico dependente da velocidade de alongamento para temperaturas

~ 300 K. Essa dependência pode ser dividida em três comportamentos: (i) (velocidade $\sim 0,1$ m/s) para essa velocidade o sistema consegue relaxar e distribuir as forças internas à medida em que o *cluster* é tencionado, assim observamos uma boa reorganização estrutural com um bom facetamento das pontas, porém sem a formação de LACs. (ii) (velocidade $\sim 1,0$ m/s) próximos desta velocidade a tensão interna devido ao alongamento não possui tempo suficiente para ser distribuído e alguns defeitos como a falha de empilhamento (*twin*) começam a surgir e também a formação das LACs é favorecida'. (iii) (velocidade $\sim 10,0$ m/s) próximos desta velocidade não é observado o facetamento das pontas (como no caso para velocidade de $\sim 1,0$ m/s) nem a formação das LACs, para as velocidades altas o observado é predominância de defeitos resultando em estruturas diferentes dos observados experimentalmente.

O número de átomos obtidos nas LACs de Cu são relativamente menores às LACs de Au. Os comportamentos em função da velocidade de alongamento não foram observados experimentalmente e uma estatística com um conjunto de casos também não foi realizado, devido à dificuldade de realização do experimento de NWs com átomos de Cu. Dos eventos experimentais realizados foi possível observar a formação de LACs, como apresentado no artigo anexo [68]. Com esse conjunto de resultados acreditamos que a metodologia empregada é bem sólida e indica certas tendências para a formação de LACs bem como sua dependência em função da direção cristalográfica. Outra conclusão a partir das simulações é que a formação de LACs com átomos de Cu é obtida, mais, facilmente para temperaturas acima de 200 K.

Transmission electron microscopy and molecular dynamics study of the formation of suspended copper linear atomic chains

F. Sato,¹ A. S. Moreira,² J. Bettini,³ P. Z. Coura,⁴ S. O. Dantas,^{4,*} D. Ugarte,^{1,3,†} and D. S. Galvão^{1,‡}

¹*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, CP 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

²*Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, R. Dr. Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro, 22290-180, RJ, Brazil*

³*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084-971 Campinas, SP, Brazil*

⁴*Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil*

(Received 11 September 2006; published 2 November 2006)

We report high-resolution transmission electron microscopy and molecular dynamics simulation results of mechanically stretching nanowires leading to linear atomic suspended chain (LAC) formation. In contrast with some previous experimental and theoretical works in the literature that stated that the formation of LAC's for copper should be unlikely our results showed the existence of LAC's for the [111], [110], and [100] crystallographic directions, being thus the sequence of most probable occurrence. Our results clearly indicate that temperature and pulling velocity, associated with internal stress, are fundamental aspects to determine LAC formation.

DOI: [10.1103/PhysRevB.74.193401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.193401)

PACS number(s): 61.46.−w, 62.25.+g, 68.37.Lp

In the last years an enormous amount of theoretical and experimental effort has been devoted to the study of nanostructures. Advances in experimental high-spatial-resolution techniques or microscopies [high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), scanning tunneling microscopy (STM), and atomic force microscopy (AFM)] have revealed new phenomena at the nanoscale.

Among nanostructures, metallic nanowires (NW's) are of great interest due to the observation of very interesting physical phenomena (spin filters, quantized conductance, etc.) and their possible technological application in nanodevices (molecular electronics, nanocontacts, etc.).^{1–15} These structures have displayed quantized conductance of $n 2e^2/h$ (G_0), where n is an integer number, e is the electron charge, and h is Planck's constant.¹ The ultimate NW's are one atom thick, when suspended linear atomic chains (LAC's) are formed.

Most studies of LAC structures have been focused on Au, but in principle LAC's may also be possible to exist for many other fcc metals (Pt, Ag, Pd, etc.), although we must emphasize that this issue is still rather controversial.^{16–20}

From an experimental point of view, two techniques have been mostly used: mechanically controllable break junctions^{15,21,22} MCBJ's and *in situ* HRTEM.^{3,5,23–25} The former is more appropriate for conductance experiments while the latter allows real-time visualization, providing a better evaluation of the dynamical atomistic aspects of NW elongation. MCBJ experiments at low temperatures have been carried out¹⁷ for copper and the formation of LAC's was not observed. *Ab initio* simulations, at zero Kelvin, also did not observe LAC's.¹⁶ Both experiments and simulations concluded that the existence of LAC's at low temperatures is very unlikely to occur.

In this work we report HRTEM results of the study of mechanical stretching of copper NW's for different crystallographic directions ([111], [110], [100]). In contrast with MCBJ results¹⁷ we observed LAC formation for all the orientations investigated. These results are the first atomic-resolved direct visualization observation of the existence of

copper LAC's. Molecular dynamics simulations were also used to address and contrast the experimental results. By varying temperature and intensity of stretching (pulling velocity) we can mimic the two different experimental regimes. Our results clearly indicated that temperature and pulling velocity, associated with internal stress, play a fundamental role in determining the required conditions to the LAC existence.

Metallic NW's were produced *in situ* in the HRTEM (JEM-3010 URP 300 kV, 0.17 nm point resolution) using the methodology proposed by Kondo and Takayanagi.²⁶ Initially, holes are opened at several points in a self-supported metal film by focusing the microscope electron beam (~ 120 A/cm²) [Fig. 1(a)]. When two holes become very close, nanometric constrictions (bridges) are formed between them [Fig. 1(b)]. Then, the microscope beam current density is reduced to ~ 10 – 30 A/cm² for image acquisition¹⁸ and the nanowires evolve spontaneously, elongate [Fig. 1(c)], and finally break, sometimes with the formation of LAC's (Fig. 2). In this range of beam current density the temperature is estimated to be within 300–400 K. These processes are registered using a high-sensitive TV camera (Gatan 622SC, 30 frames/s) and a standard video recorder.

The polycrystalline Cu thin films (10–30 nm in thickness) were prepared by thermal evaporation of metal in a standard vacuum evaporator (10^{-7} mbar). A quartz crystal monitor was used to set the evaporation rate of the metal source and, subsequently, to measure the equivalent thickness of the film. To prevent oxidation the films were sandwiched between two (~ 3 -nm-thick) amorphous carbon layers. Inside the microscope, the carbon layers are removed by electron irradiation.¹⁸

In Fig. 2, we present a typical HRTEM snapshot showing a LAC composed by two atoms (see also movie 01).²⁷ Due to the copper relative low atomic number and smaller lattice parameter, the HRTEM image contrast is rather weak; then, the observation of a high-contrast atomic resolution image is much more difficult to obtain than for other metals such as Au and Pt.¹⁸

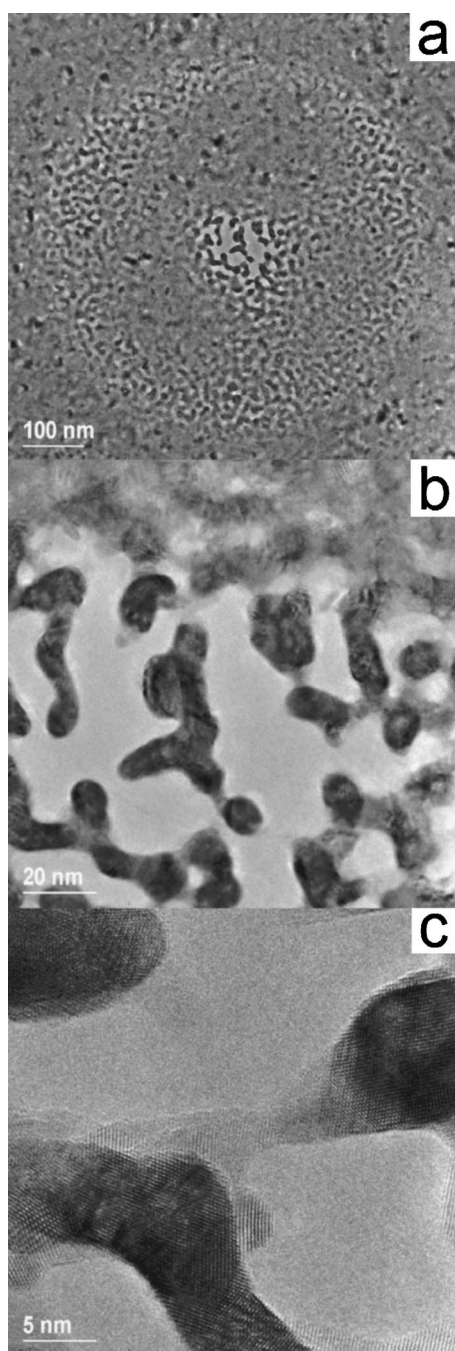


FIG. 1. Snapshots from HRTEM experiments showing different stages of the copper nanowire structural evolution. See text for discussions.

The behavior illustrated in Fig. 2—LAC between two grains with distinct crystallographic orientation—is not an isolated case and also appears in other systems like Au, Ag, and Pt. This figure also shows the high quality of our experimental setup in face of the intrinsic difficulties associated with HRTEM experiments on Cu. Although we do not have enough experimental data to build sound statistics, for the available experimental data it seems that the general trends indicate that LAC's are generated with decreasing occurrence for $[111]$, $[110]$, and $[100]$ crystallographic orientations. Also, we can observe the sharp faceting of both apices

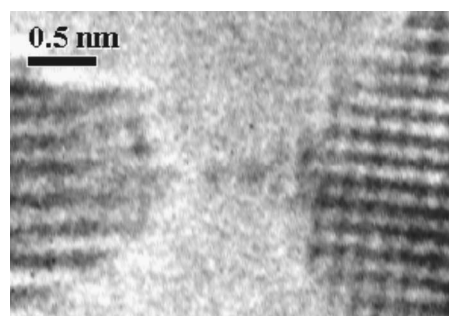


FIG. 2. Snapshot from HRTEM showing LAC with two hanging atoms and between two grains with different crystallographic orientations along the elongation direction, $[110]$ on the left and $[100]$ on the right side. Notice that the atomic planes of the right apex show the expected $d_{200}=0.18$ nm lattice fringe spacing. Similar results were obtained for other crystallographic directions.

even at a temperature modulated by the electron beam, around 300 K.

In order to address the dynamical aspects of copper LAC formation we have also carried out molecular dynamics simulations using a methodology we have recently developed and that has been proved to be very effective to study different aspects of metal NW elongation and rupture.^{28–31} Our methodology is based on tight-binding molecular dynamics (TB-MD) techniques³² using second-moment approximation³³ (SMA) with a small set of adjustable parameters. Details of the methodology were published elsewhere.³¹ The physical stretching that generates the NWs is simulated through structural modification of the wire size (increasing the distance between the outmost layers, for instance). We have considered different elongation rate variations, temperatures, and initial velocity distributions.

The initial NW configurations consisted of NW's oriented along $[111]$ (hereafter noted $[111]$ NW's), $[110]$, and $[100]$ crystallographic directions with the number of particles varying between 450 and 900 copper atoms (typically 5–9 atoms in square basis length and with 10–12 layers along the elongation direction). In order to mimic the bulk structure influence upon NW behavior, we have used buffer atom layers as contacts depending on the crystallographic orientations, two for $[110]$ and $[100]$ and three for $[111]$, in order to preserve the AB (ABC) stacking layer patterns. These buffer layers are frozen and constrained to move only along the stretching directions, while the remaining atoms are free to move into any direction. We have used a temperature range of 30–350 K, pulling velocities between 0.1 and 10 m/s, time steps of 2.0 fs, and atomic interactions up to fifth neighbors. A total of 600 MD simulations were performed (200 for each one of the three analyzed crystallographic directions), totalizing about 6 months of CPU time and analysis (Beowulf AMD PC cluster type).

In Fig. 3 (see also movie 02),²⁷ we present some examples of snapshots from MD simulations for different crystallographic directions, pulling velocity at 1.5 m/s, and temperature 300 K (to mimic HRTEM conditions). This figure presents snapshots from the final stages of NW stretching when LAC's can occur. The forces acting on the LAC atoms just before rupture are about ~ 1.5 nN, the same values of forces

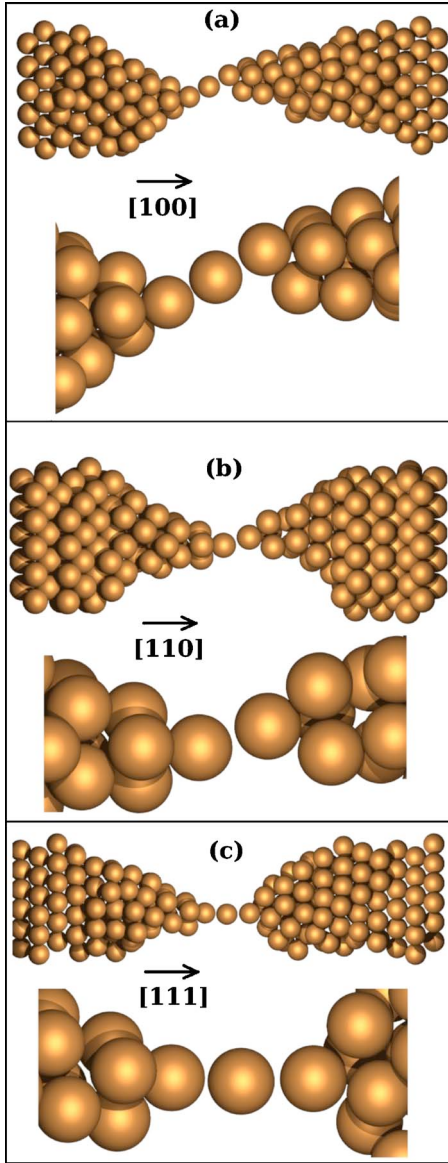


FIG. 3. (Color online) Snapshots from MD simulations of Cu NW elongation along (a) [100], (b) [110], and (c) [111] crystallographic directions, pulling velocity at 1.0 m/s, and temperature 300 K (see text for discussions).

experimentally observed for gold NW's.³⁴ Consistent with the HRTEM experimental data, we have observed LAC structures for all the crystallographic directions investigated.

The number of atoms in the LAC is dependent, as expected, on the pulling velocity, temperature, and initial velocity distributions. In the regime of temperatures around 300 K, as a general trend we have observed three distinct behaviors modulated by the adopted pulling velocity values: (a) (~ 0.1 m/s), the system has enough time to relax and distribute the internal stress. Good structural order and faceting of the apexes is obtained but no LACs is observed. (b)

TABLE I. Statistics of LAC formation along different crystallographic orientations. In parentheses we indicated the number of LAC occurrences per total number of MD simulations, for the respective direction. MD simulations at 300 K and pulling velocities in the range 0.1–10.0 m/s.

Crystal direction	[111]	[110]	[100]
Statistics (%)	65 (130/200)	55 (110/200)	1 (2/200)

(~ 1.0 m/s), now the internal stress is not perfectly distributed, defects start to appear (like twins) and the LAC formation is favored. (c) (~ 10.0 m/s), at these values LAC's are no longer observed and has a poor apex faceting, indicating that the system internal stress is not well distributed and a large number of defects occur.

When MD simulations are carried out at low temperatures (~ 30 K), independently of the pulling velocity and crystallographic orientation, we did not observe any LAC structure. It seems that at this temperature regime it is not easy to distribute the system internal stress even at medium and high pulling velocity and the formation of defects is favored. At the low-pulling-velocity regime the system behavior is similar to the high-temperature (~ 300 K) case. This is consistent with previous works^{16,17} and a validation that our theoretical methodology is robust. Our MD simulation results strongly suggest that LAC formation is feasible only temperatures above 200 K.

Table I summarizes the statistics of LAC formation derived from the MD simulations at 300 K and 0.1–10.0 m/s pulling velocities. Although the formation of suspended chains was observed for all directions, it occurs predominantly for [111] and [110] NW's [Figs. 2(a) and 2(b)]. Although Cu, Au, and Ag share many common structural features, the NW's exhibit clearly differentiated patterns regarding LAC occurrence.^{1,18} Experimentally and theoretically, it has been observed that Au chains are generated with decreasing occurrence rate for [111], [100], and [110] axes,^{5,30} while Ag shows a completely different pattern ([100], [110], and [111], in decreasing order¹⁹). Our simulations indicate that Cu LAC's show behavior which is distinct from Au and Ag ([111], [110], and [100], in decreasing order).

In summary, in this work we report results from HRTEM experiments and molecular dynamics simulations for the mechanically stretching copper nanowires. In contrast with previous MCBJ experiments at low temperatures¹⁷ and *ab initio* calculations,¹⁶ we have experimentally and theoretically observed LAC formation for all crystallographic orientations investigated.

This work was supported by Brazilian agencies LNLS, CNPq, FAPESP, FAPEMIG, IMP/MCT, IN/MCT, and CAPES. The authors acknowledge the invaluable help of the LNLS staff, in particular P.C. Silva for sample preparation.

*Electronic address: dantas@fisica.ufjf.br

†Electronic address: ugarte@lnls.br

‡Electronic address: galvao@ifi.unicamp.br

¹For a recent review see N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rep. **377**, 81 (2003).

²U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton, Science **248**, 454 (1990).

³H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature (London) **395**, 780 (1998).

⁴D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. Garcia, and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **83**, 3884 (1999).

⁵V. Rodrigues, T. Fühner, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **85**, 4124 (2000).

⁶A. Hamsy, E. Medina, and P. A. Serena, Phys. Rev. Lett. **86**, 5574 (2001).

⁷M. R. Sorensen, M. Brandbyge, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **57**, 3283 (1998).

⁸E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **87**, 256102 (2001).

⁹J. W. Kang and H. J. Hwang, Nanotechnology **13**, 503 (2002).

¹⁰C. A. Stafford, D. Baeriswyl, and J. Bürki, Phys. Rev. Lett. **79**, 2863 (1997).

¹¹S. B. Legoas, D. S. Galvão, V. Rodrigues, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **88**, 076105 (2002).

¹²D. Kruger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **89**, 186402 (2002).

¹³F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva, and A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **90**, 036101 (2003).

¹⁴S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, and D. S. Galvão, Phys. Rev. Lett. **93**, 216103 (2004).

¹⁵See also *Metal Nanowires*, edited by D. Ugarte [Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **81** (2005)].

¹⁶S. R. Bahn and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **87**, 266101 (2001).

¹⁷R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **87**, 026101 (2001); **87**, 266101 (2001).

¹⁸V. Rodrigues and D. Ugarte, in *Nanowires and Nanobelts*, edited by Z. L. Wang (Kluwer, Dordrecht, 2003), Vol. 1, pp. 177.

¹⁹V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte, Phys. Rev. B **65**, 153402 (2002).

²⁰V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **91**, 096801 (2003).

²¹J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. Jongh, Nature (London) **375**, 767 (1995).

²²C. J. Muller, J. M. Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, Physica C **191**, 485 (1992).

²³V. Rodrigues and D. Ugarte, Phys. Rev. B **63**, 073405 (2001).

²⁴T. Kizuka, S. Umehaa, and S. Fujisawa, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **L71**, 240 (2001).

²⁵H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Ultramicroscopy **17**, 88 (2001).

²⁶Y. Kondo and K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 3455 (1997).

²⁷See EPAPS document E-PRBMDO-74-132639 for movies of the structural evolution of alloy nanowires under stretching. This document can be reached via a direct link in the online article's HTML reference section or via the EPAPS homepage (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>).

²⁸H. J. Hwang and J. W. Kang, Surf. Sci. **532**, 536 (2003).

²⁹J. C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **93**, 126103 (2004).

³⁰P. Z. Coura, S. B. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvão, Nano Lett. **47**, 1187 (2004).

³¹F. Sato, A. S. Moreira, P. Z. Coura, S. O. Dantas, S. B. Legoas, D. Ugarte, and D. S. Galvão, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **81**, 1527 (2005).

³²F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).

³³D. Tománek, A.A. Aligia, and C.A. Balseiro, Phys. Rev. B **32**, 5051 (1985).

³⁴G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agrait, K. W. Jacobsen, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **87**, 026101 (2001).

5.2 Motivos Pentagonais em NanoFios de Cu

Da descrição feita até o momento podemos observar o desenvolvimento da parte estrutural dos NWs tanto experimental como na parte teórica de simulação das LACs. A eletrônica dos NWs é importante pois os NWs são fortes candidatos como componentes básicos para a nanoeletrônica. Uma das principais características eletrônicas dos NWs de dimensões atômicas é que elas exibem a propriedade de condutância quantizada a temperatura ambiente. O processo experimental, mais usual, que permite obter dados de condutância é o equipamento de quebra de junção controlado mecanicamente (MCBJ, seção 3) [59]. O MCBJ une e separa duas partes de um material condutor mecanicamente, medindo simultaneamente os dados de condutância. O perfil de condutância são, geralmente, platôs de quanta de condutância ($1G_0=2e^2/h$, e é a carga do elétron e h é a constante de Planck) para LACs de Au e Ag.

Para estruturas de LACs associamos ao valor de condutância de $1 G_0$, em geral. Explorando um pouco mais sobre os perfis de condutância, é sabido que a assinatura eletrônica para NWs de Au é dada por platôs de $1 G_0$ e $1,8 G_0$ e para Ag a assinatura de $1 G_0$ e $2,4 G_0$.

As assinaturas de $1,8 G_0$ para Au e $2,4 G_0$ para Ag também podem ser representas por arranjos atômicos, que é obtida via construção geométrica de Wulff seguido do cálculo teórico de condutância. No entanto essas assinaturas correspondem ($1,8 G_0$ do Au) [69] a uma estrutura de $2/2$ na direção de alongamento $[100]$ e ($2,4 G_0$ do Ag) [70] a uma estrutura $2/1$ na direção de alongamento $[110]$, em que $2/1$ significa o empilhamento de “planos” atômicos contento 2 e 1 átomos alternadamente, o mesmo acontece para $2/2$ com empilhamento de planos contendo sempre 2 átomos por “plano”.

Para o Cu a assinatura de condutância é dada pelos platôs $1 G_0$, $2,4 G_0$ e $4,5 G_0$ ¹, em que a correspondência entre os platôs e a estrutura é dada similarmente pela estrutura de $1 G_0$ do Au e Ag e pela estrutura $2,4 G_0$ da Ag. Aqui a assinatura de $1 G_0$ indica a presença de cadeias atômicas (LACs). A assinatura de $4,5 G_0$ do Cu passa a ser a nova incógnita para completar a relação estrutura com o platô de condutância. Novamente recorrendo ao conhecimento dos cristalógrafos mais a construção de geometria de Wulff chegamos a conclusão que a estrutura mais provável para a assinatura de $4,5 G_0$ é do tipo $5/4$ na direção de alongamento $[100]$, e confirmada via cálculos teóricos que uma estrutura tipo $5/4$ possui uma assinatura de $4,5 G_0$ de condutância.

Dos perfis característicos de condutância do Cu, na figura 2 do próximo artigo em anexo [66], temos uma curva **A** que representa a seqüência de platôs $4,5$ e $1,0 G_0$ e outra curva **B** com $4,5$, $2,4$ e $1,0 G_0$. Essas curvas são conseqüências da evolução dos NWs durante o processo de alongamento da estrutura. A curva **A** não apresenta alguma estrutura não conhecida pois

¹A assinatura da condutância do Cu pode ser vista pelos picos do histograma na figura 2 do artigo anexo na página subsequente.

durante a evolução de quebra do nanofio ela passa de uma estrutura tipo $5/4$ ao longo da direção $[100]$ e evoluiria para a LACs, a LAC poderia ser obtida a partir de qualquer direção de alongamento. A curva **B** possui uma seqüência que sairia de uma estrutura $5/4$ da direção $[100]$ e depois passaria para uma estrutura $2/1$ que é característico da direção $[110]$, o que é conflitante com os dados de estrutura-condutância, pois em princípio a estrutura $5/4$ não é observada no alongamento na direção $[110]$.

Com esses dados observamos que a estrutura correspondente a assinatura de $4,5 G_0$ na curva **B** não pode ser a estrutura $5/4$ e com isso não pode ser derivada geometricamente de um cristal fcc perfeito [66]. No entanto estruturas com cinco átomos em um plano são muito prováveis para átomos de Cu. Essas estruturas com cinco átomos formam estruturas tri-dimensionais como os decaedros e os icosaedros, ambos possuindo assinatura de $4,5 G_0$ calculados teoricamente. Nas simulações de DM os icosaedros são facilmente encontrados seguidas das estruturas $2/1$ na direção de alongamento $[110]$, onde o icosaedro possui a estrutura tipo $5/1$ o que passa a ser mais coerente com a curva **B** de condutância e os dados que relacionam estruturas com a condutância. Os dados da simulação corroboram os cálculos de condutância e também elucidam que a estrutura tipo $5/1$ são constantemente observadas durante a evolução dos NWs.

Indication of Unusual Pentagonal Structures in Atomic-Size Cu Nanowires

J. C. González,¹ V. Rodrigues,¹ J. Bettini,¹ L. G. C. Rego,² A. R. Rocha,³ P. Z. Coura,⁴ S. O. Dantas,⁴ F. Sato,⁵
D. S. Galvão,⁵ and D. Ugarte^{1,5,*}

¹*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas, SP, Brazil*

²*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil*

³*Department of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland*

⁴*Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil*

⁵*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

(Received 18 May 2004; published 17 September 2004)

We present a study of the structural and quantum conductance properties of atomic-size copper nanowires generated by mechanical stretching. The atomistic evolution was derived from time-resolved electron microscopy observations and molecular dynamics simulations. We have analyzed the quantum transport behavior by means of conductance measurements and theoretical calculations. The results suggest the formation of an unusual and highly stable pentagonal Cu nanowire with a diameter of ~ 0.45 nm and ~ 4.5 conductance quanta.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.126103

PACS numbers: 81.07.Lk, 68.65.-k, 73.50.-h, 73.63.Rt

Metal nanowires (NW's) exhibit quantum conductance properties even at room temperature [1]. This fact renders them a fundamental issue, because the development of nanoelectronic devices will require atomic-size contacts, or nanometric conductors for wiring. When a system attains nanometric size, the high surface/volume ratio induces unusual atomic structures that give rise to novel physical behaviors. Weird NW structures have been theoretically predicted [2], and recently helical or tubular gold NW's have been reported [3,4]; however, their quantum transport properties have not yet been measured.

NW's can be generated by putting in contact two metal surfaces, which are subsequently pulled apart. During the stretching, the conductance displays flat plateaus and abrupt jumps of approximately a conductance quantum $G_0 = 2e^2/h$ (e is the electron charge, h is Planck's constant [1]). Recently, these studies have led to the discovery of suspended linear chains of atoms (LAC's) [5,6], whose conductance is equal to $1G_0$ for monovalent metals such as Au [5–8] or Ag [9]. Surprisingly, although copper is a usual interconnect metal, Cu NW's have not yet been studied in detail [10].

The elongation of metal contacts is a rather simple experimental procedure. However, this experiment yields a large variety of quantum conductance curve profiles (QCC, conductance versus a parameter describing the elongation), because each curve corresponds to the structural evolution of a different NW. To overcome this difficulty, most studies analyze average behaviors: First, each QCC is plotted as a histogram of conductance occurrences. Subsequently, a global histogram (GH) is constructed by the linear addition of the histograms. The existence of GH peaks close to integer multiples of G_0 has been considered the proof of quantized conductance in NW's [1].

In this work, we have experimentally and theoretically studied the structural and conductance behavior of Cu

NW's. Our study provides clear indication for the formation of pentagonal Cu NW's with a conductance of $\sim 4.5G_0$.

Experiments based on time-resolved high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEM-3010 URP 300 kV, 0.17 nm point resolution) have been used to study the atomic arrangement. NW's were generated *in situ* using the procedure proposed in [11], where holes are opened at several points of a self-supported metal film by focusing the microscope electron beam (~ 120 A/cm²). When two holes are very close, nanometric bridges are formed between them, then the beam current is reduced to its conventional value (10–30 A/cm²) for image acquisition [12]. A polycrystalline Cu film (~ 30 nm thick) was sandwiched between two (~ 3 nm thick) amorphous carbon layers. The three-layer configuration allows the Cu film to be transferred into the HRTEM without oxide formation [13]. Inside the microscope, the carbon layers are removed by electron irradiation [12]. The NW elongation process was recorded using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC).

The electrical properties of Cu NW's were investigated, in a series of independent experiments, using a mechanically controllable break junction method operating in ultrahigh vacuum (pressure $\leq 10^{-10}$ mbar) [7]. In this method, a Cu wire (diameter ~ 0.075 mm, 99.999% pure) is broken *in situ*; NW's are generated by putting in contact and subsequently retracting these surfaces. A homemade voltage source and a current-voltage converter coupled to an eight-bit digital oscilloscope (Tektronic TDS540C) were used to record the conductance [7].

The analysis of many HRTEM observations of Cu NW's reveals that the wire structure adopts merely three configurations, where the elongation direction follows the [100], [110], and [111] crystal axes of the Cu face centered cubic (fcc) structure. Figure 1 shows some snapshots of the final elongation steps along these axes. The formation

of rodlike wires was observed for NW's along [100] and [110] directions [Figs. 1(a) and 1(c), respectively]. In contrast, NW's along [111] [henceforth noted as [111] NW's, Fig. 1(b) and 1(d)] exhibit a bipyramidal shape. All NW's evolve to generate short atomic chains before rupture [Figs. 1(b) and 1(d) and 1(f)].

Figure 2 shows the measured conductance behavior of Cu NW's. The GH shows major peaks at 1 , 2.4 , and $4.5G_0$, the latter one being the strongest. Though the GH analysis represents a powerful tool, it is essential to also analyze individual QCC's, which provide a wealth of physical information [7–9,12]. In fact, the quality of this kind of experiments can only be evaluated from QCC's. For example, plateaus must be mostly horizontal, jumps must be vertical, and the final rupture must be abrupt without minor substeps (0.1 – $0.2G_0$) close to zero conductance [as shown in Fig. 2 (inset)]. Deviations from the precedent requirements could indicate the existence of contamination during the NW conductance experiment. The Cu GH is quite different from other noble metals; Au GH is dominated by the $1G_0$ peak with a minor contribution at $1.8G_0$ [1,7,12], while Ag GH shows major peaks at $1G_0$ and $2.4G_0$ [9]. As the QCC profile is a signature of the NW structural evolution [1,7,8], the GH peaks pinpoint the most stable atomic structures [1,7,9,12]. In these terms, the Cu GH follows the Ag behavior for the 1.0 and $2.4G_0$ regions, but the strong $4.5G_0$ peak reveals a new highly stable structure for Cu NW's.

The three-dimensional atomic arrangement of the NW's can be inferred from HRTEM images by means of the geometrical Wulff construction [14]. This method yields the crystal shape by predicting the relative size of the lower-energy facets of the crystal. Recently, it has been successfully applied to describe the morphology of

Au and Ag NW's [7–9,12], taking as basis the predicted morphology of the corresponding nanoparticles (see top of Fig. 3, marked A and B for Au and Ag, respectively). As for Cu, HRTEM images have recently shown that the morphology of ~ 5 nm diameter Cu nanoparticles is a truncated cuboctahedron with dominant [100] facets [15,16]; then, qualitatively, a Cu nanoparticle must have a morphology closer to particle marked C in Fig. 3. Considering this nanoparticle along the [100] direction, we can infer that a [100] rodlike NW would show a square cross section bounded by four (100) planes [Fig. 3(a)]. Likewise, a [110] rodlike NW would show a hexagonal cross section bounded by two large (100) facets and four smaller (111) facets [Fig. 3(b)]. On the other hand, [111] NW's should present a bipyramidal shape with each pyramid bounded by three large (100) facets and, less probably, three small (111) facets (see particle marked as C in Fig. 3). In Fig. 3, the notation n/m , over each proposed NW structure, means that the NW would be generated by the alternate stacking of atomic planes with n and m atoms along the elongation direction (atomic planes are marked with different tones in the figure). This simple model shows an excellent agreement with the NW morphologies presented in Fig. 1.

In order to correlate the deduced wire structures (Fig. 3) with the electrical properties, we have calculated the conductance using an approach based on the extended Hückel theory [8,17]. This model has already been successfully used to calculate the conductance of Au and Ag NW's [8,9]. The calculations have taken into account the s , p , and d orbitals of Cu atoms in the NW, as well as overlap and energy matrix elements extending beyond the first-neighbor atoms. Table I summarizes predictions for different NW's derived from a perfect fcc structure.

As expected, LAC's display conductance close to $1G_0$ for all apex crystal orientations ([100], [110], and [111]).

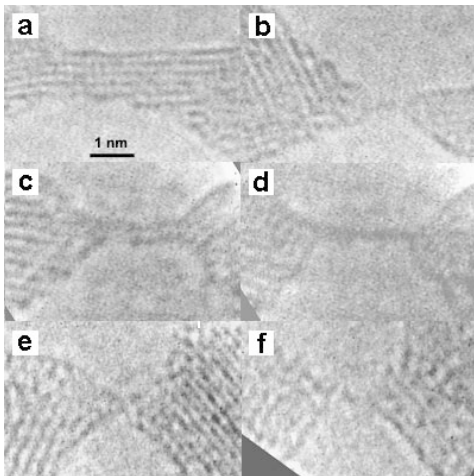


FIG. 1. HRTEM atomic resolved images showing the formation of Cu NW's along different crystallographic directions: (a),(b) [100]; (c),(d) [110]; (e),(f) [111]. Note that suspended atom chains are formed just before rupture for all three directions (b),(d),(f).

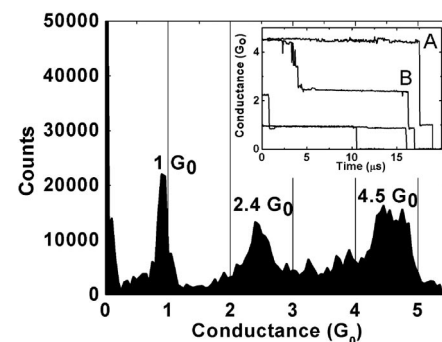


FIG. 2. Ultrahigh vacuum-mechanically controllable break junction conductance measurements of Cu NW's at room temperature. Global histogram exhibiting the statistical conductance behavior of a sequence. (Inset) Typical electrical transport curves showing conductance plateaus of NW generations. Note that the major GH peaks are located at ~ 1 , 2.4 , and $4.5G_0$.

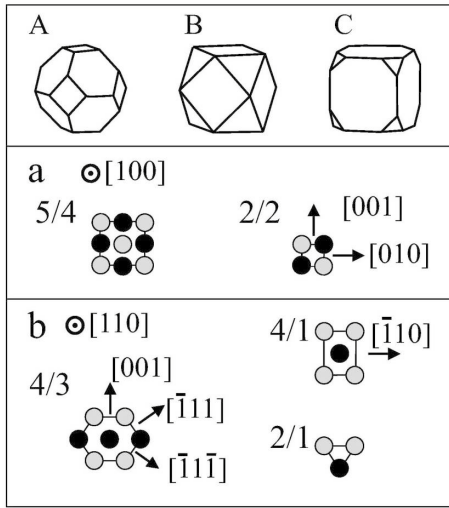


FIG. 3. (A)–(C) Geometrical shapes of cuboctahedral nanoparticles increasing the relevance of $[100]$ facets (or lowering the facet surface energy) in relation to $[111]$ facets. Scheme of the possible atomic arrangements for Cu NW's: (a) and (b) cross section of NW's formed along $[100]$ and $[110]$ axes, respectively, (see text for explanations).

In analogy to previous studies on Ag wires [9], the $2.4G_0$ GH peak can be associated with the $[110]$ rodlike Cu wire with a $2/1$ structure. Finally, the $4.5G_0$ GH peak can only be accounted for the $5/4$ $[100]$ rods. Several proposed structures would display conductances (e.g., 1.8 or $3.8G_0$) that do not appear as statistically meaningful in the Cu GH. These atomic arrangements must be considered as low stability ones [8,9] and will be excluded in further analysis.

The precedent correlation between GH peaks and proposed structures represents a preliminary picture, and it is essential to analyze individual QCC profiles, which provide precise information on individual NW structural evolution [1,8]. For example, two kinds of QCC's [marked A and B in Fig. 2 (inset)] have plateaus at $\sim 4.5G_0$. Curve A evolves from 4.5 to $1G_0$, which can be explained by a $5/4$ $[100]$ rod converting into a LAC structure. Curve B shows three plateaus at ~ 4.5 , ~ 2.4 , and $\sim 1G_0$. In this case, the interpretation is not straightforward, because a jump from 4.5 to $2.4G_0$ would imply a change of NW elongation direction (i.e., $5/4$ $[100]$ into a $2/1$ $[110]$ NW).

To refine the structural analysis, we can use the criterion proposed by Rodrigues *et al.* [7] to predict Au QCC occurrence rates. This approach takes into account the multiplicity of the crystal axis associated to the elongation direction (three for $[100]$, four for $[111]$, and six for $[110]$; a total of 13 possibilities). As both Cu and Au display an fcc structure, their analysis [7] can be directly applied to our Cu wire results. In this sense, $[100]$ wires [A-like curves, Fig. 2 (inset)] would represent a $3/13$ fraction (23%) of the total number of measured QCC's, while $[110]$ NW's [B-like curves, Fig. 2 (inset)] would

represent a $6/13$ fraction (46%). A visual counting of QCC profiles (450 curves in total) yields that A-like curves represent 28%, while B-like curves represent 46% of the analyzed curves. This confirms the assignment of A-like and B-like curves as the evolution of $[100]$ and $[110]$ NW's, respectively, but raises an intriguing question on the origin of a $4.5G_0$ plateau for $[110]$ rodlike NW's. In fact, the $4.5G_0$ GH peak is the major difference between the Cu and Ag or Au NW's [1,7,9], and it can not be explained by structures derived from a geometrically perfect fcc crystal.

For noble metal nanoparticles, it is well known that the surface energy minimization may induce the formation of multiple-twinned particles (e.g., decahedra, icosahedra) [14] containing twins and five-fold axes. In fact, icosahedral or decahedral structures have already been reported as the preferred ones for small Cu particles [15,16,18]. Furthermore, Cu NW's with pentagonal cross section and axis along $[110]$ direction have already been chemically synthesized [16]. Sen *et al.* [19] have used first-principles calculations to study two pentagonal Cu NW's along the $[110]$ direction (decahedral or icosahedral motifs) and concluded that these wires should be stable and metallic. The smallest pentagonal NW's are formed by the alternate stacking of a pentagonal atomic plane containing five atoms and a second plane including one atom on the central axis ($5/1d$); icosahedral NW's ($5/1i$) are built in similar way, but the pentagons are rotated $\pi/10$ with respect to each other [19].

We have estimated the conductance of the relaxed pentagonal atomic arrangements [19] and both $5/1d$ and $5/1i$ NW's exhibit conductance $\sim 4.5G_0$. To couple the wires to the electron reservoirs, we have used decahedral apexes with ideal geometrical structure. Since Cu atoms in neighboring pentagonal planes are approximately at the nearest neighbor distance (0.256 nm), the presence of a central Cu atom between pentagonal planes is not enough to render the nanowire conductance close to $1G_0$. We have also calculated $2/1$ $[110]$ NW's derived by the thinning of a pentagonal wire considering atomic arrangements that were either unrelaxed or relaxed fol-

TABLE I. Calculated quantum conductance for NW's derived from a geometrically perfect fcc structure (see text for explanations).

Elongation Axis	Structure	Conductance [G_0]
[100]	5/4	4.5
	2/2	1.8
[111]	10/6/8	6.2
[110]	4/3	5.5
	4/1	3.8
	2/1	2.4
	1/1	1.8

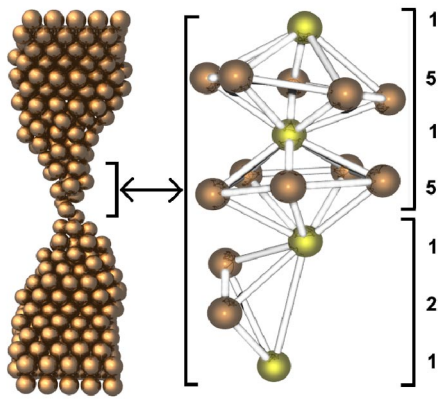


FIG. 4 (color online). Atomic arrangement during the last stages of stretching of a Cu NW along a $[110]$ direction obtained by means of molecular dynamics simulations. At the right side, the numbers indicate the quantity of atoms located in different atomic planes along the elongation axis. Note that the formation of a pentagonal structure is clearly indicated by the $1/5/1/5/1$ sequence. Also the evolution of this structure into a $2/1$ NW is revealed by the snapshot.

lowing the approach proposed by Sen *et al.* [19]. All these $2/1$ $[110]$ wires display a conductance very close to $2.4G_0$. These results indicate that the $[110]$ Cu NW conductance evolution (4.5 , 2.4 , $1G_0$) can be fully explained by considering pentagonal $5/1$ Cu NW's along the $[110]$ axis.

Unfortunately, we have not been able to reveal the formation of pentagonal NW's by HRTEM, because the lower atomic number of Cu and its small lattice parameter have rendered quite challenging the atomic resolution observation of Cu NW's. To get more insight into the structural evolution, we have used tight-binding molecular dynamics simulations using second-moment approximation [20–22]. Figure 4 shows a snapshot of a Cu NW being elongated along the $[110]$ axis [23]. The inset shows a closer view of the atomic arrangement, where the formation of pentagonal wires with a $5/1$ structure can be easily identified. Also, we must note that the narrowest NW sector shows an $2/1$ -type atomic arrangement being formed from a $5/1$ -type structure. These structural patterns have been frequently observed in $[110]$ Cu NW's but not for NW's along $[100]$ and $[111]$ directions. These results show an excellent agreement with our conductance and structural analysis.

In summary, we have obtained experimental and theoretical indications that Cu nanowires generated by mechanical stretching should show structural relaxation forming pentagonal $[110]$ Cu NW's with a quantum con-

ductance of $\sim 4.5G_0$. Finally, considering that Ag $[110]$ NW structural behavior is very similar to Cu and also that Ag GH shows a minor peak at $4.5G_0$ [9], it is possible that $5/1$ pentagonal Ag NW's could also be generated by stretching.

This work was supported by LNLS, CNPq, FAPESP, IMMP/MCT, and CAPES/PRODOC.

*Electronic address: ugarte@lnls.br

- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [2] O. Gulseren, F. Ercolessi, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).
- [3] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- [4] Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
- [5] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- [6] A. I. Yanson *et al.*, *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
- [7] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [8] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **67**, 045412 (2003).
- [9] V. Rodrigues *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- [10] J. M. Krans *et al.*, *Nature (London)* **375**, 767 (1995).
- [11] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- [12] V. Rodrigues and D. Ugarte, in *Nanowires and Nanobelts*, edited by Z. L. Wang (Kluwer, Dordrecht, 2003), Vol. 1, p. 177.
- [13] V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096801 (2003).
- [14] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- [15] J. Urban, *Cryst. Res. Technol.* **33**, 1009 (1998).
- [16] I. Lisiecki *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 4968 (2000).
- [17] E. G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10911 (1998); **60**, 6028 (1999).
- [18] D. Reinhard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1459 (1997).
- [19] P. Sen *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 235433 (2002).
- [20] F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [21] D. Tománek, A. A. Aligia, and C. A. Balseiro, *Phys. Rev. B* **32**, 5051 (1985).
- [22] P. Z. Coura *et al.*, *Nano Lett.* **4**, 1187 (2004).
- [23] See EPAPS Document No. E-PRLTAO-93-010436 for Figure 4 snapshot of a Cu nanowire being elongated along the $[110]$ axis. A direct link to this document may be found in the online article's HTML reference section. The document may also be reached via the EPAPS homepage (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>) or from <ftp.aip.org> in the directory `/epaps/`. See the EPAPS homepage for more information.

5.3 Conclusões

A formulação do nosso problema consistiu em verificar a formação de NWs, especificamente a formação de LACs. Em princípio, para Cu não foi observada a formação LACs, como mostrado por [15,67]. Podemos observar que as simulações desenvolvidas por [15,67] foram realizadas às temperaturas próximas a do Hélio líquido (~ 5 K). Como mostramos através das nossas simulações a formação de LACs para essa temperatura é difícil, pois as formações de defeitos, que viabilizam a formação de LACs, são diminuídas. Uma explicação seria que a energia de superfície, devido ao facetamento da estrutura, é maior que a energia necessária para retirar um átomo da superfície e colocar em uma estrutura de cadeia (LACs). Assim vemos porque [15,67] não observaram a formação de LACs em suas simulações. Com um pouco mais de sorte, nossas simulações também foram realizadas à temperatura ambiente possibilitando a observação de LACs a partir de *clusters* de Cu, que corrobora a realização experimental de HRTEM que também é feita em temperatura ambiente. Assim como para o Au apresentamos as possibilidades para formação de LACs em função das direções cristalográficas e propusemos uma temperatura de corte para se obter as LACs de Cu.

Do ponto de vista experimental o Cu apresenta uma dificuldade maior do que o Au para o endereçamento das LACs, em consequência dessas dificuldades muitas simulações foram realizadas para diversas temperaturas, tamanhos de *cluster* e velocidades de alongamento. Desse grande número de simulações, não somente observamos as LACs como também preve-mos a formação de outras estruturas não usuais como *clusters* que são aglomerados formados por um pequeno número de átomos, já previstos dos cálculos estruturais e eletrônicos de *nanoclusters* [71–73]. Essas estruturas não usuais são formadas espontaneamente durante o processo de alongamento na simulação de NWs, principalmente a formação de icosaedros (1/5/1/5/1 átomos por planos), não sendo casos isolados. Relembrando que cada assinatura de condutância apresenta um conjunto de estruturas associadas em função da direção de alongamento. O Cu apresenta uma parte da assinatura muito significativa em $4,5 G_0$ que mediante as condições de geometria correspondem à estruturas tipo 5/1, previstas na simulação.

Capítulo 6

Nanofios a partir de uma Liga Binária Metálica

Os estudos do alongamento de junções metálicas permite a fabricação de nanoestruturas unidimensionais tais como as LACs. Dados estruturais do alongamento e ruptura de NWs para sistemas puros têm sido analisados em detalhes utilizando técnicas experimentais de HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e o MCBJ (*Mechannically Controllable Break Junction*) e também por simulação. Embora os sistemas metálicos puros sejam pouco praticados em produtos finais de tecnologia, se fazem necessários no ambiente de pesquisa de base, em Física e Engenharia, pelo motivo de aperfeiçoar o seu comportamento sobre as mais diversas condições. Dando um passo além dos sistemas puros, com o objetivo de tentar descrever sistemas mais realísticos, realizamos um estudo de NWs a partir de uma liga binária formados por Au e Ag.

De uma proposta inicialmente teórica, o desenvolvimento das simulações seguiu o mesmo caminho dos estudos realizados com os átomos de Au e Cu (seções 5.1 e 5.2). Em se tratando de ligas bi-metálicas uma variável adicional é necessária para descrever as porções entre Au e Ag, do tipo $\text{Au}_{100-x}\text{Ag}_x$ em que x é concentração de Ag. As concentrações de Ag variaram entre 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%. Para x com valores de 0% e 100% obtemos os resultados para Au e Ag puros, respectivamente. Relembrando que para NWs Au observamos a maior a formação de LACs na direção [111] e na direção [110] a menor possibilidade de formação de LACs, também a formação de pontas bem facetadas para a direção [111]. Para melhor compararmos os resultados entre os sistemas puros e das liga observemos a tabela 6.1 em que resumimos dados das observações teóricas e experimentais.

Os tarugos são NWs compostos por algumas camadas atômicas, em geral, os NWs de Au[110] possuem 3-6 de razão de aspecto e os NWs de Ag[110] com 5-12 de razão de aspecto, a razão de aspecto pode ser obtida dividindo o comprimento pela largura do tarugo, em que

Espécie	Direção	Características
Cristalográfica		
Au	[110]	forma tarugos com baixa razão de aspecto; quebra abrupta
Ag	[110]	forma tarugos com alta razão de aspecto; LACs
Au	[111]	forma pontas facetadas; LACs
Ag	[111]	forma pontas facetadas; não forma LAC
Au ₆₀ Ag ₄₀	[111]	forma pontas facetadas; LACs
Au ₂₀ Ag ₈₀	[110]	forma tarugos com baixa razão de aspecto; LAC

Tabela 6.1: Principais características do comportamento de Au, Ag, e AuAg para a formação de LACs.

o comprimento está sempre na direção do alongamento. A partir da tabela 6.1 observamos as poucas diferenças entre os NWs de sistemas puros. Outra pequena diferença é o parâmetro de rede entre as espécies de Au e Ag, o que permitiu realizar os estudos da liga composta por AuAg.

A grande surpresa foi a liga Au-Ag apresentar um comportamento similar ao do sistema de Au puro, mesmo para baixas concentrações de Au. O comportamento de Au na liga pode ser visto no sistema Au₆₀Ag₄₀[111], nesta direção a Ag pura não forma LACs. Também no sistema Au₂₀Ag₈₀[110], o sistema de Ag puro forma tarugos com grandes razões de aspecto o que não acontece na liga. Para que o comportamento da liga seja parecido com os dos NWs de Ag pura, as concentrações de Ag na liga precisam ser altas, provavelmente acima de 80%. O aparecimento do comportamento de Ag na liga é visto para a direção [110] com concentração de 80%, ou seja, em Au₂₀Ag₈₀[110] é observado a ocorrência de LACs (no sistema de Au puro a direção cristalográfica [110] é a menos provável de se observar a formação de LAC).

Para verificar porque a liga se parece com o comportamento do Au, mapeamos a quantidade de Au na liga durante as simulações. Inesperadamente durante os estágios finais no local onde ocorre a quebra dos NWs ou a formação de LACs a concentração nominal de Au aumenta no tempo, a concentração nominal é dada pela quantidade de Au dividida pela porção do total entre Au e Ag. O que corrobora os dados obtidos experimentalmente, se o comportamento da liga se parece mais com o comportamento de Au é porque o Au está presente em maior quantidade dentro da liga AuAg nos estágios finais da região onde de forma o NW.

Outro resultado interessante deste trabalho com as ligas fica por conta da interpretação experimental para identificar a composição das cadeias mistas a partir das imagens de HRTEM. Como sabemos as imagens de HRTEM são obtidas pelo contraste de preto e branco (P&B), então como saber quais átomos compõem a LAC? Essa resposta é obtida a partir das análises das curvas de intensidade do contraste P&B das imagens das LACs/HRTEM. Como pre-

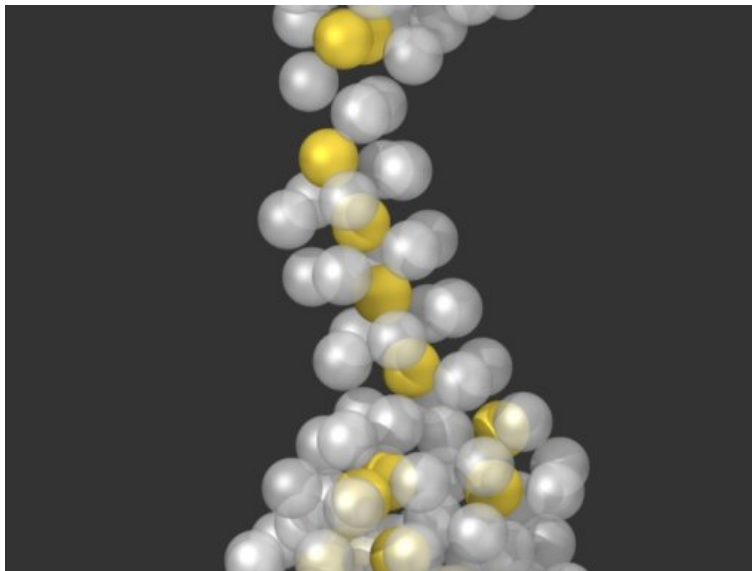


Figura 6.1: Átomos de Au encapsulados por átomos de Ag, simulação de dinâmica molecular com $\text{Au}_{20}\text{Ag}_{80}$.

visto teoricamente, a formação de LACs no caso experimental compostos por átomos mistos também acontece, nos levando à primeira ocorrência experimental de cadeias formadas por liga.

Do trabalho experimental de [61,62] foi observada a formação de NWs de Au monocamada e multicamadas (que lembra um nanotubo de carbono de pequeno diâmetro, *single-wall multi-wall*). Muito semelhante a essas estruturas observamos a partir das simulações uma formação de NWs composta por uma cadeia de átomos de Au encapsuladas por átomos de Ag para baixas concentrações de Au, figura 6.1.

Neste trabalho tivemos fortes evidências experimentais e teóricas da formação de LACs a partir de uma liga Au-Ag. Também podemos obter estruturas semelhantes à da figura 6.1 espontaneamente pela simulação de NWs, ainda não comprovadas experimentalmente, que teria uma grande aplicação em spintrônica e outros tipos de dispositivos baseados em *core-shell*, contudo um maior estudo para a melhor compreensão e domínio para se obter facilmente estruturas, é necessário.

6.1 Conclusões

Os NWs metálicos a partir de sistemas puros podem ser descritos se tivermos as ferramentas corretas do ponto de vista de física computacional. Uma rota experimental está estabelecida para se obter e analisar os NWs a partir de imagens pelos experimentos de microscopia de

transmissão ou por dados eletrônicos pelo experimentos tipo MCBJ. Experimentos a partir de ligas binárias, ternárias, quaternárias, etc, foram poucos estudados tanto a partir de HRTEM como MCBJ devido às grandes dificuldades intrínsecas da própria liga, composição da liga, impurezas, segregação, entre outras. Do ponto de vista dos NWs materiais como Au e Ag possuem pequenas diferenças estruturais (parâmetros de rede com pequena diferença) e algumas diferenças eletrônicas como a assinatura de condutância (1,0 e 1,8 G_0 para Au e 1,0 e 2,4 G_0 para Ag). Primeiramente a partir de nossas simulações observamos que a liga AuAg forma as LACs para diversas concentrações de Au e Ag na liga AuAg. O processo de investigação caminha pelos mesmos caminhos das investigações realizadas com Au e Cu, incluindo para liga a variável de concentrações entre as duas espécies. A surpresa experimental foi que mesmo para baixas concentrações de Au o comportamento dos NWs muito se parecia com o comportamento de Au puro. Com observações adicionais nas simulações verificamos que nos estágios finais para formação dos NWs a concentração nominal final de Au é maior que a concentração nominal inicial, considerando a região do *cluster* onde se forma o NWs. Neste trabalho previmos e corroboramos a formação de LACs e também possíveis novas estruturas formadas por Au encapsuladas por átomos de Ag.

Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species

J. BETTINI¹, F. SATO², P. Z. COURA³, S. O. DANTAS³, D. S. GALVÃO^{2*} AND D. UGARTE^{1,2}

¹Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084-971 Campinas, São Paulo, Brazil

²Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, CP 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

³Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil

*e-mail: galvao@ifi.unicamp.br

Published online: 19 November 2006; doi:10.1038/nnano.2006.132

Research into nanostructured materials frequently relates to pure substances. This contrasts with industrial applications, where chemical doping or alloying is often used to enhance the electrical or mechanical properties of materials¹. However, the controlled preparation of doped nanomaterials has been much more difficult than expected because the increased surface-area-to-volume ratio can, for instance, lead to the expulsion of impurities (self-purification)². For nanostructured alloys, the influence of growth methods and the atomic structure on self-purification is still open to investigation^{2,3}. Here, we explore, experimentally and with molecular dynamics simulations, to what extent alloying persists in the limit that a binary metal is mechanically stretched to a linear chain of atoms. Our results reveal a gradual evolution of the arrangement of the different atomic elements in the narrowest region of the chain, where impurities may be expelled to the surface or enclosed during elongation.

Below a certain size, small systems cannot sustain extended defects, such as dislocations or stacking faults⁴, with the result that they can be produced with almost perfect atomic structure⁵. Understanding this size threshold is essential to fit potential application requirements. In this sense, the study of atomic-sized metal nanowires (NWs) generated by stretching^{3,6} may provide a wealth of information on the mechanical properties of alloy nanosystems^{7–12}. Furthermore, metal NWs show quantized conductance, even at room temperature, and this will certainly influence the practical implementation of molecular electronics, because nanometric metal contacts cannot be considered ideal conducting leads. Quantum conductance depends strongly on the preferred atomic structure in the NW⁶, which in nanosystems is mainly controlled by the surface energy³. It is therefore natural to attempt to tailor the wire morphology, and its ballistic conductance, using alloying to manipulate the surface energies.

The elongation of metal junctions allows the fabrication of the ultimate self-supported one-dimensional system, the suspended linear atomic chain (LAC)^{13,14}. This is an ideal system for studying low-dimensional physics, such as electronic transport^{3,6} and nanomagnetism^{15–17}. However, until now it has not been established unambiguously whether it is possible to produce a LAC containing different atomic species, although indirect evidence has recently been obtained for oxygen atoms inserted into metallic LACs¹⁸.

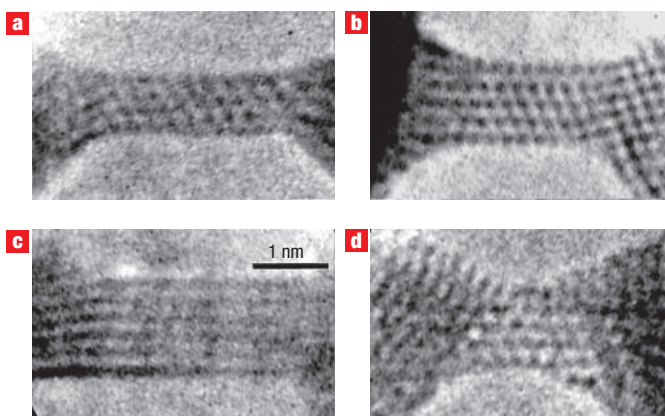


Figure 1 Atom-resolved HRTEM snapshots of rod-like [110] Au_{1-x}Ag_x NWs. **a–d**, $x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8 , respectively. The atomic positions appear as dark spots. The images show that the low aspect ratio of the rods, characteristic of Au nanowires, is preserved even for low Au concentrations.

The atomistic aspects of the elongation and rupture of pure metal NWs, such as Au and Ag, have been analysed in detail using real-time high-resolution transmission electron microscopy (dynamic HRTEM)⁵. With this technique, remarkable helical gold NW structures have been reported¹⁹, although we have not observed them in the present study. Au and Ag are both face-centred cubic (f.c.c.) metals with similar lattice parameters. Nanowires of these metals also share some structural features: (1) the wires are defect free, and (2) they adopt only three structural configurations, with the elongation direction along the [100], [110] and [111] crystal axes. Notwithstanding, clear differences in the electrical and mechanical behaviour of Au and Ag nanowires exist due to subtle differences in their surface energies^{5,20}. First, Au NWs that extend along the [110] axis (hereafter denoted [110] NWs) show a short, rod-like morphology (3–6 aspect ratio), but Ag NWs are longer (5–12 aspect ratio). Secondly, Au [110] NWs break abruptly when they

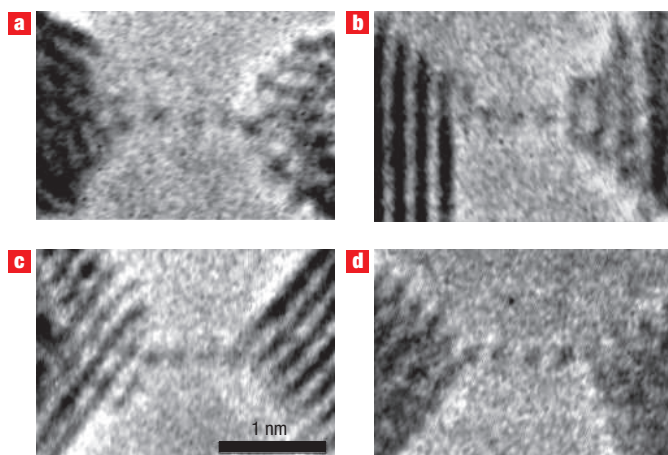


Figure 2 Atom-resolved HRTEM snapshots of suspended atomic chains. The atomic chains are generated from different alloy compositions $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$. **a–d**, $x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8 , respectively. The chain in **a** is stretched along the $[100]$ crystallographic direction, in **b** along the $[111]$ direction, and in **c** and **d** along the $[110]$ direction.

are 3–4 atoms thick, but Ag $[110]$ wires gradually thin, finally to form LACs. Also, although both Au and Ag $[111]$ NWs can form very short constrictions (<1 nm) connecting two pyramidal leads (bipyramidal shape), Au $[111]$ NWs evolve to form atomic chains and Ag $[111]$ NWs break abruptly without LAC formation^{20,21}. We should stress that experimental studies of Ag NWs at liquid helium temperatures have revealed different structural behaviours. For example, Ag LACs are seldom formed at these low temperatures²². Considering the quite different behaviour of Au and Ag NWs along the $[110]$ and $[111]$ directions, an alloy of the two metals represents a natural choice to analyse how alloy composition affects structural evolution during elongation.

Figure 1 shows typical images of rod-like $[110]$ NWs generated from $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ alloys, with different Ag content (x varies from 0.2 to 0.8). The rod-like morphology (low aspect ratio), typical of pure Au wires, can be observed even for a rather low Au content of 20% (Fig. 1d). In addition, the brittle behaviour of Au $[110]$ wires is observed in spite of a high Ag content (see Supplementary Information, Video 01, which shows a $\text{Au}_{60}\text{Ag}_{40}$ NW, Fig. 1b).

Figure 2 shows some examples of LACs formed by the elongation of alloy nanojunctions with the same range of compositions as in Fig. 1. We note that LACs can be formed from $\text{Au}_{60}\text{Ag}_{40}$ $[111]$ NWs (Fig. 2b), although pure Ag $[111]$ NWs break abruptly without LAC formation. The rod-like $\text{Au}_{20}\text{Ag}_{80}$ wire (Fig. 1d) shows the typical low aspect ratio of Au NWs, but the rupture is not brittle; in fact, this $[110]$ NW evolves to form a LAC (shown in Fig. 2d), as observed for pure Ag $[110]$ NWs (see Supplementary Information, Video 02).

We could expect that alloy NWs would exhibit a gradual evolution of mixed Au and Ag behaviour as predicted by a simple rule of mixtures¹. However, what we have observed is that a high Ag content ($\sim 80\%$) is necessary to trigger typical Ag NW features. The observed dominant gold structural behaviour is consistent with conclusions derived from quantum conductance measurements of alloy NWs^{7,9}.

Molecular dynamic simulations have been carried out to track all atoms during all stretching stages. In order to address structural and compositional changes over time we have divided the Au–Ag NW into three regions, labelled Regions 1, 2 and 3 in

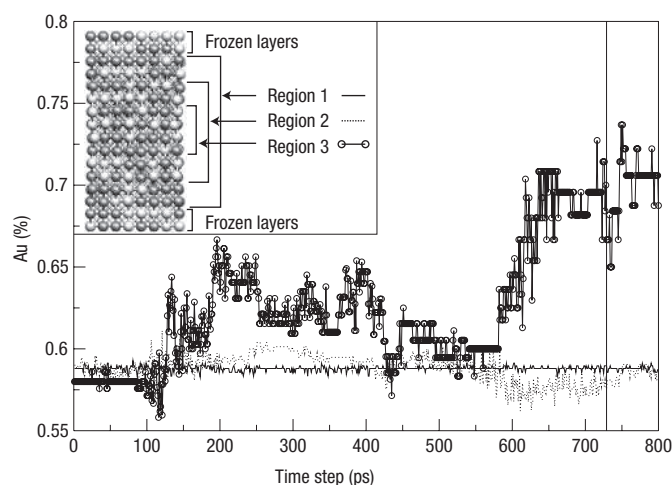


Figure 3 Molecular dynamic simulations of Au concentration as a function of time in a $\text{Au}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$ wire as it is stretched. Inset: The initial configuration and the three segments of the alloyed NW studied in the simulation. Light (dark) indicates gold (silver) atoms. The gold concentration in the central region (Region 3) increases in the final elongation steps. The vertical line at the 729 ps time step indicates the moment of NW rupture.

Fig. 3. The regions are measured from the NW centre. The buffer layers outside of these regions are frozen in the simulations and their presence is intended to mimic the influence of different crystal orientations on the nanowire stretching. Three buffer layers are used for $[111]$ oriented wires and two are used for $[110]$ and $[100]$ oriented wires (see the frozen layers in the inset in Fig. 3). The central region, Region 3, corresponds to the narrowest region of the nanowire as it is stretched. Here, a clear tendency for Au nominal enrichment is observed during the last stretching stages (Figure 3). In fact, the gold concentration at the neck tends to increase even when gold is present as a small percentage. Gold's lower surface energy and lower diffusion barrier should account for this enrichment. This phenomenon may also explain the dominant gold-like behaviour observed experimentally for the mechanical or quantum conductance behaviour of Au–Ag wires^{7,9}.

Our experiments were performed at room temperature and the simulations at finite temperatures (300–400 K). In these conditions, thermal energy enables atomic reorganization, leading to compositional changes at the narrowest region. This type of self-organization could be exploited to produce cylindrical core–shell nanowires. For example, a rather low-energy inert surface, such as Au, could be used to protect a more reactive core, such as Ag or a magnetic NW or LAC for a spintronic device. However, when the Au concentration is small ($<20\%$), molecular dynamic simulations have also shown the spontaneous formation of the opposite structural configuration. In fact, if the NW is mainly composed of Ag, the core–shell structure might be inverted, with an inner Au wire enclosed by a Ag layer due to the tendency of Ag–Au atoms to segregate during the elongation (see Supplementary Information, pdf presentation). This unexpected configuration raises an important issue about the kind of atomic arrangement that may be observed in nanostructures.

The images in Fig. 2 represent the first experimental evidence that LACs can be generated when a metallic alloy is stretched. The interatomic distances between suspended atoms are found to be $3.0\text{--}3.4$ Å (± 0.2 Å), which are typical values to have been

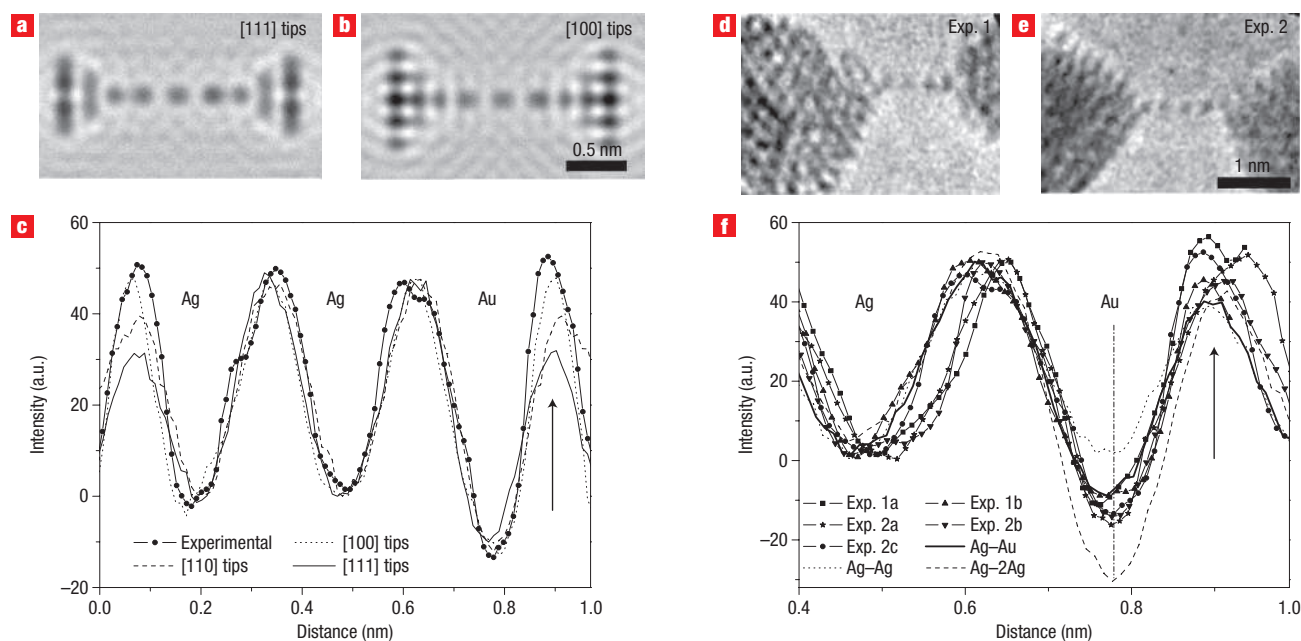


Figure 4 Comparison between experimental and simulated HRTEM images of a mixed linear atomic chain. **a,b**, Simulated HRTEM of a mixed atomic chain formed by three suspended atoms (Ag–Ag–Au) hanging between two Ag tips with different orientations. **c**, Comparison between experimental (formed from $\text{Au}_{20}\text{Ag}_{80}$) and simulated intensity profiles across the metal alloy LAC shown in Fig. 2d (see text for discussions). **d,e**, HRTEM images obtained from two independent experiments (Exp. 1 and Exp. 2) where suspended chains displayed atoms with different intensities. **f**, Comparison of intensity profiles (two images from Exp. 1 (**d**) and three from Exp. 2 (**e**)).

reported in HRTEM experiments. However, on the basis of previous results on Au NW enrichment, we should expect that such a small structure should be pure. Surprisingly, atomically resolved micrographs of LACs show that they are frequently formed as three hanging atoms with a darker atom at one end (see Fig. 2d, $\text{Au}_{20}\text{Ag}_{80}$ alloy). This suggests that the chain may be formed by a mixture of Ag and Au atoms, with the higher atomic number element, Au, generating the darker contrast in the image. A comparison between the experimental HRTEM and simulated LAC intensity profiles is shown in Fig. 4; the darker atom appears as a deeper valley located on the right end of the LAC (Fig. 4c). The intensity profiles have been renormalized using the intensity of the central atom (attributed to be Ag) in the three-atom-long suspended chain. Note that although the intensity maxima at the empty region between the first suspended atom and the tip (marked with an arrow in Fig. 4c) depend on tip orientation ([111], [100], [110]), the intensity minima associated with the suspended Ag and Au atom positions show little change when the tip orientation is changed.

An atomic resolution video recorded real-time experiments (see Supplementary Information, videos), where the frames show statistical intensity variations, sample drift, and on-line focus corrections. During data analysis we selected the frames showing high-quality images to analyse the intensity profiles. In order to show that the intensity analysis is a reliable method to distinguish suspended Ag and Au, we present in Fig. 4d–f two independent experiments where suspended chains displayed atoms of different intensity.

In Fig. 4f, we compare the derived intensity profiles; the curves have been renormalized using the central atom intensity, and laterally centred at the deepest intensity minima (indicated by the vertical line). We can observe that the intensity minima associated with the suspended atom positions (attributed to Ag and Au) show

negligible changes, but the regions between chain and tip change from image to image (indicated by the arrow, Fig. 4f).

Finally, we compare in Fig. 4f experimental intensities with simulations for three different test cases in order to explain the deeper intensity minima at the right. The test cases comprise (a) a Ag atom, (b) a Au atom (simulated image in Fig. 4a) and (c) two Ag atoms along the observation direction at the right end (this may also generate deeper minima in the image). Only the second configuration, a Au atom, is in agreement with the experimental contrast profile. These data confirm the robustness of our approach to distinguish Au and Ag atoms, and that short one-atom-thick atom chains can be formed from a mixture of Au and Ag atoms. In fact, the molecular dynamics simulations have also shown the formation of suspended chains with mixed atoms (see Supplementary Information, Video 03), providing an independent validation of the possible existence of alloyed one-atom-thick wires.

In summary, we have explored the atomic aspects associated with metal alloy nanowire thinning during mechanical stretching. We obtained experimental and theoretical evidence for the formation of mixed atomic suspended chains. In principle, the stretching may spontaneously generate core–shell structures of one kind of atom encapsulating the other, which could be exploited to design spintronic devices in systems containing magnetic elements, although detailed experimental and theoretical work would still be necessary to understand and predict the properties of such bimetallic systems at the nanoscale.

METHODS

HRTEM IMAGING AND DATA TREATMENT

Metal NWs were produced in situ in the HRTEM (JEM-3010 URP 300 kV, 0.17-nm point resolution). Initially, holes were opened at several points in a

self-supported metal film by focusing the microscope electron beam ($\sim 120 \text{ A cm}^{-2}$), and nanometric bridges formed between neighbouring holes²³. These constrictions evolve spontaneously, elongating and finally breaking, sometimes with the appearance of suspended atom chains. These processes were recorded using a high-sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frames per second) and a standard video recorder⁵.

The Au–Ag alloy metal films (10–30 nm in thickness) were prepared by thermal co-evaporation in a standard vacuum evaporator (10^{-7} mbar). The intense electron beam irradiation used to produce holes inside the HRTEM changed the nominal composition because Au and Ag have different thermal diffusion rates. The alloy compositions reported here were derived from energy dispersive X-ray analysis after electron irradiation.

For atomic-sized NWs, provided that the images were taken at Scherzer defocus²⁴, the expected contrast of the atomic columns was taken to be proportional, in a first approximation, to the projected atomic potential (or to the number of atoms along the observation direction). At this defocus, atomic columns appeared as dark spots and darker disks indicated thicker atom columns or higher-atomic-number atoms. The interpretation of the image contrast profiles followed data processing as described in the work of Bettini *et al.*²¹. Simulated image intensities were calculated using JEMS software²⁵ and the atomic positions were derived from the suggested NW structures. Different experimental parameters such as drift, noise, vibrations and so on, were considered in order to obtain a better description of the actual experimental situation.

MOLECULAR DYNAMIC SIMULATIONS

Tight-binding molecular dynamics methodology using second-moment approximation (TB-SMA)^{26,27} was used. This methodology has recently proved to be very effective for the study of metal atomic-sized NWs^{28,29}. We carried out simulations in the temperature range 300–400 K, with the number of atoms varying between 400 and 600, depending on the crystallographic orientation, and the pulling velocity varying between 0.1 and 1.5 m s^{-1} . In the HRTEM experiments the NWs evolve in a spontaneous and uncontrollable way, with the pulling velocity in the range of $\text{\AA s}^{-1}$. In the molecular dynamics simulations we used larger values to speed up the process and to compensate for the electron kinetic bombardments present in the experiments.

Received 4 July 2006; revised 23 October 2006; accepted 1 November 2006; published 19 November 2006.

References

- Callister, W. D. Jr. *Materials Science and Engineering, an Introduction* 5th edn (John Wiley & Sons, New York, 1999).
- Erwin, S. C. *et al.* Doping semiconductor nanocrystals. *Nature* **436**, 91–94 (2005).
- Agrait, N., Yeyati, A. L. & van Ruitenbeek, J. M. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Phys. Rep.* **377**(2–3), 81–279 (2003).
- Jarvis, S. P., Lantz, M. A., Ogiso, H., Tokumoto, H. & Dürig, U. Conduction and mechanical properties of atomic scale gold contacts. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3132–3134 (1999).
- Rodrigues, V., Fuhrer, T. & Ugarte, D. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowire. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124–4127 (2000).
- Tosatti, E. Nanowire formation at metal–metal contacts. *Sol. St. Commun.* **135**(9–10), 610–617 (2005).
- Enomoto, D. A., Kurokawa, S. & Sakai, A. Quantized conductance in Au–Pd and Au–Ag alloy nanocontacts. *Phys. Rev. B* **65**, 125410 (2002).
- Bakker, D. J., Noat, Y., Yanson, A. I. & van Ruitenbeek, J. M. Effect of disorder on the conductance of a Cu atomic point contact. *Phys. Rev. B* **65**, 235416 (2002).
- Heesemskerk, J. W. T. *et al.* Current-induced transition in atomic-sized contacts of metallic alloys. *Phys. Rev. B* **67**, 115416 (2003).
- Geng, W. T. & Kim, K. S. Linear monatomic wires stabilized by alloying: Ab initio density functional calculations. *Phys. Rev. B* **67**, 233403 (2003).
- Fujii, A., Ochi, R., Kurokawa, S. & Sakai, A. Alloying effects on the 1G(0) contact of Au. *Appl. Surf. Sci.* **228**, 207–212 (2004).
- Asaduzzaman, A. M. & Springborg, M. Structural and electronic properties of Au, Pt, and their bimetallic nanowires. *Phys. Rev. B* **72**, 165422 (2005).
- Ohnishi, H., Kondo, Y. & Takayanagi, K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature* **395**, 780–783 (1998).
- Yanson, A. I., Bollinger, G. R., van den Brom, H. E., Agrait, N. & van Ruitenbeek, J. M. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. *Nature* **395**, 783–785 (1998).
- Rodrigues, V., Bettini, J. & Ugarte, D. Evidence for spontaneous spin-polarized transport in magnetic nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096801 (2003).
- Delin, A., Tosatti, E. & Weht, R. Magnetism in atomic-size palladium contacts and nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057201 (2004).
- Delin, A. & Tosatti, E. Magnetic phenomena in 5d transition metal nanowires. *Phys. Rev. B* **68**, 144434 (2003).
- Thijssen, W. H. A., Marjenburgh, D., Bremmer, R. H. & van Ruitenbeek, J. M. Oxygen-enhanced atomic chain formation. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
- Kondo, Y. & Takayanagi, K. Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires. *Science* **289**, 606–608 (2000).
- Rodrigues, V., Bettini, J., Rocha, A. R., Rego, L. G. C. & Ugarte, D. Quantum conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties. *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- Bettini, J., Rodrigues, V., González, J. C. & Ugarte, D. Real-time atomic resolution study of metal nanowires. *Appl. Phys. A* **81**, 1513–1518 (2005).
- Smit, R. H. M., Untiedt, C., Yanson, A. I. & van Ruitenbeek, J. M. Common origin for surface reconstruction and the formation of chains of metal atoms. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001).
- Kondo, Y. & Takayanagi, K. Gold nanobridge stabilized by surface structure. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001).
- Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy* (Plenum, New York, 1996).
- Stadelmann, P. EMS — a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy* **21**, 131 (1987).
- Cleri, F. & Rosato, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B* **48**, 22–33 (1993).
- Tománek, D., Aligia, A. A. & Balseiro, C. A. Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation. *Phys. Rev. B* **32**, 5051–5056 (1985).
- Coura, P. Z. *et al.* On the structural and stability features of linear atomic suspended chains formed from gold nanowires stretching. *Nano Lett.* **4**, 1187–1191 (2004).
- Sato, F. *et al.* Computer simulations of gold nanowire formation: the role of outlayer atoms. *Appl. Phys. A* **81**, 1527 (2005).

Acknowledgements

This work was supported by LNLS, CNPq, FAPESP, FAPEMIG, IMMP/MCT, IN/MCT and CAPES. The authors acknowledge the invaluable help of the LNLS staff, in particular P. C. Silva for sample preparation. Correspondence and requests for materials should be addressed to D.S.G. Supplementary information accompanies this paper on www.nature.com/naturenanotechnology.

Competing financial interests

The authors declare that they have no competing financial interests.

Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>

Capítulo 7

Estudo de Cadeias Atômicas Mistas de Au e Ag pelo Método DFT

7.1 Otimização das LACs com o Método DFT [1]

Com o avanço do desenvolvimento da liga Au-Ag e sabendo dos dados de simulação que nela observamos o enriquecimento de Au, realizamos um estudo detalhado para alguns casos de cadeias lineares contendo átomos de Au e Ag com um método mais sofisticado e bem conhecido, o DFT (*Density Functional Theory*) 2.4. Este estudo tem como objetivo entender o processo de rompimento da liga metálica, mais especificamente nos processos finais do alongamento da cadeia linear. Devido ao alto custo do método não foi possível realizar simulações para os *clusters* com as dimensões dos estudados anteriormente com a DM utilizando o potencial TB-SMA, então nos restringimos ao estudo das cadeias lineares com até 5 átomos.

Todos os resultados a seguir foram obtidos através do programa DMol3 [41,42], que é um módulo do programa *Cerius2* rodando sobre a plataforma da *Silicon Graphics - Octane 2* de 64 bits. O DMol3 é um programa baseado na teoria DFT, e para o cálculo utilizamos os seguintes parâmetros:

- Otimização de geometria, utilizando o funcional de correlação-troca *LDA* com aproximação não-local *PWC*;
- Precisão para minimização de energia 1.0×10^{-5} Ha e deslocamento máximo de 0.005 Å;
- Tratamento eletrônico tipo *All Electron* que incluem elétrons de caroço e efeitos relativísticos, por se tratar de metais com elétrons *d*;
- Conjunto de funções de base *DNP - Double Numerical plus Polarization*. Maiores detalhes na seção 2.4

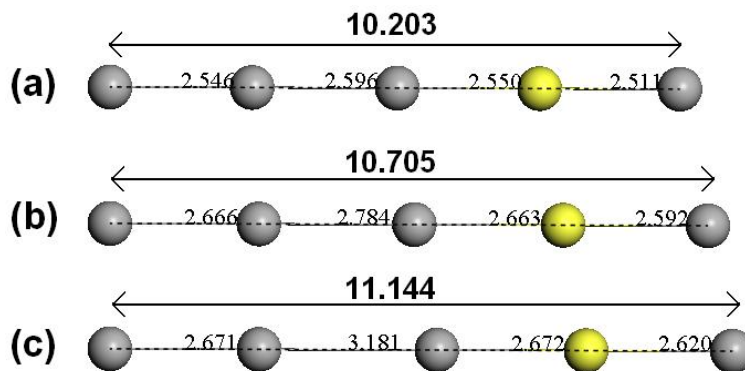


Figura 7.1: Representação da cadeia linear de átomos de Au (amarelo) e Ag (cinza) no processo de alongamento e otimização. (a) representa a estrutura inicial completamente relaxada. (b) é a estrutura otimizada com os dois átomos das extremidades congelados e alongados de uma distância de ~ 0.5 Å superior ao sistema inicial. (c) é o sistema com alongamento superior a 0.9 Å em relação ao sistema inicial e apresenta o rompimento entre os dois átomos de Ag com distância de 3.181 Å.

Primeiramente otimizamos as posições da estrutura inicial deixando todos os 5 átomos na posição de equilíbrio. Nesse cálculo o algoritmo de otimização realiza diversos passos movimentando as posições atômicas até que haja um equilíbrio de forças entre os átomos, nesta parte não é envolvido nenhuma evolução temporal e temperatura. Após essa relaxação deslocamos um dos átomos das extremidades de 0.1 Å, aumentando o tamanho total da cadeia. Antes de relaxar a estrutura alongada fixamos os átomos das extremidades. Repetimos este processo de alongamento e otimização até o rompimento da cadeia. Na figura 7.1 apresentamos alguns passos intermediários para a cadeia Ag-Ag-Ag-Au-Ag. A figura 7.1-(a) é o sistema inicial com suas distâncias atômicas já otimizadas. A figura 7.1-(b) representa o sistema com a estrutura tencionada otimizada com comprimento total ~ 0.5 Å maior que o sistema inicial, e a figura 7.1-(c) com ~ 0.94 Å maior que a estrutura inicial. A 7.1-(c) é a estrutura após o rompimento da cadeia entre dois átomos de Ag (localizado pela distância de $\sim 3,18$ Å). O rompimento ocorre com uma distância de $\sim 3,10$ Å como pode ser observado pelos comportamentos entre as ligações na figura 7.2.

O processo de alongamento e otimização também foi realizado para cadeias contendo 2, 3 e 4 átomos, para cadeias puras e com átomos de Au e Ag. Dessas simulações observamos que os comprimentos das ligações (na sequência das figuras 7.8 a 7.18) apresentam um comportamento do rompimento semelhante entre eles. Utilizando como base a figura 7.2, dividimos o processo de alongamento das ligações em três partes.

1. Na primeira parte, todos os comprimentos de ligações aumentam, isto significa que todas

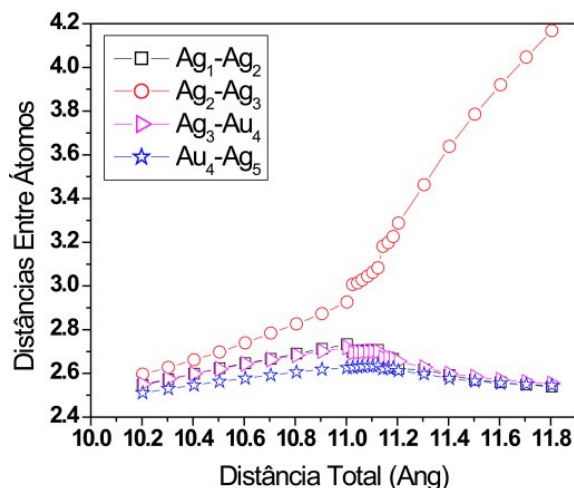


Figura 7.2: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $\text{Ag}_1\text{-Ag}_2\text{-Ag}_3\text{-Au}_4\text{-Ag}_5$. O rompimento ocorre entre os átomos $\text{Ag}_2\text{-Ag}_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3,1\text{\AA}$.

as ligações estão aumentando conforme é feito o alongamento da cadeia. Observamos que o aumento das distâncias nas cadeias simétricas, em relação à parte central da cadeia, são também simétricos (para as cadeias: Au-Au-Au (fig. 7.8), Au-Ag-Au (fig. 7.10), Ag-Au-Ag (fig. 7.11), Ag-Ag-Ag (fig. 7.13), Au-Au-Au-Au (fig. 7.14), Au-Ag-Ag-Au (fig. 7.16) e Ag-Ag-Ag-Ag-Ag (fig. 7.18)). E não simétricos para as cadeias que não possuem simetria (como as cadeias: Au-Au-Ag (fig. 7.9), Ag-Ag-Au (fig. 7.12), Au-Au-Ag-Au (fig. 7.15, 7.17 e 7.2));

2. A segunda parte é pouco visual, porém é possível de se observar que após o aumento de todas as ligações, os próprios comprimentos de ligações entram em um processo de “transição”. Este processo mostra que algumas ligações depois de aumentar um determinado tamanho passam a ficar constantes e outras ligações continuam a aumentar, porém mais lentamente. Nesta parte do processo muito provavelmente o comprimento de ligação que estiver aumentando será o local de ruptura da cadeia;
3. Na terceira parte identificamos o comprimento máximo de ligação entre dois átomos, e depois, a ruptura da cadeia. Um indicativo que a cadeia se rompeu é observando o comprimento das ligações após o processo da segunda parte. Quando observamos a diminuição no comprimento de ligação entre alguns átomos e o aumento somente em um comprimento de ligação, isto indica que a ligação que aumentou se desfez e as que diminuíram indicam o retorno dos átomos para a posição de equilíbrio.

Para obtermos mais detalhes sobre o ponto de ruptura da cadeia na figura temos a energia do sistema em função do comprimento total da cadeia e na figura 7.4 a derivada da figura

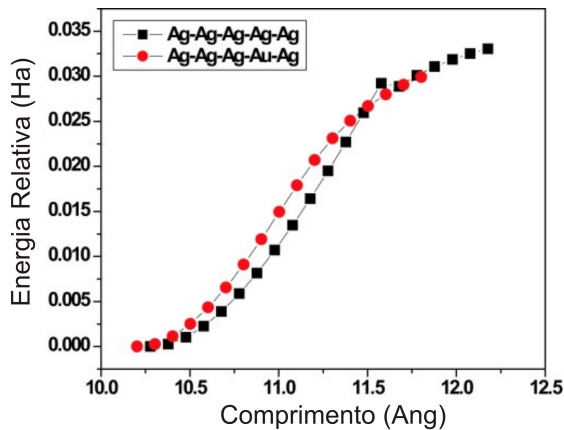


Figura 7.3: Energia em função da distância total referente às figuras 7.2, 7.18.

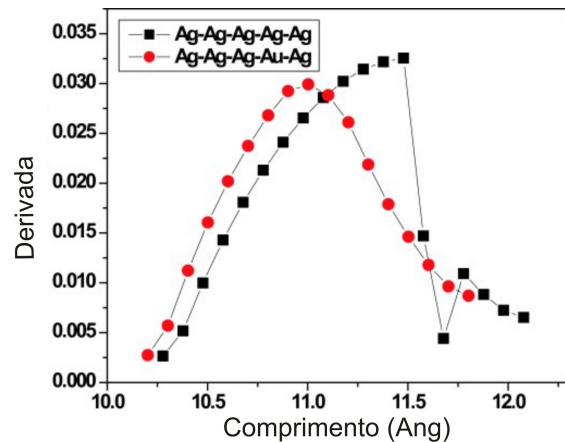


Figura 7.4: Derivada primeira da figura 7.3.

7.3, sendo que a derivada é o que possibilita ver o ponto de quebra de ligação devido à inversão no comportamento da curva. Para a cadeia Ag-Ag-Ag-Au-Ag o rompimento ocorre entre o segundo e o terceiro átomo de Ag (figura 7.1 contando da esquerda para a direita) e o comprimento de ligação máximo é de $\sim 3,10$ Å dada pela figura 7.4. Os gráficos das distâncias, energias e derivadas das energias para as cadeias com 2, 3 e 4 átomos podem ser vistos no apêndice B. O comprimento máximo da ligação (ou distância de quebra) de cada cadeia estudada está resumida na tabela 7.1.

Observando o comportamento das ligações devido ao alongamento, o ponto de ruptura da cadeia depende da vizinhança entre os átomos. Entre elas, é observado que o rompimento de cadeias puras de Au se rompem com um comprimento de ligação menor (em torno de $\sim 0,30$ Å de diferença) que para cadeias de Ag, o que indica uma ligação mais forte entre Au-Au que uma ligação Ag-Ag. E entre essas duas configurações temos uma ligação intermediária entre Au-Ag. Isso explicaria a porquê: a liga Au-Ag-Ag se rompe em Ag-Ag; a liga Au-Au-Ag se rompe em Au-Ag; a liga Au-Au-Ag-Au se rompe em Au-Ag; a liga Au-Ag-Ag-Au se rompe em Ag-Ag; e para as ligas com 5 átomos o rompimento sempre acontece entre ligações Ag-Ag. A única exceção é a liga Ag-Au-Ag-Ag que se rompe em Au-Ag e pela proposição deveria quebrar em Ag-Ag, aqui neste caso específico seria necessário mais estudos para verificar a quebra em Au-Ag e não em Ag-Ag. Neste regime de cadeia é possível observar que as estruturas com maior números de átomos de Ag tendem a ficar mais elásticas, podendo se obter um comprimento total da cadeia maior que as estruturas predominantemente com átomo de Au.

Figura	Cadeia	Dist. Quebra Å	Quebra
Fig. 7.8	Au ₁ -Au ₂ -Au ₃	2.890	Au ₂ -Au ₃
Fig. 7.9	Au ₁ -Au ₂ -Ag ₃	3.000	Au ₂ -Ag ₃
Fig. 7.10	Au ₁ -Ag ₂ -Au ₃	3.020	Ag ₂ -Au ₃
Fig. 7.11	Ag ₁ -Au ₂ -Ag ₃	3.020	Au ₂ -Ag ₃
Fig. 7.12	Ag ₁ -Ag ₂ -Au ₃	2.940	Ag ₁ -Ag ₂
Fig. 7.13	Ag ₁ -Ag ₂ -Ag ₃	3.160	Ag ₂ -Ag ₃
Fig. 7.14	Au ₁ -Au ₂ -Au ₃ -Au ₄	2.830	Au ₂ -Au ₃
Fig. 7.15	Au ₁ -Au ₂ -Ag ₃ -Au ₄	2.970	Au ₂ -Ag ₃
Fig. 7.16	Au ₁ -Ag ₂ -Ag ₃ -Au ₄	3.010	Ag ₂ -Ag ₃
Fig. 7.17	Ag ₁ -Au ₂ -Ag ₃ -Ag ₄	3.020	Au ₂ -Ag ₃
Fig. 7.2	Ag ₁ -Ag ₂ -Ag ₃ -Au ₄ -Ag ₅	3.080	Ag ₂ -Ag ₃
Fig. 7.18	Ag ₁ -Ag ₂ -Ag ₃ -Ag ₄ -Ag ₅	3.120	Au ₂ -Ag ₃

Tabela 7.1: A primeira coluna indica a figura (do apêndice B) correspondente à simulação da segunda coluna. A terceira e quarta colunas representam a distância de quebra e entre quais átomos que ocorreu a quebra, respectivamente. Os sub-índices nos rótulos dos átomos representam a posição do átomo na cadeia.

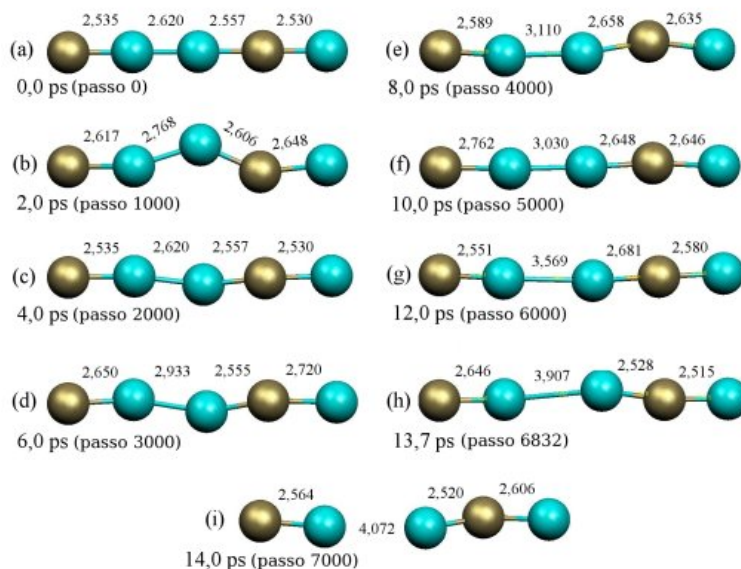


Figura 7.5: Sequência da simulação de DM quântica. A estrutura é composta pela ordem Au-Ag-Ag-Au-Ag.

7.2 Dinâmica Molecular Quântica de uma Cadeia Mista de Au e Ag

Na seção anterior (7.1) realizamos um estudo com cadeias atômicas lineares utilizando o processo de otimização de geometria baseado no método DFT [1], basicamente o alongamento da cadeia seguido de uma otimização de geometria. Para complementar o estudo anterior realizamos um estudo de DM quântico baseado em DFT para simular o alongamento de uma cadeia mista composta por Au e Ag. Como o método é mais sofisticado, o custo computacional passa a ser mais elevado, então para este estudo realizamos apenas uma simulação com cinco átomos de Au e Ag na cadeia.

Para dinâmica molecular utilizamos um passo de integração das equações de movimento de 2,0 fs, 500 passos para cada deslocamento de 0,1 Å o que nos leva a uma velocidade de alongamento de 0,1 Å/ps (10 m/s). Utilizamos o *ensemble* microcanônico (NVE) com base na temperatura inicial de 300 K.

Ilustramos a simulação na sequência das figuras 7.5a-i. A figura 7.5-a é a estrutura inicial de partida com a geometria otimizada e a figura 7.5-i é a estrutura alongada já rompida entre os dois átomos de Ag. Nesta simulação os átomos das extremidades são congelados (posições fixas) e são deslocados no decorrer da simulação para provocar o alongamento da estrutura.

Comparando as figuras 7.5 e 7.6 observamos que durante o alongamento ao redor dos 5000 passos todos os comprimentos de ligações aumentaram com relação ao sistema inicial.

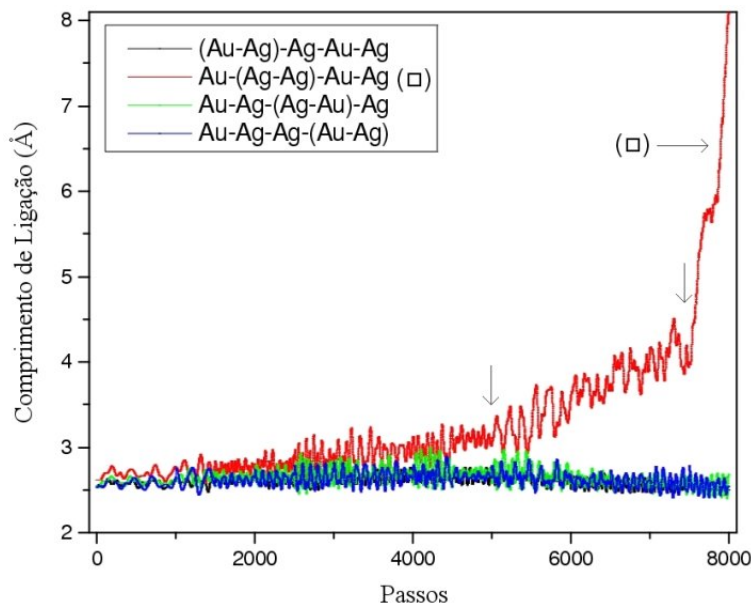


Figura 7.6: Comprimento de ligação com relação aos passos da DM entre os átomos da cadeia. A correspondência do tempo é de 2 ps para cada 1000 passos.

Neste ponto o comprimento linear total está 1,0 Å maior que a estrutura inicial (fig. 7.5-a). Acima dos 5000 passos observamos que o comprimento de ligação entre os átomos Ag-Ag começa a aumentar significativamente e o comprimento de ligação entre outros pares de átomos diminuem. Esse aumento entre o par de átomos de Ag-Ag ocorre até a ruptura (a curva está indicada por um símbolo quadrado na figura 7.6), o comportamento de apenas o comprimento de ligação de um par de átomos aumentar e os outros comprimentos diminuírem é um indício que o rompimento acontecerá no comprimento que está aumentando, como já comentado anteriormente.

Como observado no caso estático o rompimento da ligação passa por um processo de “transição” que pode ser observado de maneira mais evidente agora neste estudo dinâmico, o processo compreende entre os passo 5000 ($\sim 3,00$ Å) e 6832 ($\sim 3,90$ Å) entre os átomos Ag-Ag da figura 7.6. O rompimento de fato acontece ao redor do passo 6832 (figuras 7.5-i). Essa região de rompimento pode ser melhor entendida observando as figuras 7.6, 7.7a e 7.7b. A figura 7.6 mostra todos os comprimentos de ligações entre os átomos, o comprimento de ligação que se destaca é referente aos dois átomos de Ag onde ocorre o rompimento. Na figura 7.7a apresentamos somente o comprimento de ligação entre os átomos onde ocorre o rompimento e o ajuste polinomial. Na figura 7.7b apresentamos a derivada primeira do ajuste polinomial da figura 7.7a. A curva da figura 7.7b permite obter o ponto de ruptura com mais clareza que a curva do ajuste polinomial do comprimento de ligação. O ponto de quebra da

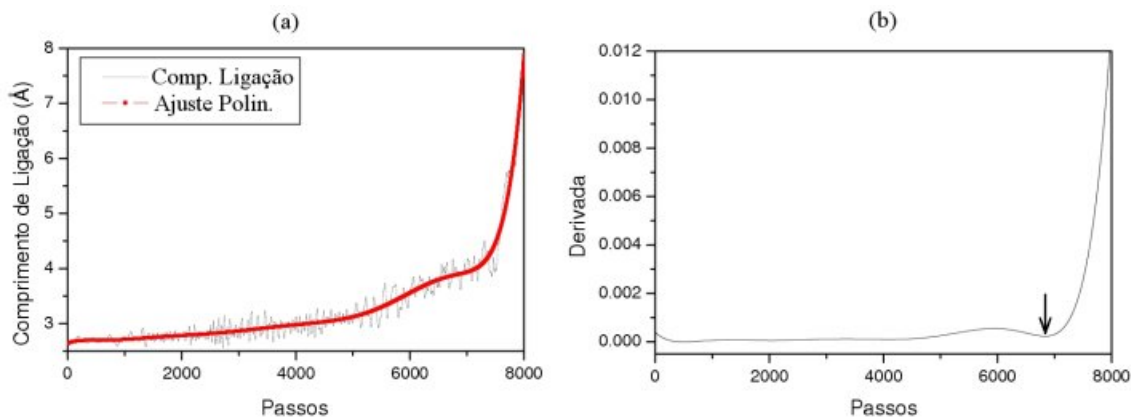


Figura 7.7: (a) Comprimento de ligação em função do tempo e ajuste polinomial entre os átomos Ag-Ag referente à figura 7.6 indicada por um símbolo quadrado. (b) Derivada do ajuste polinomial, onde a quebra entre os átomos de Ag-Ag é indicado pela seta.

cadeia está indicado por uma seta na figura 7.7b e corresponde ao passo 6832 ($\sim 13,7$ ps) e comprimento de ligação de $\sim 3,90$ Å.

Do estudo estático realizado anteriormente o processo de rompimento é compatível com resultado obtido com o método de dinâmica molecular de maneira geral, porém o comprimento de quebra difere entre as duas metodologias. No método estático a relação entre energia de ligação entre dímeros segue as relações $\frac{Au-Ag}{Au-Au} = 0,65$ e $\frac{Ag-Ag}{Au-Au} = 0,30$. A interação entre átomos de Au-Au são mais fortes que as interações entre Au-Ag e Ag-Ag. Do resultado estático também podemos observar que trímeros, tetrâmeros e pentâmeros contendo átomos de Au e Ag obedecem à hierarquia de quebra para o caso estático para dímeros. Nesta hierarquia, nas ligas de Au e Ag o local de quebra acontece entre dímeros na ordem Ag-Ag, Au-Ag e Au-Au. O último caso só aconteceria se tivéssemos uma cadeia pura de Au.

Do estudo dinâmico observamos que a estrutura passa por um processo de ruptura, ou um processo de transição entre dois átomos ligados para dois átomos não ligados quimicamente. Esse processo de ruptura pode ser visto nas figuras 7.6 e 7.7 entre os passos 5000 e 6832. Ao compararmos os processos de ruptura nos casos estático e dinâmico vemos então que a temperatura influencia no rompimento entre dois átomos ligados sobre tensão mecânica.

7.3 Conclusões

Com a liga AuAg investigamos o processo de rompimento de cadeias formadas por átomos de Au e Ag. Dos cálculos estáticos observamos que uma cadeia composta por átomos de Au e Ag tendem a se romper quando alongadas pela ordem, primeiro entre ligações de Ag-Ag, depois entre ligações entre Au-Ag e por último entre ligações entre Au-Au. Outra observação é que

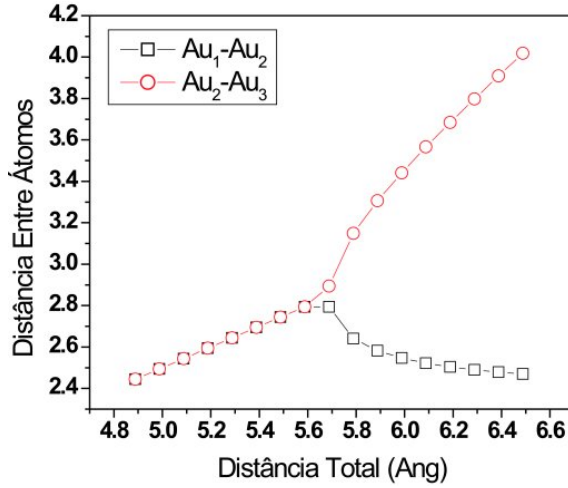


Figura 7.8: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Au_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Au_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.89\text{\AA}$.

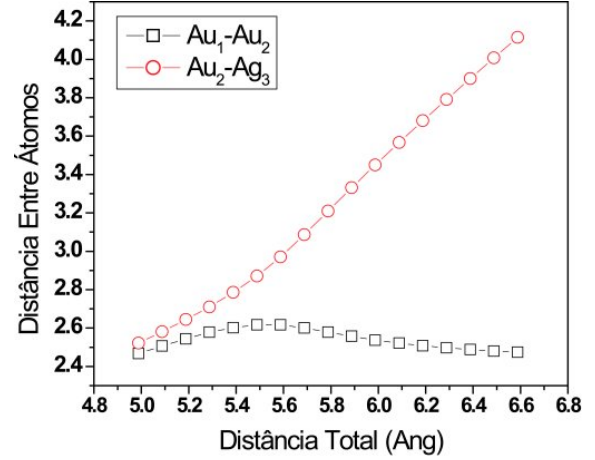


Figura 7.9: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Ag_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.00\text{\AA}$.

as cadeias tendem a ficar com o comportamento mais elástico quando temos mais átomos de Ag, ou seja, a cadeia passa a se romper com o comprimento total maior à medida que trocamos os átomos de Au por átomos de Ag. Observamos o rompimento de dois átomos de Ag a partir do cálculo de DM quântica realizada com cinco átomos de uma cadeia contendo Au-Ag-Ag-Au-Ag.

Outro aspecto interessante que pode ser observado com destaque na simulação de DM é o comportamento da ligação onde ocorre o rompimento. A ligação não se rompe repentinamente, após o esticamento máximo (entre os átomos que irão se separar), ela passa por uma espécie de *transição* de rompimento para depois o rompimento efetivo.

7.4 Apêndice - Capítulo 7

Essas figuras representam o comportamento de fios compostos por átomos de Au e Ag com diferentes números de átomos. Nestes gráficos apresentamos a distância entre átomos em função da distância total da cadeia linear, energia *vs* distância total entre átomos e suas respectivas primeira derivada referente a seção 7.1.

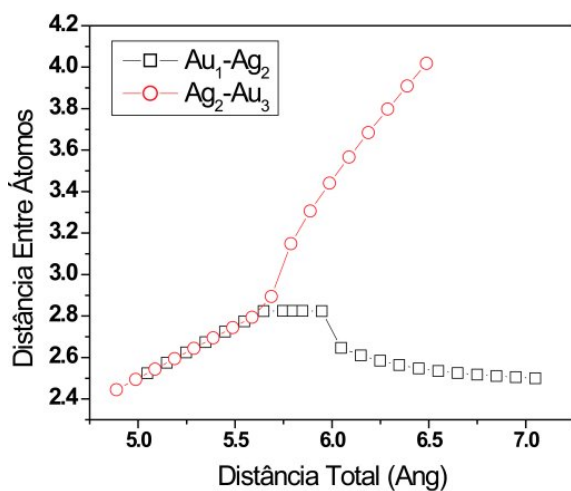


Figura 7.10: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Ag_2 - Au_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Au_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.02\text{\AA}$.

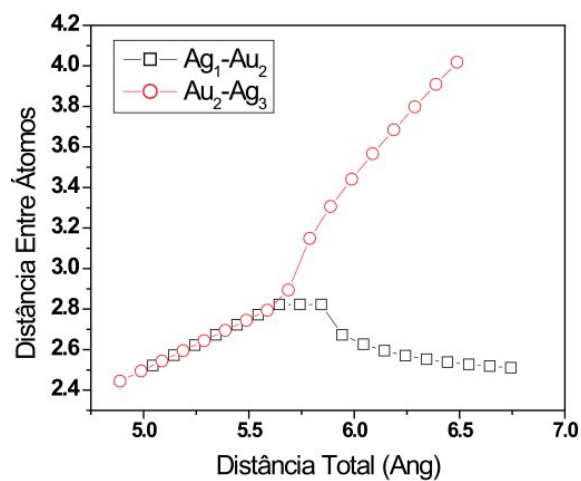


Figura 7.11: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Au_2 - Ag_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.02\text{\AA}$.

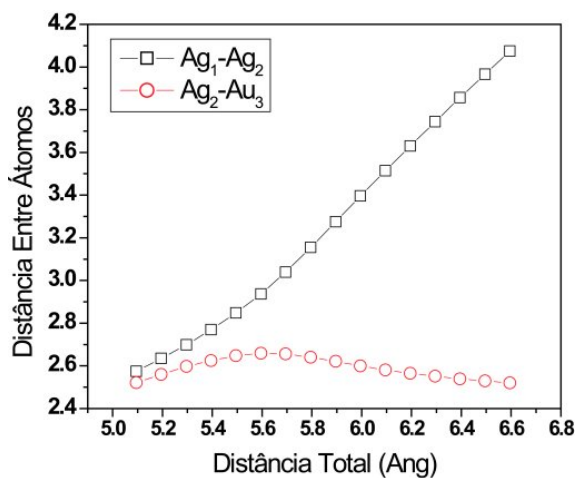


Figura 7.12: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Ag_2 - Au_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Au_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.94\text{\AA}$.

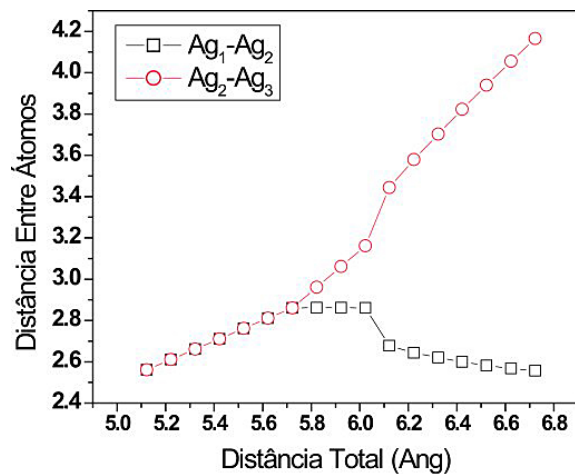


Figura 7.13: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Ag_2 - Ag_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.16\text{\AA}$.

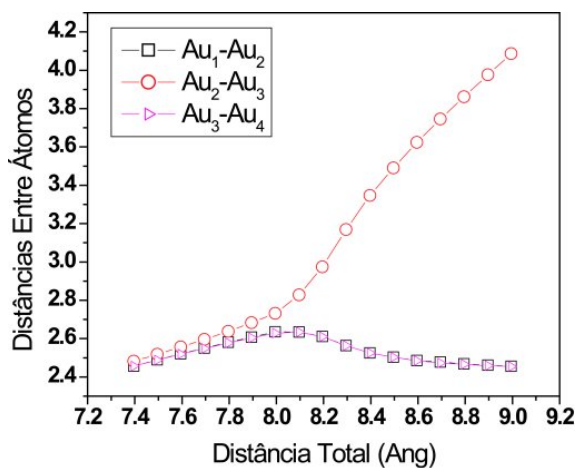


Figura 7.14: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Au_3 - Au_4$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.83\text{\AA}$.

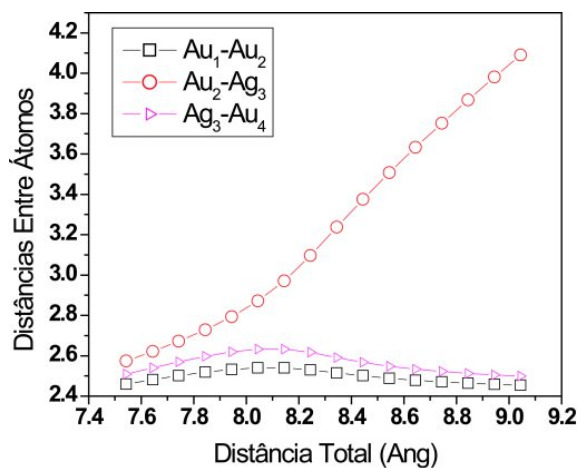


Figura 7.15: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Ag_3 - Au_4$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.97\text{\AA}$.

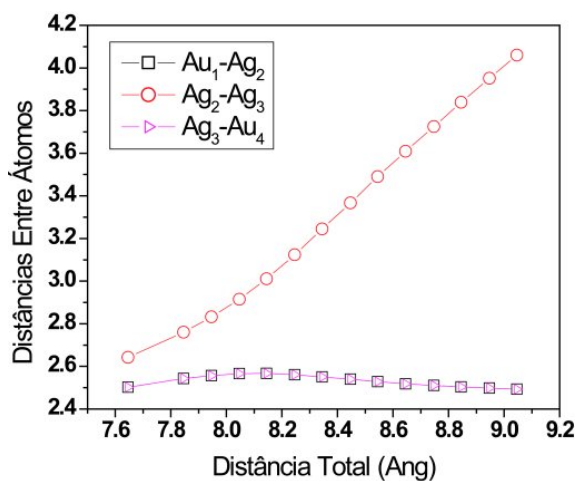


Figura 7.16: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Ag_2 - Ag_3 - Au_4$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.01\text{\AA}$.

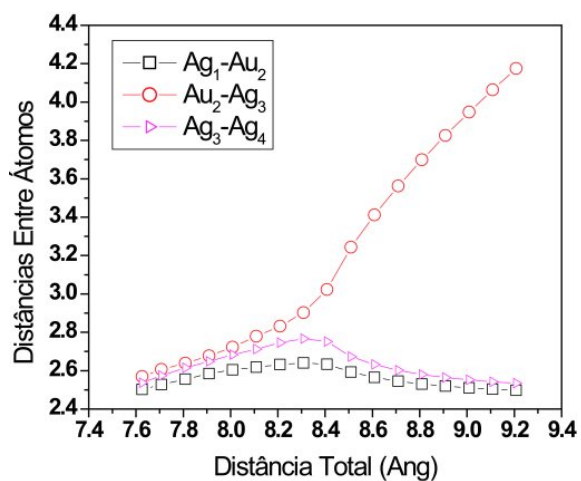


Figura 7.17: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Au_2 - Ag_3 - Ag_4$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.02\text{\AA}$.

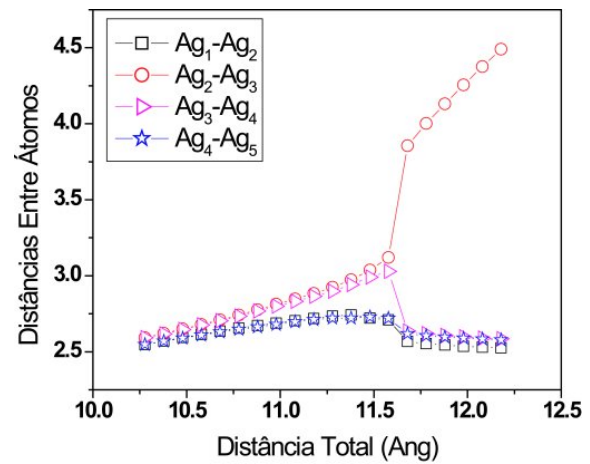


Figura 7.18: Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Ag_2 - Ag_3 - Ag_4 - Ag_5$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.12\text{\AA}$.

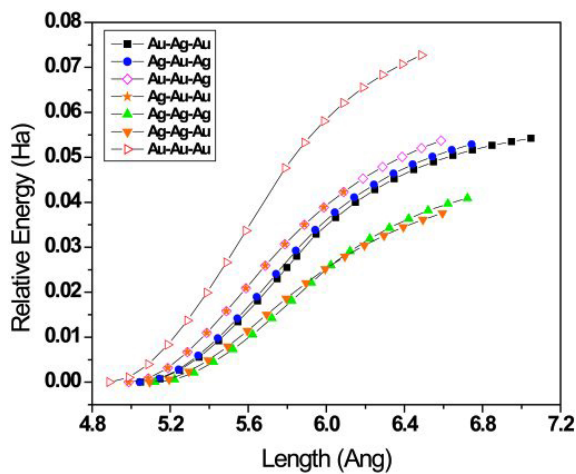


Figura 7.19: Energia em função da distância total referente às figuras 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13.

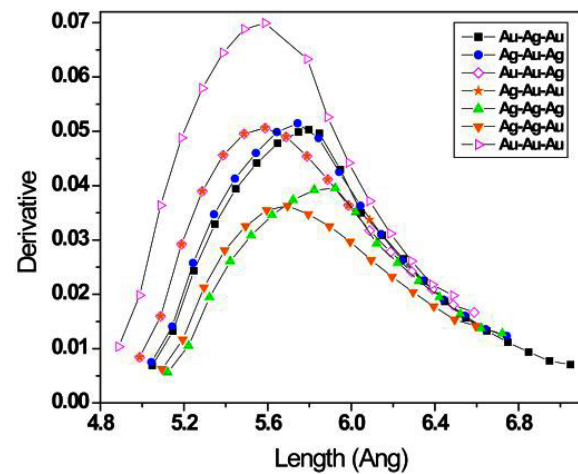


Figura 7.20: Derivada primeira da figura 7.19.

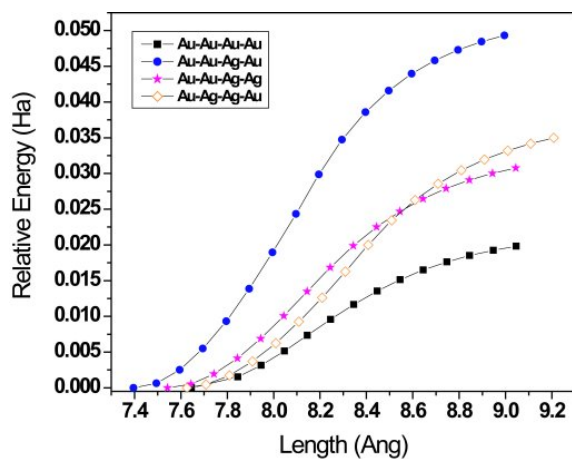


Figura 7.21: Energia em função da distância total referente às figuras 7.14, 7.15, 7.16, 7.17.

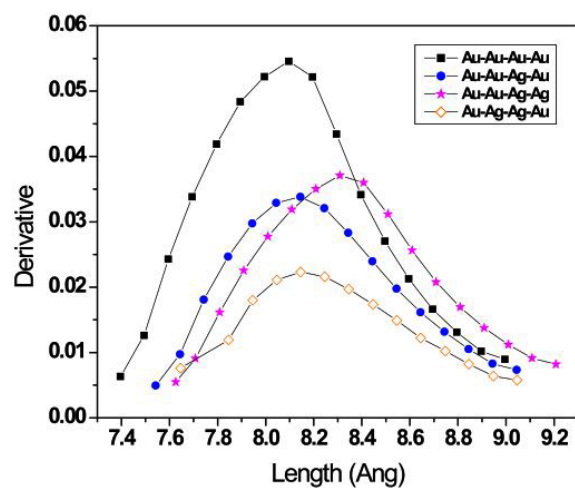


Figura 7.22: Derivada primeira da figura 7.21.

Capítulo 8

De onde vem os átomos que formam as cadeias atômicas suspensas?

Da grande variedade de informação sobre a formação de NWs, aspectos como temperatura e velocidade de alongamento são importantes e até mesmo decisivos para a informação estrutural. De um ponto de vista alternativo analisamos sobre um aspecto qualitativo quais são os átomos que compõe os NWs nos estágios finais antes da ruptura, ou mais especificamente, de onde vêm os átomos dos NWs. Para responder a essa questão não poderemos recorrer às técnicas experimentais e permaneceremos somente com os dados de DM.

Das simulações realizadas somente com *clusters* puros de Au identificamos e selecionamos os átomos das duas camadas atômicas mais externas. Durante o alongamento do *cluster* foi possível observar o comportamento dos átomos das camadas mais externas e também das camadas internas até o ponto de ruptura. Depois de uma série de observações sobre as simulações constatamos que a participação dos átomos da superfície nos estágios finais de ruptura pode chegar até a 90% da composição nominal, dentro dos parâmetros nas quais foram feitas as observações. A composição nominal aqui é dada pelo número de átomos das camadas mais externas dividido pelo total de átomos entre das camadas internas e externas.

Este resultado se torna bastante interessante do ponto de vista dos contaminantes em LACs. Porém, não só o assunto dos contaminantes mas como a investigação mais detalhada dos átomos que compõem os NWs necessitam de estudos mais detalhados e sistemáticos. A publicação associada ao estudo dos átomos que compõem os NWs se encontra a seguir, e a característica mais proeminente é a descrição da metodologia na qual utilizamos para desenvolver as simulações de NWs.

F. SATO¹
 A.S. MOREIRA²
 P.Z. COURA³
 S.O. DANTAS^{3,✉}
 S.B. LEGOAS⁵
 D. UGARTE^{1,4}
 D.S. GALVÃO¹

Computer simulations of gold nanowire formation: the role of outlayer atoms

¹ Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas SP, Brazil

² Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas, Rua Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro RJ, Brazil

³ Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-900 Juiz de Fora MG, Brazil

⁴ Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, 13084-971 Campinas SP, Brazil

⁵ Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, 66077-000 Manaus AM, Brazil

Received: 22 April 2005 / Accepted: 23 August 2005

Published online: 5 October 2005 • © Springer-Verlag 2005

ABSTRACT Metallic nanowires (NWs) have been the object of intense theoretical and experimental investigations in the last years. In this work we present and review a new methodology we developed to study NW formation from mechanical stretching. This methodology is based on tight-binding molecular dynamics techniques using second-moment approximations. This methodology had been proven to be very effective in the study of NWs, reliably reproducing the main experimentally observed structural features. We have also investigated the problem of determining from what regions the atoms composing the linear atomic chains come. Our results show that $\sim 90\%$ of these atoms come from outmost external layers.

PACS 66.30.Pa; 68.65.-k; 68.03.Hj

1 Introduction

In the last years a considerable effort has been devoted to understand the electronic and transport properties, as well as structural dynamics aspects, of metallic nanowires (NWs) and linear atomic suspended chains (LACs) [1–8]. The interest in these systems can be explained in part due to the observation of new phenomena at nanoscale (spin filters, quantized conductance [9, 10], etc.), and also to the new potential technological applications (molecular electronics, nanobiotechnology, nanocontacts, etc.).

Many theoretical studies have been carried out to investigate the electronic and structural behavior of metallic nanowires using different approaches: atomistic [2, 11–13], continuous [14, 15], or mixed model simulations applying empirical potentials [16–18], or even first-principles quantum-mechanical calculations [19–22]. Despite the amount of theoretical work carried out on these systems and the consequent and important gained knowledge, some fundamental aspects of the mechanism of formation and structural stability of NWs and LACs remain unclear, and there is a need for further studies. Among the limitations of some present theoretical methodologies, we can mention high computational cost, unrealistic pulling velocity, artificial periodic boundary conditions, and difficulties in incorporating the experimentally

observed fact that different crystallographic orientations produce distinct results [8, 23]. Moreover, no systematic analysis for different crystallographic orientations has been carried out for these systems that takes into account the statistical aspects of the experimental conditions (sample-temperature fluctuations, grain size, boundaries, morphology, etc.).

In this work, we report theoretical studies of the elongation of gold NWs; mechanisms leading to the formation of LACs; the importance of contamination on experimental observations; and using the calculations to address the NW dynamic evolution.

2 Methodology

In order to theoretically address the complex problem of NW formation, a realistic description that could incorporate the main experimental features, such as the different crystallographic orientations, is needed. In principle, structures with hundreds or thousands of atoms are necessary, which impose limitations on the methodologies to be used. The use of sophisticated *ab initio* methods is not possible but feasible with the use of simpler methods. Especially when we are mainly concerned with aspects such as structural features, the use of quantum methods is not mandatory and there are several non-quantum methods available that can handle very large systems.

2.1 Parameter space

In that sense we have developed a new computer code to address NW formation. It is based on tight-binding molecular dynamics (TB-MD) [24] techniques using second-moment approximations (SMA) [25] with a small set of adjustable parameters. This approximation is based on the well-known fact that cohesive properties of transition metals and their alloys are mainly dominated by the large *d*-band density of states (DOS). Besides that, structural quantities and metal thermodynamics are insensitive to the DOS details [26]; these magnitudes are dominated by the electronic bandwidth, associated with the second moment, and by the DOS average value, associated with the first moment. In this methodology the electronic structure arrangement near each atom is associated with the lattice topology. Thus, it is natural to describe the DOS in terms of moments, since moments are derived from

✉ Fax: +55-32-3229-33-12, E-mail: dantas@fisica.ufjf.br

calculating products of matrix elements of the electron Hamiltonian along Brillouin-zone directions.

The cohesive energy E_c of the system can be obtained by

$$E_c = \sum_i \left[\sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} - \left[\sum_j B_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right]^{1/2} \right], \quad (1)$$

where:

- $r_0^{\alpha\beta}$ represents the first-neighbor distance in a perfect crystalline $\alpha\beta$ lattice ($\alpha = \beta$ for pure metals and $\alpha \neq \beta$ for alloys);
- $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ is the distance between atoms i and j ;
- $A_{\alpha\beta}$ represents the atom–atom repulsion;
- $p_{\alpha\beta}$ describes this repulsion dependence on the relative interatomic distance and is related to the system compressibility;
- $B_{\alpha\beta}$ represents an effective hopping integral;
- $q_{\alpha\beta}$ describes the dependence of the effective hopping integral on the relative interatomic distance.

The first contribution in Eq. (1) is associated with Born–Mayer repulsion type interaction; the second term (band contribution) ensures the system stability and is an attractive interaction with quantum-mechanical origin and many-body summations.

The parameters $A_{\alpha\beta}$, $B_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, and $q_{\alpha\beta}$ can be obtained through a symplectic algorithm using experimental values for cohesive energy, lattice parameters (used to obtain $r_0^{\alpha\beta}$), and independent elastic constants for pure and alloy systems. The summation over j in Eq. (1) is crucial and depends on the kind of structure we are interested in; in general [24] up to fifth neighbors is enough to obtain a good description of cubic structures.

The symplectic algorithm makes use of the force equilibrium condition:

$$\mathbf{F}_j = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j} \nabla_i E_c = 0, \quad (2)$$

and the elastic constants at equilibrium are given by a theoretical development similar to that used in Ref. [27]. Indeed, we have a four-dimensional space in which to vary the parameters $A_{\alpha\beta}$, $B_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, and $q_{\alpha\beta}$, in the sense that the equilibrium condition and the three independent elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} (Voigt notation for cubic crystals) are satisfied. This algorithm searches for a better set of parameters until the rms (root mean square) errors between the theoretical and experimental values for cohesive energy, lattice parameter, and elastic constants are less than 10^{-3} for each one of these properties.

As a test case we compared the parameters obtained with the use of this symplectic algorithm and those used in Refs. [24, 28] for bulk gold (Au). The experimental values for these parameters and the experimental conditions where they were obtained were taken from Refs. [29, 30].

The parameter sets are very similar with errors within 0.1 meV for $A_{\alpha\beta}$ and $B_{\alpha\beta}$, and 10^{-3} for $p_{\alpha\beta}$ and $q_{\alpha\beta}$. Our

parameters are $A_{\text{Au–Au}} = 0.2061$ eV, $B_{\text{Au–Au}} = 1.790$ eV, $p_{\text{Au–Au}} = 10.229$, and $q_{\text{Au–Au}} = 4.036$ with lattice parameter $a = 4.0786$ Å.

In those situations where experimental information of cohesive energy, independent elastic constants, or even lattice parameters are not known, for instance in unusual metallic alloys, a first-principles quantum-mechanical calculation (density functional theory (DFT) or other approach) can be used to fulfill the needs.

2.2 Dynamics simulations

Once the cohesive energy (Eq. (1) and parameters) for Au is available, we can perform molecular dynamics simulations on all sorts of problems ranging from bulk systems (three-dimensional (3D) periodicity), surfaces (two-dimensional (2D) periodicity), slabs, clusters and – our main interest – NWs. As usual in molecular dynamics simulations, the linear momentum of the system must be conserved for all kinds of problems studied, and in the case of clusters special attention should be paid since our potential interaction includes many-body contributions (in the attractive term), so the angular momentum also should be conserved. The reason is that with this kind of many-body interaction and no periodicity a spurious torque can arise.

The temperature of the system is kept constant during each simulation using a rescaling velocity scheme [31]. The range of temperature that is possible to simulate can vary from 0 K) up to the melting point of the simulated structure, which depends on the number of particles in the system. Therefore, for each simulated system we have to determine this limiting temperature value. We have used pair correlation functions and heat-capacity values to monitor the phase transition from solid to liquid states. We used Beeman's algorithm [31] to integrate the equations of motion, with a time step of 2×10^{-15} s for all simulations. As we are interested in addressing the NW dynamical evolution, our methodology does not use (in contrast with most of the previous work reported in the literature) periodic boundary conditions. This allows a more effective way to contrast theoretical and the available experimental data. The use of TB-SMA potentials makes our code exceptionally fast, requiring typically only 1–2 h in a good Pentium IV for systems containing 500 atoms. The physical stress that generates the NWs is simulated through structural change dimensions (increasing the distance between the outmost NW layers, for instance); we have considered different elongation-rate variations.

To simulate the statistical aspects of experimental conditions, we used a random generator for the initial velocity distributions. Due to our low-cost computational simulations, we can generate many configurations to produce reliable statistical results of geometrical and other dynamical aspects, for example associated with crystallographic orientations, different apex crystallography, etc. In this way, the obtained results can be directly compared with the experimental data. Also, we can apply external torsion in a controllable way to mimic internal stress. This makes the present methodology a very effective tool in the study of metallic NWs generated by mechanical elongation.

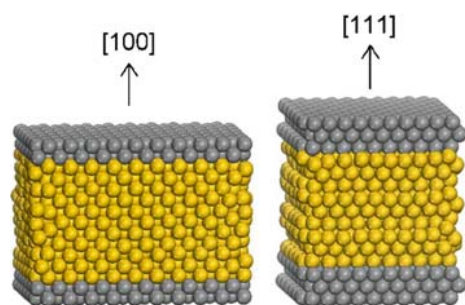


FIGURE 1 NW/apex epitaxial initial configurations. Two ([100] and [110]) or three ([111]) frontier layers are kept frozen during the simulations as buffer layers. The typical number of gold atoms in these systems is 1800

The atomistic initial geometric configurations are generated as a regular lattice for each crystallographic direction. In order to mimic the influence of the apex crystal orientation on the NW stability and dynamical growth, the frontier (initial and end wires) layers (two for [100] and [110], and three for [111]) are kept geometrically constrained during the simulations, which is sufficient for the NWs/apexes to preserve their epitaxial orientations (Fig. 1). These layers are free to move only along the NW elongation direction, but there are no other constraints for the remaining layers. The temperature of the system is kept constant until the system attains total energy equilibration; then we start to pull the wire along the NW growth direction. In our simulations we have considered temperatures varying from 300 up to 400 K, with typical elongation rates from 1 up to 5 m/s, and initial particle velocities randomly generated for each temperature value. All the atoms in the system contribute to the cohesive and kinetic energy.

During the molecular dynamics simulations detailed physical information can be obtained:

- for each gold atom we can monitor its motion (diffusion) and mean forces acting on it;
- on the apex: its morphological time evolution;
- on the whole system: its temperature, cohesive and kinetic energy, pair correlation function, energy fluctuation, heat capacity, etc.

3 Theory and experiment interplay

As mentioned before, from the experimental point of view, two techniques have been mostly used to produce nanowires: (a) in situ high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) using methods developed by Tayanagi's [5, 32, 33] and other groups [8, 34, 35]; (b) mechanically controllable break junctions [3, 8, 36]. The former allows real-time visualization, providing a better evaluation of the dynamical atomistic aspects of NW elongation, while the latter is more appropriate for conductance experiments.

Molecular dynamics simulations can be used as an important tool to address some fundamental issues that are not directly accessible to experimental techniques.

For instance, in the break-junction experiments it is not possible to directly determine the specific morphological configurations associated with a specific conductance value while the NW is being formed. On the other hand, HRTEM experiments allow real-time visualization, but again the visualized structures cannot be directly associated with specific con-

ductance peaks. Also, due to intrinsic two-dimensional (2D) aspects of the HRTEM acquired images, sometimes it is difficult to have a clear idea of the three-dimensional aspects from 2D images. In this sense molecular dynamics simulations can provide helpful information to the experimentalists, not only accessing time-scale phenomena inaccessible from the experiments, but also helping to test 3D models built from 2D data information.

In Sect. 4 we will discuss some of these points and present results from molecular dynamics simulations. One important issue here is whether parameters obtained from the bulk gold system can reproduce experimental behavior at the nanoscale. The answer to this question is associated with our comprehension that the main contribution to the dynamic morphologies of metal nanowires, in the temperature range studied, comes from the kinetics of the system. Thus, the parameters from the bulk can be used for NW studies.

The reliability of our method was tested for di-, tri-, and tetramer energy profiles versus the interatomic distances. As we can see from Fig. 2, the qualitative features of the curves are very similar to the ones from DFT calculations [21]. The predicted equilibrium distances (2.46 Å for the tetramer) compare well with DFT results (2.44–2.49 Å) [21] and experimental data (2.47 Å) [37].

Also, the repulsive part of the interaction energy for the dimer is softer in SMA than in DFT. When many-body summations take place the repulsive part of the interaction energy (in the trimer and tetramer) becomes harder. Therefore, the explicit electronic contribution, for the dimer, should block shorter Au–Au distances and increase a little its equilibrium distance by 5–7%. On the other hand, the tension imposed on the NWs should favor longer Au–Au distances [5, 6, 8, 33, 34], but in some situations this range of interatomic distances can only be explained by carbon (C) contamination [21].

Considering systems containing typically 500 atoms, computer simulation time depends on the pulling velocity, but a typical run takes ~ 160 ps to equilibrate the system at a specific temperature of 300–400 K. After thermalization we start

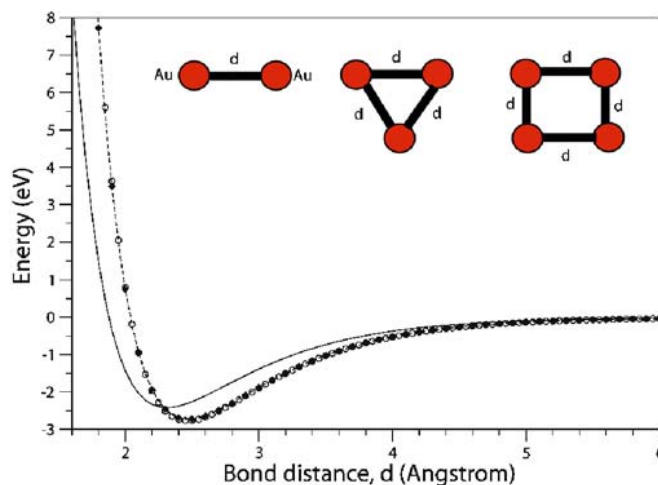


FIGURE 2 Au–Au SMA energy as a function of the interatomic distance for dimer (black solid line), trimer (black dashed line with black filled diamond symbols), and tetramer (open black circle symbols)

to pull the system along [100], [110], or [111] crystal directions with velocity in the range 1–5 m/s, which corresponds to a simulation of 240–40 ps, respectively. Therefore, the total simulation time is in the range 200–400 ps and we can follow the structural system behavior on a time scale that the HRTEM experiments could not observe since the images are acquired at 30 frames per second (fps).

4 Results and discussion

We have successfully used this methodology to study some structural features of the gold NW formation [38]. We have used the same methodologies for other fcc metals as Cu [39] and work for Pt, Al, Ag, Ni, and Pb is in progress.

Here we would like to address the important question: from which region do the atoms that compose the final stages of the suspended atom chains (LACs) come? This is a problem difficult to address from HRTEM experiments but properly feasible from molecular dynamics simulations.

We present in Fig. 3 snapshots from a computer simulation for a nanowire with 1680 ($10 \times 8 \times 21$) Au atoms; the stretching velocity was 3 m/s along the [110] direction (vertical direction), the system temperature was 350 K, and the total simulation time was 240 ps. We used different colors to ‘mark’ surface and bulk gold atoms. Grey balls represent surface atoms and yellow bulk ones. We then follow their time evolution as the NW is stretched until a LAC is formed. From Fig. 3 it is clear that mainly surface atoms compose the

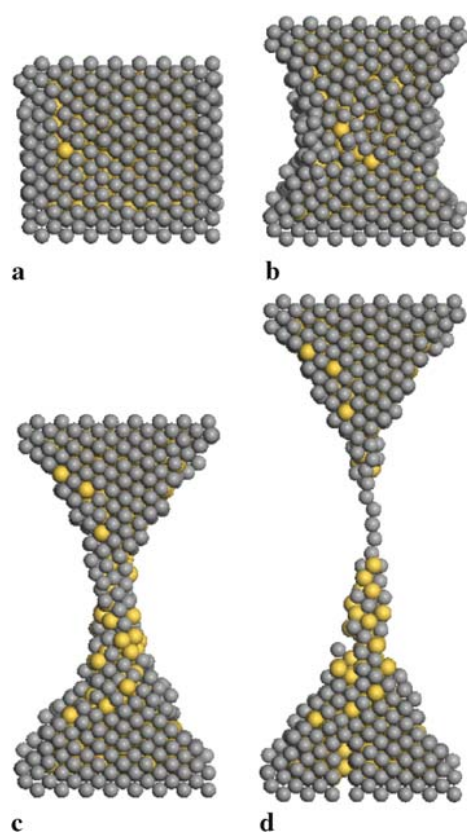


FIGURE 3 Snapshots of a computer simulation along the [110] direction with 1680 ($10 \times 8 \times 21$) Au atoms, dark grey balls represent surface atoms and yellow balls represent bulk atoms. We can see that mainly surface atoms form the LAC

linear atomic chains (LACs). A better visual analysis can be made from the video (complementary material – movie 1).

Our statistical analysis for this behavior showed that typically 90% of the atoms composing the LACs come from the outmost external layers. This seems to be a general feature for other metals such as Cu and Ag [40].

This is an interesting result and can perhaps help to explain the important role played by carbon contaminants, as recently proposed [21, 41]. If in fact carbon atoms are present as contaminants in the LACs, it is more likely that they could be incorporated arising from the surface rather than from the bulk. Our results showing that this configuration is the most probable one adds support for this interpretation.

Another peculiar feature observed from the simulations is associated with the aspect ratio of the nanowire. In Fig. 4 we present snapshots from a simulation for a nanowire with 1800 ($12 \times 10 \times 15$) Au atoms; the pulling velocity was 3 m/s along the [111] direction (vertical direction), the system temperature was set to 350 K, and the total simulation time was 240 ps. From these snapshots we can see LACs formed from columnar formations with small clustering (on the left-hand column) just before junction breaking. Looking at the video (complementary material – movie 2) of this simulation, the left-hand column breaks first and the LAC evolves until breaking with five atoms in it.

These multicolumnar structures have not been observed in HRTEM experiments; they are unlikely to occur due to the aspect ratio of the crystal grains. These kinds of structures are more likely to occur in break-junction experiments. In fact, they have been predicted to occur by Correia and co-workers [42] and our results are consistent with their predictions and could help to explain some fluctuations in the conductance data. More investigations along these lines are needed.

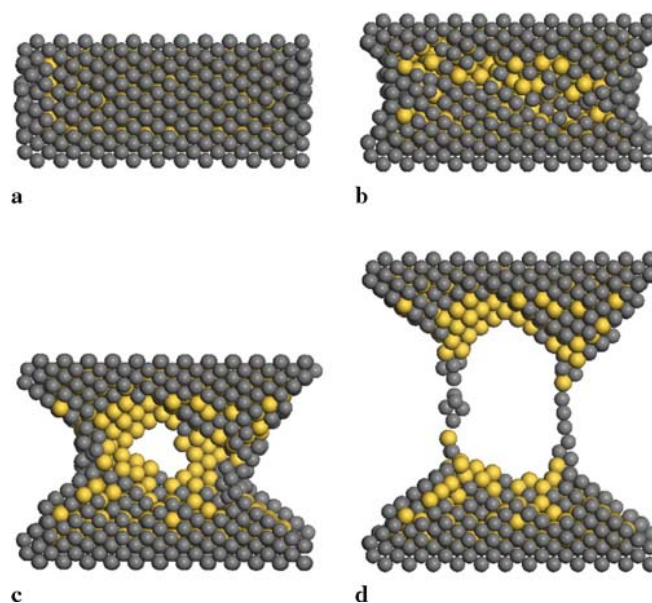


FIGURE 4 Snapshots of a computer simulation along the [111] direction with 1800 ($12 \times 10 \times 15$) Au atoms. Dark grey balls represent surface atoms and yellow balls represent bulk ones. We can see that mainly surface atoms form the LACs. In this case we see columnar ((c) and (d) snapshots) formation, an aspect-ratio issue that cannot appear in Fig. 3

ACKNOWLEDGEMENTS The authors acknowledge financial support from the Brazilian Agencies CAPES, CNPq, IMMP/MCT, IMN/MCT, FAPEMIG, and FAPESP.

REFERENCES

- 1 N. Agraït, A.L. Yeati, J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003)
- 2 U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990)
- 3 J.M. Krans, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson, L.J. de Jongh, *Nature (Lond.)* **375**, 767 (1995)
- 4 U. Landman, W.D. Luedtke, B.E. Salisbury, R.L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1362 (1996)
- 5 H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998)
- 6 A.I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H.E. van den Brom, N. Agraït, J.M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998)
- 7 D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. Garcia, J.M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3884 (1999)
- 8 V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000)
- 9 E. Medina, A. Hamsy, P.A. Serena, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5574 (2001)
- 10 P. Garía-Mochales, S. Peláez, P.A. Serena, E. Medina, A. Hamsy, *Appl. Phys. A* (the present issue)
- 11 M.R. Sorensen, M. Brandbyge, W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998)
- 12 E.Z. da Silva, A.J.R. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256 102 (2001)
- 13 J.W. Kang, H.J. Hwang, *Nanotechnology* **13**, 503 (2002)
- 14 C.A. Stafford, D. Baeriswyl, J. Bürki, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2863 (1997)
- 15 C. Yannouleas, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5780 (1997)
- 16 N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1357 (1997)
- 17 C.C. Wan, J.-L. Mozos, G. Taraschi, J. Wang, H. Go, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 419 (1997)
- 18 L.G.C. Rego, A.R. Rocha, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **67**, 045 412 (2003)
- 19 R.N. Barnett, U. Landman, *Nature (Lond.)* **87**, 788 (1997)
- 20 A. Nakamura, M. Brandbyge, L.B. Hansen, K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1538 (1999)
- 21 S.B. Legoas, D.S. Galvão, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076 105 (2002)
- 22 D. Kruger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186 402 (2002)
- 23 V. Rodrigues, J. Bettini, A.R. Rocha, L.G.C. Rego, D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **65**, 153 402 (2002)
- 24 F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993)
- 25 D. Tomanek, A.A. Aligia, C.A. Balsero, *Phys. Rev. B* **32**, 5051 (1985)
- 26 F. Ducastelle, *J. Phys.* **31**, 1055 (1970)
- 27 M.S. Daw, M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984)
- 28 F. Cleri, G. Mazzone, V. Rosato, *Phys. Rev. B* **47**, 14 541 (1993)
- 29 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York 1996)
- 30 G. Simmons, H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties* (MIT Press, Cambridge, MA 1971)
- 31 M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford 1996)
- 32 Y. Kondo, K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997)
- 33 H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Ultramicroscopy* **88**, 17 (2001)
- 34 V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **64**, 073 405 (2001)
- 35 T. Kizuka, S. Umehaa, S. Fujisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **240**, L71 (2001)
- 36 C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, L.J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992)
- 37 O.D. Häberlen, S.C. Chung, N. Rösch, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 595 (1994)
- 38 P.Z. Coura, S.B. Legoas, A.S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S.O. Dantas, D. Ugarte, D.S. Galvão, *Nano Lett.* **47**, 1187 (2004)
- 39 J.C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L.G.C. Rego, P.Z. Coura, S.O. Dantas, F. Sato, D.S. Galvão, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126 103 (2004)
- 40 F. Sato et al., unpublished
- 41 S.B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, D.S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216 103 (2004)
- 42 A. Correia, M. Marquéz, N. García, in *Nanowires*, ed. by P. Serena, N. García (NATO ASI Ser. E: Appl. Sci. **340**) (Kluwer, Dordrecht 1997) p. 311

Na mesma linha do estudo anterior, estudamos a origem dos átomos que compõem os NWs de maneira mais detalhada e sistemática incluindo *clusters* puros com átomos de Ag e Cu e de maior tamanho.

Para incorporar os aspectos estatísticos realizamos ~ 900 simulações com as seguintes configurações:

- Diferentes distribuições de velocidades iniciais. Neste processo utilizamos um gerador de números aleatórios para poder variar as velocidades iniciais.
- Diferentes temperaturas iniciais e finais. As temperaturas iniciais foram variadas entre 100 e 300K e as temperaturas finais entre 300 e 400K. Em todas simulações realizamos uma etapa de rampa de aquecimento e outra de termalização antes de iniciarmos a tensão mecânica no *cluster*.
- Velocidade de alongamento do *cluster*. Para relembrar, em nossas simulações utilizamos as camadas superiores e inferiores congeladas, com relação a direção de alongamento. Este artifício é um modo de criar uma memória (*buffer*) da direção cristalográfica em questão. Aqui utilizamos velocidades de alongamento entre 1,0 e 3,5 m/s.
- Dois tipos de tamanhos de *cluster*. Os tamanhos utilizados foram de ~ 500 e ~ 1000 átomos.

Para ilustrar melhor o esquema do estudo realizado, na figura 8.1 podemos observar como as regiões foram divididas e como foi definido a escolha entre as camadas externas e internas. A região 1 é composta por todos os átomos do *cluster*, a região 2 é composta por 2/3 dos átomos do *cluster* (aqui são descontados 1/6 da parte inferior e 1/6 da parte superior do *cluster*), a região 3 é composta por 1/3 do total de átomos do *cluster* (aqui são descontados 1/3 da parte inferior e 1/3 da parte superior do *cluster*). Na região 1 poderíamos ter descontado as camadas que são congeladas, no entanto não se faz necessário pois estamos interessados na região 3 que é a posição onde possivelmente se forma o NW.

As regiões 2 e 3 estão sempre localizadas no centro do *cluster*, de tal forma que a região 3 englobará a região onde possivelmente teremos a formação das cadeias lineares atômicas suspensas (LACs).

$$VNAS = \frac{\sum a_{externo}}{\sum a_{externo} + a_{interno}} \quad (8.1)$$

O valor nominal dos átomos das camadas mais externas é calculado de acordo com a equação 8.1. $a_{externo}$ são os átomos das camadas mais externas (átomos de cor escura da figura 8.1) e $a_{interno}$ são os átomos das camadas mais internas (átomos de cor clara da figura 8.1). Essa contagem é realizada considerando os átomos de uma e de duas camadas atômicas.

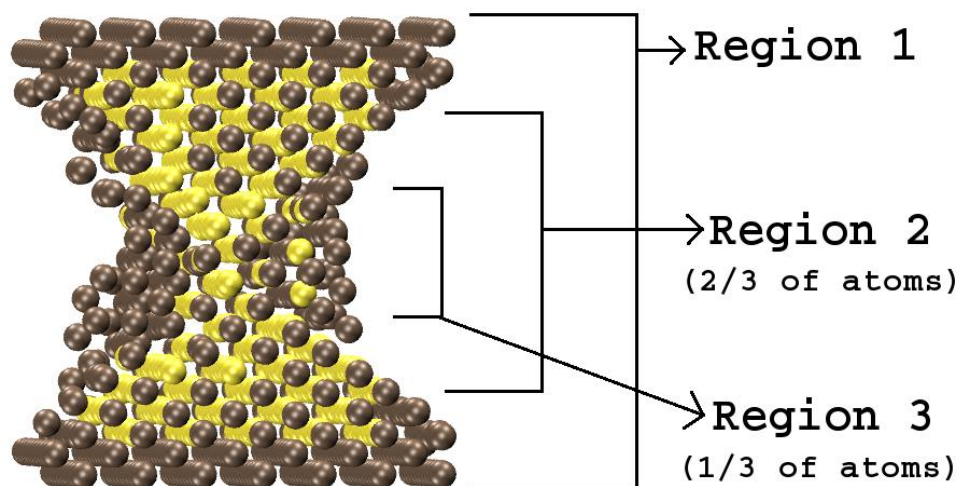


Figura 8.1: Regiões de contagem dos átomos. Os átomos mais escuros (claros) pertencem as camadas mais externas (internas).

Na figura 8.2 temos o caso para as simulações com átomos de Au com ~ 500 átomos nas direções cristalográficas [100], [110] e [111]. As figuras 8.2-1 e 8.2-2 são os valores nominais para os átomos das superfície inicial antes do alongamento (símbolos quadrados) e final (símbolos circulares mais dispersos) no ponto de ruptura para a direção [100]. Na figura 8.2-3 os pontos 1 e 3 na abscissa são os valores nominais iniciais para uma e duas camadas e os pontos 2 e 4 são os valores finais para uma e duas camadas (símbolos na forma de círculos mais dispersos nas figuras 8.2-1 e 8.2-2). A notação é a mesma para os conjuntos das figuras (8.2-4, 8.2-5 e 8.2-6) e (8.2-7, 8.2-8 e 8.2-9), para as direções [110] e [111], respectivamente.

As figuras 8.2-3, 8.2-6 e 8.2-9 são as mais representativas, pois contém o valor médio e o desvio padrão médio de cada sistema analisado no caso do Au com ~ 500 átomos. Para viabilizar os resultados obtidos para os outros sistemas colocaremos os resultados na forma de tabela.

Pelos dados da tabela 8.1 podemos observar algumas tendências em que a participação dos átomos da superfície é mais intensa em uma direção cristalográfica que nas outras, em função do aumento no valor nominal dos átomos da superfície nos estágios finais da formação do nanofio. Para o Au esse aumento percentual de átomos da superfície para a direção [110] é próximo dos 20% do total de átomos na região 3, para os *clusters* com ~ 500 e ~ 1000 átomos. Para a Ag esse aumento só é visto para as simulações com ~ 1000 átomos. Para o Cu, a participação dos átomos das superfície também é vista para a direção [110], porém com um aumento percentual de menor intensidade comparados com o Au e a Ag.

Na tabela 8.2 resumimos a participação dos átomos da superfície em função das maiores

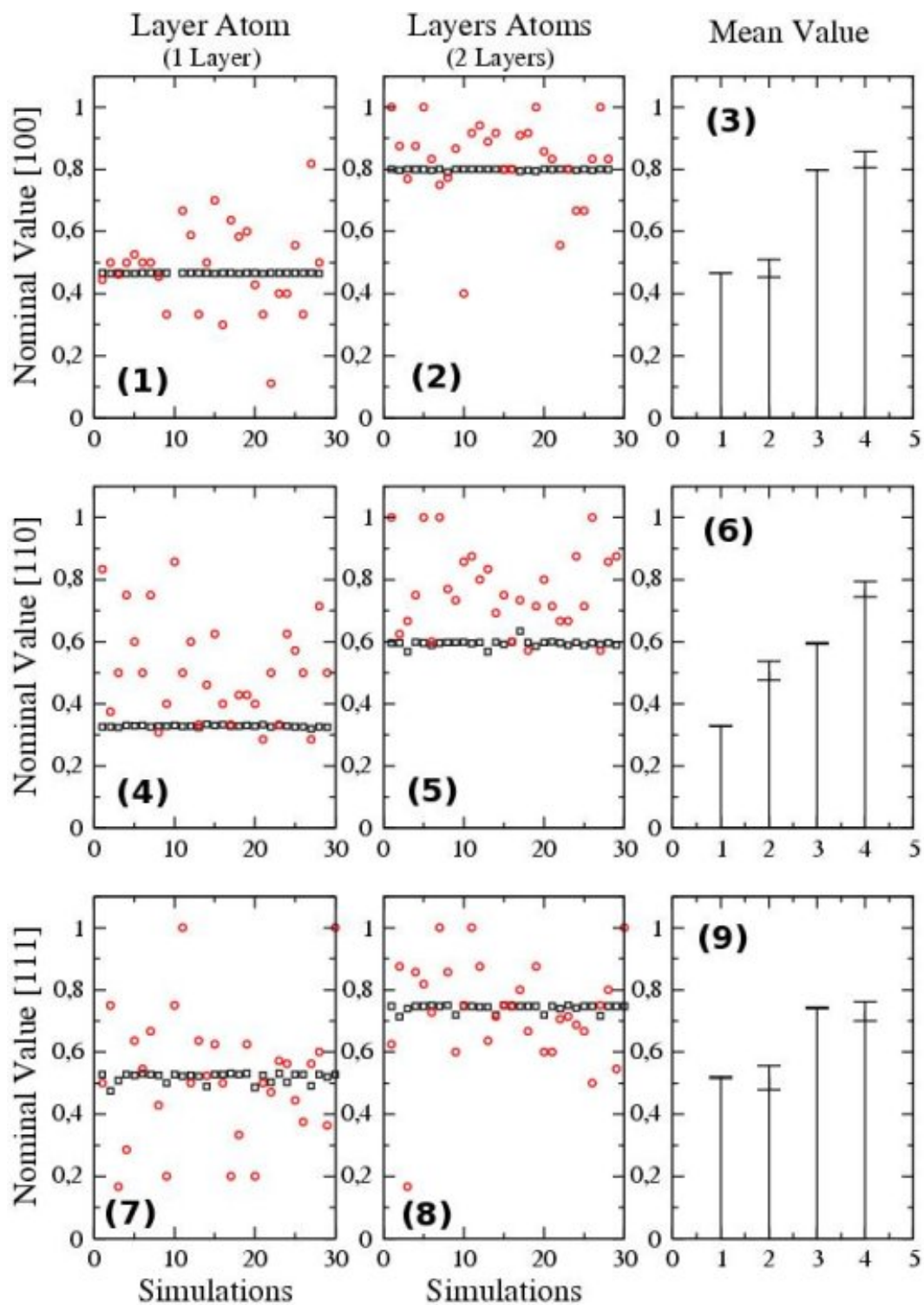


Figura 8.2: Contagem dos átomos da superfície para Au com ~ 500 átomos nas direções cristalográficas [100], [110] e [111].

Au(500)[100]			Au(500)[110]		Au(500)[111]	
	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas
inicial	0,47±0,00	0,80±0,00	0,33±0,00	0,59±0,00	0,52±0,00	0,74±0,00
final	0,48±0,03	0,83±0,03	0,51±0,03	0,77±0,02	0,52±0,04	0,73±0,03
Ag(500)[100]			Ag(500)[110]		Ag(500)[111]	
	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas
inicial	0,36±0,00	0,64±0,00	0,37±0,00	0,50±0,00	0,44±0,00	0,67±0,00
final	0,36±0,02	0,62±0,03	0,51±0,03	0,64±0,03	0,41±0,02	0,73±0,03
Cu(500)[100]			Cu(500)[110]		Cu(500)[111]	
	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas
inicial	0,56±0,00	0,89±0,00	0,39±0,00	0,70±0,00	0,62±0,00	0,66±0,00
final	0,57±0,02	0,88±0,01	0,41±0,03	0,74±0,02	0,64±0,02	0,68±0,01
Au(1000)[100]			Au(1000)[110]		Au(1000)[111]	
	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas
inicial	0,31±0,00	0,56±0,00	0,24±0,00	0,43±0,00	0,37±0,00	0,55±0,00
final	0,29±0,02	0,49±0,02	0,42±0,00	0,68±0,03	0,25±0,02	0,36±0,02
Ag(1000)[100]			Ag(1000)[110]		Ag(1000)[111]	
	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas
inicial	0,31±0,00	0,56±0,00	0,24±0,00	0,43±0,00	0,37±0,00	0,55±0,00
final	0,29±0,02	0,47±0,02	0,42±0,02	0,68±0,03	0,25±0,02	0,36±0,00
Cu(1000)[100]			Cu(1000)[110]		Cu(1000)[111]	
	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas	1 camada	2 camadas
inicial	0,30±0,00	0,55±0,00	0,24±0,00	0,44±0,00	0,37±0,00	0,56±0,00
final	0,26±0,01	0,50±0,02	0,27±0,02	0,50±0,03	0,26±0,02	0,41±0,02

Tabela 8.1: VNAS referente à região 3 dos átomos da superfície para as direções cristalográficas [100], [110] e [111] *clusters* monoatômico de Au, Ag e Cu. O gráfico referente ao sistema Au com ~500 átomos está representado na figura 8.2. Os demais gráficos referentes aos dados das tabelas estão no apêndice C, representados pelas figuras 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7.

	Au(500)	Au(1000)	Ag(500)	Ag(1000)	Cu(500)	Cu(1000)
1 ^o .	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]
2 ^o .	[100]	[100]	[100]	[100]	[100]/[111]	[100]
3 ^o .	[111]	[111]	[111]	[111]	[100]/[111]	[111]

Tabela 8.2: Direção cristalográfica em que os átomos da superfície mais participam dos estágios finais antes da ruptura na simulação do nanofio.

participações comparadas entre os valores nominais iniciais e finais no ponto de ruptura, referente aos dados da tabela 8.1. Com esses dados podemos concluir que a direção [110] é a que tem o maior número de átomos provenientes das camadas mais externas para todos os átomos analisados. A única exceção ficou no sistema com Cu (500 átomos) em que as direções [100] e [111] teve um empate considerando os erros associados.

Desse estudo tivemos vários indícios que a participação dos átomos da superfície depende da direção cristalográfica no qual é feito o alongamento. Uma das justificativas para tal acontecimento é baseada na construção geométrica de Wulff [74], muito utilizada em cristalografia na identificação e classificação das direções cristalográficas. Utilizando o conceito da construção de Wulff sabemos que os sistemas construídos na direção [110] são compostos por planos [111] paralelamente à direção de alongamento da [110]. Como já é conhecido planos [111] são os mais compactos e possuem menor energia que os planos [100] e [110]. A estabilidade dos planos [111] com relação aos outros estudados faz com que seja mais difícil desfazê-los. Isso significa que é mais fácil desmanchar planos [100] e [110] que planos [111].

Baseados na descrição acima quando alongamos um *cluster* ao longo da direção [110] o que ocorre inicialmente é o deslizamento entre todos os planos [111]. Os planos [111] na parte interna *cluster* são os planos que mais sofrem com o alongamento por estarem envolvidos por várias outras camadas e sob a ação de forças dessas outras camadas, isso contribui para que os planos mais externos preservem sua estrutura. Enquanto ocorre o alongamento os planos mais externos do *cluster* estão apenas sofrendo um deslocamento devido ao estreitamento da estrutura, isto leva a estrutura final ter uma quantidade maior de átomos provenientes das camadas mais externas devido à preservação das camadas [111] mais externas.

A direção [100] é composta por planos [010] que possuem a mesma geometria da [100]. Neste caso podemos afirmar isso porque estamos tratando um sistema cúbico simples com parâmetros de rede “ $a = b = c''$ ”, então temos $[100] = [\bar{1}00] = [010] = [0\bar{1}0] = [001] = [00\bar{1}]$. Assim não temos nenhuma parte privilegiada do *cluster* e de acordo com dados obtidos a concentração inicial dos átomos das camadas mais externas e das camadas mais internas é praticamente igual à concentração final. Assim se soubermos da razão de aspecto do sistema

ou a área superficial de um sistema alongado na direção $[100]$ seria possível determinar a concentração final, em termos percentuais, de átomos da superfície nos estágios finais antes da ruptura.

Na direção de alongamento $[111]$, devido a sua estabilidade, é mais fácil retirar um átomo da borda dos planos $[111]$ que do interior do *cluster*. Nos processos finais de alongamento ao longo da direção $[111]$ a concentração dos átomos das camadas mais externas deve ser menor que a concentração inicial por ser mais difícil desmanchar os planos $[111]$, a evidência da menor participação dos átomos das camadas mais externas nos processos finais de alongamento próximo da ruptura pode ser visto pela contagem na tabela 8.1 e resumidamente na tabela 8.2.

Desse estudo podemos observar que na direção cristalográfica $[110]$, os átomos que compõem os estágios finais na região onde se forma o NWs são praticamente de origem das camadas mais externas e para direção $[111]$ a origem são dos átomos das camadas mais internas. Qualitativamente algum átomo que esteja na superfície, seja uma impureza ou não, poderia fazer parte dos estágios finais de ruptura para o alongamento na direção $[110]$. De forma geral esses resultados indicam alguma possibilidade de que alguma impureza, se ela existir, faça parte dos NWs principalmente se a orientação de alongamento for a $[110]$.

8.1 Conclusões

Para responder à questão de onde vêm os átomos que formam os NWs, realizamos um estudo sistemático de mapeamento dos átomos que participam dos estágios finais antes da ruptura do sistema, identificando os átomos das camadas mais externas e das mais internas do *cluster*. A principal conclusão deste estudo nos mostra que, independente do tipo da espécie de composição do *cluster*, dentro das espécies estudadas aqui somente para *clusters* puros de Au, Ag e Cu, existe uma direção preferencial ($[110]$) em que os átomos das camadas mais externas têm participação em concentrações maiores que as das camadas mais internas. Este resultado apresenta ser bastante sólido baseado na própria formação do empacotamento $[110]$ ser formados por planos $[111]$ (mais difíceis de desmanchar que os planos $[110]$) e também pelo suporte de todos os outros resultados obtidos com relação à nossa metodologia.

8.2 Apêndice - Capítulo 8

Os gráficos desta seção referem-se aos dados de composição dos átomos que compõem as estruturas dos NWs.

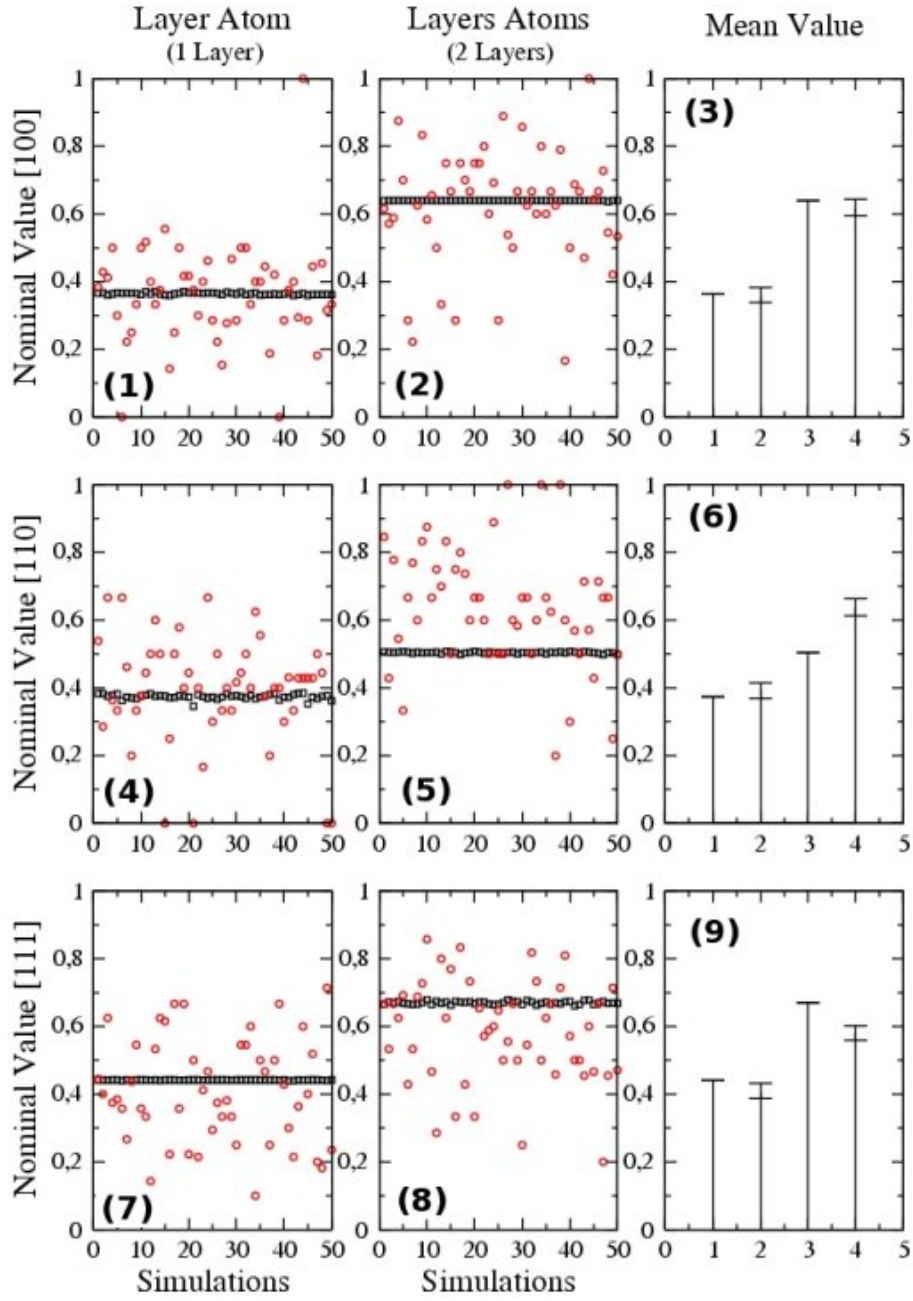


Figura 8.3: Contagem dos átomos da superfície para Ag com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].

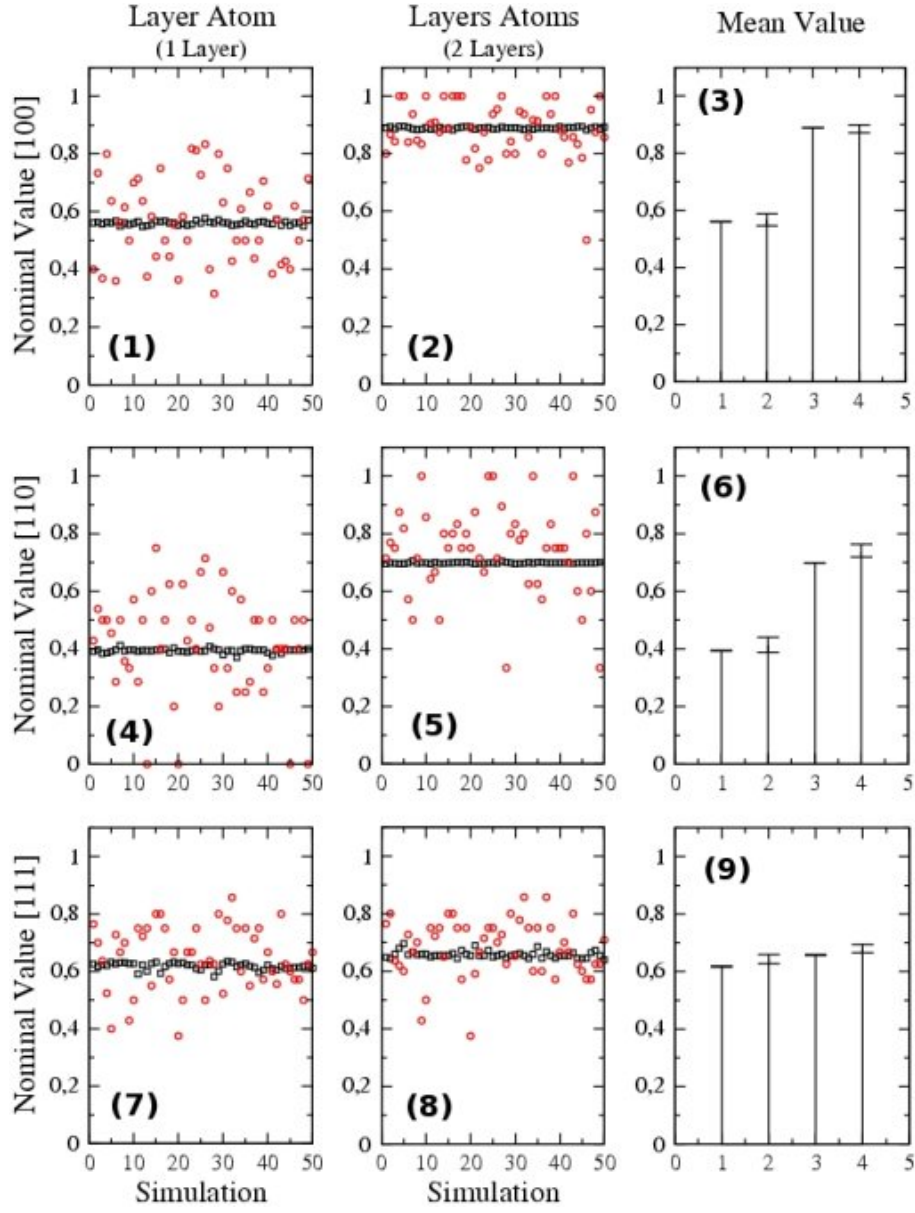


Figura 8.4: Contagem dos átomos da superfície para Cu com ~500 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].

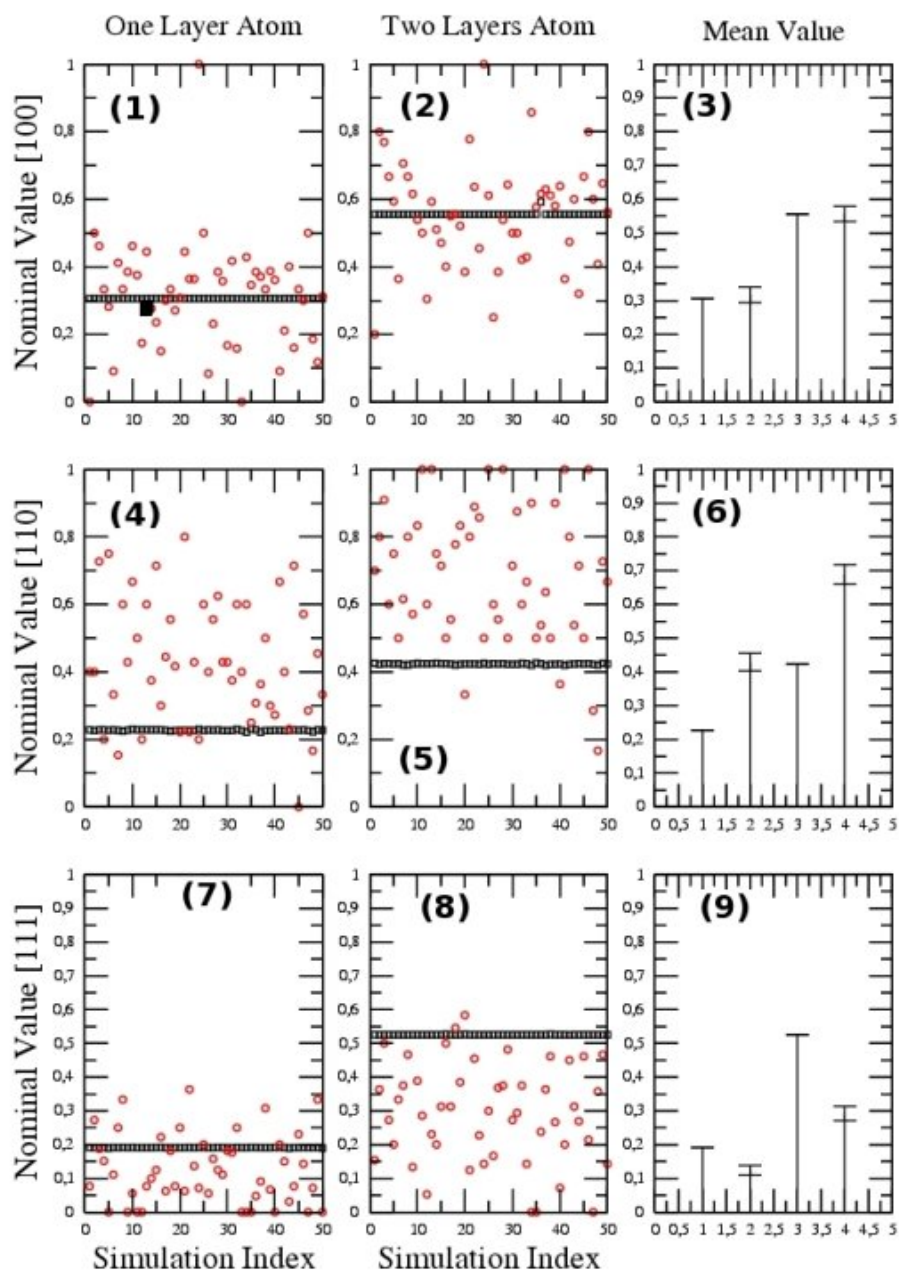


Figura 8.5: Contagem dos átomos da superfície para Au com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].

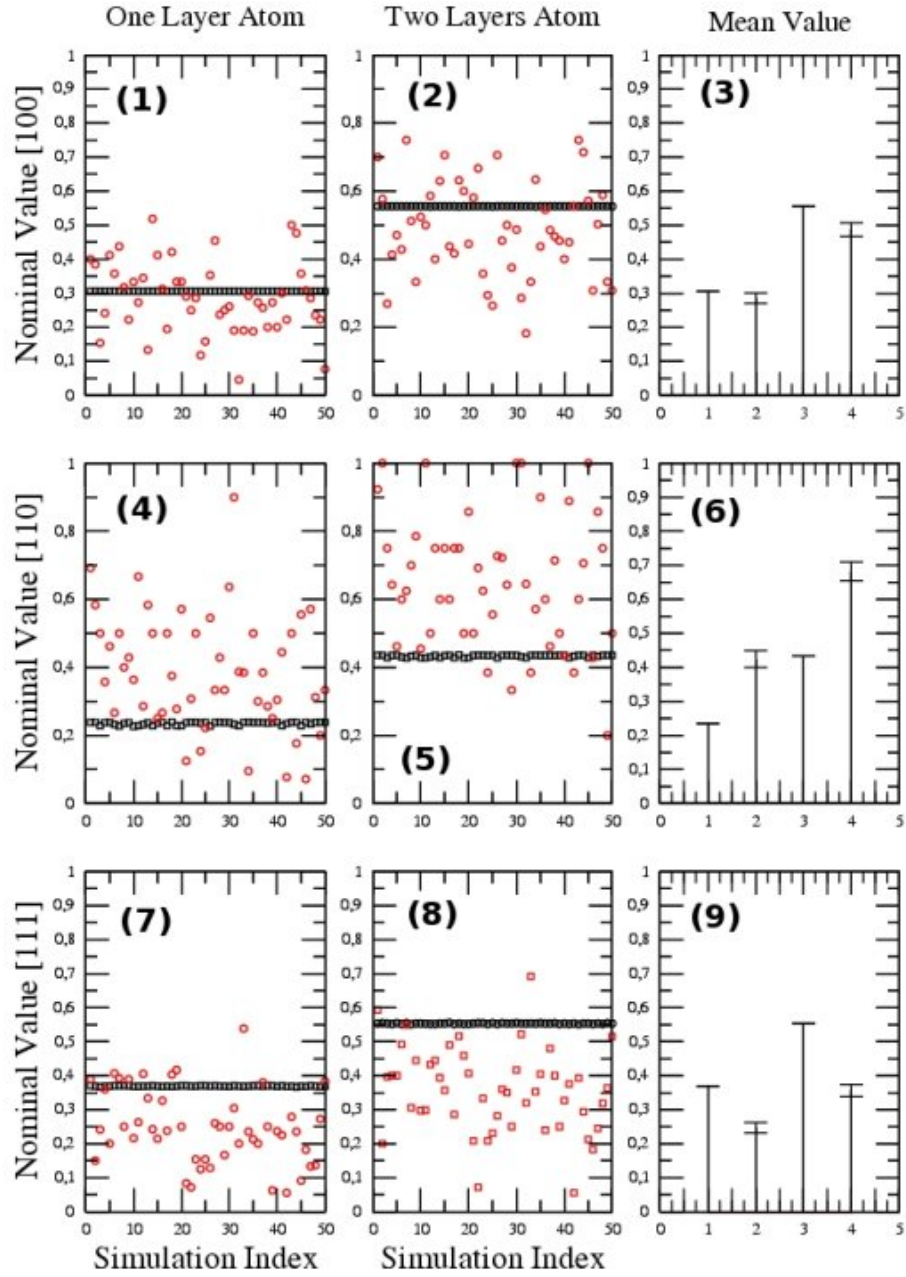


Figura 8.6: Contagem dos átomos da superfície para Ag com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].

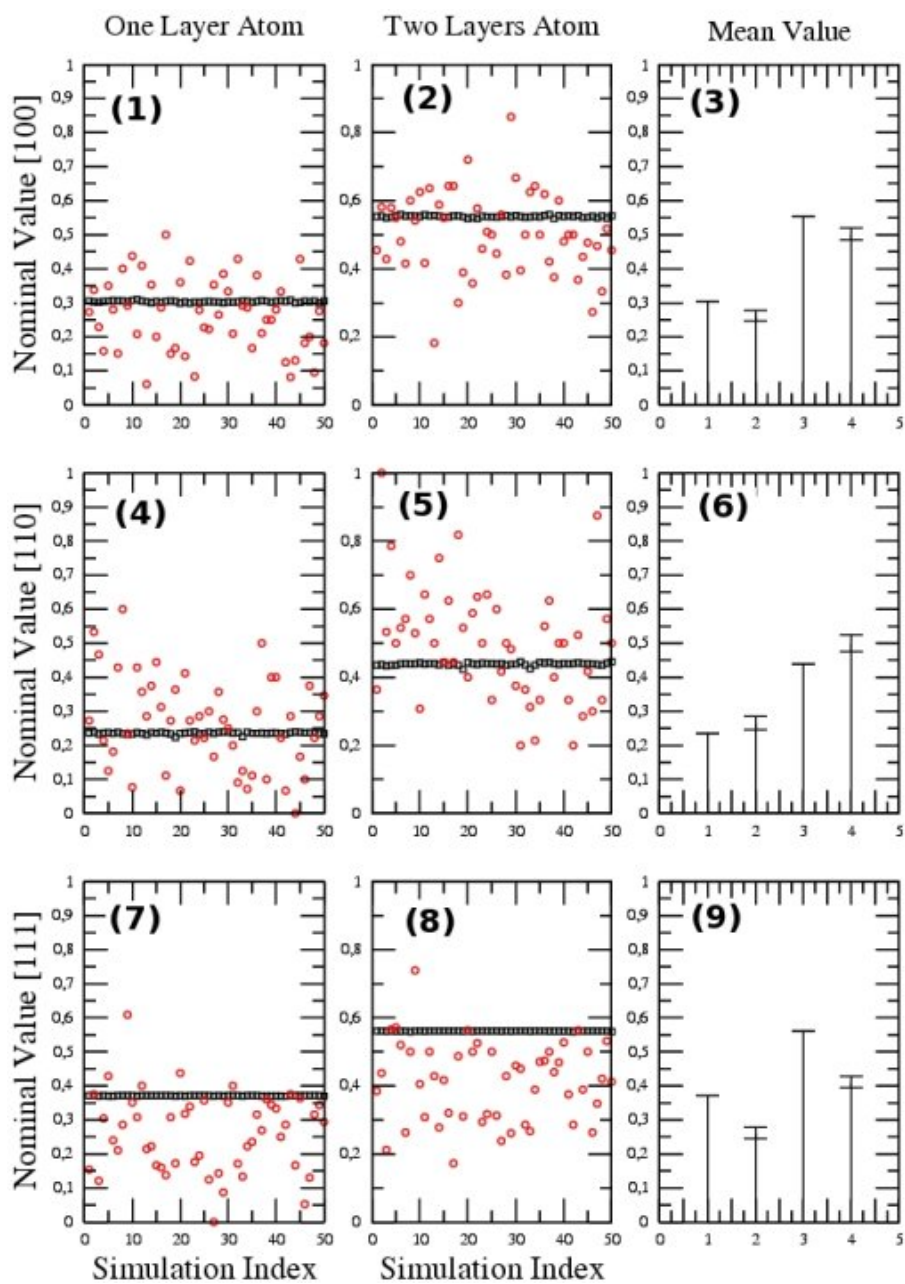


Figura 8.7: Contagem dos átomos da superfície para Cu com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].

Capítulo 9

Pontas Metálicas Livres de Defeitos

Esta parte do trabalho foi desenvolvida em função de um problema experimental. Em conjunto com os resultados de simulação tivemos uma indicação muito importante com respeito aos nanocontatos metálicos (*nanotips*). Para situar a motivação da simulação ilustraremos primeiro o problema experimental.

Na figura 9.1 temos uma seqüência de imagens do experimento de HRTEM (*high resolution transmission electron microscopy*) com átomos de Pt (cordialmente cedida pelos Profs. D. Ugarte e V. Rodrigues). Nas figuras 9.1a,b podemos observar estágios que antecedem a formação do NW, o estreitamento da estrutura com algumas poucas camadas atômicas. Na figura 9.1c vemos a evolução da estrutura com apenas um átomo unindo as partes superior e inferior, na parte inferior podemos observar a formação perfeita de um triângulo (uma vez que temos somente a imagem bi-dimensional). Na parte superior também é formado um triângulo porém a resolução do microscópio não nos permite ter uma resolução atômica. Nas figuras 9.1d,e temos a formação de um nanofio com apenas um átomo suspenso e logo em seguida o rompimento do nanofio, figura 9.1f.

Nas figuras 9.1b-d ao observarmos atentamente os planos indicados pela seta podemos verificar que houve uma mudança no empilhamento dos planos. O que nos permite fazer essa observação é a mudança no ângulo formado na lateral da figura abaixo e acima do ponto indicado pela seta. Essa mudança no empilhamento é normalmente conhecido como um defeito do tipo *twin* (o *twin* é caracterizado como um defeito onde se observa um plano de espelhamento por exemplo em um empilhamento de planos ABCBA, o plano C é o plano de espelhamento entre AB e BA). Uma pergunta muito interessante que poderia ser feita é porque esse defeito não ficou em outro lugar, porque não estaria na ponta ao invés da quinta camada. A referência da quinta camada é feita da seguinte forma: como base a figura 9.1c, consideramos o triângulo formado na parte inferior da figura; o átomo localizado na ponta superior desse triângulo (no meio da figura) é considerado a primeira camada e ao deslocarmos para baixo teremos a segunda, terceira, ..., como ilustrado na figura 9.2.

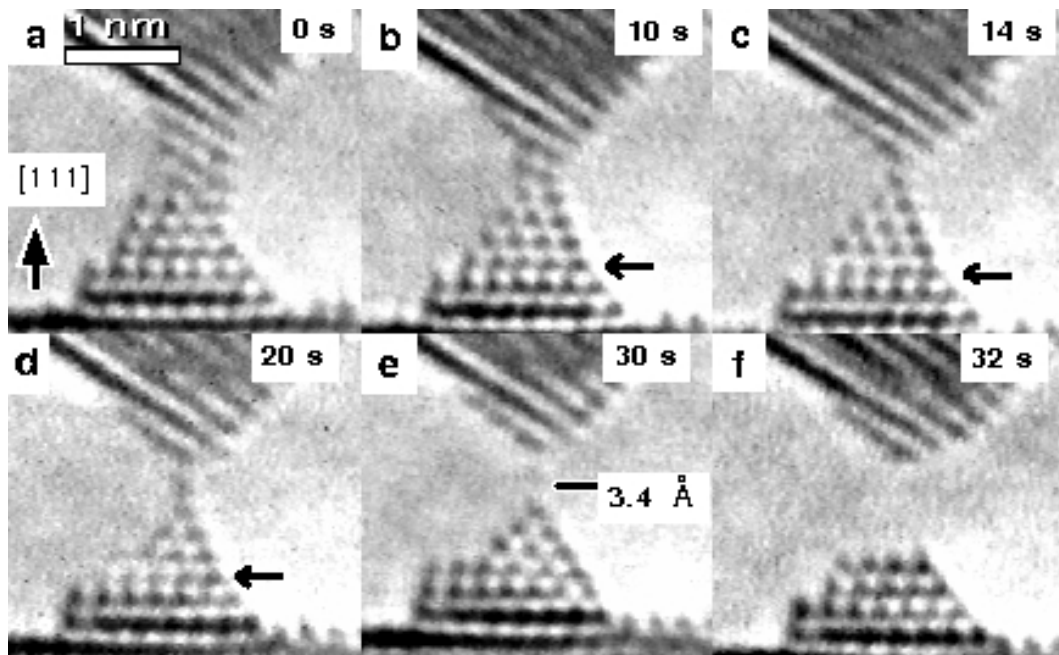


Figura 9.1: a-f) Imagens da seqüência do experimento de HRTEM com átomos de Pt.

A construção dessas estruturas para realizarmos a simulação foi baseada na informação obtida através dos dados experimentais. Para se construir tais estruturas além de nos basearmos na imagem experimental utilizamos também na construção geométrica de Wulff [74]. Apesar de se partir da imagem 2D para se construir uma estrutura 3D, muito provavelmente uma outra estrutura que se encaixaria nas condições do experimento não teria comensurabilidade como as figuras 9.2a-e. É importante lembrar que qualquer tipo de mudança no número de planos atômicos com relação à profundidade da imagem experimental alteraria o contraste obtido do equipamento de HRTEM, por isso acreditamos que as estruturas da figura 9.2 são ótimos candidatos para descrever a situação experimental da figura 9.1c.

As estruturas construídas para a simulação apresentam números de átomos equivalentes a: fig. 9.2a,b = 99 átomos, fig. 9.2c,d = 105 átomos e fig. 9.2e = 102 átomos. Para analisar essas estruturas utilizamos um método baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) [40]. Para o cálculo utilizamos a aproximação de troca-correlação LDA (CA - Ceperley-Alder), funções de base tipo *double* - ζ com polarização de spin e aproximações relativísticas por Pt apresentar elétrons na banda *d*. O pseudo-potencial foi construído de acordo com o esquema de Troullier-Martins.

No cálculo realizado foi permitida a movimentação das posições dos núcleos dentro de um limite de 0,01 Å, o motivo por não considerar maior deslocamento baseia-se no fato de que queremos que as estruturas permaneçam nas formas tetraédricas iniciais. Seria bem provável

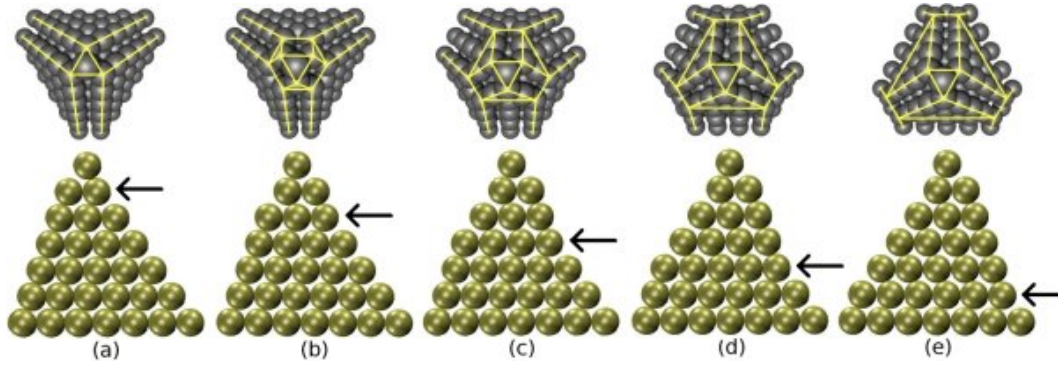


Figura 9.2: a-e) pontas construídas com defeitos da segunda à sexta camada atômica contando do topo para a base mais larga da estrutura.

que ao permitirmos um maior deslocamentos para os núcleos as estruturas evoluíram para uma forma em direção a de uma esfera, que, sem dúvida, seria uma estrutura de menor energia (a energia da esfera). Dessa forma permitimos que as estruturas relaxassem ao ponto em que a energia fosse mínima dentro do mínimo local, no qual a estrutura tetraédrica se encontra.

Outra questão que poderia ser feita com relação ao método de cálculo utilizado seria porque a opção pelo funcional de correlação e troca LDA, pois poderia ser utilizado o GGA. Nos cálculos realizados, como poderá ser vistos nos resultados, trabalhamos apenas com as diferenças de energias entre as estruturas. Essas diferenças de energias no qual estamos nos referindo é a energia relativa de formação: $ERF = E_{estrutura} - NE_a$, onde $E_{estrutura}$ é a energia da configuração calculada, N é o número de átomos da estrutura e E_a é a energia do átomo isolado. O método GGA não traria nenhum benefício adicional em termos energéticos para essas estruturas, mesmo que as energias totais finais diminuíssem as diferenças deveriam permanecer na mesma ordem que as obtidas com o funcional lda. Outro motivo pela opção pelo método LDA é pela vantagem do custo computacional, onde o GGA por apresentar mais termos teria maior custo computacional. Mesmo assim incluímos o cálculo com o funcional GGA, somente para a Pt, para ilustrar que a ordem das energias não muda com o funcional adotado.

Na tabela 9.1 temos os valores de energia relativa de formação para os tips da figura 9.2. A estrutura de Pt com o defeito na quarta camada apresentou ser de menor energia, e foi a nossa referência em energia para as outras estruturas. Com isso podemos ver que para movimentar o defeito para as camadas superiores o sistema necessitaria de uma grande quantidade de energia (46,57 e 47,02 eV para primeira e segunda camada, respectivamente) e a perda de 6 átomos. Para movimentar o defeito para as camadas inferiores o custo energético também é considerável porém menor que os defeitos nas camadas superiores (1,35 e 26,53 eV para quinta e sexta camada, respectivamente).

Posição	Número	Pt	Pt	Ag	Au
do Twin (n)	de átomos	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
		(GGA)	(LDA)	(LDA)	(LDA)
2 ^a	99	40.69	46.67	32.06	34.49
3 ^a	99	40.94	47.02	32.20	34.59
4 ^a	105	0.00	0.00	0.00	0.00
5 ^a	105	0.84	1.35	0.51	0.36
6 ^a	102	28.89	26.53	17.90	18.99

Tabela 9.1: Energia relativa de formação para diferentes posições do Twin para as pontas de Pt, Ag e Au.

Para verificar se esta análise energética era característica somente da ponta de Pt realizamos as mesmas simulações para as pontas de Ag e Au seguindo as mesmas estruturas da figura 9.2 com os parâmetros apropriados de cada elemento, parâmetro de rede e comprimento de ligação. Os valores são apresentados na tabela 9.1.

Com esses valores percebemos que manter defeitos nas primeiras camadas atômicas tem um alto custo energético e associado a este custo temos a instabilidade, o que nos leva à concordância de que sistemas com esse tipo de ponta metálica estejam livres de defeitos nas primeiras camadas atômicas. Da tabela 9.1 a informação dos resultados da Pt podem ser observados também para as estruturas de Ag e Au, o que reforça ainda mais de que manter defeitos nas primeiras camadas atômicas tem um alto custo energético.

9.1 Conclusões

Baseado em evidência experimental uma ponta metálica com algumas dezenas de átomos pode ser construída livre de defeitos ou com defeitos longe das extremidades. Nos experimentos de HRTEM muitas vezes são obtidas imagens com resolução atômica e dessas imagens estruturas com pontas facetadas bem definidas. Essas pontas são freqüentemente observadas dos experimentos de NWs realizados com átomos de Au porém mais facilmente em experimentos de Pt. Durante os experimentos os defeitos tipo twin não se sustentam na extremidade do ponta e acabam migrando para planos mais afastados da extremidade. Com cálculos baseados em DFT verificamos que é inviável energeticamente um defeito na extremidade das pontas e mais viável em planos mais afastados da ponta. A descrição em termos energéticos também mostrou-se favorável para estruturas de Pt, Au e Cu. Assim podemos saber que defeitos nas extremidades de pontas metálicas não possuem preferência energética tendo fortes indícios de pontas livres de defeitos.

Size Limit of Defect Formation in Pyramidal Pt Nanocontacts

V. Rodrigues,^{1,*} F. Sato,¹ D. S. Galvão,¹ and D. Ugarte^{1,2}

¹*Instituto de Física “Gleb Wataghin,” Universidade Estadual de Campinas, Unicamp,
C.P. 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971, Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 30 July 2007; published 19 December 2007)

We report high resolution transmission electron microscopy and *ab initio* calculation results for defect formation in sharp pyramidal Pt nanocontacts. Our results show that there is a size limit to the existence of twins (extended structural defects). These defects are always present but blocked away from the tip axes. They may act as scattering planes, influencing the electron conductance for Pt nanocontacts at room temperature and Ag/Au nanocontacts at low temperature (<150 K).

DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.255501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.255501)

PACS numbers: 62.25.+g, 61.72.Nn, 68.37.Lp

The structural and mechanical properties of nanometric wires represent a fundamental issue for the understanding of different phenomena such as friction, fracture, adhesion, etc. [1]. There is renewed interest in such systems motivated by the growing demand on nanotechnology miniaturization, new functionalities, and less power consuming systems. Components such as diodes [2], switches [3], and electronic mixers [4] have been built with simple molecules as active units [5]. In spite of these technological advances, important aspects on device integration (e.g., how to connect them in a stable and reproducible way) are still open issues [6,7]. In order to build functional nanodevices, electrical contacts of nanometric dimensions are needed. The contact atomic arrangement will probably determine the electronic structure and, as a consequence, the coupling between leads and the active part (for example, molecules) of the device [7–9]. In this context, it is necessary to understand the influence of lead properties in the device characteristics and also the role played by structural defects since they can compromise the device functionality and reliability [10]. Unfortunately, their fabrication and characterization are rarely possible; consequently, control and reproducibility are still very difficult, even for the simplest cases, such as the hydrogen molecule [11].

Most experimental studies of nanometric metal contacts have been based on mechanical elongation of metal nanowires. Nanocontacts (NCs) have been used with different meanings in the literature; in this Letter NC is used to describe the whole electrical lead, for example, the 7 plane atomically sharp tip from Fig. 1(c). These NCs can connect the active part of the device, as an atom or a molecule. In order to get a deeper understanding of the NC electrical properties, its mechanical and atomic structure should be better investigated. For atomic size NCs generated by mechanical stretching, we can expect that the deformation must exhibit stages where structural defects are formed to accommodate the elongation strain. It has already been reported that mechanical elongation exhibits distinct elastic strain stages, followed by sharply defined yielding,

originating from structural reorganization [1,12,13]. In this way, we cannot properly address the deformation of nanosystems using continuum-based theories; a microscopic analysis taking into account the atomic structure is necessary. The plastic deformation is associated with collective slips of entire atomic planes or order-disorder transitions [13,14]. It has been suggested that at very small scales (10 nm) dislocations should be completely suppressed because the involved stress is comparable to the intrinsic lattice strength. In analogy, a self-purification effect has been recently reported for semiconductor particles: defect formation energy increases as the nanocrystal size decreases, rendering difficult the doping of smaller systems [15,16].

In this sense some fundamental questions must be addressed. Is small perfect? Can we generate defect-free metallic NCs? Is there a size limit for defect generation? In the case of pyramidal electrical leads, size limit would represent a minimum distance from the defect to the atomically sharp apex. In this Letter we present results from dynamic high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) experiments of the atomic arrangement of Pt NCs under mechanical deformation at room temperature.

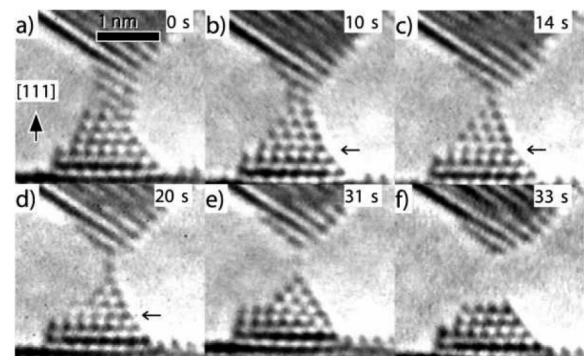


FIG. 1. Sequence of images showing the elongation and rupture of a Pt NC under tensile stress with a minor shear component (observation axis $[1\bar{1}0]$). Arrows in (b)–(d) indicate the twin position.

We have observed that there is a minimal distance to the atomically sharp tip where extended structural defects (twins) can exist; in fact, defects are always present but blocked a few atomic planes away from the sharp Pt tip. In order to quantitatively estimate the size limit where defect-free contacts can exist, we have estimated the energetics associated with the twin generation through *ab initio* calculations using the SIESTA code [17].

The atomic size metal NCs were generated *in situ* in a HRTEM (JEM 3010 URP, 300 kV, 0.17 nm point resolution, operating at LME/LNLS, Campinas, Brazil). In this methodology, the microscope electron beam is focused to generate holes in a self-supported thin metal film until neck is formed between them [18]. The NCs (1–2 nm in diameter) spontaneously become thinner due to displacements of the apexes, reach the size of a few atoms and finally break. During this process, we have no control on the direction or speed of the elongation. Real time structural evolutions were recorded using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC, 30 frame/s).

For the theoretical analysis we have used *ab initio* density functional theory (DFT) in the framework of the local density approximation (LDA) [17,19]. In order to warrant high precision results, we have used double-zeta basis set plus polarization functions (relativistic calculations) and norm-conserving pseudopotentials built on Troullier-Martins scheme [20]. We have also carried out generalized gradient approximation (GGA) calculations developed by Perdew, Burke, and Ernzerhof [21]. We first tested the parameters used on the SIESTA code for Pt perfect crystalline bulk structures, relaxing both cell lattice vectors and atomic positions. The obtained values are in good agreement with the experimental ones [3.924 Å and 3.875 (3.983) Å, for the experimental [22] and SIESTA LDA (GGA) values, respectively]. Once the pseudopotential reliability for Pt structures was established, we proceeded to analyze the energetics and relative stability of the structures with defects (twins). As the structures are not in their global energy minima, in order to preserve the pyramidal shape, the geometrical optimizations have to be carried out using constraints, in our case setting up an upper limit to atom displacements (0.01 Å) and forces (0.08 eV/Å).

The analyses of HRTEM images, from more than 40 experimental runs, always display Pt NCs where the first layers (counting from the tip) can be considered defect-free crystalline Pt nanoconstrictions. When aligned with the HRTEM beam, the atomic resolved micrographs allow us to observe that defects are always away from the tip. As an illustrative example, Fig. 1 shows a nanostructure where the lower apex is well aligned with the HRTEM beam, thus providing atomic and time resolved images of a pyramidal tip contact. Its axis is along the [111] crystalline direction, and it ends with only one atom. In the lower apex, the horizontal lattice periodicity is 0.24 ± 0.01 nm [Pt (111) spacing is 0.227 nm], and the angular relations confirm that the pyramid is defined by a (111) and (100) facet at left and

right, respectively. The apex vertical movement generates the NC thinning, but a small shear movement (upper apex is gliding to the right) has induced the formation of a kink on the left apex side in 1(a). Further deformation generates an atomically sharp tip formed by 7 atomic layers in 1(c); the arrow indicates the formation of a twin defect at the 5th atomic layer (counting from the tip); after rupture 1(f), the twin defect is annihilated and the tip reorganizes itself to form a truncated pyramid. See supplementary material in [23].

From Fig. 1 we can also clearly observe the presence of a twin defect. On the experimental image it can be recognized by the angle present on the pyramid facets. Above the twin, the facets of the tip are a (111) plane on the left and a (100) on the right; below the twin they are a (111) plane on the right and a (100) on the left (see Fig. 2). We consider it as a twin in the sense that we observe an *ABCBA* arrangement, 5 planes stacking from the pyramidal bottom, where *C* is the mirror plane: $\overline{ABCBA}$ [24]. Moreover looking closely at the tip, the last plane must be considered, in a strict sense, a stacking fault. However, this plane contains a single atom at the only possible configuration, seated at the center of a triangle arrangement; thus, we will not consider this as a defective structure.

One very important result is that during the NC formation no twin was observed very close to the tip. It has only been observed at the 4th layer [Fig. 1(d)] and at the 5th layer [Fig. 1(c)]. These results raise the important question whether this represents the transition size between the macroscopic plasticity mechanism and the nanometric scale where extended defects cannot be sustained anywhere [1]. In order to better address this question, we have analyzed the energetics associated with this defect formation. We have calculated the structure relaxation and the total energy of the structures shown in Figs. 3(a)–3(e). As the experimentally observed tip (Fig. 1) has seven layers, we have investigated all five possible positions for the twin defect, as shown in Fig. 3.

In order to model the pyramidal Pt tip based on our experimental data, we should consider that the HRTEM images provide a bidimensional projection of the atomic arrangements, but three-dimensional ones are needed to build input models for the calculations. The apex morphology is determined by the crystal faceting [12], which can easily be obtained using the Wulff construction rules [25].

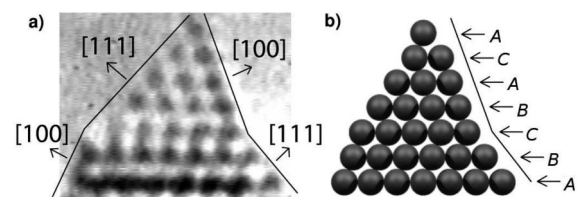


FIG. 2. (a) NC with a twin defect formed in its fifth layer counting from the top. (b) Schematic drawing of the tip in (a) showing the usual *ABC* notation for the fcc packing.

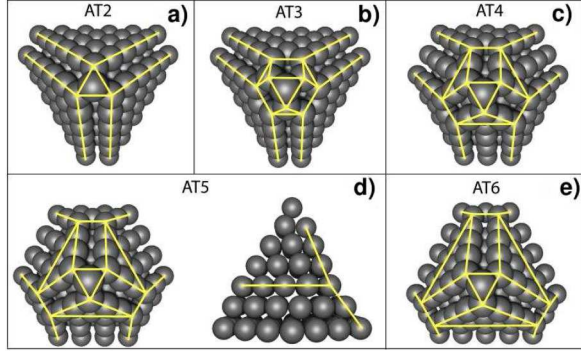


FIG. 3 (color online). Schematic drawing of possible atomic arrangement of twinned [111] Pt NCs. The schemes in (a)–(e) are organized as a function of the twin height position at the apex, second, third, fourth, fifth, and sixth layer, respectively. Lines indicate the atomic layer and the facet borders.

For the Pt structures in our case (Fig. 1) only (111) and (100) facets needed to be considered. However, additional factors must be taken into account in order to build an atomically sharp [111] tip. For example, the atom at the extreme of the tip is located at the center of a regular triangle (second layer), which by itself is located over a hexagonal structure [third layer, Fig. 3(a)]. As described above, although in this configuration the atom that finishes the tip is not in the expected crystallographic position, this is the unique way to construct the sharp pyramid. The triangular shape of the second layer fixes the apex [100] facet width to be two-atom row in size [Fig. 3(a), named AT2 apex]. To generate the twinned apexes, we must consider two crystalline domains: a base and a tip. A twin can also be seen as a 60° rotation of one of the domains along the tip axis; in this way, the (111) [or (100)] facets of the tip become (100) [or (111)] facets at the base (see Figs. 2 and 3). Although the domains are rotated, they must have exactly the same cross section at the twin. Briefly, the faceting pattern is determined by two geometrical constraints: (a) an atomically sharp apex imposing that the tip domain must be identical to the equivalent region of the AT2 apex; (b) the twin position, because the tip (100) [or (111)] facet width at the twin position will determine the width of the (111) [or (100)] facet at the base. As a consequence, these apexes will not always follow rigorously the Wulff surface balance, and also the total number of atoms in the tips will not be constant (see Table I).

Based on the procedure discussed above, we generated the 3D structures for the calculations. The initial Pt atomic positions followed a geometrically (or twinned) Pt lattice as schematically shown in Fig. 3, and then we have carried out geometrical optimizations. In Table I we present the relative energy formation: $E_{\text{struc}} - NE_a$, where E_{struc} is the energy of the configuration, N is the number of the atoms in the structure, and E_a the energy of one isolated atom. The results are relative to the lowest energy configuration (AT4).

These results can be explained in terms of faceting and stress release energy generated by the twin defect [1,25]. AT4 is the favored configuration because it allows, at the same time, a one-atom tip and an optimized base surface faceting [Fig. 3(c)]. Considering the GGA energy estimation, moving the defect one or two layers up (AT3 and AT2, respectively) costs a large amount of energy (40.94 and 40.69 eV, respectively). These structures present imperfect faceting, but the structural instability comes mainly from the loss of 6 atoms. In contrast, moving the defect one layer down (AT5) changes the structural energy by 0.84 eV. However, moving one layer further (AT6) requires a large amount of energy (28.89 eV), but considerably less than in the AT2 and AT3 cases. Also, the transition from AT5 to AT6 involves only the loss of 3 atoms. We should remark that the same conclusion can be obtained by a similar analysis done with LDA values (see Table I).

The AT5 apex represents the first available structure to absorb accumulated stress; this is in excellent agreement with our time resolved HRTEM observations which show that AT5 [Fig. 1(d)] is formed much before the NC thinning and rupture. As for the possible structural transition from AT4 to AT5 apexes, it is important to notice that we are dealing with very small systems with a large surface to volume ratio. The twin can be considered as a rotation between two configurations; this is certainly a very low cost process and probably with a low energy barrier for the size of the structures considered here, as described in the quasimelting of small Au clusters [26]. This interpretation can be better evidenced by the video in the supplementary material [23].

In order to verify whether the obtained results for Pt could be extrapolated to other metals, we repeated the calculations for Au and Ag, the most commonly used metals in NCs. As we observed that LDA and GGA produced consistent results, we have limited our calculation to

TABLE I. DFT formation energy estimated for twinned Pt, Ag, and Au NCs, with relation to the AT4 tip (see Fig. 3).

Twin Position (n)	Number of atoms	Pt (eV) (GGA)	Pt (eV) (LDA)	Ag (eV) (LDA)	Au (eV) (LDA)
2(AT2)	99	40.69	46.67	32.06	34.49
3(AT3)	99	40.94	47.02	32.20	34.59
4(AT4)	105	0.00	0.00	0.00	0.00
5(AT5)	105	0.84	1.35	0.51	0.36
6(AT6)	102	28.89	26.53	17.90	18.99

LDA ones for these cases due to GGA high computational cost. The results are displayed in Table I and the conclusions are similar, suggesting that these are general features of face centered cubic (fcc) metallic NCs. However, it must be noted that generated Pt twins can be blocked at room temperature due to a high energy barrier [27,28], much higher than thermal energy at room temperature. So, calculations neglecting temperature effects, such as the one presented here, can be considered a reasonable description of room temperature Pt NC experiments. On the other side, the comparison cannot be extended to Ag and Au NCs, because energy barriers are much lower [27,28]. Also, the lower barriers can account for the HRTEM results, which show that defects are quickly annihilated in Ag/Au NCs at room temperature for our time limit image acquisition of 30 frames per second [12,29]. But, it must be expected that the predicted Ag or Au size limit for twin defect formation should be observed in low temperature experiments.

In summary, we have shown that the elongation of Pt NCs induces the formation of twins located a few planes away from the apex, where the atomic arrangement of the atomically sharp Pt pyramid remains close to the ideal one. This means that it is possible to produce NC with a well defined structure. Many models in molecular electronics have assumed defect-free pyramidal NC as leads, which has been an object of criticism as being unrealistic. Our results showed that this is, in fact, a reasonable approximation. On the other hand, an extended defect will always be present beyond the fourth atomic plane counting from the tip and will work as a scattering plane. Thus, it is expected that full electron transmission coefficients are no longer possible, at least for Pt NCs. These aspects should be taken into account when modeling the typical two point electrical measurement on molecular electronic devices. Similar results were also obtained for Au and Ag, suggesting that this is a general behavior of fcc metals. Nevertheless, they should be observed only at lower temperatures (few Kelvin). The twin planes with areas approximately corresponding to the fourth or fifth atomic planes of the Pt pyramid may be considered as a lower size limit for defect generation.

This work was supported by IN/MCT, THEO-NANO, NANOMAT, LNLS, CNPq, and FAPESP. The authors thank P.C. Silva and J. Bettini for sample preparation and data treatment assistance.

*varlei@ifi.unicamp.br

- [1] U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, and R.J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
- [2] R.M. Metzger and M.P. Cava, *Molecular Electronics: Science and Technology* (Annals of New York Academy of Sciences, New York, 1998), pp. 95–115.
- [3] C.P. Collier, E.W. Wong, M. Belohradský, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes, R.S. Williams, and J.R. Heath, *Science* **285**, 391 (1999).
- [4] J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett, and J.M. Tour, *Science* **286**, 1550 (1999).
- [5] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, and J.M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [6] H.B. Akkerman, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, and B. de Boer, *Nature (London)* **441**, 69 (2006).
- [7] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F.E. Olsson, and M. Persson, *Science* **312**, 1196 (2006).
- [8] S.-H. Ke, H.U. Baranger, and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **123**, 114701 (2005).
- [9] N. Agraït, A.L. Yeyati, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [10] A. Hasmy, A.J. Pérez-Jiménez, J.J. Palacios, P. García-Mochales, J.L. Costa-Krämer, M. Díaz, E. Medina, and P.A. Serena, *Phys. Rev. B* **72**, 245405 (2005).
- [11] R.H.M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N.D. Lang, M.C. van Hemert, and J.M. van Ruitenbeek, *Nature (London)* **419**, 906 (2002).
- [12] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [13] G. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
- [14] G. Rubio-Bollinger, S.R. Bahn, N. Agraït, K.W. Jacobsen, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 026101 (2001).
- [15] G.M. Dalpian and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226802 (2006).
- [16] S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Haftel, A.L. Efros, T.A. Kennedy, and D.J. Norris, *Nature (London)* **436**, 91 (2005).
- [17] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002); see also <http://www.uam.es/siesta>.
- [18] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- [19] E.M. Fernández, J.M. Soler, and L.C. Balbás, *Phys. Rev. B* **73**, 235433 (2006).
- [20] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [22] F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [23] See EPAPS document No. E-PRLTAO-99-016750 for a video showing the elongation and rupture of a Pt NC under tensile stress with a minor shear component. The lower apex is well aligned with the HRTEM beam, thus providing atomic and time resolved images of a pyramidal tip contact. Its axis is along the [111] crystalline direction and, just before rupture, it ends with only one atom. For more information on EPAPS, see <http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>.
- [24] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976), ISBN .
- [25] L.D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- [26] W. Krakow, M. José-Yacamán, and J.L. Aragón, *Phys. Rev. B* **49**, 10591 (1994).
- [27] M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, N. Kioussis, and M. Herbranson, *Phys. Rev. B* **61**, 4894 (2000).
- [28] X. Wei, J. Zhang, and K. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4307 (2007).
- [29] V. Rodrigues, J. Bettini, A.R. Rocha, L.G.C. Rego, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).

Capítulo 10

Introdução - Molécula de Lander

Recentemente a interação entre moléculas orgânicas com superfícies metálicas tem sido motivo de muito estudo [75, 76], motivado em parte pelo desenvolvimento nanotecnológico de novos dispositivos. A adsorção e o comportamento de moléculas grandes e funcionais sobre superfícies metálicas ainda é um problema a ser resolvido dentro da área de eletrônica molecular e nanodispositivos.

O comportamento dessas moléculas é dominado, em grande parte, pela interação e o equilíbrio de forças entre a molécula e o substrato, basicamente van der Waals. Recentemente foi reportado que moléculas, nomeadas como “Violet Lander” (VL), em um experimento de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), apresentavam difusão quando a posição do seu eixo de maior simetria era rotacionado de 70° em relação à direção $[1\bar{1}0]$ da superfície Cu[110]. Quando retornada à posição inicial da molécula com relação ao plano do substrato a difusão era suprimida [77].

Baseados nesses relatos investigamos esse fenômeno utilizando métodos semi-empíricos bem como a mecânica (MM) e a dinâmica molecular (DM). Dentro destas aproximações foi possível verificar detalhes importantes para o efeito de difusão e para a conformação da VL sobre uma superfície metálica de Cu[110]. A metodologia de MM e DM já foi empregada com sucesso no estudo de nano-osciladores [78] e também de nano-scrolls [79].

Capítulo 11

Molécula de Lander

A molécula VL ($C_{108}H_{104}$) (figura 11.1) é composta por uma parte central (mesa poliaromática) e quatro radicais (pernas, 3,5 di-tert-butil-fenil), composta apenas por átomos de carbono e hidrogênio. Inicialmente realizamos a otimização de geometria da VL dentro da aproximação de MM e semi-empírica utilizando os programas Cerius2 [1] para a MM, Spartan [51] e Gamess [49] para os semi-empíricos. A molécula VL não possui muitos graus de liberdade com relação à geometria sendo que as diferenças entre confôrmeros são diretamente observadas pelas mudanças dos grupos CH_3 localizadas nas pernas. As duas conformações finais apresentaram pequenas diferenças ($\sim 0,5$ KCal/mol) de energia (tabela 11.1).

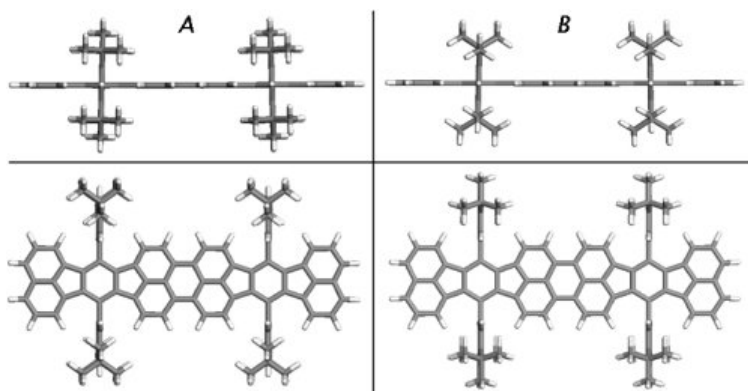


Figura 11.1: Confôrmeros de menor energia, valores de energia relacionados na tabela 11.1. A diferença entre os confôrmeros são as posições dos grupos CH_3 dos radicais por uma rotação de 60° . O confôrmero A apresenta apenas um hidrogênio nas extremidades dos radicais, enquanto no confôrmero B dois hidrogênios estão presentes.

As conformações são descritas pela rotação de 60° dos grupos CH_3 localizadas nas pernas (figura 11.1). A mesa da VL é rígida, em todos os cálculos de otimização de geometria, devido à sua formação por anéis aromáticos e a ausência de tensão externa ou por algum radical per-

Método	Conf. A	Conf. B	L_A	H_A	L_B	H_B
	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å)
MM (UFF Cerius2)	475,2	475,7	25,35	14,55	25,34	15,46
AM1 (spartan)	284,4	284,9	25,34	14,78	25,34	15,45
AM1 (gamess)	284,4	284,9	25,34	14,78	25,34	15,45

Tabela 11.1: Energias e dimensões dos confôrmeros mais estáveis, utilizando os métodos de MM, semi-empírico AM1 (gamess e spartan) e MM (Cerius2). As diferenças entre os confôrmeros em cada método utilizado não ultrapassa 0,5 KCal/mol.

mitiu que ela permanecesse na forma planar. Com MM verificamos que o resultado utilizando o campo de força UFF disponível no programa Cerius2 [1] se apresentou em completa concordância com os métodos semi-empíricos. Outra observação são as posições de 90° entre o plano do benzeno dos radicais em relação ao plano da mesa da molécula. As dimensões da VL otimizada também apresentaram estar próximas dos resultados do experimento de STM [77], ~ 25 Å de comprimento e ~ 15 Å de largura, figura 11.2.

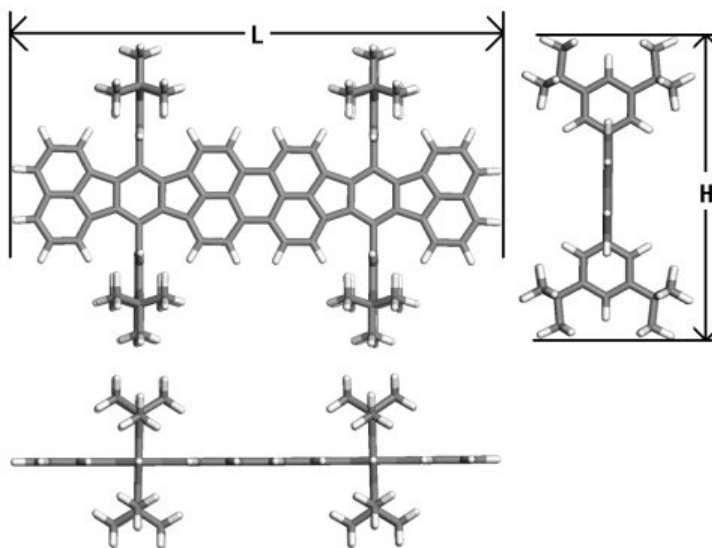


Figura 11.2: Dimensões da VL (confôrmero B) otimizadas no vácuo.

Na tentativa de simular as VL levando em conta algumas das condições experimentais otimizamos com MM a VL sobre uma superfície congelada de Cu[110], colocando a mesa da VL ao longo da direção [1-10] da superfície [110] como apresentado na figura 11.3a. Semelhante ao resultado da otimização da molécula isolada as diferenças entre as duas conformações da VL sobre Cu[110] na otimização se deram apenas pelas posições dos grupos CH_3 que entram

em contato com a superfície. Neste nível de simulação a interação da molécula com o substrato de Cu[110] é basicamente interação de van der Waals (VDW), uma vez que todo o sistema é neutro. A estabilidade dos confôrmeros é invertida e a conformação B passa ser mais estável que a conformação A por 0,5 KCal/mol. Essa diferença de estabilidade sobre a superfície de Cu[110] é coerente pois na conformação B temos 8 hidrogênios tocando a superfície e na conformação A somente 4 hidrogênios.

Como interação da molécula com o substrato é diferente para as diversas posições (com exceção das posições da VL em outra posição semelhante à inicial dada pela simetria da superfície), discretizamos o problema mapeando a energia do sistema variando o ângulo entre o eixo de maior simetria da VL e a direção Cu[1 $\bar{1}$ 0] (figura 11.3). Na figura 11.3A a VL está a 0° com relação à direção [1 $\bar{1}$ 0] e na figura 11.3B a VL está 70° rotacionada com relação a direção [1 $\bar{1}$ 0].

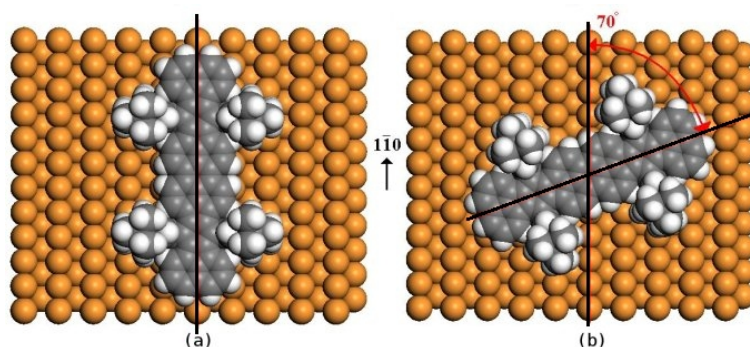


Figura 11.3: Representação da VL sobre uma superfície de Cu[110]. a) VL na posição de 0° e b) 70° com relação a direção [1 $\bar{1}$ 0]. A linha sobre a molécula no esquema da esquerda indica o caso onde a molécula está com o seu eixo de maior simetria paralelo a direção [1 $\bar{1}$ 0] do plano do Cu[110], e à direita a 70°.

O passo utilizado foi de 5° em que para cada situação o anel central da VL foi mantido congelado, depois repetimos os cálculos com a mesa da VL congelada (figura 11.4a). Utilizamos este procedimento de congelar partes da molécula para termos um maior controle sobre a posição da molécula, uma vez que, se não houvesse o congelamento de uma parte da molécula ela tenderia a retornar para a posição de equilíbrio. Este resultado nos permitiu observar regiões favoráveis de acomodação da VL sobre a superfície de Cu[110], uma simulação simplificada dos possíveis locais onde a VL poderia se acomodar no processo de deposição experimental. De acordo com a figura 11.4a os mínimos ocorrem em 0°, 35° e 70°. Experimentalmente [77] não foi observada a configuração correspondente à posição de 35°, um possível motivo seria pelo fato de ser um mínimo com um vale estreito e pequeno, ao contrário do que se observa com os ângulos de 0° e 70°. Com a figura 11.4a podemos

verificar os mínimos do sistema permitindo que a VL estacione nas posições de 0° e 70° sobre a superfície de Cu[110].

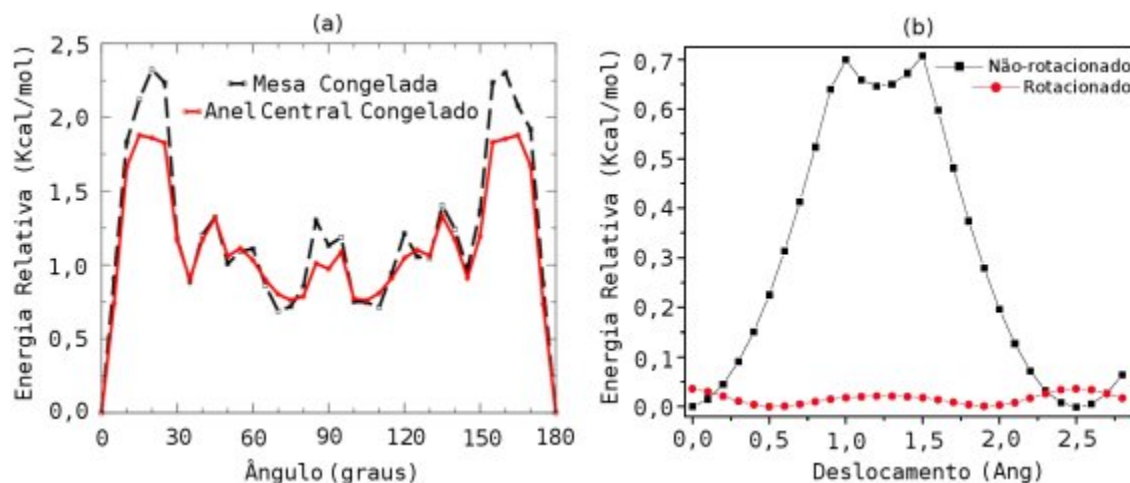


Figura 11.4: (a) Energia relativa da VL sobre a superfície Cu[110] para diferentes orientações angulares. A posição não-rotacionada está em 0° e a rotacionada a 70° . (b) Energia relativa do potencial de translação da VL (0° e 70°) sobre a superfície Cu[110] para passos de 0,1 Å.

Para verificar o processo de difusão, lembrando que foram observadas difusões somente quando a VL estava rotacionada, calculamos a energia de translação para a VL rotacionada e não rotacionada (figura 11.4b). Para obter o perfil de translação da VL partimos da configuração inicial dada pela figura 11.3 e então deslocamos a molécula (no sentido de baixo para cima da página) em passos de 0.1 Å. Para a molécula não-rotacionada é observada uma barreira de energia maior comparada com o caso da molécula rotacionada. Essa barreira de energia ($\sim 0,7$ KCal/mol) nos mostra para o caso estático a dificuldade que a VL não rotacionada tem ao tentar percorrer a trajetória na direção $[1\bar{1}0]$ do Cu[110], o que não acontece para o caso rotacionado onde a barreira energia é de $\sim 0,005$ KCal/mol. No entanto o caso estático não revela muito sobre as barreiras que a VL viria ter que superar para a difusão, pois o caso estático é como se tivéssemos a 0 K, então no caso estático nos mostra o mínimo valor para a barreira de energia, sendo assim uma barreira de $\sim 0,7$ KCal/mol poderia ser superada facilmente pela energia térmica da temperatura ambiente.

A partir desses dois sistemas da VL rotacionada e não rotacionada, previamente otimizados, realizamos simulações de dinâmica molecular de impulso atribuindo velocidades iniciais à VL variando de 0,4-0,9 Å/ps na direção $[1\bar{1}0]$, mantendo a superfície de cobre rígida. Na simulação de dinâmica de impulso atribuímos as velocidades dos átomos para uma determinada direção e sentido, com o ensemble NVE. Para todas as simulações utilizamos passos (Time step) de 1,0 fs. Nessas simulações todos os casos para a molécula rotacionada ocor-

reram difusões, para os casos da VL não-rotacionada as difusões não ocorrem desde que a velocidade inicial aplicada aos átomos da VL não ultrapasse os 0,8 Å/ps. Valores acima de 0,8 Å/ps fazem com que a VL não rotacionada supere qualquer potencial que bloqueie o seu deslocamento sobre o Cu[110], ocorrendo o deslocamento.

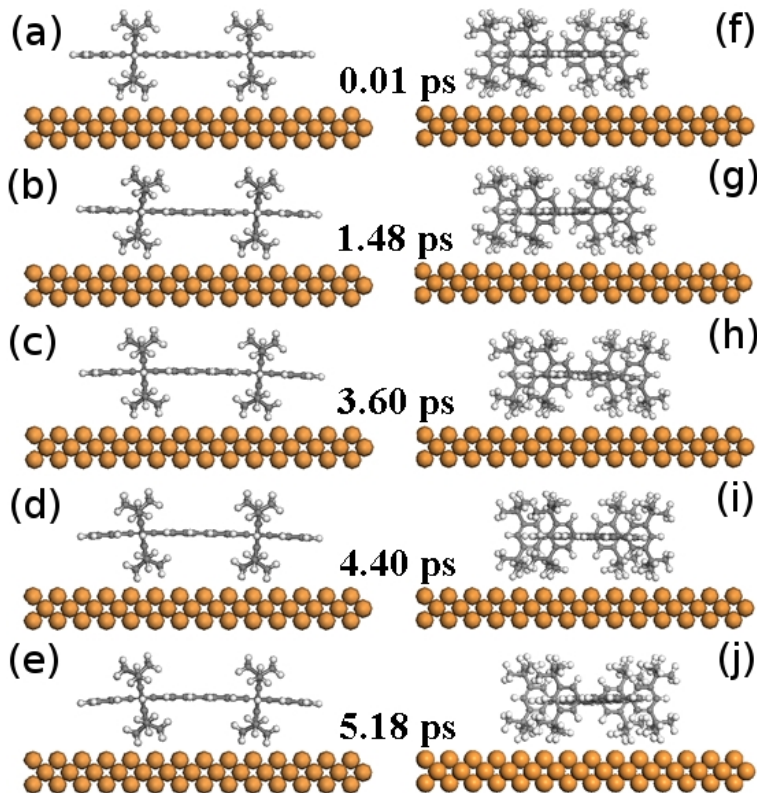


Figura 11.5: Figuras do deslocamento da VL a-e) não rotacionada e f-j) rotacionada nos primeiros instantes de simulação.

Na figura 11.5 mostramos os primeiros instantes da simulação com algumas imagens extraídas das simulações em que para o caso não rotacionado (figura 11.5a-e) o processo de difusão não ocorre. No primeiro pico segundo (figura 11.5a) a VL está iniciando o deslocamento e logo após, em 3,6 ps (figura 11.5c), os hidrogênios dianteiros interagem fortemente com a superfície de cobre. Neste momento os hidrogênios ficam “presos” entre os átomos de cobre e como no processo dinâmico todo o resto da VL ainda está em movimento os hidrogênios dianteiros ficam ainda mais presos na superfície de cobre, em analogia com uma cunha para encabar uma enxada. Nos próximos instantes, em 4,40 ps (figura 11.5d) e 5,18 ps (figura 11.5e), a VL já não consegue seguir a trajetória e passa a transferir momento para as pernas traseiras, projetando-as na direção do movimento inicial fazendo com que a mesa se deforme.

Como foi visto para o caso estático na figura 11.4b, a VL não rotacionada sente o potencial

da superfície de cobre e cessa o movimento translacional como observado na figura 11.5a-e. Para complementar o estudo do deslocamento calculamos a força do sistema no tempo a partir do cálculo de DM como pode ser visto na figura 11.6a. O gráfico para a VL não rotacionada nos mostra que a força nos instantes iniciais é suficiente grande, ~ 20 vezes maior que para o caso da molécula rotacionada, em consequência da interrupção do movimento. A força inicialmente grande está justificada pela parada brusca da VL quando os hidrogênios dianteiros ficam presos no substrato e consequentemente deforma todo o restante da molécula. A sequência de imagens da figura 11.5 são correspondentes aos pontos de mínimos e máximos da figura 11.6. Poderíamos associar essa deformação com a colisão de um carro na traseira de um caminhão, onde maior parte do momento é transferido para o carro, na simulação a energia do movimento dada inicialmente para a molécula é transferida em forma de deformação da mesa e flexão das pernas.

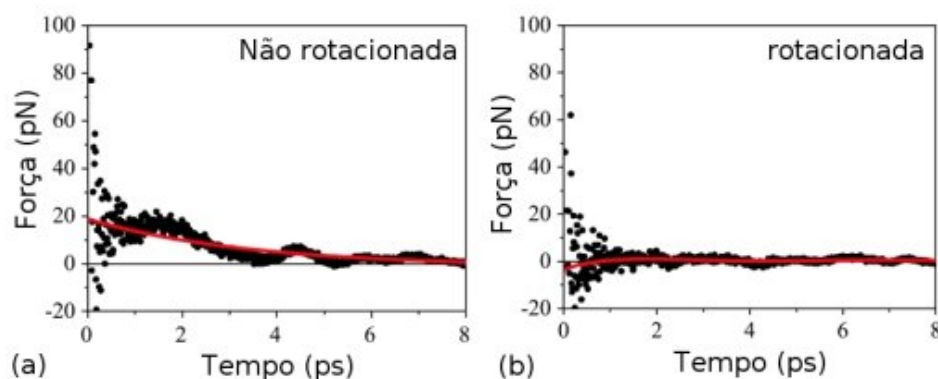


Figura 11.6: Perfil da Força dinâmica para os casos (a) não rotacionado e (b) rotacionado.

Para a VL rotacionada nenhum obstáculo é observado para que não ocorra a difusão e pode ser observada nas figuras 11.4a, 11.5f-j, 11.6b. Na posição rotacionada de 70° as pernas encontram um trilho na superfície de cobre, como rodas sobre um trilho, favorecendo o processo de deslocamento. Na figura 11.5a-e os átomos da VL não rotacionada que fazem contato com o substrato estão perfeitamente encaixados entre os átomos de cobre, o que não se observa para a VL rotacionada. Este encaixe impede fortemente o movimento, pois todos os hidrogênios estão cada um em uma fenda entre os átomos de cobre. Para a VL rotacionada não acontece o encaixe perfeito dos hidrogênios nas fendas, entre os átomos de cobre. Isto implica que cada perna não sente simultaneamente o potencial da fenda entre os átomos de cobre e no caso não rotacionado todos os átomos das pernas sentem simultaneamente os potenciais das fendas entre os átomos da superfície de cobre.

Poderíamos questionar se o mesmo efeito seria possível para outras direções cristalográficas além da direção [110]. Da variedade de superfícies que podemos construir teoricamente,

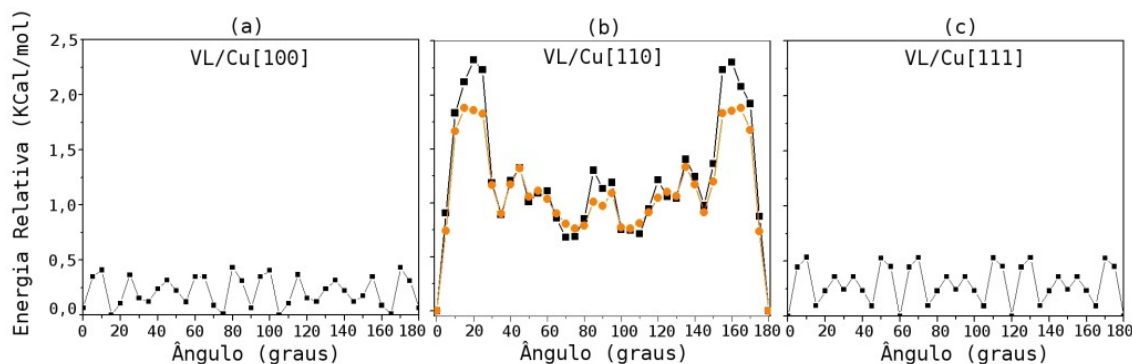


Figura 11.7: Energia Potencial do mapeamento da VL sobre superfície de Cu (a) [100], (b) [110] e (c) [111]. Mapeamento da VL sobre superfícies, semelhante ao caso da figura 11.4a.

utilizamos outras duas superfícies de Cu, a [100] e a [111]. Sobre essas superfícies mapeamos o potencial rotacional da VL da mesma maneira feita para a figura 11.4a. Ilustrado na figura 11.7 podemos ver os perfis do potencial de rotação para as direções [100] (figura 11.7a) e [111] (figura 11.7c). A figura 11.7b é a mesma da figura 11.4b. Todos os gráficos da figura 11.7 estão na mesma escala, justamente para mostrar que as diferenças são evidentes entre as direções [100] e [111] com a direção [110]. Os conjuntos VL sobre Cu[100] e VL sobre Cu[111] apresentam alguns mínimos como podemos perceber, mas as barreiras entre os mínimos são extremamente pequenos em energia comparado com o conjunto VL sobre Cu[110]. De algumas simulações com dinâmica de impulso para VL sobre as superfícies [100] e [111], não é observado o estado em que a VL permanece parada e também o estado em que ela se desloca com facilidade sobre os trilhos comparado com a VL rotacionada sobre Cu[110].

11.1 Conclusões

Inicialmente descrevemos a geometria da molécula VL no vácuo com diversas metodologias e em seguida com métodos clássicos sobre uma superfície de Cu[110]. A geometria da VL apresenta uma “mesa” planar com quatro “pernas” (*3,5 di-tert-butyl-fenil*) perpendiculares à “mesa”, tanto no vácuo como sobre a superfície metálica de Cu[110]. Com o método de mecânica molecular (MM) utilizando o potencial UFF (seção 2.1) mapeamos as posições de equilíbrio da VL sobre Cu[110]. Verificamos que a VL possui posições preferenciais com mínimos bem definidos sobre Cu[110]. A partir das informações dos cálculos de MM realizamos o estudo do comportamento dinâmico da VL sobre Cu[110] com o método de dinâmica molecular (DM). Das informações experimentais sobre difusão da VL sobre Cu[110] mapeamos com detalhes as direções preferenciais de deslocamento da VL. Utilizando uma DM de impulso verificamos que sobre Cu[110] a VL se desloca facilmente sobre uma direção na superfície

(Cu[110]) a partir de uma configuração inicial determinada pela energia potencial do gráfico 11.4a. Outras superfícies de Cu ([100] e [111]) também foram averiguadas utilizando a mesma sistemática para o caso da superfície [110], o que nos leva a concluir que para a ocorrência do efeito observado é necessário um casamento perfeito entre molécula (especificamente as parte que entra em contato com superfície) e superfície.

A explicação então por que fenômeno similar de difusão não fora nunca observado antes se explica pelo fato que a origem do fenômeno é uma combinação fortuita da geometria da VL comensurável com a superfície [110]. Alterações na molécula ou sua aplicação sobre outra superfície não produziria o fenômeno. Estes resultados são muito importantes pois são uma primeira evidência do equivalente biológico chave-fechadura.

Lock-and-key effect in the surface diffusion of large organic molecules probed by STM

ROBERTO OTERO¹, FRAUKE HÜMMELINK¹, FERNANDO SATO², SERGIO B. LEGOAS²,
PETER THOSTRUP¹, ERIK LÆGSGAARD¹, IVAN STENSGAARD¹, DOUGLAS S. GALVÃO²
AND FLEMMING BESENBACHER^{1*}

¹Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO) and Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, 8000 Aarhus C, Denmark

²Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

*e-mail: fbe@inano.dk

Published online: 24 October 2004; doi:10.1038/nmat1243

Ananoscale understanding of the complex dynamics of large molecules at surfaces is essential for the bottom-up design of molecular nanostructures^{1–8}. Here we show that we can change the diffusion coefficient of the complex organic molecule known as Violet Lander (VL, C₁₀₈H₁₀₄) on Cu(110) by two orders of magnitude by using the STM at low temperatures to switch between two adsorption configurations that differ only in the molecular orientation with respect to the substrate lattice. From an interplay with molecular dynamics simulations, we interpret the results within a lock-and-key model similar to the one driving the recognition between biomolecules: the molecule (key) is immobilized only when its orientation is such that the molecular shape fits the atomic lattice of the surface (lock); otherwise the molecule is highly mobile.

The adsorption and assembly of large organic molecules on solid surfaces has attracted considerable attention in recent years^{1–8}, partly from the point of view of basic science, partly because of the potential applications in emerging nanotechnological fields, such as molecular electronics⁸, optoelectronics⁹ or nanomechanical sensors¹⁰. In general, molecular assembly will be controlled both by thermodynamic factors—the molecules tend to assemble on surfaces into the energetically most stable structures; and by kinetic factors—the molecules diffuse and interact at surfaces, thereby creating metastable molecular nanostructures that may hinder the molecules at a given temperature from attaining the minimum-energy arrangement.

Although many studies have discussed the formation of molecular assemblies in terms of molecule–molecule and molecule–substrate interactions^{4–7}, thus addressing the thermodynamic aspects of molecular assemblies, few studies have addressed the dynamical processes that a large organic molecule can undergo when anchored on a solid surface^{11,12}. This lack of knowledge is even more evident if we realize that the complexity of the molecular species leads to a complicated energy landscape in which a variety of dynamic processes, such as diffusion, molecular rotations and conformational changes, can take place simultaneously and be coupled to each other^{12,13}.

Here we address how the orientation and shape of large and complex organic molecules influence their dynamics (diffusivity). 105

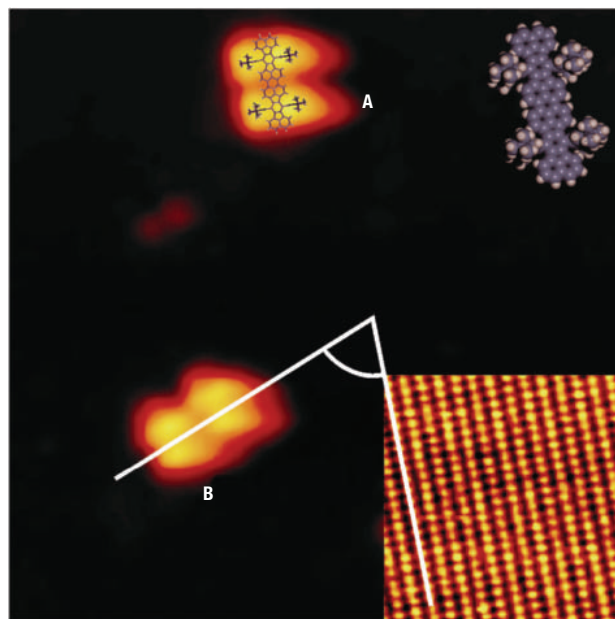


Figure 1 'Parallel' and 'rotated' VL molecules on a Cu surface. The STM image (14 × 14 nm²) shows a VL oriented along [1 10] (molecule A) and a molecule rotated with the STM tip (molecule B). The orientation can be determined by comparing with atomically resolved images of the Cu(110) surface (see bottom inset). A space-filling model of the VL is shown in the upper right corner. Superimposing a stick model of the VL molecule on top of molecule A shows the correspondence between the molecular geometry and the STM image.

To this end, we have made use of the scanning tunnelling microscope (STM) (1) to resolve the conformation and orientation of single individual molecules on the atomic scale; (2) to manipulate the orientation of individual molecules by using the STM tip as a nanoscale tool that can gently push molecules adsorbed on surfaces,

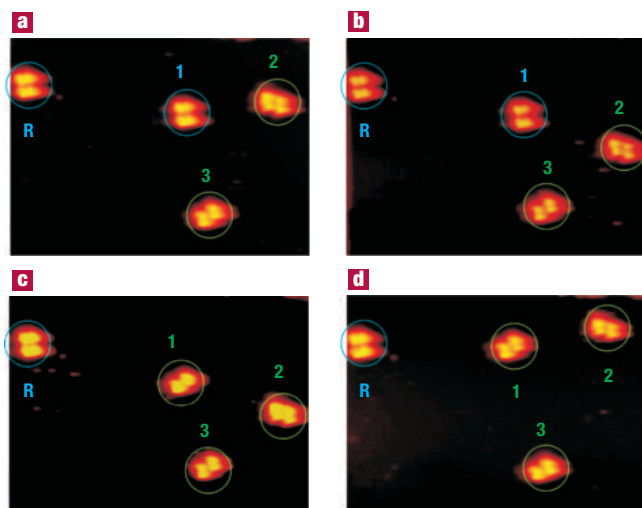


Figure 2 Snapshots of an STM movie recorded at 180 K. Images are from movie S2 (see Supplementary Information). The field of view is $28 \times 20 \text{ nm}^2$. Before the movie is started, two molecules have been rotated with the STM tip (green circles). Another two molecules are aligned along $[1\bar{1}0]$ (blue circles). Between **a** and **b** only the rotated molecules diffuse, whereas the non-rotated molecules remain in place. However, when molecule 1 is rotated 70° , as happens between the stills **b** and **c**, it also starts diffusing (**d**).

and finally (3) with the fast-scanning Aarhus STM^{12,14–17} to track the surface diffusivity of the different molecular configurations by acquiring dynamic STM movies at low temperatures. In this way, we will show that the diffusion coefficient of the complex organic molecule known as the Violet Lander (VL, $\text{C}_{108}\text{H}_{104}$) on a Cu(110) surface can be changed by two orders of magnitude by deliberately manipulating the VL molecules to change their orientation with respect to the substrate. Combining the results with molecular dynamics simulations, we show that the experimental findings can be attributed to the different registries between the molecule and the substrate for the different molecular orientations. An orientation dependence of

the molecular diffusion coefficient must play a significant role in controlling the molecular assembly of large organic molecules whose shape allows them to adopt different adsorption orientations and, thus, different registries with the substrate. Therefore, the findings will have to be taken into account in designing strategies for ordering molecules with atomic precision on a given substrate.

The Violet Lander molecule consists of a polyaromatic π -system (molecular board) with four 3,5-di-*t*-butylphenyl substituents σ -bonded to the central board; the so-called ‘spacer legs’¹⁸. Figure 1 shows the space-filling three-dimensional structure of the molecule’s gas-phase conformation. On deposition onto a Cu(110) surface the molecules appear in STM images as entities with four protrusions corresponding to high electron tunnelling probability through the spacer legs into the substrate (see molecule A in Fig. 1 compared with a stick model of the molecular structure). Previous experimental and theoretical work^{19,20} has demonstrated that the VL molecules adsorb at room temperature on the Cu(110) surface with the π -board parallel to the substrate and aligned along the close-packed $[1\bar{1}0]$ direction of the Cu substrate (parallel configuration), like molecule A in Fig. 1.

To explore the energy landscape for the VL molecule on the Cu(110) surface we have used the STM tip as a tool to push the molecule gently in a direction perpendicular to the board of the molecules, thereby manipulating the orientation of individual molecules at low temperatures (160–200 K). This procedure results in a rotation of the molecular board by 70° with respect to the close-packed $[1\bar{1}0]$ direction of the Cu substrate in about 60% of the cases (see molecule B in Fig. 1). When the molecules are manipulated on a flat terrace they can be forced into no other orientations. The rotated configuration can only be observed at temperatures below 200 K, and in this range of temperatures they do not spontaneously switch to the non-rotated configuration. They are thus trapped in a metastable state that is kinetically stabilized at low temperatures. No significant conformational change of the molecules occurs during the manipulation process.

Figure 2a and b displays two snapshots of an STM movie recorded at 180 K showing a $28 \times 20 \text{ nm}^2$ area with two molecules in the parallel configuration (blue circles) and two molecules in the rotated configuration, which have been manipulated with the STM tip before the movie started (green circles). From the STM movies the molecular diffusion coefficient can be determined by

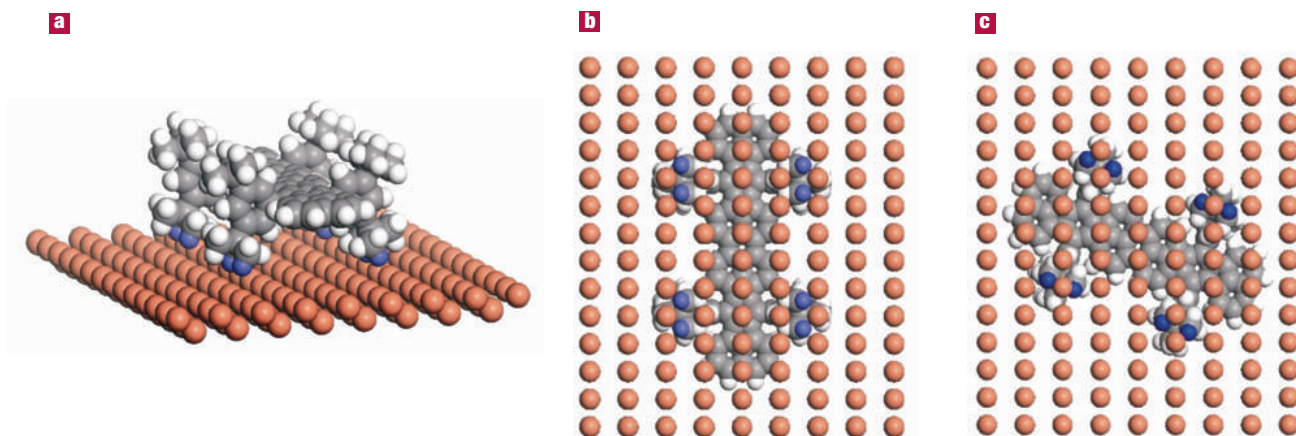


Figure 3 Ball-models for VL molecules adsorbed on a Cu(110) surface. **a**, Model for a VL molecule adsorbed on a Cu(110) substrate. The contact H atoms are depicted in bright blue. **b**, **c**, Bottom views of the adsorbed VL molecule and first Cu layer, showing the different registries between the contact H atoms and the fourfold hollow sites for the non-rotated (**b**) and rotated (**c**) molecules.

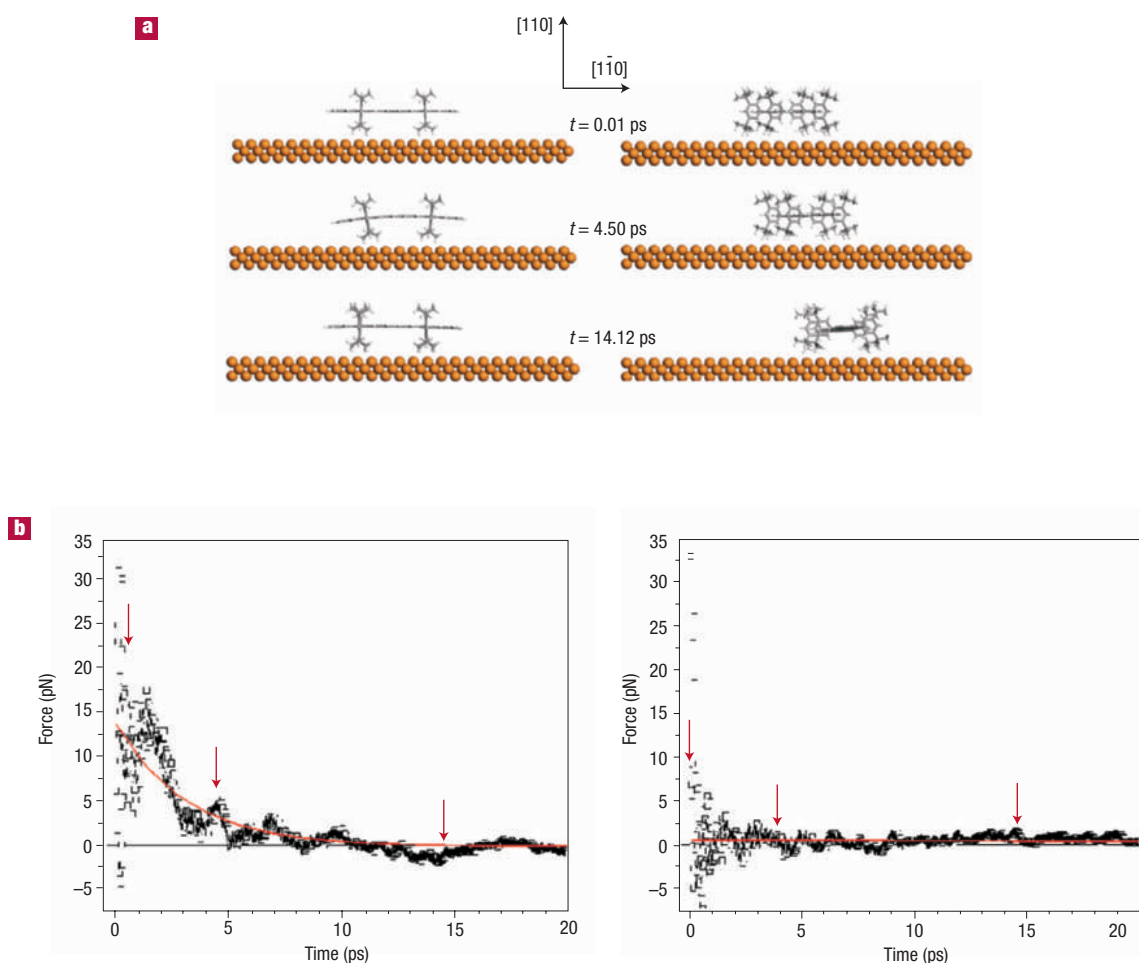


Figure 4 Molecular dynamics simulations showing the temporal evolution of VL molecules adsorbed on Cu(110) after an initial impulse. The impulse imparted is 0.08 nm ps^{-1} . **a**, Snapshots of the calculated temporal evolution of the non-rotated (left column) and rotated (right column) VL molecules on Cu(110) during the first 20 ps. **b**, Calculated force profiles for the non-rotated (left) and rotated (right) VL molecules.

tracking the position of the individual molecules, as demonstrated previously¹². Surprisingly, whereas the manipulated molecules in the rotated configuration are found to diffuse along the $[1\bar{1}0]$ direction with a diffusion coefficient of $D = (4.8 \pm 0.5) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, the molecules in the parallel configuration do not change their relative positions in the timespan of the STM movies (several minutes), corresponding to a diffusion coefficient of less than $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (see movie S1 in Supplementary Information). We thus conclude that the diffusion coefficient increases by at least two orders of magnitude when the molecular orientation changes from being aligned parallel to the close-packed direction of the Cu(110) surface to being rotated by 70° .

As shown in Fig. 2c and d and Supplementary Information movie S2, the diffusion of the non-rotated molecules (here molecule 1) can be initiated at will by simply rotating the VL molecules with the STM tip. The orientation of molecule 1 is changed as a result of the STM manipulation between Fig. 2b and c, while molecule R is kept as a reference point. Although molecule 1 was immobile before the manipulation, once its board is rotated, it is observed to diffuse (Fig. 2d) with the same diffusion constant as other rotated molecules. Similarly, the molecular diffusion can be stopped at any time simply by flipping the molecule back to its original parallel configuration (see Supplementary Information movie S3). The diffusion of the 10 fourfold hollow sites.

individual VL molecules can thus be activated or deactivated by STM-induced molecular rotations with respect to the close-packed direction of the Cu(110) surface.

These results can be intuitively understood by considering the extent to which the 3D VL shape fits the atomic lattice of the Cu(110) substrate. The VL molecule adsorbed on the Cu substrate exposes eight hydrogen atoms at the bottom of the legs (bright blue atoms in Fig. 3a) that provide the closest contact between the surface and the molecule. In the non-rotated geometry, these H atoms are in perfect registry with the fourfold hollow sites of Cu(110): the molecular shape fits the atomic lattice of the substrate (Fig. 3b). Any displacement of the molecule's centre of mass results in a less good fit between the H atoms and the fourfold hollow sites of the Cu(110) surface. Mechanical excitations of the molecules (collision with surface phonons) are likely to result in conformational changes rather than in net displacements. For the rotated molecules, however, the registry between the H atoms and the fourfold hollow sites of the substrate is not as good (see Fig. 3c): the molecular shape no longer fits the atomic registry of the substrate template. In this case, mechanical excitations would be expected to result in molecular displacements, because a displacement of the centre of mass does not significantly alter the registry between the H atoms and the

To quantify how the shape complementarity described above affects the diffusion coefficient of rotated and non-rotated VL molecules, we have carried out molecular dynamics simulations^{21,22} of VL molecules on Cu(110). The only two low-energy configurations we find for the VL molecules on the Cu(110) surface are those with the board of the VL molecules either aligned along the [110] direction or rotated by 70° relative to this direction, in excellent agreement with our experimental findings. The VL molecule adsorbed in the non-rotated geometry turns out to be 0.75 kcal mol⁻¹ more stable than the VL adsorbed in the rotated geometry, according to our calculations. We subsequently investigated the dynamical behaviour of rotated and non-rotated VL molecules on Cu(110) by imparting to the molecules an initial momentum estimated from the temperature we try to simulate, thereby simulating the mechanical excitation resulting from the collision with a surface phonon, as described elsewhere²¹. Figure 4a shows three snapshots of the temporal evolution of non-rotated (left column) and rotated (right column) VL molecules for an equal initial velocity of 0.08 nm ps⁻¹. Whereas the rotated molecules move over several unit cells (see Supplementary Information movie S4), the diffusion of the non-rotated molecules is frustrated after a few picoseconds (see Supplementary Information movie S5). To obtain a net displacement of the non-rotated molecules, impulses larger than 0.09 nm ps⁻¹ need to be applied, corresponding to temperatures above room temperature. In contrast, the threshold for the displacement of the rotated molecules is much smaller. The force exerted by the surface on the VL molecules as a function of time can be extracted from our calculations (Fig. 4b). In the case of the non-rotated molecules, a relatively strong restoring force acts during the first picoseconds, which impedes the displacement of the molecule's centre of mass. This force is, however, almost absent in the case of the rotated molecules. We can thus conclude that the fit of the VL's shape with the atomic lattice of the substrate in the non-rotated geometry actually locks the molecule in place, whereas the rotated molecules, whose shape does not fit the substrate template, are easily displaced on the surface and, thus, highly mobile.

The dynamics of large organic molecules on surfaces is, therefore, analogous to the dynamics of the so-called lock-and-key recognition between enzymes and the substrate on which they act²³. In the case of enzymes, this binding takes place only when the binding geometry of the substrate (key) makes an exact fit to the enzyme's active site (lock): any other binding geometry would decrease the fit between the enzyme and the substrate, thereby decreasing the binding energy. This alternative binding geometry can thus be considered as a metastable state that will either decay into the correct binding geometry, provided that there are no kinetic limitations, or lead to a dissociation of the dimer, and the substrate molecule would eventually be released and drift away from the active centre. In the case of the VL molecules, when deposited at high temperature (no kinetic stabilization of metastable states) all VL molecules (key) are oriented parallel to the close-packed direction in such a way that their shape fits the atomic lattice of the Cu(110) surface (lock). A metastable configuration, in which the molecules are rotated and therefore do not fit the Cu(110) substrate, can be forced with the STM tip and stabilized at low temperatures. The interaction between the substrate and the rotated molecules is markedly decreased by the lack of registry with the substrate template and the molecules thus move from their adsorption sites, that is, diffuse on the surface.

Our results indicate that the mechanical stability of complex molecular species on solid surfaces depends strongly on the complementarity between the molecular 3D shape and the atomic registry of the substrate. Molecules with a shape that fits the atomic lattice of the substrate have a very low diffusivity and therefore such molecular nanostructures are stable for longer time spans. The results are thus of great relevance to the emerging area of nanotechnology in which functional molecular nanostructures are built in a bottom-up approach.

METHODS

All the experiments were carried out in an ultra-high-vacuum chamber (base pressure < 1 × 10⁻¹⁰ torr) equipped with facilities to prepare single crystal surfaces and the home-built variable-temperature Aarhus STM^{22,24-27}. The molecules were deposited from solid phase by thermal evaporation onto a Cu(110) substrate held at room temperature. The sample is subsequently transferred to the STM at the chosen temperature.

In the manipulation experiments, the tip approaches the surface in such a manner that the tunnelling resistance decreases by two orders of magnitude (from 5 to about 0.05 GΩ). The STM movies are acquired at a rate of one frame every 10 seconds.

We have carried out geometry optimizations and molecular dynamics simulations in the framework of classical mechanics with a standard molecular force field (UNIVERSAL1.02 molecular force field, available from Accelrys, as part of Materials Studio and Cerius2 program suites; <http://www.accelrys.com>), which includes van der Waals, bond stretch, bond angle bend and torsional rotation terms. We considered structures (the Lander molecule and Cu substrate) containing up to ~1,800 atoms, which precludes the use of full quantum methods.

For all simulations, the following convergence criteria were used: maximum force of 5 × 10⁻³ kcal mol⁻¹ Å⁻¹, r.m.s. deviations of 10⁻³ kcal mol⁻¹ Å⁻¹, energy differences of 10⁻⁴ kcal mol⁻¹, maximum atomic displacement of 5 × 10⁻⁵ Å, and r.m.s. displacement of 10⁻⁵ Å. After initial minimization procedures, impulse dynamics was used at specific temperatures. The Lander molecule was subject to initial velocities ranging from 0.4 to 0.9 Å ps⁻¹. The copper substrate remained fixed, at the bulk nearest-neighbour distances. Time steps of 1 fs were used for all dynamics simulations.

Received 12 May 2004; accepted 2 September 2004; published 24 October 2004.

References

- Rosei, F. *et al.* Properties of large organic molecules on metal surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **71**, 95–146 (2003).
- Rosei, F. *et al.* Organic molecules acting as templates on metal surfaces. *Science* **296**, 328–331 (2002).
- Moresco, F. *et al.* Probing the different stages in contacting a single molecular wire. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 036601 (2003).
- Yokoyama, T., Yokoyama, S., Kamikado, T., Okuno, Y. & Mashiko, S. Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape. *Nature* **413**, 619–621 (2001).
- Barth, J. V. *et al.* Building Supramolecular nanostructures at surfaces by hydrogen bonding. *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* **39**, 1230–1234 (2000).
- Theobald, J. A., Oxtoby, N. S., Phillips, M. A., Champness, N. R. & Beton, P. H. Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies. *Nature* **424**, 1029–1031 (2003).
- Eremtchenko, M., Schaefer, J. A. & Tautz, F. S. Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. *Nature* **425**, 602–605 (2003).
- Gimzewski, J. K. & Joachim, C. Nanoscale science of single molecules using local probes. *Science* **283**, 1683–1688 (1999).
- Cai, C. *et al.* Oblique incidence organic molecular beam deposition and nonlinear optical properties of organic thin films with a stable in-plane directional order. *Adv. Mater.* **11**, 745–749 (1999).
- Lang, H. P., Hegner, M., Meyer, E. & Gerber, C. Nanomechanics from atomic resolution to molecular recognition based on atomic force microscopy technology. *Nanotechnology* **13**, R29–R36 (2002).
- Weckesser, J., Barth, J. V. & Kern, K. Direct observation of surface diffusion of large organic molecules at metal surfaces: PVBA on Pd(110). *J. Chem. Phys.* **110**, 5351–5354 (1999).
- Schunack, M. *et al.* Long jumps in the surface diffusion of large molecules. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 156102 (2002).
- Dobbs, K. D. & Doren, D. J. Dynamics of molecular surface diffusion: Energy distributions and rotation–translation coupling. *J. Chem. Phys.* **99**, 10041–10051 (1993).
- Lægsgaard, E. *et al.* A high-pressure scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3537–3542 (2001).
- Besenbacher, F. Scanning tunnelling microscopy studies of metal surfaces. *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1737–1802 (1996).
- Horch, S. *et al.* Enhancement of surface self-diffusion of platinum atoms by adsorbed hydrogen. *Nature* **398**, 134–136 (1999).
- Schaub, R. *et al.* Oxygen-mediated diffusion of oxygen vacancies on the TiO₂(110) surface. *Science* **299**, 377–379 (2003).
- Gourdon, A. Synthesis of “molecular Landers”. *Eur. J. Org. Chem.* 2797–2801 (1998).
- Zambelli, T. *et al.* Conformations of a long molecular wire with legs on a Cu(100) surface. *Chem. Phys. Lett.* **348**, 1–6 (2001).
- Otero, R. *et al.* Nanostructuring Cu surfaces using custom-designed molecular molds. *Nano Lett.* **4**, 75–78 (2004).
- Legoas, S. B. *et al.* Molecular-dynamics simulations of carbon nanotubes as gigahertz oscillators. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 055504 (2003).
- Baughman, R. H. & Galvão, D. S. Crystalline networks with unusual predicted mechanical and thermal properties. *Nature* **365**, 735–737 (1993).
- Stryer, L. *Biochemistry* (Freeman, New York, 1997).

Acknowledgements

We acknowledge financial support from the Danish Ministry for Science, Technology and Innovation through the iNANO Center, from the VELUX foundation and from the EU network ‘Manipulation of individual atoms and molecules’ (AMNIST). R.O. acknowledges financial support from the EU through a Marie Curie Individual Fellowship. F.S., S.B.L. and D.S.G. acknowledge financial support from the Brazilian Agencies CNPq and FAPESP. We thank A. Gourdon for providing the molecules. Correspondence and request for materials should be addressed to F.B. Supplementary Information accompanies the paper on www.nature.com/naturematerials

Competing financial interests

The authors declare that they have no competing financial interests.

Capítulo 12

Perspectivas

Nesta tese desenvolvemos dois temas de pesquisa utilizando ferramentas de dinâmica molecular. Dentro do propósito inicial concluímos uma grande parte dos objetivos que foi entender o comportamento experimental da VL sobre uma superfície de Cu[110] e a formação de LACs metálicas. Sabemos que as possibilidades de investigação não estão esgotadas e muito pelo contrário, por serem temas atuais, as possibilidades estão somente iniciando.

Para a VL e outras moléculas da sua família dois tópicos são interessantes e importantes na descrição teórica. O primeiro tópico é o comportamento da VL sobre superfície metálica de Cu[110] de um ponto de vista da metodologia quântica bem como a influência de uma ponta de STM na sua conformação. O segundo tópico é o tratamento coletivo das moléculas de Lander sobre superfície metálica visando a propriedade de auto-organização.

Para os NWs muitos estudos ainda estão para serem feitos. Da parte estrutural, sistemas como Pb, Pd, Al, entre outros ainda foram poucos explorados e são bons candidatos a serem investigados. A formação de NWs em baixas temperaturas também é um tema bastante novo e possui grande interesse como o estudo de defeitos causados por falha de empilhamento, em que devido às condições de baixas temperaturas fica mais fácil de serem observados em função da mobilidade do sistema. As ligas do ponto de vista do transporte ainda estão em fase inicial e poucos trabalhos foram desenvolvidos.

Estes assuntos são somente alguns tópicos estendidos em função do trabalho desenvolvido nesta tese, não sendo as únicas, e várias outras abordagens podem ser realizadas.

Referências Bibliográficas

- [1] Cerius2 is available from Accelrys Inc. Part of Materials Studio and the Cerius2 program suites. <http://www.accelrys.com>.
- [2] C. E. T. G. da Silva. *Cadernos de Estudos Avançados - Uma Introdução à Nanotecnologia*, volume 1(2). Instituto Oswaldo Cruz - Fiocruz, Rio de Janeiro - RJ - Brasil.
- [3] C. E. T. G. da Silva. Brasil aposta na ciência e na nanotecnologia, 2005. Entrevista dada pelo professor emérito Cylon Gonçalves da Silva ao projeto Nanoaventura. <http://www.nanoaventura.org.br/cylon.pdf>.
- [4] N. Agraït, A. L. Yeyati, , and J. M. van Ruitenbeek. *Phys. Rep.*, 377:81, 2003.
- [5] National Nanotechnology Coordination Office NNCO. *Instrumentation and Metrology for Nanotechnology*. USA, 2004. Report of the National Nanotechnology Initiative Workshop, January 27-29, <http://www.nano.gov>.
- [6] U. Landman, W. D. Luedtke, N. Burnham, and R. J. Colton. *Science*, 248:454, 1990.
- [7] U. Landman, W. D. Luedke, B. E. Salisbury, and R. L. Whetten. *Phys Rev Let*, 77:1362, 1996.
- [8] A.I. Yanson, G. Rubio-Bollinger, H. E. van Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek. *Nature*, 395:783, 1998.
- [9] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi. *Science*, 395:780, 1998.
- [10] Y. Kondo and K. Takayanagi. *Phys Rev Let*, 79:3455, 1997.
- [11] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh. *Nature*, 375:767, 1995.
- [12] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junqueira, P. Ordejón, A. Garcia, and J. M. Soler. *Phys Rev Let*, 83:3884, 1999.
- [13] V. Rodrigues, T. Führer, and D. Ugarte. *Phys Rev Let*, 85:4124, 2000.

- [14] T. Kizuka, S. Umehaa, and S. Fujisawa. *Jpn J Appl Phys*, 240:L71, 2001.
- [15] S. R. Bahn and K. W. Jacobsen. *Phys Rev Let*, 87:266101, 2001.
- [16] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio. *Phys. Rev. Lett.*, 87:256102, 2001.
- [17] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, and S. Vieira. *Phys. Rev. Lett.*, 87:026101, 2001.
- [18] S. B. Legoas, D. S. Galv ao, V. Rodrigues, and D. Ugarte. *Phys. Rev. Lett.*, 88:076105, 2002.
- [19] A. Isaacs. *A Dictionary of Physics*. Oxford University Press Inc., 2003.
- [20] G. Keserü and I. Kolossváry. *Molecular Mechanics and Conformational Analysis in Drug Design*. Blackwell Science Ltd, 1999. website: www.blackwell-science.com.
- [21] L. Kale, R. Skeel, M. Bhandarkar, R. Brunner, A. Gursoy, N. Krawetz, J. Pjilips, A. Shinozaki, K. Varadarajan, and K. Shulten. *J. Comp. Phys.*, 151:283–312, 1999.
- [22] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, , and W.M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10024–10035, 1992.
- [23] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation - Elementary Methods*. John Willey & Sons, Inc., 1992.
- [24] D. C. Rapaport. *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2001.
- [25] F. Ercolessi. A molecular dynamics primer. <http://www.ud.infn.it/~ercolessi/md/md/>, <http://www.freescience.info/books.php?id=225>, 1997.
- [26] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.
- [27] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 165:201, 1967.
- [28] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1996.
- [29] H. C. Andersen. *J. Comp. Phys.*, 52:24, 1983.
- [30] F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids*, 29:1235, 1968. [*Surf. Sci.* 15, 535(1969)].
- [31] A. P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Oxfor University Press Inc, 1996.
- [32] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids*, 31:1295, 1970.

- [33] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids*, 32:285, 1971.
- [34] F. Cleri and V. Rosato. *Phys Rev B*, 48:22, 1993.
- [35] D. Tomanek, A. A. Aligia, and C. A. Balseiro. *Phys Rev B*, 32:5051, 1985.
- [36] P. Z. Coura and S. O. Dantas. 2004. Trabalho ainda não publicado, contato pode ser encontrado nos artigos inclusos desta tese.
- [37] V. Rosato, M. Guilope, and B. Lengrand. *Philos Mag A*, 59:321, 1989.
- [38] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *cond-mat/0211443*, pages 1–43, 2005. Fourth revision; <http://arXiv.org/archive/cond-mat>.
- [39] Gnu *General Public License*. Versão 2, Junho de 1991; Copyright (C) 1989, 1991 Free Software Foundation, Inc. 51 Franklin Street, Fifth Floor, Boston, MA 02110-1301, USA; <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.html>.
- [40] P. Ordejón, E. Artacho, and M. Soler. *Phys Rev B*, 53:10441, 1996. Siesta Program; version 1.3f1p; <http://www.uam.es/siesta>.
- [41] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, 92:508, 1990. DMOL3 is available from Accelrys, Inc. as part of Materials Studio and the Cerius2 program suites; <http://www.accelrys.com>.
- [42] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, 113:7756, 2000.
- [43] T. Ozaki. Openmx dft program, 2005. disponível em <http://staff.aist.go.jp/t-ozaki>, programa distribuído sobre licença GNU *General Public Licence - GPL*.
- [44] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. Y. Raty, and D.C. Allan. *Comp. Mat. Sci.*, 25:478–492, 2002. <http://www.abinit.org>.
- [45] G. Kresse and J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.*, 6:15, 1996.
- [46] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties (karlheinrich schwarz, techn. universität wien, austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [48] PWscf Quantum-ESPRESSO, 1991. Programa distribuído sobre licença GNU *General Public Licence - GPL*; disponível em <http://www.democritos.it/scientific.php>.
- [49] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, and *et al.* *J. Comput. Chem.*, 14:1347, 1993. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.

- [50] M. J. Frisch and *et al.* Gaussian 03, revision c.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [51] PC Spartan Pro vs 1.0. <http://www.wavefun.com>.
- [52] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [53] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [54] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo - SP - Brasil, 2004. ISBN 85-88325-16-0; <http://www.livrariadafisica.com.br>.
- [55] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, Berlin - New York, 2003. Lectures Notes in Physics 620, ISBN 3540030832.
- [56] N. H. Morgon and R. Custódio. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, 18:44, 1995.
- [57] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte. *Phys Rev B*, 67:045412, 2003.
- [58] A. Delin, E. Tosatti, and R. Weht. *Phys Rev Lett*, 92(5), 2004. art no. 057201.
- [59] Varlei Rodrigues. *Efeitos do Arranjo Atômico na Condutância Quântica de Nanofios Metálicos*. PhD thesis, Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas, IFGW - Unicamp, CP 6165, CEP 13084-970, Campinas - SP, Brasil, 2002. <http://www.ifi.unicamp.br>, tese on-line no sítio da biblioteca do IFGW.
- [60] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraï, K. W. Jacobsen, and S. Vieira. *Phys Rev Lett*, 87:026101, 2001.
- [61] Y. Kondo and K. Takayanagi. *Science*, 289:606, 2000.
- [62] Y. Oshima and A. Onga. *Phys Rev Lett*, 91:205503, 2003.
- [63] H. S. Park and J. A. Zimmerman. *Script Materialia*, 54:1127, 2006.
- [64] H. S. Park and J. A. Zimmerman. *Phys Rev B*, 72:054106, 2005.
- [65] Slackware linux. vs 10.2; Sítio oficial <http://www.slackware.com>.
- [66] J. G. C. Perez, V. Rodrigues, J. Bettini, J. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão, and D. Ugarte. *Phys Rev Lett*, 93(12):1, 2004.

- [67] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek. *Phys Rev Lett*, 87:266102, 2001.
- [68] F. Sato, A. S. Moreira, J. Bettini, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvao. *Phys. Rev. B*, 74:193401, 2006.
- [69] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte. *Phys Rev B*, 67:045412, 2003.
- [70] V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, and D. Ugarte. *Phys Rev B*, 65:153402, 2002.
- [71] J. M. Soler, I. L. Garzón, and J. D. Joannopoulos. *Sol. St. Commun.*, 117:621, 2001.
- [72] J. Zhao, Y. Luo, and G. Wang. *Eur. Phys. J. D*, 14:309, 2001.
- [73] K. Michaelian, N. Rendón, and I. L. Garzón. *Phys Rev B*, 60:2000, 1999.
- [74] L. D. Marks. *Rep Progr Phys*, 57:603, 1994.
- [75] T. Yokoyama, S. Tokoyama, T. Kamikado, Y. Okumo, and S. Mashiko. *Nature*, 413:619, 2001.
- [76] F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Lagsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Basenbacher. *Science*, 296:328, 2002.
- [77] R. Otero, F. Hümmlink, B.F. Madsen, P. Thostrup, I. Laegsgaard, and F. Besenbacher. 2003. TNT2003, Salamanca-SPAIN.
- [78] S. B. Legoas and *et al.* *Phys Rev Lett*, 90:5, 2003.
- [79] S. F. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvao, and Ray H. Baughman. *Nano Letters*, 4(5):881, 2004.

Lista de Figuras

2.1	Típico <i>cluster</i> utilizado na simulação de nanofios metálicos. Empilhamento em $\vec{z}$ ao longo das direções cristalográficas (a) [100], (b) [110] e (c) [111]. As letras A, B e C indicam o plano atômico.	14
2.2	Esquema de configuração dos <i>clusters</i> para simulação dos nanofios. Cada grão representa um <i>cluster</i> , em (a) o grão A (superior) está sobre o grão B (inferior) sem apresentar deslocamento, em (b) e (c) o grão A está deslocado do grão B nas direções $\vec{x}$ e $\vec{y}$	19
3.1	Esquema da formação de nanofio a partir do experimento de HRTEM.	27
3.2	Imagens de HRTEM para o experimento de nanofio.	27
3.3	Esquema de um equipamento de MCBJ para dados de condutância.	28
4.1	Formação de nanofios utilizando um potencial EAM. Pode ser observado nesta figura que a última estrutura em 3300 ps forma um nanofio de dimensões de comprimento de 50Å. Figura extraída da referência [63] com outro exemplo nas referência [64].	30
6.1	Átomos de Au encapsulados por átomos de Ag, simulação de dinâmica molecular com Au ₂₀ Ag ₈₀	52
7.1	Representação da cadeia linear de átomos de Au (amarelo) e Ag (cinza) no processo de alongamento e otimização. (a) representa a estrutura inicial completamente relaxada. (b) é a estrutura otimizada com os dois átomos das extremidades congelados e alongados de uma distância de ~ 0.5 Å superior ao sistema inicial. (c) é o sistema com alongamento superior a 0.9 Å em relação ao sistema inicial e apresenta o rompimento entre os dois átomos de Ag com distância de 3.181 Å.	59
7.2	Distância entre átomos da cadeia linear tipo Ag ₁ -Ag ₂ -Ag ₃ -Au ₄ -Ag ₅ . O rompimento ocorre entre os átomos Ag ₂ -Ag ₃ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3,1$ Å.	60

7.3	Energia em função da distância total referente às figuras 7.2, 7.18.	61
7.4	Derivada primeira da figura 7.3.	61
7.5	Seqüência da simulação de DM quântica. A estrutura é composta pela ordem Au-Ag-Ag-Au-Ag.	63
7.6	Comprimento de ligação com relação aos passos da DM entre os átomos da cadeia. A correspondência do tempo é de 2 ps para cada 1000 passos.	64
7.7	(a) Comprimento de ligação em função do tempo e ajuste polinomial entre os átomos Ag-Ag referente à figura 7.6 indicada por um símbolo quadrado. (b) Derivada do ajuste polinomial, onde a quebra entre os átomos de Ag-Ag é indicado pela seta.	65
7.8	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Au_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Au_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.89\text{\AA}$	66
7.9	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Ag_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.00\text{\AA}$	66
7.10	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Ag_2 - Au_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Au_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.02\text{\AA}$	67
7.11	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Au_2 - Ag_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.02\text{\AA}$	67
7.12	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Ag_2 - Au_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Au_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.94\text{\AA}$	67
7.13	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Ag_2 - Ag_3$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.16\text{\AA}$	67
7.14	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Au_3 - Au_4$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Au_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.83\text{\AA}$	68
7.15	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Au_2 - Ag_3 - Au_4$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 2.97\text{\AA}$	68
7.16	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Au_1 - Ag_2 - Ag_3 - Au_4$. O rompi- mento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.01\text{\AA}$	68

7.17	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Au_2 - Ag_3 - Ag_4$. O rompimento ocorre entre os átomos $Au_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.02\text{\AA}$	68
7.18	Distância entre átomos da cadeia linear tipo $Ag_1 - Ag_2 - Ag_3 - Ag_4 - Ag_5$. O rompimento ocorre entre os átomos $Ag_2 - Ag_3$ e a distância máxima antes da quebra é $\sim 3.12\text{\AA}$	69
7.19	Energia em função da distância total referente às figuras 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13.	69
7.20	Derivada primeira da figura 7.19.	69
7.21	Energia em função da distância total referente às figuras 7.14, 7.15, 7.16, 7.17.	70
7.22	Derivada primeira da figura 7.21.	70
8.1	Regiões de contagem dos átomos. Os átomos mais escuros (claros) pertencem as camadas mais externas (internas).	78
8.2	Contagem dos átomos da superfície para Au com ~ 500 átomos nas direções cristalográficas [100], [110] e [111].	79
8.3	Contagem dos átomos da superfície para Ag com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].	83
8.4	Contagem dos átomos da superfície para Cu com ~ 500 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].	84
8.5	Contagem dos átomos da superfície para Au com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].	85
8.6	Contagem dos átomos da superfície para Ag com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].	86
8.7	Contagem dos átomos da superfície para Cu com ~ 1000 átomos nas direções cristalográficas (1-3) [100], (4-6) [110] e (7-9) [111].	87
9.1	a-f) Imagens da sequência do experimento de HRTEM com átomos de Pt.	89
9.2	a-e) pontas construídas com defeitos da segunda à sexta camada atômica contando do topo para a base mais larga da estrutura.	90
11.1	Confôrmeros de menor energia, valores de energia relacionados na tabela 11.1. A diferença entre os confôrmeros são as posições dos grupos CH_3 dos radicais por uma rotação de 60° . O confôrmero A apresenta apenas um hidrogênio nas extremidades dos radicais, enquanto no confôrmero B dois hidrogênios estão presentes.	97
11.2	Dimensões da VL (confôrmero B) otimizadas no vácuo.	98

11.3	Representação da VL sobre uma superfície de Cu[110]. a) VL na posição de 0° e b) 70° com relação a direção $[1\bar{1}0]$. A linha sobre a molécula no esquema da esquerda indica o caso onde a molécula está com o seu eixo de maior simetria paralelo a direção $[1\bar{1}0]$ do plano do Cu[110], e à direita a 70°	99
11.4	(a) Energia relativa da VL sobre a superfície Cu[110] para diferentes orientações angulares. A posição não-rotacionada está em 0° e a rotacionada a 70° . (b) Energia relativa do potencial de translação da VL (0° e 70°) sobre a superfície Cu[110] para passos de $0,1 \text{ \AA}$	100
11.5	Figuras do deslocamento da VL a-e) não rotacionada e f-j) rotacionada nos primeiros instantes de simulação.	101
11.6	Perfil da Força dinâmica para os casos (a) não rotacionado e (b) rotacionado. .	102
11.7	Energia Potencial do mapeamento da VL sobre superfície de Cu (a) $[100]$, (b) $[110]$ e (c) $[111]$. Mapeamento da VL sobre superfícies, semelhante ao caso da figura 11.4a.	103

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros do potencial TB-SMA da equação 2.14 somente para estruturas cristalinas fcc [34].	13
2.2	Arquivo com dados de entrada do potencial para programa de dinâmica molecular. A descrição dos parâmetros são os mesmos da equação 2.14. (* número adimensional)	15
2.3	Dados de controle do programa de simulação de dinâmica molecular para os nanofios metálicos.	16
6.1	Principais características do comportamento de Au, Ag, e AuAg para a formação de LACs.	51
7.1	A primeira coluna indica a figura (do apêndice B) correspondente à simulação da segunda coluna. A terceira e quarta colunas representam a distância de quebra e entre quais átomos que ocorreu a quebra, respectivamente. Os sub-índices nos rótulos dos átomos representam a posição do átomo na cadeia. . . .	62
8.1	VNAS referente à região 3 dos átomos da superfície para as direções cristalográficas [100], [110] e [111] <i>clusters</i> monoatômico de Au, Ag e Cu. O gráfico referente ao sistema Au com ~500 átomos está representado na figura 8.2. Os demais gráficos referentes aos dados das tabelas estão no apêndice C, representados pelas figuras 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7.	80
8.2	Direção cristalográfica em que os átomos da superfície mais participam dos estágios finais antes da ruptura na simulação do nanofio.	81
9.1	Energia relativa de formação para diferentes posições do Twin para as pontas de Pt, Ag e Au.	91
11.1	Energias e dimensões dos conformeros mais estáveis, utilizando os métodos de MM, semi-empírico AM1 (gamess e spartan) e MM (Cerius2). As diferenças entre os conformeros em cada método utilizado não ultrapassa 0,5 KCal/mol. .	98