

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 915**

51 Int. Cl.:

B82B 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2013 PCT/US2013/028407**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14133529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2013 E 13780304 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2786402**

54 Título: **Procedimiento de fabricación mecosintética**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2020

73 Titular/es:

**CBN NANO TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
145 Richmond Road
Ottawa, ON K1Z 1A1, CA**

72 Inventor/es:

**FREITAS JR., ROBERT A. y
MERKLE, RALPH C.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 773 915 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación mecano-sintética

5 CAMPO TÉCNICO

La presente solicitud se refiere a la mecano-síntesis, la fabricación de herramientas y materiales atómicamente precisos usando átomos individuales o pequeños grupos de átomos como los bloques de construcción fundamentales, y más particularmente, a dispositivos, procedimientos y sistemas para realizar secuencias ordenadas de reacciones químicas controladas posicionalmente de sitio específico que son inducidas por el uso de fuerza mecánica.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

15 Técnicas de fabricación tradicionales frente a mecano-síntesis. Los beneficios de poder fabricar con precisión microscópica son bien conocidos. Por ejemplo, se usa litografía para crear las características en circuitos integrados y también puede usarse para crear dispositivos MEMS (sistemas microelectromecánicos) o NEMS (sistemas nanoelectromecánicos). Las características más pequeñas en los circuitos integrados les permiten funcionar más rápido y usar menos energía, y se usan tecnologías MEMS y NEMS para crear dispositivos tan diversos como bolsas de aire y teléfonos celulares (por ejemplo, acelerómetros y sensores de actitud), pantallas de proyección (por ejemplo, proyección de luz digital) y diagnóstico médico (por ejemplo, dispositivos de laboratorio en un chip).

20 Sin embargo, aun cuando tales dispositivos o las características en tales dispositivos pueden ser microscópicos, no son atómicamente precisos ni son de la escala de átomos individuales. Por ejemplo, el tamaño de característica usado actualmente por la línea de procesadores «Ivy Bridge» de Intel Corporation es 22 nanómetros. Esto es más de 100 veces el diámetro de un átomo de carbono, y aproximadamente 200 veces el diámetro de un átomo de hidrógeno.

25 Por supuesto, la precisión de la litografía continúa mejorándose, y se están buscando varias otras tecnologías en un intento de fabricar características y dispositivos cada vez más pequeños. Por ejemplo, el autoensamblaje tiene como objetivo utilizar conjuntos microscópicos con formas y cargas específicas que esencialmente encajan juntas para crear estructuras diminutas. Pero en autoensamblaje está limitado en cuanto a las estructuras que pueden crearse por la necesidad de diseñar en torno a la forma y los requisitos de la carga de los conjuntos individuales.

30 También existen muchas otras técnicas para la creación de características y dispositivos microscópicos. Por ejemplo, la deposición por haz de electrones, el micromecanizado y el grabado selectivo pueden usarse todos ellos para crear características microscópicas. Sin embargo, ninguna de estas técnicas puede proporcionar exactitud atómica al fabricar dispositivos con diversas funciones, de una amplia gama de materiales.

35 La mecano-síntesis ofrece la capacidad de crear estructuras atómicamente precisas de una amplia variedad de átomos o moléculas, mientras que está relativamente libre de restricciones en las formas y propiedades de los dispositivos que pueden construirse. Esto ofrece un gran beneficio a numerosas industrias, no solo porque permite la construcción de piezas y dispositivos que no pueden fabricarse por otros medios, sino incluso con respecto a los materiales a granel que pueden fabricarse por otros medios, los materiales fabricados a través de mecano-síntesis, debido a su precisión atómica, puede tener propiedades superiores a los mismos materiales fabricados por medios convencionales.

40 Mecano-síntesis y terminología de mecano-síntesis. La presente invención describe procedimientos, sistemas y productos relacionados con la fabricación de estructuras atómicamente precisas que usan átomos como materia prima. Estos átomos se denominan carga de alimentación. Las estructuras se denominan piezas de trabajo. Las piezas de trabajo se construyen usando puntas controladas posicionalmente, como las puntas de los microscopios de fuerza atómica, para mover los átomos de carga de alimentación a ubicaciones deseadas en una pieza de trabajo. Se aplica fuerza mecánica a los átomos a través de estas puntas para crear y romper enlaces químicos. Esta creación o rotura mecánica de enlaces en ubicaciones específicas se denomina mecano-síntesis.

45 El orden en que los átomos se añaden a o eliminan de una pieza de trabajo se denomina secuencia de construcción o secuencia de reacción. Una secuencia de construcción también abarca el concepto de una trayectoria, que es el camino a lo largo del cual se mueve un átomo durante una reacción de mecano-síntesis. Usando puntas para mover la carga de alimentación a lo largo de una trayectoria, a una ubicación específica con respecto a una pieza de trabajo, y a continuación aplicando fuerza mecánica para unir el átomo a su posición, pueden fabricarse dispositivos donde la posición de cada átomo es conocida.

50 Puntas usadas en mecano-síntesis. Los procedimientos de mecano-síntesis descritos en esta invención usan una diversidad de puntas ultraagudas diseñadas para mover átomos con precisión subangstrom y para facilitar diferentes reacciones con esos átomos. Las puntas pueden ser, pero no tienen que ser, atómicamente precisas. Aunque algunas realizaciones de la invención usan puntas atómicamente precisas, otras no. Por ejemplo, en esta invención se presenta una secuencia de cebado que permite la creación de puntas atómicamente precisas usando puntas no atómicamente precisas.

Se dispone comercialmente de puntas atómicamente imprecisas, pero ultraagudas, también denominadas sondas (por ejemplo, de Nanotools GmbH, Múnich, Alemania, o de NANOSENSORS, Neuchatel, Suiza), o pueden crearse usando deposición inducida por haz de electrones (EBID), entre otras técnicas. Tay, A. B. H. y Thong, J. T. L. (2004) «Fabrication of supersharp nanowire atomic force microscope using a field emission induced growth technique.» Review of Scientific Instruments 75(10). Tales puntas pueden servir como punto de partida para el procedimiento de cebado descrito en esta invención.

En general, la característica importante de una punta es que realice de manera fiable la reacción mecano-sintética deseada.

La precisión atómica es una característica útil de las puntas para la mecano-síntesis porque conocer la colocación precisa de los átomos en la punta permite el diseño de reacciones fiables a través de simulaciones de química computacional. Esto no quiere decir que no puedan usarse puntas atómicamente imprecisas en procedimientos sofisticados de mecano-síntesis (como lo demuestra el procedimiento de cebado descrito en esta invención), por ejemplo, caracterizando cada punta antes del uso, diseñando reacciones donde la variación en la punta no afecta sustancialmente a las reacciones previstas, o diseñando procedimientos que resulten en una variación mínima al preparar las puntas. Sin embargo, nos centraremos en el uso de puntas atómicamente precisas (después del cebado) debido a sus ventajas.

Obsérvese que en esta invención se analizan extensamente «puntas» y «piezas de trabajo». Sin embargo, aunque estos términos se usan por claridad, la definición de una estructura como la punta y otra como la pieza de trabajo puede ser arbitraria en ciertas circunstancias. Considérese que, por ejemplo, cuando una punta elimina un átomo de hidrógeno de una pieza de trabajo, también se podría decir que la pieza de trabajo donó un átomo de hidrógeno a la punta, invirtiendo lógicamente sus papeles. Esta distinción puede parecer pedante, pero es más que de importancia académica durante los procedimientos mecano-sintéticos, como la renovación de la punta o el uso de un conjunto de puntas para construir otro. En tales casos, porque se están añadiendo o eliminando átomos de la punta para renovarla para la siguiente reacción, o porque se están construyendo nuevas puntas, la punta podría considerarse la pieza de trabajo.

Tecnologías instrumentales. La mecano-síntesis se basa en gran medida en la confluencia de la microscopía atómica y la química computacional. Las técnicas de microscopía como la microscopía de sonda de barrido (SPM), la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) han conducido a la capacidad de formar imágenes y manipular átomos individuales, mientras que la química computacional ha conducido a la capacidad de modelar estructuras que pueden ser construidas manipulando átomos, las reacciones usadas para construir esas estructuras y las herramientas necesarias para llevar a cabo esas reacciones.

La capacidad de realizar mecano-síntesis robusta requiere que se puedan colocar átomos (generalmente con precisión de subangstrom), que se pueda aplicar fuerza mecánica a un átomo en una dirección específica para causar la creación o ruptura de enlaces, que se pueda definir una pieza de trabajo deseada (o al menos ciertas regiones de la pieza de trabajo) con precisión atómica, que se pueda calcular trayectorias que den lugar a reacciones mecano-sintéticas exitosas y que se posean, o se puedan diseñar, puntas para llevar a cabo las reacciones previstas. Además de esta lista de necesidades, sería beneficioso poder calcular la probabilidad de reacciones secundarias patológicas durante las reacciones mecano-sintéticas (la probabilidad de que, por ejemplo, un átomo de carga de alimentación se una a un átomo de la pieza de trabajo adyacente al átomo diana previsto), la probabilidad de reordenamientos patológicos antes, durante o después de una reacción mecano-sintética, y tener control del entorno de reacción (por ejemplo, para asegurarse de que sea inerte y se mantenga a una temperatura apropiada).

En esta invención describimos procedimientos, productos y sistemas para abordar cada una de estas cuestiones, llevando la mecano-síntesis de una curiosidad de laboratorio a una tecnología de fabricación real.

Microscopía AFM/SPM/STM. Para 2006, el posicionamiento subangstrom en tres dimensiones estaba disponible para SPM. Con fines de comparación, el diámetro de un átomo de carbono es 1,54 angstroms, lo que significa que las puntas de SPM podrían colocarse de manera fiable a sustancialmente menos que el diámetro de un átomo. También para 2006, tal microscopía pudo realizarse en un vacío ultra alto y a temperaturas criogénicas, y «la vibración y la deriva se han controlado de modo que una punta de sonda se puede sostener sobre una sola molécula durante horas de observación». Bharat Bhushan (Ed.) (2006) Springer Handbook of Nanotechnology, Springer.

Posteriores avances en el control posicional han incluido plataformas basadas en MEMS con grados de libertad adicionales a resolución de subnanómetros. Yang, S. H., Kim, Y.-S. y col. (2012) «Microelectromechanical systems based Stewart platform with sub-nano resolution.» Appl. Phys. Lett. 101(6): 5. Cabe destacar que la invención analizada en esta invención no se limita a ser puesta en práctica con dispositivos AFM, SPM o STM, sino que, en cambio, podría usar cualquier dispositivo con el control posicional requerido de una punta en relación con una pieza de trabajo, y otros requisitos que puedan ser necesarios caso por caso (por ejemplo, un entorno inerte y control de temperatura). Aunque el equipo de microscopía atómica es excepcionalmente exacto, ningún equipo es perfecto. Obsérvese que las capacidades del equipo podrían tener un efecto sobre las simulaciones de la reacción. Por ejemplo, las simulaciones de Monte Carlo podrían tener en cuenta el error posicional en el equipo al determinar la probabilidad

de una reacción mecanosintética exitosa. Obsérvese que los dispositivos SPM de puntas múltiples o dispositivos relacionados son bien conocidos y también pueden aplicarse a la presente invención. Por ejemplo, puede aplicarse fuerza, o formarse enlaces, en más de una ubicación simultáneamente para estabilizar una estructura de pieza de trabajo intermedia inestable durante las reacciones.

Química computacional en general. Los algoritmos de química computacional han existido durante décadas, y es bien sabido que, si las reacciones químicas se simulan con un nivel de detalle suficientemente alto, los resultados son extremadamente exactos. Tales simulaciones, para cualquier número grande de átomos, requieren sustancial capacidad de procesamiento informático. Jensen resume esto sucintamente con la siguiente cita:

«Los únicos sistemas que pueden resolverse exactamente son aquellos compuestos de solo una o dos partículas... Pueden generarse soluciones numéricas hasta una exactitud dada (que puede ser tan alta que las soluciones son esencialmente «exactas») para sistemas de muchos cuerpos, realizando un número muy grande de operaciones matemáticas». Jensen, F. (2007) Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons.

Aunque la definición de «un número muy grande de operaciones matemáticas» tiende a cambiar con el tiempo a medida que avanza la tecnología informática, generalmente tales cálculos requieren superordenadores u otro hardware informático especializado (por ejemplo, ASIC o GPU), o conglomerados de hardware informático de consumo. La capacidad de procesamiento (CPU o equivalente) tiende a ser el factor limitativo en tales cálculos, aunque los requisitos de memoria y almacenamiento (por ejemplo, RAM, ROM, SSD o disco duro, etc.) no son necesariamente triviales.

Cabe destacar que existen muchos algoritmos que pueden usarse para la química computacional, y que las elecciones en cuanto a qué algoritmos, o cuando corresponda, qué conjuntos base se han de usar, deben hacerse caso por caso, considerando las reacciones, el número de átomos, la exactitud requerida y capacidad de cálculo disponible. Y puede ser apropiado usar múltiples algoritmos en el mismo modelo molecular (por ejemplo, ONIOM). En esta invención describiremos los algoritmos y conjuntos base que hemos usado para calcular reacciones y secuencias de construcción, y simular piezas de trabajo.

Química computacional en mecanosíntesis. Incluso en ordenadores potentes, simular grandes números de átomos con altos niveles de detalle puede ser extremadamente exigente desde el punto de vista computacional. Sin embargo, no es tiene que simularse un sistema mecanosintético entero con un alto nivel de detalle. La mecanosíntesis puede llevarse a cabo en un entorno más controlado que, por ejemplo, la química tradicional en fase líquida o gaseosa, o la biología, dando lugar a la capacidad de simplificar las simulaciones reduciendo el número de átomos que se simulan con altos niveles de detalle.

En la mecanosíntesis, solo unos pocos átomos controlados posicionalmente participan en una reacción en cualquier momento dado. La mayoría de las reacciones lejos de la posición de reacción prevista pueden impedirse usando un entorno inerte (por ejemplo, un vacío), y la capacidad de llevar a cabo reacciones a bajas temperaturas ayuda con reacciones que no pueden impedirse de esta manera. Por lo tanto, el número de átomos que son relevantes para una reacción dada y, por lo tanto, deben simularse con un alto nivel de detalle es bastante pequeño en comparación con el sistema mecanosintético general o con otros escenarios comunes en los que tienen lugar reacciones químicas. El resultado es que es factible usar técnicas de química computacional para simular sistemas y reacciones mecanosintéticos en un nivel de detalle que permita hacer predicciones exactas sobre el comportamiento de esos sistemas y reacciones.

Agrupación y simulación de elementos. Cuando en esta invención nos referimos a grupos de elementos, podemos hablar de metales, no metales, gases nobles (que consideramos en gran medida inadecuados para participar directamente en reacciones de mecanosíntesis debido a su naturaleza no reactiva), elementos transuránicos (que consideramos difíciles de simular usando las herramientas de software y capacidades de hardware actuales debido a su compleja estructura electrónica y/o la falta de conjuntos base), elementos estables (que se definen como isótopos no radiactivos e isótopos con vidas medias lo suficientemente largas como para soportar la fabricación y el uso de un producto), u otras agrupaciones lógicas. La razón detrás de estas agrupaciones sería obvia para un experto en la materia: generalmente, la distinción es una de las propiedades químicas (por ejemplo, las de la misma familia en la tabla periódica o con la misma valencia), la viabilidad de la simulación o la practicidad (por ejemplo, dejando a un lado la seguridad, crear un dispositivo usando isótopos con vidas medias de minutos o menos parecería presentar problemas en la fabricación y el uso del dispositivo antes de que el isótopo se desintegre).

En los casos en que se especifica un grupo de elementos aparentemente arbitrario, esto es generalmente porque las reacciones se han simulado usando los elementos del grupo. Esto resultará claro a partir de los datos presentados en esta invención.

Los conjuntos base disponibles para simular diversos elementos de la tabla periódica pueden tener un efecto sobre lo que puede simularse con exactitud, aunque la creación de nuevos conjuntos base es ciertamente posible.

Carga de alimentación y superficies de presentación. La mecanosíntesis requiere una fuente de átomos sobre la cual

realizar reacciones. Estos átomos se denominan carga de alimentación, y la ubicación en la que se almacenan estos átomos como depósito de carga de alimentación. La carga de alimentación generalmente reside en una superficie de presentación, aunque son factibles otras maneras de suministrar carga de alimentación, como líquido, gas o sólidos a granel en lugar de solo una capa superficial. La carga de alimentación también podría venir adherida a una punta y la punta desecharse tras el uso.

Suponiendo el uso de un depósito de carga de alimentación, puede llevarse una punta bajo control posicional al depósito de carga de alimentación y unir la a la carga de alimentación, permitiendo que la punta elimine la carga de alimentación del depósito de carga de alimentación y se la lleve para participar en las operaciones mecanosintéticas, por ejemplo, para añadir uno o más átomos a un sitio específico en una pieza de trabajo.

Si la carga de alimentación está siendo suministrada desde una superficie de presentación, esa carga de alimentación debe estar adherida de alguna manera a la superficie de presentación. Los procedimientos para recubrir superficies con átomos o moléculas son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, en la técnica anterior de circuitos integrados, donde la deposición de monocapas sobre GaAs, GaN, Ge, Si, SiN y otros materiales, ha sido objeto de mucha investigación. Ya en Hill, se había estudiado la termodinámica de los gases adsorbidos físicamente sobre superficies cristalinas. Hill, T. (1959) *Theory of Physical Adsorption; Advances in Catalysis & Related Subjects, Volume 4*, W. G. Frankenburg, Academic Press: 212-258. Wu proporciona un tratamiento mecánico cuántico del tema de la adsorción física, incluyendo la discusión del comportamiento de los gases nobles y el grafito como superficies de presentación. Wu, F. y Woot, C.-W. (1971) «Physically Adsorbed Monolayers». *Chinese Journal of Physics* 9(2): 68-91. Y Kruger llevó a cabo cálculos de primer principio para varios tipos de átomos adsorbidos a superficies de Si o Ge, y observó que estos cálculos concuerdan muy bien con los datos experimentales. Kruger, P. y Pollman, J. (1994) «Theory of Adsorption: Ordered monolayers from Na to Cl on Si(001) and Ge(001)». *Appl. Phys. A* 59: 487-502. Con respecto al carbono, los grupos .CH₂ pueden distribuirse en una superficie por varios medios, incluyendo adsorción térmica y reacción de gas CH₄ en Ge (100). Murota, J. y Sakuraba, M. (2004) *Atomically controlled processing for high-performance Si-based devices. Tohoku-Cambridge Forum, International Workshop on Nano-Technology, Nano-Materials, Nano-Devices, and Nano-Systems, Universidad de Cambridge*. También se pueden distribuir por bombardeo iónico de Ge (111) usando iones .CH₃ de baja energía. Y, la CVD del diamante y el carbono similar al diamante sobre sustratos de Ge usando gas de carga de alimentación de CH₄ es bien conocida y descrita, entre otros lugares, en el documento de Franks, J. (1989) «Preparation and properties of diamondlike carbon films». *J. Vac. Sci. & Technol. A* 7: 2307-2310. Se sabe que C₂ es una de las especies adsorbidas después de una reacción que involucra percloroetano en Si. Zhou, X. J., Li, Q. y col. (2006) «Formation of CdC and SisCl Adstructures by Insertion Reactions of cis-Dichloroethylene and Perchloroethylene on Si(100)2x1». *J. Phys. Chem. B* 110: 5602-5610. Y C₂ en grafeno ha sido analizado computacionalmente. Ataca, C. y Ciraci, S. (2011) «Perpendicular growth of carbon chains on graphene from first-principles». *PHYSICAL REVIEW B* 83. La adsorción del radical etinilo se ha demostrado en Cu. Lauhon, L. y Ho, W. (2000) «Control and Characterization of a Multistep Unimolecular Reaction». *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 84(7): 1527-1530. La adsorción del radical etinilo también se ha demostrado en el documento de Pt. Deng, R., Herceg, E. y col. (2005) «Identification and Hydrogenation of C₂ on Pt (111)». *J. Am. Chem. Soc.* 127(50): 17628-17633. Véase también el documento de, Deng, R. y Trenary, M. (2007) «Carbon-Nitrogen Bond Formation from the Reaction of Ammonia with Dicarbon on the Pt (111) Surface». *J. Phys. Chem. C* 111(45): 17088-17093. La adsorción del radical etinilo también se ha demostrado en el documento de Co. Xu, L., Ma, Y. y col. (2012) «A Photoemission Study of Ethylene Decomposition on a Co (0001) Surface: Formation of Different Types of Carbon Species». *The Journal of Physical Chemistry* 116: 4167-4174. Y se ha demostrado la formación de C₂ (entre otras especies) dentro de una matriz de gas noble. Andrews, L. (1979) «SPECTROSCOPY OF MOLECULAR IONS IN NOBLE GAS MATRICES». *Ann. Rev. Phys. Chem.* 30: 79-101. Muchas técnicas, incluyendo la deposición física en fase vapor (PVD), la CVD de capa atómica (ALCVD), la CVD láser, la deposición directa por haz de iones, la pulverización por doble haz de iones, la galvanoplastia, la descarga luminiscente de RF/CC o la descarga de microondas también pueden emplearse para crear una superficie de presentación que contiene carga de alimentación.

Una superficie de presentación puede proporcionar más de un tipo de carga de alimentación. Podrían disponerse diferentes cargas de alimentación en una monocapa en diferentes sectores de la superficie de presentación, o, con técnicas como ALCVD, podrían estratificarse una encima de la otra. La carga de alimentación también podría ser la propia superficie. La variedad de elementos y compuestos que pueden depositarse en las superficies, parte de la propia superficie, o crearse a través de reacciones que dan lugar a especies adsorbidas, incluye Al, BN, BeO, CH₄, GaAs, Ir, LiMnO₄, Mo, Ni, P₂O₅, Pt, Ru, Si, Si₃N₄, SiO₂, SnO₂, Ti, Ta, W, ZnO, ZnS, ZnSE y ZnTe, entre otros.

Cabe destacar que hay que hacer una distinción entre adsorción física y quimisorción (que implica la formación de un nuevo enlace químico). En general, la carga de alimentación podría adherirse a una superficie de presentación de cualquier manera. Dependiendo de la reactividad de la carga de alimentación en relación con una superficie dada, una superficie que quimisorbe un tipo de carga de alimentación puede adsorber físicamente a otro, aunque existen superficies que tienden a permitir la adsorción principalmente física, como un gas noble congelado. Los gases nobles congelados se usan tanto como una superficie como una matriz (es decir, en toda su masa) para atrapar moléculas pequeñas, y no son el único conjunto de gases o compuestos bastante no reactivos (por ejemplo, el SiF₄ puede servir en una capacidad similar, como podrían los polímeros fluorados). En el caso de reacciones en las que se necesita aplicar poca o ninguna fuerza a la punta para facilitar la unión de la carga de alimentación, la adsorción física puede ofrecer la ventaja de facilidad de extracción de la carga de alimentación de la superficie, mientras que en los casos en

los que existe una barrera para la unión de la carga de alimentación a la punta, un enlace covalente puede ser útil para impedir que la carga de alimentación migre en la superficie de presentación cuando se aplica fuerza. El enlace covalente también puede ser útil a temperaturas más altas que permitirían la migración o la desorción de la carga de alimentación adsorbida físicamente.

5 Fiabilidad. La fiabilidad es una consideración importante en el diseño de secuencias de reacción para piezas de trabajo de múltiples átomos. Aunque algunas imperfecciones en una pieza de trabajo pueden ser tolerables, siendo todo lo demás igual, cuanto más alto sea el número de átomos en la pieza de trabajo, mayor será la necesidad de fiabilidad. La fiabilidad de reacción puede lograrse de varias maneras, incluyendo el uso de reacciones con barreras energéticas
10 suficientes para impedir reacciones espontáneas a una temperatura dada, reacciones diseñadas para evitar reacciones secundarias patológicas o la introducción de una etapa de prueba durante la mecanosíntesis. Estos temas se analizan con más detalle a continuación.

15 La fiabilidad también puede determinarse mediante simulaciones que incorporen limitaciones de equipo realistas o reales. Por ejemplo, si los medios posicionales tienen límites o distribuciones de error conocidos, estos podrían tenerse en cuenta a través de simulaciones de Monte Carlo.

20 Cabe destacar que, en algunos casos, principalmente con respecto al hidrógeno debido a su baja masa atómica, el efecto túnel puede contribuir al error de reacción. Estos errores pueden reducirse con ligeras modificaciones en las secuencias de construcción y/o el uso de deuterio en lugar de hidrógeno estándar. La masa diferente del deuterio y el radio de Van der Waal también tienen efectos sobre las velocidades de reacción (el efecto isotópico cinético), las frecuencias de vibración, el acoplamiento torsional y otras propiedades. Todos estos efectos pueden aprovecharse eligiendo usar hidrógeno o deuterio caso por caso, y en general, podría usarse cualquier isótopo de un elemento cuando sus propiedades sean ventajosas.

25 Barreras de reacción y temperatura. Una de las ventajas de la mecanosíntesis es que facilita reacciones específicas deseadas usando fuerza mecánica dirigida para superar las barreras de reacción. En la química convencional, las barreras de reacción o deltas de energía a menudo son superadas por la energía térmica. Sin embargo, la energía térmica es inespecífica y facilita las reacciones deseadas y no deseadas por igual. Reducir la temperatura disminuye
30 la energía térmica disponible para causar reacciones inespecíficas. Esto reduce la probabilidad de reacciones secundarias patológicas mientras que la fuerza mecánica dirigida, incluso a bajas temperaturas, aun así, facilita las reacciones deseadas.

35 La ecuación de Arrhenius y otros principios de termodinámica y química computacional pueden usarse junto con datos sobre diferencias de energía neta y barreras de energía para determinar la fiabilidad de una reacción dada a una temperatura dada. Por ejemplo, la Lista de códigos 1 muestra el código de Mathematica versión 8 usado para determinar la fiabilidad de reacción a una temperatura dada cuando se considera la diferencia de energía neta entre dos estructuras (por ejemplo, las estructuras de la pieza de trabajo inicial y final):

40 Listado de códigos 1:
 (** calcular la fiabilidad de una reacción a una temperatura dada **)
 (** Definir constantes y conversiones de unidades **)
 (** Constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K **)
 boltzmann = $1,381 \cdot 10^{-23}$;
 45 (** convertir eV en julios **)
 Barrerajulios = barrera * $1,6 \cdot 10^{-19}$;
 (** entradas para reacción específica **)
 (** barrera de reacción en eV **)
 50 barrera = Abs[-0,6418];
 (** temperatura en Kelvin **)
 temperatura = 300;
 (** Calcular probabilidad de fallo **)
 55 probabilidad = FormNúmero[Exp[-Barrerajulios/(boltzmann*temperatura)], 4]

60 Pruebas. El procedimiento de mecanosíntesis más básico implica realizar una reacción con la suposición de que la reacción deseada tuvo lugar como se esperaba. Esto puede ser una suposición razonable, ya que las reacciones pueden ser diseñadas para tener altos grados de fiabilidad. Sin embargo, es posible obtener información sobre qué reacción se produjo realmente. Por ejemplo, pueden usarse técnicas AFM o STM para escanear la pieza de trabajo después de una reacción. Si se produjo una reacción no deseada, se pueden adoptar diversas medidas, como simplemente tomar nota del error si no es crítico para la función de la pieza de trabajo, corregir el error o descartar la pieza de trabajo y comenzar de nuevo.

65 Ha habido varios ejemplos del análisis computacional de la mecanosíntesis, así como mecanosíntesis experimental que usa átomos como carga de alimentación. Sin embargo, los ejemplos experimentales generalmente se limitan a

modificar superficies en lugar de construir estructuras complejas o tridimensionales, carecen de separación de carga de alimentación, superficie de presentación y pieza de trabajo (es decir, la superficie de presentación a menudo sirve como las tres), enseñan solo un pequeño conjunto de herramientas y reacciones no generalizable, y usa puntas atómicamente imprecisas sin procedimiento de cebado para facilitar la transición a puntas atómicamente precisas. El trabajo computacional contiene otras limitaciones, como se analiza más adelante.

Carga de alimentación, superficie de presentación y terminología de la pieza de trabajo. Cabe destacar que la técnica anterior usa frecuentemente la misma entidad que la «carga de alimentación», la «superficie de presentación» y la «pieza de trabajo». Como resultado, estos elementos frecuentemente no se distinguen en la técnica anterior como entidades separadas, ni se los denomina con los mismos nombres que se usan en esta invención. Esto se produce cuando, como se describirá con más detalle en esta invención, por ejemplo, se elimina un átomo de una superficie y a continuación se vuelve a colocar sobre esa misma superficie. En tal ejemplo, la capa atómica superior de la superficie de presentación también es la carga de alimentación y la pieza de trabajo. Obviamente, esto limita la versatilidad de los productos que pueden fabricarse, ya que restringe los elementos usados en las reacciones y las piezas de trabajo a las que se aplican.

Simulaciones computacionales anteriores de la mecano-síntesis. El ensamblaje de mecano-síntesis de estructuras atómicamente precisas ha sido examinado computacionalmente. Drexler, K. E. (1992) *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. New York, John Wiley & Sons. Véase también el documento de Peng, J., Freitas, R. y col. (2006) «Theoretical Analysis of Diamond Mechanosynthesis. Part III. Positional C2 Deposition on Diamond C(110) Surface using Si/Ge/Sn- based Dimer Placement Tools». *J. Comput. Theor. Nanosci* 3: 28-41. Véase también el documento de Temelso, B., Sherrill, D. y col. (2006) «High-level Ab Initio Studies of Hydrogen Abstraction from Prototype Hydrocarbon Systems». *J. Phys. Chem. A* 110: 11160-11173. Véase también el documento de Temelso, B., Sherrill, D. y col. (2007) «Ab Initio Thermochemistry of the Hydrogenation of Hydrocarbon Radicals Using Silicon, Germanium, Tin and Lead Substituted Methane and Isobutane». *J. Phys. Chem. A* 111: 8677-8688. Véase también el documento de Tarasov, D., Akberova, N. y col. (2010) «Optimal Tooltip Trajectories in a Hydrogen Abstraction Tool Recharge Reaction Sequence for Positionally Controlled Diamond Mechanosynthesis». *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7(2): 325-353. También se han usado técnicas computacionales para diseñar y validar reacciones y herramientas de mecano-síntesis. Freitas, R. y Merkle, R. (2008) «A Minimal Toolset for Positional Diamond Mechanosynthesis». *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5(5): 760-861. Véase también la patente de EE.UU. N.º 8.171.568. Sin embargo, debido a detalles de simulación insuficientes, falta de una secuencia de cebado, falta de un conjunto completo de reacciones y puntas u otros inconvenientes, el trabajo anterior no se ha dirigido a un sistema que pueda implementarse usando la tecnología existente, capaz de un gran conjunto de reacciones que puedan usarse para crear estructuras complejas atómicamente precisas.

Demostraciones experimentales de manipulación atómica y mecano-síntesis. Además de poder formar imágenes de átomos individuales, ya en 1989 se usó un microscopio de efecto túnel de exploración para deletrear «IBM» usando 35 átomos de xenón dispuestos en una superficie de níquel, aunque no se formaron enlaces covalentes. Eigler, D. M. y Schweizer, E. K. (1990) «Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope». *Nature* 344: 524-526.

En 2003, se demostró la creación y ruptura de enlaces covalentes usando mecano-síntesis mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para átomos de silicio en una superficie de silicio. La punta de AFM se usó para eliminar y volver a depositar átomos de Si de la superficie. Oyabu, N., Custance, O. y col. (2003) «Mechanical vertical manipulation of selected single atoms by soft nanoindentation using near contact atomic force microscopy». *Phys. Rev. Lett.* 90(17). Posteriormente, se han publicado otras demostraciones de mecano-síntesis, incluyendo: manipulación de átomos de silicio en una superficie de silicio/oxígeno (Morita, S., Sugimoto, Y. y col. (2004). «Atom-selective imaging and mechanical atom manipulation using the non-contact atomic force microscope». *J. Electron Microsc.* 53(2): 163-168.), manipulación de átomos de germanio en superficies de germanio (Oyabu, N., Custance, O. y col. (2004). Manipulación vertical mecánica de átomos individuales en la superficie de Ge(111)-c(2x8) mediante microscopía de fuerza atómica sin contacto. Seventh International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy, Seattle, Washington), manipulation of polymers on silicon surfaces (Duwez, A., Cuenot, S. y col. (2006). «Mechanochemistry: targeted delivery of single molecules». *Nature Nanotechnology* 1(2): 122-125), y manipulación de átomos de silicio y estaño en una superficie de silicio (Sugimoto, Y., Pou, P. y col. (2008). «Complex Patterning by Vertical Interchange Atom Manipulation Using Atomic Force Microscopy». *Science* 322: 413-417).

Herramientas de mecano-síntesis en la técnica anterior. Antes de Freitas y Merkle (2009), en la bibliografía se habían descrito pocas herramientas para la mecano-síntesis. Estas incluían una herramienta de abstracción de hidrógeno descrita por Temelso, Sherrill y col. (2006), una herramienta de donación de hidrógeno descrita por Temelso, Sherrill y col. (2007), y una herramienta de colocación de dímero según lo descrito por Peng, Freitas y col. (2006). También se ha demostrado la abstracción de hidrógeno en un sitio específico. Hersam, M. C., Abeln, G. C. y col. (1999) «An approach for efficiently locating and electrically contacting nanostructures fabricated via UHV- STM lithography on Si (100) ». *Microelectronic Engineering* 47: 235-237. Sin embargo, esto no fue por medios puramente mecánicos, sino que, en cambio, se usó una punta de STM pulsada eléctricamente. De manera similar, la donación de hidrógeno en un sitio específico se logró experimentalmente depositando átomos de hidrógeno sobre una superficie de silicio aplicando una polarización de voltaje a una punta de tungsteno. Huang, D. H. y Yamamoto, Y. (1997) «Physical mechanism of hydrogen deposition from a scanning tunneling microscopy tip». *Appl. Phys. A* 64: R419-R422.

Además, la patente de EE.UU. N.º 7.687.146 enseña una punta de dímero para fabricación mecano-sintética. La invención se describe como que comprende «moléculas de adamantano dispuestas en una configuración de polimantano o lonsdaleíta» y un «átomo poseedor de dímero». La estructura de la punta está restringida así a un conjunto muy específico de estructuras y está dirigida al uso de un dímero como carga de alimentación.

Además, la punta está destinada para su uso con superficies de deposición «que tienen un punto de fusión de al menos 300 °C, un coeficiente de dilatación térmica máximamente diferente al del diamante, un desajuste constante en la red cristalina en comparación con el del diamante, resistencia a formación de carburos, menor fuerza de unión al dímero de carbono en comparación con la fuerza de unión entre el átomo poseedor de diamante X y el dímero de carbono, y poca o ninguna solubilidad o reacción con el carbono». Por lo tanto, las posibles reacciones y superficies de deposición enseñadas están sujetas a muchas restricciones.

Con posterioridad a 2009, se describió un esquema basado en nanotubos de carbono para crear puntas atómicamente precisas que también pueden proporcionar capacidad de posicionamiento. Artyukhov, V. I. (2010) «A six degree of freedom nanomanipulator design based on carbon nanotube bundles». *Nanotechnology* 21(38): 9.

Sin embargo, ninguna de las herramientas descritas anteriormente, solas o en combinación, podría proporcionar de manera práctica un procedimiento de cebado, un conjunto de herramientas que exhiban cierre (es decir, un conjunto de herramientas que pudieran construirse por sí mismas), un conjunto versátil de reacciones, un conjunto de reacciones de fiabilidad conocida, ni dirigidas a un sistema para fabricación tridimensional, entre otros inconvenientes.

La técnica anterior está basada en la superficie. En la técnica anterior, la mecano-síntesis se realiza generalmente en, o hacia una superficie. Por ejemplo, en Oyabu, Custance y col. (2003) y Oyabu, Custance y col. (2004), se realizó la manipulación vertical de átomos individuales, ya sea en una superficie de Si o Ge. Estas manipulaciones consistieron en eliminar un átomo (denominado «adátomo» en el campo de la química de superficie) de la superficie, y llenar la vacante dejada por la eliminación del adátomo con un átomo idéntico. No se demuestra la manipulación de los átomos, excepto desde, o hacia, la capa atómica superior de una superficie. Además, en muchos casos, incluyendo Oyabu, Custance y col. (2003) y Oyabu, Custance y col. (2004), no solo el trabajo se limita a superficies, sino a estructuras cristalinas específicas de esas superficies, como la reconstrucción de 7x7 en Si y la reconstrucción de 2x8 en Ge, respectivamente.

La técnica anterior usa la superficie de presentación como carga de alimentación y pieza de trabajo. Como lo ejemplifican Oyabu, Custance y col. (2003) y Oyabu, Custance y col. (2004), la técnica anterior utiliza frecuentemente la propia superficie de presentación como lo que denominamos el depósito de carga de alimentación, la carga de alimentación y la pieza de trabajo. Por ejemplo, los átomos se eliminan de la estructura cristalina de la superficie de presentación y a continuación se vuelven a añadir a un hueco en esa misma superficie de presentación. Los átomos no se están eliminando de la superficie para transportarlos a una pieza de trabajo distinta de la superficie de presentación. En este tipo de experimentos, la superficie de presentación es la fuente de la carga de alimentación y también es la pieza de trabajo que está siendo alterada por las reacciones de mecano-síntesis. El uso de la superficie de presentación como el depósito de carga de alimentación, la carga de alimentación y la pieza de trabajo pone limitaciones a qué piezas de trabajo pueden construirse, ya que las piezas de trabajo se limitan así a estar hechas del (de los) mismo(s) elemento(s) que la superficie de presentación, entre otros inconvenientes.

La técnica anterior está limitada a una o dos dimensiones. La técnica anterior no prevé poder extender estructuras creadas mecano-sintéticamente precisas atómicamente en tres dimensiones. Crear una estructura tridimensional usando mecano-síntesis no es simplemente la extensión o la repetición de un motivo bidimensional. La estructura de unión y la secuencia de construcción deben soportar la extensión a la tercera dimensión a través de una secuencia de reacciones que sea química y geoméricamente factible sin reorganización patológica de productos intermedios. Esto requiere una secuencia de construcción considerada que resultad del análisis de las reacciones y las estructuras intermedias, y tales estrategias no se enseñan en la técnica anterior.

La técnica anterior enseña reacciones y elementos limitados. La técnica anterior se limita frecuentemente a la eliminación de un solo adátomo (un átomo superficial), o la inserción de un solo átomo en una vacante dejada por la eliminación de dicho adátomo, a menudo usando un solo elemento e involucrando una estructura cristalina muy específica. Por ejemplo, Oyabu, Custance y col. (2003) y Oyabu, Custance y col. (2004) usan o bien todo átomo de Si o bien todo átomo de Ge, respectivamente. No hay evidencia de que se hayan podido realizar diferentes modificaciones intencionales a la superficie de presentación o que se hayan podido usar diferentes caras cristalográficas.

Sugimoto, Pou y col. (2008) usa dos elementos en un solo experimento, expandiéndose ligeramente sobre el trabajo anterior, pero este trabajo todavía está dirigido a modificaciones limitadas que se realizan en una superficie de presentación bidimensional. Como en otra técnica anterior analizada en esta invención, la carga de alimentación, la pieza de trabajo y la superficie de presentación son sinónimos en este trabajo.

En un trabajo similar, pero inducido por voltajes, no por mecano-síntesis, Ho enseña la formación de enlaces entre Fe

y CO para formar Fe (CO) y a continuación repite la reacción para formar Fe(CO)₂. Ho, W. y Lee, H. (1999) «Single bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope». Science (286): 1719-1722. Por lo tanto, se usan tres elementos y cuatro reacciones, de las cuales solo dos son distintas. Obsérvese que la configuración experimental en este ejemplo no demuestra un conjunto robusto de reacciones aplicables a la construcción de estructuras complejas. Los autores evitaron la necesidad de diseñar reacciones que pudieran ligar con exactitud la carga de alimentación a estructuras atómicas estrechamente espaciadas espaciando los átomos de Fe muy lejos y a continuación creando una estructura simple que involucrara un solo átomo de Fe.

La técnica anterior no usa puntas atómicamente precisas. La técnica anterior generalmente no usa puntas atómicamente precisas (la patente de EE.UU. n.º 7.687.146 es una excepción que se analiza detalladamente en esta invención). Por ejemplo, la punta en Oyabu, Custance y col. (2003) se describe como un «vértice de punta de Si [que] fue cuidadosamente limpiado por bombardeo de iones argón durante 30 minutos». Tal procedimiento daría lugar a una punta en la que la colocación de los átomos individuales fuera desconocida. Cuando una punta no es atómicamente precisa, sus características de reacción no pueden definirse exactamente a través de modelización de química computacional, y no serían las mismas de punta a punta.

La técnica anterior no enseña puntas variadas. Al contemplar numerosas reacciones entre diversos elementos, se requerirán diferentes puntas para facilitar las reacciones específicas deseadas. Hasta donde sabemos, la técnica anterior no aborda esta cuestión.

La técnica anterior no proporciona niveles específicos de exactitud de reacción. La exactitud de las reacciones de mecano-síntesis debe considerarse si han de construirse piezas de trabajo con un nivel de confianza conocido. La técnica anterior de mecano-síntesis generalmente no aborda la cuestión del diseño para la fiabilidad de reacción. Algunas técnicas anteriores informan de la fiabilidad de una reacción dada después del hecho basándose en resultados experimentales, pero esto es muy diferente del diseño del sistema con anticipación de modo que las reacciones alcancen un nivel deseado de exactitud. Por ejemplo, Sugimoto, Pou y col. (2008) proporciona modelización por ordenador de una barrera de reacción al racionalizar el comportamiento de su sistema experimental. Pero, este análisis es posfacto, usando un solo elemento. No intentaron diseñar un sistema con anticipación con un nivel conocido de fiabilidad.

Además, como se señaló anteriormente, la técnica anterior generalmente usa puntas atómicamente imprecisas. Incluso cuando en la técnica anterior se realiza modelización, es poco probable que la modelización de una punta atómicamente imprecisa represente con exactitud el sistema experimental real debido a la falta de conocimiento de la estructura exacta de la punta. Obviamente, dado que la técnica anterior no está dirigida a un sistema con un nivel planificado de fiabilidad, ni tampoco investiga la fiabilidad de reacción en una gama de puntas, elementos o condiciones para enseñar un sistema generalizable.

Técnica anterior que usa polarizaciones de voltaje. La técnica anterior contiene ejemplos de síntesis a escala atómica que usan polarizaciones de voltaje. Pueden usarse polarizaciones de voltaje para modificar los patrones de unión superficial mediante dos mecanismos generales: calentamiento localizado y campos electrostáticos. Tales mecanismos pueden ser menos específicos que la mecano-síntesis en su capacidad para facilitar reacciones fiables, pero proporcionan maneras fácilmente accesibles de crear y romper enlaces covalentes. Aunque cabe destacar que la mecano-síntesis y las técnicas basadas en voltaje podrían combinarse, no se ha enseñado ningún sistema generalizable que use voltajes en la técnica anterior y, en general, las mismas ventajas que distinguen la presente invención de la técnica anterior de mecano-síntesis también distinguen la presente invención de la técnica anterior basada en voltaje.

Técnica anterior que no usa átomos o moléculas individuales. La técnica anterior que usa bloques de construcción grandes (en comparación con los átomos) no es un paralelismo apropiado para el posicionamiento y la creación y ruptura de enlaces, a nivel atómico o molecular. Por ejemplo, (Ramachandran, Baur y col., 1998) analiza «la manipulación de características tridimensionales (3D) a nanoescala». A primera vista, esto puede sonar similar a la presente invención. Sin embargo, las «características» a las que se refieren son nanopartículas de oro que varían de 5 nm a 15 nm de diámetro. Los átomos de oro tienen un diámetro de aproximadamente 0,14 nm y, por lo tanto, tales partículas contendrían miles de átomos, lo que excluye la idea de precisión atómica en el posicionamiento o la creación y ruptura de enlaces específicos.

La redacción de la técnica anterior no siempre es clara en cuanto a cuándo se hace referencia a los átomos, frente a algún bloque de construcción más grande (y a menudo indistintamente definido). La terminología usada en la técnica anterior incluye «conglomerado», «nanopartícula», «objeto a nanoescala», «partícula» y «nódulo», entre otros términos. Independientemente de la terminología, el uso de agregados de múltiples átomos definidos de manera imprecisa es inherentemente diferente del uso de átomos o moléculas atómicamente precisas.

Resumen de la técnica anterior basada en mecano-síntesis. Ignorando la técnica anterior que no da lugar a productos atómicamente precisos, no actúa sobre carga de alimentación atómicamente precisa o no guarda paralelismo con la invención actual por otras razones, la técnica anterior con respecto a la mecano-síntesis enseña la capacidad de crear y romper enlaces usando un pequeño conjunto de elementos, con un conjunto limitado de reacciones, solo a

5 estructuras específicas (como la reconstrucción 7x7 de silicio u otros entornos similarmente específicos y limitados), involucrando solo la capa atómica superior de una superficie de presentación. Y, las reacciones de mecanosíntesis experimentales encontradas en la técnica anterior no parecen haber sido diseñadas de antemano para versatilidad o fiabilidad usando técnicas de química computacional. La fiabilidad, aunque es una cuestión menor cuando, por ejemplo, el objetivo es simplemente intercambiar un átomo por otro en una superficie, cobra importancia cuando el objetivo es construir de manera fiable estructuras atómicamente precisas que contengan muchos átomos o requieran muchas reacciones.

10 Otro inconveniente de la técnica anterior es que la superficie de presentación también sirve frecuentemente como depósito de carga de alimentación, carga de alimentación y pieza de trabajo, como con la técnica anterior de «manipulación vertical», de la cual son representativos Oyabu, Custance y col. (2003) y Oyabu, Custance y col. (2004). Sin separar la superficie de presentación, la carga de alimentación y la pieza de trabajo, la capacidad de crear estructuras diversas puede ser limitada.

15 También se crean inconvenientes por el uso de puntas no atómicamente precisas en la técnica anterior. Y la técnica anterior no contiene enseñanzas en cuanto a cómo podrían generalizarse las técnicas mecanosintéticas presentadas a otros elementos y reacciones, o construir piezas de trabajo tridimensionales complejas.

20 En general, la técnica anterior está dirigida a ver la mecanosíntesis como un conjunto de modificaciones superficiales individuales limitadas que son una curiosidad de laboratorio, no como un conjunto generalizable de herramientas, reacciones y procedimientos diseñados para construir de manera fiable piezas de trabajo variadas. La presente invención aborda todas estas cuestiones, como se verá a partir de las explicaciones detalladas y las realizaciones ejemplares.

25 El documento US2009/0093659A1 describe mecanosíntesis diamantoide posicional. En particular, la bibliografía describe la aproximación de uno o más átomos activos de una punta atómicamente precisa con una fuente de carga de alimentación; la formación de un enlace punta-carga de alimentación con dicha punta atómicamente precisa y la carga de alimentación procedente de dicha fuente de carga de alimentación; la retirada de dicha punta, donde dicho enlace punta-carga de alimentación hace que dicha carga de alimentación sea retirada con dicha punta; el posicionamiento de dicha punta atómicamente precisa con respecto a una pieza de trabajo de diamantoide tridimensional atómicamente precisa, de modo que dicha carga de alimentación que está unida a dicha punta atómicamente precisa forme un enlace carga de alimentación-pieza de trabajo con dicha pieza de trabajo; y la retirada de dicha punta atómicamente precisa, rompiendo de ese modo dicho enlace punta-carga de alimentación y dejando dicha carga de alimentación unida a dicha pieza de trabajo.

RESUMEN DE LA INVENCION

40 La presente invención está dirigida a un procedimiento de fabricación mecanosintética según la reivindicación 1.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Puede obtenerse una comprensión completa de la presente invención haciendo referencia a los dibujos adjuntos, cuando se consideran junto con la descripción detallada subsiguiente, en la que:

- 45 la FIG. 1A es una herramienta de abstracción de hidrógeno activa;
- la FIG. 1B es una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada;
- 50 la FIG. 2 es una herramienta de donación de hidrógeno;
- la FIG. 3 es una herramienta de radical germanio;
- 55 la FIG. 4 es una herramienta de metileno;
- la FIG. 5 es una herramienta de germilmetileno;
- la FIG. 6 es una herramienta de germileno;
- 60 la FIG. 7 es una herramienta de transferencia de hidrógeno;
- la FIG. 8 es una herramienta de radical adamantano;
- la FIG. 9 es una herramienta de colocación de dímero;
- 65 la FIG. 10A muestra una herramienta de abstracción de hidrógeno que abstrae selectivamente un átomo de

hidrógeno;

la FIG. 10B muestra la abstracción en la transferencia de un átomo de hidrógeno y la conversión en una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada;

la FIG. 11A muestra una herramienta de donación de hidrógeno que dona selectivamente un átomo de hidrógeno;

la FIG. 11B muestra la donación de un átomo de hidrógeno y la conversión en una herramienta de abstracción de radical germanio;

la FIG. 12A muestra una herramienta de radical germanio que se une a una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada;

la FIG. 12B muestra una herramienta de radical germanio unida débilmente a una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada;

la FIG. 12C muestra una herramienta de radical germanio que rompe el enlace a la herramienta de abstracción de hidrógeno gastada;

la FIG. 12D muestra una herramienta de abstracción de hidrógeno renovada;

la FIG. 13A muestra la abstracción de hidrógeno de una pieza de trabajo;

la FIG. 13B muestra una herramienta de germilmetileno que es posicionada muy cerca de un átomo de carbono radical;

la FIG. 13C muestra una herramienta de germilmetileno unida a un grupo CH₂;

la FIG. 13D muestra una herramienta de donación de hidrógeno posicionada para donar un átomo de hidrógeno al grupo CH₂;

la FIG. 13E muestra el hidrógeno transferido al sitio de radical en el grupo CH₂ y una herramienta de donación de hidrógeno convertida en una herramienta de radical germanio;

la FIG. 14A muestra una herramienta de germilmetileno unida al tercer grupo metileno de una cadena de tres grupos metileno que se ha unido a una pieza de trabajo de adamantano;

la FIG. 14B muestra el tercer grupo metileno girado a una posición diferente con respecto a la cadena de tres grupos metileno adheridos a una pieza de trabajo de adamantano, usando una herramienta de germilmetileno;

la FIG. 14C muestra la cadena de tres grupos metileno girados en una configuración similar a una jaula en relación con una pieza de trabajo de adamantano, usando una herramienta de germilmetileno unida al tercer grupo metileno en la cadena de tres grupos metileno;

la FIG. 14D muestra la configuración de la FIG. 14C después de que un primer átomo de hidrógeno haya sido abstraído de un átomo de carbono de pared lateral de la pieza de trabajo de adamantano;

la FIG. 14E muestra la configuración de la FIG. 14D después de que un segundo átomo de hidrógeno haya sido abstraído del mismo átomo de carbono de pared lateral de la pieza de trabajo de adamantano;

la FIG. 14F muestra la cadena de tres grupos metileno unidos a un átomo de carbono de la pared lateral de la pieza de trabajo de adamantano, cerrando así un anillo de tres grupos metileno, con la herramienta de germilmetileno todavía adherida;

la FIG. 14G muestra la configuración de la FIG. 14F después de que la herramienta de germilmetileno se desprenda;

la FIG. 14H muestra la pieza de trabajo de adamantano con un anillo de tres metilenos totalmente pasivado adherido entre dos sitios de pared lateral;

la FIG. 15A muestra una herramienta de radical germanio unida a una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada;

la FIG. 15B muestra una herramienta de transferencia de hidrógeno resultante;

la FIG. 16A muestra una secuencia de cebado para una punta de abstracción de protohidrógeno;

- la FIG. 16B muestra el resultado cuando la punta de abstracción de protohidrógeno es retirada de la superficie de presentación;
- 5 la FIG. 17A muestra la punta radical protosilicio convertida en una punta de donación de hidrógeno de protosilicio;
- la FIG. 17B muestra la punta de donación de hidrógeno de protosilicio convertida;
- la FIG. 18A muestra la carga de una punta de radical protosilicio;
- 10 la FIG. 18B muestra la fabricación de una punta de metileno de protosilicio;
- la FIG. 19A muestra una pequeña sección de superficie de diamante C(110) que representa una pieza de trabajo atómicamente precisa sobre la cual está expuesta la superficie de C(110);
- 15 la FIG. 19B muestra una superficie de pieza de trabajo atómicamente precisa de diamante C (110) con un grupo CH₃ unido a un átomo específico en el lado izquierdo de una depresión;
- la FIG. 19C muestra una superficie de pieza de trabajo atómicamente precisa de diamante C (110) con un grupo CH₃ unido a un átomo específico en el lado izquierdo de una depresión y un segundo grupo metilo unido a un átomo vecino específico en el lado derecho de la misma depresión;
- 20 La FIG. 19D muestra dos grupos CH₂ unidos a través de una depresión en una superficie de pieza de trabajo atómicamente precisa de diamante C (110);
- 25 La FIG. 20 muestra un diagrama de flujo para la especificación de la pieza de trabajo.
- La FIG. 21 muestra un diagrama de flujo para el diseño de la reacción de mecanosíntesis.
- La FIG. 22 muestra un diagrama de flujo para llevar a cabo reacciones de mecanosíntesis.
- 30 La FIG. 23 muestra un diagrama de flujo para el diseño de la reacción de mecanosíntesis.
- La FIG. 24 muestra la superficie inicial para una secuencia de construcción en pirámide.
- 35 La FIG. 25 muestra los resultados de una aplicación de una secuencia de construcción de filas usada para crear estructuras similares a pirámides.
- La FIG. 26 muestra los resultados de aplicaciones repetidas de una secuencia de construcción de filas para formar una fila completa.
- 40 La FIG. 27 muestra los resultados de aplicaciones repetidas de una secuencia de construcción de filas para generar múltiples capas.
- La FIG. 28 muestra los resultados de aplicaciones repetidas de una secuencia de construcción de filas, dando lugar a múltiples capas completas.
- 45 La FIG. 29 muestra una estructura piramidal casi completa.
- La FIG. 30 muestra una forma de una estructura piramidal completa, siendo carbono el átomo superior.
- 50 La FIG. 31 muestra la estructura inicial para una manera alternativa de completar una estructura piramidal.
- La FIG. 32 muestra otra forma de una estructura piramidal completa, siendo germanio el átomo superior.
- 55 La FIG. 33 muestra una estructura inicial para la reacción C002.
- La FIG. 34 muestra una estructura inicial para la reacción C004.
- La FIG. 35 muestra una estructura inicial para la reacción C006.
- 60 La FIG. 36 muestra una estructura inicial para la reacción C008.
- La FIG. 37 muestra una estructura final para la reacción C008.
- 65 La FIG. 38 muestra una estructura inicial para la reacción M002.

La FIG. 39 muestra una estructura inicial para la reacción M004.

La FIG. 40 muestra una estructura inicial para la reacción M006.

5 La FIG. 41 muestra una estructura inicial para la reacción M008.

La FIG. 42 muestra una estructura final para la reacción M008.

10 La FIG. 43 muestra una estructura inicial para la reacción M009.

La FIG. 44 muestra una estructura final para la reacción M009.

La FIG. 45 muestra una estructura inicial para la reacción M011.

15 La FIG. 46 muestra una estructura final para la reacción M011.

La FIG. 47 muestra una estructura inicial para la reacción M012.

20 La FIG. 48 muestra una estructura final para la reacción M012.

La FIG. 49 muestra una estructura inicial para la reacción M014.

La FIG. 50 muestra una estructura final para la reacción M014.

25 La FIG. 51 muestra una estructura inicial para la reacción R003.

La FIG. 52 muestra una estructura final para la reacción R003.

30 La FIG. 53 muestra una estructura inicial para la reacción R004.

La FIG. 54 muestra una estructura inicial para la reacción R005.

La FIG. 55 muestra una estructura inicial para la reacción R006.

35 La FIG. 56 muestra una estructura final para la reacción R006.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES

40 También ha de entenderse que la terminología usada en esta invención tiene el propósito de describir solo realizaciones particulares, y no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

45 Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que cada valor intermedio, hasta la décima parte de la unidad del límite inferior, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, entre el límite superior e inferior de ese intervalo y cualquier otro valor establecido o intermedio en ese intervalo establecido está comprendido en la invención. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden incluirse independientemente en los intervalos más pequeños también están comprendidos dentro de la invención, sujetos a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo establecido. Cuando el intervalo establecido incluye uno o ambos límites, los intervalos que excluyen uno o ambos de esos límites incluidos también están incluidos en la invención.

50 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en esta invención tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto ordinario en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque cualquier procedimiento y material similar o equivalente a los descritos en esta invención también puede usarse en la práctica o prueba de la presente invención, en esta invención se describe un número limitado de procedimientos y materiales ejemplares.

55 Debe señalarse que, como se usa en esta invención y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares «un(a)», y «el» y «la» incluyen referentes en plural a menos que el contenido indique claramente lo contrario.

60 Todas las publicaciones mencionadas en esta invención se incorporan en esta invención como referencia para divulgar y describir los procedimientos y/o materiales en relación con los cuales se citan las publicaciones. Las publicaciones analizadas en esta invención se proporcionan únicamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en esta invención debe interpretarse como una admisión de que la presente invención no tiene derecho a preceder a tal publicación en virtud de la invención anterior. Además, si se proporcionan fechas de publicación, pueden ser diferentes de las fechas de publicación reales y puede ser necesario que sean confirmadas independientemente.

Definiciones.

En esta invención se usan las siguientes definiciones:

5 Una molécula de «adamantano» comprende una estructura de jaula 3D de diez átomos de carbono, cada uno terminado con uno o dos átomos de hidrógeno, que tiene la fórmula química C₁₀H₁₆ y representa la jaula unitaria más pequeña posible de diamante cristalino.

10 Una «estructura molecular de adamantano» es una estructura molecular que es similar a y puede incluir una sola molécula de adamantano, pero también incluye moléculas de adamantano que (1) pueden carecer de uno o más átomos de terminación, (2) pueden estar unidas covalentemente a una o más jaulas de adamantano vecinas en diversas geometrías de red cristalográfica bien conocidas, y (3) pueden emplear elementos distintos de carbono e hidrógeno para formar geometrías de red cristalográfica o de jaula equivalentes.

15 Una «estructura molecular similar a adamantano» es (1) cualquier estructura molecular de envoltura cerrada policíclica compuesta enteramente de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, o (2) cualquier estructura molecular como en (1) que ha sido modificada sustituyendo uno o más átomos que, en la estructura molecular sustituida, tiene una valencia similar a los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno o hidrógeno sustituidos. A título de ejemplo, y no de limitación, una estructura molecular similar a adamantano incluiría adamantano, polimantanos, heteroadamantanos, iccano, cubano, pagodano, dodecaedrano, jaula o hidrocarburos policíclicos, grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono, fragmentos de diamante terminados con hidrógeno, fragmentos de lonsdaleita terminados con hidrógeno, fragmentos de silicio o germanio terminados por hidrógeno, adamantano terminado con flúor o polimantanos con terminación incompleta.

20 Un «átomo» incluye el uso estándar del término, así como un radical, que, por ejemplo, puede ser solo un protón en el caso de H⁺.

«Preciso atómicamente» significa que las posiciones de cada átomo se conocen hasta una precisión adecuada para establecer la estructura de unión probable.

30 La «posición de cabeza de puente» de una estructura molecular similar a adamantano se refiere a un átomo estructural que está unido a otros tres átomos estructurales y está terminado por uno o más átomos no estructurales.

«Secuencia de construcción», véase «secuencia de reacción mecanosintética».

35 Un «enlace químico» es un enlace covalente interatómico o un enlace iónico interatómico, ya que estos términos son comúnmente entendidos por los profesionales expertos en la materia.

40 Se dice que se produce una «reacción química» cuando se forman o rompen enlaces químicos, o cuando se altera la direccionalidad, la resistencia u otras características destacadas de un enlace químico existente, como por ejemplo durante la flexión de enlaces controlada posicionalmente.

Una reacción o trayectoria «coaxial» es una en la que el enlace roto y el enlace formado se encuentra en la misma línea.

45 «Diamante» es una estructura molecular de adamantano hidrocarburo que consiste en conjuntos de jaula de adamantano repetidas dispuestas en diversas geometrías de red cristalográfica bien conocidas.

50 Los materiales «diamantoides» incluyen cualquier sólido covalente rígido que sea similar al diamante en resistencia, inercia química u otras propiedades importantes del material, y posea una red tridimensional de enlaces. Ejemplos de tales materiales incluyen, pero no se limitan a (1) diamante, incluyendo las redes cúbicas y hexagonales y todas las superficies cristalográficas primarias y vecinales de las mismas, (2) nanotubos de carbono, fullerenos y otras estructuras de grafeno, (3) varias cerámicas covalentes fuertes de las cuales son representativos el carburo de silicio, el nitruro de silicio y el nitruro de boro, (4) algunas cerámicas iónicas muy rígidas de las cuales es representativo el zafiro (óxido de aluminio monocristalino), y (5) variantes parcialmente sustituidas de los anteriores que son bien conocidas por los expertos en la materia.

60 «Carga de alimentación» es el suministro de átomos usados para realizar reacciones mecanosintéticas en una pieza de trabajo. La carga de alimentación puede adoptar la forma de un átomo o átomos (una molécula), incluyendo radicales (por ejemplo, .GeH₂, .CH₂).

65 Una «estructura de mango» comprende una pluralidad de átomos cuyo patrón de unión o estado electrónico no se altera durante una reacción química mecanosintética de sitio específico y cuya función primaria es mantener una punta o herramienta mecanosintéticamente activa en una relación geométrica fija que permitirá que continúe una reacción química mecanosintética cuando el mango es manipulado por un dispositivo posicional. La estructura de mango puede incluir el caso nulo.

Un «entorno inerte» incluye, pero no está limitado a, UHV, helio, neón u otros gases nobles, ya sea individualmente o en combinación, u otros gases o líquidos que no reaccionan con la punta o la pieza de trabajo durante las operaciones mecanosintéticas.

5 La «fuerza mecánica» puede incluir fuerzas mecánicas aplicadas que tienen magnitud positiva, negativa o cero. Las reacciones químicas impulsadas por la aplicación de fuerza mecánica incluyen reacciones que son (1) impulsadas a través de su barrera de reacción forzando mecánicamente reactivos o productos a través del estado de transición, o (2) los sitios potencialmente reactivos son expulsados de una reacción competitiva no deseada impidiendo mecánicamente que los sitios potencialmente reactivos alcancen una proximidad física más cercana, o (3) se permite que se produzcan llevando los sitios potencialmente reactivos a una proximidad física más cercana cuando se requiere fuerza mecánica cero para hacerlo, como, por ejemplo, cuando no existe barrera de reacción.

15 La «mecanosíntesis» usa reacciones químicas impulsadas por la aplicación de fuerza mecánica que usan control posicional específico del sitio para facilitar la fabricación de estructuras de átomos múltiples atómicamente precisas.

Una «punta mecanosintéticamente activa» es una punta controlada por un dispositivo posicional que puede realizar reacciones mecanosintéticas.

20 Una «reacción mecanosintética» (a veces denominada «reacción» cuando el contexto deja claro que la reacción es mecanosintética) es una reacción química individual que es impulsada hasta su terminación mediante la aplicación de fuerza mecánica.

25 Una «secuencia de reacción mecanosintética» (a veces denominada «secuencia de reacción» cuando el contexto deja claro que la secuencia de reacción es mecanosintética) es una serie de reacciones dispuestas en una secuencia ordenada que permite la fabricación de estructuras complejas atómicamente precisas que comprenden una pluralidad de átomos y enlaces químicos. También se denomina secuencia de construcción.

30 Un «dispositivo posicional» es un dispositivo capaz de ejercer control posicional atómicamente preciso sobre una punta, herramienta o pieza de trabajo mecanosintética, y puede incluir, pero no está limitado a, un microscopio de sonda de barrido (SPM) convencional, como un microscopio de fuerza atómica (AFM), un SPM o AFM miniaturizado o a escala MEMS, un mecanismo de brazo robótico de cualquier escala de tamaño u otro sistema de manipulación apropiado capaz de control posicional atómicamente preciso.

35 Una «reacción secundaria patológica» es una reacción no deseada que puede ocurrir en el transcurso de la mecanosíntesis, como unir la carga de alimentación al átomo incorrecto en una pieza de trabajo, o un reordenamiento de átomos en una pieza de trabajo debido a la inestabilidad de una estructura intermedia durante el procedimiento de construcción.

40 La «posición de pared lateral» de una estructura molecular similar a adamantano se refiere a un átomo estructural que está unido a otros dos átomos estructurales y está terminado por uno o más átomos no estructurales.

45 «De sitio específico» se refiere a conocer y poder restringir, con el grado necesario de fiabilidad, el sitio en el que tienen lugar las reacciones mecanosintéticas.

Un «átomo estructural» en una estructura molecular similar a adamantano se refiere a un átomo que comprende el armazón de jaula, por ejemplo, un átomo de carbono en una molécula de adamantano.

50 Un «átomo sustituyente estructural» es un átomo que ocupa una posición de cabeza de puente o de pared lateral en una estructura molecular similar a adamantano.

55 Un «átomo de terminación» en una estructura molecular similar a adamantano se refiere a un átomo que no sirve como átomo constituyente en la estructura de jaula, pero absorbe las valencias sin usar de un átomo estructural que comprende el armazón de jaula, por ejemplo, un átomo de hidrógeno en una molécula de adamantano.

Una pieza de trabajo «tridimensional» significa una pieza de trabajo compuesta de una red de átomos que ocupa tres dimensiones si se supone que un átomo individual no tiene tamaño. De manera similar, una pieza de trabajo bidimensional estaría compuesta de un plano de átomos.

60 Una «herramienta» es una punta activa mecanosintéticamente unida covalentemente a una estructura de mango.

Un «conjunto de herramientas» es un conjunto seleccionado de herramientas mecanosintéticas.

65 Una «punta» es un dispositivo para facilitar reacciones mecanosintéticas que incluye uno o más átomos «activos» cuyo patrón de unión o estado electrónico se altera durante una operación mecanosintética, y uno o más átomos de «soporte» cuyo patrón de unión o estado electrónico no se altera durante una operación mecanosintética. Los átomos

de soporte funcionan para mantener los átomos activos en posición. Una punta puede ser atómicamente precisa o imprecisa.

5 Un «átomo pasivante de transferencia» es un átomo que pasiva una o más valencias abiertas de un átomo sustituyente de transferencia.

10 Un «átomo sustituyente de transferencia» es un átomo que termina un átomo sustituyente estructural a través de un enlace covalente único, y que puede transferirse químicamente a una pieza de trabajo durante una reacción química mecanosintética controlada posicionalmente de sitio específico impulsada por la aplicación de fuerza mecánica.

15 Una «pieza de trabajo» es un objeto construido a través de mecanosíntesis. Además del escenario común en el que una pieza de trabajo es un producto o dispositivo, una pieza de trabajo puede ser, o incluir, carga de alimentación, herramientas, átomos de desecho, estructuras intermedias, combinaciones de los mismos u otros objetos. Un sistema puede tener más de una pieza de trabajo.

20 Frecuentemente se usa un punto («.») en las estructuras químicas en esta invención para representar un electrón, como en el grupo radical «.CH2». Para facilitar la composición tipográfica, la notación en esta invención generalmente omite el subíndice, a favor de simplemente escribir el número en línea (nuevamente, como en «.CH2»), ya que su significado aun así es claro e inequívoco. El superíndice puede escribirse usando el carácter «^» cuando sea necesario para mayor claridad.

Aplicaciones de la invención

25 La invención se usa para fabricar estructuras de múltiples átomos atómicamente precisas. La presente invención tiene muchas ventajas, incluyendo la capacidad de fabricar estructuras complejas hasta especificaciones atómicamente precisas, la capacidad de posicionar átomos individuales o grupos de átomos en ubicaciones específicas en una pieza de trabajo, la capacidad de eliminar grupos específicos de átomos de sitios específicos en una pieza de trabajo, la capacidad de realizar modificaciones atómicamente precisas en una pieza de trabajo, la capacidad de hacer que sitios específicos en una pieza de trabajo se vuelvan reactivos mientras que el resto de la pieza de trabajo permanece relativamente no reactivo, y la capacidad de hacer que sitios específicos en una pieza de trabajo se vuelvan no reactivos.

30 Las herramientas, puntas y otras enseñanzas particulares en esta invención se analizan para comprender la invención y no deberían interpretarse para limitar la invención a solo los ejemplos descritos. Las enseñanzas en esta invención extienden fácilmente la invención a una gama más amplia de herramientas, puntas, reacciones, elementos, estructuras y condiciones.

Descripción general de las herramientas y reacciones de cebado

40 La presente descripción proporciona una vía para la creación de un conjunto de herramientas moleculares mecanosintéticas que pueden fabricar el mismo conjunto, renovar todas las herramientas del conjunto, permitir numerosas reacciones usando muchos elementos y crear diversas piezas de trabajo, incluyendo estructuras tridimensionales de muchos átomos. Se describe un conjunto de herramientas mecanosintéticas que logra todos estos objetivos, y a continuación se describe un procedimiento de cebado para construir el primer conjunto de tales herramientas.

45 Aunque algunas de estas herramientas mecanosintéticas se han analizado en la bibliografía, no se ha descrito un conjunto completo de herramientas que sean capaces de fabricar una amplia variedad de estructuras complejas, incluyendo ellas mismas, con una secuencia de cebado para permitir la creación del primer conjunto de herramientas.

50 El conjunto de herramientas moleculares mecanosintéticas comprende: (1) la herramienta de abstracción de hidrógeno, mostrada en la FIG. 1; (2) la herramienta de donación de hidrógeno, mostrada en la FIG. 2; (3) la herramienta de radical germanio, mostrada en la FIG. 3; (4) la herramienta de metileno, mostrada en la FIG. 4; (5) la herramienta de germilmetileno, mostrada en la FIG. 5; (6) la herramienta de germileno, mostrada en la FIG. 6; (7) la herramienta de transferencia de hidrógeno, mostrada en la FIG. 7; (8) la Herramienta de radical adamantano, mostrada en la FIG. 8; y (9) la herramienta de colocación de dímero, mostrada en la FIG. 9.

55 Aunque este conjunto específico de herramientas tiene la capacidad de fabricar y renovar (cargar o descargar una herramienta, según sea necesario) todas las herramientas del conjunto de herramientas, así como la capacidad de crear una gama de otros productos (en este caso, una amplia gama de estructuras compuestas de hidrógeno, carbono y germanio), se proporciona como una realización ejemplar y debería entenderse que otros conjuntos de herramientas mecanosintéticas resultarían evidentes para un experto en la materia y que tenga el beneficio de las enseñanzas presentadas en esta invención.

60 En la siguiente descripción, se describe cómo, dado un número suficiente de cada tipo de herramienta molecular, se pueden fabricar más herramientas moleculares de cualquier tipo dado, cómo recargar las herramientas moleculares y

cómo usar las herramientas moleculares para fabricar otras estructuras moleculares.

Detalles de las herramientas

5 Las nueve herramientas principales se han enumerado anteriormente. Sigue una descripción detallada de estas herramientas. Para mayor claridad, todas las figuras muestran los átomos activos de cada punta para una herramienta dada y algunos átomos de soporte, pero no muestran la estructura del mango que está adherida a cada punta para hacer la herramienta completa. Esto es porque la estructura del mango puede ser mucho más grande que la punta y el sitio de actividad química mecanosintética es la punta, no el mango. Entiéndase que, aunque puede que no se muestre un mango, se supone que existe cuando sea necesario para posicionar las herramientas con precisión atómica.

15 Todas las herramientas atómicamente precisas y las reacciones mecanosintéticas descritas se han analizado con altos niveles de exactitud, usando superordenadores y/o procesamiento en paralelo. Generalmente, la determinación de la estructura gruesa se realizó usando procedimientos de mecánica molecular, y estos diseños se refinaron posteriormente usando procedimientos de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se han examinado miles de estructuras de herramientas, reacciones y secuencias de reacción, usando millones de horas de CPU (donde una «CPU» es equivalente a un procesador estándar de 3 GHz).

20 Con más detalle, las herramientas de cebado son:

(1) La herramienta de abstracción de hidrógeno. La FIG. 1A ilustra la punta activa de la herramienta de abstracción de hidrógeno 100 que se usa para abstraer selectivamente un solo átomo de hidrógeno de una pieza de trabajo. La herramienta de abstracción de hidrógeno 100 se muestra antes de la abstracción de un átomo de hidrógeno. El átomo de carbono distal 102 es un radical con una alta afinidad por el hidrógeno. Los átomos de carbono 102 y 104 están triplemente unidos entre sí y en esta y otras estructuras se denominan comúnmente como «un radical etinilo» o un «dímero». El radical etinilo está unido al átomo de carbono 106, llamado átomo de carbono de «cabeza de puente». El resto de la jaula de adamantano consiste en 10 átomos de carbono y los átomos de hidrógeno que los terminan.

30 En uso general, los 6 átomos de carbono en la base de la jaula de adamantano (es decir, los seis átomos de carbono en la jaula de adamantano más distantes del átomo de carbono 106 en la FIG. 1A) están unidos a una estructura de mango mediante la cual se posiciona la herramienta.

La herramienta de abstracción de hidrógeno se usa posicionando la herramienta de modo que el átomo de carbono 102 esté muy cerca (por ejemplo, uno o dos angstroms) de un átomo de hidrógeno que ha de ser abstraído.

35 Cuando la herramienta de abstracción de hidrógeno está posicionada de esta manera, el átomo de hidrógeno seleccionado se unirá más fuertemente al átomo de carbono 102 que a casi cualquier otra estructura molecular y, por lo tanto, se transferirá de esa otra estructura al átomo de carbono 102. La herramienta de abstracción de hidrógeno 100 después de una abstracción de hidrógeno aparecerá como una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110 mostrada en la FIG. 1B, donde el hidrógeno abstraído 112 se muestra unido al átomo de carbono 102.

(2) La herramienta de donación de hidrógeno. La FIG. 2 ilustra la herramienta de donación de hidrógeno 120. El átomo de hidrógeno 122 está unido al átomo de germanio 124. Debido a que el enlace entre el átomo de germanio 124 y el átomo de hidrógeno 122 no es tan fuerte como el enlace que puede formarse entre el átomo de hidrógeno 122 y un radical carbono en una pieza de trabajo, el átomo de hidrógeno 122 se transferirá, cuando esté posicionado cerca de un radical carbono y con la aplicación de fuerza mecánica para vencer las barreras de reacción, a ese radical carbono y así donarle un hidrógeno.

(3) La herramienta de radical germanio. La FIG. 3 ilustra la herramienta de radical germanio 130. El átomo de germanio 132 es un radical. La herramienta de radical germanio 130 resulta de la reacción que se producirá cuando la herramienta de donación de hidrógeno 120 done el átomo de hidrógeno 122 a un radical carbono.

(4) La herramienta de metileno. La FIG. 4 ilustra la herramienta de metileno 140. La herramienta de metileno se forma añadiendo un grupo .CH₂ 144 a la herramienta de radical adamantano 180. El átomo de carbono 142 en el grupo .CH₂ 144 es altamente reactivo porque es un radical.

(5) La herramienta de germilmetileno. La FIG. 5 ilustra la herramienta de germilmetileno 150. Debido a que el enlace entre el grupo .CH₂ 144 y el átomo de germanio 152 es relativamente débil, la herramienta de germilmetileno puede usarse para transferir el grupo .CH₂ 144 a un sitio de radical carbono en una pieza de trabajo en crecimiento.

(6) La herramienta de germileno. La FIG. 6 ilustra la herramienta de germileno 160 que puede formarse añadiendo un grupo .GeH₂ 162 a la herramienta de radical adamantano 180. La herramienta de germileno 160 puede usarse en secuencias de reacción que añaden un átomo de germanio a una pieza de trabajo (y en particular, puede usarse durante la síntesis de la herramienta de radical germanio 130).

(7) La herramienta de transferencia de hidrógeno. La FIG. 7 ilustra la herramienta de transferencia de hidrógeno 170 que puede formarse mediante la reacción mostrada en la FIG. 12A. La herramienta de transferencia de hidrógeno es particularmente útil porque el enlace entre el átomo de carbono 102 y el átomo de hidrógeno 172 es particularmente débil, haciendo que sea una excelente herramienta de donación de hidrógeno.

(8) La herramienta de radical adamantano. La FIG. 8 ilustra la herramienta de radical adamantano 180 que puede formarse abstrayendo un átomo de hidrógeno de una jaula de adamantano expuesta en cualquier superficie de diamante ubicada, por ejemplo, en el extremo de una punta, produciendo un único radical carbono 182.

(9) La herramienta de colocación de dímero. La FIG. 9 ilustra la herramienta de colocación de dímero 190 en la que un dímero 192 se une a una punta que tiene dos átomos de germanio 194 y 196. Los dos enlaces entre el dímero 192 y los dos átomos de germanio 194 y 196 están muy tensos, haciendo que la herramienta de colocación de dímero 190 sea reactiva y adecuada para añadir un dímero a una pieza de trabajo en crecimiento, particularmente cuando dos sitios de radical adyacentes están presentes en la pieza de trabajo a la que puede unirse el dímero.

Uso de las herramientas

Estas nueve herramientas se usan en un entorno inerte (por ejemplo, vacío ultra alto, una presión de 10^{-9} Torr (10^{-12} atm) o menos) y requieren que se use algún dispositivo posicional adecuado para posicionar las herramientas con elevada exactitud. Además, debe haber una fuente de carga de alimentación para proporcionar los átomos de hidrógeno, carbono y germanio necesarios y, opcionalmente, un sumidero para desechar átomos si hay exceso de hidrógeno.

Una manera de proporcionar hidrógeno es desde una superficie de presentación cubierta por átomos de hidrógeno (por ejemplo, una superficie de diamante hidrogenada plana producida a granel).

Una manera de proporcionar carbono es en forma de grupos .CH_2 distribuidos en una superficie de presentación adecuada (por ejemplo, en una superficie de germanio plana producida a granel). Esto también proporciona hidrógeno, lo que puede eliminar la necesidad de una fuente independiente de hidrógeno.

Una manera de proporcionar germanio es en forma de grupos .GeH_2 distribuidos en una superficie de presentación adecuada (por ejemplo, en una superficie de germanio plana producida a granel).

Tanto el carbono como el germanio también pueden entrar en el sistema cuando se proporcionan como grupos metilo o germilo (CH_3 o

GeH_3) en una superficie de presentación adecuada. En este caso, pueden hacerse químicamente activos abstrayendo un átomo de hidrógeno y convirtiéndolos en grupos .CH_2 o .GeH_2 respectivamente.

El exceso de hidrógeno debe eliminarse si, por ejemplo, la estructura del producto que se está construyendo tiene menos átomos de hidrógeno que los que están presentes en la carga de alimentación, en cuyo caso, por ejemplo, debe desecharse el exceso de átomos de hidrógeno proporcionados por los grupos .CH_2 . Una manera de hacerlo es proporcionar una superficie a la cual la herramienta de donación de hidrógeno pueda donar átomos de hidrógeno. Una de tales superficies sería una superficie de diamante no hidrogenada, atómicamente plana, producida a granel.

Estas nueve herramientas se usan para llevar a cabo las diversas reacciones necesarias para recargarse, fabricar más herramientas y hacer otras estructuras (productos) atómicamente precisas.

Abstracción de hidrógeno

La FIG. 10A ilustra el uso de la herramienta de abstracción de hidrógeno 100 para abstraer selectivamente el átomo de hidrógeno 202. La herramienta de abstracción de hidrógeno 100 es posicionada de modo que el átomo de carbono radical 102 está justo por encima del átomo de hidrógeno 202 que está unido a la superficie de diamante 204. Cuando la herramienta de abstracción de hidrógeno 100 se acerca mucho a la superficie de diamante 204, el átomo de hidrógeno 202 se unirá al átomo de carbono 102, y así se transferirá desde la superficie de diamante 204 a la herramienta de abstracción de hidrógeno 100.

La FIG. 10B ilustra el resultado de la transferencia del átomo de hidrógeno 202 a la herramienta de abstracción de hidrógeno 100 que sirve para convertir la herramienta de abstracción de hidrógeno 100 en una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110.

Donación de hidrógeno

En una realización, una secuencia de reacción transfiere un átomo de hidrógeno desde una herramienta de donación de hidrógeno a una superficie de diamante, hidrogenando el sitio de radical en la superficie del diamante y convirtiendo

la herramienta de donación de hidrógeno en una herramienta de radical germanio.

La FIG. 11A ilustra el uso de la herramienta de donación de hidrógeno 120 para donar selectivamente un átomo de hidrógeno 122 al radical carbono 212 en la superficie de diamante 204. La herramienta de donación de hidrógeno 120 puede ser posicionada directamente sobre la superficie de diamante 204 proximalmente cerca del radical carbono 212.

5 Cuando la herramienta de donación de hidrógeno 120 se acerca mucho a la superficie de diamante 204 de modo que la fuerza de atracción entre el átomo de hidrógeno 122 y el radical carbono 212 excede la fuerza de atracción entre el átomo de hidrógeno 122 y el átomo de germanio 124, el átomo de hidrógeno 122 se transferirá desde el átomo de germanio 124 y se unirá a la superficie de diamante 204 en el sitio del radical carbono 212.

10 La FIG. 11B ilustra el resultado de la transferencia del átomo de hidrógeno 122 al átomo de carbono 212 (ahora ya no es un radical), que sirve para convertir la herramienta de donación de hidrógeno 120 en una herramienta de radical germanio 130 que ahora tiene un radical germanio 132.

Recarga de las herramientas de abstracción de hidrógeno y de donación de hidrógeno

15 En una realización, una secuencia de reacción renueva una herramienta de abstracción de hidrógeno transfiriendo un átomo de hidrógeno desde una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada a una herramienta de radical germanio.

20 La FIG. 12A ilustra una herramienta de radical germanio 130 y una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110 con un átomo de carbono distal 102 unido al átomo de hidrógeno 112. La herramienta de abstracción de hidrógeno gastada se aproxima entonces a la herramienta de radical germanio 130 de modo que el radical germanio 222 se une al átomo de carbono 102 de la herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110. El resultado de la reacción se ilustra en la FIG. 12B.

25 La FIG. 12B ilustra el radical germanio 222 de la herramienta de radical germanio unido al carbono distal de la herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110 en la que el átomo de hidrógeno 112 está débilmente unido al átomo de carbono 102, junto con una segunda herramienta de radical germanio (sin unir) 224. Cuando la segunda herramienta de radical germanio 224 es posicionada muy cerca del átomo de hidrógeno 112, el átomo de hidrógeno 112 se desune del átomo de carbono 102 y se une al radical germanio 226 de la segunda herramienta de radical germanio 224, convirtiendo así la segunda herramienta de radical germanio 224 en una herramienta de donación de hidrógeno. El resultado de la reacción se ilustra en la FIG. 12C.

30 La FIG. 12C ilustra el radical germanio 222 de la primera herramienta de radical germanio 130 unido al carbono distal 102 de la herramienta de abstracción de hidrógeno 100, junto con la herramienta de donación de hidrógeno resultante 120. Cuando la primera herramienta de radical germanio 130 es retirada por suficiente fuerza aplicada de la herramienta de abstracción de hidrógeno 100, el enlace entre el átomo de germanio 222 en la punta de la primera herramienta de radical germanio 130 y el átomo de carbono 102 en la punta de la herramienta de abstracción de hidrógeno 100 se romperá. El resultado de esta reacción mecanosintética se ilustra en la FIG. 12D, que muestra la herramienta de abstracción de hidrógeno renovada resultante 100 y la recuperación de la herramienta de radical germanio original 130 sin cambios.

35 Durante la mecanosíntesis, pueden añadirse tantos átomos de hidrógeno como se desee abstrayendo átomos de hidrógeno de alguna fuente conveniente (por ejemplo, una superficie de diamante hidrogenada) usando la herramienta de abstracción de hidrógeno, y a continuación transfiriendo los átomos de hidrógeno así obtenidos a las herramientas de donación de hidrógeno de las cuales pueden añadirse a una pieza de trabajo.

40 La inversa de este procedimiento puede usarse para eliminar el exceso de átomos de hidrógeno donándolos a un sumidero conveniente (por ejemplo, una superficie de diamante no hidrogenada) usando una herramienta de donación de hidrógeno. En consecuencia, la secuencia descrita anteriormente puede adaptarse a la adición o eliminación neta de átomos de hidrógeno.

Carga de la herramienta de germilmetileno

55 La descarga de una herramienta de germilmetileno crea una herramienta de germilmetileno gastada, que es idéntica a una herramienta de radical germanio. Una herramienta de germilmetileno puede cargarse comenzando con una herramienta de radical germanio y grupos .CH₂ distribuidos en una superficie de presentación adecuada (por ejemplo, germanio). La herramienta de radical germanio se toca con un grupo .CH₂ en la superficie de presentación y a continuación se retira. Aunque el grupo .CH₂ está unido a un átomo de germanio en la superficie de presentación y a un átomo de germanio en la punta de la herramienta de radical germanio, la unión al átomo de germanio en la punta de la herramienta de radical germanio es más fuerte (el germanio en la punta de la herramienta de radical germanio está en un entorno de unión atómica diferente del germanio en la superficie de presentación, en particular, está unido a 3 átomos de carbono en lugar de estar unido a otros átomos de germanio).

65 Tras la retirada del mango de la herramienta de la superficie de presentación, el grupo .CH₂ es retirado con él, volviendo a convertir así la herramienta de radical germanio en una herramienta de germilmetileno, completando el

procedimiento de recarga.

Metilación de un sitio seleccionado en una pieza de trabajo de diamantoide

5 Las FIGS. 13A-E ilustran la metilación mecanosintética de un sitio atómico seleccionado. Durante la fabricación, las piezas de trabajo se hidrogenarán frecuentemente para eliminar enlaces libres y evitar reconstrucciones inesperadas. Algunas de estas hidrogenaciones, particularmente cuando son seguidas inmediatamente por abstracción de hidrógeno, simplemente pueden omitirse. Debido a esta suposición general, la primera etapa en la secuencia de metilación es abstraer un átomo de hidrógeno del sitio específico para permitir la adición de un grupo CH₃. Cuando
10 no se usa esta suposición general (es decir, cuando los sitios de radicales expuestos no se hidrogenan inmediatamente), podría haber múltiples sitios de radicales disponibles en la pieza de trabajo que podrían metilarse sin abstraer primero un hidrógeno. En tales casos, la etapa ilustrada en la FIG. 13A en la siguiente secuencia podría eliminarse, y las etapas ilustradas en la FIG. 13D y la FIG. 13E también podrían eliminarse si no hay necesidad inmediata de hidrogenar este grupo .CH₂ añadido particular, dejando solo las etapas ilustradas en la FIG. 13B y la
15 FIG. 13C como se requiere para este procedimiento. La necesidad (o la falta de la misma) de hidrogenación o deshidrogenación en un caso dado resultará inmediatamente evidente para un profesional experto en la materia.

La FIG. 13A ilustra la abstracción del átomo de hidrógeno 232 que ocupa el sitio donde ha de colocarse el grupo metilo. La herramienta de abstracción de hidrógeno 100 abstrae el átomo de hidrógeno 232 de la jaula de adamantano 234, que representa unos pocos átomos de una pieza de trabajo de diamante más grande.
20

La FIG. 13B ilustra que la herramienta de germilmetileno 150 está posicionada de modo que el grupo .CH₂ 144 está muy cerca del átomo de carbono radical 236. Con la aplicación de fuerza mecánica para vencer las barreras de reacción, el grupo .CH₂ 144 se unirá entonces al átomo de carbono radical 236 como se muestra en la FIG. 13C, la siguiente etapa en la secuencia.
25

La FIG. 13C ilustra la herramienta de germilmetileno 150 unida al grupo .CH₂ 144. La herramienta de germilmetileno 150 se retira mediante la aplicación de fuerza mecánica, convirtiendo la herramienta de germilmetileno 150 en una herramienta de radical germanio (no mostrada) y el grupo .CH₂ se queda atrás en la pieza de trabajo 234.
30

La FIG. 13D ilustra una herramienta de donación de hidrógeno 120 que está posicionada para donar el átomo de hidrógeno 238 al sitio de radical en el grupo .CH₂ 240. Con la aplicación de fuerza mecánica para vencer las barreras de reacción, el átomo de hidrógeno 238 se une al grupo .CH₂ 240.
35

La FIG. 13E ilustra el resultado de la reacción en la que el hidrógeno en la herramienta de donación de hidrógeno se ha transferido al sitio de radical en el grupo .CH₂ 240, convirtiéndolo en el grupo CH₃ 242. La herramienta de donación de hidrógeno se convierte mediante este procedimiento en la herramienta de radical germanio 130.
40

Esta secuencia de reacción proporciona un ejemplo específico de un procedimiento más general. Este procedimiento puede aplicarse para añadir un grupo metilo a prácticamente cualquier radical carbono expuesto en cualquier estructura de hidrocarburo. También puede usarse para añadir un grupo metilo a una amplia gama de otras posibles estructuras diana.
45

Cierre de anillo en una pieza de trabajo de diamantoide

La adición de grupos metilo individuales es una técnica versátil y, junto con la capacidad de cerrar un anillo, proporciona un mecanismo para fabricar una amplia gama de estructuras diamantoides.
50

La FIG. 14A ilustra una estructura a la cual ya se han añadido tres grupos CH₂. El primer grupo CH₂ 246 está adherido a un sitio de pared lateral en la jaula de adamantano 244, una jaula que representa unos pocos átomos de una pieza de trabajo de diamante más grande. El segundo grupo CH₂ 248 se añade al primer grupo CH₂ 246, y el tercer grupo CH₂ 250 se añade al segundo grupo CH₂ 248. La herramienta de germilmetileno 150 que se usa para añadir el tercer grupo CH₂ 250 (incorporando así el átomo de carbono final 252 en la cadena) no se retira, sino que, en cambio, se deja adherida de modo que esta herramienta pueda usarse para reposicionar el átomo de carbono 252. Con fines de brevedad de ilustración solamente, la herramienta de germilmetileno 150 está representada por un solo átomo de germanio 254 y 3 átomos de hidrógeno adheridos 256, en lugar de la estructura de jaula de adamantano completa de la herramienta de germilmetileno 150 como se muestra en la FIG. 5.
55

La FIG. 14B ilustra la estructura que resulta después de que el grupo CH₂ 250 haya sido girado desde la configuración trans a la configuración cis en relación con el grupo CH₂ 248, lo cual se logra mediante la aplicación de fuerzas laterales transmitidas a través del mango de la herramienta de germilmetileno adherida 150.
60

La FIG. 14C ilustra la estructura que resulta después de que el grupo CH₂ 248 haya sido girado adicionalmente en relación con el grupo CH₂ 246 de modo que los tres grupos CH₂ 246, 248 y 250 se reorientan en una configuración similar a una jaula en relación con la pieza de trabajo; esta reorientación se logra mediante la aplicación de fuerzas laterales transmitidas a través del mango de la herramienta de germilmetileno adherida 150. La FIG. 14C también
65

muestra la ubicación del átomo de hidrógeno 132 que se abstraerá en la siguiente etapa de reacción, y la ubicación del átomo de hidrógeno 112 que se abstraerá en la siguiente etapa de reacción después de eso.

5 La FIG. 14D ilustra la pieza de trabajo 244 después de la abstracción del átomo de hidrógeno 132 del átomo de carbono 258. La FIG. 14D también muestra la ubicación del átomo de hidrógeno 112 que se abstraerá en la siguiente etapa de reacción.

10 La FIG. 14E ilustra la pieza de trabajo 244 después de la abstracción de un segundo átomo de hidrógeno 112 del mismo átomo de carbono 258, que se convierte en un dirradical carbeno. Las dos abstracciones de hidrógeno que se producen en la FIG. 14D y la FIG. 14E no se muestra explícitamente, pero requieren el uso de dos herramientas de abstracción de hidrógeno en el procedimiento de abstracción.

15 La FIG. 14F ilustra que la herramienta de germilmetileno 150 es posicionada de modo que el carbeno 258 se inserta en el enlace CH entre el átomo de carbono 252 y uno de sus átomos de hidrógeno adheridos con la aplicación de fuerza mecánica. Después de esta reacción de inserción, el átomo de carbono 252 se unirá al átomo de carbono 258 a través del enlace 260.

20 La FIG. 14G ilustra la pieza de trabajo después de que sea retirada la herramienta de germilmetileno 150, dejando el átomo de carbono 252 adherido al átomo de carbono 258. El átomo de carbono 252 es ahora, debido a la retirada de la herramienta de germilmetileno 150, un radical.

25 La FIG. 14H ilustra el estado después de la etapa final en la secuencia de reacción mecanosintética que es hidrogenar el sitio de radical en el átomo de carbono 252 usando una herramienta de donación de hidrógeno 120 (no mostrada). La reacción de donación, que requiere la aplicación de fuerza mecánica para vencer una barrera de reacción, no se muestra explícitamente, pero requiere el uso de una herramienta de donación de hidrógeno. Después de esta hidrogenación, el átomo de carbono 252 tiene cuatro enlaces, dos enlaces a átomos de carbono adyacentes y dos enlaces a átomos de hidrógeno. Esta secuencia de reacción mecanosintética da lugar a una cadena cerrada de 3 átomos de carbono (derivados de los grupos CH₂ 246, 248 y 250) que se añaden a la pieza de trabajo 244.

30 La herramienta de germilmetileno 150 debe girarse posicionalmente durante esta secuencia. Un procedimiento alternativo para cambiar la orientación de la herramienta de germilmetileno 150 es realizar un intercambio de mango, sustituyendo una nueva herramienta en una nueva orientación por la herramienta de germilmetileno existente 150. En este procedimiento alternativo, en primer lugar, se abstrae un átomo de hidrógeno del grupo CH₂ 250 en la punta de la herramienta de germilmetileno adherida 150, creando un sitio de radical en el átomo de carbono 252 al que una nueva herramienta de radical germanio que ya está en la nueva orientación deseada (y posicionada con precisión en X, Y Z) puede unirse a continuación. Después de esta unión, la retirada de la herramienta de germilmetileno 150 deja el átomo de carbono 252 unido a la nueva herramienta de radical germanio (no mostrada en esta figura). El átomo de carbono radical 252 se hidrogena a continuación con una herramienta de donación de hidrógeno adicional (no mostrada en esta figura). Este procedimiento realiza eficazmente un intercambio de mango, con el nuevo mango en una orientación diferente. Esto evita la necesidad de manipular un solo mango y cambiar su orientación mientras está adherido a la pieza de trabajo, simplificando el posicionamiento requerido durante la secuencia de reacción de cierre de anillo descrita anteriormente.

45 Aunque el procedimiento descrito anteriormente de creación de un anillo a menudo es útil debido a su versatilidad, es posible fabricar diamante usando procedimientos más simples en algunos casos. En particular, en el caso de la fabricación mecanosintética de la superficie de diamante C (110), pueden añadirse grupos metilo encima de las depresiones en la superficie de C (110) y a continuación unirlos en forma cruzada. Este procedimiento se describe con más detalle a continuación (y se ilustra en la FIG. 19) en el contexto de la fabricación de una estructura de mango simple durante un procedimiento de cebado.

50 Mangos de herramienta de construcción

Una vez que se logra la capacidad de fabricar diamante e hidrocarburos similares (usando la reacción de cierre de anillo como se describe anteriormente, o usando metilación de una superficie de diamante C(110) como se describe a continuación, o usando otras reacciones que resultarían inmediatamente evidentes para alguien experto en la materia y teniendo el beneficio de las enseñanzas presentadas en esta invención), pueden fabricarse estructuras de mango atómicamente precisas que serán adecuadas para soportar las diversas puntas ilustradas en las Figs. 1-9.

60 Herramientas específicas de construcción

Dado un número suficiente de cada tipo de herramientas de cebado, es posible construir más de cualquiera de las nueve herramientas. Una vez se haya construido una estructura de mango adecuada, puede añadirse la punta específica. Revisión de las herramientas en orden:

65 (1) Herramienta de abstracción de hidrógeno. Habiendo construido el mango y la jaula de adamantano al final del mango, añadimos a continuación un grupo metilo en el vértice, seguido de la adición de un segundo grupo metilo

al primer grupo metilo. Todos menos uno de los átomos de hidrógeno en estos dos grupos metilo continuación son abstraídos usando otras herramientas de abstracción de hidrógeno, creando la herramienta de abstracción de hidrógeno en su versión gastada (como se muestra en la FIG. 1B). Esta estructura se renueva a continuación usando la secuencia de recarga de herramienta de abstracción de hidrógeno mostrada en la FIG. 12)

5 (2) Herramienta de donación de hidrógeno. Usamos una herramienta de radical germanio en la secuencia de recarga de herramienta de abstracción de hidrógeno mostrada en la FIG. 12 para convertir la herramienta de radical germanio en una herramienta de donación de hidrógeno.

10 (3) Herramienta de radical germanio. Habiendo construido el mango, usamos la herramienta de germileno para añadir el átomo de germanio único necesario en la punta de esta herramienta.

15 (4) Herramienta de metileno. Comenzando con la herramienta de radical adamantano, unimos la herramienta de radical adamantano a un grupo .CH₂ en una superficie de presentación adecuada (por ejemplo, germanio) y retraemos la herramienta produciendo una herramienta de metileno.

20 (5) Herramienta de germilmetileno. Comenzando con la herramienta de radical germanio, unimos la herramienta de radical germanio a un grupo .GeH₂ en una superficie de presentación adecuada (por ejemplo, germanio). La energética de la reacción favorece la transferencia del grupo .GeH₂ a la herramienta desde una superficie de presentación de germanio. A continuación, retraemos la herramienta, produciendo una herramienta de germilmetileno.

25 (6) Herramienta de germileno. Comenzando con la herramienta de radical adamantano, unimos la herramienta de radical adamantano a un .GeH₂ en una superficie de presentación adecuada (por ejemplo, germanio) y retraemos la herramienta produciendo una herramienta de germileno.

30 (7) Herramienta de transferencia de hidrógeno. Comenzando con una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada y una herramienta de radical germanio como se muestra en la FIG. 15A, la herramienta de radical germanio 130 se une al átomo de carbono distal 102 de la herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110 produciendo la herramienta de transferencia de hidrógeno 170 como se muestra en la FIG. 15B.

35 (8) Herramienta de colocación de dímero. Después de fabricar una primera herramienta de radical germanio, se construye una segunda herramienta de radical germanio en una configuración de polipéptido de lonsdaleíta en el lado de la primera herramienta de radical germanio, produciendo una herramienta de colocación de dímero descargada que a continuación se recarga con dímero C₂ mediante la adición de dos átomos de carbono usando dos herramientas de germilmetileno, seguido de la abstracción de cuatro átomos de hidrógeno usando cuatro aplicaciones de herramientas de abstracción de hidrógeno.

40 (9) Herramienta de radical adamantano. Usando las herramientas de abstracción de hidrógeno, de donación de hidrógeno y de germilmetileno, podemos construir la estructura del mango para la herramienta de radical adamantano y la propia herramienta de radical adamantano.

45 Dadas suficientes herramientas de abstracción de hidrógeno y herramientas de donación de hidrógeno, podemos construir un número limitado de herramientas de radical germanio (limitadas por el número de herramientas de donación de hidrógeno) usando las herramientas de donación de hidrógeno para donar átomos de hidrógeno a un vertedero de hidrógeno (por ejemplo, una superficie de diamante no hidrogenada). Con estas herramientas de radical germanio podemos construir y recargar las herramientas de germilmetileno (dada la disponibilidad de una superficie de presentación adecuada para grupos .CH₂). Usando estas herramientas y recargando las herramientas según sea necesario, podemos construir tantas herramientas de abstracción de hidrógeno y tantas herramientas de radical adamantano como se desee (estas herramientas están hechas de carbono e hidrógeno solamente, y no tienen germanio).

55 Con la disponibilidad de una superficie de presentación adecuada para grupos .CH₂, las herramientas de radical adamantano pueden cargarse con grupos .CH₂, produciendo tantas herramientas de metileno como se desee. Y con la disponibilidad de una superficie de presentación adecuada para grupos .GeH₂, las herramientas de radical adamantano pueden cargarse con grupos .GeH₂, produciendo tantas herramientas de germileno como se desee.

60 Las herramientas de germileno, junto con las herramientas disponibles anteriormente, permiten la fabricación de tantas herramientas de radical germanio como se desee, lo que a su vez permite la fabricación de tantas herramientas de germilmetileno y tantas herramientas de donación de hidrógeno como se desee. Combinar herramientas de abstracción de hidrógeno gastadas y herramientas de radical germanio permite la fabricación de tantas herramientas de transferencia de hidrógeno como se desee. Por último, pueden fabricarse tantas herramientas de colocación de dímero como se desee usando las herramientas anteriores.

65 Aunque anteriormente se han descrito diversas realizaciones con considerable detalle, son posibles muchas otras realizaciones. Por ejemplo, habiendo fabricado un número suficiente de herramientas recargables atómicamente

precisas, resultará evidente que otras secuencias de construcción permitirían la fabricación de una amplia gama de estructuras atómicamente precisas, y que otros diseños de herramientas se crean fácilmente usando las enseñanzas de esta invención, como son las reacciones para incluir muchos otros elementos y moléculas.

5 Procedimiento de cebado

Una vez que existen las primeras herramientas atómicamente precisas, pueden usarse para fabricar más de las mismas herramientas. Pero el primer conjunto de herramientas atómicamente precisas debe fabricarse usando solo herramientas atómicamente imprecisas disponibles actualmente, o protoherramientas, un procedimiento llamado cebado. Existen numerosas estrategias para cebar las primeras herramientas atómicamente precisas a partir de protoherramientas.

Una estrategia es sintetizar moléculas apropiadas y a continuación adherirlas (o moléculas similares que tengan una estructura de punta apropiada) a la estructura de punta de un dispositivo similar a SPM para crear las primeras protoherramientas mediante funcionalización de punta; es factible una amplia gama de estructuras moleculares que tienen la funcionalidad deseada similar a herramientas atómicamente precisas. Una funcionalización de punta de AFM es bien conocida en la técnica anterior. Wong, S., Woolley, A. y col. (1999) «Functionalization of carbon nanotube AFM probes using tip-activated gases». *Chemical Physics Letters* (306) : 219-225. Véase también, Grandbois, M., Dettmann, W. y col. (2000) «Affinity Imaging of Red Blood Cells Using an Atomic Force Microscope». *Journal of Histochemistry & Cytochemistry* (48): 719-724. Véase también, Hafner, J., Cheung, C. y col. (2001). «Structural and Functional Imaging with Carbon Nanotube AFM Probes». *Progress in Biophysics & Molecular Biology* 1(77): 73-110.

Otra estrategia es usar puntas ultraagudas de SPM disponibles comercialmente. Esta estrategia se describe en detalle más adelante.

La presente discusión describe un conjunto de nueve herramientas moleculares suficientes para crear conjuntos adicionales de las mismas herramientas (el «conjunto de herramientas mínimo») como se describió anteriormente. Estas herramientas se ilustran en las FIGS. 1-9. Dado un número inicial adecuado de cada una de estas nueve herramientas, con las herramientas controladas posicionalmente por dispositivos posicionales adecuados y dadas superficies de presentación adecuadas para la carga de alimentación, es posible construir conjuntos adicionales de las mismas herramientas.

Sin embargo, el primer conjunto de herramientas debe construirse sin el beneficio de un conjunto de herramientas previamente existente. Así, este primer conjunto de herramientas debe fabricarse a partir de protoherramientas más simples usando procedimientos que sean accesibles experimentalmente. Una vez que se ha ejecutado tal procedimiento de cebado, produciendo un primer conjunto de herramientas en números pequeños pero adecuados, el procedimiento de cebado no necesita repetirse nuevamente.

Por lo tanto, cada secuencia de reacción que comprende el procedimiento de cebado solo necesita llevarse a cabo un pequeño número de veces. Como consecuencia, cualquier procedimiento (incluso aquellos que serían demasiado caros o poco fiables para un uso continuado) de construcción del primer conjunto de herramientas es suficiente para permitir la fabricación de más herramientas. Estos procedimientos pueden llevarse a cabo a baja temperatura (por ejemplo, 77 K-80 K están al alcance fácilmente usando nitrógeno líquido, o 4 K usando helio líquido) y mediante el uso de protoherramientas que tienen una fiabilidad modesta. Reducir la temperatura aumenta drásticamente el número de operaciones fiables que están disponibles para su uso durante la secuencia de cebado usando protoherramientas, incluso si el conjunto de herramientas final más sofisticado resultante (que es fabricado por las protoherramientas) está pensado para su uso a temperaturas más altas.

Es posible hacer el conjunto completo de nueve herramientas dadas solo las herramientas de abstracción de hidrógeno y de donación de hidrógeno. Con un suministro inicial pequeño pero adecuado de estas dos herramientas, cuando se opera con control posicional apropiado en un entorno inerte, y cuando se proporciona una fuente de carga de alimentación (por ejemplo, CH_2 , GeH_2 y H distribuidos en superficies de presentación apropiadas) y un vertedero de hidrógeno (una superficie con una alta afinidad por el hidrógeno en la que se colocaría el exceso de hidrógeno, por ejemplo, diamante limpio atómicamente plano producido a granel), es posible fabricar las nueve herramientas. Por lo tanto, en una realización de un procedimiento de cebado representativo, se fabrican protoherramientas que son el equivalente funcional de las herramientas de abstracción de hidrógeno y de donación de hidrógeno.

Existen muchas secuencias de cebado posibles dependiendo del conjunto de herramientas, del procedimiento particular de selección de un subconjunto inicial de herramientas y del procedimiento particular de creación de equivalentes funcionales de esas herramientas iniciales usando la tecnología existente. Una estrategia es sintetizar moléculas apropiadas y a continuación adherirlas (o moléculas similares que tengan una estructura de punta apropiada) a la estructura de punta de un dispositivo similar a SPM para crear las primeras protoherramientas mediante funcionalización de punta. Otra estrategia es usar puntas ultraagudas de SPM disponibles comercialmente. La secuencia particular aquí descrita emplea puntas de SPM de silicio y diamante ultraagudas existentes.

Las puntas de sonda de barrido ultraagudas actuales que tienen un radio de curvatura nanométrico o subnanométrico,

cuando funcionan a baja temperatura, son suficientes para los modestos requisitos de fiabilidad de una secuencia de cebado. Tales puntas de sonda de barrido ultra agudas están disponibles comercialmente, por ejemplo, puntas de silicio con radios de punta de 2 nm o menos, y puntas de sonda de espiga de carbono similar a diamante (DLC) que tienen una aspereza subnanométrica que tiene solo unos pocos átomos de carbono de anchura en su extremo distal.

Los procedimientos de cebado se simplifican siguiendo el principio general de que la energía o la fuerza de unión de la carga de alimentación desciende a medida que se transfiere, por ejemplo, desde la superficie de presentación de la carga de alimentación, a la punta y finalmente a la pieza de trabajo. Aunque son posibles otras secuencias (por ejemplo, al eliminar átomos de una pieza de trabajo), el principio es el mismo: diseñar la combinación de carga de alimentación, punta y pieza de trabajo de modo que las reacciones deseadas se vean favorecidas por el cambio de energía neta o las diferencias de fuerza de unión.

La implementación de este principio general se desarrolla en las siguientes etapas:

(1) Distribuir la carga de alimentación deseada sobre una superficie de presentación. Mientras que la carga de alimentación se une más débilmente a la superficie que a la punta (facilitando la adquisición de la carga de alimentación con la punta), la carga de alimentación se une con suficiente fuerza como para impedir la migración problemática o la salida de la superficie de presentación a la temperatura de funcionamiento designada.

(2) Si es necesario, activar la carga de alimentación (por ejemplo, abstrayendo un átomo de hidrógeno y haciéndolo reactivo, una vez que la primera herramienta de abstracción de hidrógeno esté disponible).

(3) Poner una punta (posicionada por un aparato similar a SPM o algún otro dispositivo posicional) en contacto con la carga de alimentación activada, y unirla con la punta, requiriendo posiblemente la aplicación de fuerza mecánica para vencer las barreras de reacción. El enlace recién formado resultante es más fuerte que el enlace que sujeta la carga de alimentación a la superficie de presentación.

(4) Retirar la punta, y con ella retirar la carga de alimentación transferida desde la superficie de presentación.

(5) Usar la punta de SPM para posicionar la molécula transferida al lado de una pieza de trabajo, y formar un enlace con la carga de alimentación y la pieza de trabajo, requiriendo posiblemente la aplicación de fuerza mecánica para vencer las barreras de reacción. Para una pieza de trabajo y carga de alimentación adecuadamente seleccionadas, el enlace que se forma entre la pieza de trabajo y el conglomerado será más fuerte que el enlace entre el conglomerado y la punta.

(6) Retirar la punta, dejando atrás la carga de alimentación transferida en la pieza de trabajo.

Si la superficie de presentación es germanio (que forma enlaces relativamente débiles) y la carga de alimentación es .CH₂, .GeH₂ o incluso más simplemente solo un único átomo de hidrógeno H, entonces una punta de silicio se unirá a la carga de alimentación más fuertemente que la superficie del germanio se une a la carga de alimentación. Si la pieza de trabajo es una estructura de hidrocarburo rígida, la carga de alimentación (por ejemplo, H, .CH₂ o .GeH₂) se unirá más fuertemente a un sitio de carbono radical en la pieza de trabajo que a la punta de silicio, y por eso puede transferirse a la pieza de trabajo en una ubicación deseada. Es decir, la energía neta de la carga de alimentación disminuye o la fuerza de unión aumenta, ya que se transfiere desde la superficie de presentación, a la punta y finalmente a la pieza de trabajo.

Incluso cuando las fuerzas de unión o las energías entre la carga de alimentación, la superficie de presentación, la punta de SPM y la pieza de trabajo son muy similares, pueden usarse etapas de prueba y repetición, o pueden usarse otras técnicas para obtener resultados adecuadamente fiables. Tales procedimientos se analizan con más detalle en esta invención.

También puede usarse bajar la temperatura para reducir el efecto de aleatorización del ruido térmico. A una temperatura suficientemente baja para una reacción dada, el ruido térmico ya no perturbará significativamente el resultado y la fiabilidad de las operaciones está limitada entonces por otros factores.

Inicio de una secuencia de cebado: la punta de abstracción de protohidrógeno

La FIG. 16A ilustra cómo una secuencia de cebado puede comenzar con la fabricación de una punta de abstracción de protohidrógeno. La punta de abstracción de protohidrógeno 270 mostrada en la FIG. 16B difiere de la herramienta de abstracción de hidrógeno 100 mostrada en la FIG. 1 porque la punta de abstracción de protohidrógeno no tiene necesariamente una jaula de adamantano atómicamente precisa en la base del radical etinilo. Debería entenderse que la punta de abstracción de protohidrógeno particular 270 es solo una instancia de una clase entera de estructuras que incorpora cierto grado de aleatoriedad en el procedimiento de fabricación pero que todavía tiene las propiedades requeridas. Para la punta de abstracción de protohidrógeno es suficiente que el radical etinilo esté en su sitio y funcione.

Un procedimiento de preparación de la primera punta de abstracción de protohidrógeno es mediante la siguiente secuencia de cinco etapas.

5 (1) Los dímeros C2 son quimisorbidos en una superficie de presentación adecuada. Como se ilustra en la FIG. 16A, la preparación puede empezar con la adsorción directa de dímeros C2 262 en una superficie despasivada 264 (o en una matriz) que puede ser, entre otras posibilidades, cobre, gases nobles congelados (o compuestos no reactivos similares), germanio, carburo de germanio, grafeno, carburo de silicio o platino.

10 (2) Continuando con la FIG. 16A, una vez obtenida una superficie de presentación adecuada con dímeros C2 distribuidos en ella, una punta de diamante de radio subnanométrico 266 es despasivada al menos parcialmente por cualquiera de varios procedimientos, que podrían incluir: (A) calentar a una temperatura adecuada (por ejemplo, 700-800 K para superficies de diamante C(111) y C(100)), (B) poner en contacto la punta con una superficie ya despasivada (por ejemplo, una superficie con una afinidad por el hidrógeno igual o superior), o (C) mediante la práctica estándar de aplicar un impulso de voltaje adecuado para causar la eliminación de uno o más átomos de hidrógeno de la punta. Esto produce al menos un sitio de radical 268 en la punta.

15 (3) Continuando con la FIG. 16A, la punta 266 se pone en contacto con un extremo de un dímero quimisorbido 262, dando lugar a la unión del dímero a la punta, requiriendo posiblemente la aplicación de fuerza mecánica para vencer las barreras de reacción.

20 (4) Pasando ahora a la FIG. 16B, a continuación, la punta es retirada de la superficie de presentación, produciendo la punta de abstracción de protohidrógeno deseada 270.

25 (5) Puede emplearse una etapa de «prueba y repetición» para garantizar que la punta de abstracción de protohidrógeno resultante se haya realizado con éxito, si se desea mayor fiabilidad.

30 La punta de abstracción de protohidrógeno resultante puede usarse a continuación para abstraer selectivamente hidrógeno en etapas mecanosintéticas posteriores. Además, las reacciones del conjunto de herramientas mínimo (como se describe en Freitas y Merkle (2008)) normalmente requeridas en la secuencia de recarga para la punta de abstracción de protohidrógeno se evitan durante la secuencia de cebado desechando la punta de abstracción de protohidrógeno después de un solo uso y realizando puntas de abstracción de protohidrógeno adicionales según sea necesario para abstraer átomos de hidrógeno adicionales. Aunque ineficientes, las etapas anteriores sirven para producir un número suficiente de puntas de abstracción de protohidrógeno durante el procedimiento de cebado.

35 La punta de donación de hidrógeno de protosilicio

Después de la creación de una punta de abstracción de protohidrógeno, es necesario producir una punta de donación de protohidrógeno. Una punta de donación de protohidrógeno será efectiva para donar un átomo de hidrógeno a un radical carbono en una pieza de trabajo de diamante.

40 El procedimiento más directo para obtener una punta de donación de protohidrógeno es crear una punta de germanio hidrogenado ultraaguda con radio de curvatura <2 nm. Las puntas de germanio ultraagudas aún no están disponibles comercialmente, pero las puntas de silicio ultraagudas están disponibles comercialmente y también pueden usarse. La punta de silicio ultraaguda hidrogenada se designa como una punta de donación de hidrógeno de protosilicio. Una herramienta funcionalmente equivalente puede sustituir un átomo de silicio en lugar del átomo de germanio 124 en la herramienta de donación de hidrógeno ilustrada en la FIG. 2.

45 La razón principal para usar germanio en el conjunto de herramientas en lugar de silicio es la mayor fiabilidad de la operación con germanio. La sustitución de una punta de silicio por una punta de germanio también funciona según sea necesario para las reacciones necesarias durante la secuencia de cebado. El silicio, que está una fila más cerca que el germanio al carbono, tiene fuerzas de enlace a los átomos de carbono que tienen fuerza intermedia entre los enlaces C-C y los enlaces C-Ge. Como resultado, las reacciones críticas usadas durante la secuencia de cebado funcionarán con silicio sustituido por germanio, pero tendrán fiabilidad más baja a cualquier temperatura de funcionamiento dada. Bajar la temperatura de la operación recupera gran parte de la fiabilidad perdida. Por lo tanto, el uso de puntas de silicio disponibles comercialmente con radios de <2 nm será suficiente porque la operación a temperatura más baja durante la secuencia de cebado está disponible fácilmente, y porque los procedimientos de fiabilidad más baja son tolerables durante el cebado.

50 A continuación, se usan puntas de abstracción de protohidrógeno y puntas de donación de hidrógeno de protosilicio para fabricar el resto de las puntas en el procedimiento de cebado, seguidas de todas las herramientas en el conjunto de herramientas mínimo como se describe a continuación.

La punta de radical protosilicio

65 Tocando la punta de donación de hidrógeno de protosilicio con el vertedero de hidrógeno (que, entre otras posibilidades, puede ser una superficie de diamante plana atómicamente deshidrogenada), se dona un átomo de

hidrógeno desde la punta de donación de hidrógeno de protosilicio a la superficie del diamante, creando así un sitio de radical en la punta. La punta resultante se designa como una punta de radical protosilicio. Esto proporciona la funcionalidad de la herramienta de radical germanio para parte o la totalidad de la secuencia de cebado.

- 5 La punta de radical protosilicio también puede fabricarse abstrayendo un átomo de hidrógeno de la punta de donación de hidrógeno de protosilicio usando la punta de abstracción de protohidrógeno.

De manera más general, puede usarse una amplia gama de posibles puntas de protorradical, y existen muchos procedimientos de fabricación de cualquier punta particular como, por ejemplo: (1) calentar una punta de diamante, silicio o germanio de la pieza de trabajo a una temperatura suficiente para expulsar algunos de los átomos de hidrógeno en la punta (por ejemplo, 700-800 K para superficies de diamante C(111) y C(100)), (2) emplear la práctica estándar de aplicar un impulso de voltaje de magnitud y duración apropiadas en la punta de la pieza de trabajo para eliminar uno o más átomos de hidrógeno, o (3) aplicar una punta de abstracción de protohidrógeno o una herramienta de abstracción de hidrógeno a la punta de la pieza de trabajo.

15 La FIG. 17A ilustra la punta de radical protosilicio 272 que se convierte en la punta de donación de hidrógeno de protosilicio 278 ilustrada en la FIG. 17B tocando la punta 272 con un átomo de hidrógeno 274 en una superficie de presentación adecuada 276. De las muchas superficies de presentación posibles que serían adecuadas, una elección obvia es una superficie de germanio hidrogenado. Esta superficie, tras entrar en contacto con la punta de radical protosilicio 272, transfiere el átomo de hidrógeno 274 desde la superficie de germanio 276 (donde el hidrógeno está más débilmente unido a un germanio) a la punta de radical protosilicio 272 (donde el hidrógeno está más fuertemente unido a un átomo de silicio). La punta de donación de hidrógeno de protosilicio resultante 278 es una herramienta de donación de hidrógeno adecuada.

- 25 La punta de metileno de protosilicio

Una vez fabricada, la punta de radical protosilicio se toca con un grupo .CH₂ en una superficie de presentación adecuada para crear el equivalente funcional de una herramienta de germilmetileno. Este equivalente funcional puede denominarse una punta de metileno de protosilicio.

30 De manera más general, cualquier punta de radical, incluyendo la punta de radical protosilicio, puede cargarse usando muchos procedimientos posibles, como se ejemplifica mediante la siguiente serie de etapas ilustradas por la FIG. 18A:

- 35 (1) Los grupos CH₃ se distribuyen en una superficie de presentación adecuada 264.
 (2) Una punta de abstracción de protohidrógeno elimina un hidrógeno seleccionado de un grupo CH₃ específico quimisorbido a la superficie de presentación, dejando el grupo .CH₂ 282 quimisorbido a la superficie de presentación 264.
 (3) La punta de radical protosilicio 266 se acerca al grupo .CH₂ 282 (quimisorbido a la superficie de presentación 264).
 40 (4) El sitio de radical 268 en la punta de radical protosilicio 266 se une con el grupo .CH₂ 282 en la superficie de presentación 264.
 (5) En la FIG. 18B, la punta de metileno de protosilicio 284 es retirada de la superficie de presentación 264 mediante la aplicación de fuerza mecánica, llevando consigo el grupo .CH₂ 282, dando lugar a la fabricación de la punta de metileno de protosilicio 284 a partir de la punta de radical protosilicio 266. Debido a la fiabilidad relativamente baja y la posibilidad de errores de posicionamiento mientras se usan estas puntas tempranas, puede ser necesario probar la punta después de la quinta etapa para determinar si el grupo .CH₂ 282 se ha adherido de hecho a la punta de radical protosilicio 284 tras su retirada.

50 Esto completa la fabricación de las protoherramientas. Ahora puede empezar la fabricación de las herramientas del conjunto de herramientas mínimo usando el conjunto de protoherramientas descrito anteriormente. Aunque muchas de las reacciones de mecanosíntesis en esta invención generalmente están dirigidas a la producción de diversas estructuras atómicamente precisas, mientras se usan las protoherramientas durante el procedimiento de cebado pueden hacerse algunas simplificaciones porque el objetivo durante el procedimiento de cebado es fabricar un conjunto más limitado de estructuras; en particular, un conjunto inicial de herramientas atómicamente precisas.

- 55 Herramientas y mangos

Las herramientas generalmente tienen una punta y un mango, siendo el mango un punto de montaje para la punta. En una realización, puede fabricarse un mango adecuado comenzando con una pequeña superficie de diamante producida a granel. Aunque pueden usarse diversas superficies de diamante, las reacciones de cierre de anillo son particularmente simples cuando se usa la superficie de diamante C (110).

65 La FIG. 19A ilustra esta superficie que consiste en filas escalonadas de depresiones de escala atómica. La fabricación de la superficie de C(110) adicional tiene lugar cuando se coloca una cadena de átomos de carbono en zigzag a horcajadas sobre la longitud de una depresión existente. Dos cadenas en zigzag añadidas en depresiones adyacentes forman una nueva depresión entre ellas, sobre el cual puede añadirse una cadena adicional de átomos de carbono.

La construcción de una sola cadena en zigzag puede continuar añadiendo átomos de carbono individuales al final de la cadena.

La fabricación de un mango adecuado usando las protoherramientas comenzando con una superficie de diamante C(110) hidrogenado empieza de la siguiente manera: (1) abstraer un hidrógeno individual de la superficie usando una punta de abstracción de protohidrógeno, creando un sitio de radical; (2) añadir un grupo .CH₂ en el sitio de radical usando una punta de metileno de protosilicio; y (3) añadir un átomo de hidrógeno al grupo .CH₂ añadido usando una punta de donación de hidrógeno de protosilicio. La FIG. 19B ilustra cómo esta secuencia de reacción de tres etapas añade un grupo CH₃ que contiene el átomo de carbono 292 al lado izquierdo de una depresión en la superficie de C (110).

La FIG. 19C ilustra cómo se añade un grupo CH₃ adicional que contiene el átomo de carbono 294 por el mismo procedimiento en el lado derecho de la depresión. Después de que se hayan añadido dos grupos metilo en lados opuestos de la misma depresión, se aplican dos puntas de abstracción de protohidrógeno, una a cada grupo metilo, produciendo dos grupos .CH₂ en los que tanto el carbono 292 como el carbono 294 son radicales, que a continuación se unen mediante acoplamiento de radicales para formar un solo grupo CH₂CH₂, que constituye un «zig» de una cadena en zigzag en la superficie de C(110), como se ilustra en la FIG. 19D. A continuación, se añade un «zag» uniendo de manera similar un tercer grupo metilo en el lado izquierdo de la depresión al lado del sitio de adherencia del primer grupo metilo, a través de la depresión desde el sitio de adherencia del segundo grupo metilo. Una aplicación secuencial de dos puntas de abstracción de protohidrógeno más al segundo grupo CH₂ y al tercer grupo metilo produce dos nuevos sitios de radical que a continuación se unen mediante acoplamiento de radicales, formando ahora una secuencia en «zigzag» CH₂CHCH₂ de tres carbonos a horcajadas de la depresión de la superficie de C (110). Este procedimiento continúa para producir la primera cadena en zigzag de la longitud deseada en la capa más baja (más fundamental) del mango de la herramienta. Después de la adición de esta cadena en zigzag, se añaden una segunda, tercera y siguientes cadenas en depresiones adyacentes en la superficie de C (110) inicial.

Este procedimiento se usa para fabricar una nueva capa de la superficie de C (110), encima de la superficie original, de algún tamaño deseado específico. A continuación, se repite el procedimiento, acumulando una segunda capa nueva que es ligeramente más pequeña que la primera en ambas dimensiones laterales. Una tercera capa, de manera similar ligeramente más pequeña que la segunda capa, continúa este procedimiento. Se fabrican nuevas capas adicionales que disminuyen en extensión lateral hasta que el vértice de la pirámide resultante es lo suficientemente pequeño (por ejemplo, la anchura de una sola jaula de adamantano) para proporcionar una base adecuada para la herramienta prevista cuyo mango se está fabricando.

La herramienta de radical adamantano.

Las protoherramientas que incluyen la punta de abstracción de protohidrógeno, la punta de donación de hidrógeno de protosilicio, la punta de radical protosilicio y la punta de metileno de protosilicio pueden usarse en reacciones posteriores para realizar la primera herramienta de radical adamantano. En estas reacciones, la punta de abstracción de protohidrógeno se usaría en lugar de la herramienta de abstracción de hidrógeno, la punta de radical protosilicio se usaría en lugar de la herramienta de radical germanio, la punta de metileno de protosilicio se usaría en lugar de la herramienta de germilmetileno y la punta de donación de hidrógeno de protosilicio se usaría en lugar de la herramienta de donación de hidrógeno.

En el caso de la herramienta de radical adamantano, la punta culmina en un solo átomo de carbono de cabeza de puente en el vértice de una estructura en pirámide construida como se describió anteriormente. El vértice de átomo de carbono de cabeza de puente se fabrica en un estado no hidrogenado o se deshidrogena después de la fabricación usando una punta de abstracción de protohidrógeno o una herramienta de abstracción de hidrógeno. Esta secuencia de reacciones para construir la herramienta de radical adamantano es muy simple porque solo requiere la aplicación de una sola herramienta o punta a la vez para construir la estructura de mango necesaria. Dado que el mango se construye capa por capa, la relación de aspecto de las puntas de cebado iniciales que se usan durante el procedimiento de fabricación puede ser bastante mala porque la pieza de trabajo es geoméricamente accesible y se eliminan todas las operaciones de puntas múltiples. La relación de aspecto de las herramientas fabricadas se mejora durante las sucesivas iteraciones de construcción de herramientas.

Otras herramientas se construyen mediante una secuencia similar, pero con las estructuras de vértice finales y las modificaciones de las mismas fabricadas usando una secuencia de reacciones ligeramente diferente. Por ejemplo, la herramienta de abstracción de hidrógeno puede fabricarse directamente a partir de la herramienta de radical adamantano, al igual que la herramienta de germileno. También es posible usar herramientas, puntas y procedimientos alternativos que son menos fiables a temperaturas más altas pero que, cuando se opera a una temperatura suficientemente baja, se vuelven lo suficientemente fiables para uso durante el procedimiento de cebado como, por ejemplo, una punta de carbeno de protosilicio (que no se emplea en el procedimiento de cebado descrito anteriormente pero podría usarse en un procedimiento alternativo para insertar un tercer átomo de carbono entre dos átomos de carbono previamente unidos en una superficie de diamante en crecimiento).

La herramienta de abstracción de hidrógeno

La herramienta de abstracción de hidrógeno se fabrica tocando el radical en la punta de la herramienta de radical adamantano con un dímero C2 en una superficie de presentación adecuada.

5 La herramienta de metileno

La herramienta de radical adamantano también se usa para realizar la herramienta de metileno tocando la punta de radical de la herramienta de radical adamantano con un grupo .CH2 en una superficie de presentación adecuada, en un procedimiento análogo al usado durante el procedimiento de cebado para fabricar la punta de metileno de protosilicio.

La herramienta de germileno y la punta de germanio de protosilicio

15 A continuación, la herramienta de radical adamantano se usa para realizar una herramienta de germileno o la punta de radical protosilicio se usa para realizar una punta de germanio de protosilicio. La herramienta de germileno y la punta de germanio de protosilicio tienen una funcionalidad similar, por lo que la elección sobre cuál usar durante la secuencia de cebado depende de cuestiones específicas de conveniencia de implementación que resultarán evidentes para los profesionales expertos en la materia.

20 La herramienta de germileno (o la punta de germanio de protosilicio si se fabrica) puede fabricarse tocando una herramienta de radical adamantano o una punta de radical protosilicio (respectivamente) con un grupo GeH2 en una superficie de presentación de germanio, de manera similar a la secuencia de fabricación de la punta de metileno de protosilicio ilustrada en la FIG. 18 pero con el grupo .CH2 282 reemplazado por un grupo .GeH2.

25 La herramienta de radical germanio

La herramienta de germileno o la punta de germanio de protosilicio pueden usarse a continuación durante la fabricación de la primera herramienta de radical germanio. Como el enlace Si-Ge es más débil que el enlace C-Ge, la secuencia de reacción usada con la punta de germanio de protosilicio es más simple que la secuencia de reacción usada con la herramienta de metileno.

35 Alternativamente, la herramienta de radical germanio puede fabricarse mediante una secuencia de reacciones similares a las descritas para la herramienta de radical adamantano e ilustradas en la FIG. 19, pero con una excepción. El único uso de la punta de metileno de protosilicio que añade el átomo de carbono destinado a ser el carbono radical en la punta de la herramienta de radical adamantano se reemplaza por un único uso de (1) la herramienta de germileno o (2) la punta de germanio de protosilicio, según sea conveniente. Las reacciones restantes de la secuencia continúan como antes. Como el único uso de la

40 herramienta de germileno o la punta de germanio de protosilicio es el único uso de uno cualquiera de estos elementos en toda la secuencia de reacción requerida para la fabricación de la herramienta de radical germanio, la fiabilidad de reacción para esta única aplicación de la herramienta no tiene que ser alta.

Las herramientas de germilmetileno y de donación de hidrógeno

45 Una vez fabricada, la herramienta de radical germanio puede cargarse tocándola con un .CH2 en una superficie de presentación adecuada, análogamente a los procedimientos descritos anteriormente, produciendo la primera herramienta de germilmetileno.

50 La herramienta de radical germanio también puede usarse para realizar la herramienta de donación de hidrógeno usando la

reacción de recarga de abstracción de hidrógeno ilustrada en la FIG. 12. La herramienta de abstracción de hidrógeno debe usarse primero para abstraer un átomo de hidrógeno, creando una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110 que requiere recarga. A continuación, la herramienta de radical germanio 130 se unirá a la herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110 en el átomo de carbono distal 102. Una segunda herramienta de radical germanio 224 abstrae a continuación el hidrógeno 112 de la punta de la herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110 para producir una nueva herramienta de donación de hidrógeno 120. La herramienta de abstracción de hidrógeno unida 100 y la primera herramienta de radical germanio 130 se separan a continuación, regenerando ambas.

60 Las herramientas de transferencia de hidrógeno y de colocación de dímero

Como se ilustra en la FIG. 15, la herramienta de transferencia de hidrógeno se fabrica uniendo una herramienta de radical germanio 130 a una herramienta de abstracción de hidrógeno gastada 110. La herramienta de colocación de dímero puede realizarse usando las herramientas anteriores. Ahora se ha fabricado todo el conjunto de herramientas mínimo de nueve herramientas.

65

Resumen del procedimiento de cebado

La secuencia particular de las operaciones de cebado aquí descritas es: (1) punta de abstracción de protohidrógeno, (2) punta de donación de hidrógeno de protosilicio, (3) punta de radical protosilicio, (4) punta de metileno de protosilicio, (5) herramienta de radical adamantano, (6) herramienta de abstracción de hidrógeno, (7) herramienta de metileno, (8) herramienta de germileno, (9) punta de germanio de protosilicio (opcional), (10) herramienta de radical germanio, (11) herramienta de germilmetileno, (12) herramienta de donación de hidrógeno, (13) herramienta de transferencia de hidrógeno y (14) herramienta de colocación de dímero. Otras secuencias resultarán evidentes para los profesionales expertos en la materia y que tengan el beneficio de las enseñanzas presentadas en esta invención.

El cebado de un conjunto de herramientas mecanosintéticas requiere una cuidadosa consideración de las reacciones involucradas. Puede simplificarse mediante el uso de reacciones, elementos, condiciones o mecanismos adicionales que se usan principalmente o solo durante la secuencia de cebado. Por ejemplo, si las reacciones se llevan a cabo a baja temperatura, entonces pueden reducirse los problemas de fiabilidad que se agravan por el ruido térmico y los errores inducidos térmicamente. La operación a baja temperatura también permite el uso de reacciones alternativas que podrían tener fiabilidad inaceptablemente baja a temperaturas más altas. Pueden introducirse puntas y procedimientos auxiliares para simplificar las etapas en la secuencia de cebado. Los mecanismos para proporcionar carga de alimentación y para deshacerse del exceso de átomos también pueden elegirse para simplificar el procedimiento de cebado.

Aunque es crítico en las primeras etapas del desarrollo de la mecanosíntesis, es probable que el procedimiento de cebado se vuelva obsoleto casi inmediatamente. Una vez que las protoherramientas de cebado han fabricado cualquier conjunto razonablemente completo de herramientas mecanosintéticas atómicamente precisas, este conjunto completo de herramientas más sofisticadas puede emplearse a partir de entonces.

Barreras energéticas, puntas y diseño de reacción

El material anterior ha descrito un procedimiento de cebado mediante el cual pueden crearse puntas atómicamente precisas a partir de puntas no atómicamente precisas. Al diseñar otros de tales procedimientos de cebado, reacciones o puntas, algunas pautas útiles incluyen: el uso de una geometría de punta rígida de modo que los enlaces entre el átomo apical y los otros átomos de punta no se deformen excesivamente o se rompan cuando se transfiere un átomo de carga de alimentación; el uso de una forma de punta y una relación de aspecto que permita que la punta se acerque a una pieza de trabajo y realice la reacción deseada sin obstáculos estéricos; y el uso de fuerzas de unión de punta a carga de alimentación que faciliten la recolección de carga de alimentación de un depósito de carga de alimentación sin hacer que la donación de carga de alimentación a una pieza de trabajo resulte problemática.

Con respecto a una geometría de punta rígida, una estructura tetraédrica con respecto al átomo apical puede ser útil ya que, con un átomo de carga de alimentación unido a una pata del tetraedro, los otros tres enlaces sirven para estabilizar el átomo apical cuando se aplica fuerza durante una reacción. Sin embargo, son posibles otras geometrías. Por ejemplo, además de AX₄ (tetraédrica), las hibridaciones AX₅-AX₈ también pueden proporcionar los electrones libres necesarios para unir un átomo de carga de alimentación mientras tienen la capacidad de formar al menos otros tres enlaces para crear una estructura de punta rígida. La principal preocupación es simplemente si una punta dada realizará de manera fiable la reacción prevista o no.

Para facilitar el diseño de nuevas puntas y reacciones, por ejemplo, y para proporcionar una biblioteca de reacciones existentes, hemos diseñado y probado cientos de puntas y reacciones diferentes con un alto grado de precisión de simulación. La siguiente tabla describe un gran conjunto de puntas, capaces de transferir muchos átomos diferentes. Los cálculos se llevaron a cabo en el nivel B3LYP/6-311G(d,p) de teoría usando el paquete de software Gaussian09 con tamaño de cuadrícula de DFT predeterminado y criterios de convergencia. Los datos incluyen cambios de energía neta y barreras de reacción a la transferencia de muchos átomos diferentes entre diversas estructuras de pared lateral de adamantano y de cabeza de puente. Estas estructuras adamantinas se usan como estructuras representativas de punta y pieza de trabajo para demostrar reacciones ejemplares específicas que se han sometido a investigación con un alto nivel de detalle. Ciertamente, estas no son las únicas estructuras y reacciones que resultarían obvias dadas las enseñanzas presentadas en esta invención, pero las reacciones enumeradas demuestran la transferencia de átomos de carga de alimentación que incluyen: Al, B, Be, Br, C, Cl, F, Ge, H, Ir, Li, Mg, N, Na, O, P, S, y Si.

Con respecto a las reacciones de la Tabla 1, la punta siempre se acercó coaxialmente a la pieza de trabajo. Se ha descubierto que la trayectoria coaxial es ampliamente aplicable y robusta. Este hecho, junto con la gran cantidad de datos proporcionados, debería permitir el diseño fácil de un inmenso número de reacciones relacionadas. También, Tarasov, D., Akberova, N. y col. (2010) enseña un procedimiento que puede usarse para determinar otras trayectorias, y esas enseñanzas complementarán las enseñanzas presentes en esta invención.

En la tabla a continuación, «Punta» es la estructura donante, «FS» (carga de alimentación) es el átomo que se transfiere, «Pieza de trabajo» es la estructura a la cual se transfiere la carga de alimentación, «Delta (eV)» indica el cambio de energía para la reacción, y «Barrera (eV)» indica la barrera de reacción.

«300 K» es la probabilidad de fallo de la reacción a 300 Kelvin (temperatura ambiente), mientras que «77 K» es la probabilidad a

5 77 Kelvin (temperatura del nitrógeno líquido). Se usa la notación científica debido a los números muy pequeños. Estos cálculos se realizaron usando las fórmulas descritas en el Listado de Código 1. 300K y 77K son solo temperaturas representativas. Podría usarse cualquier temperatura a la cual las reacciones sean suficientemente fiables para un propósito dado, y conviene destacar que la mayoría de las reacciones enumeradas tendrían más del 99,99 % de fiabilidad incluso a temperatura ambiente.

10 Con respecto a las estructuras, C9H14[Al,B,N,P] tienen el átomo apical, al que está adherido el átomo de carga de alimentación, en la posición de la pared lateral de un marco de adamantano. C9H15[C,Si,Ge] tienen el átomo apical, al que está adherido el átomo de carga de alimentación, en la posición de la cabeza de puente de un marco de adamantano. La notación para las piezas de trabajo es la misma, excepto que los átomos apicales se enumeran primero. Por ejemplo, la reacción en la que una punta de C9H14Al que usa un átomo de carga de alimentación de Be dona el átomo de carga de alimentación a CC9H15 podría expresarse como: Paredlateraladamantano-Al-Be. + .C-Cabezadepuenteadamantano -> Paredlateraladamantano-Al. + .Be-C-Cabezadepuenteadamantano

Tabla 1: Transferencias de elementos con cálculos de energía y fiabilidades a diversas temperaturas

Punta	FS	Pieza de trabajo	Delta (eV)	Barrera (eV)	77K	300K
C9H14Al	Al	CC9H15	-0,64	0,02	1,15E-42	1,72E-11
C9H14Al	B	NC9H14	-3,40	0,00	1,18E-222	1,09E-57
C9H14Al	Be	CC9H15	-1,46	0,00	2,39E-96	2,87E-25
C9H14Al	Be	NC9H14	-2,71	0,00	1,14E-177	3,84E-46
C9H14Al	H	BC9H14	-1,05	0,15	4,94E-69	2,94E-18
C9H14Al	H	CC9H15	-0,90	0,22	1,77E-59	8,32E-16
C9H14Al	H	SiC9H15	-0,49	0,23	1,06E-32	6,21E-09
C9H14Al	Li	NC9H14	-0,76	0,00	1,30E-50	1,57E-13
C9H14Al	Mg	BC9H14	-0,22	0,00	2,48E-15	1,78E-04
C9H14Al	Mg	NC9H14	-0,61	0,00	1,53E-40	6,04E-11
C9H14Al	N	BC9H14	-1,73	0,04	6,14E-114	8,75E-30
C9H14Al	P	BC9H14	-0,75	0,14	1,47E-49	2,93E-13
C9H14Al	P	NC9H14	-0,42	0,00	4,85E-28	9,76E-08
C9H14Al	P	SiC9H15	-0,21	0,00	3,30E-14	3,47E-04
C9H14Al	S	BC9H14	-0,90	0,00	2,69E-59	9,27E-16
C9H14B	Al	CC9H15	-0,13	0,00	3,72E-09	6,86E-03
C9H14B	Be	NC9H14	-1,26	0,00	4,21E-83	7,19E-22
C9H14B	Li	NC9H14	-0,78	0,00	5,61E-52	7,01E-14
C9H14B	Na	NC9H14	-0,13	0,00	3,15E-09	6,58E-03
C9H14N	Br	AlC9H14	-2,48	0,00	7,75E-163	2,46E-42
C9H14N	S	AlC9H14	-0,65	0,02	1,95E-43	1,09E-11
C9H14N	S	BC9H14	-1,55	0,00	5,25E-102	1,01E-26
C9H14N	S	SiC9H15	-0,41	0,11	2,18E-27	1,44E-07
C9H14P	Al	NC9H14	-1,67	0,07	6,91E-110	9,60E-29
C9H14P	Mg	AlC9H14	-0,05	0,00	6,87E-04	1,54E-01
C9H14P	Mg	BC9H14	-0,27	0,02	1,71E-18	2,75E-05
C9H14P	P	BC9H14	-0,87	0,07	1,31E-57	2,51E-15
C9H15C	Br	AlC9H14	-1,23	0,01	3,73E-81	2,27E-21
C9H15C	Br	BC9H14	-1,50	0,00	1,44E-98	7,71E-26
C9H15C	Br	GeC9H15	-0,60	0,06	5,25E-40	8,28E-11
C9H15C	Br	SiC9H15	-1,01	0,04	1,27E-66	1,22E-17
C9H15C	Cl	AlC9H14	-1,22	0,17	9,07E-81	2,86E-21
C9H15C	Cl	BC9H14	-1,62	0,18	8,02E-107	5,87E-28
C9H15C	Cl	GeC9H15	-0,52	0,32	1,27E-34	2,00E-09
C9H15C	Cl	SiC9H15	-1,02	0,21	1,29E-67	6,79E-18
C9H15C	Li	NC9H14	-1,06	0,00	6,19E-70	1,72E-18

(continuación)

Punta	FS	Pieza de trabajo	Delta (eV)	Barrera (eV)	77K	300K
C9H15C	Mg	NC9H14	-0,61	0,00	8,90E-41	5,25E-11
C9H15C	O	BC9H14	-2,68	0,00	1,58E-175	1,36E-45
C9H15C	S	AIC9H14	-0,88	0,00	2,90E-58	1,71E-15
C9H15C	S	BC9H14	-1,78	0,00	7,93E-117	1,59E-30
C9H15C	S	GeC9H15	-0,24	0,00	2,11E-16	9,47E-05
C9H15C	S	NC9H14	-0,23	0,00	1,49E-15	1,56E-04
C9H15C	S	SiC9H15	-0,63	0,00	3,25E-42	2,25E-11
C9H15Ge	Br	AIC9H14	-0,63	0,11	7,10E-42	2,75E-11
C9H15Ge	Br	BC9H14	-0,90	0,14	2,73E-59	9,31E-16
C9H15Ge	Br	SiC9H15	-0,41	0,21	2,39E-27	1,47E-07
C9H15Ge	C	CC9H15	-1,15	0,00	9,46E-76	5,54E-20
C9H15Ge	C	SiC9H15	-0,46	0,00	7,39E-31	1,85E-08
C9H15Ge	Cl	AIC9H14	-0,71	0,31	7,12E-47	1,43E-12
C9H15Ge	Cl	SiC9H15	-0,51	0,47	1,00E-33	3,39E-09
C9H15Ge	F	AIC9H14	-1,08	0,01	2,00E-71	7,15E-19
C9H15Ge	F	BC9H14	-1,79	0,18	1,19E-117	9,76E-31
C9H15Gc	Ge	CC9H15	0,02	0,00	6,18E-02	4,89E-01
C9H15Ge	H	SiC9H15	-0,35	0,23	1,12E-23	1,29E-06
C9H15Ge	Li	NC9H14	-0,46	0,00	1,62E-30	2,26E-08
C9H15Ge	O	BC9H14	-2,96	0,00	3,94E-194	2,29E-50
C9H15Ge	O	SiC9H15	-0,96	0,00	9,41E-64	6,66E-17
C9H15Ge	P	BC9H14	-0,79	0,03	5,05E-52	6,82E-14
C9H15Ge	S	BC9H14	-1,54	0,15	3,71E-101	1,67E-26
C9H15Ge	Si	CC9H15	-0,21	0,00	3,21E-14	3,44E-04
C9H15Si	Al	CC9H15	-0,25	0,02	4,97E-17	6,54E-05
C9H15Si	B	CC9H15	-1,12	0,14	4,39E-74	1,48E-19
C9H15Si	Br	BC9H14	-0,49	0,43	1,13E-32	6,31 E-09
C9H15Si	H	BC9H14	-0,56	0,27	4,65E-37	4,73E-10
C9H15Si	Li	NC9H14	-0,57	0,00	5,33E-38	2,71E-10
C9H15Si	P	BC9H14	-0,54	0,16	4,44E-36	8,44E-10
C9H15Si	S	BC9H14	-1,14	0,00	2,44E-75	7,07E-20
C9H15Si	Si	CC9H15	-0,11	0,00	6,11E-08	1,41E-02
C9H15Si	Ge	CC9H15	-0,08	0,00	5,83E-06	4,53E-02
C9H15Ge	Ir	CC9H15	-0,04	0,00	1,97E-03	2,02E-01
C9H15Ge	Ir	SiC9H15	-0,33	0,00	1,82E-22	2,63E-06
C9H15C	Ir	SiC9H15	-0,29	0,00	9,36E-20	1,31E-05
C9H15C	Ir	BC9H14	-1,07	0,00	6,78E-71	9,77E-19

- 5 Obsérvese que es posible que el cambio de energía (eV) sea positivo. Esto se debe al hecho de que la energía y la fuerza no son equivalentes. Una punta mecano-sintética puede ejercer fuerza sobre una distancia que da lugar a un cambio neto en la energía que es positivo, incluso si el producto de reacción reside en un mínimo de energía local.

Especificación de la pieza de trabajo y secuencias de construcción

- 10 La capacidad de crear puntas atómicamente precisas a partir de puntas no atómicamente precisas a través de un procedimiento de cebado se ha descrito en detalle en esta invención. Y se ha informado de energética de reacción y fiabilidades a partir de simulaciones detalladas que, junto con las enseñanzas presentadas en esta invención, permitirían a un experto en la materia realizar muchas puntas suficientes para llevar a cabo muchas reacciones. Con esas puntas y reacciones disponibles, para facilitar la construcción de una pieza de trabajo, se debe definir la pieza de trabajo de una manera atómicamente precisa y a continuación crear una secuencia de construcción para ensamblar la pieza de trabajo.
- 15

Se define una pieza de trabajo para mecano-síntesis especificando cada átomo en la pieza de trabajo y sus

coordenadas atómicas, directa o indirectamente (por ejemplo, a través de un algoritmo que genera la estructura deseada). Muchos programas de química computacional permiten la creación de modelos basados en coordenadas atómicas, o algoritmos para generar tales coordenadas.

- 5 Una vez que se han especificado las coordenadas atómicas, puede crearse una secuencia de construcción que especifique el orden en que cada átomo se debe añadir o eliminar de la pieza de trabajo. También son posibles reacciones que no añaden o eliminan átomos, como las que cambian la estructura de unión de la pieza de trabajo. Para cada reacción, se determinan los parámetros de reacción, incluyendo la punta, la trayectoria de la punta, la carga de alimentación, la temperatura de reacción y las posibles patologías de reacción. Estos temas se abordan en esta invención. Cuando se deseen reacciones adicionales más allá de las que presentamos, resultará obvio para un experto en la materia cómo determinar nuevas reacciones usando como guía las enseñanzas y los datos de esta invención.

Especificación de la pieza de trabajo y la secuencia de construcción ejemplares

- 15 Lo siguiente ilustra el uso de una secuencia de construcción para la fabricación de una estructura diamantode piramidal en dos formas (FIG. 32, que está coronada de C, y FIG. 30, que está coronada de Ge). La estructura tiene múltiples usos. Con el átomo de Ge apical, puede servir como una herramienta de radical germanio. Terminada con una reacción de cierre de anillo de carbono, omitiendo el Ge, la estructura puede servir como una herramienta de radical adamantano. Y, dado el tamaño y la naturaleza escalonada de las paredes, tal estructura (o una multiplicidad de tales estructuras construidas separadas una distancia conocida) podrían servir como estándares de calibración para metrología basada en SFM o AFM.

- 25 Esta secuencia de compilación se calculó usando el procedimiento funcional de densidad representativa con el conjunto de bases B3LYP/6-311G**, que normalmente proporciona un buen término medio entre exactitud y gasto computacional. Podrían obtenerse exactitudes de reacción más altas usando técnicas más exigentes computacionalmente, como conglomerados acoplados. Lee, Lee, T. J., Scuseria, G. E. y col. (1995) Achieving Chemical Accuracy with Coupled-Cluster Theory. Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy. Langhoff, Kluwer Academic Publisher: 47-108. Se supusieron 4 grados Kelvin para esta secuencia (fácilmente accesibles con helio líquido) aunque las reacciones probablemente serían fiables a temperaturas más altas.

Especificación de la pieza de trabajo

- 35 Sigue una lista parcial de las coordenadas atómicas para la estructura en pirámide (en la variante coronada de Ge), aunque estos datos podrían adoptar muchas formas. Este es un extracto de un archivo. hin, que puede leerse, entre otros programas de modelización molecular, con Jmol. Con esta solicitud se ha incluido un CD que contiene datos para modelos moleculares en formato. hin, que contiene 33 archivos que totalizan 814 KB, que representan los modelos moleculares mostrados en las FIGS. 24-56, y se incorpora en esta invención como referencia.

- 40 Listado de código. hin de muestra, abreviado:

```
forcefield mm+
  sys 0 0 1
  seed -1111
  mol 1
  atom 1 - C ** - 0 -7.03574 3.29651 -0.1345 4 2 s 35 s 187 s 515 s
  atom 2 - C ** - 0 -7.98407 2.0312 -0.139 4 1 s 12 s 36 s 526 s
  atom 3 - C ** - 0 -8.01136 2.01224 -2.63703 4 12 s 32 s 38 s 509 s
  atom 4 - C ** - 0 -9.91319 -1.78661 -1.41303 4 5 s 20 s 42 s 43 s
  atom 5 - C ** - 0 -8.97637 -0.52125 -1.41757 4 4 s 18 s 28 s 34 s
  atom 6 - C ** - 0 -2.41489 3.23247 -1.45796 4 11 s 26 s 39 s 216 s
  atom 7 - C ** - 0 -2.44921 0.6718 -1.4702 4 13 s 23 s 39 s 40 s
  [... líneas eliminadas...]
  atom 1392 - H ** - 0 2.04155 1.28193 11.0572 1 1393 s
  atom 1393 - C ** - 0 1.46283 0.508671 10.5073 4 1391 s 1392 s 1382 s 1397
  s
  atom 1394 - H ** - 0 -2.39766 -0.515024 11.0477 1 1396 s
  atom 1395 - H ** - 0 -1.10132 -1.6135 10.6541 1 1396 s
  atom 1396 - C ** - 0 -1.49431 -0.602855 10.405 4 1394 s 1395 s 1375 s 1397
  s
  atom 1397 - Ge ** - 0 -0.338415 0.785752 11.0787 4 1396 s 1389 s 1393 s
  1398 s
  atom 1398 - H ** - 0 -0.446381 0.997928 12.5895 1 1397 s
endmol 1
```

- 65 Herramientas requeridas

Las herramientas usadas en esta secuencia de construcción se describen en detalle en otra parte en esta invención. Son: la herramienta de abstracción de hidrógeno (HAbst), la herramienta de donación de Hidrógeno (HDon), la herramienta de radical germanio (GeRad) y la herramienta de germilmetileno (GM).

Reacciones requeridas

Las siguientes reacciones se usan, junto con las herramientas especificadas, en la construcción de esta pieza de trabajo. En los nombres de las reacciones, una reacción que comienza con «C» indica una reacción de «coronación», una «M» indica una reacción de metilación y una «R» indica una reacción de «construcción de fila». Obsérvese que, dado que estas reacciones se usan en secuencia entre sí para construir la estructura, la estructura final para una reacción es frecuentemente la estructura inicial para otra reacción.

Las figuras relacionadas para cada reacción muestran solo los átomos próximos a la reacción, en lugar de la pieza de trabajo entera. Las reacciones de recarga no están incluidas, pero se presume que se usan según sea necesario, como se describe en detalle en otra parte en esta invención. Las puntas no se muestran como parte de las estructuras de reacción, pero se enumeran con cada reacción en el texto.

Tabla 2

Reacción	Descripción	Herramienta(s) requerida(s)	Estructura inicial	Estructura final
C002	Después de tres etapas de metilación, esta es la etapa inicial en la coronación de la pirámide de C110 con una punta de 'GeRad', mediante la donación de un grupo GeH2 radical a un grupo metilo radical en un sitio de carbono de borde no exterior con la herramienta GeRad, para el posterior cierre del anillo.	GeRad	FIG. 33	FIG. 34
C004	La segunda etapa en la coronación de la pirámide de C110 con una punta de 'GeRad', mediante la abstracción de un hidrógeno de un grupo metilo en un sitio de carbono de borde no exterior con la herramienta HAbst, permitiendo el acoplamiento radical-radical para cerrar un anillo de 7 miembros en la cresta de C110.	HAbst	FIG. 34	FIG. 35
C006	La tercera etapa en la coronación de la pirámide de C110 con una punta de 'GeRad', mediante la abstracción de hidrógeno del tercer grupo metilo en un sitio de carbono de borde no exterior adyacente al anillo de 7 miembros que abarca la cresta de C110 con la herramienta HAbst, para el posterior cierre de la jaula.	HAbst	FIG. 35	FIG. 36
C008	La etapa final en la coronación de la pirámide de C110 con una punta de 'GeRad', mediante la abstracción de un hidrógeno del germanio del anillo de 7 miembros que abarca la cresta de C110 mediante la herramienta HAbst, permitiendo el acoplamiento radical-radical para cerrar el anillo.	HAbst	FIG. 36	FIG. 37
M002	La etapa inicial en la metilación de un sitio de carbono de borde no exterior, mediante la abstracción del hidrógeno del carbono con la herramienta HAbst, para la posterior adición de un grupo metilo radical.	HAbst	FIG. 38	FIG. 39
M004	La segunda etapa en la metilación de un sitio de carbono de borde no exterior, mediante la donación del grupo metilo radical al sitio de carbono radical con la herramienta GM, para la posterior hidrogenación.	GM	FIG. 39	FIG. 40
M006	La etapa final en la metilación de un sitio de carbono de borde no exterior, mediante la donación de hidrógeno al grupo metilo radical con la herramienta HDon.	HDon	FIG. 40	FIG. 41
M008	La etapa inicial en la metilación de un sitio de carbono de borde exterior adyacente a un sitio de carbono de borde no exterior metilado, mediante la abstracción del hidrógeno del carbono con la herramienta HAbst, para la posterior adición de un grupo metilo radical.	HAbst	FIG. 41	FIG. 42
M009	La etapa inicial en la metilación de un sitio de carbono de borde no exterior adyacente a un sitio de carbono de borde no exterior metilado, mediante la abstracción del hidrógeno del carbono con la herramienta HAbst, para la posterior adición de un grupo metilo radical.	HAbst	FIG. 43	FIG. 44
M011	La segunda etapa en la metilación de un sitio de carbono de borde exterior adyacente a un sitio de carbono de borde no exterior metilado, mediante la donación de un grupo metilo radical al sitio de carbono radical con la herramienta GM, para la posterior hidrogenación.	GM	FIG. 45	FIG. 46
M012	La segunda etapa en la metilación de un sitio de carbono de borde no exterior adyacente a un sitio de carbono de borde no exterior metilado, mediante la donación de un grupo metilo radical al sitio de carbono radical con la herramienta GM, para la posterior hidrogenación.	GM	FIG. 47	FIG. 48

(continuación)

Reacción	Descripción	Herramienta(s) requerida(s)	Estructura inicial	Estructura final
M014	La etapa final en la metilación de un sitio de carbono de borde exterior adyacente a un sitio de carbono de borde no exterior metilado, mediante la donación de un hidrógeno al grupo metilo radical con la herramienta HDon.	HDon	FIG. 49	FIG. 50
R003	Etapa de cierre de anillo entre el grupo metilo radical en un sitio de carbono de borde no exterior y un grupo metilo en un sitio de carbono de borde no exterior, mediante la abstracción de un hidrógeno del grupo metilo con la herramienta HAbst, permitiendo el acoplamiento radical-radical para formar un anillo de 6 miembros.	HAbst	FIG. 51	FIG. 52
R004	La etapa inicial en la extensión de una fila de C110, mediante la abstracción de un hidrógeno del carbono de borde no exterior con la herramienta HAbst, para la posterior adición de un grupo metilo radical.	HAbst	FIG. 53	FIG. 54
R005	La segunda etapa en la extensión de una fila de C110, mediante la donación de un grupo metilo radical al sitio de carbono radical con la herramienta GM, para la siguiente etapa de cierre de anillo.	GM	FIG. 54	FIG. 55
R006	La etapa final en la extensión de una fila de C110, mediante la abstracción de un hidrógeno del anillo de 6 miembros adyacente existente con la herramienta HAbst, permitiendo el acoplamiento radical-radical para cerrar otro anillo de 6 miembros.	HAbst	FIG. 55	FIG. 56

5 Orden de las reacciones

Estas reacciones enumeradas anteriormente se usan en secuencias específicas, a menudo iteradas, para construir la pirámide. Las FIGS. 24-32 ilustran el procedimiento y se describen en detalle a continuación.

10 La FIG. 24 ilustra una superficie inicial de carbono C110. Para comenzar a construir la estructura en pirámide, se añaden nuevas filas a la superficie empezando con la siguiente secuencia de reacción:
M002 -> M004 -> M006 -> M009 -> M012 -> R003 -> R004 -> R005 -> R006

15 Una vez que se comienza una nueva fila, esta fila se extiende repitiendo esta secuencia tantas veces como sea necesario:
R004 -> R005 -> R006

20 Sucesivas aplicaciones de estas secuencias dan lugar a las estructuras mostradas en la FIG. 25, la FIG. 26, la FIG. 27, la FIG. 28, y la FIG. 29, que muestran la estructura en estados progresivos de finalización.

El conjunto final de reacciones difiere dependiendo de si se desea carbono o germanio como átomo apical. Ilustramos ambos por diversidad y porque esto permite la creación de dos herramientas diferentes. La coronación de la pirámide con carbono se ilustra en las FIGS. 29 y 30, y se logra con la siguiente secuencia:
M002 -> M004 -> M006 -> M009 -> M012 -> R003

25 La coronación de la pirámide con germanio se ilustra en las FIGS. 31 y 32, y se logra con la siguiente secuencia:
M002 -> M004 -> M006 -> M008 -> M011 -> M014 -> M009 -> M012 -> C002 -> C004 -> C006 -> C008

30 Especificación de la pieza de trabajo y resumen de la secuencia de construcción

El material anterior describe cómo se especifica una pieza de trabajo y proporciona una estructura piramidal como pieza de trabajo ejemplar. Se enumeran las herramientas que se requerirán para construir esta pieza de trabajo, al igual que todas las reacciones individuales, y el orden en que se usan estas reacciones para construir la pirámide, en dos variantes diferentes.

35 Posteriormente, describimos estos y otros procedimientos a un nivel superior de abstracción para ayudar al lector a comprender la estrategia general de la especificación y construcción de cualquier pieza de trabajo.

40 Descripción general del procedimiento

Para ayudar a comprender el procedimiento general de creación de una pieza de trabajo, las FIGS. 20 a 23

proporcionan diagramas de flujo de diversos procedimientos relacionados con la invención. Obsérvese que estos diagramas de flujo solo proporcionan una realización ejemplar. Se podría cambiar la lógica de decisión o realizar un bucle a través de algunos procedimientos más de una vez. Por ejemplo, diseñar óptimamente una pieza de trabajo para la fabricación (20-2) puede requerir un procedimiento iterativo donde el diseño de la pieza de trabajo se revisa basándose en el resultado de las etapas o procedimientos posteriores, como el procedimiento de diseño de reacción descrito en la FIG. 21.

El procedimiento comienza en la FIG. 20 en la etapa (20-1), «Crear especificaciones funcionales de la pieza de trabajo». Esta etapa es similar a la de cualquier producto fabricado tradicionalmente porque los requisitos del producto deben definirse antes de que el producto pueda diseñarse desde una perspectiva de ingeniería.

Etapa (20-2), «Diseñar la pieza de trabajo para la fabricación» también tiene un análogo en la fabricación tradicional. El producto debe diseñarse teniendo en cuenta las limitaciones del procedimiento de fabricación. En el caso de la mecatronica, esto significa que un dispositivo debería diseñarse con elementos y geometrías cuyas propiedades se entiendan y para las que se hayan diseñado o puedan diseñarse puntas y secuencias de reacción.

Una vez que el dispositivo ha sido diseñado, la etapa (20-3) es «Especificar las coordenadas atómicas de la pieza de trabajo». Es decir, definir cada tipo de átomo y su posición dentro de la estructura. Esta etapa también puede incluir la determinación de la estructura de enlace, ya que esta etapa puede ser informativa, aunque técnicamente redundante ya que la estructura de enlace puede especificarse completamente mediante las coordenadas atómicas. Esto puede hacerse en cualquier software de modelización molecular o química computacional con las capacidades apropiadas, como GROMACS, LAMMPS o NAMD.

La etapa (20-4) «Determinar los requisitos de fiabilidad de reacción» implica realizar un análisis de impacto de los defectos potenciales y el establecimiento resultante de los requisitos de fiabilidad de reacción. Aunque el objetivo de la mecatronica es la producción de productos atómicamente precisos, pueden producirse reacciones no deseadas a frecuencias que dependen de factores que incluyen las reacciones químicas que se usan, el diseño de la punta, la trayectoria de la reacción, las capacidades del equipo y la temperatura. Para cada reacción, se podrían analizar las reacciones secundarias patológicas más probables que podrían producirse y su impacto sobre la pieza de trabajo terminada. Por ejemplo, se podría determinar el impacto de un átomo de carga de alimentación que no se transfiere, un átomo de carga de alimentación que se une a un átomo de la pieza de trabajo adyacente a la posición prevista, o que la pieza de trabajo sufre un reordenamiento no previsto. La pieza de trabajo podría simularse con cada defecto potencial, o podrían usarse pruebas heurísticas o funcionales más generales para determinar el impacto probable de posibles errores en la pieza de trabajo.

Como ejemplo de cómo un defecto podría ser insignificante en un contexto pero no en otro, considérese una pieza estructural simple como una viga de diamantoides: Un pequeño número de errores puede no afectar sustancialmente a las propiedades de la pieza terminada. En tales reacciones, se podría decidir que los defectos por debajo de un cierto número eran tolerables y, por lo tanto, requieren fiabilidad de reacción relativamente baja. Por otra parte, si la pieza de trabajo que se está construyendo fuera, por ejemplo, un transistor de una sola molécula que no funcionaría correctamente si los átomos cruciales estuvieran mal colocados, se podría requerir que tales reacciones cruciales tuvieran alta fiabilidad.

Otra opción para el análisis de impacto de los defectos es simplemente requerir que cada reacción sea suficientemente fiable como para que sea estadísticamente improbable que la pieza de trabajo final contenga algún error. Esto es bastante factible, como se verá a partir de los cálculos de fiabilidad de reacción presentados en esta invención. Además, la capacidad de corregir errores puede tener un impacto sobre los requisitos de fiabilidad de reacción. Si los errores pueden corregirse, se podría decidir reducir los requisitos de fiabilidad y simplemente corregir los errores a medida que se producen.

La FIG. 21 empieza con la etapa (21-1) «Determinar el orden de las reacciones, las condiciones de reacción y las trayectorias». Cada átomo, como se especifica en las coordenadas atómicas de la pieza de trabajo, generalmente (pero no necesariamente ya que, por ejemplo, se podrían usar dímeros o moléculas más grandes como carga de alimentación) requiere que se realice una reacción particular en la pieza de trabajo para depositar ese átomo. También pueden requerirse reacciones de abstracción, como pueden ser reacciones que alteran la estructura de unión de la pieza de trabajo sin añadir ni restar ningún átomo.

Puede haber muchas secuencias de reacción diferentes que permitirían la construcción de una pieza de trabajo en particular. Las restricciones estéricas serán el principal determinante del orden en que se añaden los átomos, ya que una pieza de trabajo tridimensional requiere añadir átomos en un orden que permita el acceso de las herramientas necesarias a las reacciones posteriores. Después de haberse cumplido con las restricciones estéricas, debería considerarse la estabilidad de las estructuras intermedias. Por ejemplo, ciertos átomos, cuando se dejan como radicales, pueden reordenarse, formando enlaces no deseados con átomos adyacentes. Además de un orden lógico para la adición de átomos, pueden emplearse otras técnicas para impedir la reordenación no deseada. Por ejemplo, pueden añadirse átomos de hidrógeno a sitios de radicales para satisfacer temporalmente las valencias vacías.

5 Cuando se ha establecido un presunto orden de construcción, la secuencia de reacción puede simularse para determinar si funciona correctamente (21-2). Las mismas simulaciones pueden probar parámetros de reacción, incluyendo qué punta usar, qué temperatura se requiere y qué trayectoria seguirá una punta. Como se ha señalado anteriormente, las temperaturas más bajas favorecerán la exactitud y, a menos que las cuestiones estéricas dejen patente que se requiere una estrategia diferente, frecuentemente la trayectoria coaxial permitirá completar con éxito la reacción.

10 Obsérvese que, dado que en una secuencia de construcción pueden requerirse reacciones de reordenamiento y reacciones de abstracción, las piezas de trabajo pueden requerir más reacciones que el número de átomos en la pieza de trabajo terminada. Por lo tanto, si las reacciones se están implementando manualmente, para una pieza de trabajo con un elevado número de átomos, esto conduce obviamente a un requisito sustancial de mano de obra. Por lo tanto, puede ser deseable la automatización de las etapas de reacción. Pueden usarse programas CAD para especificar trayectorias de AFM. Chen, H. (2006) «CAD-guided automated nanoassembly using atomic force microscopy-based nanorobotics». IEEE Transactions on Automation Science and Engineering 3(3): 208-217. Véase también, Johannes, M. S. (2006) «Automated CAD/CAM-based nanolithography using a custom atomic force microscope». IEEE Transactions on Automation Science and Engineering 3(3): 236-239. Además, están disponibles comercialmente microscopios de fuerza atómica que son programables, por ejemplo, que usan el software LabVIEW para el control.

20 Basándose en el resultado de las simulaciones, se llega a una decisión sobre si las reacciones según lo especificado son correctas (21-3). Si no, se revisa la secuencia. Si es así, el procedimiento pasa a (21-4) donde se toma una decisión sobre si alguna de las reacciones calculadas puede plantear cuestiones de fiabilidad, por ejemplo, basándose en reordenamientos o reacciones incorrectas que se observaron durante la simulación en (21-2).

25 En (21-5) pueden calcularse las fiabilidades de reacción (por ejemplo, mediante cálculos de barrera energética o simulaciones de Monte Carlo). (21-6) es una determinación sobre si las fiabilidades de reacción propuestas satisfacen las necesidades de calidad de producción y, si la respuesta a (21-6) es no, (21-7) donde se revisan los requisitos para ver si pueden relajarse las restricciones de la secuencia de construcción ya que no se cumplieron. De (21-7) si la respuesta es sí, se inicia una nueva iteración en (20-4) para determinar los requisitos de fiabilidad de reacción revisados. Si la respuesta a (21-7) es no, pueden simularse reacciones, orden de reacción, trayectorias de reacción o condiciones de reacción alternativos (21-1) para encontrar una secuencia de construcción revisada que cumpla con los requisitos de fiabilidad de reacción. Si la respuesta a (21-6) es sí, el procedimiento continúa en la Figura 22, etapa (22-1).

35 La FIG. 22 es el procedimiento de reacción mecano-sintética. Comenzando en (22-1) «Realizar reacciones mecano-sintéticas», las reacciones determinadas en la secuencia de construcción se llevan a cabo usando un equipo similar a SPM/AFM u otro equipo adecuado. Esta etapa implica, ya sea de forma manual o controlada por ordenador, usar una punta controlada posicionalmente para realizar cada reacción mecano-sintética en la secuencia de construcción. Esto significa recoger un átomo de carga de alimentación de una superficie de presentación (o potencialmente una fuente gaseosa o líquida de carga de alimentación) y unirlo a la pieza de trabajo, o eliminar un átomo de la pieza de trabajo, o cambiar la estructura de unión de la pieza de trabajo sin añadir o eliminar un átomo. Esta etapa también abarcaría otras reacciones, incluyendo reacciones que no implican la pieza de trabajo, como la renovación de la punta o la manipulación de la carga de alimentación de pre-reacción, según pueda ser necesario.

45 La etapa (22-2) es un punto de decisión. Si no se requieren pruebas, se alcanza un punto de decisión (22-3) que depende de si se han completado todas las reacciones en la secuencia de construcción. Si no, las reacciones se repiten hasta que la respuesta sea sí, momento en el que la pieza de trabajo está completa. Si se requieren pruebas, el procedimiento continúa en la Figura 23, comenzando con la etapa (23-1).

50 En la FIG. 23, pueden realizarse pruebas, por ejemplo, escaneando la superficie de una pieza de trabajo usando técnicas similares a AFM o SPM y verificando que la estructura esperada esté presente. Si no se encuentran errores en (23-2), el procedimiento continúa en (22-3). Si hay un error en (23-2), debe tomarse una decisión en (23-3) sobre si se puede ignorar el error (por ejemplo, no es un error que impediría el funcionamiento de la pieza de trabajo). Si se puede ignorar, el procedimiento continúa nuevamente con (22-3), aunque la secuencia de construcción puede requerir ajuste si los átomos clave se movieron como resultado del error (no representado). Si no se puede ignorar el error, debe determinarse si el error puede corregirse (23-4). Esta es en gran medida una cuestión de si existen herramientas para revertir la reacción que causó el error, de modo que pueda intentarse nuevamente la reacción correcta, aunque podría haber otras maneras de corregir los errores en lugar de revertir la reacción. Si el error puede corregirse, esto se hace en (23-6) y el procedimiento continúa con (22-3). Si el error no puede corregirse, dado que previamente se determinó que era un error crucial, la secuencia de construcción debe comenzarse de nuevo (23-5).

60 La realización del procedimiento mostrado en la FIG. 23 supone la capacidad de corregir errores (23-6). Este no es necesariamente el caso, y este diagrama de flujo representa solo un posible procedimiento de implementación de mecano-síntesis. Por ejemplo, es posible desear pruebas sin la capacidad de corregir errores, o al menos no todos los errores, aunque solo sea para saber que la pieza de trabajo debe desecharse y el procedimiento comenzarse de nuevo, como en (23-5). Los requisitos del producto y las capacidades del procedimiento, entre otras consideraciones, determinarán qué etapas se usan realmente y en qué orden.

Generalización

5 Hemos descrito cómo se usa un procedimiento de cebado para pasar de puntas ultraagudas, pero atómicamente imprecisas, a puntas atómicamente precisas con el fin de facilitar reacciones de mecanosíntesis robustas. Observamos que este conjunto inicial de puntas atómicamente precisas es capaz de replicarse a sí mismo, permitiendo el uso continuo de puntas atómicamente precisas después del uso inicial del procedimiento de cebado. También hemos descrito el uso de técnicas de química computacional para diseñar otras reacciones, puntas que realizan esas reacciones y las características deseables de esas puntas.

10 Además, hemos descrito cómo se especifica una pieza de trabajo usando coordenadas atómicas, se determina una secuencia de construcción de fiabilidad conocida usando reacciones y condiciones de reacción simuladas, y a continuación se construye esa pieza de trabajo usando las reacciones, puntas y medios posicionales como un microscopio de fuerza atómica, que puede ser controlado por ordenador para automatizar el procedimiento de secuencia de reacción.

15 Durante el transcurso de estas descripciones, hemos presentado ejemplos que incluyen numerosas puntas (tanto atómicamente precisas como no atómicamente precisas) y datos de reacción para docenas de conjuntos de combinaciones de punta/carga de alimentación/pieza de trabajo. La lista de átomos para los que se han calculado reacciones de transferencia ejemplares abarca gran parte de la tabla periódica, incluyendo Al, B, Be, Br, C, Cl, F, Ge, H, Ir, Li, Mg, N, O, Na, P, S y Si. Las estructuras de punta que se usan en estas reacciones de transferencia usan átomos apicales que incluyen Al, B, C, Ge, N, P y Si.

20 También se ha presentado en esta invención una descripción de las reacciones y secuencias de construcción usadas para crear una pieza piramidal tridimensional compleja ejemplar que puede servir como base para una herramienta de radical germanio o una herramienta de radical adamantano, entre otros usos.

25 Se ha observado en esta invención que la trayectoria coaxial es frecuentemente una manera robusta de realizar reacciones mecanosintéticas, pero que son posibles otras trayectorias y que los ángulos variados pueden ser útiles para evitar problemas estéricos al llevar a cabo las reacciones.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación mecano-sintética que comprende:
 - 5 la determinación de una secuencia de construcción que comprende etapas ordenadas de reacciones mecano-sintéticas, trayectorias de dichas reacciones mecano-sintéticas, y la determinación de la fiabilidad de dichas reacciones mecano-sintéticas; donde cada etapa comprende:
 - 10 la aproximación de uno o más átomos activos de una punta atómicamente precisa con una fuente de carga de alimentación; la formación de un enlace punta-carga de alimentación con dicha punta atómicamente precisa y la carga de alimentación procedente de dicha fuente de carga de alimentación; la retirada de dicha punta, donde dicho enlace punta-carga de alimentación hace que dicha carga de alimentación sea retirada con dicha punta; el posicionamiento de dicha punta atómicamente precisa con respecto a una pieza de trabajo de diamante tridimensional atómicamente precisa, a través de la trayectoria, de modo que dicha carga de alimentación que está unida a dicha punta atómicamente precisa forme un enlace carga de alimentación-pieza de trabajo con dicha pieza de trabajo; y
 - 15 la retirada de dicha punta atómicamente precisa, rompiendo de ese modo dicho enlace punta-carga de alimentación y dejando dicha carga de alimentación unida a dicha pieza de trabajo;
 - 20 la repetición de las etapas anteriormente mencionadas hasta que dicha secuencia de construcción esté terminada, dando lugar a un objeto atómicamente preciso.

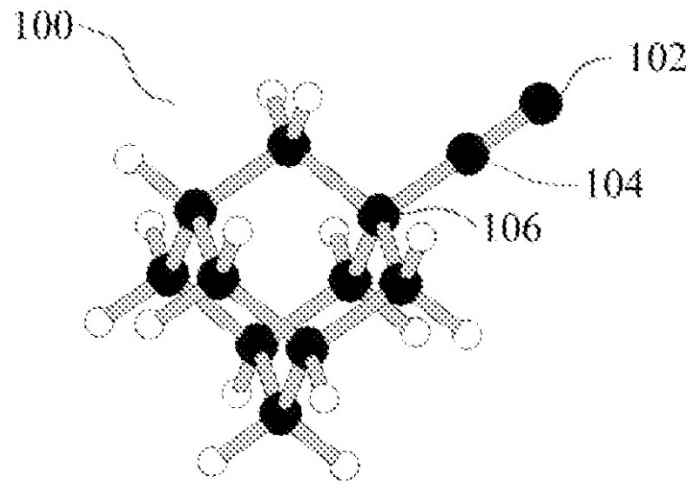


FIG. 1A

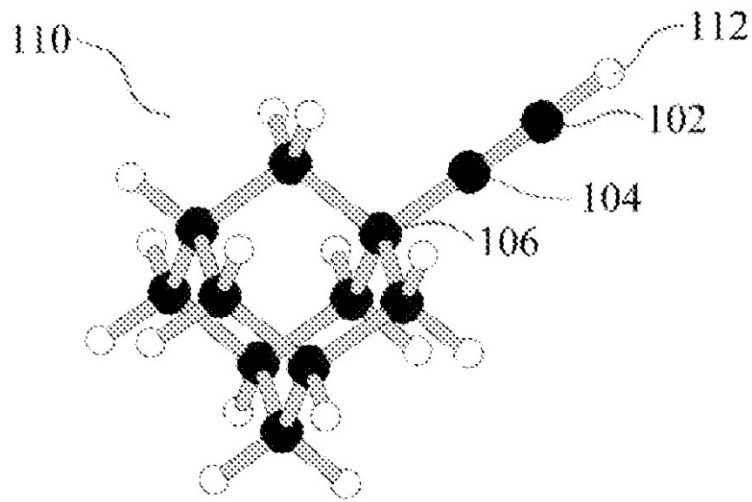


FIG. 1B

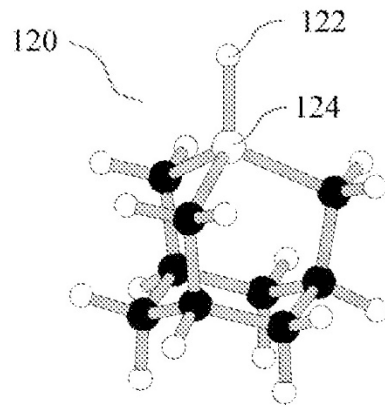


FIG. 2

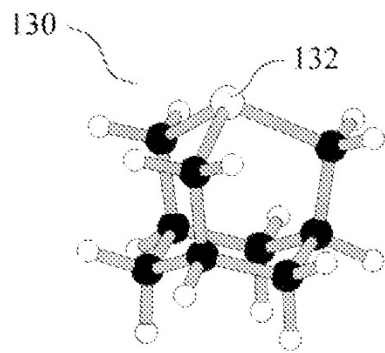


FIG. 3

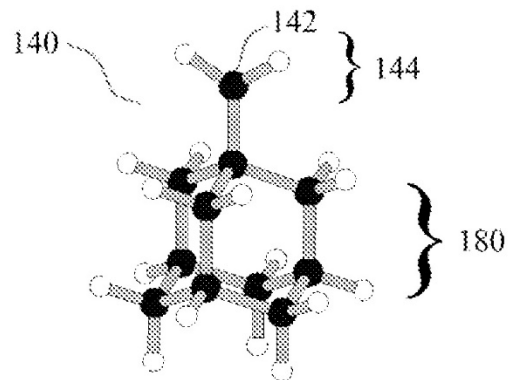


FIG. 4

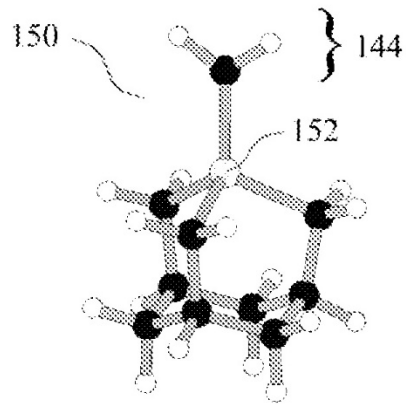


FIG. 5

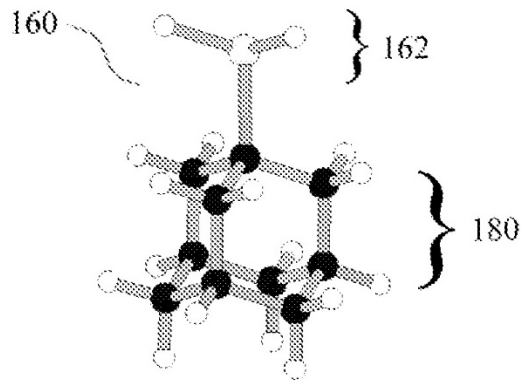


FIG. 6

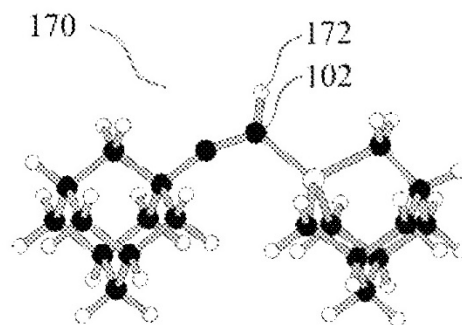


FIG. 7

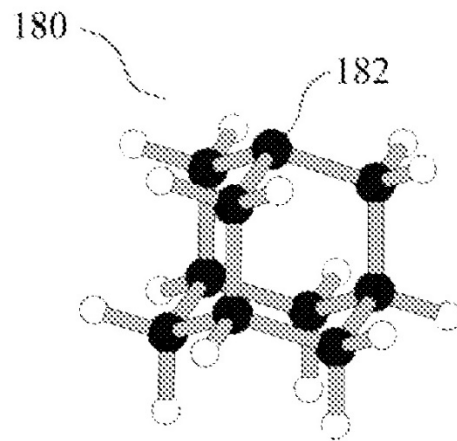


FIG. 8

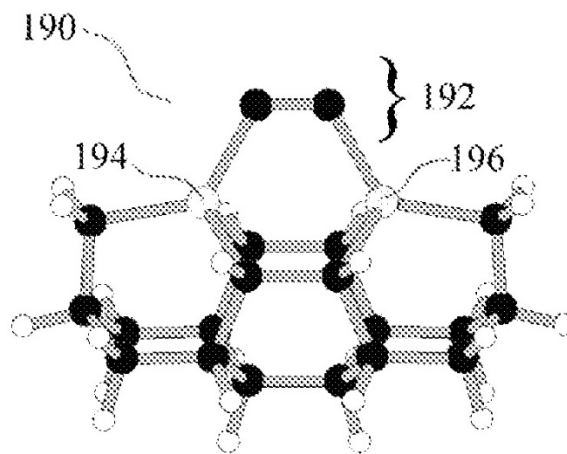


FIG. 9

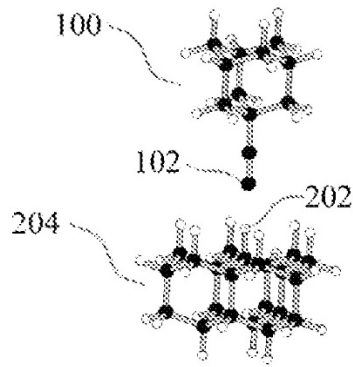


FIG. 10A

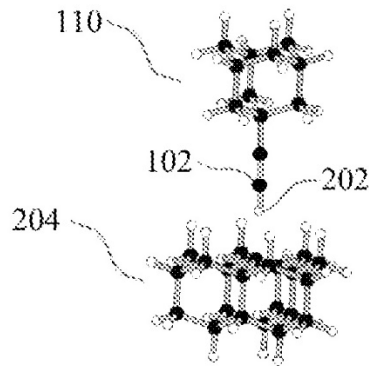


FIG. 10B

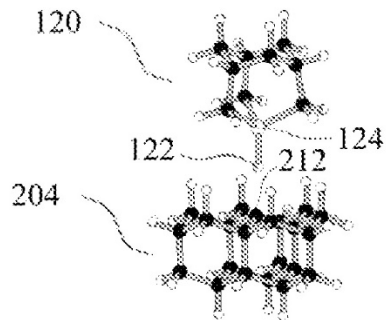


FIG. 11A

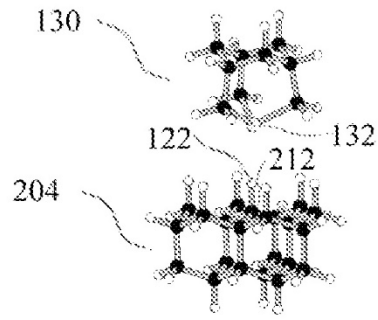


FIG. 11B

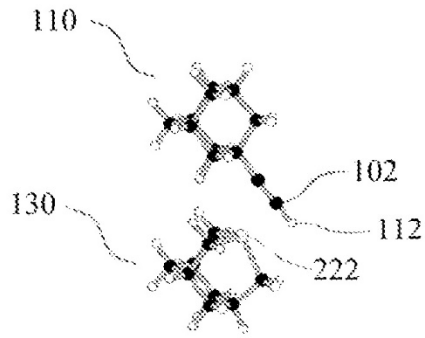


FIG. 12A

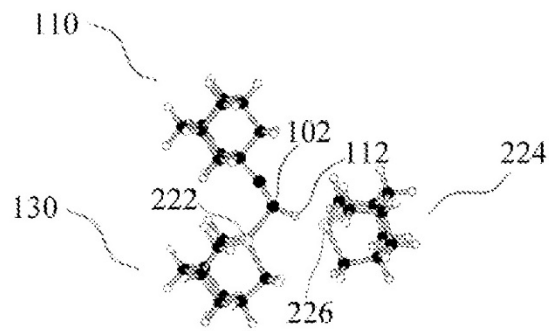


FIG. 12B

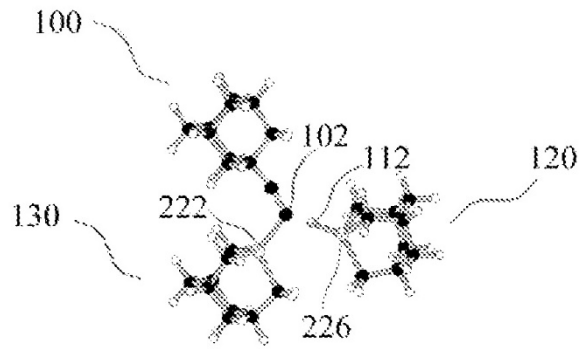


FIG. 12C

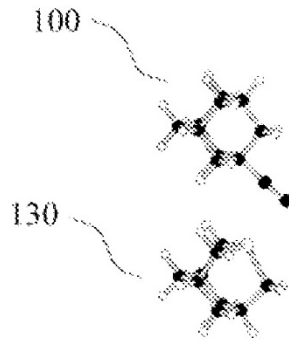


FIG. 12D

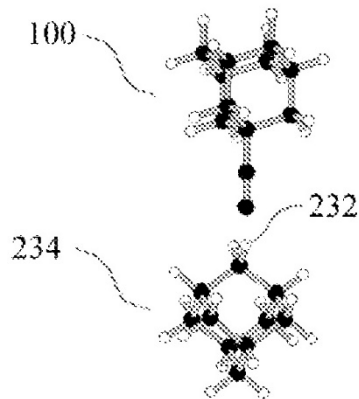


FIG. 13A

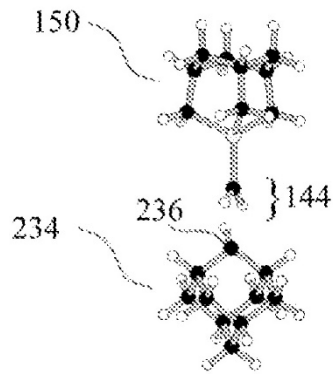


FIG. 13B

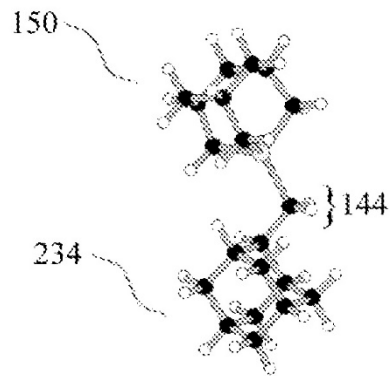


FIG. 13C

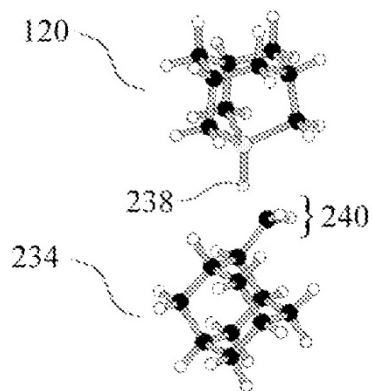


FIG. 13D

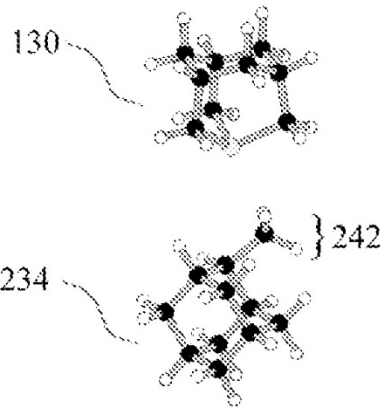


FIG. 13E

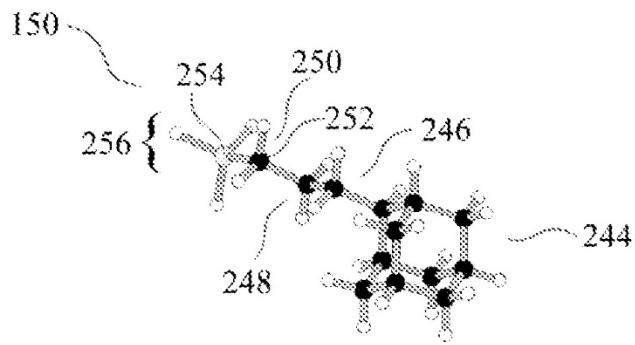


FIG. 14A

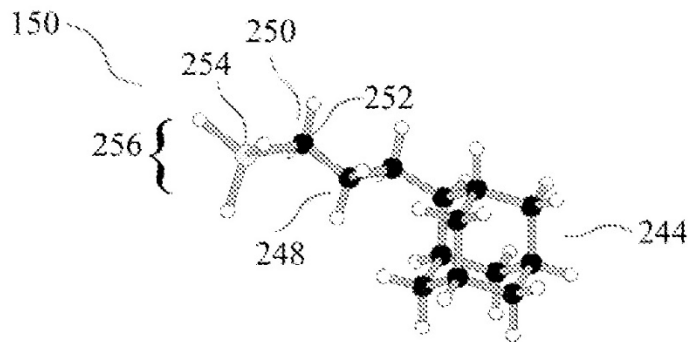


FIG. 14B

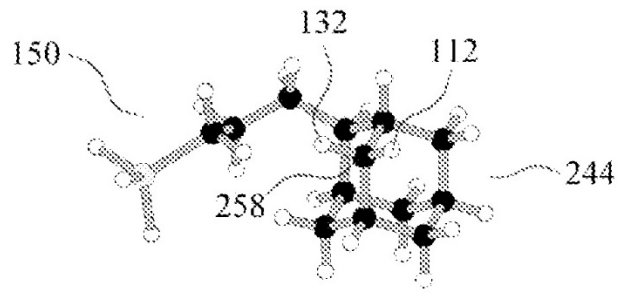


FIG. 14C

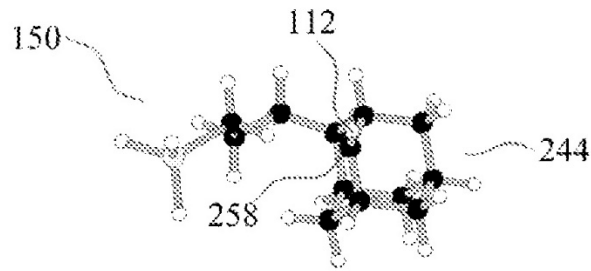


FIG. 14D

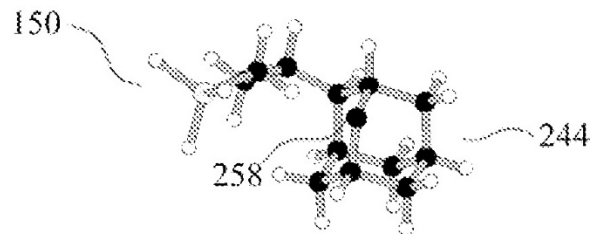


FIG. 14E

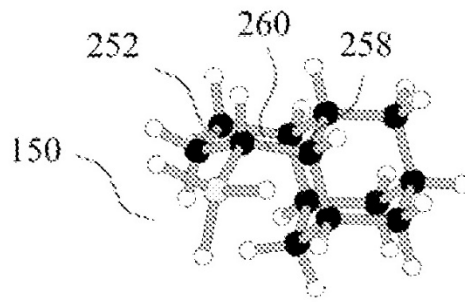


FIG. 14F

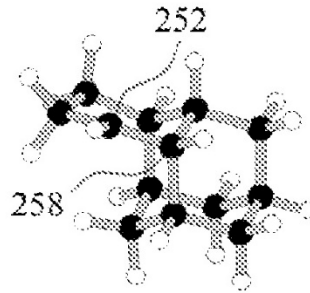


FIG. 14G

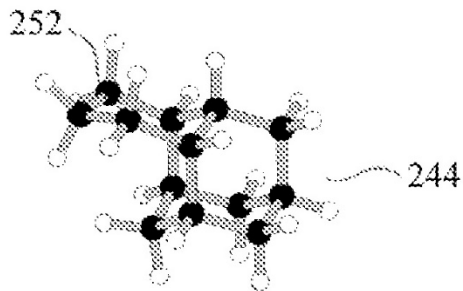


FIG. 14H

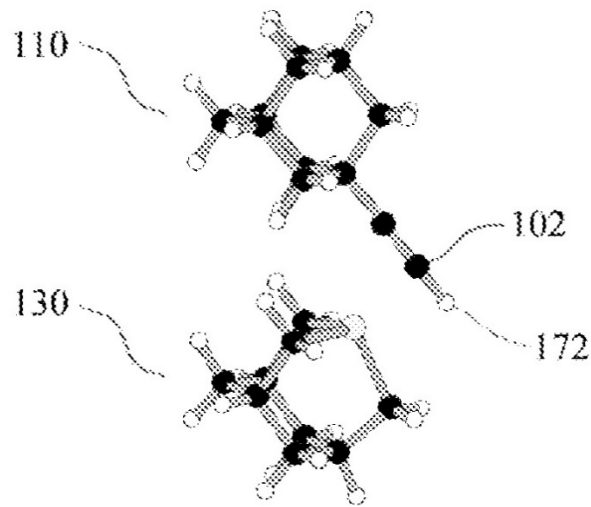


FIG. 15A

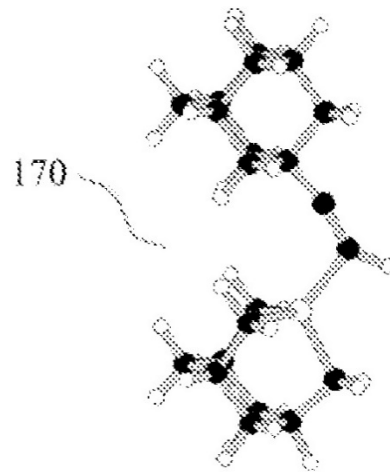


FIG. 15B

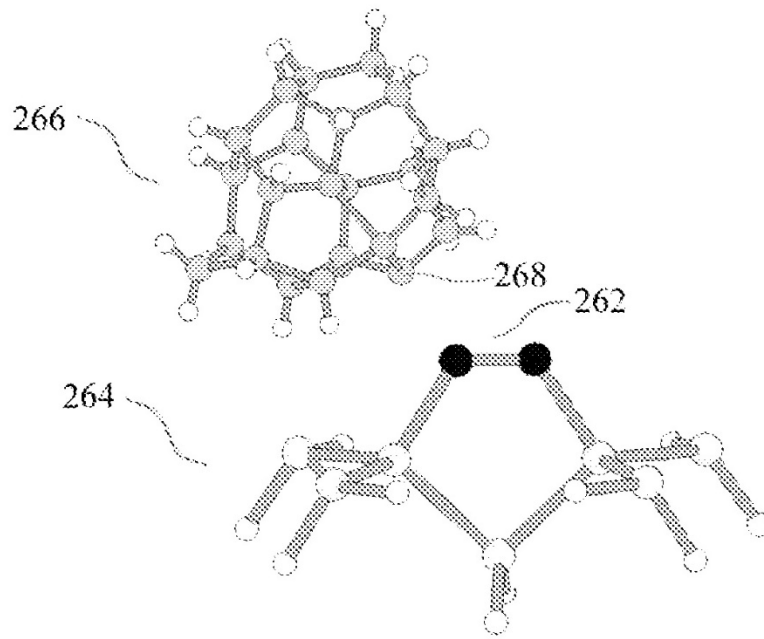


FIG. 16A

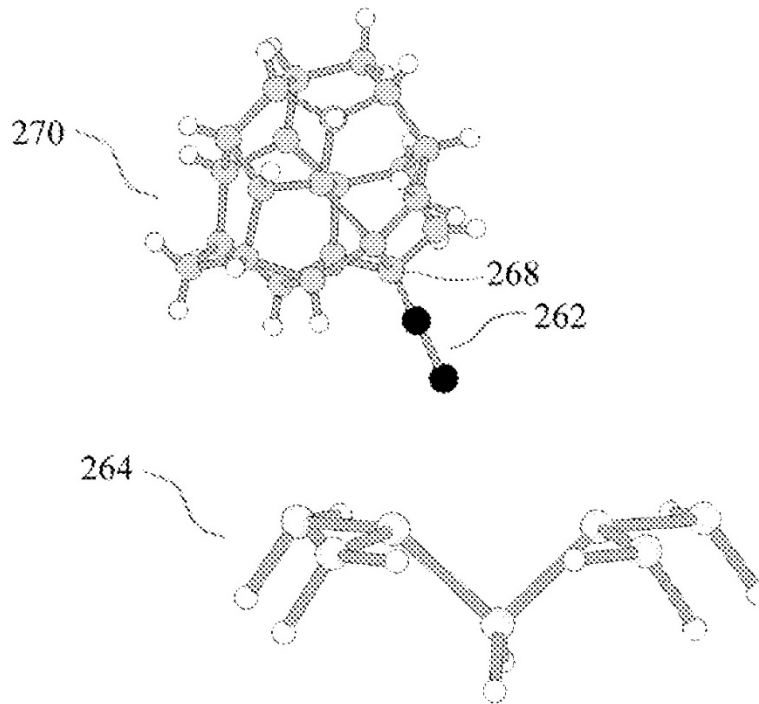


FIG. 16B

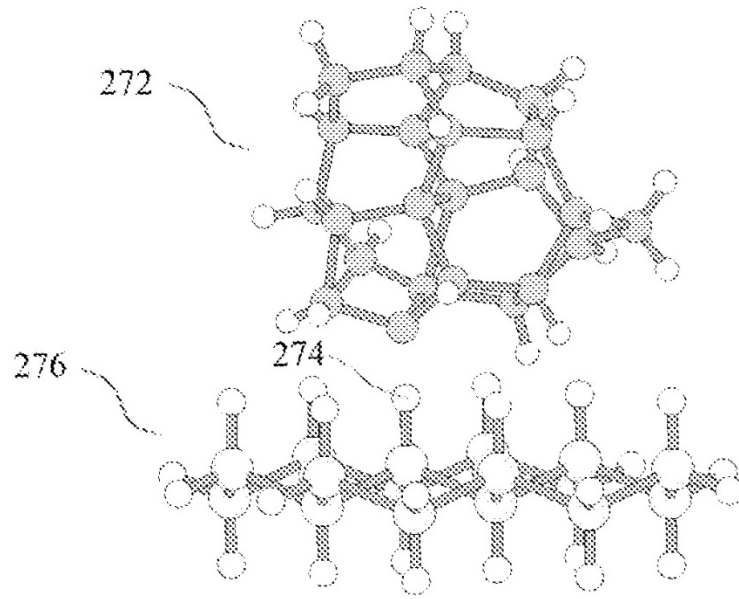


FIG. 17A

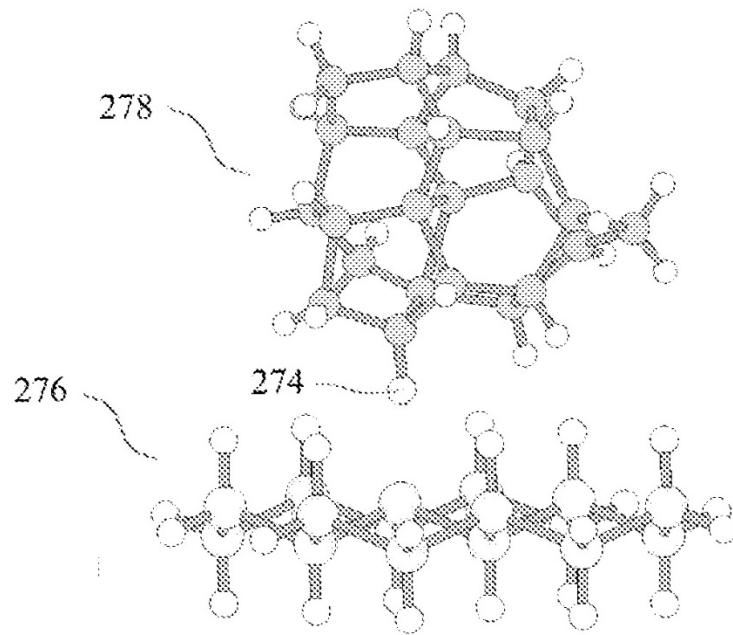


FIG. 17B

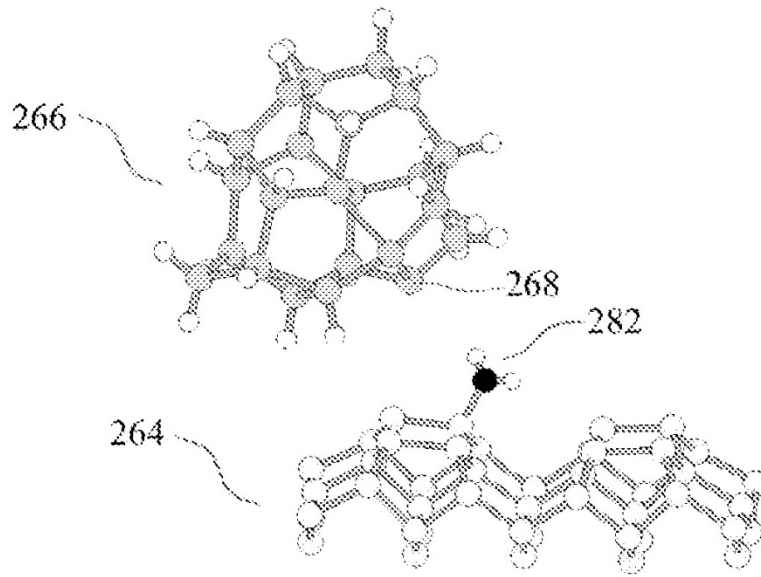


FIG. 18A

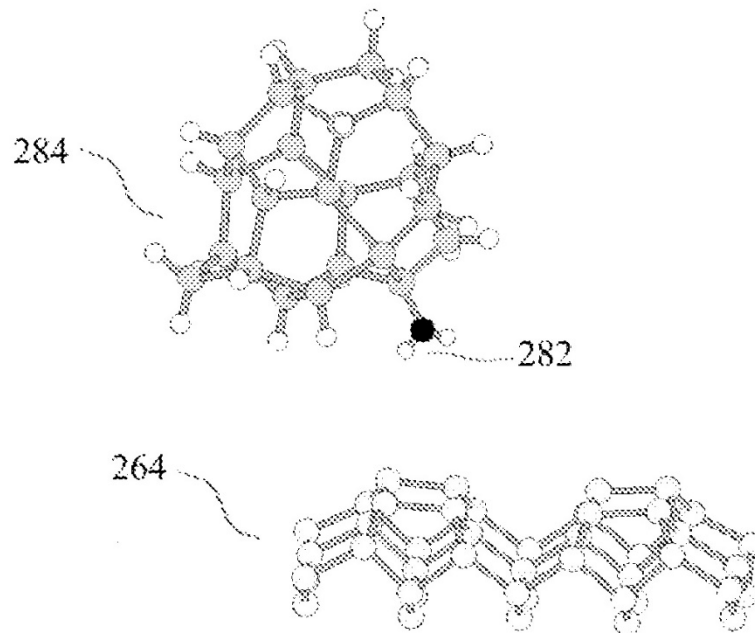


FIG. 18B

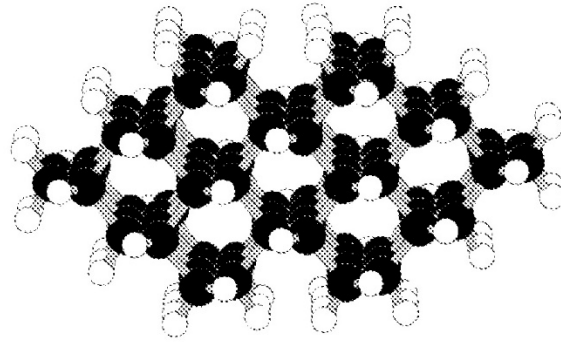


FIG. 19A

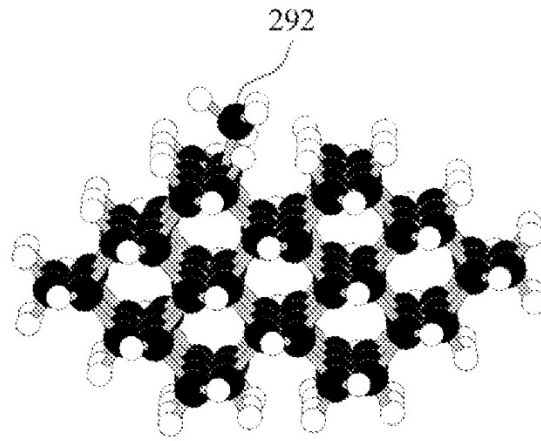


FIG. 19B

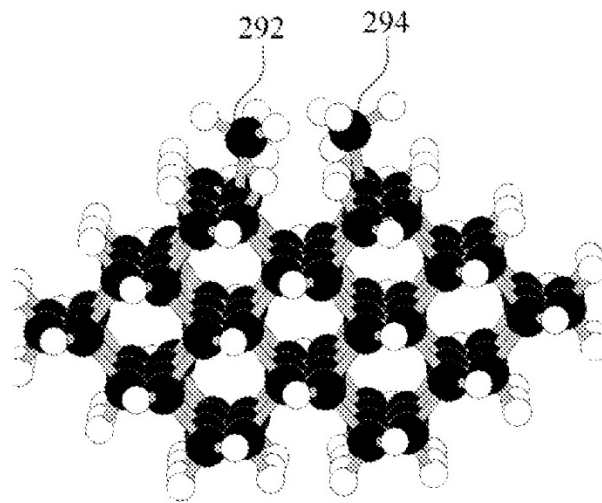


FIG. 19C

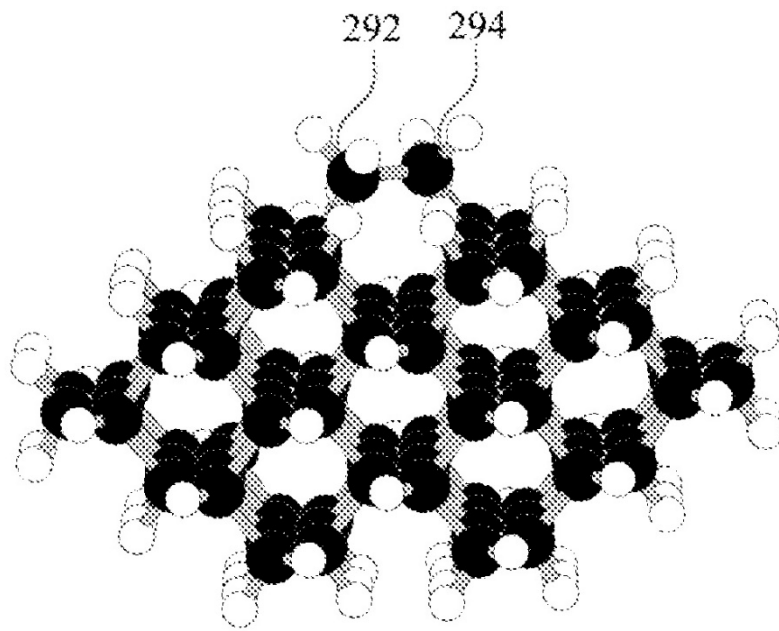


FIG. 19D

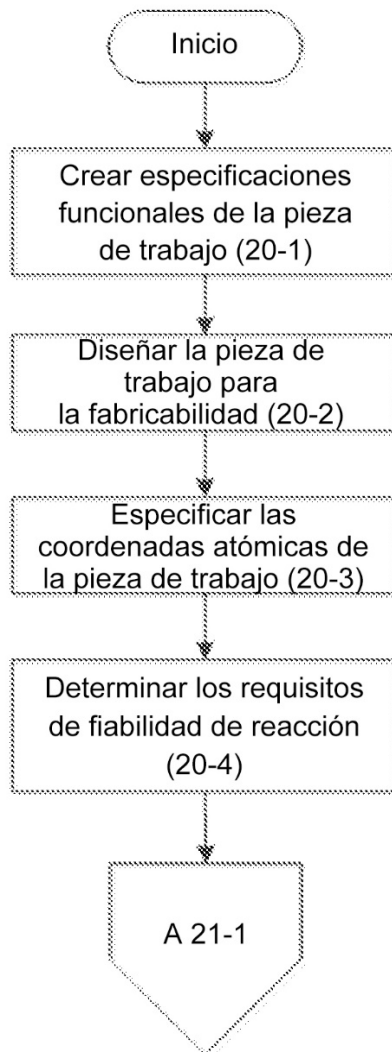


FIG. 20

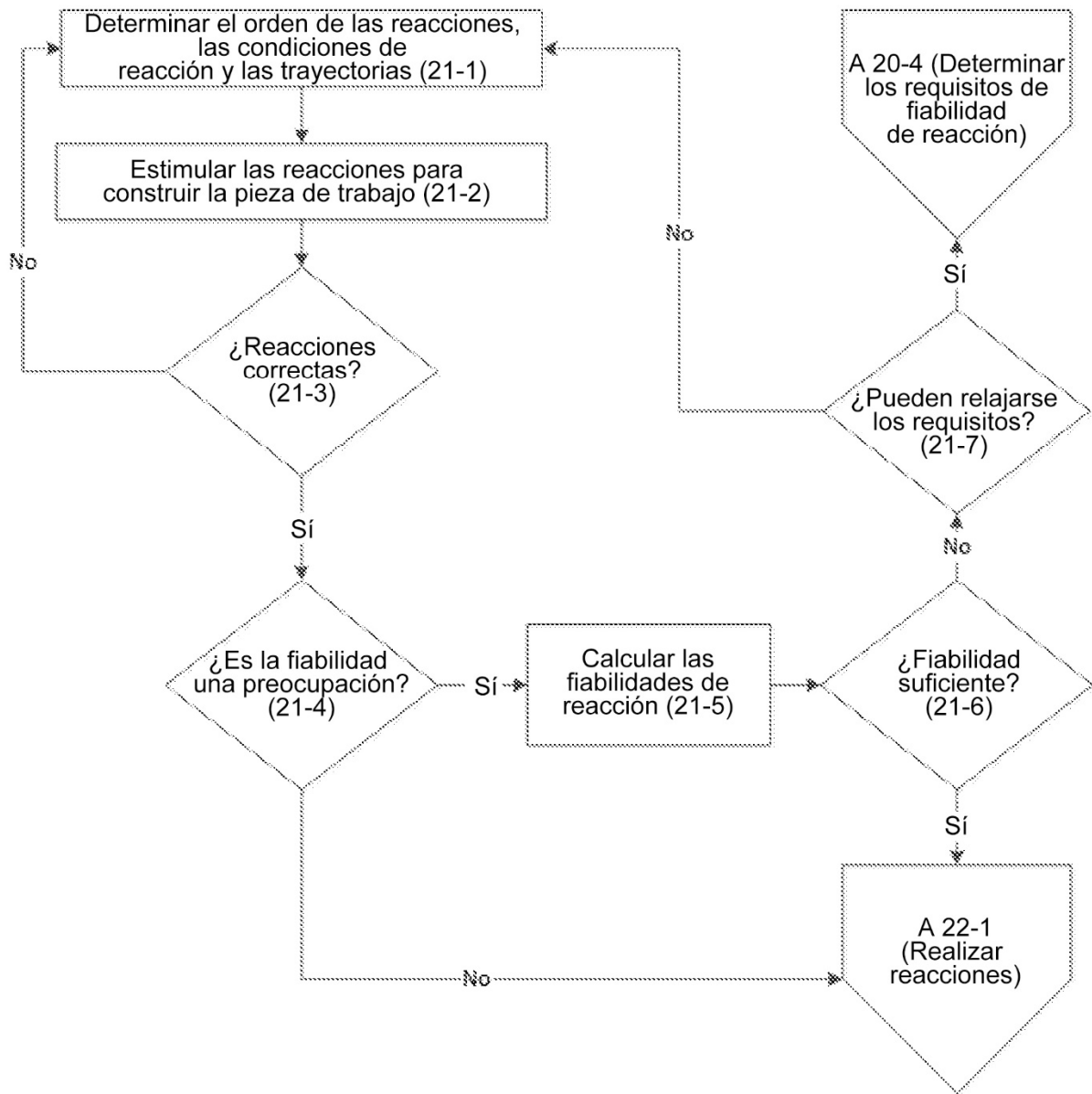


FIG. 21

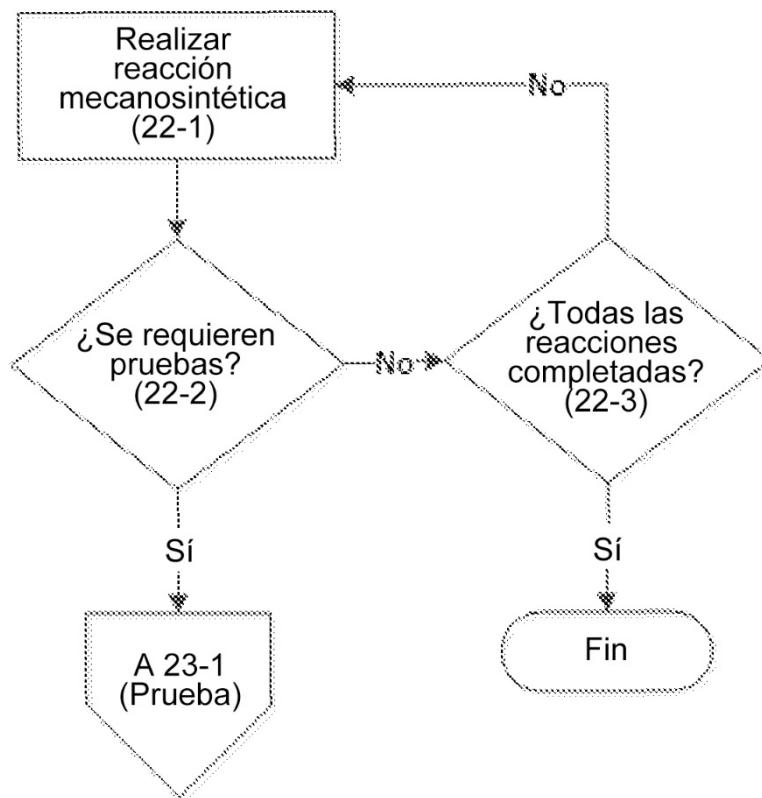


FIG. 22

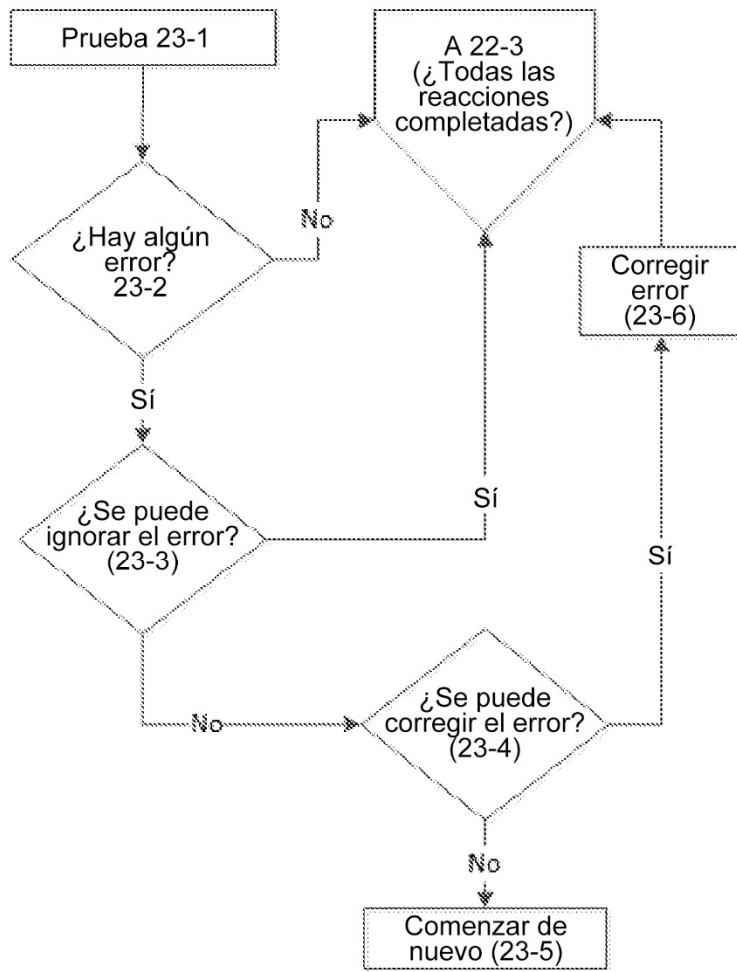


FIG. 23

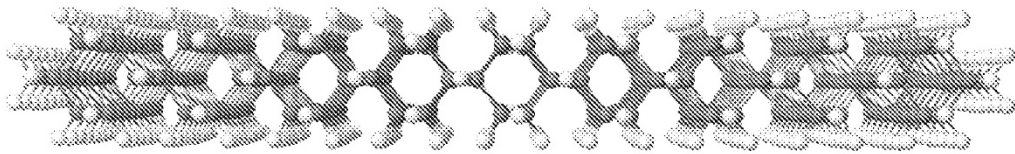


FIG. 24

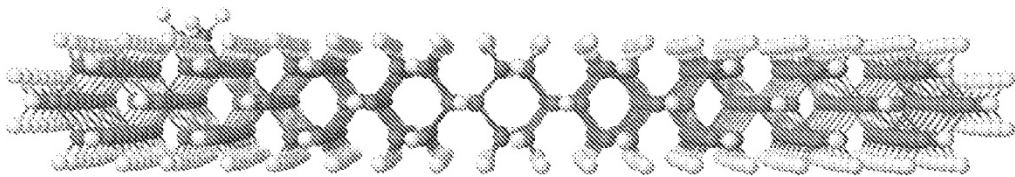


FIG. 25

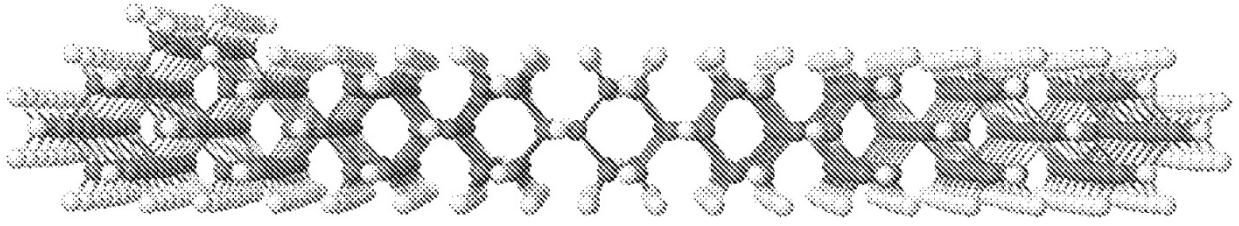


FIG. 26

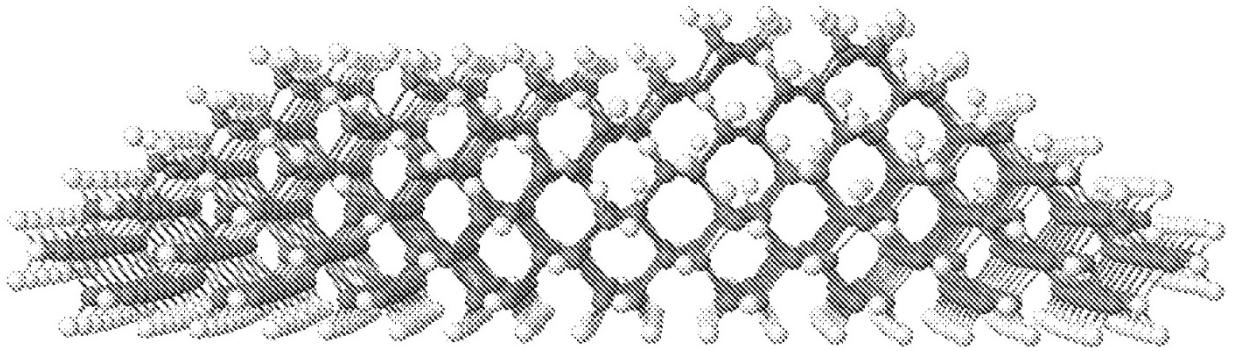


FIG. 27

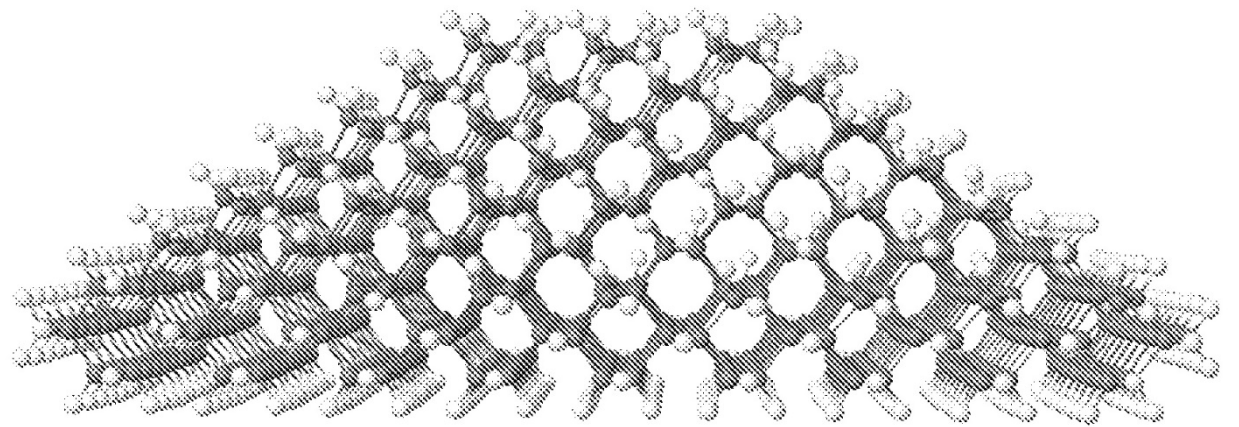


FIG. 28

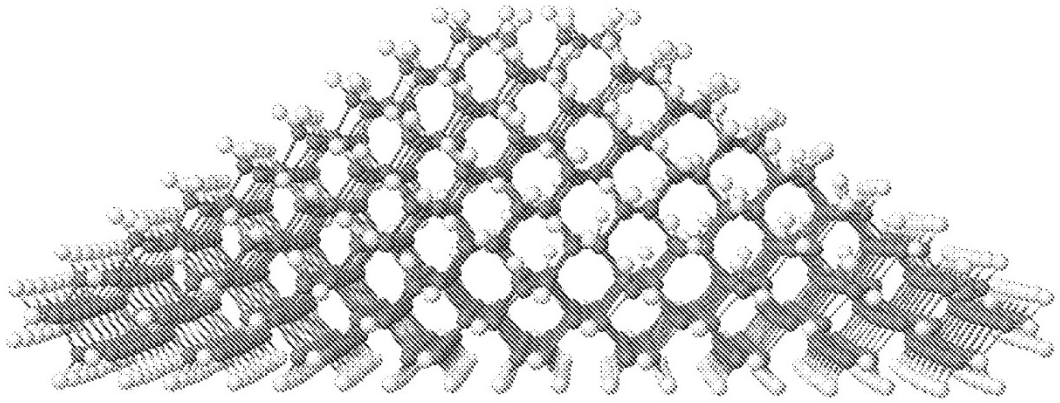


FIG. 29

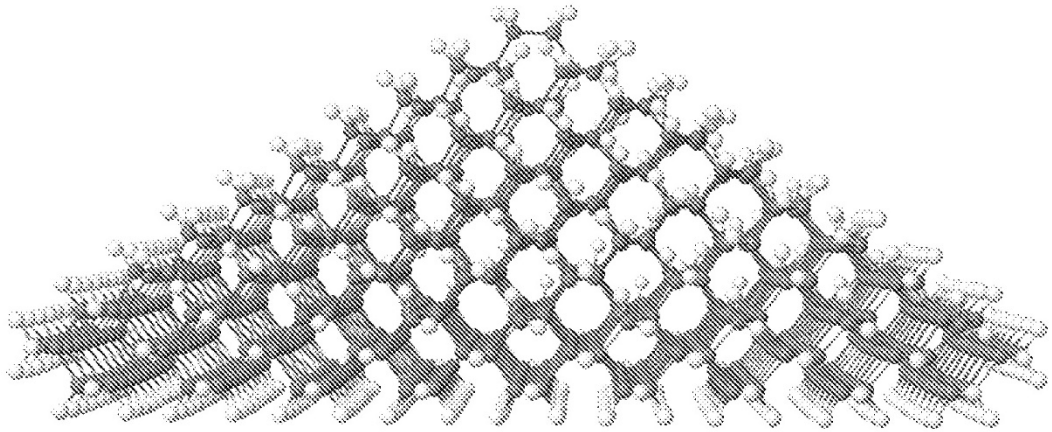


FIG. 30

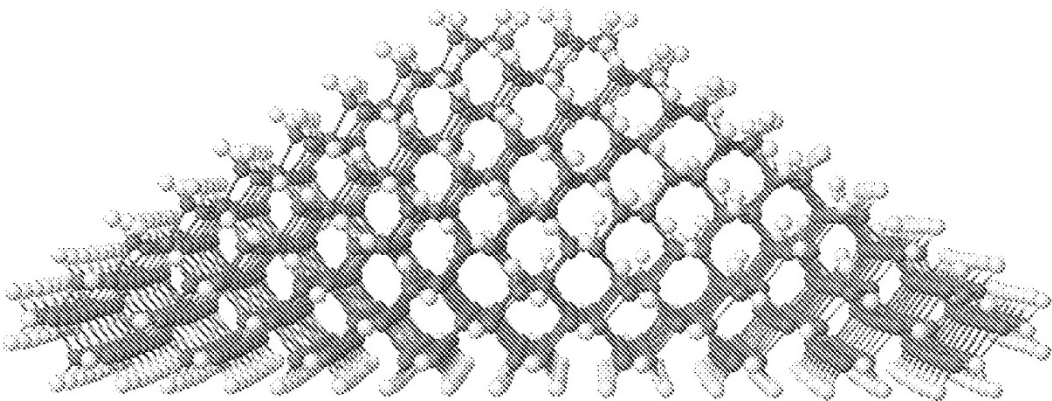


FIG. 31

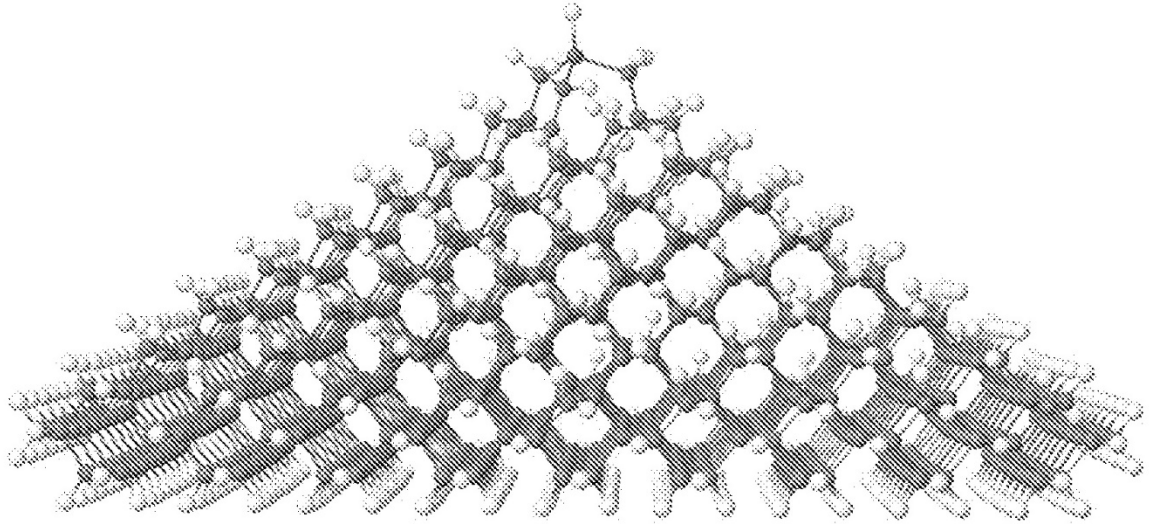


FIG. 32

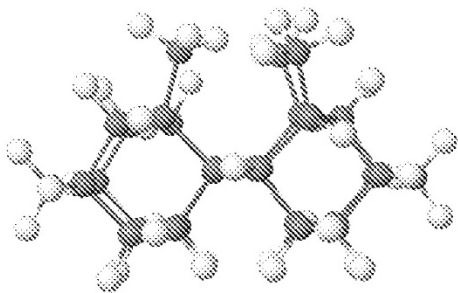


FIG. 33

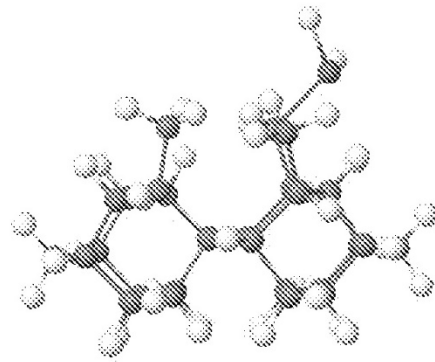


FIG. 34

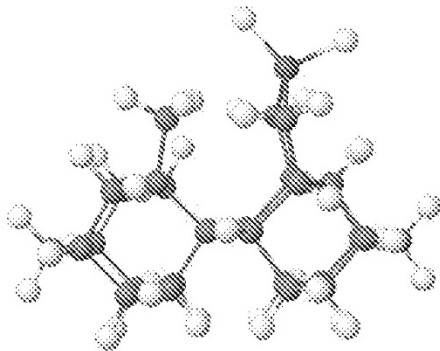


FIG. 35

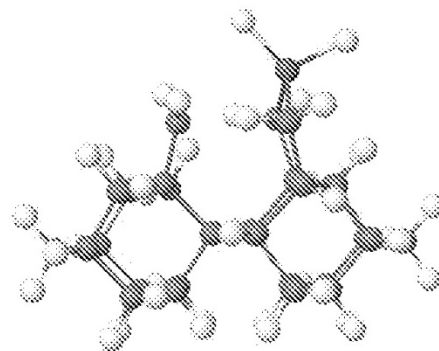


FIG. 36

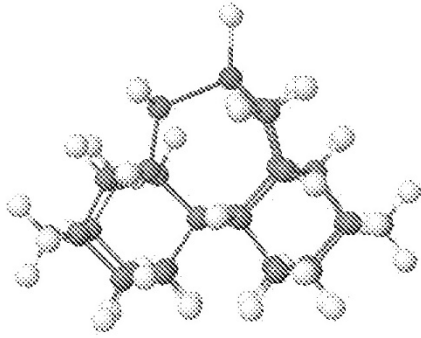


FIG. 37

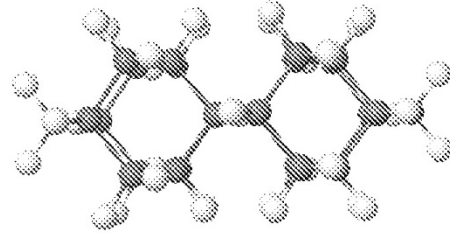


FIG. 38

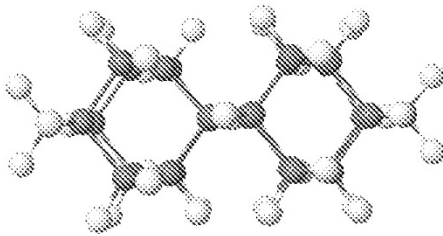


FIG. 39

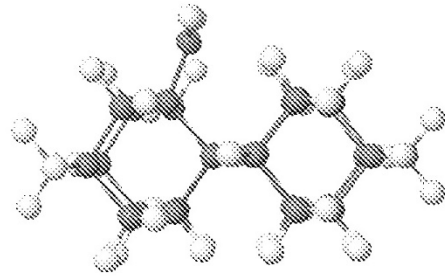


FIG. 40

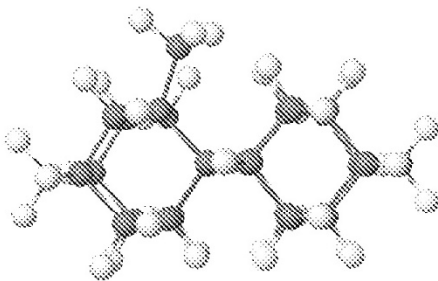


FIG. 41

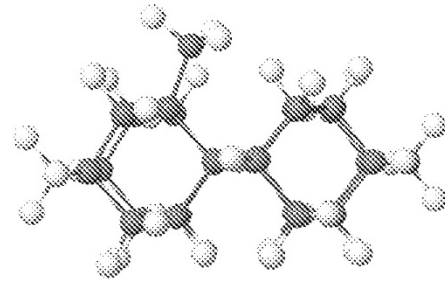


FIG. 42

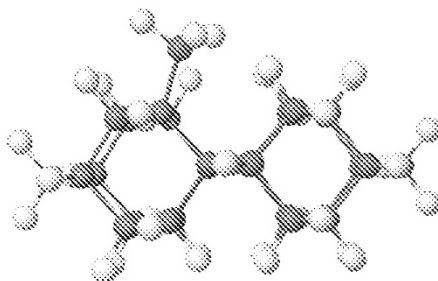


FIG. 43

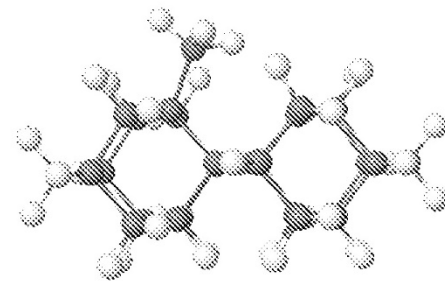


FIG. 44

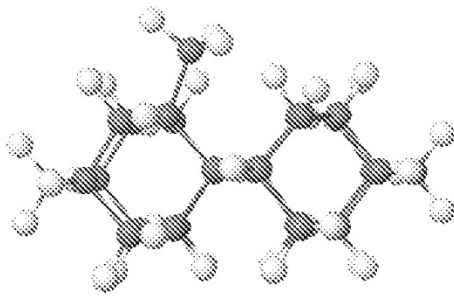


FIG. 45

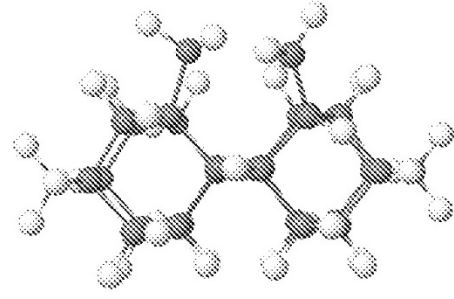


FIG. 46

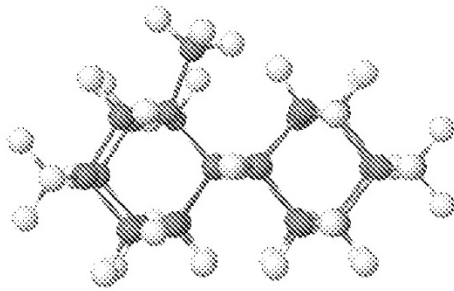


FIG. 47

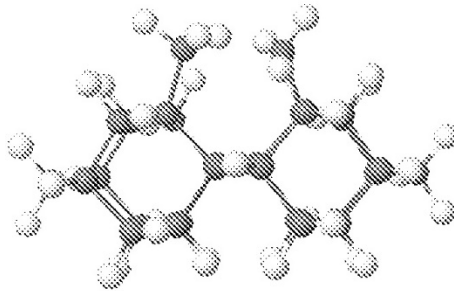


FIG. 48

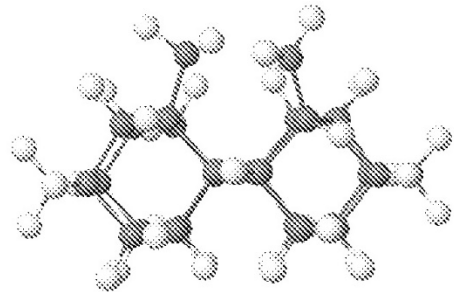


FIG. 49

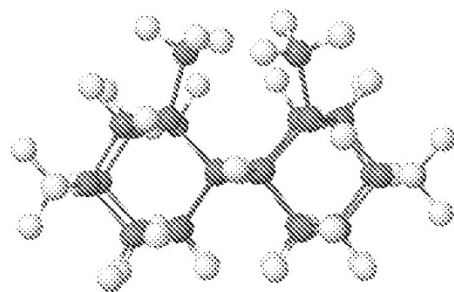


FIG. 50

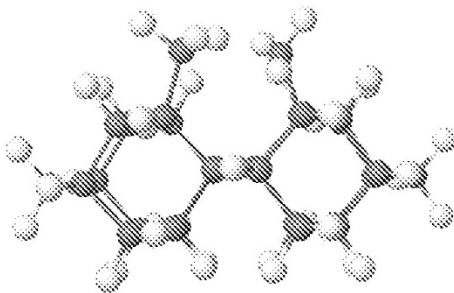


FIG. 51

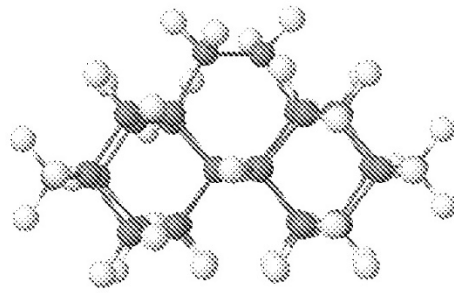


FIG. 52

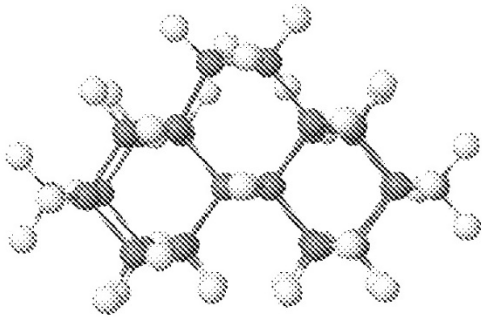


FIG. 53

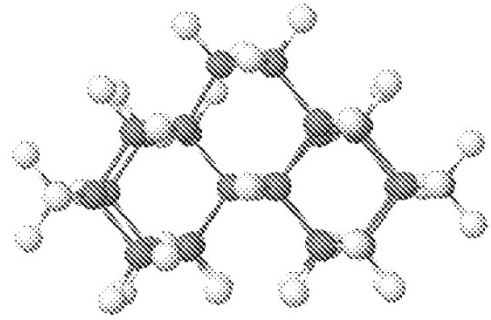


FIG. 54

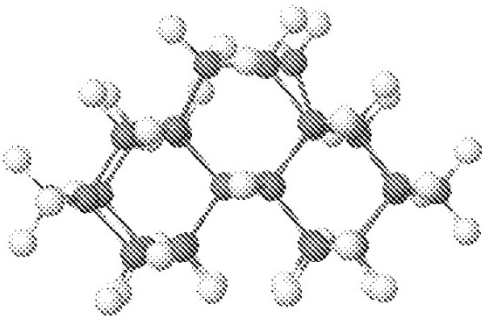


FIG. 55

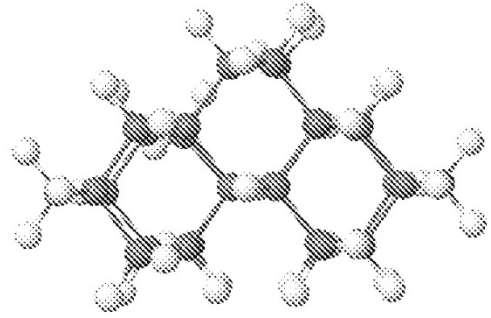


FIG. 56