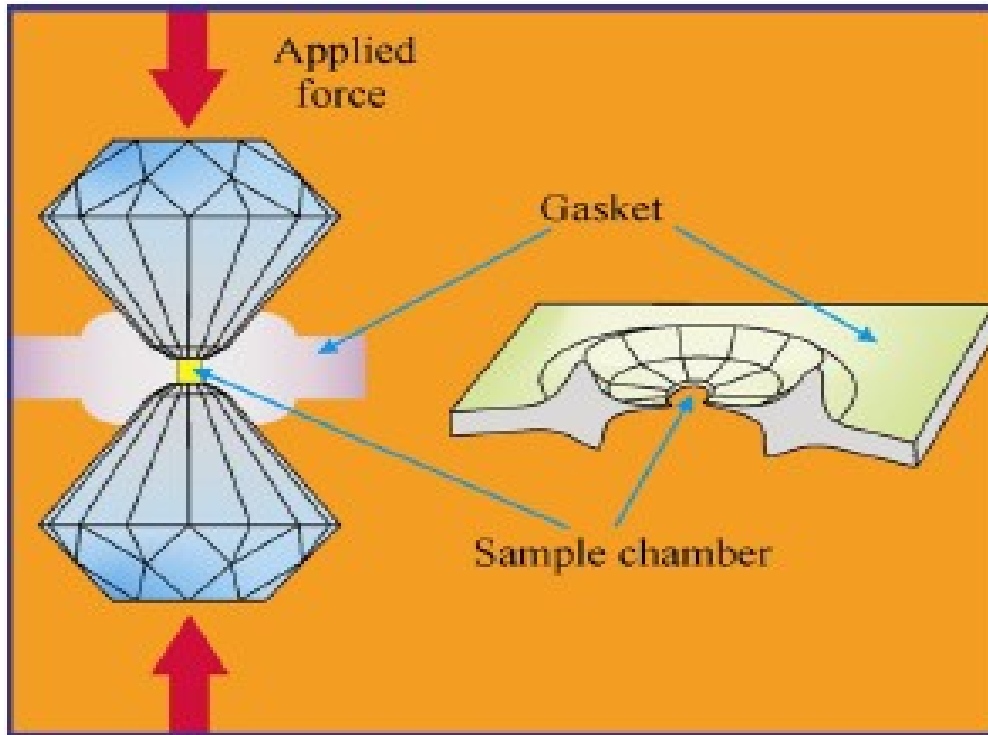


Nanomecánica de nano-objetos individuales

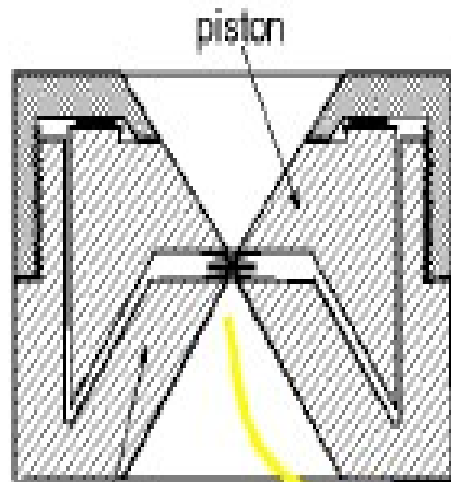
Autor: Alonso San Miguel.
Expositora: Paula Escobar. GNM

Experimentando en condiciones extremas de Presión

- Yunque de diamante



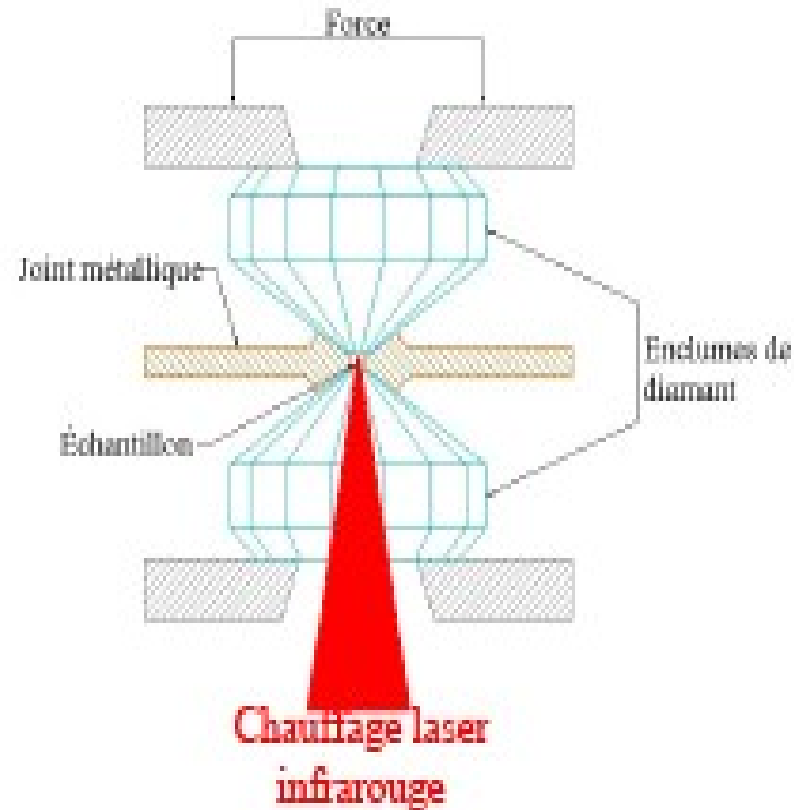
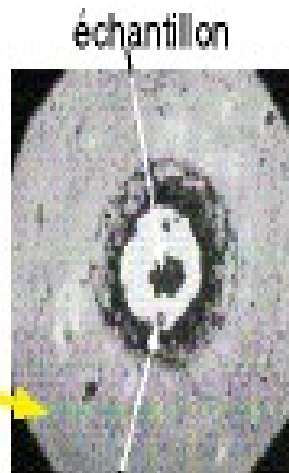
Celda de yunque de diamante (DAC)



Fuerza ~ 20 N

$P_{max} = 300 \text{ Gpa}$

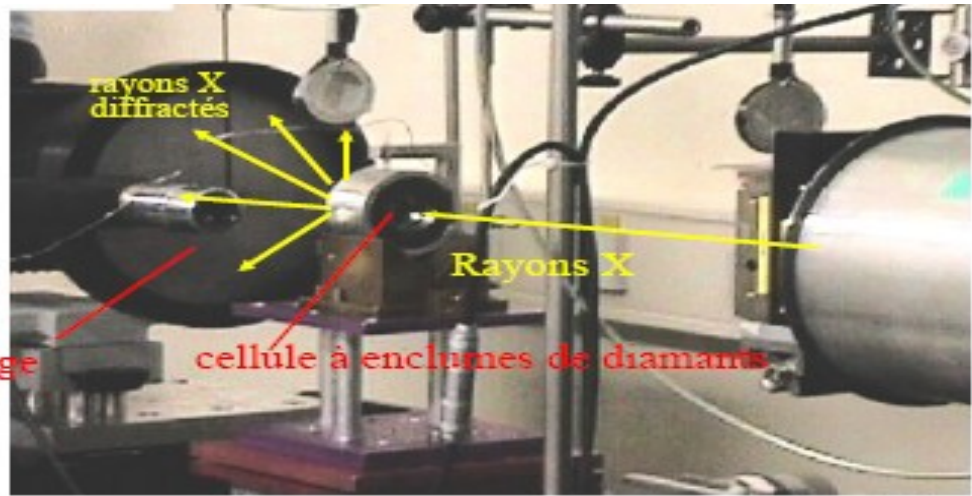
V. muestra ~ 0.0001 mm³



Resistencia al calor: $T_{max} \sim 1300 \text{ K}$

Calor del láser: $T_{máx} \sim 3000 \text{ K}$

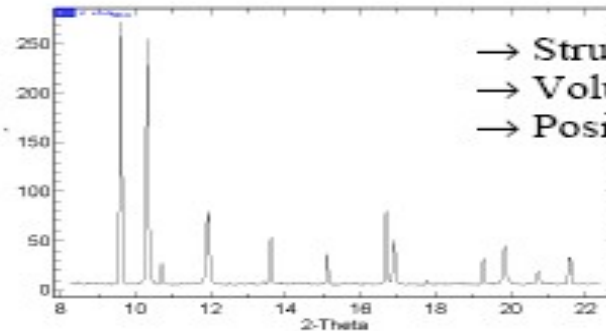
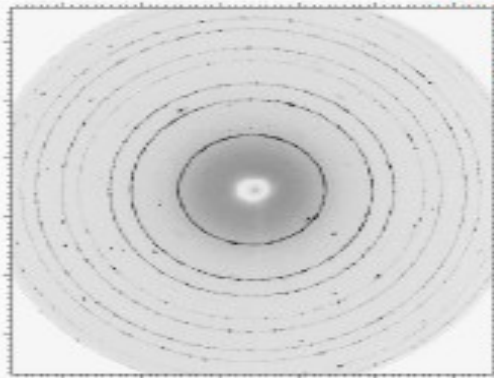
Análisis por radiación de RX



Détecteur :
plaque image

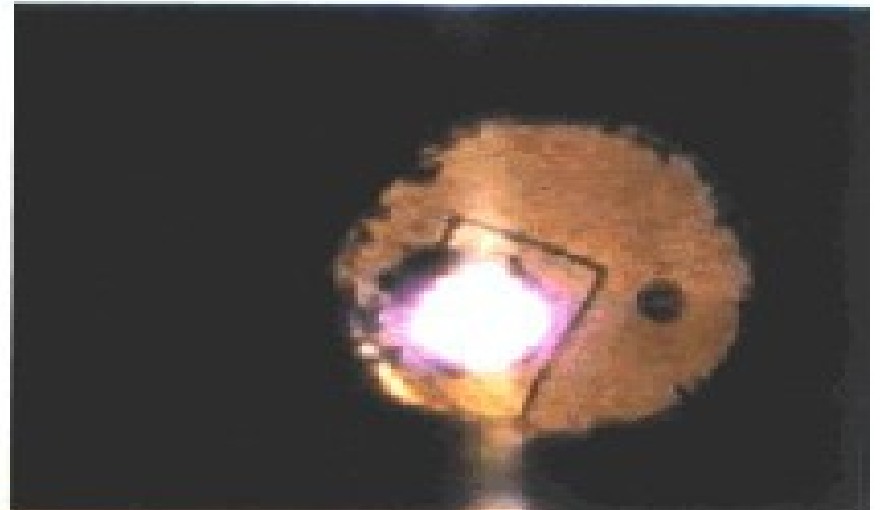
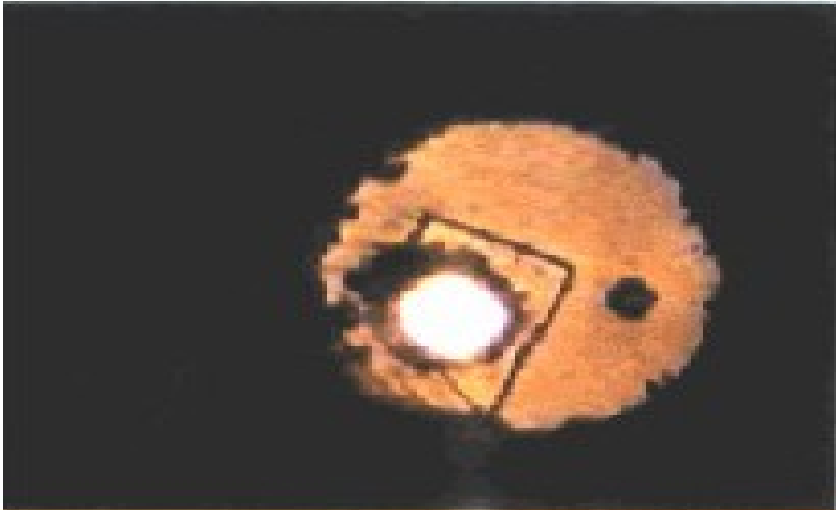
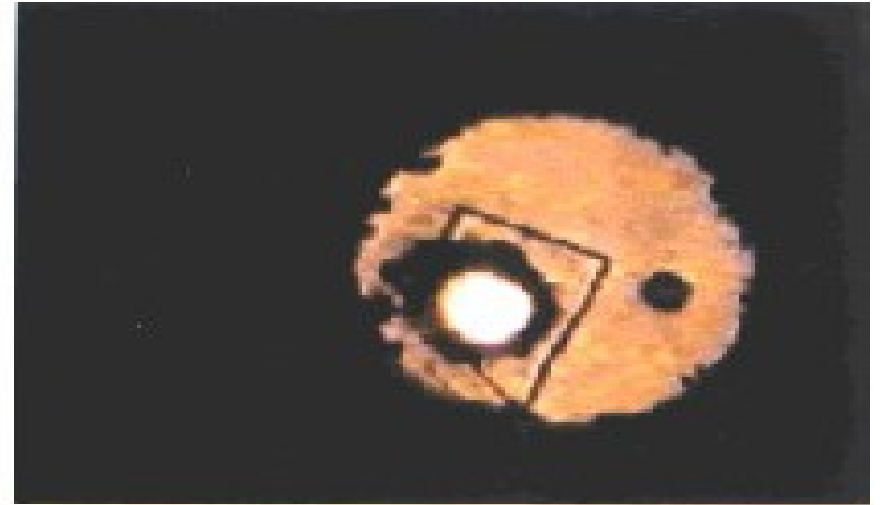
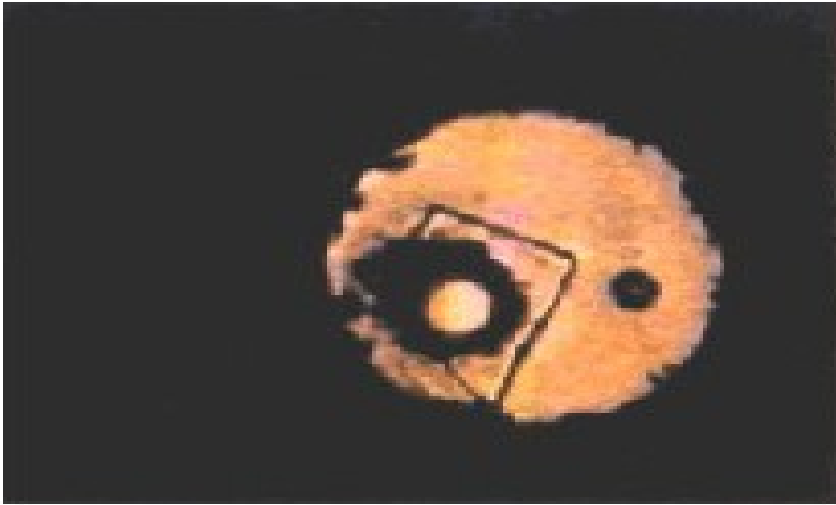
cellule à enclumes de diamants

ESRF, ID30



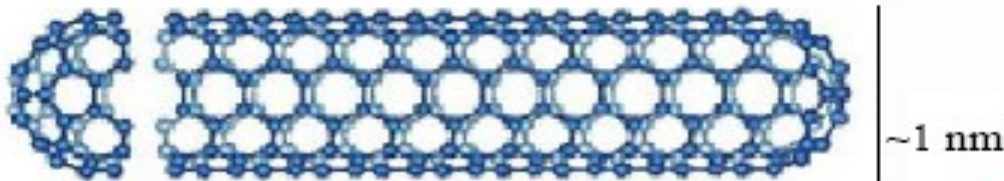
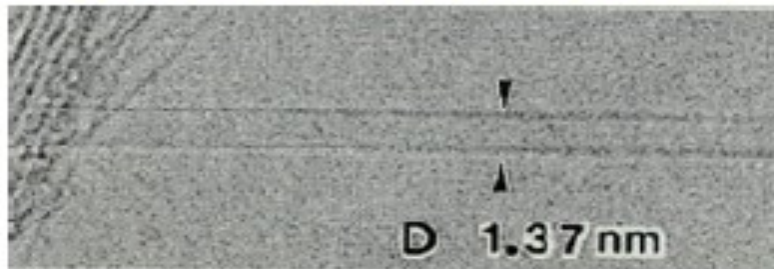
- Structure cristalline
- Volume molaire
- Positions atomiques

Calentamiento en el DAC por un láser



Nanotubos de Carbono

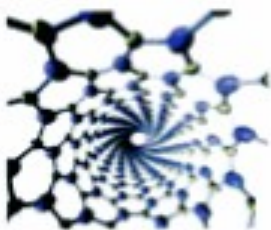
Single wall carbon nanotubes



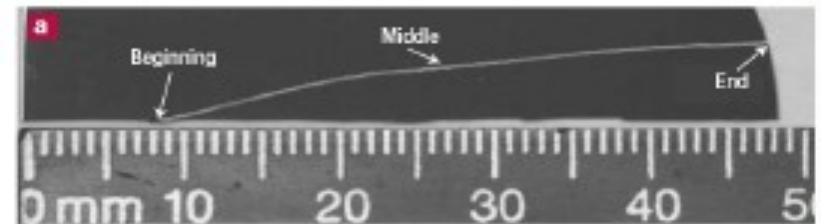
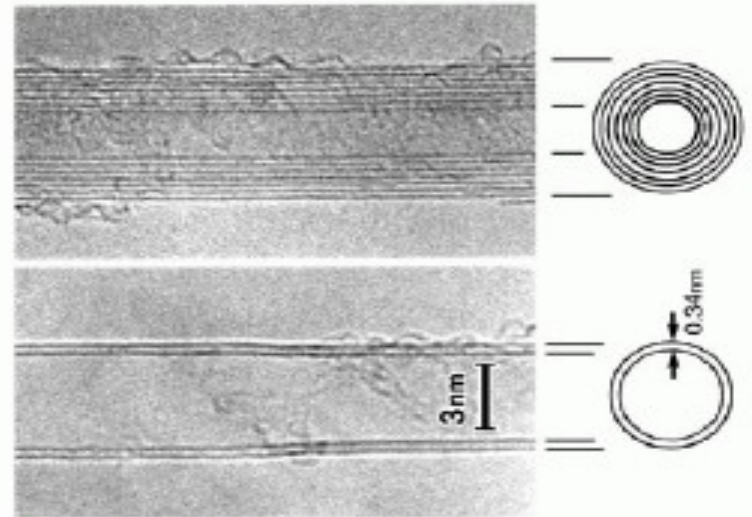
~1 μm

S. Iijima et T. Ichihashi, Nature 363, 603 (1993)

- Discovered 1991, Iijima (probably seen already in the 60's !!)



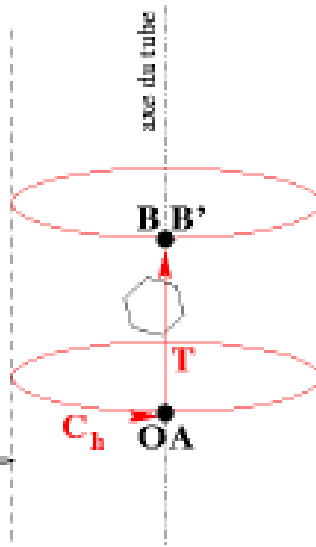
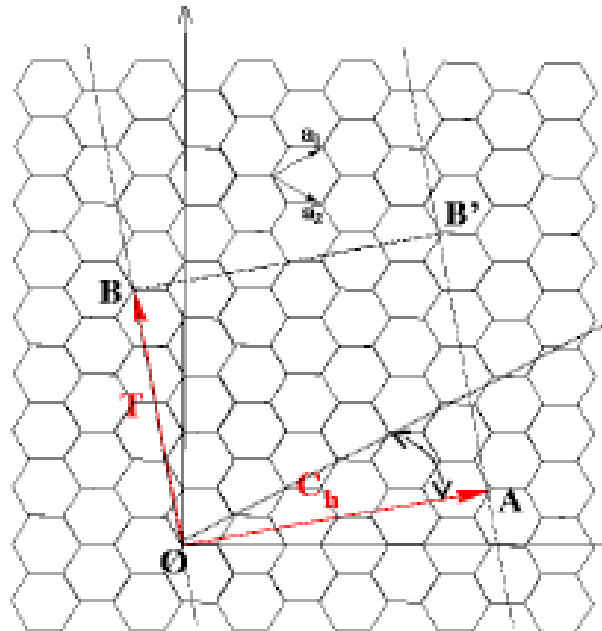
Multiwall carbon nanotubes



SWCNT – 1.9 nm

Zheng et al. Nature Materials 3 (2004) 673.

Estructura de un SWNT



Diameter $D = \| \mathbf{C}_h \| / p$

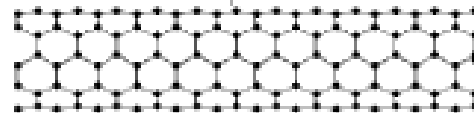
Angle chiral $\theta = \arctan[(m\sqrt{3})/(2n+m)]$

$p = pcg(2m+n, 2n+m)$

$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$

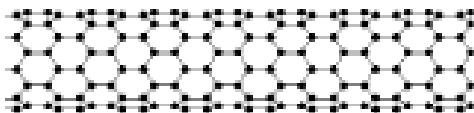
$\mathbf{T} = [(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2]/d_R$

$n=m$ *armchair*



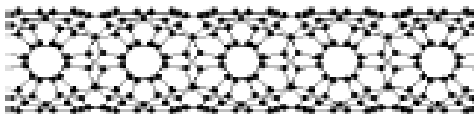
$\theta=30^\circ$ *Metallic*

$m=0$ *zigzag*



$\theta = 0^\circ$

n, m *chiral*



$0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$

Metallic or semiconducting

Propiedades de los SWNT

Electrical conductance depending on helicity

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{If } \frac{2n + m}{3} = i, \text{ then metallic} \\ \text{else semiconductor}$$

- Current capacity

Carbon nanotube 1 GAmps / cm²

Copper wire 1 MAmps / cm²

- Heat transmission

Comparable to pure diamond (3320 W / mK)

- Temperature stability

Carbon nanotube 750 °C (in air)

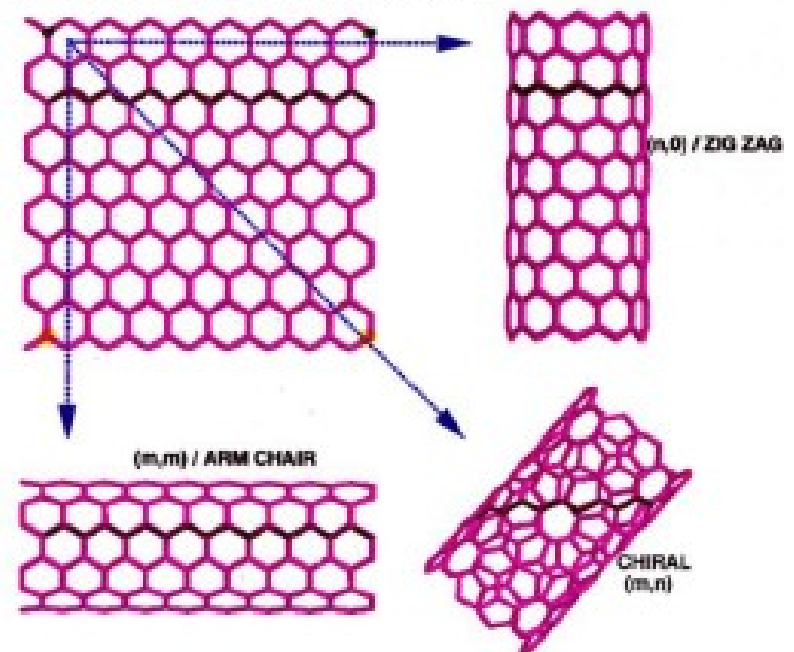
Metal wires in microchips 600 – 1000 °C

- Caging

May change electrical properties

→ sensor

- STRIP OF A GRAPHENE SHEET ROLLED INTO A TUBE



Síntesis de nanotubos de carbono

Técnicas más comunes de síntesis:

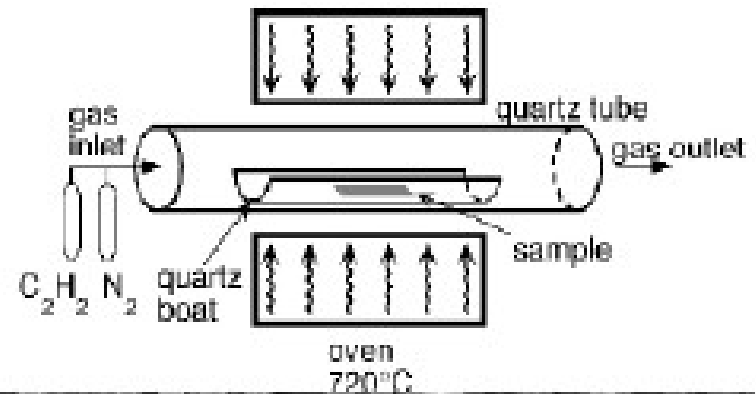
- Deposición química de vapor (CVD)
- Descarga de Arco
- Láser ablation

Las técnicas difieren en:

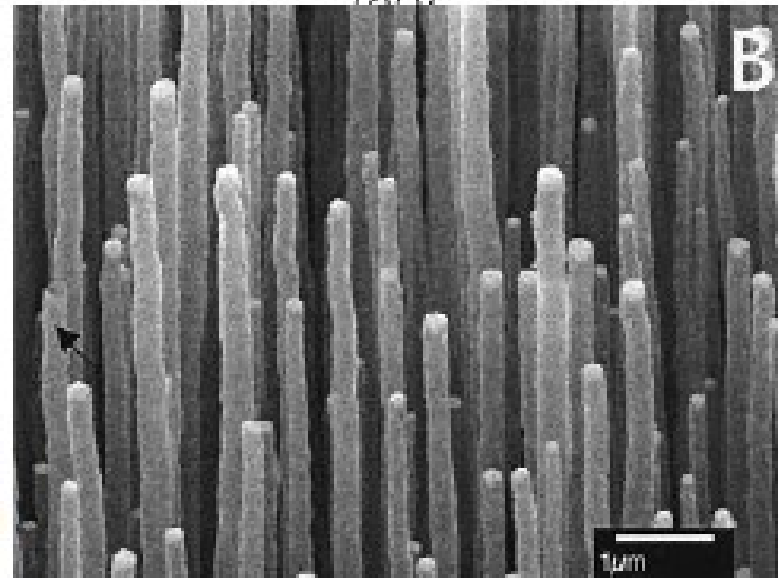
- Tipo de nanotubo
- Catálisis usada
- Rendimiento
- Pureza

CVD

- Relativamente barato
- Deposición en fase gaseosa
- Los nanotubos están alineados
- Es posible una producción a gran escala
- SWNT / MWNT
- Sustrato modelador

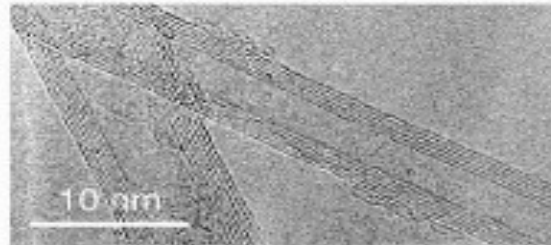
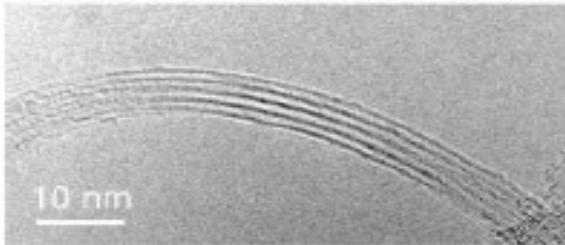
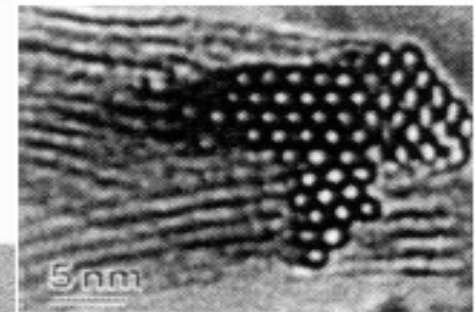
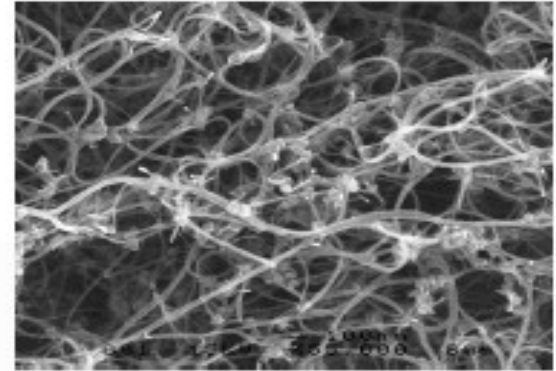
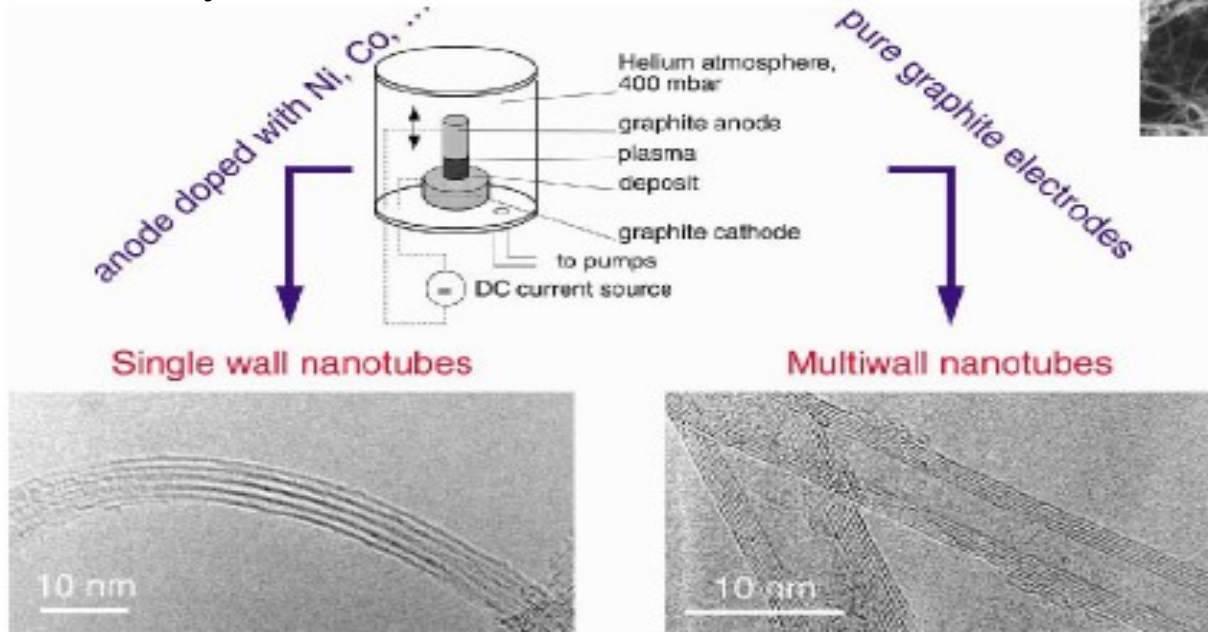


Longest nanotubes
by CVD: 7 mm



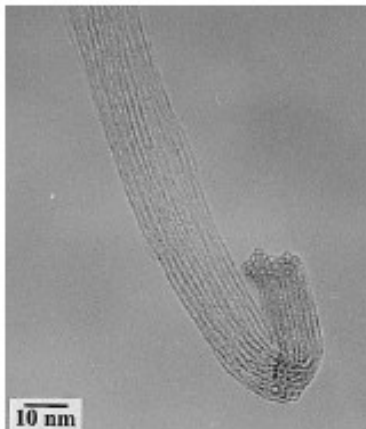
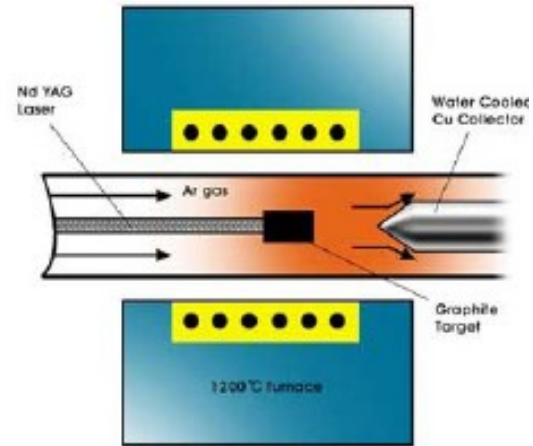
Descarga de Arco

- Relativamente barato
- Muchos tipos de productos
- Procesos batch
- MWNT y SWNT



Láser ablation

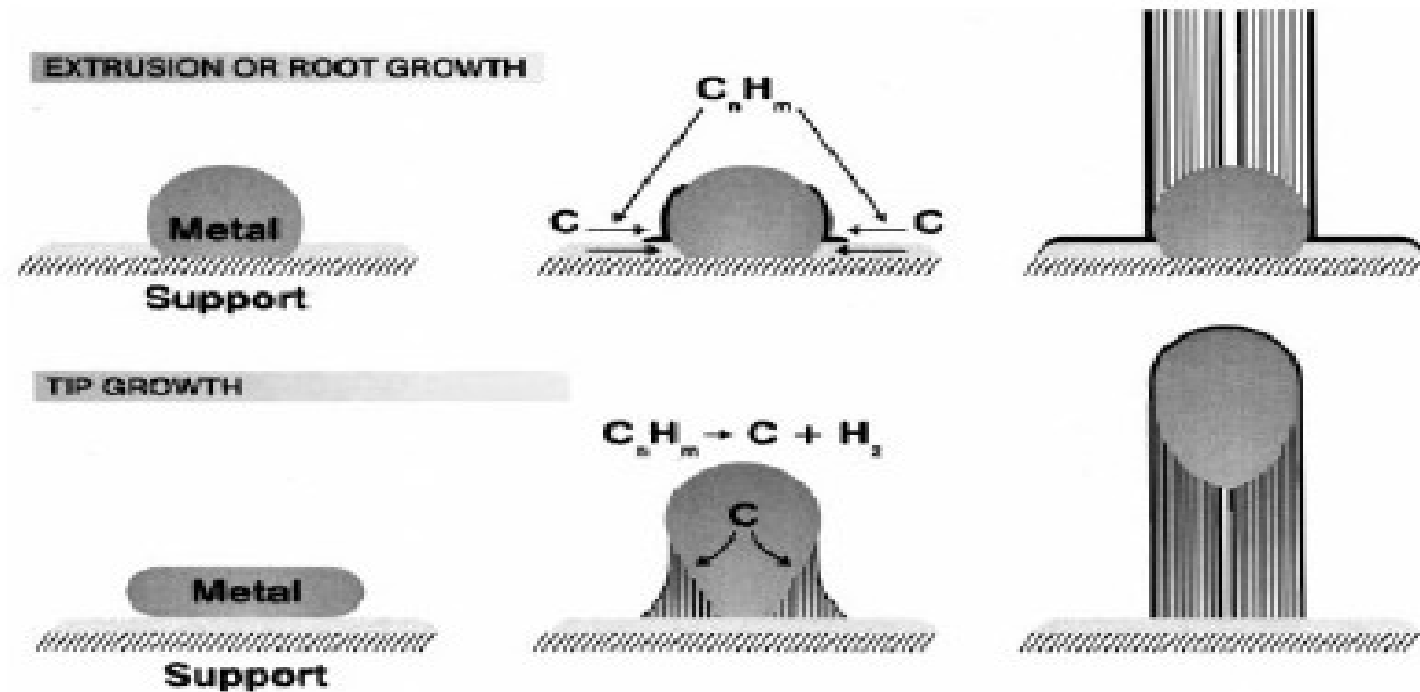
- Catalizador / Sin catalizador
- MWNT / SWNT
- Eficiencia menor que el 70%



- Uso de un láser muy potente
- Caro (costos energéticos)

Síntesis: Mecanismo de Crecimiento

- Catálisis metálica
- Crecimiento desde la raíz / desde el extremo



Purificación

- Remover los catalizadores
- Sacar pequeños fulerenos
- Limpiar otras impurezas carbonaceas

Del grafito a los nanotubos de carbono

El Grafito

- Anisótropo
- Modulo de Young en el plano: 1.06 Tpa
- Limite elástico a la tracción: 130 Gpa (teo.)

Esto nos hace pensar que las propiedades mecánicas de los nanotubos serian destacables.

Nanotubos

Los nanotubos de C son los más “fuertes” de los materiales conocidos

- **Young Modulus (stiffness):**

Carbon nanotubes	~ 1000 GPa
Carbon fibers	425 GPa (max.)
High strength steel	200 GPa

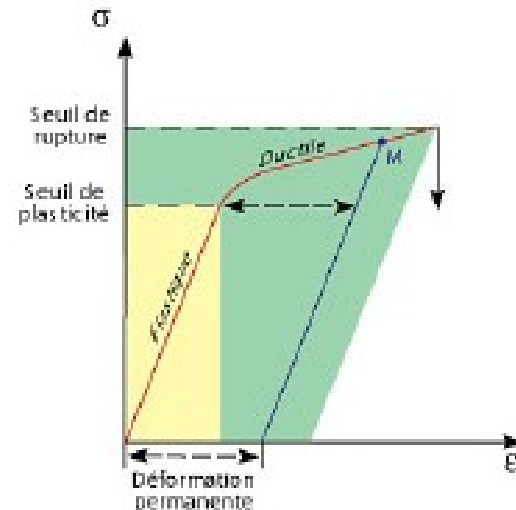
- **Tensile strength (breaking strength)**

Carbon nanotubes	11- 63 GPa
Carbon fibers	3.5 - 6 GPa
High strength steel	~ 2 GPa

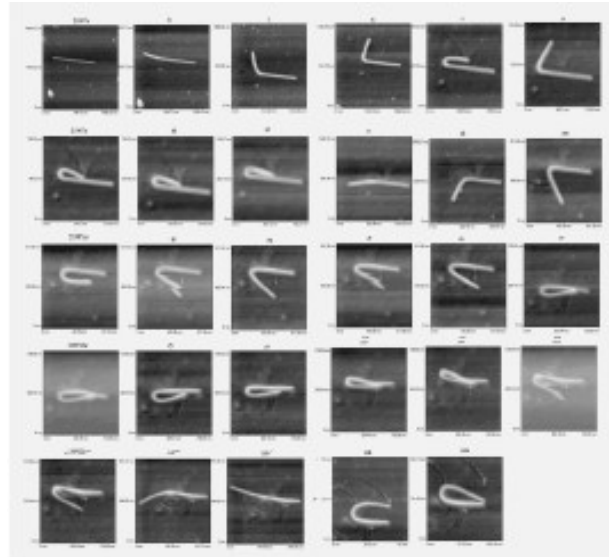
- **Elongation to failure : ~ 20-30 %**

- **Density:**

Carbon nanotube (SW)	1.33 – 1.40 gram / cm ³
Aluminium	2.7 gram / cm ³



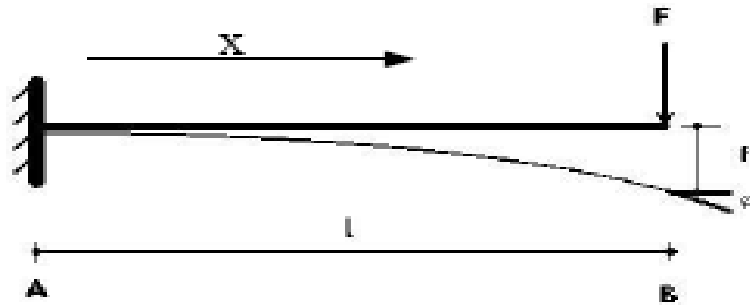
Flexibilidad



*Nanoscience Research Group
University of North Carolina (USA)
<http://www.physics.unc.edu/~rsuper/research/>*

Puede soportar casi reversibilidad a altas presiones sobre 40 Gpa.

Nanotubos de carbono como una viga hueca.



Elasticité d'une poutre

Pour une poutre homogène et élastique, une déformation transverse est donnée par l'équation de Bernoulli-Euler :

$$\frac{d^2 u_z}{d x^2} = -\frac{M(x)}{Y I} \quad (1)$$

M(x) : Moment de flexion dans la position x (solicitation)

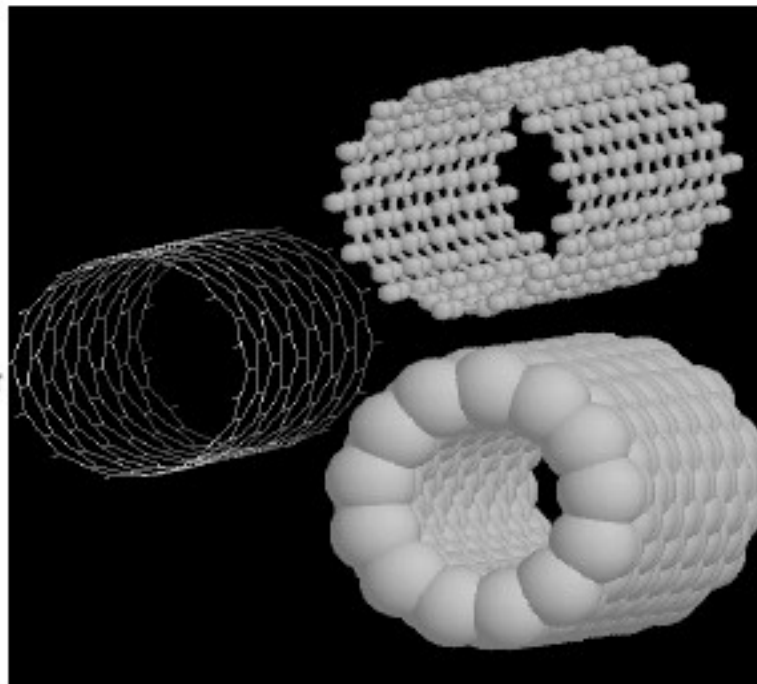
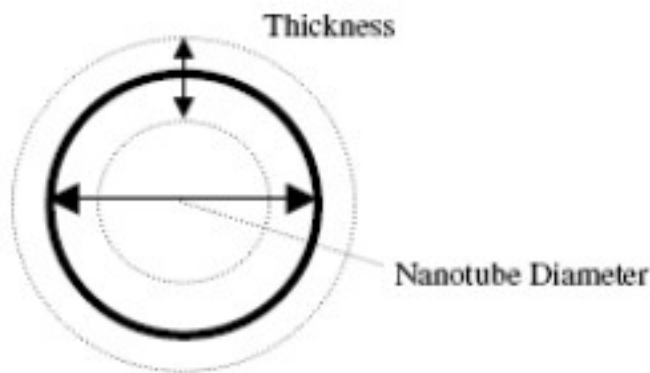
I : Moment d'inertie surfacique : $I = \iint_S z^2 dy dz$

De (1) on obtient la déflexion d'une poutre encastrée de longueur L

soumise à une force F à l'extrémité opposée : $\delta = \frac{F L^3}{3 Y I}$

Pour un tube : $I = (\pi/64)(D_o^4 - D_i^4)$

¿Puede considerarse al nanotubo cómo un medio continuo con un grosor dado?



Esto no resulta evidente. Hay dos valores en la literatura:

- 0.07 nm (valor adoptado del plano de grafito combinado con cálculos/experiencias)
- 0.34 nm (semi-distancia entre planos de grafeno en el grafito)

Ocupando la ecuación vista antes se obtiene para un SWNT típicamente:

(1 TPa, 0.34 nm)

(5 Tpa, 0.07 nm)

Se tiene $tY \sim 0.35 \text{ nm TPa}$

Para MWNT: Y depende del número de paredes

$$Y_N = \frac{N}{N-1 + (t/d_i)d_i} \frac{Et}{d_i}$$

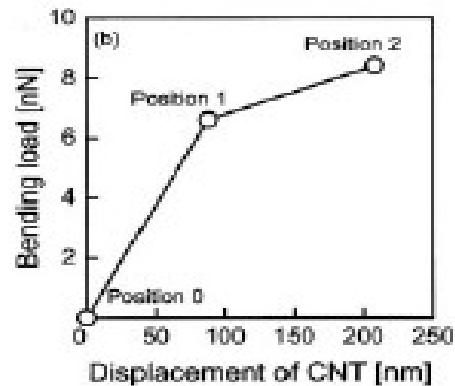
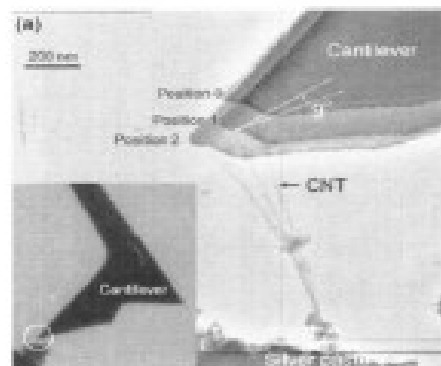
avec $d_i \approx 0.34 \text{ nm}$ la distance entre tubes

N	1	2	3	4	5	8	10	20	100
Y_m	4.70	1.70	1.41	1.29	1.23	1.15	1.13	1.08	1.05

Medida de las constantes elásticas
en un nanotubo de carbono.

Medida del Y en MWNT y desplazamientos con un nano-manipulador

K. Enomoto, App. Phys. Lett. 88 153115 (2006)



Le déplacement, d , de l'extrémité d'une poutre sur laquelle on exerce une force F est :

$$d = \frac{F L^3}{3 Y I}$$

Y dans MWNT-individuels et défauts

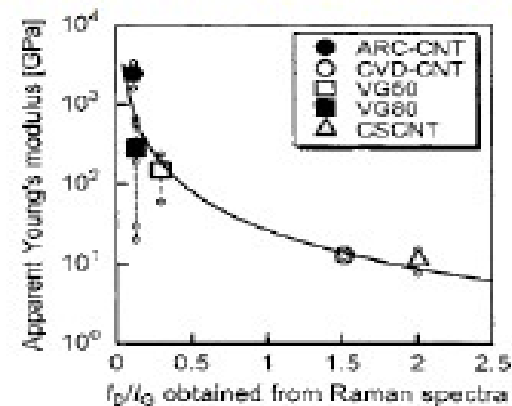
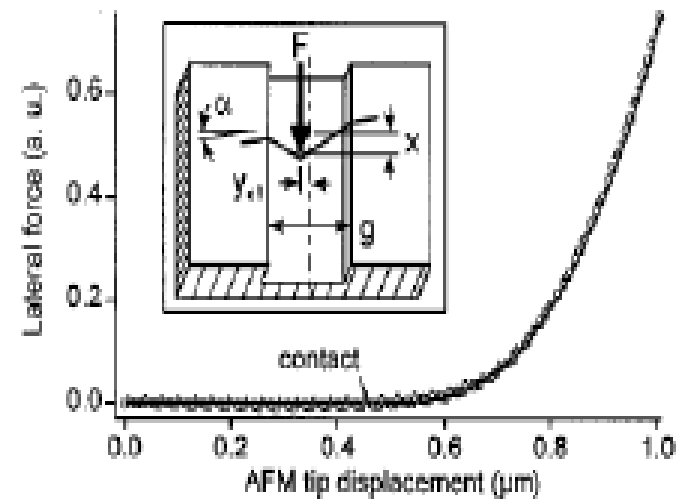
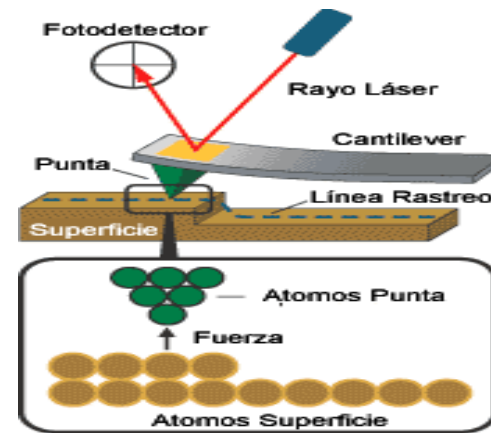
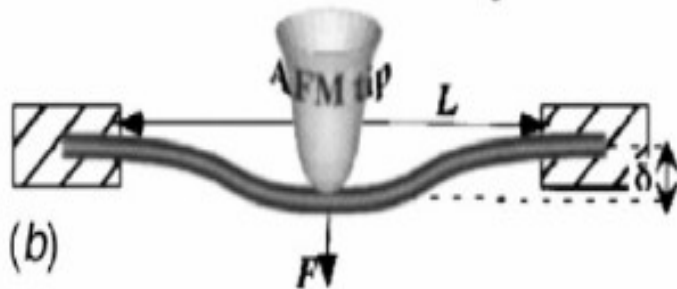
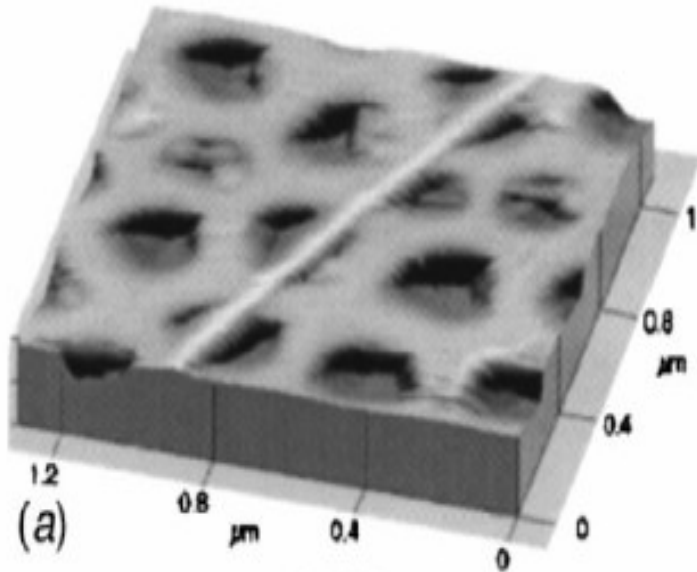


FIG. 4. Relationship between apparent Young's modulus obtained from each measurement and I_D/I_G obtained from Raman spectra. The small open circles indicate experimental values. The average apparent Young's moduli obtained from each series of experimental values are shown as large plots in this figure.

Deformación con una punta AFM

(microscopía de fuerza atómica)



Vibraciones de una viga

Pour des petites deformations, l'équation du mouvement d'une poutre de section A , masse volumique ρ module de Young E et moment d'inertie I est

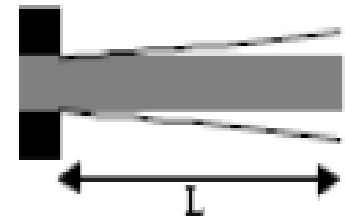
$$\rho A \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + EI \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = q(x)$$

où $q(x)$ est une charge distribuée

La solution de cette équation permet d'obtenir les fréquences propres de vibration de la poutre :

$$\omega_i = \frac{\beta_i^2}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}}$$

avec β_i les racines d'une équation qui dépend des conditions limites.

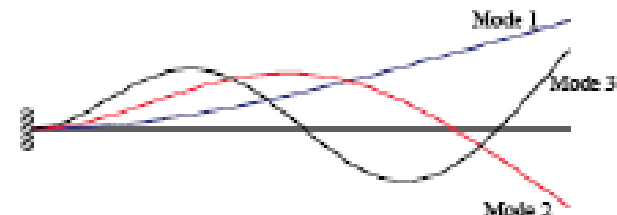


Dans le cas d'une poutre fixé à une extrémité :

$$\cos \beta_i \cosh \beta_i + 1 = 0$$

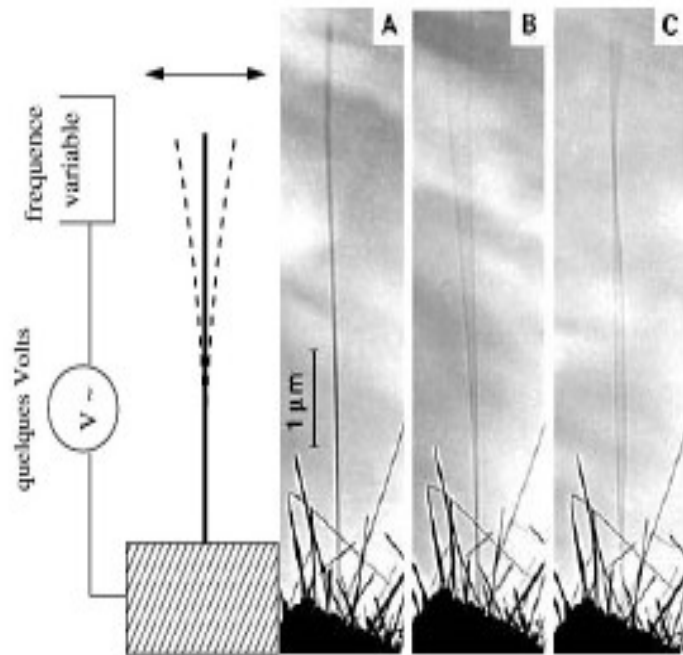
On obtient pour les trois premiers modes :

$$\beta_1 \approx 1.875 \quad \beta_2 \approx 4.691 \quad \beta_3 \approx 7.855$$



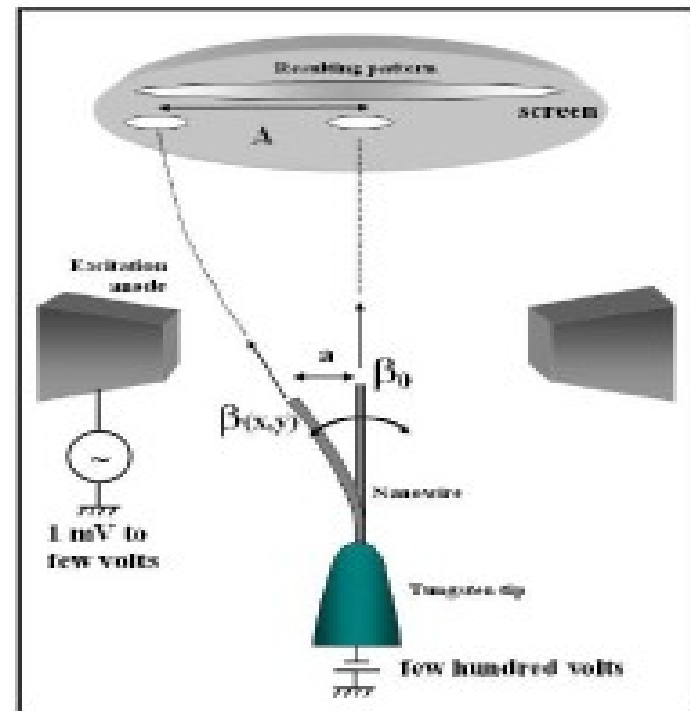
Vibraciones producidas por un campo eléctrico variable

Observación con un microscopio electrónico



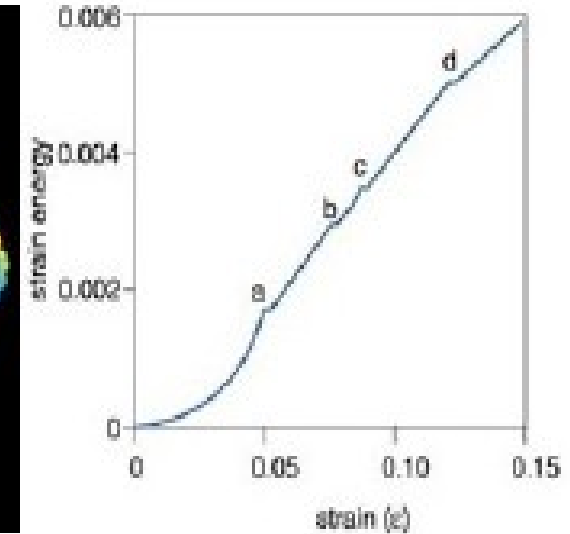
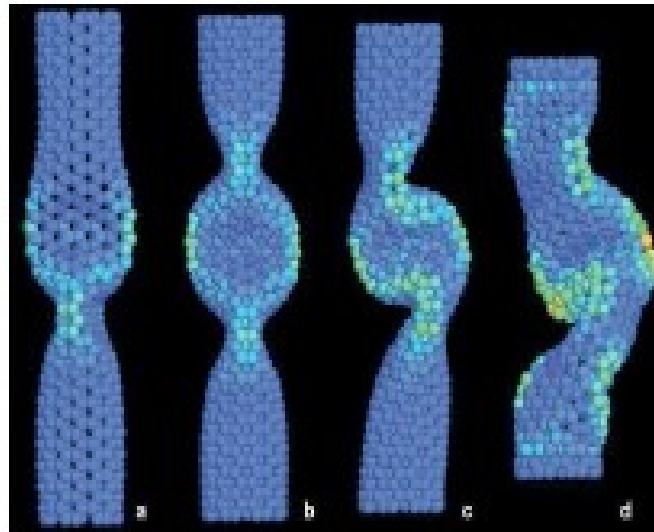
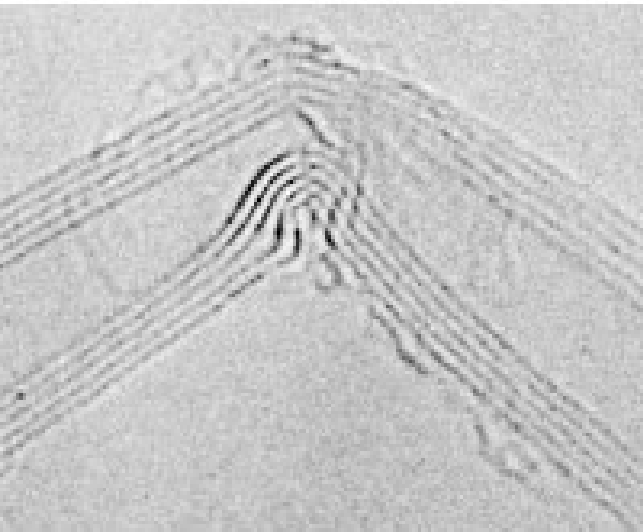
Poncharal et al., Science (283) 1999

Observación de la emisión del campo



S.T. Purcell, et al., Phys. Rev. Lett., 89, 276103 (2002).

Deformación y “buckling”

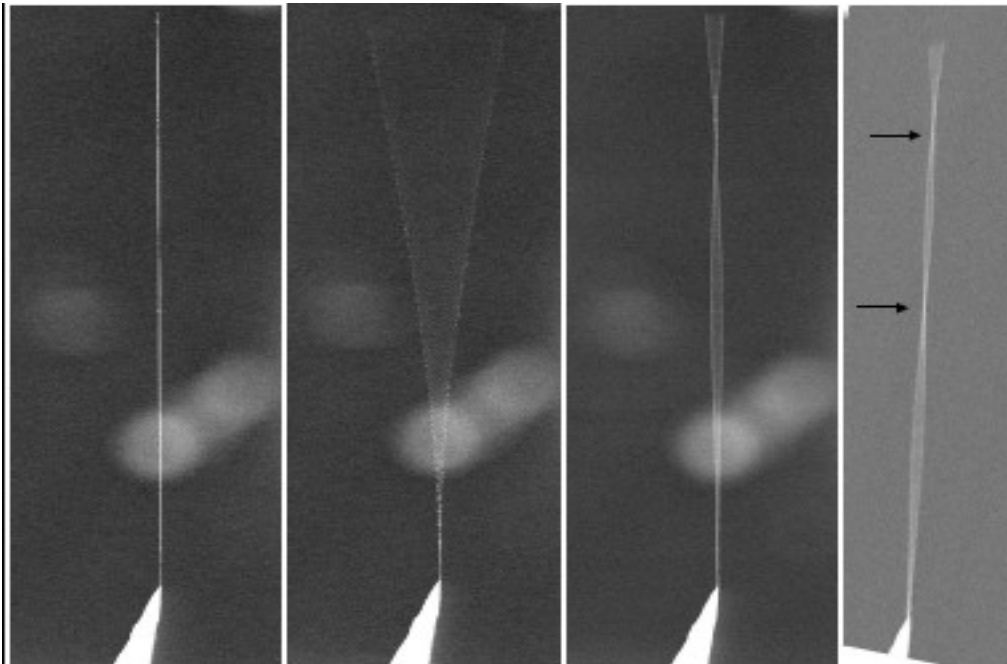


- Los tubos bajo abrupto cambio de forma bajo esfuerzo, emiten fonones, o crujen. Esto corresponde a singularidades en la curva deformación/esfuerzo.
- Los tubos luego de esto vuelven a su forma original.

Vibraciones en un SEM

- Mide la frecuencia por proyección directa de la imagen o alineación del modo
- Frecuencias de resonancia para $V=0$

Vibraciones para el 1er, 2do y 3er modo



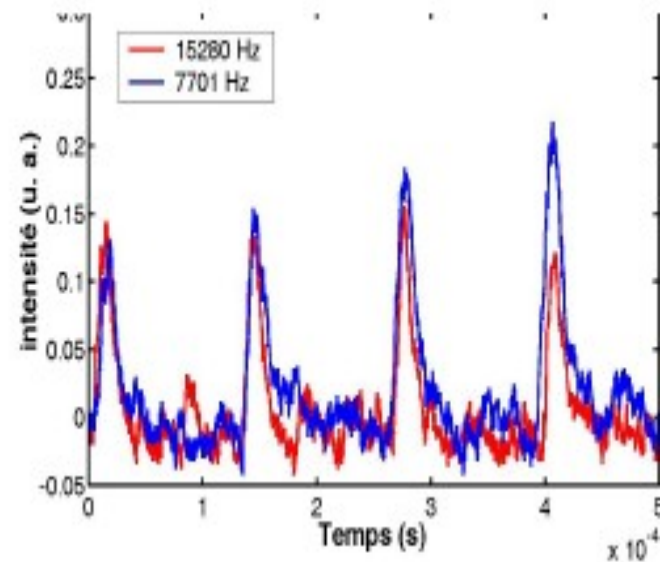
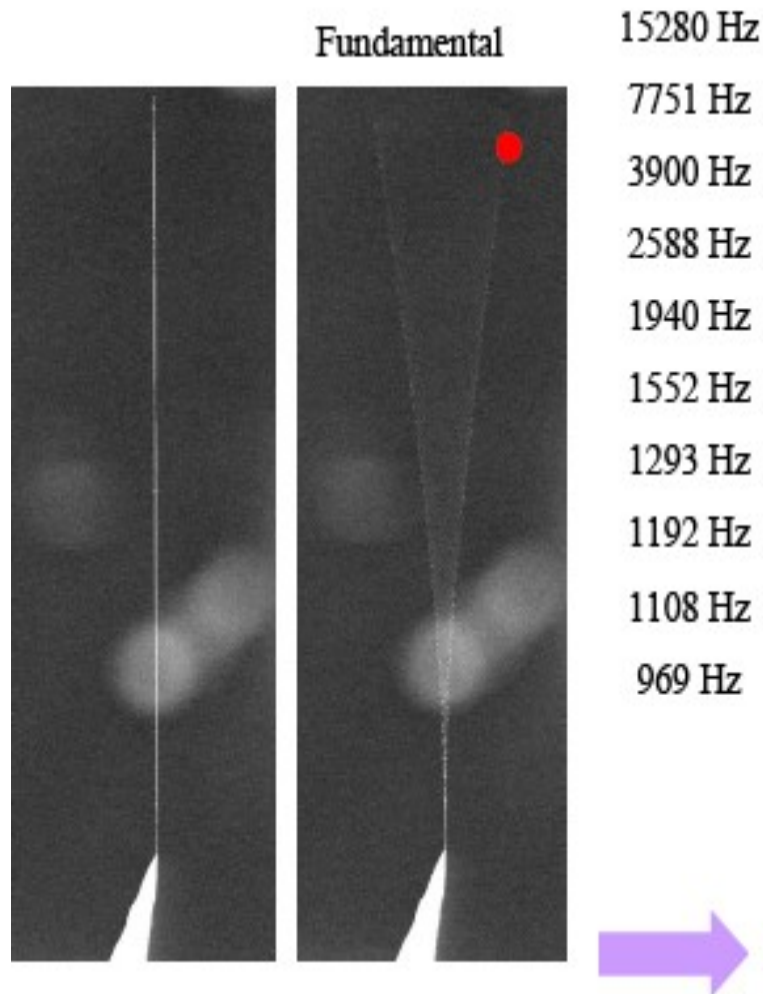
$$\omega_{\text{exc}} = 2\omega_1/n$$

ω_1 - harmonics

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Young's modulus?

Vibrations in SEM for an SiC nanowire



- Elastic glue must be taken into account
- Young's modulus:
E = 530 GPa
equal to bulk SiC

$$\omega_1 = \left(\frac{1.875}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{EI}{\rho S}}, \quad \omega_2 = \left(\frac{4.694}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{EI}{\rho S}}, \quad \omega_3 = \left(\frac{7.855}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{EI}{\rho S}}$$

Dependencia de Y para SWNT con el diámetro y la quiralidad

- Tema aún en controversia
- No hay medidas decisivas

Aproximación básica:

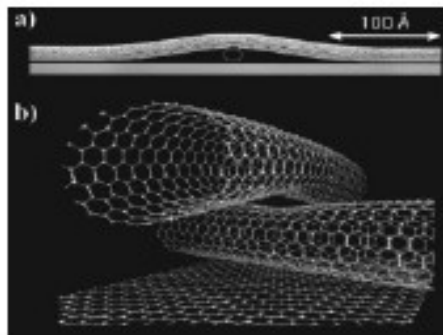
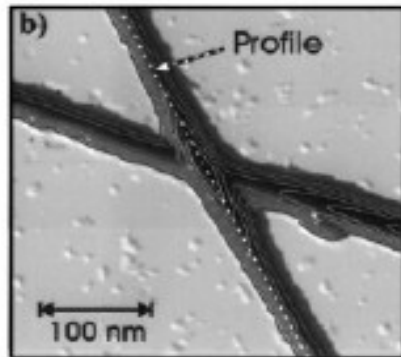
curvar un enlace lo debilita, entonces para diámetros pequeños Y disminuye y puede aparecer alguna dependencia de la quiralidad.

La opinión de los especialistas:

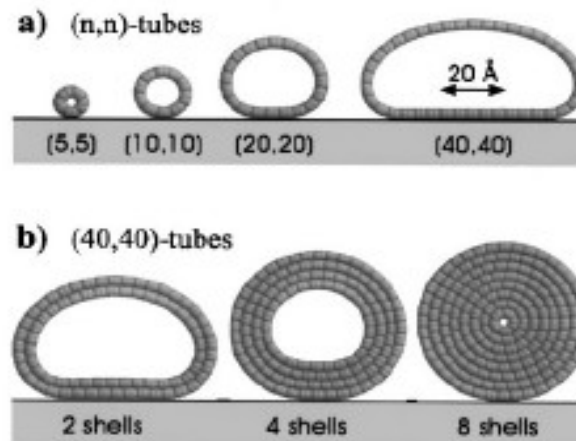
los efectos mencionados son chicos y el efecto dominante en un experimento son la presencia de defectos.

Deformación radial de los NT

- Para diámetros grandes las interacciones de van der Waals bastarán para deformar radialmente un tubo

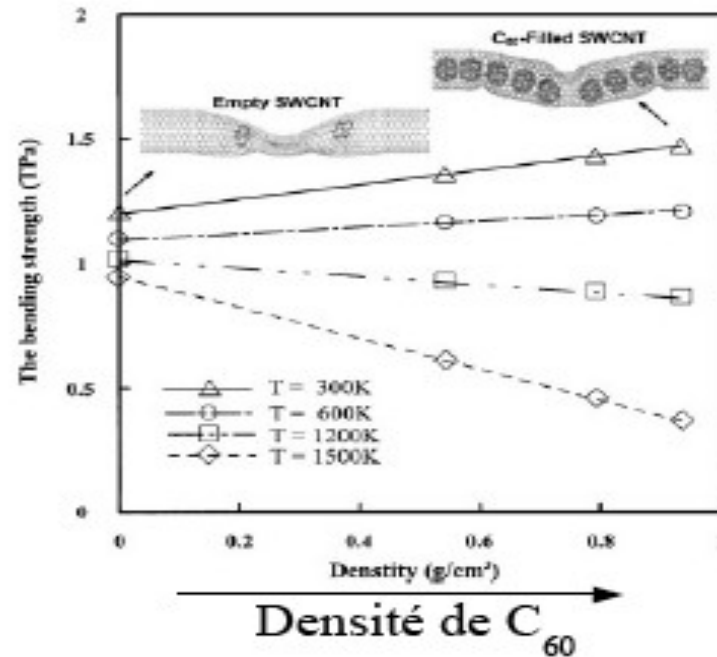
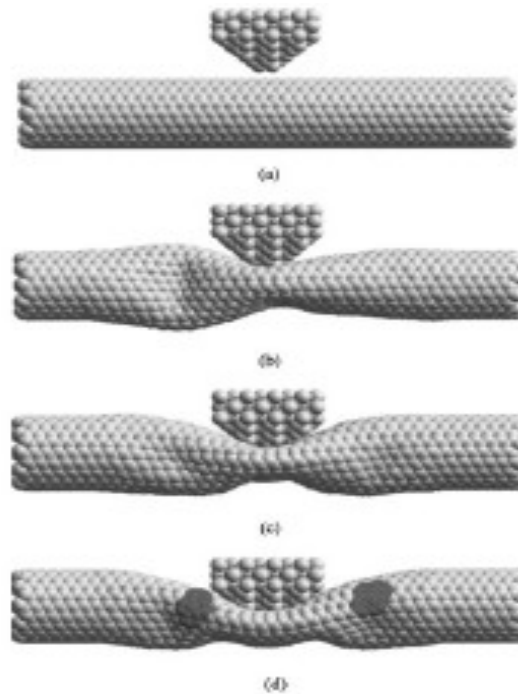


Nanotube sur nanotube



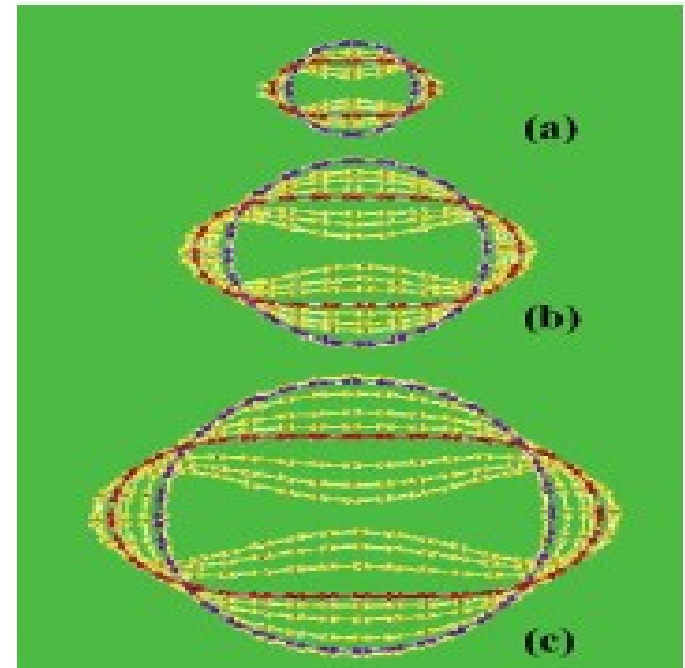
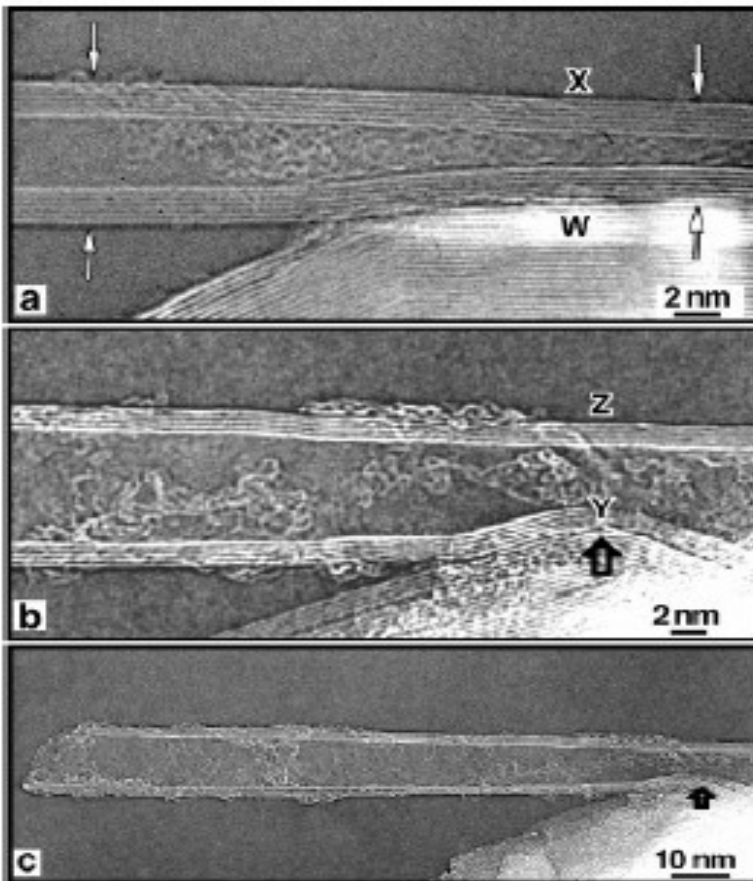
Simulations de nanotubes sur silicium

Deformación radial de C-SWNT relleno con fullerenos



- A densidad 0 el limite de deformación de los NT disminuye con T
- El relleno de nanotubos permite modular este comportamiento pero su sensibilidad al temperatura aumenta.

- Résistance à la
- compression radiale de
- nanotubes : V. Lordi and
- N. Yao, J. Chem. Phys.
- 109, 2509 (1998).



Deformación radial a presión hidrostática (pasa de cilindro a ovoide):

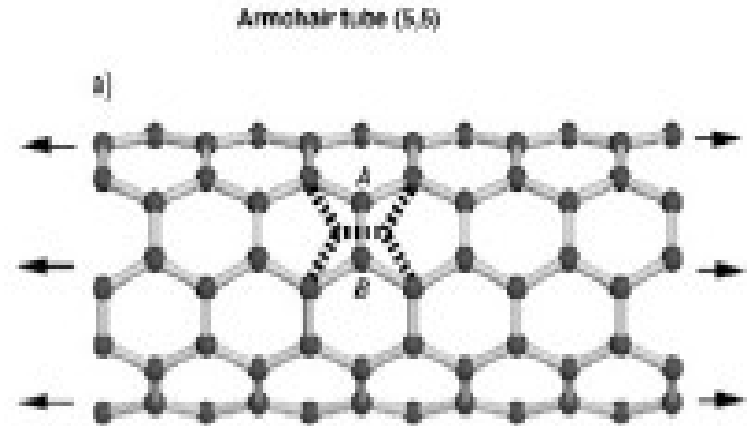
$$P_t = 3D/R^3$$

(en mecánica del continuo) con D la resistencia a la flexión y R el diámetro del tubo

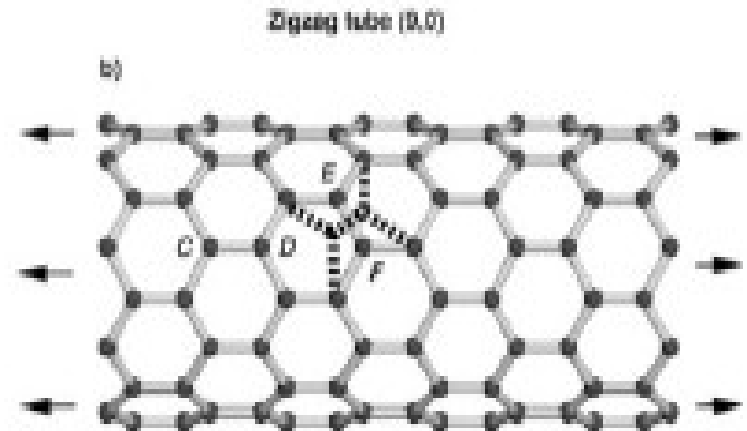
Defectos y fracturas en nanotubos de carbono.

Dependencia de la quilaridad como la responsable de deformación y formación de defectos de Stone-Wales

a) La tensión encuentra una liberación natural en una rotación en enlace de 90° para el tubo de la armchair, de tal modo que se alarga el tubo y se libera el exceso de energía de tensión. Se forma el defecto, que conduce al comportamiento no-elástico.

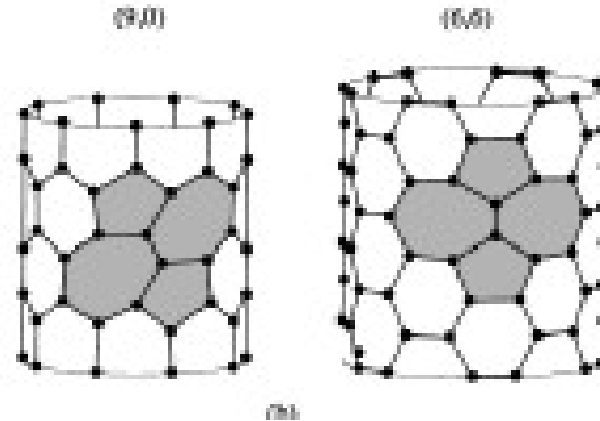


e) La tensión induce una rotación 60° en el tubo del zigzag. Menos alargamiento del tubo por lo tanto más resistente a la formación del defecto



Defectos en nanotubos

Stone-Wales defectos (5+7)



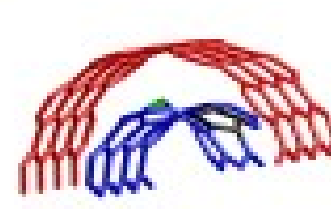
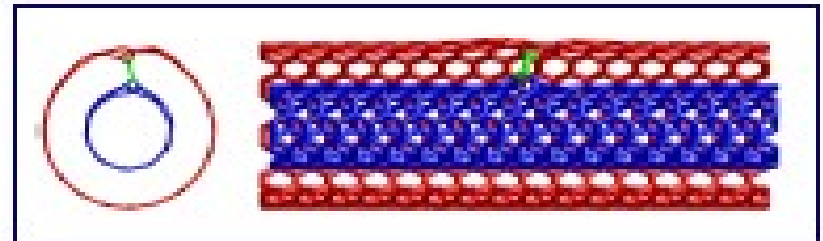
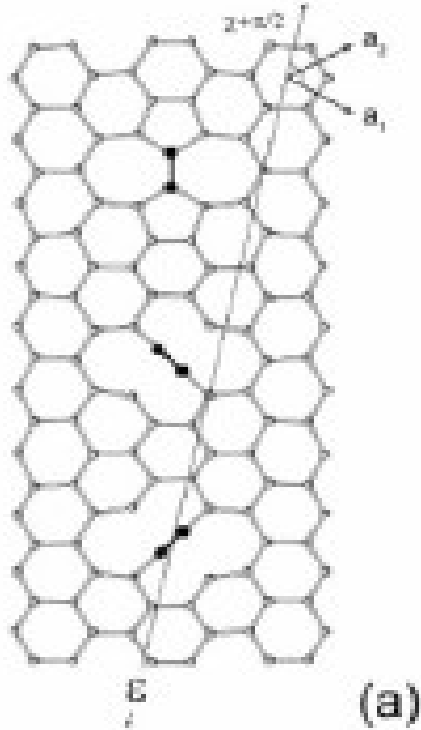
La energía de formación de Stone-Wales depende del ángulo de quilaridad:

$$E_{SW} = A - B\epsilon - C \sin\left(2\chi + \frac{\pi}{6}\right)\epsilon$$

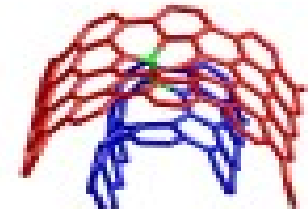
Con epsilon la tensión aplicada

Otro tipo de defectos en SWNT y MWNT

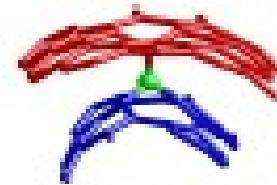
In MWNT



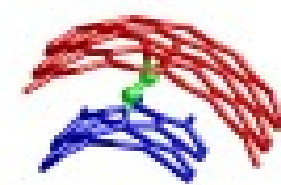
One vacancy
(not covalent)



Two
vacancies

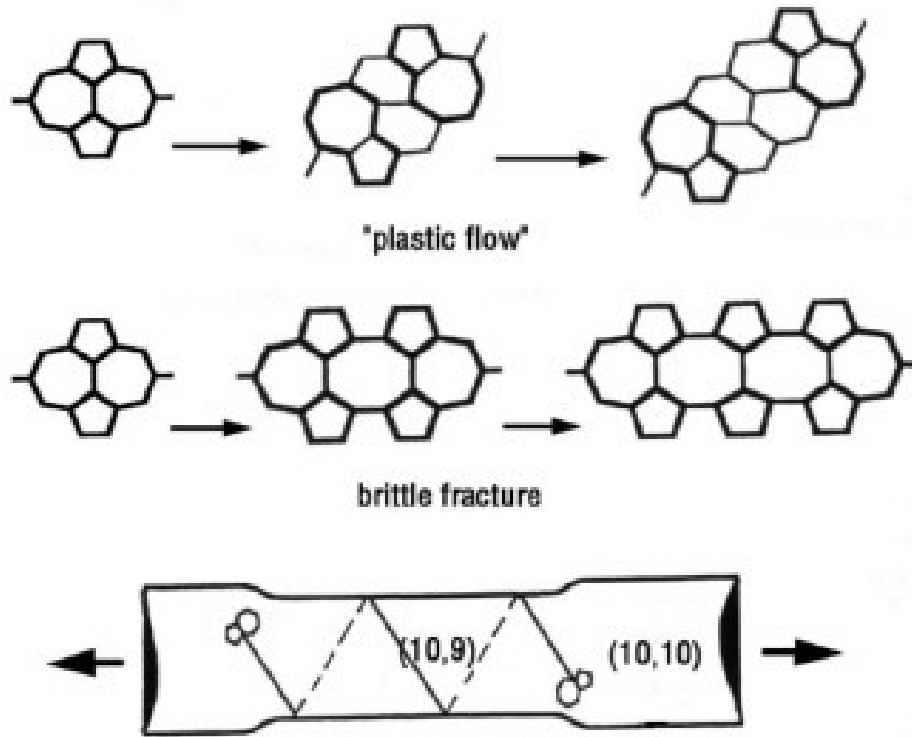


Interlayer
interstitial



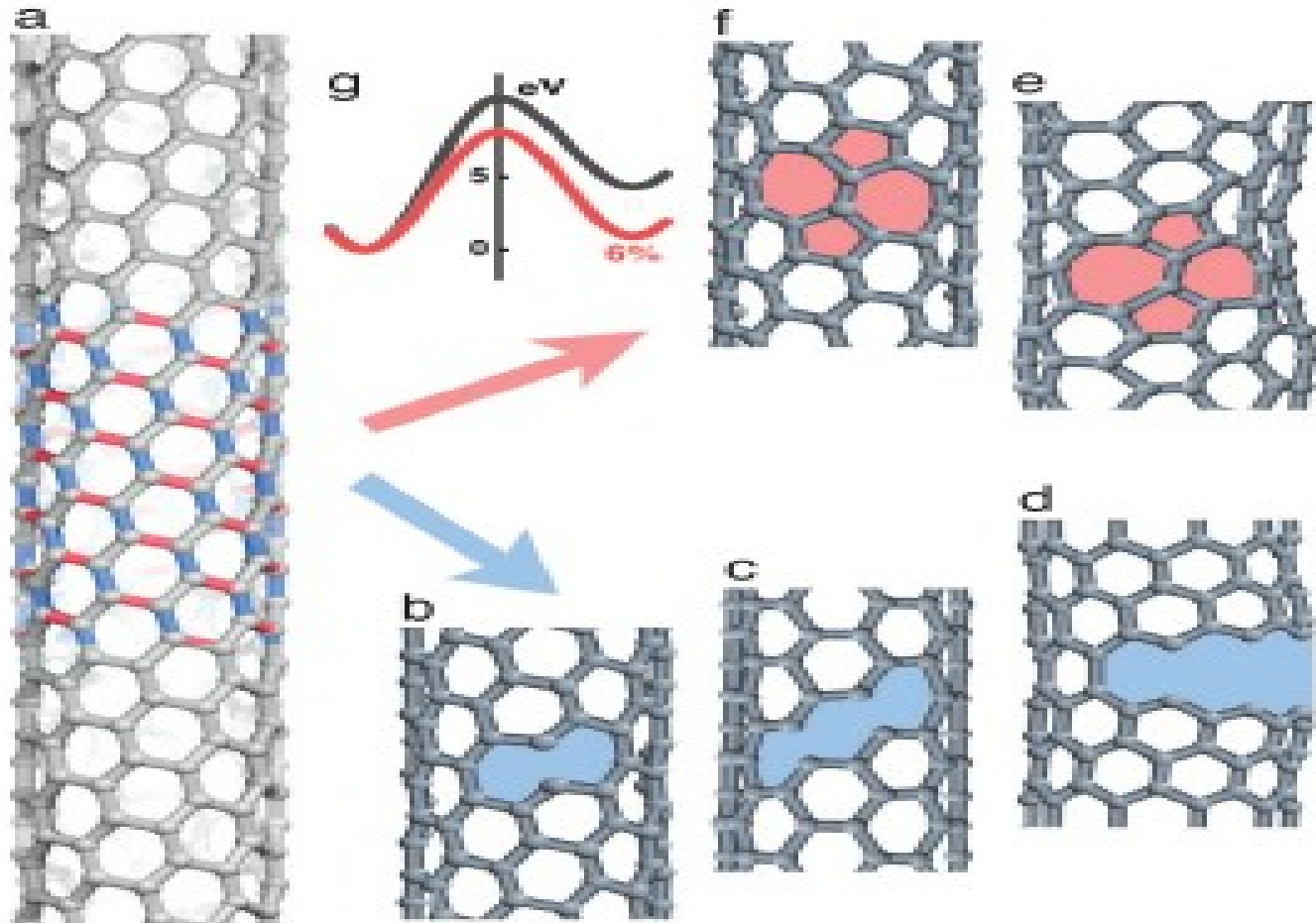
Interlayer
dimer

Deslizamiento y fractura de defectos S-W

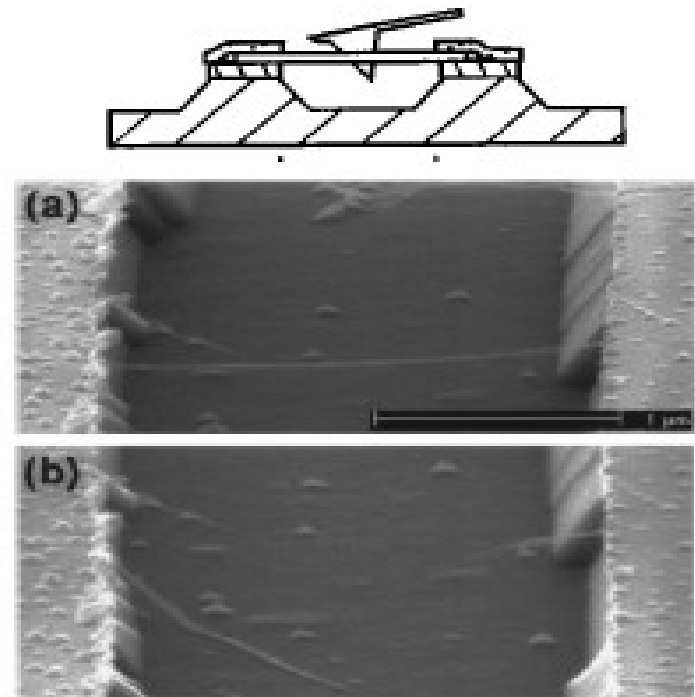
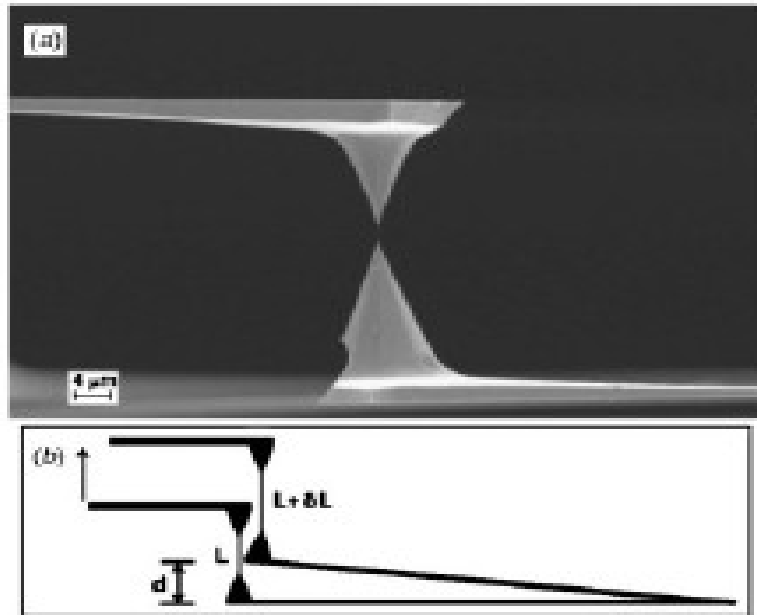


La dislocación “5-7-7-5” se desarrolla como una grieta (clivación frágil) o como pares de dislocaciones que se deslizan lejos a lo largo del plano espiral del resbalón (producción plástica). En el último caso, el cambio de quilaridad del nanotubo es reflejado por un cambio progresivo del diámetro y por variaciones correspondientes de características eléctricas.

Flujo Plástico y fractura en un C-SWNT

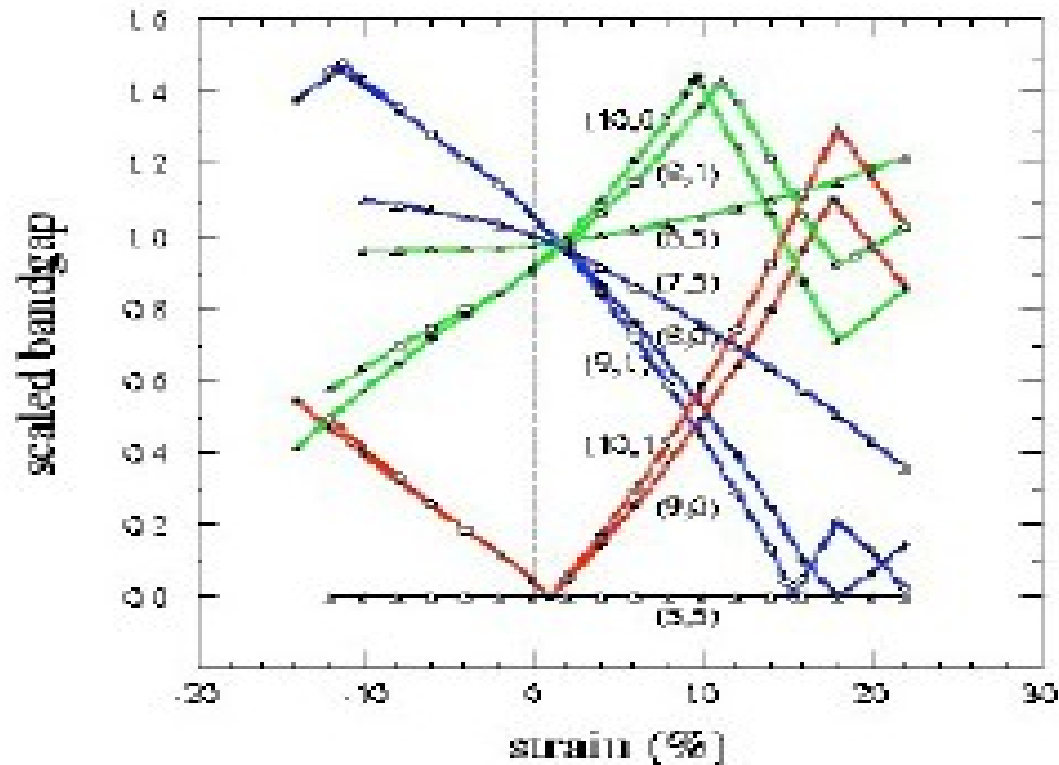


Límite elasticidad de gavillas de SWNT



Détermination de la limite d'élasticité : > 45 GPa

Deformación para SWNT semiconductor/metal



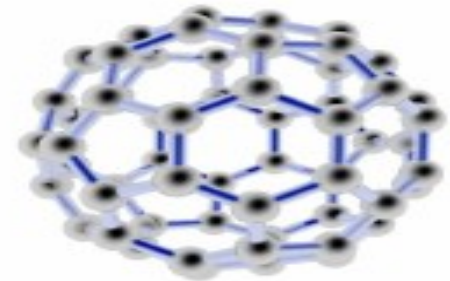
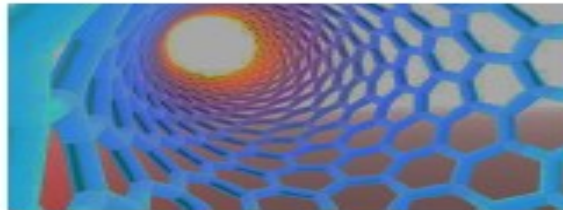
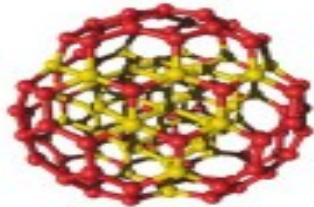
Effect of strain on bandgap.

Legend: $n - m = 3q + 1$,

$n - 3 = 3q$, $n - 3 = 3q - 1$,

where n , m and q are integers.

Nanomecánica de nano-objetos individuales



II. Fullerenes

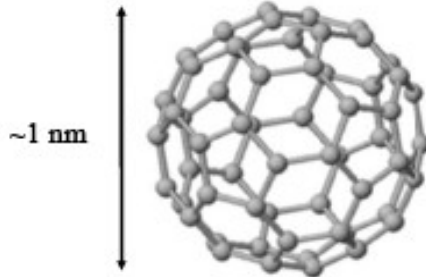
Fullereno

“La más simétrica de las grandes moléculas”.

- Descubierta en 1985

(premio Nobel de Química 1996 para Curl, Kroto y Smalley).

- C₆₀ también 70, 76 y 84



Epcot center,
Paris



. Buckminster Fuller

Fulereo

- Forma simétrica

Lubricante

- Gran área superficial

Catalizador

- Alta temperatura ~ 500 °C

- Alta presión

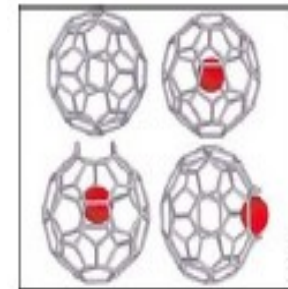
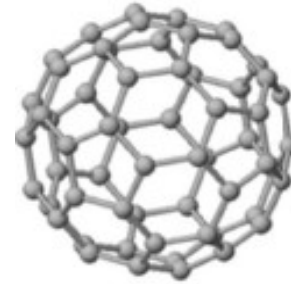
- Hueco

Enjaula partículas

- Ferromagnético?

Polimerizado C60

Sobre los 220 °C



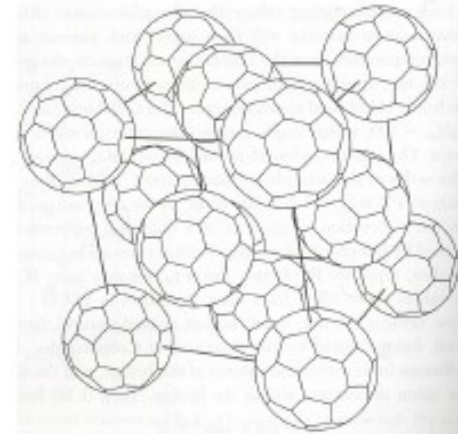
Fulereo

- Químicamente estable como el grafito.
- Cristaliza por la fuerza débil de van der Waals.

Superconductividad:

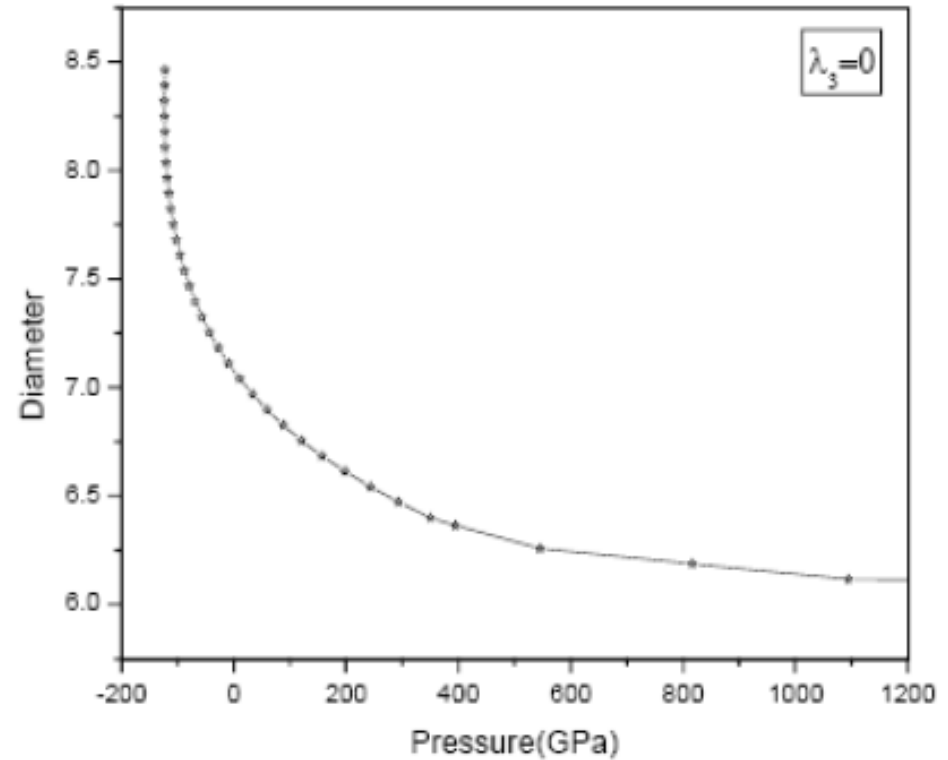
K_3C_{60} : 19.2 K

$RbCs_2C_{60}$: 33 K



Fulerenos

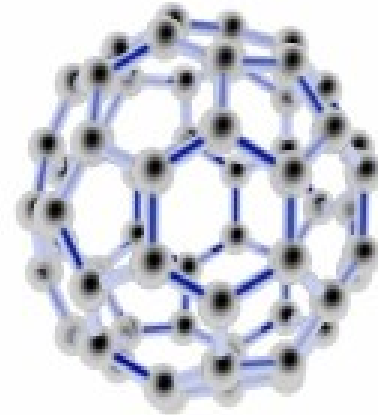
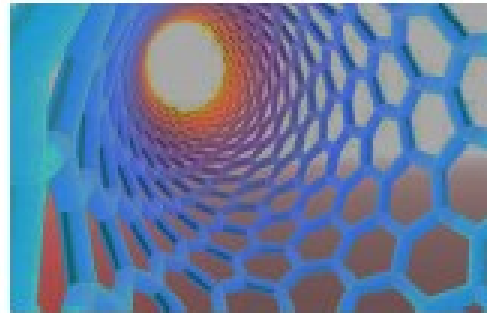
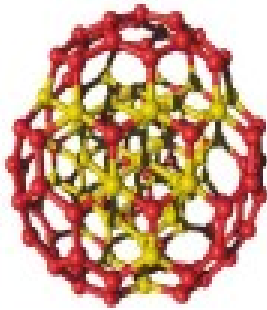
- El modulo de Bulk de un C60 aislado ha sido sólo calculado.
- Este se encontraría entre 650 y 850 Gpa.
- ¡No hay otro material que exhiba tan alto modulo de bulto!



Pero no hay que olvidar que esta es sólo una molécula.

Presión necesaria para obtener diferentes diámetros de la molécula.

Nanomecánica de Nano-objetos ensamblados

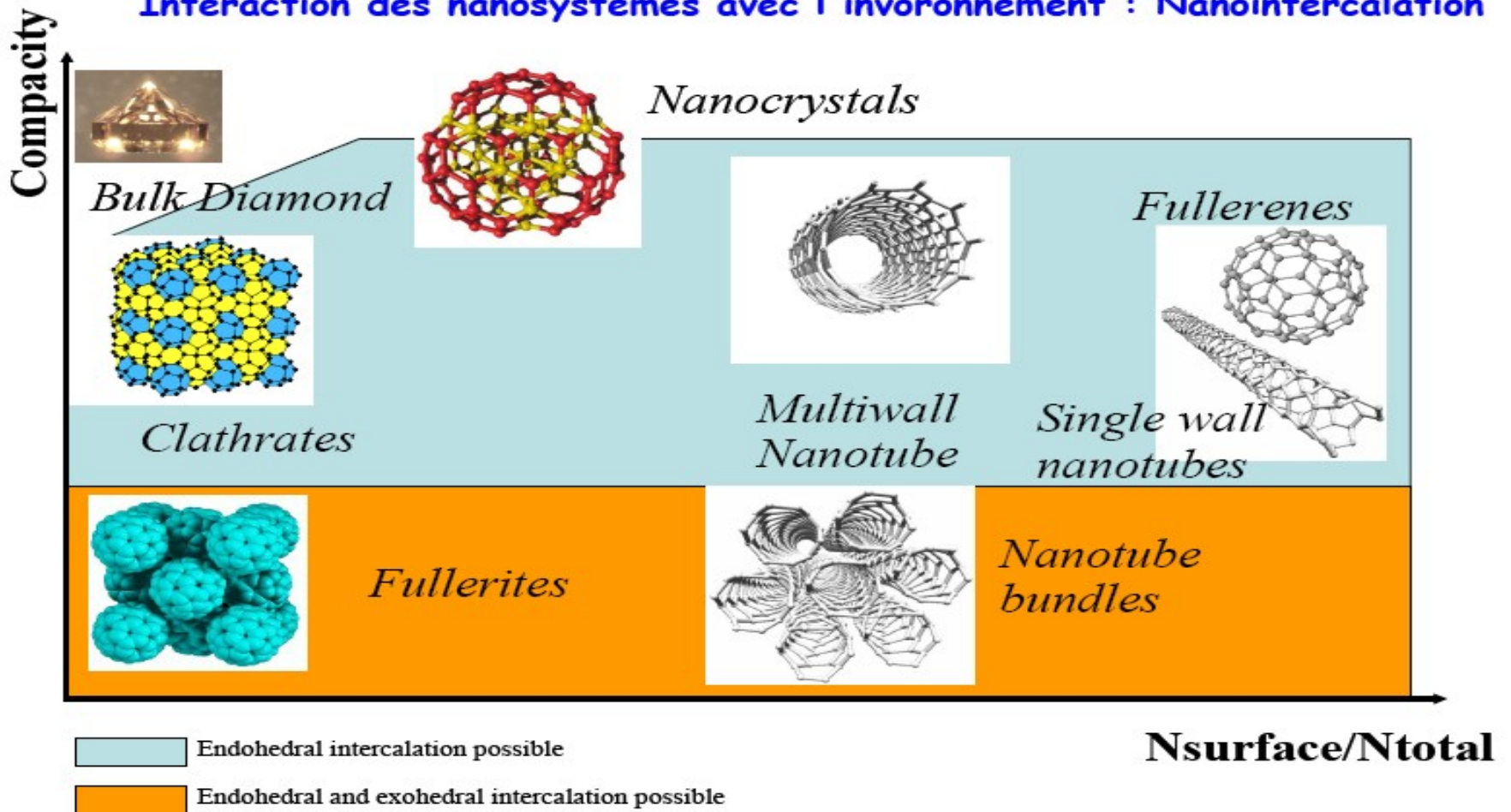


Materiales nanoestructurados homogéneos: nano-objetos ensamblados

- Nanocristales
- Cristales de nanocajas: clatratos y fulleritos
- Ensamblados de nanotubos

Interacción de nanosistemas: Nano intercalación

Interaction des nanosystèmes avec l'environnement : Nanointercalation

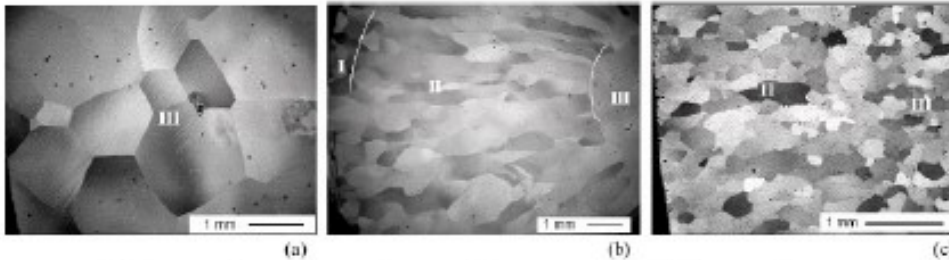


Nanocristales

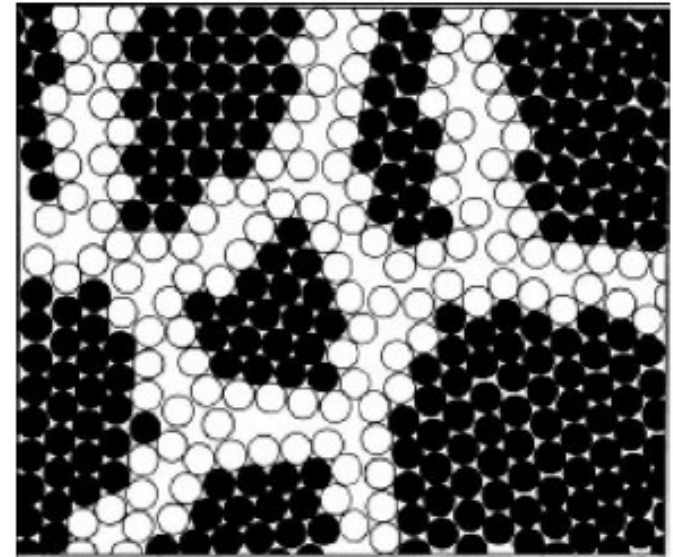
En comparación con los materiales policristalinos los nanocristales, puede exhibir:

- Incremento de fuerza/dureza,
- Dureza mejorada,
- módulo elástico reducido,
- ductilidad reducida,
- difusividad realzada,
- un calor específico más alto,
- coeficiente realzado de la extensión termal,
- características magnéticas suaves superiores.

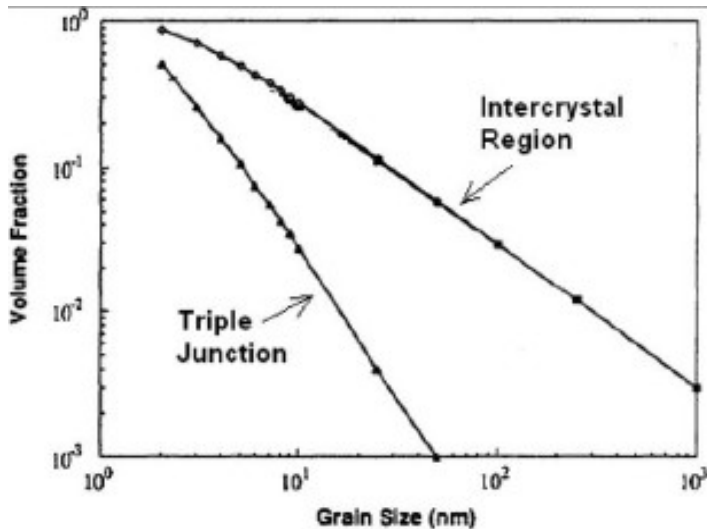
Asociación de nanocristales



Exemples de microcristaux « traditionnels »



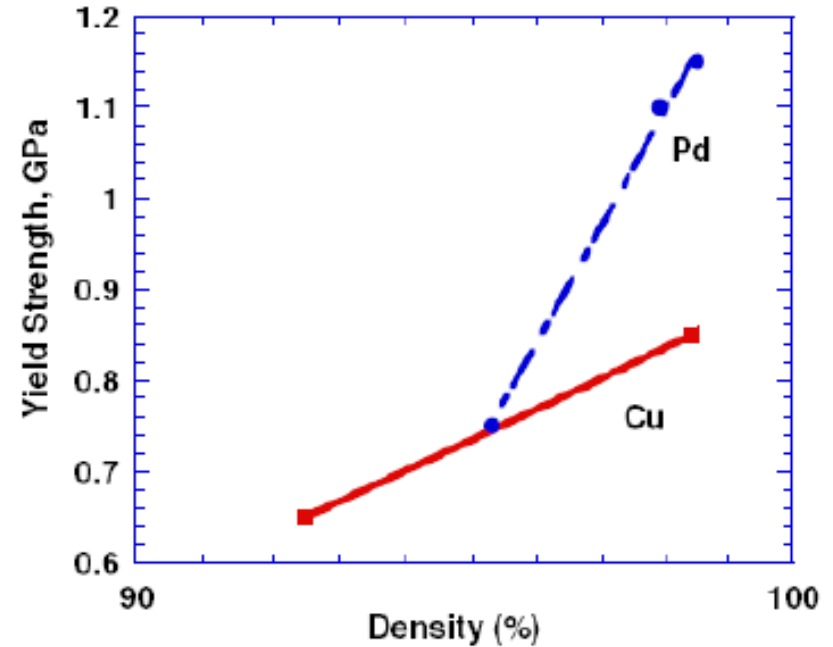
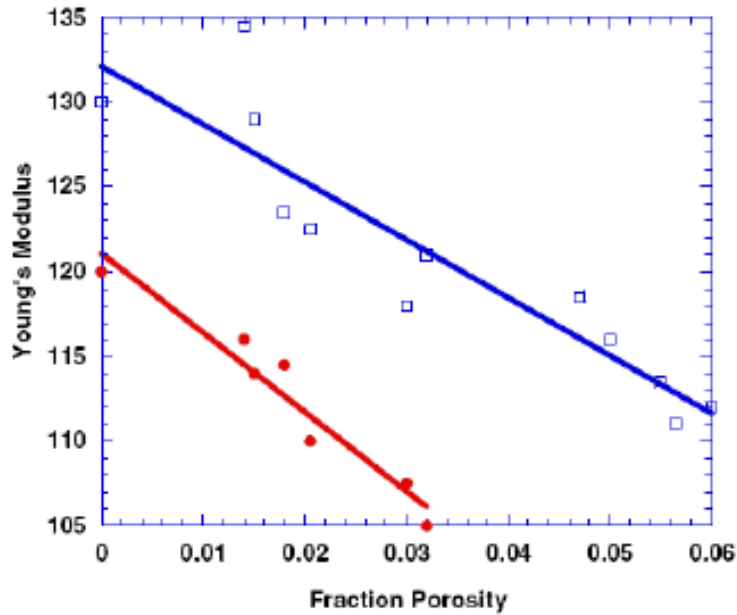
Nanocristaux : Importance des interfaces (« atomes blancs »)



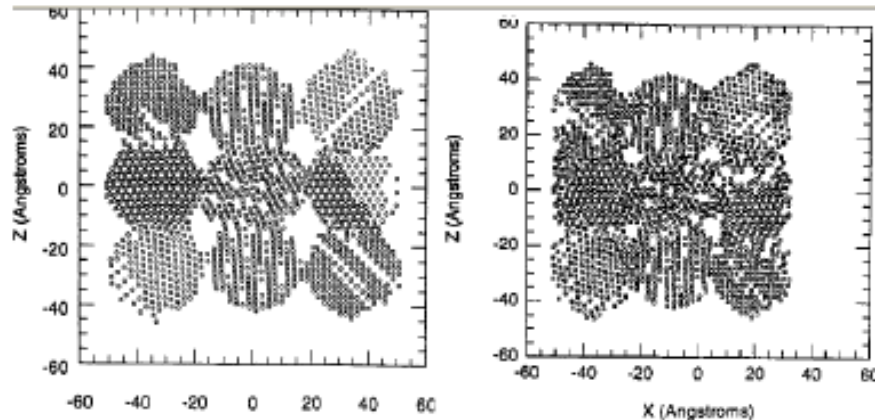
La fracción de volumen en la interfase puede ser tanto como:

- 50% para granos de 5 nm
- 3% para granos de 10 nm
- ~3% para granos de 100 nm







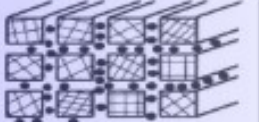
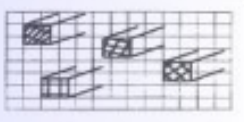
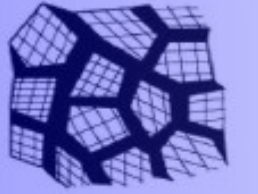

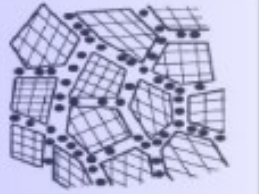
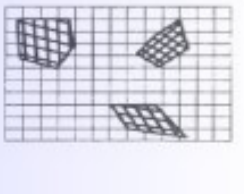
Importancia de la porosidad



Necesidad de una consolidación con la presión



Tipos de nanocristales diferentes

Chem. comp. of crystallites	Same	Different for different crystallites	Composition of boundaries and crystallites different	Crystallites dispersed in matrix of different composition
Shape of crystallites				
Layer-shaped				
Rod-shaped				
Equiaxed crystallized				

Homogeneous nanocrystals

Composite nanocrystals

Relación de Hall-Petch.

En un policristal, el límite de elasticidad, σ_y , depende del tamaño del grano (d) de los cristalitas mediante la relación:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}}$$

- Donde σ_0 es el límite de elasticidad del monocristal.
- K depende del tipo de material
- K es grande para los aceros (sus propiedades mecánicas mejoran con la disminución del tamaño de los granos) pero es menor para las estructuras c.f.c o h.c..

Efecto Hall-Petch

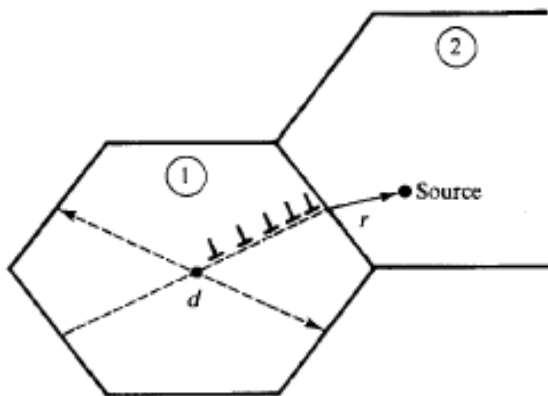
- Establecido experimentalmente para los tamaños de grano en el rango de milímetros con el submicrometro los 50's.(*)
- Idea básica: los límites de ese grano actúan como obstáculos al deslizamiento de la dislocación (las dislocaciones son portadores de la deformación plástica).
- Con un tamaño de grano más pequeño, las dislocaciones requieren mayores cantidades de energía para superar las barreras de la interfaz al movimiento con el consecuente incremento en la elasticidad del material
- Entonces, a condiciones ambiente (ningún arrastramiento), el límite de elasticidad aumenta mientras que el tamaño de grano disminuye.

(*) The Hall-Petch effect is named for E.O. Hall and N.J. Petch from their papers of the early 1950's, e.g. "The Cleavage Strength of Crystals" N. J. Petch, *J. Iron &*

Dislocación Pile-ups

Explicación clásica del efecto Hall-Petch

2. Algunas concentraciones de stress en un grano dado se requieren para iniciar el deslizamiento en su grano vecino.
3. La concentración de la tensión es más plausible de obtener con una dislocación pile-up, la tensión es más alta pues el número de dislocaciones aumenta.
4. Así cuanto más grande es el tamaño de grano, es más rápidamente (en términos de la tensión macroscópica) alcanzada la tensión crítica en la cuál se inicia el resbalón en el grano vecino.



La tensión del borde de grano debido a la dislocación pile-ups puede causar:

- emisión de la dislocación desde el borde de grano 1
- activa una nueva fuente de la dislocación en el punto r (en grano 2)

Dependencia del Material

- La constante de Hall-Petch, K en la ecuación, varía considerablemente entre materiales
- Solutos tienden a realzar la magnitud del efecto Hall-Petch

Material	Crystal structure	k_y (MN/m ^{3/2})
Low-carbon steel	bcc	0.307
Armco iron	bcc	0.583
Molybdenum	bcc	1.768
Zinc	hcp	0.220
Magnesium	hcp	0.279
Titanium	hcp	0.403
Copper	fcc	0.112
Aluminum	fcc	0.068

Source: Adapted from J. D. Embury, *Strengthening Methods in Crystals*, ed. A. Kelly and R. B. Nicholson, Wiley, New York, 1971.
Original data from: R. Armstrong et al., *Phil. Mag.*, **7**, 45, 1962; E. Anderson et al., *Trans TMS-AIME*, **242**, 115, 1968; A. A. Johnson, *Phil. Mag.*, **4**, 194, 1959; F. E. Hauser et al., *Trans TMS-AIME*, **206**, 889, 1956; R. W. Guard, *WADC Tech. Report 55-RL-1339*, 1955; F. Feltham and J. E. Meakin, *Phil. Mag.*, **2**, 105, 1959; R. P. Carreker and W. R. Hibbard, *Trans. TMS-AIME*, **209**, 1157, 1957.

Table 5.1
Values of k_y for several materials

Tamaño de grano y Fractura

- El tamaño de grano tiene también marcados efectos sobre la fractura la cual fue, de hecho, parte de la contribución original de Petch.

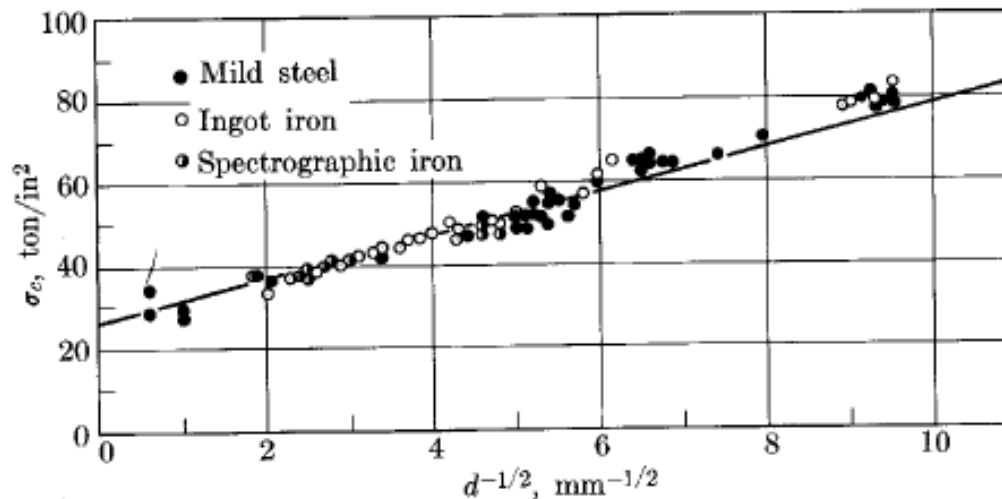


FIG. 17.14. Dependence of the brittle fracture stress on grain size at 77°K. (Petch, 1953. Courtesy of British Iron and Steel Institute.)

¿Es válida la relación de Hall-Petch en materiales nanocristalinos?

- La relación de Hall-Petch sugiere que los materiales notablemente fuertes se puedan generar para los tamaños de grano en la escala del nanómetro
- PERO para los granos muy pequeños (~ 12 nm) el mecanismo de deformación es diferente. Se ha propuesto que la deformación plástica no es mayormente dominada por el movimiento de la dislocación sino por el resbalar atómico de los bordes de grano
- En este régimen de pequeño tamaño de grano, este efecto de resbalamiento tendería a dominar debido a la mayor proporción de borde de grano en el parámetro de red. Esto debe conducir a ablandar el material
- PERO muchas de las primeras medidas de un efecto de Hall-Petch inverso fueron probablemente el resultado de desconocidos poros en las muestras. La presencia de vacíos en nanocristales metálicos conduciría indudablemente a su tener características mecánicas más débiles
- Esto es un área emocionante y es un campo animado de investigación y desarrollo.

Posibles limites a Hall-Petch: creep.

- Una importante propiedad de los materiales es su resistencia a resbalar (*creep*).
- Creep es el flujo (plástico) irreversible en promedio bajo para esfuerzos pequeños.
- Creep es altamente sensible a la temperatura porque la activación termal fabrica la mayor contribución de flujo plástico cuando la tensión es demasiado pequeña para superar la barrera mecanica al movimiento de la dislocación
- El coeficiente de difusión ($D = D_0 \exp\{-Q/RT\}$) es exponencialmente dependiente de la temperatura.
- La energía de activación (entalpia) es aproximadamente proporcional al punto de fusión del material.
- A la misma temperatura, un material con un punto alto de fusión puede exhibir lenta difusión que un material con menor punto de fusión.

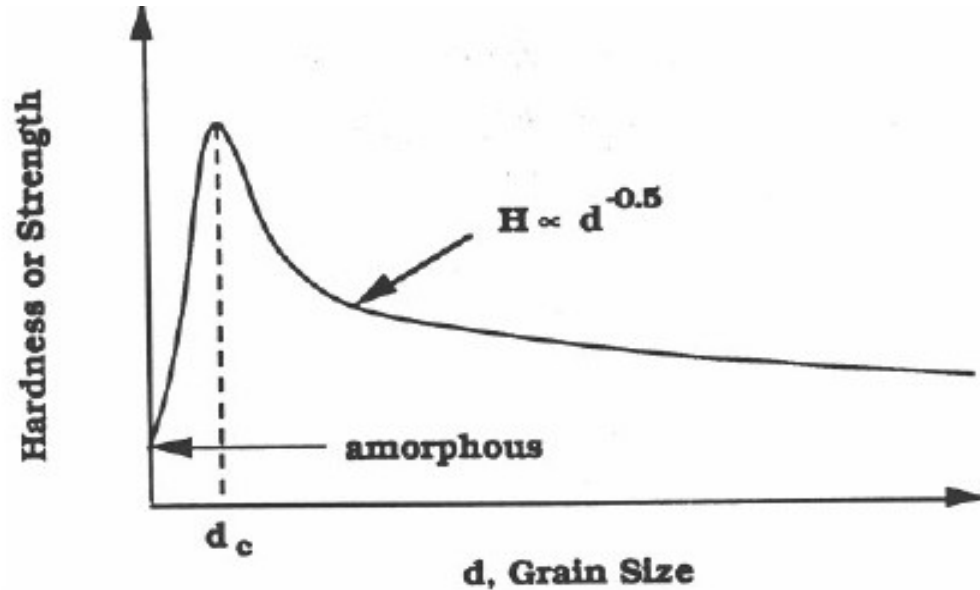
Posibles limites a Hall-Petch: creep.

- Sin embargo es común usar temperatura homogénea como una medida de temperatura relativa:

$$T' = T/T_{melt}$$

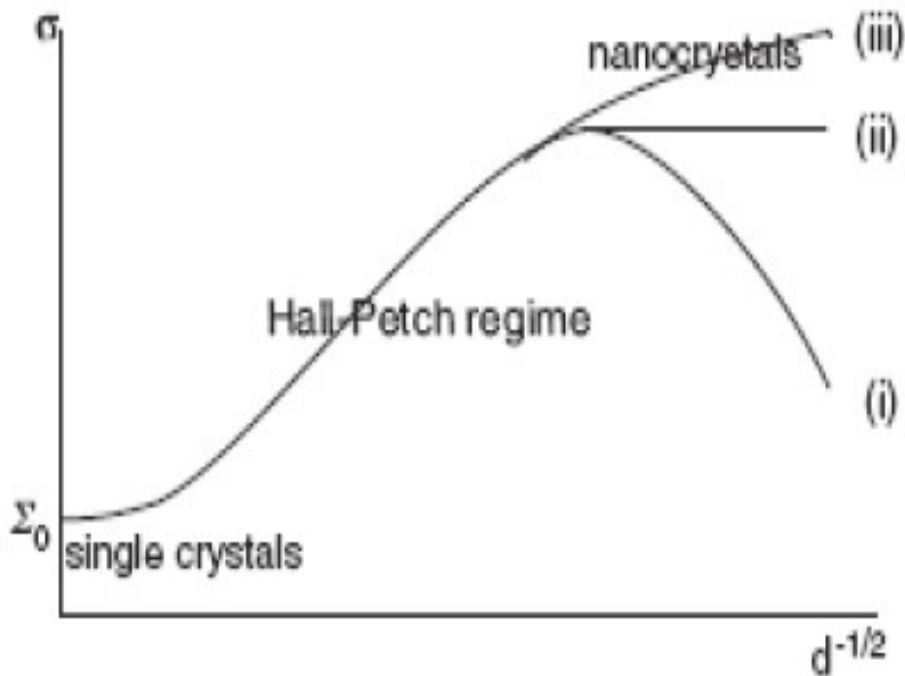
- Materiales pueden tender a escurrir (creep) a altas temperaturas homogéneas debido a difusión que permite el cambio de forma. Este es el mecanismo de escurrimiento *Nabarro-Herring*
- Existen otros mecanismos de arrastre que pueden ser más complejos

Cruce entre el efecto Hall-Petch normal e inverso



- 'normal' Hall-Petch effect: $\sigma \sim d^{-0.5}$ (dislocation mechanism)
 - 'inverse' Hall-Petch effect: $\sigma \sim d^{+1 \dots +3}$ (grain-boundary mechanism)
- La transición desde la deslización de la dislocación a los mecanismos de la deformación del grano-límite con resultados del tamaño de grano que disminuyen en una cruce en las características mecánicas

¿Es el efecto Hall-Petch inverso inevitable?



- En la nanoescala, la interrupción de Hall-Petch conduce a tres comportamientos acordes a si las dislocaciones son nucleadas en las cimas (i), en las ensambladuras triples del límite de grano (GB) (ii), o en GBs (iii).

Diferentes tipos de modelos teóricos son propuestos.

La respuesta aún no está determinada

F. Louchet et al.
PRL **97**, 075504 (2006)

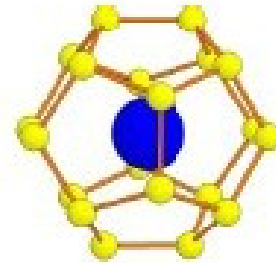
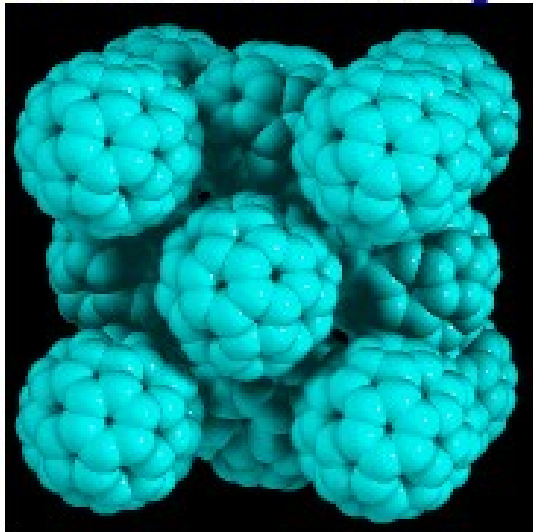
Materiales a Base de Nanocajas:

- _ Fulleritos
- _ Clatratos

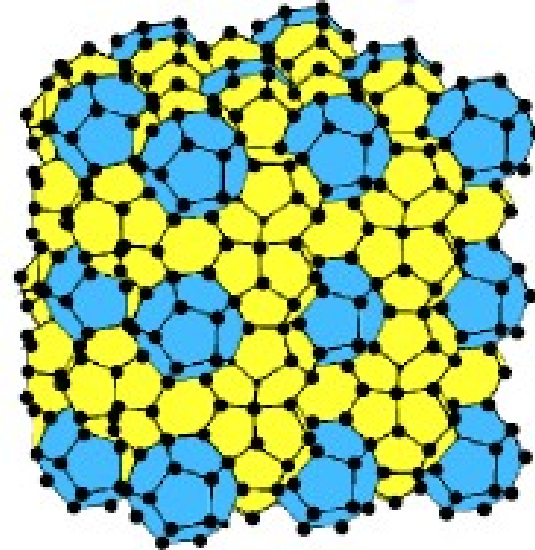
Clatratos y Fuleritos



Van der Waals bonding



Covalent bonding



Tetrahedral bonds

Polimerización del C₆₀

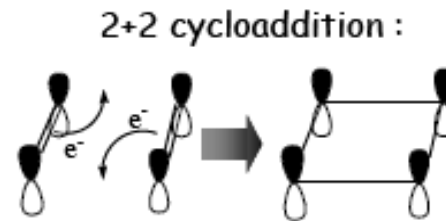
Como se polimerizan los fulerenos:

_ UV

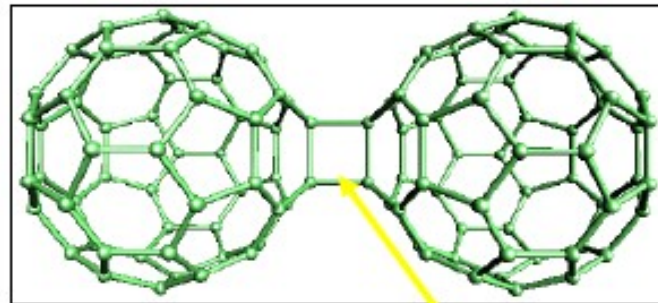
_ HTHP (high temperature
high pressure)

_ presión no hidrostática a
temperatura ambiente

_ Intercalación



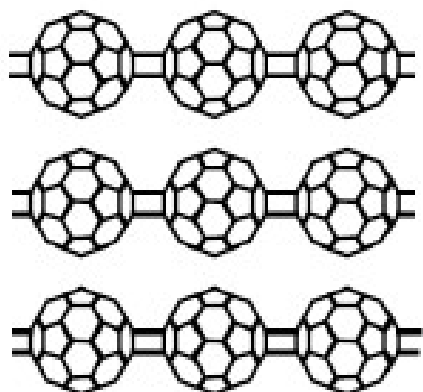
2+2 cycloaddition



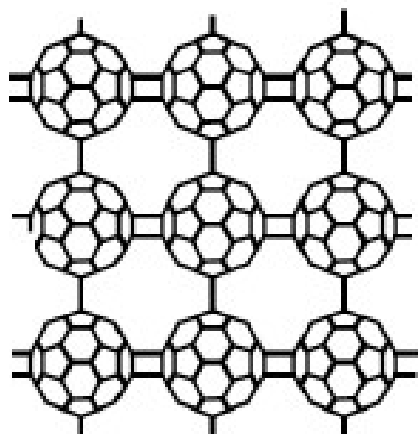
covalent sp³ bonds

Some proposed C_{60} polymer geometries

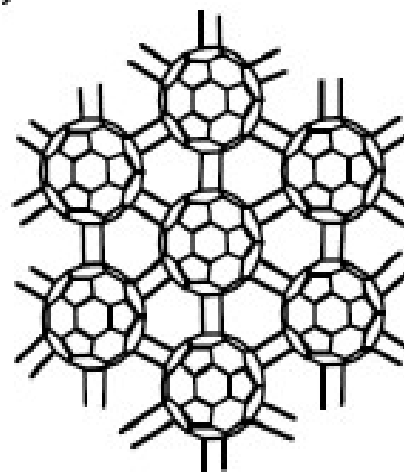
a)



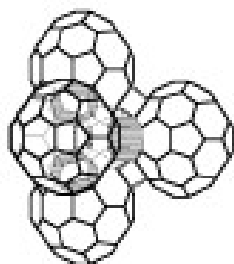
b)



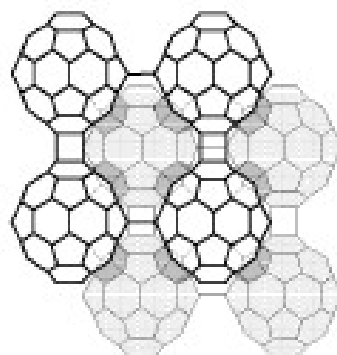
c)



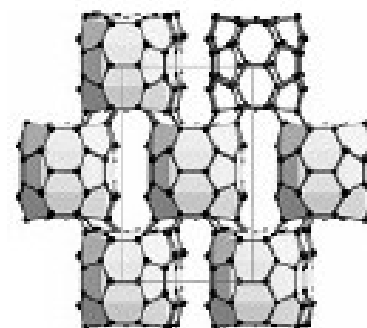
d)



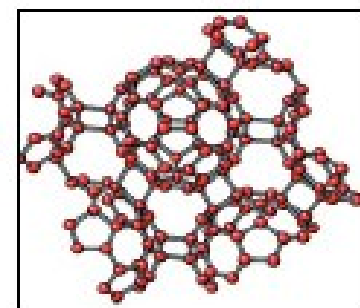
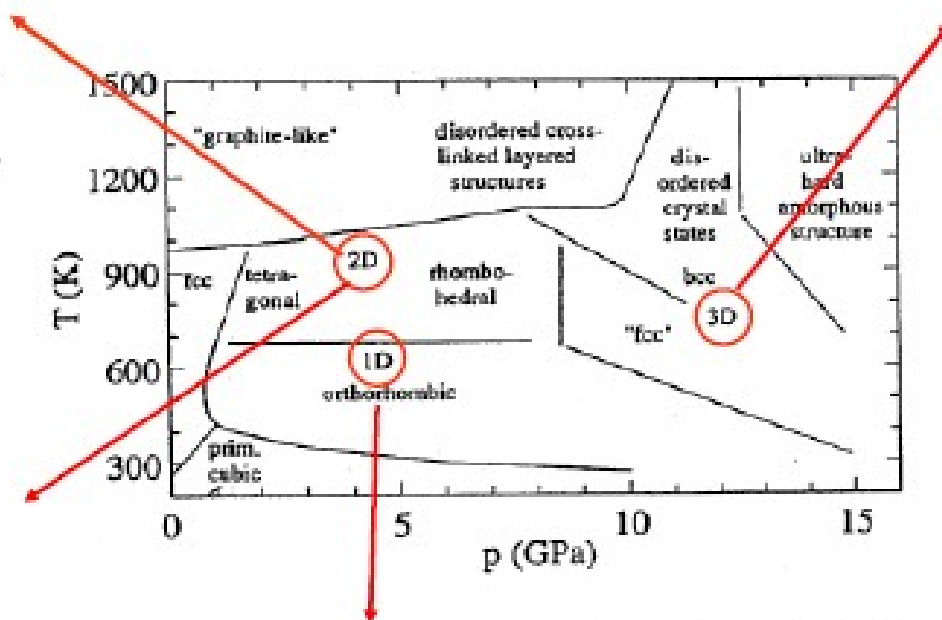
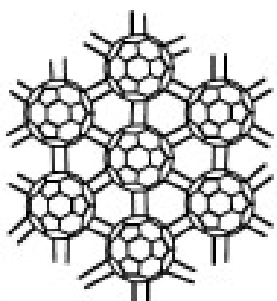
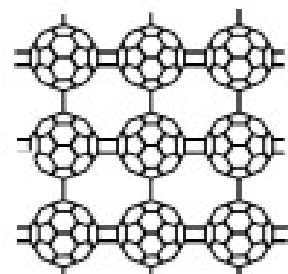
e)



f)

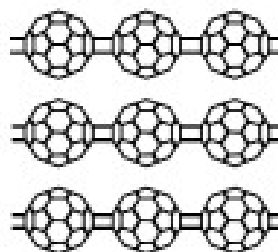


C_{60} P-T *ex situ* diagram or “reaction diagram”



Marques *et al.*, Science 283

- Marques *et al.*, Science 283 (1999)
- Yamanaka *et al.*, PRL 96 (2006)
- Burgos *et al.*, PRL 85 (2000)



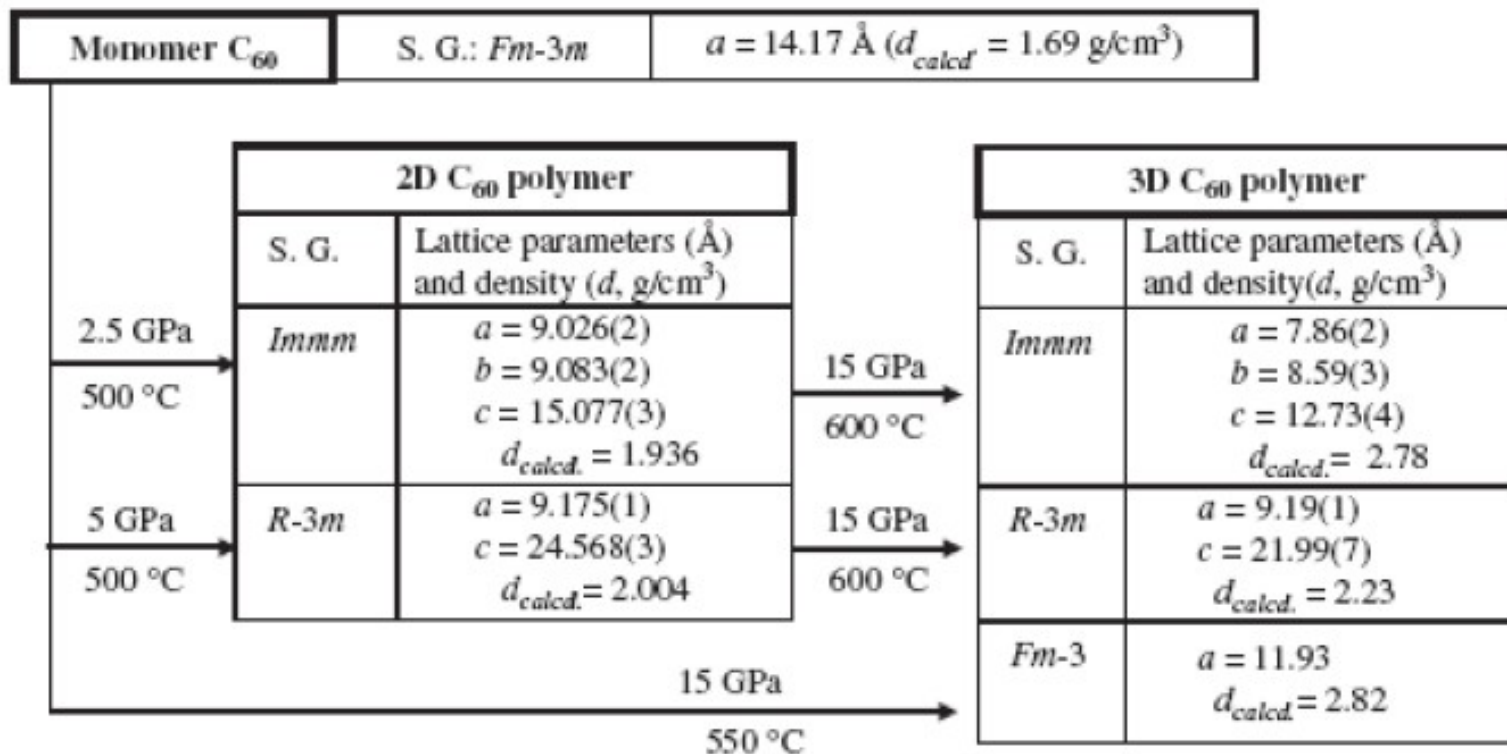
C_{60} polymerization is not fully understood:

- *ex situ* measurements
- different results from different groups

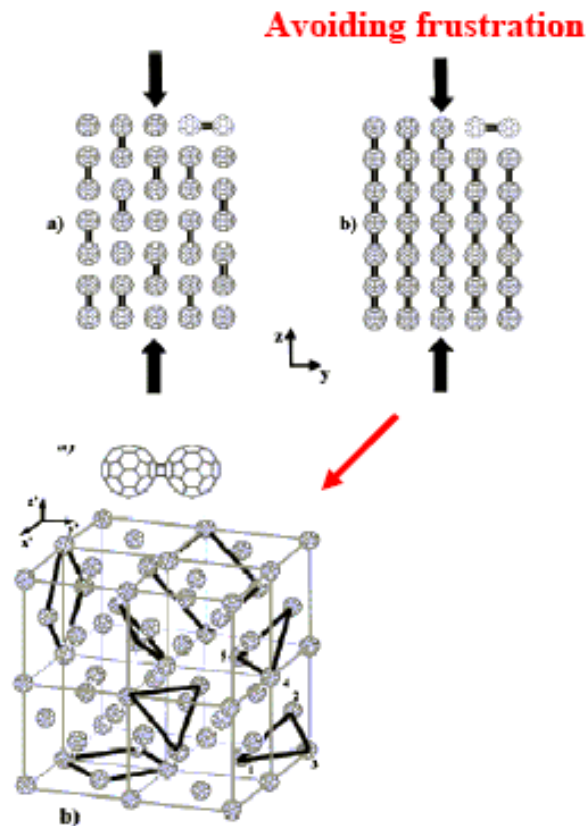
Experiments show that:

- disordered phases
- uniaxial *p* favorize order
- reversible only up to low P-T (1 GPa- 400 K)

Some high pressure and high temperature pathes for C_{60} polymerisation



Geometric frustration upon polymerization

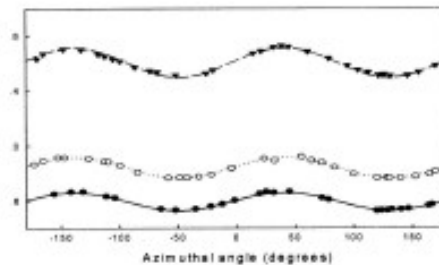
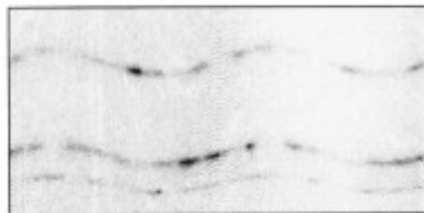
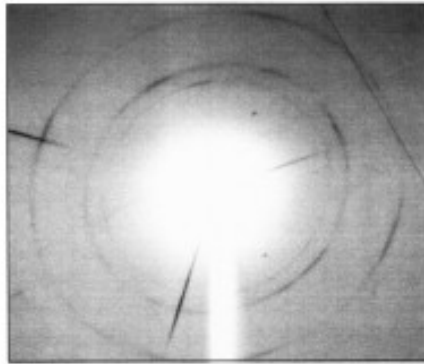


Frustrated C60 polymer

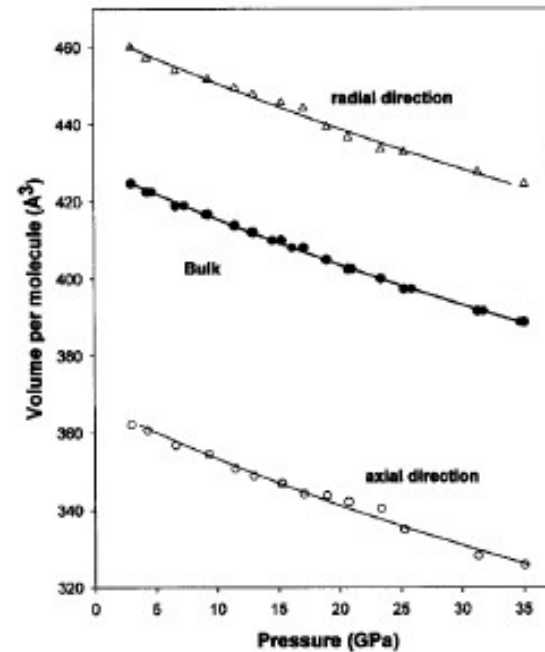
- Avoid geometrical frustration by stress-driven bond selection
- Applied anisotropic stress selects the directions of bonding

[L.Marques et al, PR B68, 193408 (2003)]

Synthesis: 13 GPa and 800 K.



Typical x-ray diffraction pattern



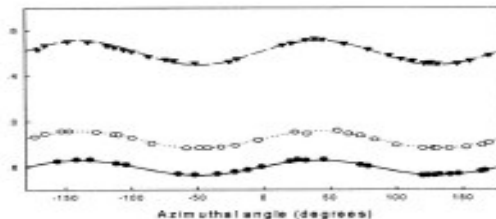
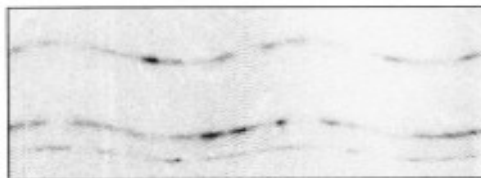
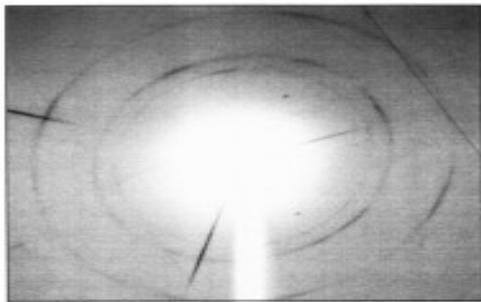
	Density (g/cm ³)	Bulk modulus $B_0(T_0)$ (GPa)
3D C ₆₀	2.735	288
		B_{axial} 231 and B_{radial} 320
Cubic BN	3.49	370
Diamond	3.55	442

M. Mezouar et al. PRB (2003)

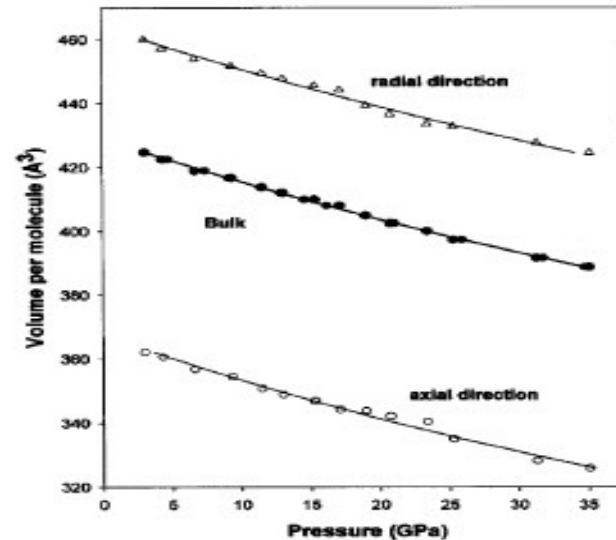
- **Polymerized C₆₀ is a geometrically frustrated system.**

3D polymerized fullerenes: anisotropic compressibility

Synthesis: 13 GPa and 800 K.



Typical x-ray diffraction pattern



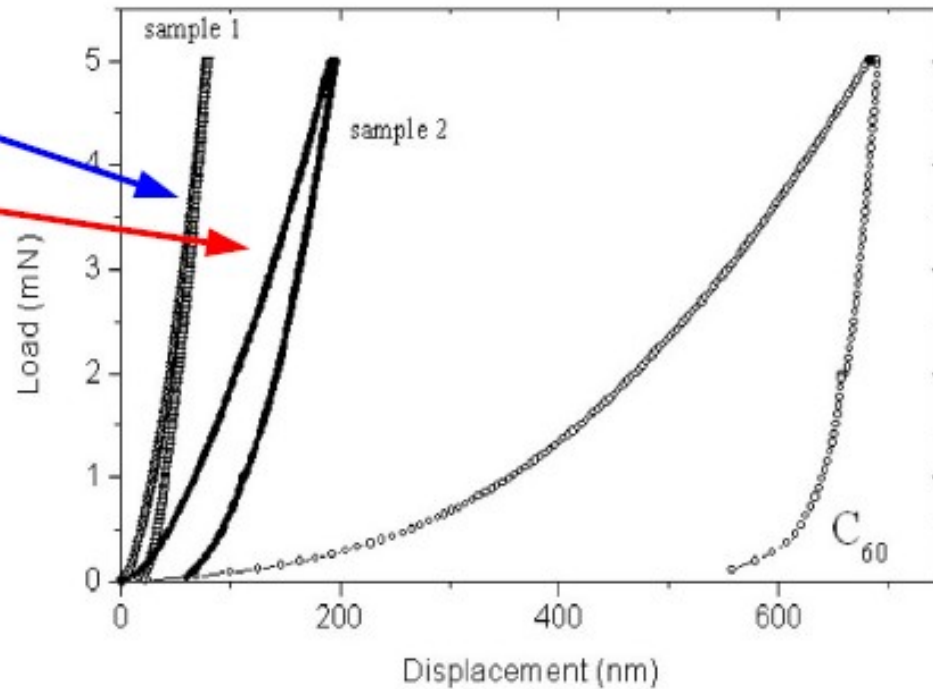
	Density (g/cm ³)	Bulk modulus $B_0(T_0)$ (GPa)
3D C ₆₀	2.735	288
		B_{axial} 231 and B_{radial} 320
Cubic BN	3.49	370
Diamond	3.55	442

3D polymerized fullerenes : hardness (indentation)

Synthesis: 13 GPa and 800 K.

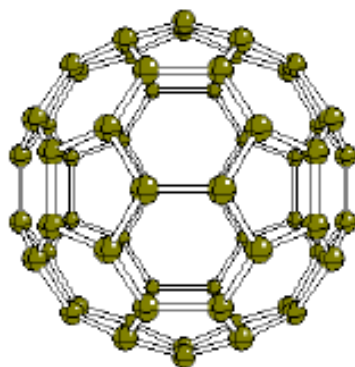
Shorter heating:
low crystallization

Longuer heating:
low crystallization



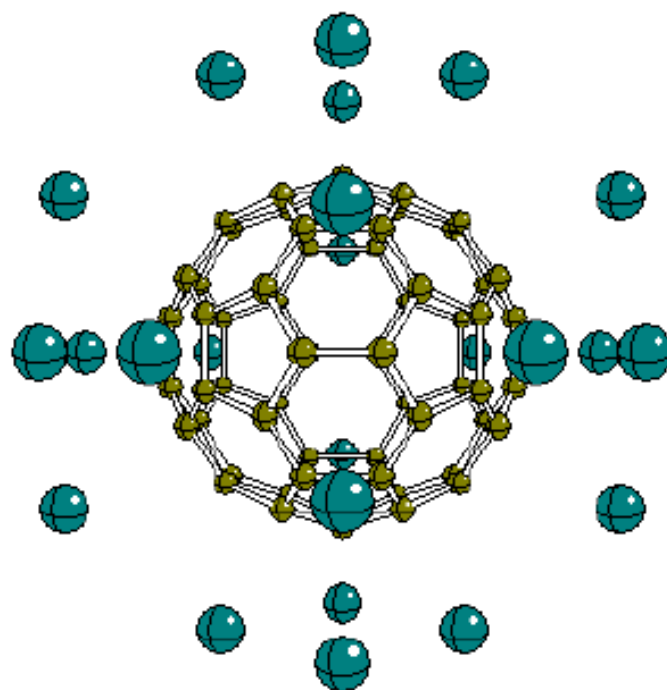
Fullerene deformation through ionic interaction

Isolated C_{60}



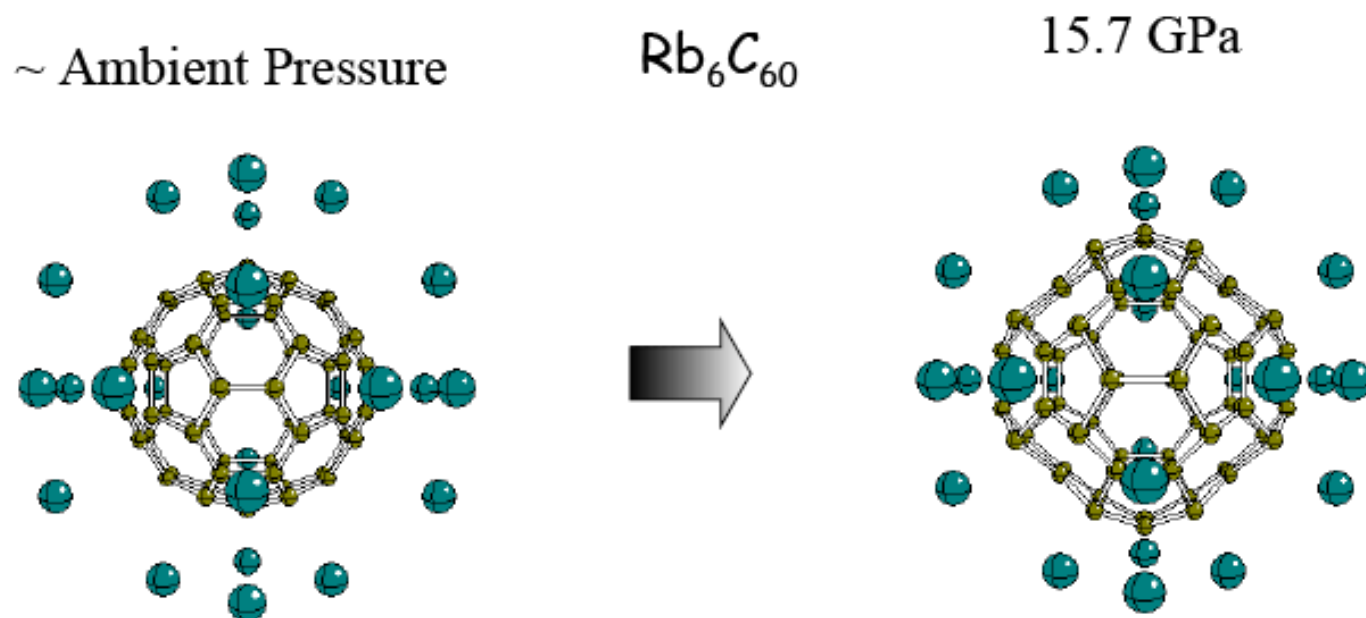
Single bond: 1.441
Double bond: 1.393

C_{60} in bcc A_6C_{60} (A=alkali metal)



Single bond: 1.445, 1.446, 1.448
Double bond: 1.429, 1.433

Deforming the C_{60} molecule under pressure



Distortion amplified by a factor 30

	techniques	Rb_6C_{60} B_0 (GPa)	Cs_6C_{60} B_0 (GPa)	B_0'
Total volume	Diffraction	36 (± 3)	39 (± 3)	6.7
Total volume	Calculation	28	27	6.7
Molecule volume	Calculation	680	530	6.4
Interstitial volume	EXAFS	12 (± 3)	19 (± 3)	5.0

Agreement between experiments
and calculations

R. Poloni, A. San Miguel et al.
(submitted)