



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

ESTUDIO POR STM *IN SITU* DE LA ADSORCIÓN  
DE 4-ATP EN AU(100) MODIFICADO CON YODO

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

TIZOC FERNANDO HUERTA GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL

DR. JOSÉ VALENZUELA BENAVIDES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. MANUEL HERRERA ZALDÍVAR  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA -UNAM

DR. ALEJANDRO MARTÍNEZ RUIZ  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Resumen

Se ha demostrado que la presencia de una monocapa de yodo preadsorbido en superficies de metales nobles reduce la fuerza de interacción molécula-metal, beneficiando así la interacción molécula-molécula que conduce a un mejor auto-ensamble de moléculas orgánicas en la superficie.

Aprovechando estos resultados, se estudió la adsorción de la molécula 4-aminotiofenol (4-ATP) en electrodos de oro (100) modificado previamente con yodo en electrolitos de 0.1M  $HClO_4$  por microscopía de efecto túnel (STM) in situ y voltametría cíclica (CV).

Voltamogramas adquiridos muestran la zona de adsorción entre 0.0V y +0.45V con respecto al electrodo de referencia de Pt. Inmediatamente después de la introducción de las moléculas en una concentración de 1mM a potencial fijo de +0.1V se observa la etapa inicial de adsorción, caracterizado por la presencia de largas y delgadas filas separadas por delgados surcos.

Incursiones a potenciales *ca.* +0.45V muestran un recubrimiento de múltiples capas moleculares. Restituyendo el potencial al valor inicial se observa que el proceso de desorción provoca la formación de agujeros con geometría marcadamente diferente al proceso de adsorción preferentemente unidireccional. Los resultados muestran claramente la influencia que tiene la capa de yodo en la dirección de crecimiento unidireccional de las capas de ATP.

# Agradecimientos

Este proyecto de Tesis se realizó en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. José Valenzuela Benavides.

Se contó con apoyo por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, becario No. 164197) y apoyo financiero por parte de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) a través de los proyectos:

DGAPA-PAPIIT No. IN107808  
DGAPA-PAPIIT No. IN118910-2  
DGAPA-PAPIIT No. IN108212

De manera personal agradezco el apoyo durante el proceso a los diferentes miembros del comité tutor y a quienes en algún otro momento también formaron parte del mismo : Dr. Manuel Herrera, Dr. Alejandro Martínez, Dr. Noboru Takeuchi.

De igual manera reitero mi agradecimiento a los miembros del jurado por su apoyo en la revisión y valiosos comentarios : Dr. Leonel Cota, Dr. Miguel Martínez, Dr. Victor Ruíz, Dr. Juan Cruz.

A la Dra. Guadalupe Moreno y al Dr. Heriberto Pfeiffer por su invaluable apoyo y seguimiento para la culminación de este proyecto de tesis.

Finalmente agradezco tanto por sus enseñanzas, apoyo académico incondicional, soporte financiero, y amistad a mi asesor: Dr. José Valenzuela, ya que sin su apoyo no se habría podido consumir este proyecto.

## *Dedicatoria*

*A mi madre y mis hermanos a quienes ni la distancia ni el tiempo (o las calamidades) nos han podido separar.*

*In memoriam Moisés Huerta*

*A mi Abuelo Bernardo Huerta, quién me enseñó el valor del trabajo honesto.*

*A mi maestra Elva Melendez (QEPD), una mujer inspiradora.*

*A mi carnal Raúl Hernández por su amistad.*

*A Iliana Nava, por tu amistad (incluidos chocolates y café) durante el desarrollo de la primera parte de este camino sinuoso.*

*A mis profesores del CNYN Dr. Manuel Herrera, Dr. Felipe Castellón, Dr. Leonel Cota, Dr. Ernesto Cota. por su asesoría.*

*A waby, Luz, Peter, El Deivis, Alfred (El Dr. Raptor), Alfredo Morales, compañeros todos.*

*Al "webo" por su optimismo y apoyo.*

*Al "pelotin"*

*A Gigi por todos, absolutamente todos los momentos compartidos, por tu apoyo infinito, por tu particular cariño, y por ser mi otra hermana durante todos estos años.*



*Tizoc Fernando Huerta García*

*Ensenada, B.C. Agosto de 2016*

Quiero creer que estoy volviendo

Vuelvo / quiero creer que estoy volviendo  
con mi mejor y mi peor historia  
conozco este camino de memoria  
pero igual me sorprende

hay tanto siempre que no llega nunca  
tanta osadía, tanta paz dispersa  
tanta luz que era sombra y viceversa  
y tanta vida trunca

vuelvo y pido perdón por la tardanza  
se debe a que hice muchos borradores  
me quedan dos o tres viejos rencores  
y sólo una confianza

reparto mi experiencia a domicilio  
y cada abrazo es una recompensa  
pero me queda / y no siento vergüenza  
nostalgia del exilio

vuelvo y se distribuyen mi jornada  
las manos que recobro y las que dejo  
vuelvo a tener un rostro en el espejo  
y encuentro mi mirada

me fui menos mortal de lo que vengo  
ustedes estuvieron / yo no estuve  
por eso en este cielo hay una nube  
y es todo lo que tengo

vuelvo de buen talante y buena gana  
se fueron las arrugas de mi ceño  
por fin puedo creer en lo que sueño  
estoy en mi ventana

nosotros mantuvimos nuestras voces  
ustedes van curando sus heridas  
empiezo a comprender las bienvenidas  
mejor que los adioses

todos estamos rotos pero enteros  
diezmados por perdones y resabios  
un poco más gastados y más sabios  
más viejos y sinceros

vuelvo sin duelo y ha llovido tanto  
en mi ausencia en mis calles en mi mundo  
que me pierdo en los nombres y confundo  
la lluvia con el llanto

vuelvo / quiero creer que estoy volviendo  
con mi mejor y mi peor historia  
conozco este camino de memoria  
pero igual me sorprende

Mario Benedetti

# Índice general

Índice de figuras	iv
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Fundamentos</b>	<b>6</b>
2.1. Estructura atómica de superficies limpias	6
2.1.1. Reconstrucción	6
2.1.2. Relajación	7
2.2. La estructura del oro.	8
2.2.1. Estructuras superficiales de monocristales de oro.	9
2.2.2. La cara cristalina Au(100).	9
2.3. Monocapas autoensambladas	10
2.3.1. Compuestos órgano sulfurados:	13
2.3.1.1. Tioles	13
2.3.1.2. Tioles aromáticos.	14
2.3.1.3. Capas autoensambladas de tioles sobre un electrodo de oro.	15
2.4. Preparación de superficies autoensambladas a partir de precursores órgano-sulfurosos	16
2.4.1. Consideraciones sobre la adsorción de alcanotioles a partir de una solución	17
2.4.1.1. Solventes.	17
2.4.1.2. Temperatura	19
2.4.1.3. Concentración y tiempo de inmersión.	19
2.4.1.4. Purezas de Tioles	19
2.4.1.5. Contenido de oxígeno en la solución	20
2.4.1.6. Limpieza del sustrato.	20

2.4.1.7. Adsorción de disulfuros y sulfuros provenientes de la solución . . . . .	21
<b>3. Métodos analíticos</b>	<b>22</b>
3.1. Voltametría cíclica (CV) . . . . .	22
3.2. Microscopio de Efecto Túnel . . . . .	26
3.2.1. Principio de operación del microscopio de efecto túnel . . . . .	28
3.2.2. Preparación de las puntas . . . . .	32
3.2.2.1. Decapado electroquímico de las puntas . . . . .	33
3.2.2.2. Tratamientos <i>ex situ</i> . . . . .	36
3.2.2.3. Tratamientos <i>in situ</i> . . . . .	38
3.3. Microscopio de Efecto Túnel Electroquímico . . . . .	39
3.3.1. Principio del microscopio de efecto túnel electroquímico . . . . .	40
3.4. Métodos de caracterización electroquímica de SAMs . . . . .	41
3.4.1. Estructura de doble capa y capacitancia . . . . .	41
3.4.2. Decapado electroquímico y deposición de SAMs . . . . .	41
<b>4. Procedimiento Experimental</b>	<b>44</b>
4.1. Material y equipo utilizado . . . . .	44
4.2. Limpieza de los sustratos: . . . . .	45
4.2.0.1. Preparación del sustrato modificado con yodo . . . . .	45
4.3. Preparación de las soluciones: . . . . .	45
4.4. Voltametría cíclica: . . . . .	46
4.5. EC-STM . . . . .	47
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>49</b>
5.1. Caracterización de la superficie Au(100) . . . . .	49
5.1.1. Voltametría cíclica de la superficie limpia Au(100). . . . .	49
5.1.2. Visualización <i>in-situ</i> de la superficie Au(100) en 0.1 M de $HClO_4$ . . . . .	51
5.2. Caracterización de la superficie Au(100) + 4-ATP . . . . .	53
5.2.1. Voltametría cíclica de la superficie Au(100):4-ATP. . . . .	54
5.2.2. Visualización <i>in-situ</i> de la superficie Au(100) en 0.1 M de $HClO_4$ . . . . .	56
5.3. Caracterización de la superficie Au(100):I . . . . .	59
5.3.1. Voltametría cíclica de la superficie Au(100):I . . . . .	59
5.3.2. Visualización de la superficie de Au(100):I . . . . .	59
5.4. El Sistema Au(100):I + 4-ATP . . . . .	62
5.4.1. Voltametría cíclica del sistema Au(100):I + 4-ATP . . . . .	65

5.4.2. EC-STM del sistema Au(100):I + 4-ATP 0.1mM a potencial constante . . . . .	67
5.4.2.1. Efecto del potencial en el Sistema Au(100):I + 0.1mM 4-ATP . . . . .	72
5.4.3. El sistema Au(100):I 4-ATP $1 \times 10^{-5}$ M a potencial constante .	74
5.4.3.1. Efecto del potencial en el Sistema Au(100):I + 4-ATP	77
5.5. Propiedades de la electro-oxidación del 4-ATP . . . . .	78
<b>6. Conclusiones</b>	<b>83</b>
<b>Referencias</b>	<b>84</b>

# Índice de figuras

2.1. Ilustración esquemática de tipos posibles de reconstrucción. . . . .	7
2.2. Imágenes de STM $100 \times 100nm^2$ de una a)superficie Au(100)-hex reconstruida térmicamente y b) superficie de-reconstruida electroquímicamente Au(100)- $(1 \times 1)$ después de aplicar 1 V por 100 s en 0.05 M de $H_2SO_4$ c) perfil de densidad de corriente <i>vs</i> potencial (E) para la superficie Au(100)-hex reconstruida térmicamente registrada a $0.02Vs^{-1}$ en 0.05 $H_2SO_4$ . Se indica el levantamiento de la reconstrucción. Adaptado de [30] . . . . .	10
2.3. Modelo de esferas rígidas para explicar la superficie de Au(100) en sus diferentes reconstrucción. [34] . . . . .	11
2.4. estructura y propiedades del 4-Aminotiofenol. . . . .	15
3.1. Experimento potencioestático de tres electrodos en una celda electroquímica de una sola cámara; aquí la contrareacción en el CE es la evolución reductiva del hidrógeno a partir de los protones obtenidos del electrolito.[75] . . . . .	23
3.2. Durante la voltametría cíclica (CV), un potencial (en relación al electrodo de referencia utilizado) es aplicado al electrodo de trabajo. Un escáner de CV inicia en a un potencial inicial, $E_1$ , y hace un barrido hasta el potencial final (potencial inverso), $E_2$ , y entonces se regresa hasta el potencial, $E_1$ a una determinada velocidad de barrido, $v$ ; después, se registra el flujo de corriente. El espectro muestra el potencial aplicado (A) y el flujo de corriente como función del tiempo (B). el espectro derivado (C), el cual muestra la corriente como una función del potencial, es conocido como una curva voltametrica cíclica . . . . .	25
3.3. Diagrama típico de un microscopio de efecto túnel. De acuerdo a [11].	27

3.4.	Decapado electroquímico de puntas de tungsteno. (a) Un alambre de tungsteno de entre 0.25 a 0.5 mm de diámetro, se inserta verticalmente en una solución 1N de NaOH. Se utiliza un contra electrodo, usualmente una pieza de platino o de acero inoxidable y se mantiene a potencial negativo respecto del alambre de tungsteno. (b) Ilustración esquemática del mecanismo de decapado donde se muestra el “flux” del anión tungstato hacia los lados del alambre en la solución.[26] . . . . .	34
3.5.	Diagrama de fases del sistema W-O. A bajas temperaturas, la superficie de W siempre está cubierta con algún tipo de óxido. Por arriba de 725 °C, a presiones de oxígeno relativamente bajas, únicamente están presentes $WO_2$ y W. Debido a que el $WO_2$ es volátil se genera una superficie de W metálico. [14] . . . . .	37
3.6.	Mecanismos deafilamiento de la punta . . . . .	38
3.7.	Diferentes métodos de preparación de puntas. . . . .	39
3.8.	Mecanismo deafilamiento por colisión controlada. (a) La punta de tungsteno levanta un cúmulo de Si de la superficie de Si. (b) Se forma un capuchón de Si en el ápice de la punta, lo cual provee un enlace suelto II . Adaptada de [26] . . . . .	40
3.9.	(a) Barrera de tunelamiento entre dos electrodos metálicos (sustrato y muestra). (b) ejemplo de un microscopio de efecto túnel electroquímico (EC-STM). (c) EC-STM <i>in situ</i> con la configuración de cuatro electrodos. Por medio del uso de un bipotenciostato, los potenciales de los electrodos del sustrato ( $WE_1$ ) y la punta de tunelamiento ( $WE_2$ ) pueden ser controlados de manera independiente con respecto al electrodo de referencia (RE). La corriente electroquímica ( $i_F$ ) que fluye a través del sustrato y el contraelectrodo (CE) puede monitorearse desde la salida de un seguidor de corriente. La corriente túnel ( $i_T$ ) puede medirse utilizando otro amplificador. La diferencia de potencial entre ( $WE_1$ ) y ( $WE_2$ ) es equivalente al voltaje de aceleración (V). Adaptado a partir de la referencia [91]. . . . .	42
4.1.	Esquema del sistema de CV. Como electrodo de trabajo (WE) se uso una pastilla de Au(100). Se utilizó alambre de platino como como electrodos de referencia y contraelectrodo (RE y CE) respectivamente. Por medio de un bipotenciostato se tiene control del potencial en la celda electroquímica. . . . .	46

4.2. Esquema del sistema de EC STM utilizado. Como electrodo de trabajo (WE) se uso una pastilla de Au(100). Se utilizó alambre de platino como como electrodos de referencia y contraelectrodo (RE y CE) respectivamente. Por medio de un bipotenciostato se tiene control independiente del potencial ( $U_{sample}$ ) y corriente ( $I_{sample}$ ) en la celda electroquímica y de la corriente túnel ( $I_t$ ) del STM . . . . .	48
5.1. Voltamograma en estado estacionario de la superficie Au(100) vs electrodo de platino en solución 0.1 M de $HClO_4$ , registrada a una velocidad de barrido de 25 mV/S. En el recuadro se muestra la región entre 50 y 700 mV del mismo voltamograma para acotar la zona de transición de Au(100)→"hex". A: 129 mV, B: 620 mV, y C: 340 mV. . . . .	50
5.2. Imágenes típicas de STM de la superficie de Au100. (a) imagen de STM en aire donde se observan islas características del levantamiento de la reconstrucción Au(100)-hex . (b) STM en aire, hileras pertenecientes a la reconstrucción Au(100) hex. (c) La estructura Au(100)-(1x1) en EC-STM donde se ha marcado una red cuadrada simulada y en los recuadros se muestra un perfil de alturas en dirección de la línea mostrada (d) en la imagen y además un perfil tridimensional donde se aprecia una ligera ondulación de la superficie (e). . . . .	52
5.3. Isómeros del Aminotiofenol . . . . .	53
5.4. Voltamograma de la superficie Au(100) modificada con 4-ATP 1mM en electrolito $HClO_4$ a 0.1M. En el gráfico se muestran dos ciclos continuos, en rojo está marcado el primer ciclo y en negro el segundo. El CV se obtuvo a 25mV/S, los potenciales son comparados vs. Electrodo de platino. En los recuadros se muestra una ampliación de las zonas indicadas por A y B´ respectivamente. . . . .	55
5.5. Pasos seguidos para la caracterización de la superficie de Au(100) en ambiente electroquímico. . . . .	56
5.6. Secuencia de modificación de la superficie Au(100) + 4-ATP, A)superficie Au(100) al momento de inicio del experimento, en el recuadro se distinguen terrazas con formas rectangulares propias del sistema Au(100), (b)-(f) imágenes de la misma zona que (a) después de agregar 4-ATP al sistema. Se indican los potenciales de la celda vs RE de Pt y el tiempo transcurrido desde la primer imagen digitalizada (a) . . . . .	57

5.7. Voltamograma de la superficie Au(100)-4-ATP modificada con yodo en electrolito $HClO_4$ a 0.1M. El CV se obtuvo a 25mV/S, los potenciales son comparados vs. Electrodo de platino. . . . .	59
5.8. Imagen de alta resolución EC-STM de la superficie Au(100):I obtenida por inmersión en solución 0.1M de KI. Se indica el ángulo entre las hileras de átomos y la dirección de las modulaciones en la superficie. $14.5nm \times 14.5nm$ . 100 mv vs RE de Pt, 5 nA. . . . .	60
5.9. Representación del sistema Au(100):I , donde se observa la red unitaria del yodo adsorbido (en rojo), en la dirección $\sqrt{2}$ respecto de la red 1x1 del Au (en negro). . . . .	62
5.10. Imagen de alta resolución de Au(100):I donde se observan patrones de Moiré asociados a la rotación de la capa de yodo adsorbida respecto del sustrato, en el recuadro se muestra una proyección 3D de la misma superficie a fin de distinguir las modulaciones y su periodicidad. $8.2nm \times 8.2nm$ . Potencial de celda 400 mV y corriente túnel de 20.71nA. . .	63
5.11. Imágenes de alta resolución de la superficie Au(100):I sin filtrar (izquierda) y con filtro (derecha), donde se observa un ángulo entre modulaciones e hileras de átomos de $51.86^\circ$ . $10 \times 10$ nm de área, potencial de celda 100 mV y corriente túnel de 24.19nA . . . . .	64
5.12. a) Imagen de alta resolución de STM del arreglo de la molécula 5,10,15,20 tetrakis(N-Metilpiridinio-4-il)-porfirina (TMPyP) sobre una superficie I-Au(111) en 0.1 M de $HClO_4$ . b) vista superior y lateral de una capa de TMPyP sobre la superficie Au(100):I. Adaptados de la referencia [91]	65
5.13. CV característico del sistema Au(100):I con 4-ATP 1 mM. Tomado a una velocidad de 25 mV/S. En solución 0.1M de $HClO_4$ . Todo vs potenciales de electrodo de referencia de Pt. . . . .	66
5.14. Ruta para la modificación de la superficie Au(100):I con 4-ATP . . . .	68
5.15. Proceso de modificación de la superficie Au(100):I en diferentes etapas (a) superficie Au(100):I a un tiempo 0. (b) y (c) superficie Au(100):I después de la adición de 4-ATP 0.1 mM, la flecha señala una zona donde se identifican hileras autoensambladas. Se indica el potencial, amplitud de barrido y tiempo transcurrido desde la adición del compuesto orgánico.	69
5.16. Imágenes en tiempo real de la superficie Au(100):I modificada con 4-ATP. Toda la secuencia pertenece a una misma zona, la flecha indica un punto de referencia. Potencial de celda 100 mV, corriente túnel 3 nA. Área de barrido $20.7 \times 20.7$ nm. . . . .	70

5.17. Imágenes de EC-STM del sistema Au(100):I modificado con 4-ATP. Las zonas A y B se han magnificado para mayor claridad. Los perfiles $\alpha, \beta, \gamma$ corresponden a La región marcada entre cruces de acuerdo a su línea correspondiente. $50 \times 50$ nm a E vs RE de Pt. Potencial de celda 100 mV, corriente túnel 3nA. . . . .	71
5.18. Efecto de la variación del potencial sobre el sistema Au(100):I + 0.1mM 4-ATP en solución 0.1 M $HClO_4$ .Se indica el potencial de la celda vs RE de Pt y el tiempo transcurrido entre cada barrido.corriente túnel 9 nA. . . . .	73
5.19. Imágenes de EC STM del sistema Au(100):I + 4-ATP 0.1 mM en $HClO_4$ 0.1 M después de un aumento y disminución a potencial inicial. (a) el sistema en barrido amplio (b) ampliación de la zona encerrada en el círculo. 100 mV, 9 nA . . . . .	73
5.20. Imágenes de EC-STM de la superficie Au(100):I. (a) La superficie Au(100):I antes de la modificación. (b) La misma superficie después de agregar 4-ATP , se indica con flechas la dirección de las protuberancias características del yodo sobre la superficie y la dirección de compresión del mismo. (c) imagen representativa de la interacción del 4-ATP 4-ATP con el sistema en cuestión. Todas las imágenes a 100 mV y 9nA. . . . .	75
5.21. EC-STM vs tiempo de Au(100):I + 4-ATP en solución 0.1 M de $HClO_4$ se indica con una flecha una zona de referencia. Encerrado en un círculo se observa la dinámica de las filas de las últimas capas atómicas. Potencial de celda 100 mV, corriente túnel 8.5 nA. . . . .	75
5.22. Imagen de alta resolución de una monocapa del sistema Au(100):I + 4-ATP $1 \times 10^{-5}M$ . (a) capa superior representativa del sistema. (b) imagen magnificada y en proyección 3D de la misma zona. $2.5 \times 2.5nm$ . (c) simulación de la red rectangular del mismo sistema para la misma imagen que en (a). Potencial de celda 100 mV vs RE de Pt y 9 nA de corriente túnel. . . . .	76

<p>5.23. Imagen EC STM de alta resolución de Au(100):I + 4-ATP <math>1 \times 10^{-5} M</math>.                  Del lado izquierdo una fila característica del sistema donde se aprecia un elemento intermedio en la fila de dímeros. Del lado derecho una representación del mismo elemento junto con las mediciones laterales y transversales medidas. de dímeros. Del lado derecho una representación del mismo elemento junto con las mediciones laterales y transversales medidas. Potencial de celda 100 mV y corriente túnel 9 nA. . . . .</p>	77
<p>5.24. Efecto del potencial en el sistema Au(100):I + 4-ATP <math>1 \times 10^{-5} M</math>. Se indica el potencial de celda y tiempo transcurrido entre las imágenes obtenidas así como una marca de referencia. La corriente túnel se mantuvo a 9 nA. . . . .</p>	78
<p>5.25. Mecanismos de reacción propuestos para el sistema Au(100):I 4-ATP. El 4-ATP se oxida primero al radical catiónico o el radical neutro . Como se muestran en la parte superior de la figura. El radical catiónico o neutro previamente formado puede convertirse en un producto dimerico por medio de reacciones de acoplamiento. En la ruta 1, el acoplamiento <math>N - C_1</math> genera el par redox dimérico <math>D_1</math>, el cual puede experimentar hidrolisis para generar el par redox <math>D_2</math>. En la ruta 2, el acoplamiento <math>N - C_5</math> genera el par redox <math>D_3</math>. En la ruta 3, el acoplamiento N-N genera el par redox <math>D_4</math>. . . . .</p>	80
<p>5.26. Resumen de la propuesta de estados de formación de diferentes especies de dímeros del 4-ATP en medio ácido. . . . .</p>	82

# Lista de acrónimos

<b>4-ATP</b>	<i>4-Aminothiophenol, a.k.a p-aminothiophenol</i>
<b>AES</b>	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
<b>CV</b>	<i>Cyclic Voltametry</i>
<b>CE</b>	<i>Counter Electrode</i>
<b>EC-STM</b>	<i>Electrochemical Scanning Tunneling Microscope</i>
<b>FIM</b>	<i>Field ion Microscopy</i>
<b>LEED</b>	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
<b>RE</b>	<i>Reference electrode</i>
<b>SAM</b>	<i>Self-Assembled Monolayer</i>
<b>SEM</b>	<i>Scanning electron Microscope</i>
<b>STM</b>	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
<b>TEM</b>	<i>Transmission Electron Microscope</i>
<b>XPS</b>	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
<b>WE</b>	<i>Working Electrode</i>

# Objetivos

## Objetivo General.

Estudiar los procesos de adsorción de moléculas orgánicas sobre la superficie inicialmente reconstruida de Au(100), con el fin de elucidar los mecanismos de autoensamble o crecimiento autodirigido sobre superficies anisotrópicas, como son las superficies reconstruidas de este metal y su caracterización mediante el uso de microscopia de efecto túnel (STM) y voltametría cíclica (CV)

## Objetivos específicos.

1. Estudiar el proceso de adsorción y autoensamble de 4-Aminotiofenol (4-ATP) sobre Au(100) y sobre Au(100) recubierto con yodo, y con ello elucidar el impacto que los efectos estructurales del substrato tienen en el proceso de adsorción y autoensamble de las moléculas.
2. Refinar los procedimientos de preparación y limpieza de superficies de oro.
3. Caracterizar las superficies obtenidas mediante las técnicas STM, CV, EC-STM.

# Capítulo 1

## Introducción

Uno de los principales objetivos de la nanotecnología es la creación de dispositivos extremadamente pequeños, a nivel molecular. Para ello se requiere que dichos dispositivos sean capaces y eficientes para desarrollar diferentes procesos físicoquímicos en la escala nanométrica. Así pues, un dispositivo molecular necesita a su vez estar formado por estructuras organizadas de menor tamaño, lo cual no es fácil de lograr a esta escala. No obstante, existen rutas que superan dichos obstáculos, una de ellas es la asociación espontánea de moléculas, conocida también como autoensamblaje [4].

El autoensamblaje de moléculas se caracteriza por no requerir agente externo alguno de manipulación, situación que es común en la naturaleza. Como cualquier sistema físico, los autoensambles tienden hacia un estado energéticamente más estable, que en ocasiones se presenta sobre la superficie de un material sólido, como el oro, por ser un metal relativamente inerte y fácil de preparar [40].

Desde hace más de 25 años, el estudio de los autoensambles moleculares se ha relacionado con la aplicación de la química orgánica en las interacciones moleculares a distintas escalas, generando fructíferos avances en este campo. Tanto para la química, la física y la biología el estudio de los autoensambles moleculares es un área que representa altas expectativas, sobre todo por la intención de lograr sistemas organizados para aplicaciones en electrónica computacional y en medicina [25, 25, 22].

El estudio de los autoensambles moleculares se basa en determinar las interacciones entre dos o más moléculas, ya sea mediante enlaces químicos o fuerzas de interacción electrostáticas débiles, demerita la construcción de conglomerados de dimensiones nanométricas con varias entidades asociadas entre sí, de una forma dinámica (o estática) mediante estados de equilibrio.

Un aspecto interesante de algunos de estos sistemas es que presentan reversibilidad, en comparación de algunos casos donde existen enlaces covalentes, lo cual hace que este tipo de autoensambles sean capaces de agregarse o desagregarse dependiendo de

ciertos estímulos externos controlados, particularmente en ambientes electroquímicos, en donde dependen fuertemente de parámetros tales como: la concentración, pH, temperatura, naturaleza del solvente, medio de dilución, potencial electroquímico, entre otros [81, 91, 22].

Por otra parte, los átomos o moléculas que se encuentran en la superficie de algún material experimentan un entorno diferente al que encontrarían en el volumen y por lo tanto poseen diferentes energías, densidad de estados electrónicos, reactividad, movilidad, y estructura [16]. Las superficies de algunos metales de interés tecnológico (como la Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Fe) tienden a adsorber materiales orgánicos ya que así disminuyen su energía libre superficial. Estos adsorbatos alteran las propiedades interfaciales y pueden tener una influencia importante en la estabilidad y reactividad del metal[91].

El uso del oro en la industria electrónica se asocia a sus características como gran capacidad de conducción eléctrica y térmica, resistencia a la oxidación, a la corrosión y abrasión. De los estudios publicados en los últimos veinte años se han reportado grandes avances en el estudio de la formación de monocapas autoensambladas sobre diversos tipos de sustrato, destacando el uso de la superficie de oro debido a su gran capacidad de adsorción de compuestos orgánicos que van desde moléculas orgánicas simples hasta cadenas de polímeros, particularmente moléculas con tioles.

Las capas autoensambladas de compuestos del azufre tipo tioles aromáticos sobre oro, han sido propuestas como elementos fundamentales para la fabricación de dispositivos nanoelectrónicos. Tales moléculas aromáticas son enlazadas de manera típica por medio de un grupo “cabeza” de azufre en electrodos de oro formando monocapas autoensambladas. Si la molécula contiene compuestos de nitrógeno en el extremo opuesto, por ejemplo 4-mercaptopiridina, o 4-aminotiofenol, es posible hacer crecer sobre esta capa una adicional de átomos metálicos y así formar una unión metal-molécula-metal.

Para poder lograr las uniones antes mencionadas se requiere un cuidado extremo, tanto en la caracterización de tales sistemas como en la interpretación de los resultados. En este último aspecto, el microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés), ha sido una herramienta de gran utilidad para el estudio *in situ* de los fenómenos relacionados con el ensamble atómico y molecular y, aún más, el uso del STM en ambiente electroquímico ha hecho posible el estudio de estos fenómenos en tiempo real. Aunque esto agrega más grados de libertad al sistema, permite obtener interesantes resultados que ayudan a explicar los procesos del autoensamble de compuestos orgánicos.

En el presente trabajo se reportan los resultados de la interacción del 4-aminotiofenol (4-ATP) con la superficie de Au(100) y Au(100) modificada con yodo, ambas en ambiente electroquímico. El sistema fue caracterizado *ex-situ* por medio de voltametría cíclica, y la caracterización *in-situ* por microscopía de efecto túnel electroquímico (EC-STM).

# Capítulo 2

## Fundamentos

### 2.1. Estructura atómica de superficies limpias

Es aceptado que la mayoría de las superficies, especialmente aquellas de metales y semiconductores, sufren modificaciones con respecto a sus correspondientes planos atómicos en el volumen, o bulto. Dichas modificaciones las podemos agrupar en relajación y reconstrucción.

Supóngase que un cristal infinito se rompe a lo largo de cierto plano cristalográfico, consideremos además la estructura atómica de la superficie del cristal formado en este proceso como semi-infinita. Debido a la ausencia de vecinos cercanos a su alrededor, las fuerzas que actúan en los átomos superficiales se ven alteradas. Se esperaría entonces que la estructura en equilibrio de la superficie difiera respecto de la de su plano atómico correspondiente en el bulto. De hecho, ya que esto sucede, el arreglo ideal tipo bulto de los átomos superficiales parece ser la excepción a esta regla [82]. Sobre este fenómeno se identifican dos tipos generales de rearrreglos: Reconstrucción y relajación (o relajamiento).

#### 2.1.1. Reconstrucción

Es el caso donde la estructura atómica de la capa más externa es la misma que en el bulto, excepto que los primeros espaciamentos intercapas cercanos a la superficies se han modificado, ésta se define como relajación normal. En la forma no combinada, la relajación normal suele encontrarse en los metales. En muchos casos puede suceder contracción del primer espaciamiento intercapas. Para capas más profundas, las desviaciones en el espaciamiento entre capas del bulto son amortiguadas con la profundidad y usualmente en una forma oscilatoria [82]. Además de la relajación normal, algunas veces ocurre desplazamiento uniforme de las capas más externas paralelas a

la superficie. Este caso es conocido como relajación paralela o tangencial y ocurre principalmente en superficies con índices cristalográficos grandes (mayores) con baja densidad atómica.

### 2.1.2. Relajación

La abundancia de casos donde la estructura atómica de la capa o capas superiores se altera se le conoce como reconstrucción. En muchos casos, la superficie reconstruida se caracteriza porque su simetría y periodicidad difieren de la de bulto. Sin embargo, aun si se conserva la red  $1 \times 1$  pero el arreglo atómico dentro de una celda unitaria bidimensional (es decir, la base) es modificado, designamos el caso como una reconstrucción.

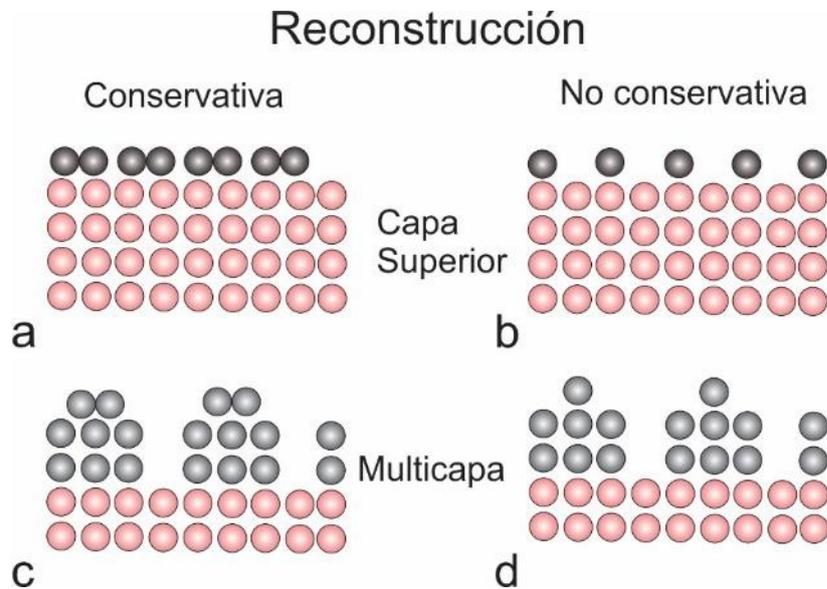


Figura 2.1: Ilustración esquemática de tipos posibles de reconstrucción.

Dependiendo de si el número de átomos en la capa superior (o capas) se conserva o no, la reconstrucción puede clasificarse en:

- Reconstrucciones no conservativas
- Reconstrucciones conservativa

En las reconstrucciones conservativas, se conserva el tipo de átomos y la reconstrucción consiste únicamente en el desplazamiento de los átomos superficiales de sus

sitios ideales. Por esta razón, este proceso es conocido como reconstrucción desplazante. Un ejemplo sencillo lo constituye el apareamiento de átomos superficiales, lo que origina una red superficial con doble periodicidad (Figura 2.1 a). Un ejemplo más sofisticado de reconstrucción conservativa multicapas es mostrado en la Figura 2.1 c). Imaginemos que el número de átomos en cada una de las tres capas superiores difieren respecto de la capa atómica del bulto, su total corresponde a un número entero (en este caso, dos) de capas tipo bulto. En las reconstrucciones no conservativas, el número de átomos en la capa reconstruida cambia respecto del bulto. Un ejemplo ilustrativo es la reconstrucción con pérdida de filas (Figura 2.1b) externos de la superficie. La Figura 2.1d) muestra el caso de una reconstrucción no conservativa, la cual involucra reordenamiento de las tres últimas capas. Aquí, el número total de átomos en las capas reconstruidas no es igual al número de átomos en un múltiplo entero de capas del bulto [56]. Mientras que la reconstrucción ocurre únicamente para un número limitado de superficies metálicas, normalmente es característico de muchas superficies semiconductoras. En semiconductores, la terminación ideal tipo bulto de los cristales es inestable debido a la presencia de una alta densidad superficial de enlaces sueltos (no saturados). Para minimizar la energía libre de la superficie, los átomos de la superficie son desplazados de sus posiciones originales para saturar los enlaces sueltos formando enlaces nuevos entre sí. De esta forma se logra una ganancia en la energía superficial debido la transferencia de carga eléctrica que ocurre entre enlaces sueltos residuales, dejando llenos unos y otros vacíos. Este mecanismo se conoce como autocompensación. Por otro lado, los desplazamientos atómicos inducen esfuerzos en la red que dan lugar a la formación de una reconstrucción particular. La reconstrucción en las últimas capas superficiales generalmente está acompañada por la relajación de capas más profundas.

## 2.2. La estructura del oro.

El oro ( $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ) es uno de los más antiguos sistemas de investigación en las ciencias y artes, y su renacimiento nos conduce a un número exponencialmente creciente de publicaciones, especialmente en el área de nanociencias y nanotecnología, catálisis y monocapas autoensambladas (SAM's). El oro posee una rica variedad de química de coordinación y organometálica, pero históricamente se le ha considerado como una sustancia inerte debido a que sobre las superficies de oro en bulto solo pueden adsorberse químicamente unas cuantas moléculas con facilidad.

### 2.2.1. Estructuras superficiales de monocristales de oro.

El oro cristaliza como una estructura cúbica centrada en la cara (fcc). Tres de sus superficies con índices de Miller bajo son de interés tecnológico: (100), (110) y (111). El número de coordinación para cada una de éstas tres facetas es 7 para Au(100), 11 para Au(110) y nueve para Au(111). La superficie de Au(100)- $1 \times 1$  tiene una red cuadrada y su espaciado interatómico es de 0.289 nm en la dirección [110]. La energía de las superficies son 0.08, 0.10 y 0.05 eV/Å para las superficies limpias (100)[72], (110)[48] y (111)[18] respectivamente. El arreglo clásico de átomos asociados con cada una de las facetas no es necesariamente el más estable (es decir, no posee la energía libre superficial mínima), y por tanto las tres facetas experimentan reconstrucción.

Claramente la faceta de Au(111) tiene la menor energía superficial respecto al resto de las superficies de oro, debido a su bajo número de enlaces sueltos, lo cual se refleja en una mayor tendencia a formar facetas cristalográficas (111) en películas delgadas. Además posee la mayor ductilidad y maleabilidad que cualquier otro elemento. Es el único metal en cuya superficie empaquetada (111) ha sido observada una reconstrucción, lo cual es atribuido a efectos relativistas asociados a su gran coraza electrónica [35].

### 2.2.2. La cara cristalina Au(100).

Comparada con sus otras dos superficies con índices de Miller bajos, la reconstrucción de la superficie Au(100) es, de alguna manera, controvertida. Por ejemplo Fedak y Gjostein [24] observaron una reconstrucción ( $1 \times 5$ ) y poco después por el grupo de Mattera [51]. Sin embargo a finales de 1967, Fedak y Gjostein encontraron una dispersión en los patrones de Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) para el oro, lo cual llevó a concluir que la reconstrucción era la superestructura ( $5 \times 20$ ) en lugar de ( $1 \times 5$ ), y propusieron para ello una sobrecapa con arreglo hexagonal sobre la red cuadrada como modelo para dicha reconstrucción [24] (ver figura 2.2). Desde entonces varios modelos han sido propuestos a este respecto incluyendo ( $5 \times 20$ ) con rotación [52], una  $c(26 \times 28)$ [77], y ( $24 \times 48$ ) con rotación [10], e incluso una hexagonal ( $5 \times 28$ )R0.6 [88].

Aunque la reconstrucción ( $5 \times 20$ ) es la más aceptada, la superficie puede describirse como una sobrecapa cuasihexagonal, conocida como Au(100)-(hex), en la cual las distancias interatómicas han sido acortadas en cerca del 4% respecto a los valores de la estructura FCC en bulto [38]. Una imagen característica de la reconstrucción

5 × 20 se muestra en la Figura 2.3 donde se ha tomado un modelo de esferas rígidas para ejemplificar lo inusual de la reconstrucción [34].

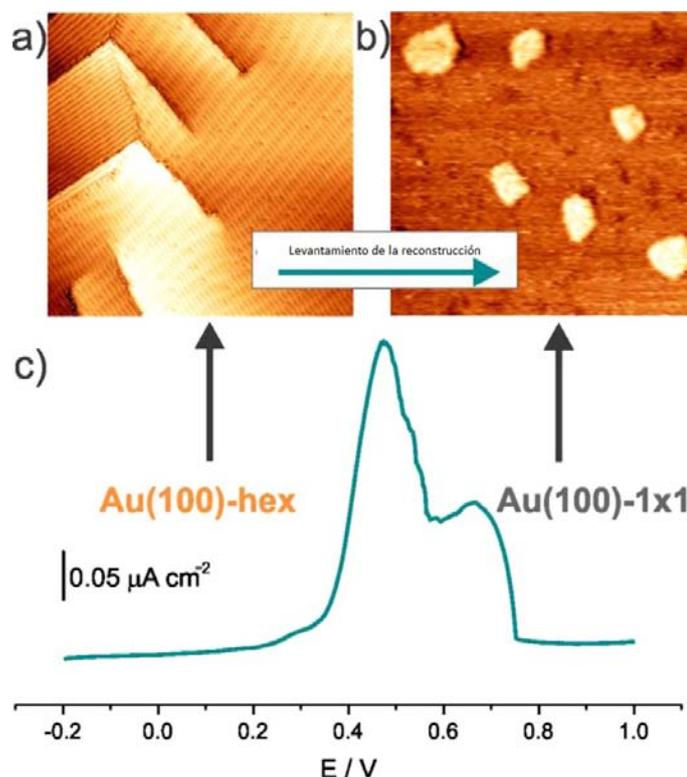


Figura 2.2: Imágenes de STM  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  de una a) superficie Au(100)-hex reconstruida térmicamente y b) superficie de-reconstruida electroquímicamente Au(100)-(1 × 1) después de aplicar 1 V por 100 s en 0.05 M de  $H_2SO_4$  c) perfil de densidad de corriente *vs* potencial (E) para la superficie Au(100)-hex reconstruida térmicamente registrada a  $0.02 \text{ V s}^{-1}$  en 0.05  $H_2SO_4$ . Se indica el levantamiento de la reconstrucción. Adaptado de [30]

### 2.3. Monocapas autoensambladas

El autoensamble es un tipo de proceso en el cual un sistema desordenado con componentes preexistentes forma una estructura organizada o patrón como consecuencia de interacciones localizadas específicas entre sus mismas componentes sin un control externo. Cuando los componentes que constituyen al sistema son moléculas, el proceso se denomina autoensamble molecular [91].

Un autoensamble molecular puede también definirse como la organización espontánea y reversible de unidades moleculares en estructuras ordenadas por interacciones no covalentes. La primera propiedad de un sistema autoensamblado que sugiere

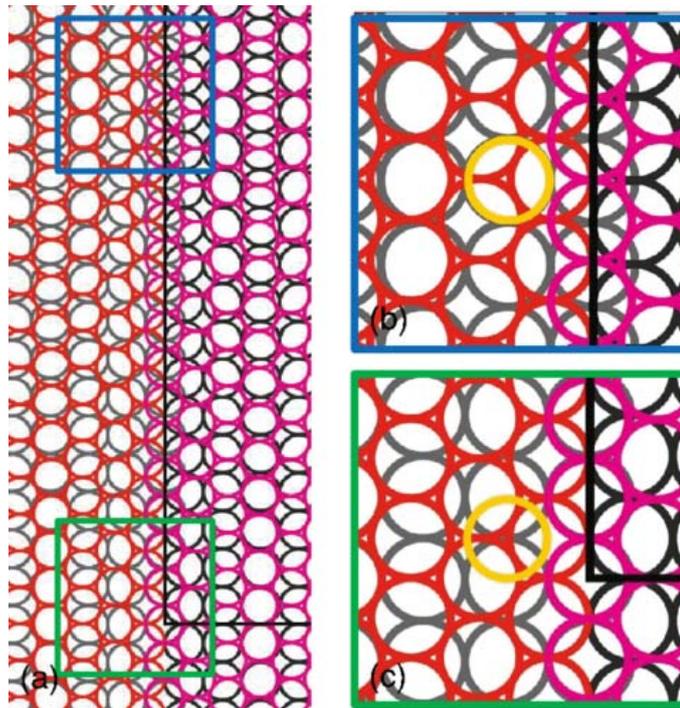


Figura 2.3: Modelo de esferas rígidas para explicar la superficie de Au(100) en sus diferentes reconstrucción. [34]

dicha definición es la espontaneidad del proceso de autoensamble: Las interacciones responsables de la formación del sistema autoensamblado actúan estrictamente a un nivel localizado, es decir las nanoestructura se construye a sí misma. Sobre este punto se puede discutir que cualquier reacción química que lleve a átomos y moléculas a ensamblarse en grandes estructuras, tal como la precipitación, podrían caer en la categoría de autoensamble. Sin embargo, existen al menos tres características distintivas que hacen al autoensamble un concepto distinto.

- Primero, la estructura autoensamblada debe tener mayor orden que los componentes aislados, siendo la forma o arreglo en particular tarea que la entidad autoensamblada puede ejecutar. Esto no es cierto en general en una reacción química, donde un estado ordenado puede convertirse en uno desordenado dependiendo de parámetros termodinámicos.
- Segundo, las interacciones débiles (por ejemplo. Van Der Waals, puente de hidrógeno, interacciones  $\pi - \pi$ , capilaridad), juegan un rol importante con respecto a los conocidos enlaces covalentes, iónicos o metálicos, sobre todo en la síntesis de materiales. Es útil notar que este tipo de interacciones mantiene

un lugar predominante en los materiales, especialmente en sistemas biológicos, aunque son considerados de manera marginal con respecto a interacciones fuertes (tal como enlaces covalentes, iónicos, etc.). Por ejemplo pueden determinar las propiedades de los líquidos, la solubilidad de sólidos y la organización de moléculas en membranas biológicas.

- Tercera, los bloques de construcción no son sólo átomos y moléculas, sino una amplia gama de estructuras mesoscópicas con diferentes formas, composiciones químicas y funcionalidades. Estos bloques de construcción a nanoescala pueden sintetizarse por medio de rutas químicas convencionales o por otras rutas de autoensamble.

El autoensamble también puede ser clasificado como estático o dinámico. El autoensamble estático es un estado ordenado que se forma como un sistema que tiende al equilibrio, reduciendo su energía libre. Sin embargo, en un autoensamble en estado dinámico, los patrones de los componentes preexistentes organizados por interacciones locales no son descritos comúnmente como “autoensambles” en algunas disciplinas asociadas [80].

En general, las capas autoensambladas (SAM's) pueden definirse como películas moleculares orientadas, las cuales se forman de manera espontánea, por medio de la inmersión de un sustrato (superficie sólida) dentro de una solución que contiene una molécula activa surfactante. Estas moléculas se pueden organizar por sí mismas en arreglos bidimensionales (2D) sobre la superficie del sustrato. El campo de las SAM's ha sido testigo de un sorprendente desarrollo y profundas mejoras en su caracterización en los últimos 25 años, por otra parte, es interesante comentar que el inicio de este campo de investigación tiene mayor antigüedad que la reconocida [74]. En el año 1946, Bigelow *et al.* [8] publicaron un artículo sobre la preparación de una capa monomolecular por medio de la adsorción (autoensamble) de un surfactante sobre una superficie metálica limpia. En el año 1983, Nuzzo y Allara [54] demostraron que las SAM's de algunos compuestos derivados de alcanotioles sobre oro puede prepararse por medio de la absorción de di-n-alkil disulfuros de soluciones diluidas.

El interés del presente trabajo es estudiar la interacción tiol-metal, como se mencionará más adelante. Se sabe que compuestos órgano sulfurados tales como alquil-sulfuros o alcano tioles pueden autoensamblarse sobre la superficie de metales como Au, Cu, Ag generando SAM's [54]. De los compuestos orgánicos autoensamblados, los derivados de los tioles en superficies de oro han sido los más abordados [4]. Para la

formación de autoensambles se requieren fuertes interacciones o enlaces entre el sustrato y un grupo principal de átomos en las moléculas, como el de S-Au, además de interacciones laterales molécula-molécula en las monocapas. El grado de orden en las monocapas depende de muchos factores, incluidas las consideraciones geométricas, interacciones dipolo-dipolo y electrostáticas dentro de las monocapas, así como afinidad del grupo orgánico principal del agente surfactante hacia la superficie. La simplicidad y flexibilidad en la preparación de superficies autoensambladas sugiere a los procesos de autoensamble como un método con ventajas que permite variar las propiedades de los metales usándolos como electrodo [58]. No obstante las SAM's deben satisfacer al menos tres requerimientos: 1) Estar lo suficientemente unidos al sustrato, de manera que la superficie resista los efectos químicos y físicos del ambiente, 2) Ser homogéneos y de estructura compacta, para ello las superficies deben tener una composición y orden bien definido y 3) permitir que otros grupos funcionales puedan ser agregados a las superficies, convirtiéndolos así en un sistema conveniente para desarrollar sistemas con aplicaciones particulares[7].

### 2.3.1. Compuestos órgano sulfurados:

Los compuestos a base de azufre tienen una fuerte afinidad con las superficies de metales de transición (Au, Cu, Ag entre otros) [81] lo cual ha provocado que sean tema amplio de estudio en años recientes.

#### 2.3.1.1. Tioles

Dentro de la química orgánica, un tiol es un compuesto órgano sulfurado que contiene un grupo sulfhidrilo enlazado por un carbono -C-SH o R-SH, donde R representa grupo funcional con carbono. Los tioles funcionalmente son análogos de los alcoholes (es decir, el azufre toma el lugar del oxígeno en el grupo hidroxilo -u oxhidrilo- de un alcohol, R-OH). Es preciso mencionar que los tioles también se les conocen por el nombre de “mercaptanos” y muchos de ellos tienen olores muy penetrantes con parecido al ajo.

Es sabido que las monocapas de tioles, en general, pueden obtenerse mediante el tratamiento de superficies de oro en condiciones ambiente sumergiendo la superficie en una solución diluida conteniendo tioles (generalmente de entre 0.1 M a 0.1  $\mu$ M). Sin embargo, esta técnica ofrece poco control en el recubrimiento final. Por otro lado, existe la posibilidad de controlar la construcción molecular de la SAM variando el potencial de la superficie en un ambiente electroquímico.

### 2.3.1.2. Tioles aromáticos.

Dentro del estudio de fabricación de SAM's a base de compuestos órgano sulfurados, los tioles aromáticos sobre superficies de oro son una categoría que ha adquirido un mayor interés en años recientes sobre todo por sus potenciales aplicaciones en electrónica molecular y en biomedicina. Las monocapas de tioles aromáticos representan un sistema interesante debido a la presencia de electrones deslocalizados tipo  $\pi$  dentro del anillo aromático, lo cual se refleja en un incremento en la conductividad eléctrica y en la rigidez del anillo aromático fenilo, el cual reduce la flexibilidad molecular. Las SAM's basadas en tioles aromáticos ofrecen una oportunidad para mejorar el acoplamiento eléctrico entre los estado electrónicos de los electrodos y las especies redox en la solución [73]. Además, puede resultar de gran interés estudiar la cinética del electrodo mediante el uso de tioles aromáticos. Como ejemplo, las monocapas de tioles de larga cadena alifática ofrecen mayor resistencia y reducen la cinética del electrodo de manera significativa. Por otra parte es de esperar que las SAM's de tioles aromáticos muestren una barrera energética menor comparada con a la cinética del electrodo debido a la presencia de una alta densidad de electrones  $\pi$  deslocalizados en el anillo fenilo [71].

Los primeros experimentos que tratan sobre la adsorción de tioles netamente aromáticos fueron desarrollados por Hubbard [38] quien estudió la formación de monocapas de tiofenol, bencil mercaptano y otras moléculas aromáticas sobre platino y plata utilizando espectroscopía Auger (AES) y espectroscopía de pérdida de energía electrónica (EELS). Más tarde, mediante el uso de espectroscopia vibracional (SERS), se propuso que las moléculas aromáticas se adhieren a la superficie de Au por medio de la formación de enlaces tiolato, lo que he permitido describir la orientación de las moléculas sobre la superficie [12]. Rubinstein *et al.* fueron los pioneros en investigar la formación de SAM's basados en tioles aromáticos utilizando técnicas electroquímicas [60]. Los autores estudiaron la formación de tiofenol, bifenil mercaptano y terfenil mercaptano sobre superficies de Au y encontraron que la eficiencia de empaquetamiento, la estabilidad y el orden de las monocapas incrementas desde tiofenol hasta el terfenil mercaptano.

Crooks *et al.* [68] reportaron la formación de p-amino-tiofenol sobre la superficie de Au, encontrando que las reacciones de transferencia de electrones sobre las superficies modificadas por SAM's fueron afectadas por el pH del medio. Por otra parte, Lukarri *et al.*[49] estudiaron la formación de SAM's de p-aminotiofenol (conocido también como 4-ATP) sobre oro, encontrando que el potencial de oxidación cambia cuando los electrodos son modificados con SAM's en medio ácido.

Los tioles aromáticos poseen características prometedoras en la preparación de monocapas de tioles por diversas razones. Primero: los tioles aromáticos son altamente anisotrópicos y las interacciones moleculares son más fuertes que aquellas mostradas por los n-alcanotioles, lo cual puede llevar a generar una variedad de estructuras de empaquetamiento. Segundo, como se mencionó anteriormente, los electrones están más deslocalizados en los anillos aromáticos que en las cadenas de alcanos, dando como resultado una mejor conductancia eléctrica a través de los tioles aromáticos. Y por último, pueden ligarse diversos grupos funcionales al lado terminal opuesto de la molécula, la cual puede utilizarse para modificar las propiedades de electrodo de la superficie.

De la gran cantidad de estudios reportados sobre este tema, los tioles que contienen anillos aromáticos [63] o grupos heterocíclicos han sido los menos estudiados [75]. De estos compuestos, en especial aquellos que contienen un grupo terminal piridina, han sido utilizados para la inmovilización de proteínas sobre superficies metálicas [1, ?, 57]. El tiofenol es una molécula aromática con fórmula  $C_6H_6S$  y físico-químicamente es análogo del fenol, puede adsorberse fácilmente sobre la superficie del metal por el extremo del átomo de azufre, formando el enlace S-Au. En este trabajo se utilizó el compuesto similar al tiofenol, 4-aminotiofenol, también conocido como *p*-aminotiofenol ó 4-ATP. Algunas características generales se muestran en la Figura 2.4

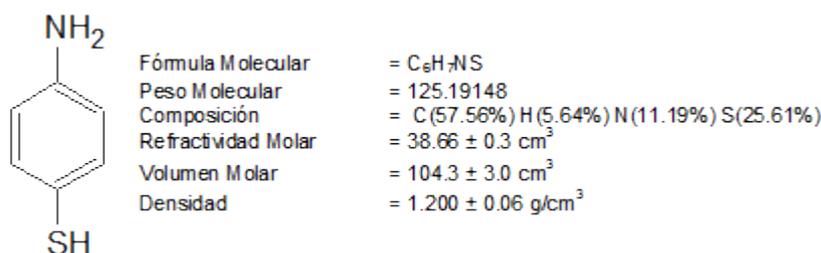


Figura 2.4: estructura y propiedades del 4-Aminotiofenol.

### 2.3.1.3. Capas autoensambladas de tioles sobre un electrodo de oro.

Se mencionó anteriormente la importancia autoensambles moleculares derivados de azufre sobre superficies de oro, debido a la formación de enlaces azufre-oro estables termodinámicamente [45]. La estabilidad termodinámica el enlace S-Au en un amplio intervalo de potenciales hacen a este sistema ideal para propósitos electroquímicos [59]. Tomando en cuenta factores como: morfología del sustrato, pureza del tiol, tipo

de adsorbato, concentración y tipo de solvente, temperatura, tiempo de crecimiento, longitud de la cadena de la molécula.

Es importante indicar que no existen procedimientos, o fórmulas definitivas para lograr la monocapa perfecta. La estabilidad de los tioles adsorbidos sobre oro como un sistema de una monocapa se basa en tres consideraciones a saber: 1) el oro es un metal noble cuyos óxidos son inestables en la superficie, por consecuencia ofrece gran resistencia a la oxidación por las condiciones ambientales 2) Existe una fuerte interacción entre el Au y el azufre que permite la formación de monocapas ante la presencia de otros grupos funcionales. 3) los alcanotioles de cadena larga o tioles fusionados con anillos aromáticos forman una monocapa compacta e impermeable sobre oro [66, 42].

La adsorción de tioles en Au toma desde unos segundos hasta minutos y no se requieren condiciones anaerobias, anhidras, incluso algunas SAM's son estables en condiciones de vacío. Aunque poco se sabe realmente sobre el efecto de los solventes con respecto al autoensamble. Por otro lado, de acuerdo a algunos estudios de voltametría cíclica, la curvatura de la superficie metálica no es un factor que afecte el crecimiento, los sustratos pueden variar desde dimensiones microscópicas a submicroscópicas y desde superficies poco rugosas hasta porosas, así como también desde películas hasta entidades nanométricas [43, 84, 46, 92, 80]. Estudios parecen coincidir en la importancia del anillo aromático en la molécula con tiol para la formación de estructuras más compactas [2, 3, 4].

Es posible incluso tener un amplio rango de grupos funcionales en la molécula adsorbida sin desordenar el proceso de autoensamble o desestabilizar la SAM.

## 2.4. Preparación de superficies autoensambladas a partir de precursores órgano-sulfurosos

Las rutas para el autoensamblado molecular de precursores organosulfurados tales como tioles, disulfuros o sulfuros, se forman (en mayor medida) de manera espontánea ya sea a partir de su fase líquida o como vapor. Los ensambles a partir de soluciones son siempre una forma práctica y suficiente para muchas aplicaciones de las SAM's, especialmente para aquellas que necesitan el contacto con otras fases líquidas en experimentos subsiguientes (por ejemplo, cultivo celular, o funcionalización).

### 2.4.1. Consideraciones sobre la adsorción de alcanotioles a partir de una solución

La ruta más común para la preparación de SAM's sobre oro, plata, paladio y otros metales es por inmersión de un sustrato adecuadamente preparado en una solución de etanol diluida con tioles (*ca.* 1-10 mM) por intervalos que van desde 12 hasta 18 h a temperatura controlada. Este procedimiento tiene sus orígenes desde los primeros sobre autoensambles, optimizando los parámetros experimentales para garantizar la reproducibilidad de las SAM's preparadas y por conveniencia. Por esta ruta se pueden obtener recubrimientos densos de adsorbato de manera rápida a partir de soluciones milimolares, en un amplio rango de tiempo entre unos cuantos milisegundos y varios minutos. Para un proceso de reorganización molecular lenta se requieren tiempos del orden de horas para maximizar la densidad de las moléculas y minimizar los defectos en la SAM. Sin embargo, existen un número de factores experimentales que pueden afectar la estructura de las SAM's obtenidas así como la velocidad de formación, tales como: El tipo de solvente, temperatura, concentración del adsorbato, tiempo de inmersión, pureza del adsorbato, concentración de oxígeno en la solución, limpieza del sustrato y la longitud de la cadena (o en general, la estructura) del adsorbato.

En la práctica, ciertas condiciones experimentales antes, durante y después de la preparación de las SAM's generan interfaces orgánicas con comportamientos funcionales reproducibles y deseados. Dichas características son aceptables para distintas aplicaciones de SAM's [60], pero para estudios primarios de ciertas propiedades de materiales tales como la capacidad de mojado, corrosión, tribología, o procesos de transferencia de carga (entre otros), se requiere comprender claramente cómo se minimizan los defectos de las SAM's para maximizar el orden de estos sistemas.

Aunque los efectos que pueden tener los parámetros: tiempo de inmersión, concentración del adsorbato, y estructura del adsorbato en las propiedades estructurales de las SAM's son poco conocidos, se desconoce aún más el efecto del solvente y la temperatura. A continuación se muestra el estado del arte de dichos factores, los cuales se basan en evidencia experimental o empírica.

#### 2.4.1.1. Solventes.

El etanol es el solvente de mayor uso para la preparación de SAM's. El espesor del recubrimiento molecular y la mojabilidad de las SAM's formadas a partir de soluciones de alcanotioles en solventes distintos al etanol (THF, DFA, acetonitrilo, ciclooctano, tolueno) no varía de manera significativa de los obtenidos a partir de

soluciones etanólicas [4]. Existen al menos otros cuatro factores que contribuyen al amplio uso del etanol: disuelve una variedad de alcanotioles con diferentes grados de carácter polar y longitud de cadena, es económico, se puede conseguir con alta pureza, y tiene bajo nivel de toxicidad. Los efectos de la elección del solvente en la cinética de formación y los mecanismos de ensamble son complejos y pobremente comprendidos.

Los estudios en este aspecto han llevado a un cierto nivel de comprensión cualitativo de como un solvente puede afectar el proceso de ensamble. La presencia de un solvente agrega parámetros adicionales al equilibrio dinámico que gobierna la adsorción de los tioles: las interacciones solvente-sustrato y solvente-adsorbato complican la termodinámica y cinética del ensamble. Las primeras pueden entorpecer las velocidades de adsorción de los tioles en solución, debido a que las moléculas del solvente deben ser desplazadas de la superficie previamente a la adsorción de tioles, los cuales son menos prevalentes en solución que las moléculas solvatadas.

Diferentes estudios sugieren que la velocidad de formación de SAM's de alcanotioles es más rápida en ciertos solventes no-polares (heptanos –hexanos) que en etanol [49]. El uso de hidrocarburos de cadena larga, tal como dodecaeno y hexadecaeno como solventes, reduce la velocidad de formación de manera tal que son comparables para aquellas SAM's formadas usando soluciones etanólicas[20].

Mediciones de ángulo de contacto y electroquímicas sugieren que las SAMs formadas de tioles en solventes orgánicos no polares son menos organizadas que las SAM's formadas en etanol [60]. Los líquidos polares (solventes débiles) para n-alcanotioles parecen reducir la cantidad de algunos tipos de defectos hallados en las SAM's y producen monocapas densamente empaquetadas.

La baja solubilidad de tioles en tales tipos de solventes y los bajos valores del calor de absorción de estos solventes (es decir, el calor asociado con cada interacción adicional de las moléculas del solvente con la superficie) probablemente aumentan la segregación de los tioles sobre la superficie metálica, y por lo tanto forman un ensamble de manera más eficiente [4, 62, 20] .

Las SAM's con pocos defectos conformacionales y defectos de vacancias también se pueden formar a partir de soluciones acuosas que contengan micelas de surfactantes iónicos o no-iónicos [89].

Aunque existen retos significativos en el estudio de los efectos del solvente en la formación de SAM's, queda claro que es un factor importante para la determinación de la calidad de la SAM que se forma y aún existen retos para una comprensión detallada de los complejos e interacciones dinámicas que suceden entre solvente, superficie, y adsorbato durante los procesos de formación.

#### 2.4.1.2. Temperatura

La formación de SAM's a temperaturas por arriba de los  $25^{\circ}C$  puede mejorar la cinética de formación y reducir el número de defectos en ellos [31].

Uosaki y colaboradores sugieren que el efecto de la temperatura es particularmente relevante durante los primeros minutos de la formación de una SAM, cuando se desarrolla gran parte del proceso de adsorción y reorganización [86].

#### 2.4.1.3. Concentración y tiempo de inmersión.

Estos dos parámetros están relacionados de manera inversa: bajas concentraciones de tioles en solución requieren tiempos de inmersión mayores [83].

En el caso de SAM's formadas sobre oro, la densidad superficial de moléculas ( cuando se obtiene el mayor recubrimiento ) es de alrededor de  $4.5 \times 10^{14} \text{moléculas/cm}^2$  [22] por tanto la concentración mínima para formar una SAM densa es de ca.  $1 \mu M$ , o  $6 \times 10^{14} \text{moléculas/cm}^3$ .

En la práctica, las SAM's formadas por inmersión durante una semana con concentraciones por debajo de  $1 \mu M$  no exhiben las mismas propiedades físicas de aquellos formados a partir de soluciones más concentradas [4].

Diversas evidencias experimentales y espectroscópicas sugieren que las propiedades promedio de las SAMs formadas a partir de n-alcanotioles (mojabilidad, masa de cubrimiento, y la estructura deducida por RAIRS) no cambian de manera significativa cuando se exponen a soluciones de tioles de aprox 1mM por más de 12-18 hrs, sin embargo para algunas aplicaciones, la formación por periodos de más días puede mejorar la reproducibilidad de experimentos subsiguientes que usan las SAMs , por ejemplo, los estudios de transferencia electrónica a través de las SAM's [4, 55]

Por otra parte, estudios de electroquímica [16] y STM [69], indican que la estructura de la SAM puede seguir evolucionando por periodos de inmersión de 7 a 10 días. Estos resultados implican que el recubrimiento de la superficie incrementa con el tiempo de inmersión y sugiere dos consecuencias.

- El número de defectos de vacancias en las SAM's decrece y
- Los defectos conformacionales en las cadenas de alcanos decrecen.

#### 2.4.1.4. Purezas de Tioles

Las impurezas comúnmente derivadas del uso de tioles son los disulfuros como producto de oxidación. Los experimentos sugieren que las trazas de estos materiales

(< 5 %) no necesariamente impiden la formación o alteran la estructura de la SAM [59]. Sin embargo, los disulfuros usualmente son menos solubles que sus precursores tioles, la reducción de la solubilidad puede resultar en la fisiorción de estos materiales y la alteración de las propiedades físicas de las SAM [66]. Pueden encontrarse contaminantes de tipo polar, oxidados (sulfonatos, etc.) percolando los tioles sobre alumina neutral activada previo a su uso [42].

#### 2.4.1.5. Contenido de oxígeno en la solución

Existe poca evidencia cuantitativa acerca de los efectos que el oxígeno puede tener sobre la velocidad de formación y la estructura de las SAM's que se forman cuando está presente en solución. Se sugiere desplazar el  $O_2$  del solvente purgando la solución con un gas inerte, como argón, previo a la preparación de las soluciones de tioles, y su conservación en una atmósfera inerte durante la formación mejora la reproducibilidad de sus propiedades [4].

La reducción de la concentración de oxígeno en las soluciones limita la oxidación de los tioles a sulfonatos y otras especies oxigenadas. Esta precaución es más importante para SAM's preparadas sobre paladio, plata, cobre, y platino, que aquellas preparadas sobre oro.

#### 2.4.1.6. Limpieza del sustrato.

La formación de SAM's sobre los sustratos que son manipulados en una atmósfera de laboratorio, es esencialmente un proceso de intercambio: cualquier material no deseado que se encuentre adsorbido sobre la superficie previo a la inmersión en una solución de tioles debe ser desplazado. La suposición que soporta a este argumento es que los tioles son de hecho, capaces de desplazar los adsorbatos misceláneos que están presentes.

La adsorción de tioles primero requiere la desorción de los contaminantes e impurezas, la velocidad de dicha desorción debe, por tanto, afectar la cinética de formación. Los SAM's de tioles son más fáciles de obtener cuando el sustrato se sumerge en una solución con tioles en un intervalo de tiempo de *ca.* 1 hr. de preparación, pero antes dichos sustratos deben limpiarse con agentes fuertemente oxidantes tales como solución piraña ( $H_2SO_4 : H_2O_2$ ) o plasmas de oxígeno. La exposición a las condiciones ambientales por periodos de tiempo prolongado parece permitir la adsorción de materiales que no son desplazados fácilmente durante el tiempo típico permitido para la formación de las SAMs

#### 2.4.1.7. Adsorción de disulfuros y sulfuros provenientes de la solución

La evidencia disponible sobre la formación de SAM's, ya sea a partir de tioles o adsorbatos análogos a disulfuros, sobre Au sugiere que ambos llevan a la generación de monocapas de estructura similar [75]. Un factor que ha llevado al uso predominante de tioles como el reactivo de elección para la formación de SAM's es que los tioles tienen mucho mayor solubilidad que los disulfuros. La baja solubilidad de los disulfuros los hace difíciles de usar en solución, y su precipitación ha sido identificada como una fuente importante de contaminación tipo multicapa sobre el sustrato si las condiciones de la preparación de la muestra no son controladas cuidadosamente[75]. Pese a ello, los disulfuros permanecen como un adsorbato conveniente para el ensamble de SAM's mixtos.

# Capítulo 3

## Métodos analíticos

### 3.1. Voltametría cíclica (CV)

La voltamperometría comprende un amplio grupo de técnicas electroquímicas. Estas técnicas se pueden utilizar para el estudio de la composición de una solución, mediante las relaciones corriente-potencial obtenidas de una celda electroquímica, y con la respuesta corriente-tiempo a potencial controlado de un electrodo. Lo anterior se logra aplicando una tensión controlada a la interfaz electrodo-disolución del electrodo de trabajo y midiendo la corriente que circula por el mismo. Para poder llevar a cabo este proceso es necesario el uso de, al menos, dos electrodos: el electrodo de trabajo (que es aquel en el que se van a producir los procesos electroquímicos que se desea analizar) y un contraelectrodo que permita cerrar el circuito para que la corriente circule [50]. Sin embargo, realizar una medición de voltametría en una configuración a dos electrodos supone una serie de situaciones derivadas de que en el contraelectrodo también se producen procesos electroquímicos que van a afectar a la medición de aquellos que ocurren en el electrodo de trabajo.

Para poder contrarrestar estos problemas se necesita una configuración de 3 electrodos y el uso de un potenciostato que permita controlar la corriente aplicada a la interfaz del electrodo de trabajo. A continuación se describen las características de los electrodos :

1. Contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE o AE): Permite la circulación de la corriente hacia el electrodo de trabajo. La caída de potencial que se produzca en el contraelectrodo no es importante para el funcionamiento del sistema (salvo que pudiese provocar una saturación del potencial total aplicado).
2. Electrodo de referencia (RE): Este debe cumplir dos condiciones. Primero, el electrodo de referencia debe conectarse a una entrada de alta impedancia del

potenciostato de forma que no se produzca circulación de corriente por el mismo. La segunda condición que debe cumplir el electrodo de referencia es que debe ser muy estable ante cambios de concentración en la disolución de manera que la diferencia de potencial de la fuente I/V pueda considerarse constante.

3. Electrodo de trabajo (WE): es el electrodo sobre el que se quieren realizar las medidas. El objetivo es poder aplicarle una diferencia de potencial controlada y medir la corriente que circula por él

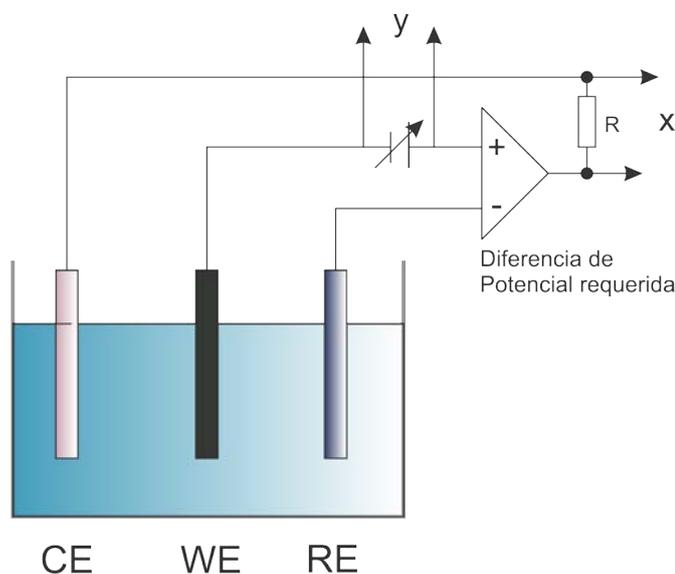


Figura 3.1: Experimento potenciostático de tres electrodos en una celda electroquímica de una sola cámara; aquí la contrareacción en el CE es la evolución reductiva del hidrógeno a partir de los protones obtenidos del electrolito.[75]

Utilizando este arreglo se puede registrar una curva de polarización *I vs* potencial utilizando un potenciostato que sirve para 1) controlar el voltaje entre el WE y el RE y 2) para medir el flujo de corriente entre WE y CE. Este principio se muestra en la Figura 3.1, donde el arreglo indica la caída de potencial entre el RE y el WE (determinado por el producto  $(IR)$ , donde R es la resistencia debida al electrolito entre el WE y RE, conocido como resistencia descompensada). Esta resistencia origina una caída en el potencial en la solución durante el flujo de corriente atribuido a la ley de Ohm. Esta caída incrementa con la resistividad de la solución y con la distancia entre el WE y el punto de referencia. Por esta razón es recomendable colocar el RE fuera de la ruta de la migración de iones entre el WE y el CE. Cuando esto no es posible (por la configuración del dispositivo) debe intentarse colocar el RE lo más cerca posible

del WE para evitar pérdidas de medición de potencial entre WE y RE, las cuales son responsables de mediciones incorrectas o de control[75].

El efecto de la resistencia descompensada puede calcularse o medirse por separado, se esa manera se pueden hacer correcciones para poder realizar análisis de los datos. En principio es posible desarrollar los experimentos de polarización corriente-voltaje sin usar un potenciostato [75], pero el control del potencial no es tan preciso, además estos dispositivos están disponibles a precios accesibles.

Cuando el potencial de un electrodo de trabajo cambia, pueden fluir dos tipos de corriente: corrientes capacitivas y corrientes de Faraday. Mientras que las corrientes de Faraday están relacionadas con un proceso de oxidación, las corrientes capacitivas no. Cuando se cambia potencial de un electrodo, su densidad de carga en la interfaz electrolito/electrodo también cambia, dando lugar a un flujo transitorio de una corriente balanceada [28, 50].

Debido a que éste flujo de corriente capacitiva no está relacionado a ninguna reacción redox, es tratada usualmente como una “corriente de fondo” a la reacción de interés. Desde un punto de vista práctico, para velocidades altas de barrido (es decir cambios rápidos en el potencial del electrodo) el flujo de las corrientes altamente capacitivas puede traslaparse de manera importante con las señales de estudio, pudiendo alterar el análisis de CV.

Para ejemplificar los principios del uso de la voltametría cíclica (CV) utilizaremos como ejemplo la reacción reversible de una molécula que contiene un sitio de hierro como una entidad activa redox [53].

La Figura 3.2 muestra los principios de la generación de una curva de voltametría cíclica. Un potencial linealmente independiente (en relación al RE) se impone sobre el electrodo de trabajo. El escáner de CV inicia a un potencial ( $E_1$ ) y se detiene hasta alcanzar un potencial final ( $E_2$ ) -puede hacerse a la inversa- y entonces regresa al potencial inicial. La velocidad de barrido ( $v$ ) es el cambio del potencial como función del tiempo ( $dV/dt$ ) y puede deducirse a partir del gradiente de la curva. Durante el barrido, se registra la corriente de flujo. Debido a que el potencial y la corriente son funciones del tiempo, pueden ser interrelacionadas fácilmente y puede representarse entonces el flujo de corriente como una función del voltaje aplicado al electrodo. La figura 3.2 c) muestra el resultado de un experimento CV: una curva de voltametría cíclica, o voltamograma, de un proceso de difusión controlada (por la influencia de la transferencia de masa). Tal como se muestra en la curva de CV, cuando se incrementa el voltaje de  $E_1$  a  $E_2$  con una velocidad de barrido  $v$ , al inicio no hay flujo de corriente, con la excepción de la corriente capacitiva de fondo. Desde

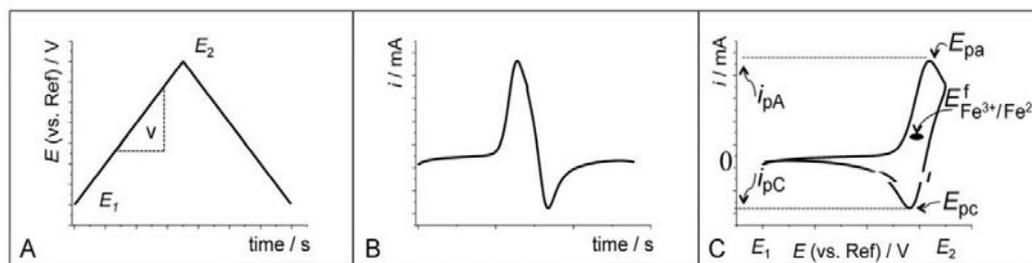


Figura 3.2: Durante la voltametría cíclica (CV), un potencial (en relación al electrodo de referencia utilizado) es aplicado al electrodo de trabajo. Un escáner de CV inicia en a un potencial inicial,  $E_1$ , y hace un barrido hasta el potencial final (potencial inverso),  $E_2$ , y entonces se regresa hasta el potencial,  $E_1$  a una determinada velocidad de barrido,  $v$ ; después, se registra el flujo de corriente. El espectro muestra el potencial aplicado (A) y el flujo de corriente como función del tiempo (B). el espectro derivado (C), el cual muestra la corriente como una función del potencial, es conocido como una curva voltamétrica cíclica

un cierto potencial, la corriente comienza a incrementarse hasta un valor máximo debido a una reacción de oxidación electroquímica sobre la superficie del electrodo, y decrece más adelante. Este máximo de corriente se le conoce como pico de corriente, para el proceso de oxidación anódico ( $i_{PA}$ ). El potencial respectivo donde ocurre el máximo de corriente es llamado el pico de potencial, en este caso se denomina como (EPA). Después de alcanzar el punto  $E_2$ , y decrecer el potencial de regreso hasta  $E_1$ , inicia la reacción de reducción respectiva y pueden identificarse el pico de corriente catódica ( $i_{PC}$ ) y el pico de potencial asociado ( $E_{PC}$ ).

La voltametría cíclica proporciona una herramienta sofisticada para estudiar sistemas de reacción, los cuales involucran la transferencia de electrones. La investigación simultánea de la dependencia del tiempo por medio de la variación en la velocidad de barrido así como la dependencia del potencial permite reconocer la presencia de diferentes especies. Sin embargo este reconocimiento puede volverse tedioso basado en las curvas  $I$  vs  $t$  obtenidas a partir de experimentos con escalones de potencial paso a paso. Sin embargo, su uso como técnica para investigar mecanismos de reacción se puede entorpecer por dos desventajas principales. Primero, las curvas de voltametría de sistemas complejos no pueden predecirse con facilidad, es decir, la visualización de modelos que contienen transferencia de electrones y reacciones químicas homogéneas demandan a un alto nivel de experiencia y entrenamiento. Por lo tanto la respuesta analítica para tales experimentos no necesariamente prueba o descarta un mecanismo de reacción. Segundo, la información estructural no puede ser obtenida únicamente a

partir de estos métodos electroanalíticos. El aislamiento y posterior identificación de intermedios y productos se requiere para verificar con certeza un modelo propuesto basado sobre los resultados obtenidos.

## 3.2. Microscopio de Efecto Túnel

Hasta principios de 1979, varias técnicas de caracterización, tales como la espectroscopía de electrones Auger(AES), la espectroscopía de fotoelectrones de Rayos-X(XPS), Dispersión de Rayos X Superficiales y Difracción de Electrones de Baja Energía(LEED), fueron técnicas fundamentales para la caracterización de superficies. Estos métodos pueden analizar elementos y capas agregadas de películas delgadas; razón por la cual fueron reconocidas ampliamente como métodos generales analíticos.

Sin embargo estas técnicas no son realizadas *in-situ*, ya que la muestra de análisis generalmente es transferida a un ambiente al vacío. El microscopio de efecto túnel (STM), fue desarrollado a principios de la década de 1980 por Gerard Binnig y Heinrich Rohrer, galardonados con el premio nobel en física en 1986 por este invento [9, 4].

Los componentes principales del STM incluyen

- Una punta afilada atómicamente. Las puntas de STM comúnmente se fabrican de alambres de metal (Por ejemplo, Tungsteno, Pt-Ir, Oro). El procedimiento de preparación de las puntas afiladas atómicamente incluye tratamientos preliminares *ex-situ*, tales como clivaje, decapamiento químico y posteriores tratamientos *in situ* como son recocido, emisión de campo/evaporación, e incluso fracturas suaves de la punta haciéndola tocar la superficie de una muestra.
- Un rastreador (Scanner) para mover la punta sobre el área de estudio de la superficie de la muestra. Se usan cerámicas piezoeléctricas en escaners como transductores electromecánicos, ya que ellos pueden convertir señales eléctricas de 1 mV a 1kV en movimiento mecánico en el intervalo de fracciones de Angstroms ( $\text{Å}$ ) a unos pocos micrómetros ( $\mu\text{m}$ )
- Electrónica de retroalimentación para controlar la separación punta-muestra.
- Sistema de cómputo para controlar la posición de la punta, adquirir datos, y convertir datos en una imagen.

Otros componentes indispensables son

- Un sistema de posicionamiento no fino para transportar la punta dentro de la distancia de tunelamiento de la muestra y, cuando se requiere (por ejemplo para cambiar la muestra), para retraerla a una distancia suficiente (unos pocos mm).
- Aislamiento de vibraciones. Para una operación estable del STM, los cambios en la separación punta-muestra causados por vibraciones deben mantenerse a menos de  $\sim 0.01\text{\AA}$ . El amortiguamiento de vibraciones requerido se logra suspendiendo el sistema STM interno con la punta y muestra con resortes muy suaves y utilizando la interacción entre la corriente inducida en placas de cobre anexas al sistema interno y el campo magnético de los magnetos permanentes montados en el sistema externo.

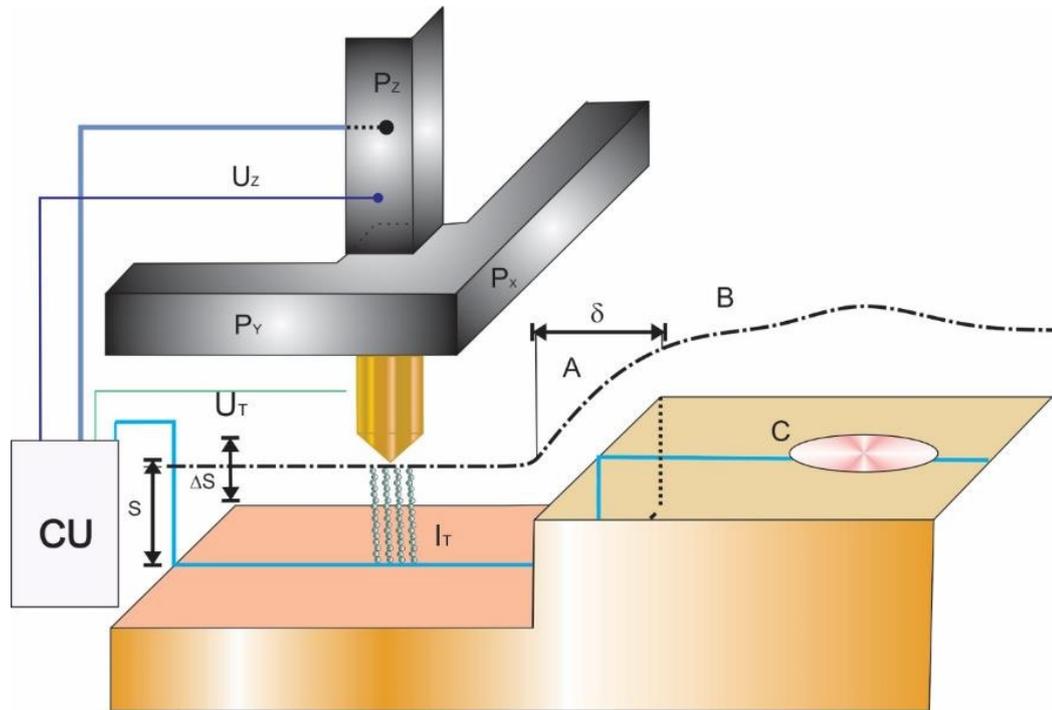


Figura 3.3: Diagrama típico de un microscopio de efecto túnel. De acuerdo a [11].

En la Figura 3.3 se muestra un esquema típico del principio de operación del STM, los piezo eléctricos  $P_x$  y  $P_y$  hacen un barrido sobre la superficie de estudio. La unidad de control (CU) aplica un voltaje apropiado  $U_z$  al piezo-conductor  $P_z$  para mantener la corriente túnel constante  $I_T$  a un voltaje de tunelamiento constante  $U_T$ , la línea punteada indica el desplazamiento  $Z$  en un barrido sobre un escalón de la superficie (A) y una in-homogeneidad química (B).

### 3.2.1. Principio de operación del microscopio de efecto túnel

Un microscopio de efecto túnel es, en esencia, un arreglo para llevar una punta afilada, usualmente de tungsteno o de una aleación de platino-iridio, a una región de 5 a 10 Å de la superficie bajo investigación [9]. A tales distancias las funciones de onda de la punta y la superficie se traslapan, permitiendo a la corriente de tunelamiento fluir entre ellas. La corriente de tunelamiento puede controlarse aplicando un voltaje de aceleración, de unos cuantos volts para semiconductores. Un voltaje de aceleración positivo aplicado sobre la muestra permite que la carga fluya de estados ocupados sobre la punta a estados vacíos sobre la muestra. La punta se monta sobre un escáner piezoeléctrico que le permite ser transportado en tres direcciones ortogonales. Después de establecer una corriente de tunelamiento se barre el área de interés con la punta aplicando rampas de voltaje a ambos piezoelementos en las direcciones  $x$  y  $y$  mientras que la distancia entre muestra y punta se ajusta para mantener una corriente de tunelamiento previamente ajustada. En la práctica esto se logra por medio de un mecanismo de retroalimentación que ajusta el voltaje del piezo en  $Z$  para controlar la distancia entre la muestra y la punta. A esta operación se le conoce como el modo de digitalización de imagen a corriente constante. Más adelante se mencionan otros modos de operación del STM.

La gran resolución espacial del STM es producto de la extrema sensibilidad de la corriente túnel a cambios en la distancia muestra-punta. Los argumentos de la teoría de la perturbación basados en el formalismo de Bardeen para el tunelamiento [11], muestran que la corriente túnel,  $I$ , y la distancia de la punta,  $z$ , están relacionados por la ecuación :

$$I = \Sigma_{S,T} |\Psi_S|^2 |\Psi_T|^2 \exp(-2\kappa z), \quad (3.1)$$

donde  $\kappa$ , es el inverso de la velocidad de decaimiento dado por  $\kappa = (m\phi/\hbar)^{1/2}$ ,  $|\Psi_S|^2$  y  $|\Psi_T|^2$  son las densidades de estados en la superficie de la muestra y de la punta, respectivamente. Para una función trabajo de  $\phi = 4.5eV$ ,  $\kappa \approx 1\text{Å}^{-1}$ , por lo tanto un cambio en  $z$  de tan solo  $1\text{Å}$  resulta en un cambio de  $e^2$  en  $I$ , esa es la razón de la gran resolución vertical en el STM. Nótese que a este nivel de teoría, no se hace distinción entre la punta y la muestra; en la ecuación 3.1 se describe una unión plana simétrica. Sin embargo, en realidad, la punta es un electrodo afilado atómicamente cuyas dimensiones son responsables de la gran resolución lateral lograda por el STM. Tersoff y Hamann asumen que la punta puede considerarse como una esfera uniforme de radio  $R$  y en el límite de  $R \rightarrow 0$  la punta se vuelve una fuente puntual localizada

en alguna posición  $r_0$ . Entonces para voltajes de aceleración bajos se demostró que :

$$I \propto \sum_S |\Psi_S(r_0)|^2 \delta(E_s - E_F), \quad (3.2)$$

nótese que las propiedades de la punta no son importantes; en esta aproximación la corriente depende únicamente de la densidad de estados de la muestra en el nivel de energía de Fermi ( $E_F$ ) evaluadas en la posición  $r_0$  de la punta. Pero en la realidad, la punta tiene un tamaño de manera que  $r_0$  corresponde al centro de la curvatura de la punta. Este punto está localizado a una distancia  $R+z$  de la superficie de la muestra, donde  $z$  es la distancia desde la parte más afilada de la punta y la superficie. Debe tomarse en cuenta que para un valor dado  $z$ , cuando  $R$  se vuelve mayor (es decir una punta más gruesa) la resolución decrece ya que las imágenes de STM reflejan la densidad de estados a distancias mayores de la superficie de la muestra. Las ecuaciones 3.1 y 3.3 demuestran que el STM contiene información tanto de la topografía de la superficie como de la densidad de estados de la muestra. En el modo de operación a corriente constante, esto se ve reflejado por la variación en la posición de la punta, y registrado como cambios en el voltaje del piezo en  $Z$ . Si la densidad de estados es constante sobre toda la superficie, entonces la imagen registrada en STM únicamente reflejara variaciones en la estructura geométrica de la superficie. Sin embargo, este comúnmente no es el caso, incluso para superficies metálicas, donde los enlaces son altamente isotrópicos, existe corrugación significativa en la densidad de estados a distancias de tunelamiento comunes (5-10 Å).

Por otra parte, las superficies semiconductoras que están unidas por medio de enlaces covalentes direccionales y las imágenes de STM en general contienen contribuciones tanto geométricas como electrónicas. Es importante notar que debido a que la corriente túnel depende de la densidad de estados cercana a  $E_F$ , el STM no necesariamente revela las posiciones de los átomos en la superficie, más bien revela la densidad local de estados electrónicos [56]. Esto es particularmente cierto en las superficies semiconductoras, en las cuales la interacciones de los enlaces dan lugar a un incremento en la densidad de carga entre átomos. Incluso, debido a que el STM puede digitalizar imágenes de estados ocupados y no ocupados dependiendo del voltaje de la diferencia de potencial aplicada, la transferencia de carga entre los sitios puede provocar que estos estados estén localizados en diferentes regiones de la celda unitaria. De forma más general, la interacción de los adsorbatos con superficies semiconductoras, al menos en principio, está controlada por la presencia de enlaces sueltos en la superficie. Estos enlaces sueltos tienen un carácter piezoeléctrico predominante

y por tanto la densidad de estados tanto ocupados como no ocupados exhibe máximos en los sitios atómicos.

Como ya se ha mencionado, al momento de hacer un barrido de la punta sobre la superficie de una muestra se obtienen patrones de topografía de la superficie, cuando el voltaje de aceleración de la punta es *positivo* con respecto a la muestra, la imagen de STM corresponde al mapa superficial de los *estados electrónicos ocupados*. Y cuando el voltaje de la punta es *negativo* respecto de la muestra, se obtienen imágenes de *estados desocupados*. Por lo tanto, el máximo en una imagen de STM puede corresponder tanto a protuberancias topográficas sobre la superficie, como a un incremento en la densidad local de estados.

Recordemos entonces que cinco son los parámetros variables en el STM, los cuales corresponden al movimiento lateral  $x$  y  $y$ , la altura  $z$ , el voltaje de aceleración (Bias)  $V$ , y la corriente túnel  $I$ . Dependiendo de cómo se varíen estos parámetros, se definen tres modos de operación del STM [56]:

- Modo a corriente constante: En este modo,  $I$  y  $V$  se mantiene constantes,  $x$  y  $y$  se varían para hacer el barrido de la superficie con la punta y se mide  $z$
- Modo a altura constante, el cual es también llamado imágenes de corriente. En este modo,  $z$  y  $V$  se mantienen constantes,  $x$  y  $y$  se varían al momento de rastrear la superficie con la punta, y se mide  $I$ . Por razones obvias, el modo a altura constante es útil únicamente en aplicaciones donde la superficie es relativamente plana [82].
- Espectroscopía de tunelamiento (STS). La cual es una serie de varios modos durante los cuales se varía  $V$ .

A continuación se describe en detalle cada uno de los modos de operación [56].

**Modo a Corriente Constante.** Este es el modo de adquisición de imágenes por STM de mayor uso. Es esta modalidad la punta barre la superficie a una corriente y voltaje constante. Para mantener la corriente de tunelamiento a un valor predeterminado, un servo-sistema ajusta continuamente la posición vertical de la punta variando el voltaje de retroalimentación  $V_z$  en el manipulador piezoeléctrico  $Z$ . En circunstancias ideales de superficie electrónicamente homogénea, la corriente constante significa en esencia una separación constante, es decir, la punta de barrido rastrea todas las características de la topografía de la superficie. La altura de los accidentes de la superficie se obtiene de  $V_z$ . De esta manera la altura del relieve de la superficie  $z(x,y)$  se adquiere como función de la posición de la punta en la superficie. Las ventajas

de la modalidad a corriente constante recae en la posibilidad de sondear superficies las cuales no son necesariamente de espesor atómico y en la habilidad de determinar la altura de la superficie de forma cuantitativa a partir de  $V_z$  y la sensibilidad del manipulador piezoeléctrico. La desventaja está en la velocidad limitada de barrido debido a la respuesta en tiempo finito del servo-sistema.

**Modo a Altura Constante.** En este modo, se barre con la punta a través de la superficie con  $V_z$  constante y las variaciones en la corriente túnel se registran como función de la posición de la punta. El voltaje de aceleración se fija y los circuitos de retroalimentación se disminuyen o se apagan por completo. El paso de la punta sobre la superficie puede hacerse a mucha mayor velocidad que en modo a corriente constante, ya que el servo sistema no tiene que responder a los accidentes de la superficie que pasan por debajo de la punta. Esta habilidad se valora especialmente para estudiar procesos dinámicos en tiempo real, particularmente para hacer grabaciones en video de STM. Las desventajas son las siguientes: La técnica es aplicable únicamente a superficies relativamente planas; y, la determinación cuantitativa de las altura topográficas a partir de la variación de la corriente túnel no es sencilla debido a que es necesaria una determinación por separado de la altura de la barrera efectiva para calibrar  $z$ .

**Espectroscopía de tunelamiento (STS)**, dicha espectroscopía involucra el posicionamiento de la punta a una altura fija dada y registra la variación en la corriente de tunelamiento cuando se varia el voltaje de aceleración dentro de un intervalo de energía cercano a  $E_F$  (comúnmente  $-3V \leq E \leq 3V$ ). En la práctica esto se logra liberando el circuito de retroalimentación y empleando un circuito tipo muestra-soporte para mantener la punta en su posición original. Stroscio *et al.* [67], demostraron que una gráfica de  $(dI/dV)/(I/V)$  contra eV corresponde a la densidad de estados de la muestra en la vecindad de  $E_F$ . Sin embargo, esta correspondencia no es tan sencilla. Primero, cada espectro contiene un fondo que se asume varía suavemente, al menos dentro de la escala del ancho de los atributos en ese espectro. Segundo, se asume que las propiedades electrónicas de la punta no contribuyen al espectro observado. Esto requiere que la densidad de estados de la punta no varíe de manera significativa o exhiban estructuras pronunciadas sobre el intervalo de energía del espectro. A pesar de que esta condición puede satisfacerse utilizando una punta metálica, ocasionalmente la contaminación ya sea por interacción con la superficie o con los adsorbatos producirá una punta que tenga una estructura electrónica pronunciada. Mientras que tales puntas pueden llevar a la obtención de imágenes de resolución atómica bien definidas, la interpretación de sus correspondientes espectros de STS es extremadamente

difícil. Sin embargo, ajustando las condiciones de la punta, por ejemplo, aplicando una diferencia de potencial grande o tener una corriente mayor, o ambas, es posible obtener una punta que permita estudiar las propiedades electrónicas de la muestra bajo estudio.

### 3.2.2. Preparación de las puntas

La punta de tunelamiento es uno de los elementos cruciales del STM. La geometría e identidad química de la punta influyen las mediciones tanto topográficas como espectroscópicas. Las mejores imágenes se obtienen cuando el tunelamiento está limitado a un átomo metálico simple al final de la punta. Pueden detectarse mediciones anómalas cuando ocurre tunelamiento simultáneo a través de varios átomos en la punta (por ejemplo imágenes con efecto de doble punta). Si la corriente de tunelamiento primaria del átomo más cercano es similar en magnitud a la corriente de tunelamiento de fondo de átomos vecinos, no se apreciarán las características a escala atómica de la muestra. Si el átomo al final de la punta no es metálico, el espectro de tunelamiento del STM no representará la estructura electrónica verdadera de la superficie de la muestra, además los átomos de puntas no metálicas pueden hacer inestable la corriente de tunelamiento. La retroalimentación provoca que la punta se acerque más a la muestra para compensar la falta de corriente de tunelamiento y, dado el caso, puede provocar que la punta se impacte contra la muestra. No obstante, una buena punta es necesaria no solo para obtener resolución atómica sino también para la eliminación de desperfectos en la punta debido a variaciones en la conductancia [14, 82].

Las puntas de STM son fabricadas comúnmente de alambres de tungsteno o platino-iridio. Éste último es utilizado para estudios a condiciones ambiente debido a la sensibilidad del tungsteno a la corrosión. A continuación se describen las técnicas de preparación para obtener puntas de tungsteno, debido a que este material es el de mayor elección para estudios de STM en UHV, en condiciones de ambiente controlado y el electroquímica. En general se han utilizado alambres de tungsteno tanto policristalinos como orientados en  $\langle 111 \rangle$ , este último es considerablemente más caro pero se ha reportado que con él se obtienen mejoras en la obtención de imágenes en alta resolución.

En la literatura existen muchas discusiones acerca de los problemas con los tratamientos de la punta, ya que persiste el problema de obtener puntas reproducibles con capacidad para obtener imágenes de resolución atómica. A continuación se describen algunos de los hechos que se mencionan [14]:

1. Una punta de tungsteno, preparada por decapado electroquímico, con un extremo final perfectamente fino de radio pequeño observado por TEM o SEM, no proporciona resolución atómica de manera inmediata.
2. La resolución atómica puede aparecer de forma espontánea después de repetidos procesos de tunelamiento por un tiempo de duración no predecible.
3. Una punta estrellada usualmente recupera su capacidad para obtener resolución atómica, de manera inesperada y espontánea.
4. Durante un barrido simple, la punta experimenta, de manera usual, cambios inesperados y espontáneos que pueden alterar de forma dramática la visión y resolución de una mitad de la imagen de STM a otra mitad.
5. Se han demostrado varios procedimientos de afilado de la punta *in situ* o *ex-situ*. La mayoría de ellos pueden proporcionar resolución atómica, pero usualmente provocan que las puntas tengan mal aspecto al inspeccionarlas con SEM o TEM.
6. Las puntas que proporcionan resolución atómica suelen ofrecer curvas de tunelamiento I/V no predecibles ni reproducibles.
7. Una punta cortada mecánicamente a partir de un alambre de Pt-Ir suele ser útil incluso si parece torcida bajo el SEM o TEM

Sabemos que la preparación y caracterización de la punta es uno de los principales problemas experimentales del STM, y es de esperarse una mejor comprensión y desarrollo en el futuro cercano.

### 3.2.2.1. Decapado electroquímico de las puntas

El arte de hacer puntas afiladas utilizando el decapado electroquímico comenzó en la época de los años 50 para preparar muestras utilizadas en la microscopia de campo iónico (FIM). El procedimiento preferido para la fabricación de puntas de STM es el método de corte utilizando corriente directa (c.d.)<sup>[14]</sup>, en la Figura 3.4 se muestra un arreglo típico para dicha técnica. El sistema consiste de un vaso de precipitados que contiene un electrolito, usualmente una solución acuosa 2M de NaOH. Se coloca una pieza de alambre de tungsteno(W), montado en un micrómetro, y se coloca cerca del centro del vaso; de manera que se pueda ajustar la altura relativa del alambre de W a la superficie del electrolito. El cátodo, o contraelectrodo, es una pieza de acero inoxidable o de platino colocada en el vaso de precipitados. La forma y localización del

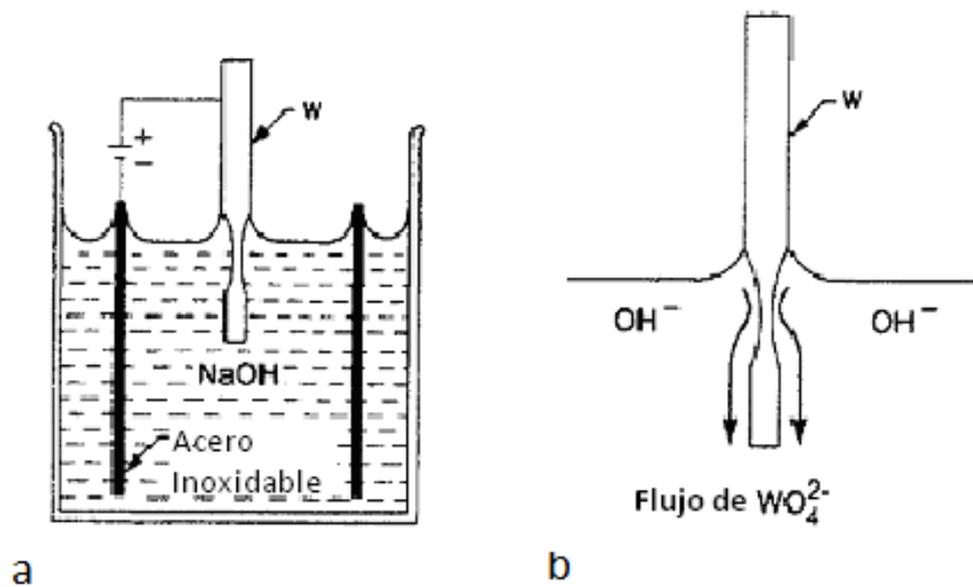
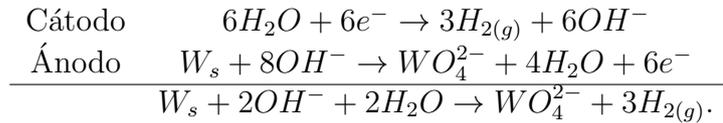


Figura 3.4: Decapado electroquímico de puntas de tungsteno. (a) Un alambre de tungsteno de entre 0.25 a 0.5 mm de diámetro, se inserta verticalmente en una solución 1N de NaOH. Se utiliza un contra electrodo, usualmente una pieza de platino o de acero inoxidable y se mantiene a potencial negativo respecto del alambre de tungsteno. (b) Ilustración esquemática del mecanismo de decapado donde se muestra el “flux” del anión tungstato hacia los lados del alambre en la solución.[26]

cátodo tiene poco efecto en el proceso de decapamiento, el cual puede ser elegido de manera conveniente. Se aplica un voltaje positivo de entre 4 a 12 V sobre el alambre, el cual es el ánodo. El decapado tiene lugar en la interface aire electrolito. La reacción electroquímica es la siguiente:



El proceso solo toma unos minutos. Cuando el cuello del alambre cerca de la interfase se vuelve lo suficientemente delgado, el peso del alambre en el electrolito fractura el cuello. La parte inferior del alambre se precipita en la solución. De hecho este procedimiento genera dos puntas: la que se queda en el soporte y la que se precipita en la solución.

También es posible obtener puntas afiliadas utilizando c.a., las cuales se obtienen utilizando un ensamble de electrodos similar al de c.d., excepto que se aplica un voltaje c.a.. El voltaje aplicado depende de la forma deseada de la punta. La reacción con c.a. es muy violenta de manera que el alambre de tungsteno puede fracturarse durante el proceso de decapado. Si se aplica un voltaje muy alto se puede derretir el alambre dando lugar a la formación de una perla en lugar de una punta afilada[13]. Las puntas obtenidas por esta vía son más robustas que las obtenidas por c.d. Pero no son capaces de ayudar a la obtención de imágenes con resolución atómica.

Una ventaja significativa del método con c.a. es la velocidad de decapado. El proceso con c.d. es muy lento y puede, dependiendo de la concentración de la solución, tomar hasta 10 minutos para obtener una punta. En contraste, el proceso que utiliza c.a. comúnmente toma menos de 1 minuto. Existen varios parámetros, enunciados a continuación, que afectan el proceso de decapado:

- El potencial de la celda. Virtualmente cualquier voltaje entre 4 y 12 V es adecuado.
- La forma del menisco. Ya que afecta la relación de aspecto y la forma general de la punta. Si la posición del menisco cae mucho durante el proceso de decapado, se requiere un ajuste de la altura del alambre para obtener la forma deseada.
- La concentración del electrolito. Mientras menor sea la concentración del electrolito, más lento será el proceso de decapado. La longitud del alambre en la solución. Ya que afecta el radio de curvatura del final de la punta. Para un

alambre de 0.25 mm de diámetro, la longitud óptima de alambre dentro del líquido es de entre 1 a 3 mm.

El parámetro más importante que afecta la forma final de la punta es el tiempo que se toma en cortar la corriente después de que cae la parte inferior del alambre sumergido en la solución. Mientras menor sea el tiempo de corte de corriente, más afilada es la punta. Para acortar el tiempo de corte es común el uso de un circuito de corriente sencillo. De forma que cuando la parte inferior del alambre se desprende, la corriente de decapado cae súbitamente. El circuito electrónico detecta la caída de la corriente de decapado y apaga el circuito de alimentación de corriente completamente por medio de un interruptor electrónico.

La exposición de la punta al electrolito y aire resulta en la formación de un óxido superficial. Esta capa de óxido tiene que ser removida antes de que pueda haber tunelamiento. En la siguiente sección se describen varios métodos para lograr la remoción del óxido.

### 3.2.2.2. Tratamientos *ex situ*

Las puntas de tungsteno obtenidas por degradación química rara vez son utilizadas de inmediato. Esto porque, inmediatamente después del decapado, la punta se cubre con una capa de óxido muy densa, y usualmente se contamina con compuestos de sodio del agente decapante, así como de moléculas orgánicas. Es por esta razón que deben realizarse procedimientos de limpieza de la punta para la remoción de óxidos antes de realizar experimentos de STM. No obstante esto no garantiza que al final de proceso el arreglo de átomos del ápice de la punta pueda generar los estado electrónicos requeridos para generar resolución atómica, o para generar espectros de tunelamiento reproducibles.

Un método de limpieza que arroja buenos resultados es el recocido, cuyo principal propósito es la remoción de contaminantes y óxidos sin provocar un despuntado. Debido a que el tungsteno tiene una temperatura de fusión alta (3410C), la ventana de procesos a determinadas temperaturas y tiempos es amplia.

La remoción del óxido de tungsteno se basa en el siguiente mecanismo. Sobre superficies de tungsteno, el óxido estable es  $WO_3$ . A temperaturas altas, se logra la siguiente reacción:



Mientras que el  $WO_3$  tiene una presión de vapor muy baja incluso en su punto de fusión (1473 °C), el  $WO_2$  sublima a cerca de 800C. En la Figura 3.5 se presenta el

diagrama de fases del sistema W-O [82]. Como se muestra, con un alto contenido de oxígeno, a baja temperatura, la mezcla de óxidos de tungsteno es estable. A  $T < 725^\circ\text{C}$  solo están presentes el tungsteno metálico y el  $\text{WO}_2$ . Debido a que el  $\text{WO}_2$  es volátil, así como las sustancias orgánicas se genera una superficie metálica limpia.

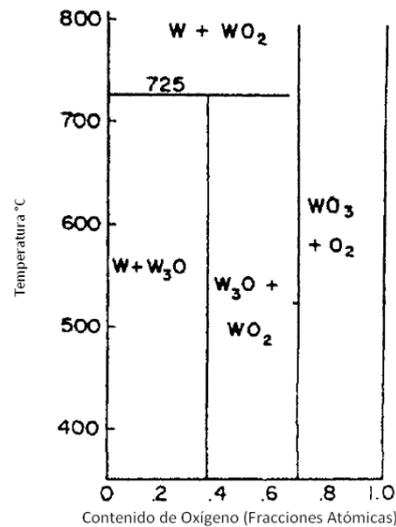


Figura 3.5: Diagrama de fases del sistema W-O. A bajas temperaturas, la superficie de W siempre está cubierta con algún tipo de óxido. Por arriba de  $725^\circ\text{C}$ , a presiones de oxígeno relativamente bajas, únicamente están presentes  $\text{WO}_2$  y W. Debido a que el  $\text{WO}_2$  es volátil se genera una superficie de W metálico. [14]

Adicionalmente al proceso de preparación de puntas en ocasiones conviene obtener puntas cristalinas, una técnica conocida consiste en el recocido de las puntas por alguno de los siguientes métodos :

- Por bombardeo electrónico. Se utiliza un filamento alimentado con un voltaje de aceleración negativo con respecto a la punta, se emiten electrones para calentar la punta Figura3.6a.
- Calentamiento resistivo por medio de un filamento de tungsteno. La punta es soldada por puntos al filamento. Después del calentamiento, se remueve la punta de la cámara y es separada del filamento y colocada en la cámara de vacío rápidamente Figura3.6b.
- Utilizando el rabillo de la punta como elemento de calentamiento, se hace tocar la punta con un alambre de W mucho más grueso, el cual está conectado a

una fuente de corriente. La corriente fluye a través del rabillo de la punta hacia tierra 3.6c.

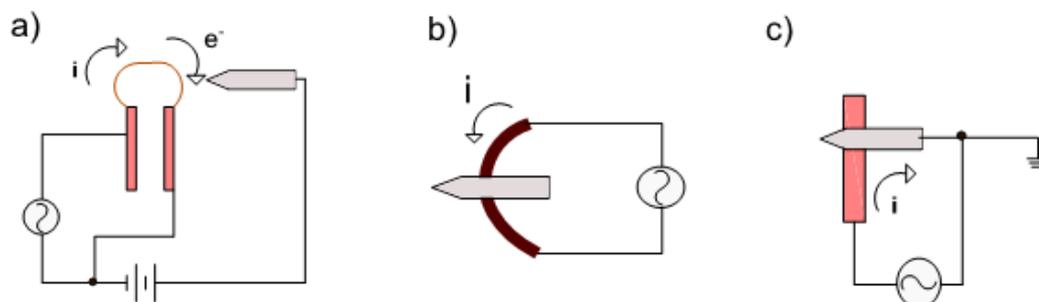


Figura 3.6: Mecanismos de aflamamiento de la punta

### 3.2.2.3. Tratamientos *in situ*

El tratamiento a la punta se puede hacer durante el proceso de adquisición de imágenes. Usualmente el tratamiento dura unos pocos segundos en realizarse. El efecto del proceso del tratamiento de la punta puede verificarse por medio de una imagen de manera inmediata. Si una acción no es exitosa, puede procederse con otra acción de manera inmediata -lo cual toma unos cuantos segundos más-.

Tratamiento aplicando un campo. Este tratamiento principia con una punta de tungsteno limpia fabricada con la degradación electroquímica, y una superficie conductora. El proceso consiste en tener una corriente del orden de 1 nA y un voltaje de -500 mV. Las imágenes que se obtienen con estas condiciones no poseen resolución atómica de manera inmediata. El proceso consiste en elevar repentinamente el voltaje de aceleración a -7.5 V (en la muestra), y dejar este voltaje por aproximadamente 4 líneas de barrido. La punta responde al salto en el voltaje con un repentino cambio de posición de unos 30 Å. Lo cual es mucho más que los 4 Å que podrían esperarse en el modo a corriente constante. Mientras el voltaje de aceleración se mantiene a -7.5 V las líneas de barrido se distorsionan fuertemente. Posteriormente se reduce el voltaje de aceleración a su valor inicial de -500 mV. En este punto la punta no regresa a su posición z original sino que se desplaza aproximadamente unos 25 Å. Este proceso puede ser completamente reproducible y en muchos casos da lugar a puntas que logran la resolución atómica. Durante este procedimiento existe una reestructuración de la punta, que consiste en que los átomos de W se mueven de la superficie hacia el ápice como se muestra en la Figura 3.7, esto se debe a que cerca del final de la

punta de W el campo eléctrico es altamente no uniforme. Los átomos de la superficie, polarizados por el campo, son atraídos hacia el ápice, donde la intensidad del campo es la mayor. De esta forma los átomos más externos son ionizados y segregados por el campo eléctrico [14].

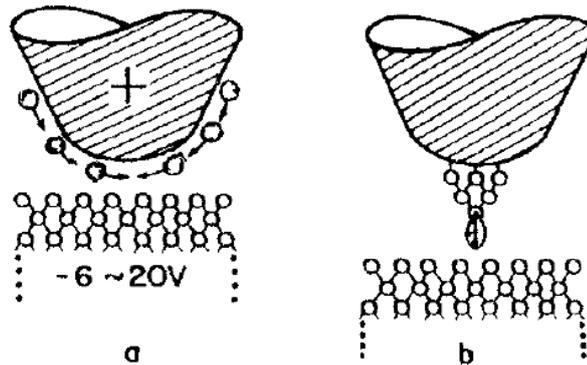


Figura 3.7: Diferentes métodos de preparación de puntas.

**Colisión controlada.** El afilamiento por colisión controlada (Figura 3.8) también fue utilizado por Binnig y Rohrer en sus primeros experimentos con Si(111)- $7 \times 7$ , posteriormente se ha demostrado que durante una colisión suave de una punta de W con una superficie de Si, la punta de W levanta un cúmulo de silicio. De ésta forma la punta es capaz de proveer resolución atómica, y en el lugar de la colisión se puede identificar un cráter. Aparentemente los estados de los enlaces sueltos pz sobre los cúmulos de silicio son el origen de la resolución atómica observada [13].

### 3.3. Microscopio de Efecto Túnel Electroquímico

Después de que Binnig y Rohrer inventaran el microscopio de efecto túnel [9], operado en ambiente de ultra alto vacío en el año de 1981, Sonnenfeld y Hans demostraron que el STM puede ser utilizado en soluciones electrolíticas en el año de 1986 [65, 65]. Varios grupos de investigación notaron la importancia del STM en el estudio de las interfaces electrolito-electrodo y desde entonces el STM ha sido adoptado de manera amplia como una poderosa herramienta para explorar la estructura de capas adsorbidas de moléculas sobre superficies metálicas a escala atómica en varios ambientes que van desde el ultra alto vacío [69] hasta soluciones [4]. El microscopio de efecto túnel de alta resolución (HR-STM) permite determinar directamente los arreglos de

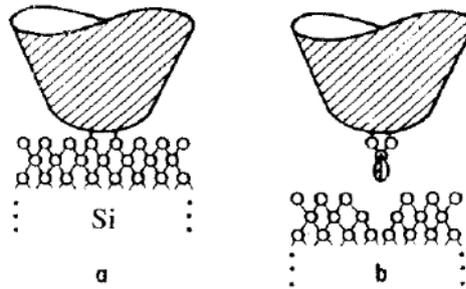


Figura 3.8: Mecanismo de afilamiento por colisión controlada. (a) La punta de tungsteno levanta un cúmulo de Si de la superficie de Si. (b) Se forma un capuchón de Si en el ápice de la punta, lo cual provee un enlace suelto  $\Pi$ . Adaptada de [26]

empaquetamiento e incluso las estructuras de las moléculas orgánicas adsorbidas en las interfaces electrodo-electrolito. El STM *in situ* permite además monitorear varios procesos en el electrodo tales como la adsorción de especies orgánicas e inorgánicas y depósitos promovidos por el potencial (underpotential Deposition, UDP) a nivel de resolución atómica.

### 3.3.1. Principio del microscopio de efecto túnel electroquímico

En el STM convencional operado al vacío o en aire, el voltaje ( $V$ ) es aplicado entre el sustrato y los electrodos de la punta. La densidad de corriente túnel ( $i_T$ ) puede expresarse por la ecuación 3.4 cuando se aplica un bajo voltaje:

$$i_T = \frac{e^2}{\hbar^2} \frac{(2m\phi)^{1/2}}{\Delta S} V \exp(-A\phi\Delta S), \quad (3.4)$$

donde  $e$  y  $h$  son la carga del electrón y la constante de Planck respectivamente.  $\phi$  es la altura promedio de la barrera, y  $S$  es la distancia entre los dos electrodos.  $A$  es definido por la ecuación 3.5:

$$A = \frac{4\pi(2m)^{1/2}}{h}. \quad (3.5)$$

donde  $m$  es la masa del electrón. De acuerdo a la ecuación 3.4, la corriente túnel depende exponencialmente del ancho de  $s$  y de la raíz cuadrada del altura promedio de la barrera. Esta dependencia exponencial característica permite a la digitalización de imágenes de STM alcanzar una alta resolución en la dirección  $z$ . Para metales típicos

(con de 4 a 5 eV), el cambio predicho en para un cambio en  $S=0.1$  nm es de un orden de magnitud.

Si  $i_T$  se mantiene constante hasta un margen del 2 %, entonces  $S$  permanece constante hasta por 0.001 nm. Siegenthaler [64] comparó varios tipos de circuitos eléctricos que controlan de manera independiente los potenciales de electrodo de la punta de tunelamiento y el sustrato por medio de un bipotenciostato. En el año de 1988 se propuso un nuevo concepto para el estudio para hacer electroquímica con STM *in situ*. (EC-STM) con una configuración de 4 electrodos, donde los potenciales electroquímicos de la punta de tunelamiento y el sustrato pueden ser controlados de manera independiente con respecto a electrodo de referencia común. En la Figura 3.9 se ilustra un aparato para realizar STM *in situ* con la configuración de 4 electrodos. Los lados de la punta deben ser aislados para reducir el ruido electroquímico de fondo (corriente farádica) que fluye hacia la punta. Se puede usar vidrio suave, polímeros orgánicos, y grasa *apiezonR*.

## 3.4. Métodos de caracterización electroquímica de SAMs

### 3.4.1. Estructura de doble capa y capacitancia

Las interfaces electrodo/electrolito demuestran una capacitancia cuya magnitud refleja la distribución de iones sobre el lado de la solución de interface. La doble capa electroquímica está compuesta de una capa que consiste de iones y un solvente en contacto físico con el electrodo y la capa difusa, la cual contiene iones cerca del electrodo cuyas concentraciones se desvían de la concentración del bulto. Las capacitancias interfaciales suelen ser medidas por medio de la corriente de carga en un voltamograma cíclico. Se pueden realizar estudios más profundos del comportamiento de la capacitancia si se alternan mediciones de impedancia de corriente alterna (ac) o voltametría de ac. Un modelo de capacitor sencillo de placa en paralelo muestra que el recíproco de la capacitancia incrementa linealmente con el grosor de la capa dieléctrica [62].

### 3.4.2. Decapado electroquímico y deposición de SAMs

Las SAMs de tioles, disulfuros y sulfones se oponen a la desorción sobre un amplio intervalo de potencial, pero a potenciales muy negativos o positivos y en electrolitos fuertemente alcalinos son desorbidos cuantitativamente [90] los efectos de aplicar un

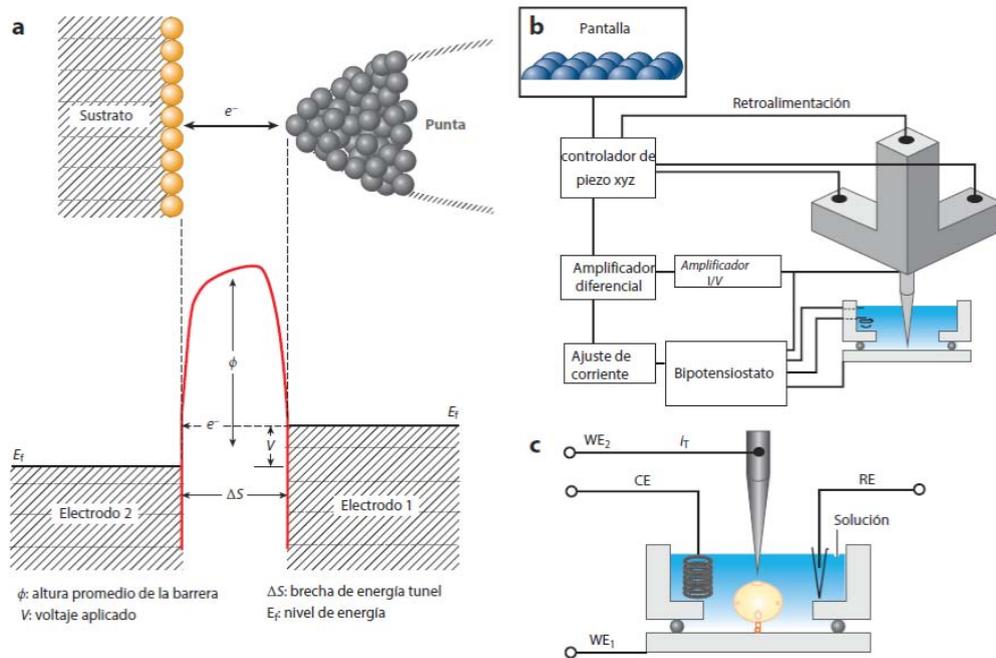


Figura 3.9: (a) Barrera de tunelamiento entre dos electrodos metálicos (sustrato y muestra). (b) ejemplo de un microscopio de efecto túnel electroquímico (EC-STM). (c) EC-STM *in situ* con la configuración de cuatro electrodos. Por medio del uso de un bipotenciostato, los potenciales de los electrodos del sustrato ( $WE_1$ ) y la punta de tunelamiento ( $WE_2$ ) pueden ser controlados de manera independiente con respecto al electrodo de referencia (RE). La corriente electroquímica ( $i_F$ ) que fluye a través del sustrato y el contraelectrodo (CE) puede monitorearse desde la salida de un seguidor de corriente. La corriente túnel ( $i_T$ ) puede medirse utilizando otro amplificador. La diferencia de potencial entre ( $WE_1$ ) y ( $WE_2$ ) es equivalente al voltaje de aceleración ( $V$ ). Adaptado a partir de la referencia [91].

potencial negativo a una superficie modificada han sido examinados para observar la estabilidad de las películas obtenida se sabe que las SAM de los tioles pueden desorberse mediante la aplicación de potenciales suficientemente negativos [81].

# Capítulo 4

## Procedimiento Experimental

En este capítulo se presentan los diferentes pasos utilizados para la obtención de las SAM's, los cuales van desde la limpieza, preparación de la superficie limpia de Au(100), su posterior modificación con yodo hasta llegar a la obtención de las SAM's. Resulta de capital importancia notar que para mejores resultados las soluciones deben dejarse reposar al menos 8 h antes de ser introducidas al sistema. Adicionalmente, los mejores resultados durante la adquisición de imágenes se logran al asegurarse que el ápice de la punta se encuentre en buenas condiciones. eliminar cualquier ruido del ambiente y asegurarse que el potencial de la celda se encuentre al menos a 50 mV antes de iniciar los experimentos.

Por otra parte, por cuestiones prácticas se utiliza la notación xM de Y, la cual hace referencia a la concentración x Molar de la sustancia Y.

### 4.1. Material y equipo utilizado

Se utilizó peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ , 30% peso) y  $NH_4OH$  (28 – 30%, reactivo ACS) tal y como se adquirió de Sigma-Aldrich. Para la preparación de todas las soluciones se utilizó agua desionizada (18 M $\Omega$ -cm), también se utilizó ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 95 – 98%, reactivo ACS) ambos adquiridos de Jalmek. Ácido nítrico ( $HNO_3$ , 70% grado ACS) de Fermont utilizado sin mayores tratamientos. Por otra parte, los reactivos yoduro de potasio (KI, 99.999%, puratronic) ácido perclórico ( $HClO_4$ , 68%, grado ambiental) y 4-Aminotiofenol (4-ATP, 97%) fueron adquiridos de Alfa-Aesar y utilizados sin mayor purificación.

El electrodo Au(100) consistió en un monocristal en forma de pastilla con 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Para garantizar la calidad estructural de la superficie se inspeccionó el monocristal bajo el microscopio de efecto túnel en condición ambiente y en ambiente electroquímico previo a los experimentos de autoensamble.

## 4.2. Limpieza de los sustratos:

Previo a la modificación de la superficie, el electrodo de trabajo debe limpiarse y reconstruirse. El monocristal de oro fue tratado en una solución piraña ( $H_2O_2 : H_2SO_4$ , 1:3 @60-70°C ). Después del baño, el cristal fue enjuagado con abundante agua desionizada (18 M cm) y se dejó secar al ambiente del laboratorio. En este punto la superficie limpia puede ser reconstruida utilizando el proceso de recocido bajo una flama, utilizado por vez primera por Clavilier [17] y adaptado posteriormente por Katayama [33]. En nuestros experimentos se utilizó una flama de gas butano para recocer el monocristal lo cual solo toma un par de minutos. Una vez recocido, se deja enfriar el monocristal a condición ambiente dejando pasar por lo menos tres segundos, o hasta que desaparece la coloración rojiza provocada por el incremento de temperatura, y se coloca sobre una placa metálica. Para prevenir contaminación proveniente del contacto con el medio se agrega una gota de agua desionizada sobre el monocristal hasta su uso. La superficie reconstruida por esta ruta se conserva durante y después del contacto con la solución electrolítica [19].

### 4.2.0.1. Preparación del sustrato modificado con yodo

Para la modificación de la superficie por medio de la adsorción de yodo, se utilizó el monocristal de Au limpió y reconstruido y se sumergió en una solución recién preparada 0.1 M de KI durante tres minutos. Después de la inmersión, el cristal se enjuagó con abundante agua desionizada y se transfirió inmediatamente a la celda electroquímica o al EC-STM para su análisis. Este procedimiento ya ha sido descrito con más detalle por Gonzáles ([29]), probando ser efectivo para la generación de una monocapa de yodo sobre la superficie de oro.

## 4.3. Preparación de las soluciones:

Previo a nuestros experimentos se preparó una solución de 0.1 mM de 4-ATP utilizando como solvente una solución 0.1 M de  $HClO_4$ , con un pH final de 2.0. Esta solución se tomó como base para preparar una solución  $1 \times 10^{-5}$  M de 4-ATP, todo material y cristalería utilizada fueron nuevos y de uso exclusivo para cada tipo sustancia.

#### 4.4. Voltametría cíclica:

Todos los voltamogramas cíclicos (CVs) fueron desarrollados en soluciones acuosas 0.1M de  $HClO_4$  como electrolito de soporte utilizando un potenciostato de elaboración propia y conectado a una interfase con una PC estándar a través de una tarjeta de adquisición de datos e interpretados por medio del software *Bass100B*.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en una celda de fabricación propia a base de vidrio y teflón, además se utilizó un sistema configurado para tres electrodos el cual consiste de un electrodo monocristalino de oro a modo de electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y otro más como electrodo de referencia. Todos los experimentos se desarrollaron manteniendo una atmosfera inerte ( $N_2$  gaseoso) dentro de la celda electroquímica, todos los potenciales son comparados contra el electrodo de referencia (Figura 4.1).

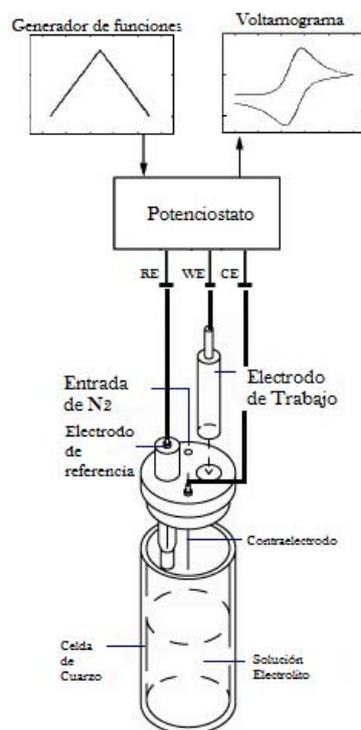


Figura 4.1: Esquema del sistema de CV. Como electrodo de trabajo (WE) se usó una pastilla de Au(100). Se utilizó alambre de platino como electrodos de referencia y contraelectrodo (RE y CE) respectivamente. Por medio de un bipotenciostato se tiene control del potencial en la celda electroquímica.

Toda la cristalería utilizada fue lavada en solución caliente (entre 60-70 °C) de  $H_2O_2 : NH_4OH : H_2O$  (1:1:5) por más de una hora, terminado el proceso todos

los utensilios fueron cuidadosamente enjuagados bajo un chorro abundante de agua desionizada. Hasta su uso todo el material lavado se mantiene sumergido también en agua desionizada.

Antes de cada sesión se realizó un voltamograma de la solución electrolítica hasta que no se encontró variación después de varias corridas. Sólo hasta el momento de la experimentación es que se reconstruye el cristal de oro, el cual previamente fue sometido al proceso de limpieza mencionado anteriormente.

La adsorción del compuesto 4-ATP sobre la superficie limpia del cristal se realiza por adición directa de unas cuantas gotas (de tres a seis dependiendo de la concentración) de soluciones diluidas de 4-ATP. Después de la adición del compuesto orgánico se mantiene inerte la celda electroquímica utilizando como gas de arrastre  $N_2$ .

## 4.5. EC-STM

Las mediciones de STM fueron llevadas a cabo con un microscopio *Nanoscope II E* (Digital Instruments, Santa Bárbara CA), la punta de tunelamiento consiste en un alambre de tungsteno de 0.25 mm de diámetro el cual fue decapado electroquímicamente en una solución acuosa 0.6 N de NaOH.

Para minimizar el efecto de las corrientes de Faraday en la interfase punta-electrolito, los lados de la punta fueron recubiertos con barniz para uñas transparente. Los potenciales de la punta y de la muestra fueron controlados de manera independiente por medio de un bipotensiostato.

Para la evaluación de las alturas de las corrugaciones de las entidades adsorbidas, se utilizó el STM en modo de operación a corriente constante. Todas las imágenes son mostradas como vistas superiores con diferentes escales de color, donde las áreas sombreadas indican las zonas más bajas, y las áreas más brillantes las partes más altas de la superficie). Dos alambres de platino fueron utilizados como electrodos de cuasi referencia y contraelectrodo en la celda del STM, respectivamente. Todos los potenciales son mencionados con respecto al electrodo de platino (Re Pt) en solución 0.1 M de  $HClO_4$ .

Un esquema del sistema de trabajo se muestra en la Figura 4.2.

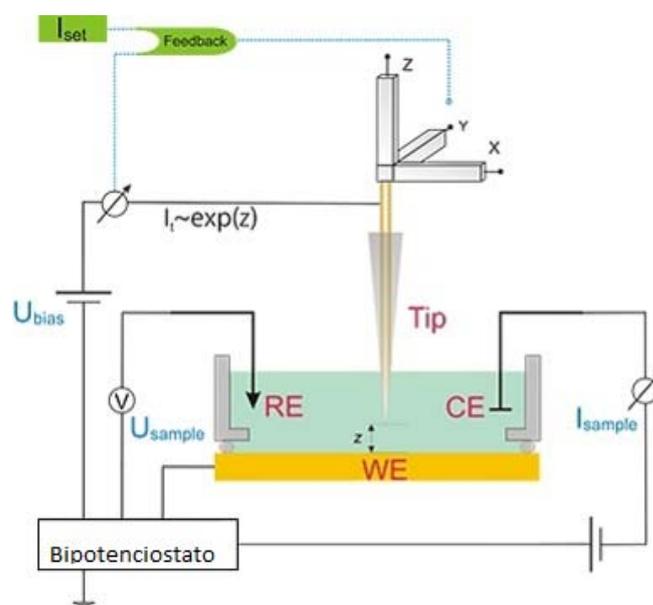


Figura 4.2: Esquema del sistema de EC STM utilizado. Como electrodo de trabajo (WE) se uso una pastilla de Au(100). Se utilizó alambre de platino como como electrodos de referencia y contraelectrodo (RE y CE) respectivamente. Por medio de un bipotenciostato se tiene control independiente del potencial ( $U_{sample}$ ) y corriente ( $I_{sample}$ ) en la celda electroquímica y de la corriente túnel ( $I_t$ ) del STM

# Capítulo 5

## Resultados y Discusión

### 5.1. Caracterización de la superficie Au(100)

A continuación se presentan los resultados de diferentes etapas de la investigación del autoensamblaje del 4-ATP. Para efectos prácticos la superficie limpia y reconstruida de Au(100) será mencionada simplemente como Au(100), los diagramas de voltametría cíclica serán mencionados como CV (por sus siglas en inglés). La información del proceso de preparación se puede consultar en el Capítulo 4. Las soluciones de 4-ATP preparadas en medio ácido, previamente descritas en la sección 4.3, serán referidas simplemente como soluciones “x” M.

Es importante mencionar que antes de cualquier modificación de la superficie de Au(100) se llevó a cabo todo el procedimiento de limpieza mencionado en la sección 4.2, y que la superficie de estudio se mantuvo lejos del contacto de cualquier solución ajena a nuestro estudio. También debe mencionarse que se realizaron varios barridos en diferentes zonas del cristal para garantizar la uniformidad de las terrazas sobre el monocristal y se monitoreo constantemente el potencial de aceleración de la punta y el potencial del electrodo de referencia de platino de manera permanente durante todo el trabajo de investigación.

#### 5.1.1. Voltametría cíclica de la superficie limpia Au(100).

Para la caracterización de la superficie se realizó voltametría cíclica (CV) del monocristal de Au(100) en una celda electroquímica de fabricación propia. Para ello se colocó el cristal de Au, previamente reconstruido, en una celda electroquímica con una solución 0.1 M de  $HClO_4$  y se purgó el sistema antes de cada barrido con un flujo constante de gas Argón (véase el capítulo 2 para más detalles). En la Figura 5.1, se muestra un CV en estado estacionario típico. Los voltamogramas se registraron

a una velocidad de  $25\text{mV/s}$  dentro de una región comprendida entre  $-0.9$  y  $0.9$  V, región sobre la cual aparecen múltiples picos entre  $-0.9$  y  $+0.9$  V en el barrido en la dirección positiva, y un pico catódico a  $343$  V durante el barrido negativo. Estas características pronunciadas se deben a la formación y decaído de una fase óxidada.

Además la región entre  $0.0$  y  $0.70$  V, recuadro en la Figura 5.1, nos muestra un intervalo donde se atribuye una región de doble carga. Este CV contiene procesos redox débilmente acoplados denotados A y C, y un pico pronunciado (B) en el barrido positivo.

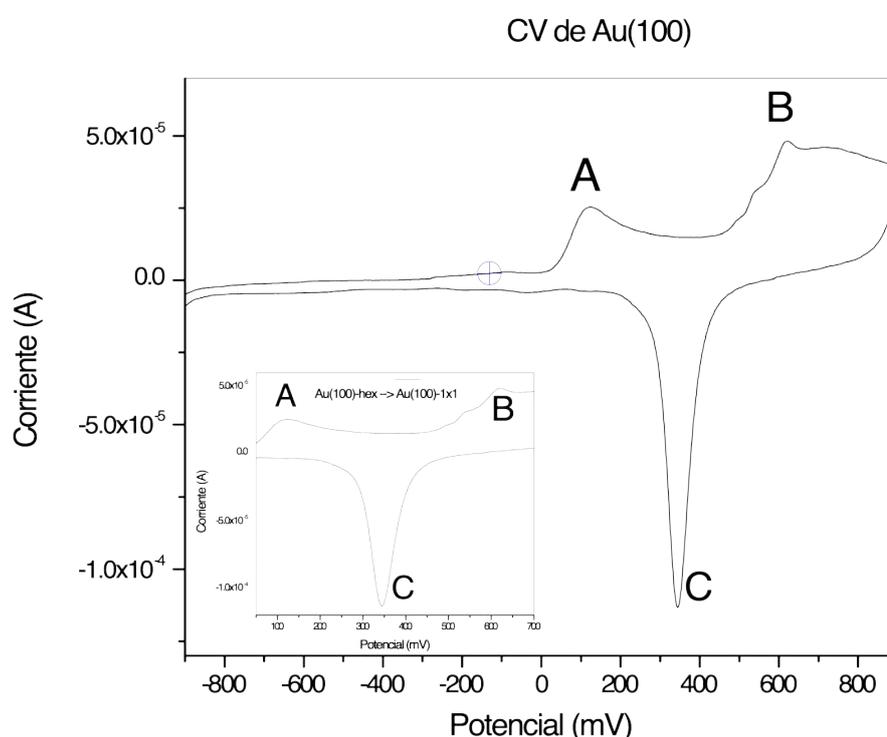


Figura 5.1: Voltamograma en estado estacionario de la superficie Au(100) vs electrodo de platino en solución  $0.1$  M de  $\text{HClO}_4$ , registrada a una velocidad de barrido de  $25$  mV/S. En el recuadro se muestra la región entre  $50$  y  $700$  mV del mismo voltamograma para acotar la zona de transición de  $\text{Au}(100) \rightarrow$  "hex". A:  $129$  mV, B:  $620$  mV, y C:  $340$  mV.

Es sabido que el pico B indica el levantamiento de la reconstrucción  $\text{Au}(100) \rightarrow$  "hex" hacia la estructura no reconstruida (1x1). Debido a que estas superficies tienen diferentes valores de potencial de electrodo, o siendo más específicos, el potencial de electrodo de la superficie reconstruida es  $0.15$  V más positivo que su contraparte no

reconstruida (de 0.49 vs 0.34 V), la interfase Au(100) se carga positivamente cuando el potencial se establece a 0.6 V, lo cual provoca que más aniones se difundan a la interfase para contrabalancear dicho campo eléctrico. El proceso inverso de (1x1)  $\rightarrow$  "hex" inicia cuando el potencial de Au(100) se hace negativo, pero es un proceso mucho más lento, lo cual se manifiesta en la amplitud del pico de transición de fase C en el barrido hacia potencial negativo. Cabe mencionar que en ésta transición de fase están involucrados dos procesos, incluyendo el reacomodo de los átomos en las terrazas y el rompimiento de las islas (protuberancias) generadas durante el levantamiento de la reconstrucción. Siendo considerado el primer evento como el más rápido. Estos resultados son consistentes con resultados encontrados en la literatura (14,40).

### 5.1.2. Visualización *in-situ* de la superficie Au(100) en 0.1 M de $HClO_4$

En la Figura 5.2 se muestran imágenes típicas de la superficie Au(100) obtenida a 0.2 V en solución 0.1 M de  $HClO_4$  con condiciones de digitalización de imagen de 100 mV en voltaje de aceleración y 10 nA de corriente túnel. El barrido topográfico en diferentes regiones mostradas en la Figura 5.2 tiene la intención de señalar características típicas de la superficie tales como terrazas, escalones y protuberancias tipo "islas". Se pueden distinguir características del levantamiento de la reconstrucción, las cuales están paralelas a las direcciones  $\langle 110 \rangle$  (Figura 5.2 a), o las filas de empaquetamiento cerrado de Au(100) típicas (Figura 5.2 b). Por otra parte no todas las hileras son rectas, si no que están sesgadas unos cuantos grados. Estas características se parecen a la fase reconstruida "hex", las cuales sobresalen por cerca de 0.15 nm con respecto a los dominios, los cuales se muestran como regiones de baja altura. La abundancia de estos dominios depende, en gran medida, del potencial aplicado.

Si bien la estructura "hex" puede prevalecer en bajo potencial negativo, en estas imágenes es posible observar como estos dos dominios coexisten bajo las condiciones de digitalización de imágenes. Además es posible observar islas con formas rectangulares con alturas de hasta 0.36 nm. Las hileras cerca de los bordes en la Figura 5.2 (a) son paralelas al borde del escalón, lo que sugiere que el patrón de levantamiento de la reconstrucción interactúa con el escalón.

A diferencia del STM en aire, la obtención de imágenes de EC-STM representa un mayor reto debido a que se debe aislar la mayor parte de la punta del microscopio para evitar corrientes de fuga. No obstante, como es posible observar en la Figura 5.2 c), la modulación en la intensidad de corriente túnel puede atribuirse a los átomos de Au y revelando una distancia entre hileras de 1.4 nm, correspondiendo a un espaciamiento

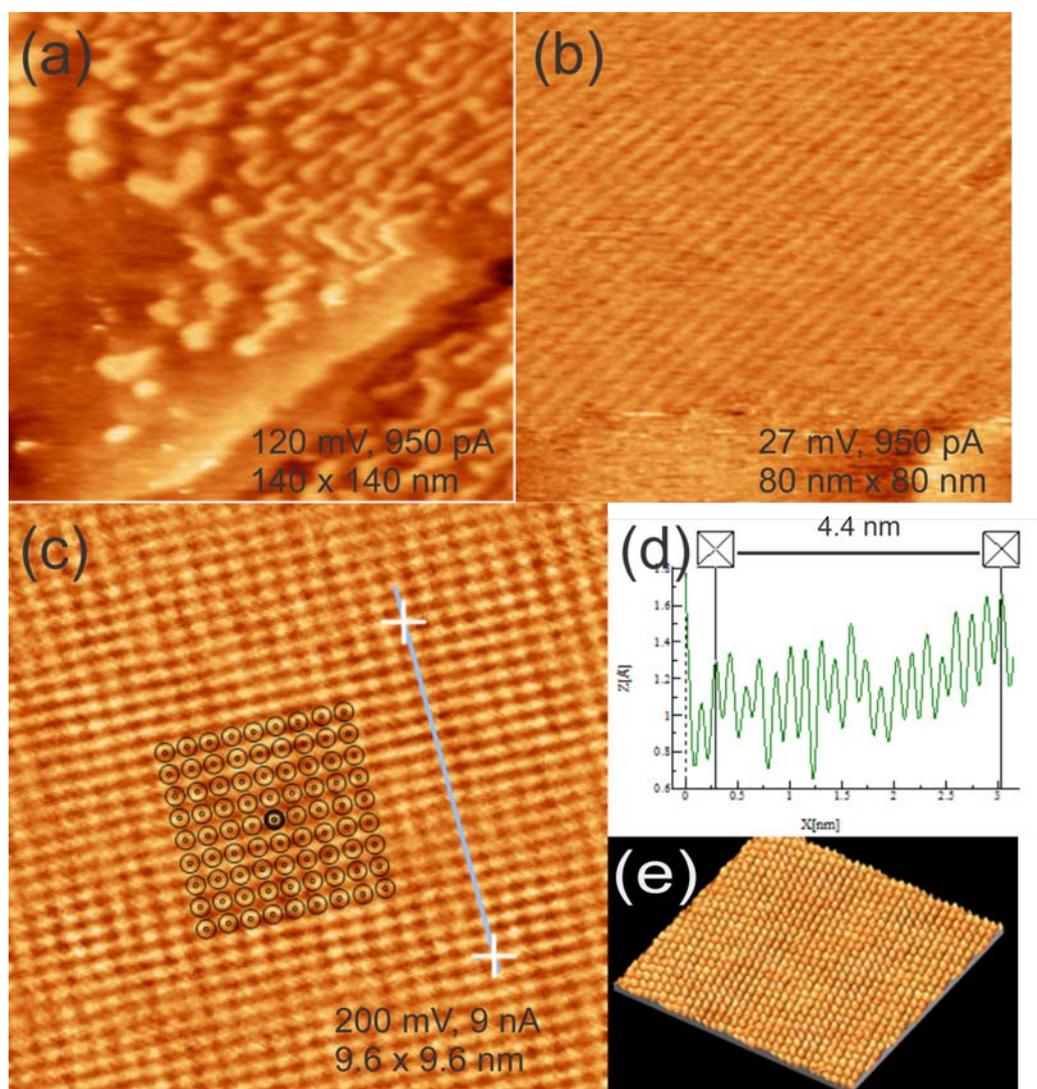


Figura 5.2: Imágenes típicas de STM de la superficie de Au100. (a) imagen de STM en aire donde se observan islas características del levantamiento de la reconstrucción Au(100)-hex . (b) STM en aire, hileras pertenecientes a la reconstrucción Au(100) hex. (c) La estructura Au(100)-(1x1) en EC-STM donde se ha marcado una red cuadrada simulada y en los recuadros se muestra un perfil de alturas en dirección de la línea mostrada (d) en la imagen y además un perfil tridimensional donde se aprecia una ligera ondulación de la superficie (e).

de 5 átomos de Au. Estos resultados indican que esta fase reconstruida es la fase Au(100)-(1x1). Tal como lo muestra el perfil (Figura 5.2D)) para la topografía 5.2 E), estos resultados claramente revelan la diferencia entre estas dos estructuras.

En resumen los potenciales que estén por arriba de 500 mV facilitan el levantamiento de la reconstrucción Au(100)-hex sin pasar por estados intermedios[44]. Las imágenes de STM y EC-STM complementariamente muestran que la superficie reconstruida de Au(100) se mantiene a potenciales por debajo de 621 mV en solución 0.1M de  $HClO_4$ . La densidad de empaquetamiento, de acuerdo a la literatura difiere en cerca de un 24 %, lo cual se debe a la producción de una alta densidad de cúmulos de oro formados al momento del levantamiento de la superficie[34].

## 5.2. Caracterización de la superficie Au(100) + 4-ATP

Varios han sido los intentos de formar capas autoensambladas de 4-ATP sobre superficies de Au, aunque la mayoría de ellos ha tenido como fin caracterizar por métodos electroquímicos electrodos policristalinos de Au después de sumergirlos en soluciones etanólicas, véase la sección 2.3.1.3 para mayor información.

Si bien, mediante estos métodos no es necesaria la intervención de ningún agente externo para lograr los autoensambles pocos son los estudios publicados dedicados al estudio del proceso de ensamblaje en tiempo real bajo microscopía de efecto túnel EC-STM, y todavía menos los dedicados al estudio del ensamble de capas atómicas sobre la superficie de Au(100).

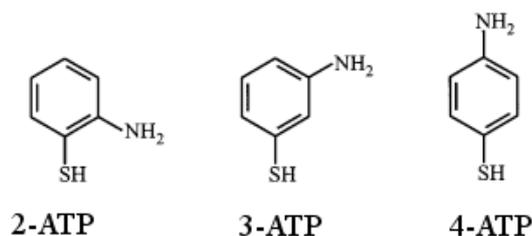


Figura 5.3: Isómeros del Aminotiofenol

En esta sección hemos tomado como referencia el estudio de Batz *et. al.* [6], en el que hacen un análisis amplio sobre la formación de capas ensambladas de los tres isómeros del ATP: 4-ATP, 3-ATP y 2-ATP (Ver Figura 5.3), en superficies de Au(111). Los análisis particulares surgidos de ésta investigación se mencionarán acompañando

nuestros resultados. El grupo de Batz preparo las SAM de ATP por medio de la inmersión del electrodo de Au(111) en soluciones 1mM de tior y 0.1M de  $H_2SO_4$ . En sus análisis electroquímicos utilizaron Pt como contraelectrodo y un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia. En su trabajo también mencionan el orden de densidad de empaquetamiento como  $4 - ATP > 3 - ATP > 2 - ATP$ .

Además los resultados de CV de Batz et al. [6] mencionan la existencia de dos ondas de absorción-desorción casi independientes de la estructura de la superficie del electrodo de oro y que se atribuyen a la presencia del ATP y asumen que son independientes de la posición de los sustituyentes dentro de la molécula de ATP, atribuyendo más bien dichas características a la presencia del anillo fenilo. También asumen que mientras más positivo sea el voltamograma hay una transición de fase. En tanto que un voltaje más negativo es asociado a una desorción.

### 5.2.1. Voltametría cíclica de la superficie Au(100):4-ATP.

Utilizando las condiciones de preparación mencionadas en la sección 5.1.1. Se obtuvieron voltamogramas de la superficie de Au(100) modificada con 4-ATP 0.1mM de los cuales mostramos un resultado típico en la Figura 5.4, donde se visualiza (en diferente coloración) la respuesta del sistema después de dos ciclos continuos a 25 mV/S. Adicionalmente, fueron identificadas en la misma figura diferentes características emanadas del barrido de potencial.

Es notable observar que, a partir del votamograma en la Figura 5.4, el máximo en A corresponde a la zona de transición de Au(100)-hex [9] y que se observa también en la Figura 5.1 a ca. 50 mV. Lo nuevo en este caso son los máximos B y B', siendo C y D máximos correspondientes a la oxidación y reducción del electrodo de Au (ver Figura 5.1), desplazados debido a la influencia del 4-ATP. La relación entre los máximos B y B' radica en que B' aparece solo en el segundo ciclo de barrido, lo cual supone un efecto de desorción de la capa de ATP sobre la superficie de oro, después de un ciclo completo. Es decir, hasta antes de la aparición de B' pudo suponerse que sobre la superficie de oro está presente una capa de ATP químicamente adsorbida. Como se verá más adelante esta región comprendida entre los máximo A y B', de entre 50 y 450 mV vs electrodo de Pt, resulta ser de suma importancia puesto que en esta región se presenta una serie de fenómenos asociados al ensamble de las moléculas de ATP.

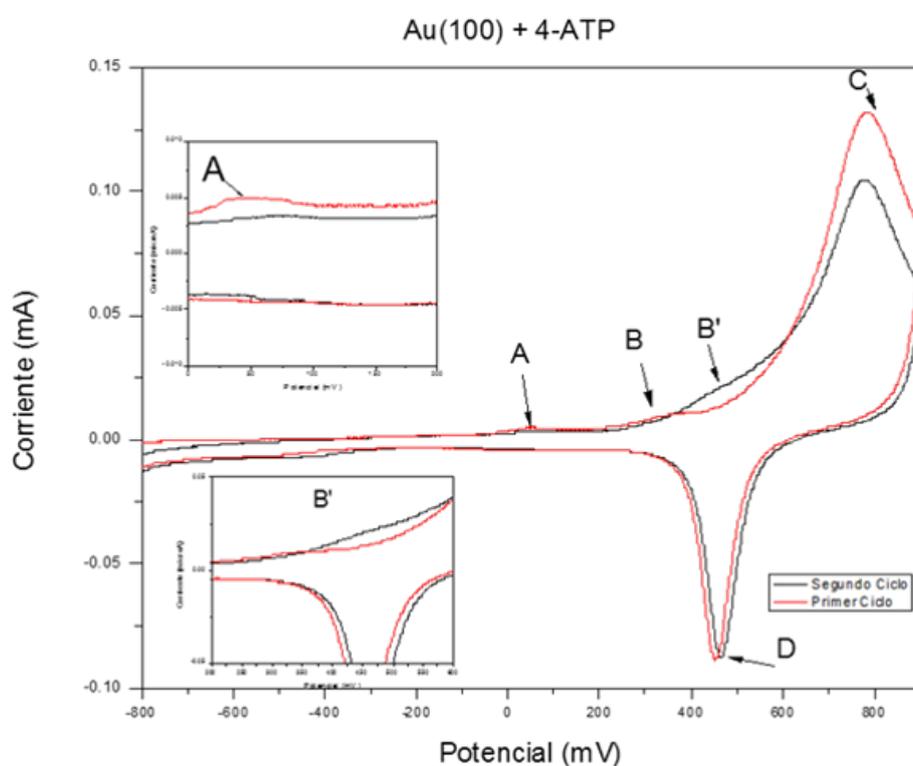


Figura 5.4: Voltamograma de la superficie Au(100) modificada con 4-ATP 1mM en electrolito  $HClO_4$  a 0.1M. En el gráfico se muestran dos ciclos continuos, en rojo está marcado el primer ciclo y en negro el segundo. El CV se obtuvo a 25mV/S, los potenciales son comparados vs. Electrodo de platino. En los recuadros se muestra una ampliación de las zonas indicadas por A y B' respectivamente.

### 5.2.2. Visualización *in-situ* de la superficie Au(100) en 0.1 M de $HClO_4$

El análisis *in-situ* de la interacción de 4-ATP con el electrodo de Au(100) se efectuó de acuerdo a lo mencionado en la sección 4.2.1. Es importante notar que es de suma importancia el tiempo que transcurre entre la reconstrucción del electrodo de Au y su análisis en el EC-STM sobre todo por la interacción electrolito-electrodo de Au.

Durante esta caracterización se encontró que existe una modificación de la superficie en regiones comprendidas entre 50 y 450 mV, pero sin lograr un autoensamble. El análisis se describe de acuerdo a la Figura 5.5. En primera instancia se obtiene la superficie limpia y reconstruida de Au(100) por los métodos descritos en el Capítulo 3, y posteriormente se analiza la topografía del sustrato a fin de garantizar su cristalinidad en ambiente electroquímico, para lo cual no deben transcurrir más de 40 min. Una vez hecho lo anterior, se debe establecer un potencial de celda lo más cercano a 0 V, para así agregar a la celda electroquímica un par de gotas de la solución que contine 4-ATP. Una vez que se ha integrado el 4-ATP en la celda electroquímica se varían los parámetros del potencial de la celda.

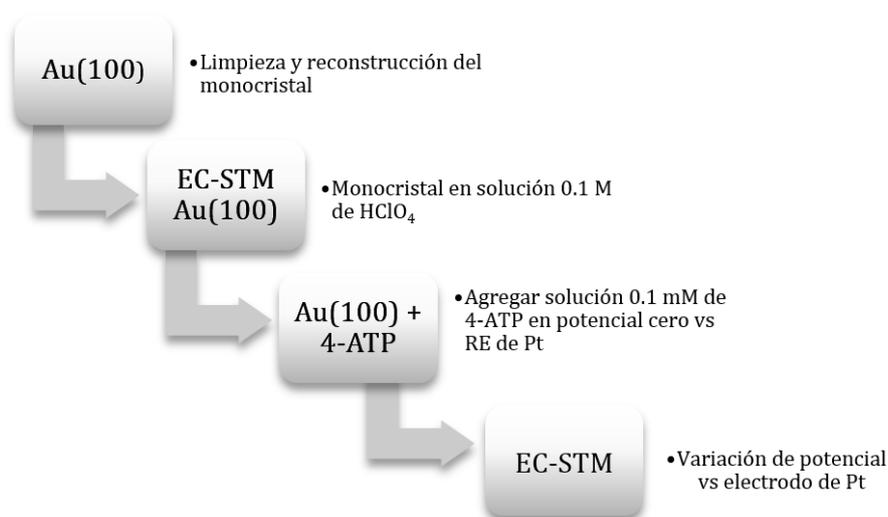


Figura 5.5: Pasos seguidos para la caracterización de la superficie de Au(100) en ambiente electroquímico.

En la Figura 5.6 se muestra una secuencia típica de imágenes de la superficie de Au(100) con presencia de 4-ATP 1mM. En el recuadro de la Figura 5.6a, se muestra

la imagen de la superficie de Au(100) en solución 0.1 M de  $HClO_4$  a 100 mV vs RE (electrodo de referencia) en una zona de  $1 \times 1 \mu m$ , con una flecha se señala una región de referencia para indicar que se está en la misma zona, es importante recordar que bajo condiciones electroquímicas no siempre es posible obtener la máxima resolución lateral por parte del microscopio.

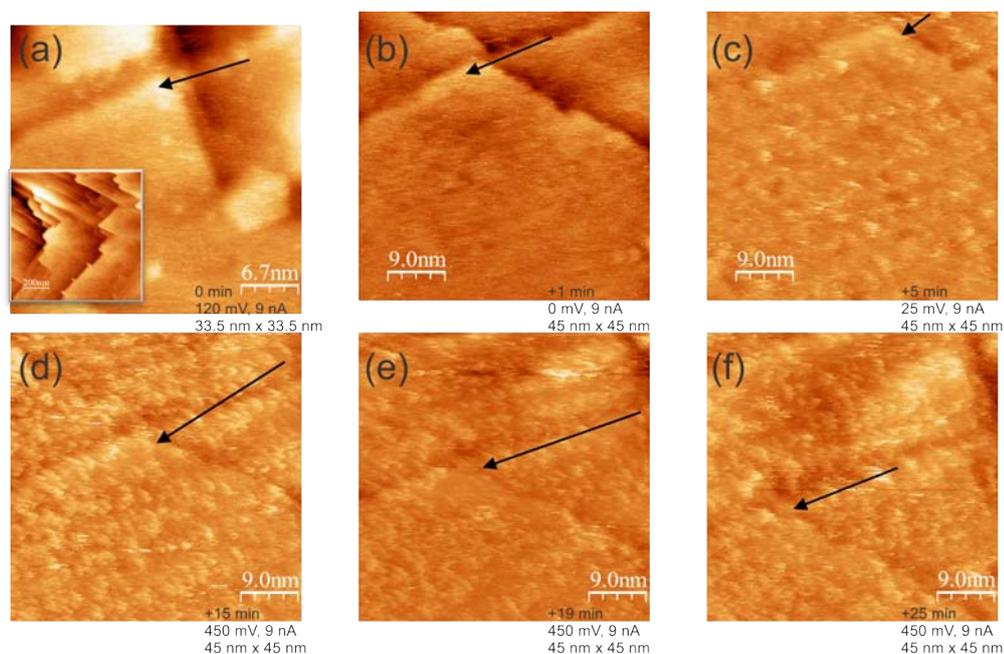


Figura 5.6: Secuencia de modificación de la superficie Au(100) + 4-ATP, A) superficie Au(100) al momento de inicio del experimento, en el recuadro se distinguen terrazas con formas rectangulares propias del sistema Au(100), (b)-(f) imágenes de la misma zona que (a) después de agregar 4-ATP al sistema. Se indican los potenciales de la celda vs RE de Pt y el tiempo transcurrido desde la primer imagen digitalizada (a)

Sin interrumpir el barrido ni alterar el potencial del RE se agregaron cuidadosamente 3 gotas de la solución 0.1mM de 4-ATP en la celda electroquímica. Posteriormente se procedió a la adquisición de la serie de imágenes (mostradas en la Figura 5.6) para lo cual se varió el potencial vs RE. En la misma figura se indica el tiempo transcurrido desde el momento en que se agregó 4-ATP al sistema.

En la secuencia de la Figura 5.6 es notable que sobre la superficie se forman cúmulos sin ningún orden aparente, y que se conservan características de las terrazas de la superficie de oro. Sin embargo, conforme se modifico el potencial del sistema hasta, llegar a 450 mV, no se logró orden alguno sobre la superficie. Además al momento de reducir nuevamente el potencial por debajo de 450 mV (no se muestra),

no se notó ningún orden, dificultando identificar la superficie limpia de Au(100).

Cabe mencionar que si bien la concentración de la solución utilizada en este experimento (4-ATP 0.1 mM) puede ser considerada como alta, ya que se utilizan concentraciones de soluciones en un intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  M, no se puede reconocer la presencia de un autoensamble en alguna dirección preferencial de crecimiento del 4-ATP.

También es importante notar la gran diferencia de la respuesta del sistema Au(100) frente a la presencia de 4-ATP, situación que está relacionada con su actividad química (energía libre). Comparado con la respuesta del sistema Au(111)-4-ATP donde Batz [6] reporta la formación de monocapas con orden de poco alcance y con estructuras huecas, el sistema Au(100) no presenta el mismo comportamiento. Varios son los factores que entran en juego en este sistema, tal como se mencionó en el Capítulo 2, la elección del electrolito, el solvente, la solubilidad del sistema, la temperatura, formación de subproductos, y potencial de la celda electroquímica son variables que deben ser considerados en la preparación de SAM's.

El trabajo de Batz se vuelve importante en este apartado ya que es uno de los pocos reportes que presenta el comportamiento del sistema Au-4-ATP bajo la análisis del microscopio STM. En sus resultados, el marco de referencia donde la estructura formada es electroquímicamente estable se encuentra a  $-0.4V$  vs  $Hg/Hg_2SO_4$ . Además la aparición de islas o cambios topográficos aparecen hasta pasadas pocas horas después de sumergir la superficie de oro en solución etanólica de 4-ATP. Lo que más resalta en dicho trabajo es la aparición de redes de islas, la cuales se alinean en una sola dirección, aunque con una cantidad considerable de huecos. Esto a su vez es consistente con la formación de SAMs de otras familias de tioles. En el mismo trabajo se menciona que en presencia de  $HClO_4$ , como en nuestro caso, se forman islas de oro en lugar de adsorbatos orgánicos.

Hasta este punto no pudimos establecer de manera concluyente la formación de SAMs de 4-ATP, pero de manera preliminar concluimos lo siguiente: *El ATP ofrece una respuesta que puede controlarse entre 100 y 450 mV vs RE de Pt. El superar la franja de los 450 mV nos lleva a la región donde la superficie de Au empieza a oxidarse y la reconstrucción se "levanta", situación que también se refleja en el voltamograma de la Figura 5.4. Además más allá de esa región es difícil distinguir orden alguno sobre la superficie de estudio y, aún más, se llega a la región de transición de fase de la superficie de oro y comienza la formación de un óxido inestable, razón por la cual aplicar voltajes más positivos que 450 mV no es conveniente.*

### 5.3. Caracterización de la superficie Au(100):I

#### 5.3.1. Voltametría cíclica de la superficie Au(100):I

En la Figura 5.7 se muestra el voltamograma característico del sistema Au(100) modificado con yodo, donde se observa un máximo a *ca.* 300 mV el cual solo se puede relacionar con un primer estado de transición de la monocapa de yodo.

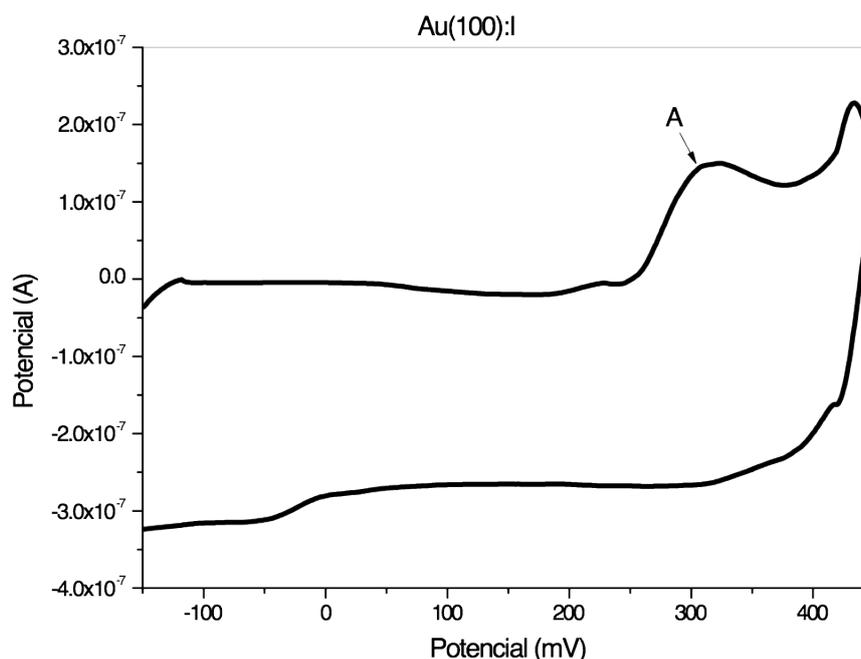


Figura 5.7: Voltamograma de la superficie Au(100)-4-ATP modificada con yodo en electrolito  $HClO_4$  a 0.1M. El CV se obtuvo a 25mV/S, los potenciales son comparados vs. Electrodo de platino.

#### 5.3.2. Visualización de la superficie de Au(100):I

Existen trabajos anteriores relacionados con la caracterización de la superficie de oro y su interacción con yodo [5, 87] quienes han reportado que mediante inmersión, descrito en la sección 4.2.1, se pueden obtener monocapas adsorbidas de yodo sobre la superficie de Au(100). Una característica del sistema Au(100):I es su alta estabilidad en condiciones electroquímicas e incluso es capaz de sobrevivir al contacto con el ambiente, situación que no es fácil de conseguir con el sistema Au(111):I ya que se requieren condiciones de alto o ultra alto vacío.

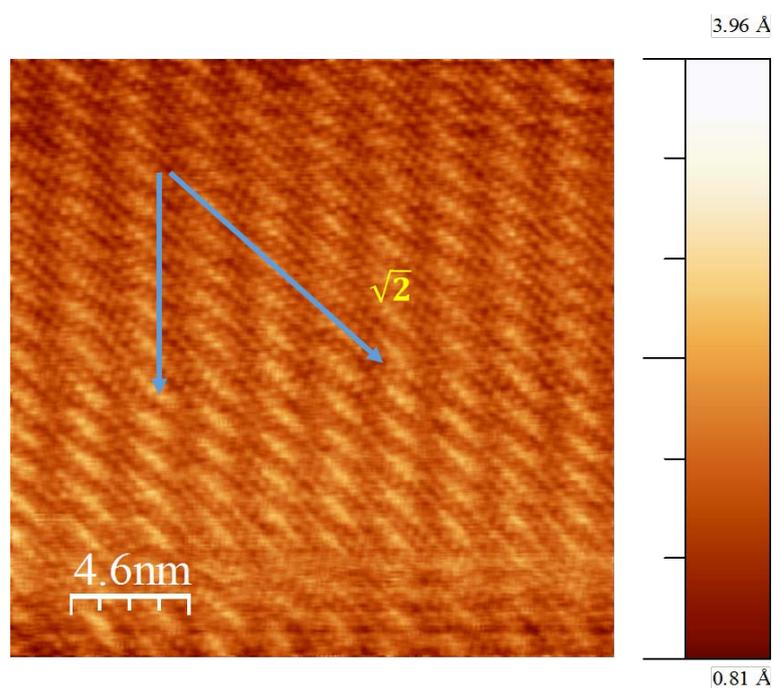


Figura 5.8: Imagen de alta resolución EC-STM de la superficie Au(100):I obtenida por inmersión en solución 0.1M de KI. Se indica el ángulo entre las hileras de átomos y la dirección de las modulaciones en la superficie.  $14.5\text{nm} \times 14.5\text{nm}$  . 100 mv vs RE de Pt, 5 nA.

En la Figura 5.8 se muestra una imagen de alta resolución típica de la superficie reconstruida Au(100):I después de ser sumergida por cerca de 3 minutos en solución 0.1M de KI, y posteriormente analizada en EC-STM bajo un potencial de celda de 100 mV y corriente túnel de 5 nA. Fácilmente se pueden observar corrugaciones periódicas a nivel atómico cuya modulación no presenta variaciones en altura, es decir, tienen una corrugación atómica uniforme. En la imagen de STM de esta estructura se distingue además la presencia de varios dominios (zonas en la superficie con la misma estructura), separados periódicamente por “canales” o “fronteras de dominio” cada 7 u 8 filas atómicas. En los estudios de Carrasco y Valenzuela [29, 76], se asume que esta estructura superficial se debe a que cada átomo de yodo ocupa sitios equivalentes de simetría de orden 2 (en sitios conocidos como puente “bridge sites”). Se sabe también que este sistema posee diversos arreglos estructurales bidimensionales, los cuales dependen directamente tanto del tiempo de inmersión como también del ambiente electroquímico.

De acuerdo a lo reportado por Valenzuela [76] la estructura presentada en la Figura 5.8 puede explicarse si la capa de yodo está rotada  $\alpha$  con respecto al sustrato. En este caso las modulaciones están formando un ángulo de  $43.55^\circ$  con respecto de las filas atómicas de la capa adsorbida de yodo. En la Figura 5.9 proponemos un modelo para dicha estructura, el cual intenta reproducir las características de la imagen de alta resolución de STM, con una periodicidad de enlace “on-top” cada 8 átomos de yodo. Finalmente, esta estructura es recurrente bajo las condiciones de trabajo que se reportan, aunque como se verá más adelante, dependiendo del potencial del RE, puede presentar algunas variantes.

De manera general Carrasco [29] denominó a esta estructura como  $(f \times g)R30$ , debido a que pequeñas variaciones del ángulo  $\alpha$  y en el recubrimiento dan lugar a una gama de estructuras, provocando que su recubrimiento  $\Theta_I$  desde 0.50 a 0.56, para los cuales se alcanza la mayor saturación de la superficie de yodo sobre Au(100). Como ejemplo, en la Figura 5.10 se expone una digitalización en alta resolución (y su perfil 3D) donde se aprecian claramente las modulaciones asociadas al yodo pero con variaciones en la periodicidad y con un ángulo de *ca.*  $43.55^\circ$  con respecto a las filas atómicas de la capa adsorbida de yodo, bajo un potencial de 400 mV.

En el caso de la Figura 5.11 tenemos nuevamente al sistema Au(100):I bajo un potencial de 100 mV vs RE. Debido a la poca variación en la modulación de la superficie fue necesario recurrir a un proceso de filtrado digital para poder identificar fácilmente las hileras formadas producto de la compresión del sistema en el dirección respecto del sistema Au(100)- $1 \times 1$ .

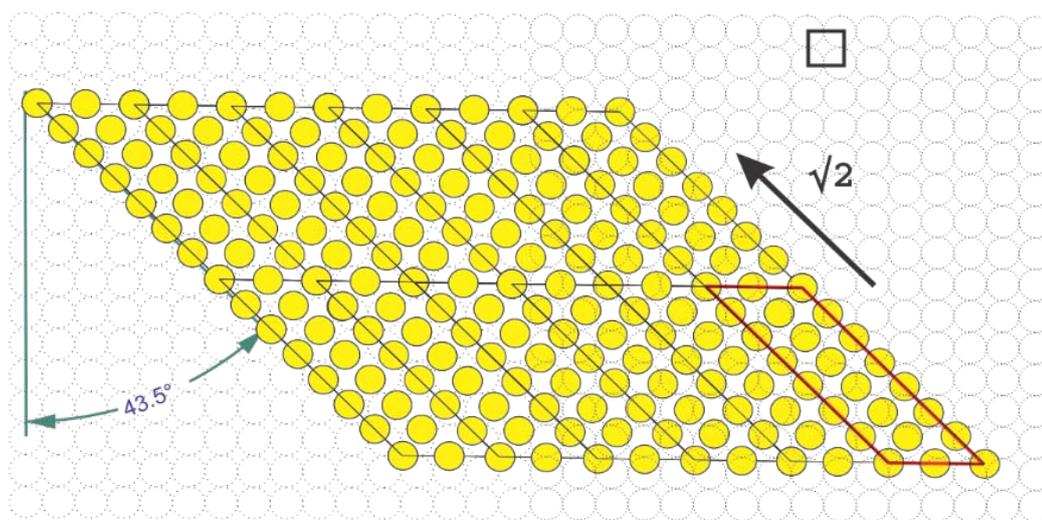


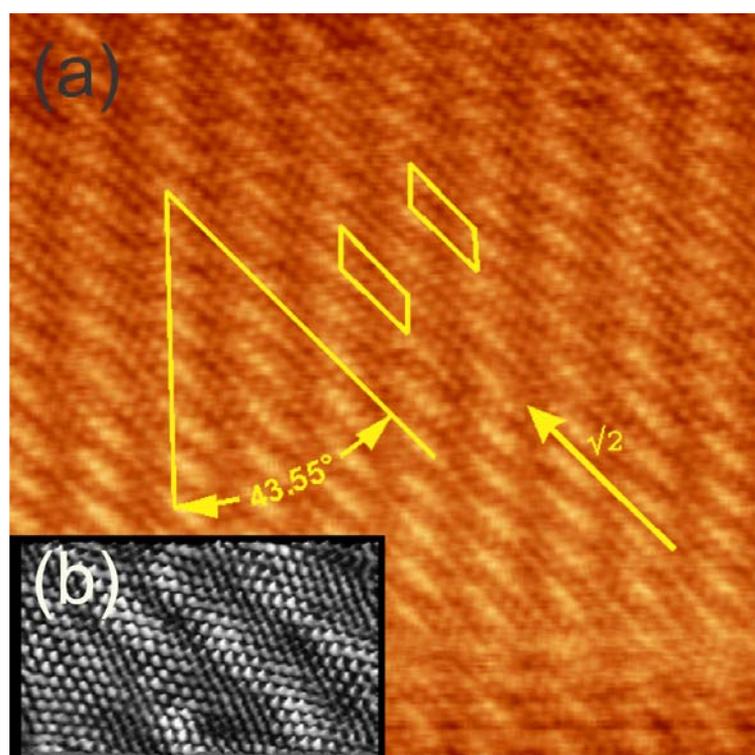
Figura 5.9: Representación del sistema Au(100):I , donde se observa la red unitaria del yodo adsorbido (en rojo), en la dirección  $\sqrt{2}$  respecto de la red 1x1 del Au (en negro).

#### 5.4. El Sistema Au(100):I + 4-ATP

Las superficies de oro modificadas con yodo a nivel superficial han sido objeto de amplio interés para otros grupos, como el de Itaya *et al.* [92, 95, 5, 78, 39, 61, ?], sobre todo por la facilidad que ofrecen en la formación de superestructuras orgánicas y también porque se han reportado autoensambles exitosos de moléculas orgánicas complejas [92, 32, 70, 93].

En el caso de los tioles y tioles aromáticos, existe una amplia gama de estudios caracterizados con métodos electroquímicos y voltamétricos. Pero tal y como se mencionó con anterioridad, para el caso particular del sistema Au(100) son pocos los reportes en donde además se muestra un estudio *in-situ* por medio de EC-STM para el caso del 4-aminotiofenol.

En particular el grupo de Itaya encontró que es posible la formación de estructuras altamente ordenadas de moléculas 5,10,15,20 tetrakis(N-Metilpiridino-4-il)-porfirina (TMPyP) [40] sobre superficies metálicas modificadas con yodo tales como Au(111). En sus estudios encontraron que el TMPyP forma arreglos moleculares altamente ordenados por medio de un autoarreglo sobre un electrodo de Au(111) modificado en solución 0.1M  $HClO_4$ . En la Figura 5.12 se muestra una imagen típica de dicho sistema. En ésta imagen de alta resolución, se puede apreciar la molécula plana TMPyP en forma de un cuadrado con cuatro puntos brillantes. La distancia de centro a centro entre puntos brillantes medidos en diagonal fue de 1.3 nm, lo cual es casi equivalente a



---

Figura 5.10: Imagen de alta resolución de Au(100):I donde se observan patrones de Moiré asociados a la rotación de la capa de yodo adsorbida respecto del sustrato, en el recuadro se muestra una proyección 3D de la misma superficie a fin de distinguir las modulaciones y su periodicidad. 8.2nm x 8.2nm. Potencial de celda 400 mV y corriente túnel de 20.71nA.

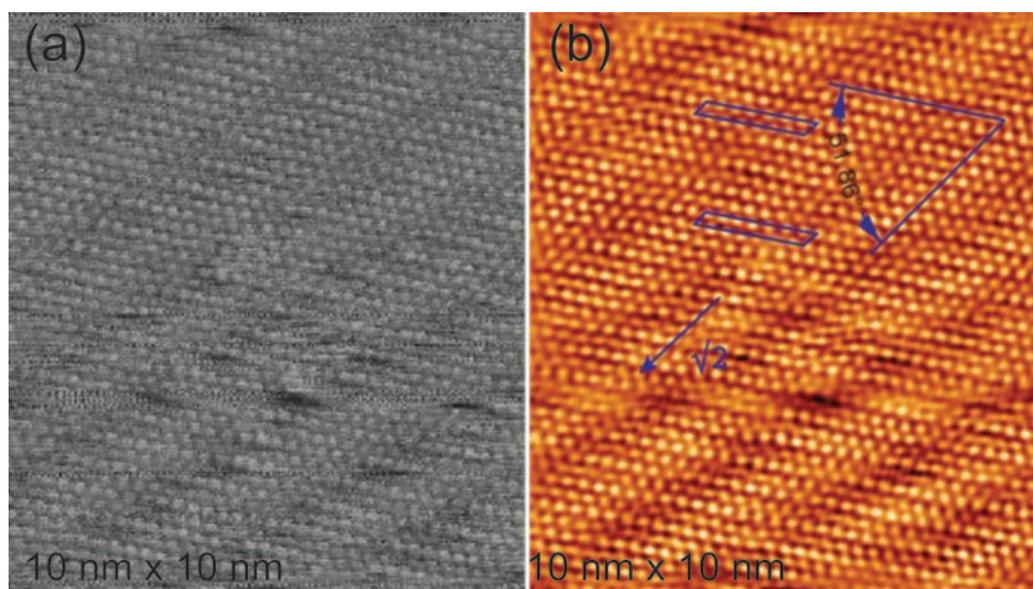


Figura 5.11: Imágenes de alta resolución de la superficie Au(100):I sin filtrar (izquierda) y con filtro (derecha), donde se observa un ángulo entre modulaciones e hileras de átomos de  $51.86^\circ$ .  $10 \times 10$  nm de área, potencial de celda 100 mV y corriente túnel de 24.19nA

la distancia entre dos unidades de piridinio, medidas diagonalmente. En la parte b de la misma imagen se muestra un modelo estructural, con una vista superior y lateral de la capa autoensamblada de TMPyP sobre la superficie Au(111).

Es importante mencionar que en ese mismo estudio investigaron la adsorción de la molécula TMyP sobre la superficie desnuda de Au(111), y que a pesar de que las moléculas de TMPyP se adsorben de manera directa sobre la superficie Au(111) dichas moléculas no forman arreglos superficiales ordenados. Las capas no ordenadas formadas sobre la superficie desnuda de Au(111) sugieren que las interacciones fuertes, que incluye a los enlaces químicos entre sustrato de oro y moléculas orgánicas previenen que suceda el proceso de auto ordenamiento, lo que implica que debe estar involucrado un proceso de difusión de las moléculas adsorbidas. Finalmente, Itaya *et al.* [40] concluyen que existen interacciones tipo Van der Waals muy débiles entre la capa adsorbida de yodo, que es hidrofóbica, y las moléculas orgánicas las cuales pueden ser la clave para promover el autoensamble sobre el sustrato Au(111):I. En las subsecciones siguientes reportamos los resultados de la modificación de este sistema.

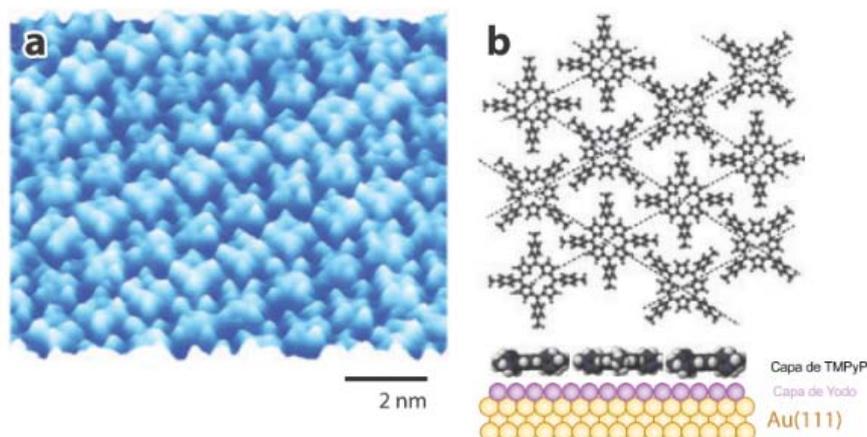


Figura 5.12: a) Imagen de alta resolución de STM del arreglo de la molécula 5,10,15,20 tetrakis(N-Metilpiridinio-4-il)-porfirina (TMPyP) sobre una superficie I-Au(111) en 0.1 M de  $HClO_4$ . b) vista superior y lateral de una capa de TMPyP sobre la superficie Au(100):I. Adaptados de la referencia [91]

#### 5.4.1. Voltametría cíclica del sistema Au(100):I + 4-ATP

Los resultados representativos de CV de la superficie Au(100):I modificada con moléculas de 4-ATP en concentración 0.1 mM, en regiones de entre -105 a 450 mV, se muestran en la Figura 5.13. Es notable que a partir de -25 mV vs RE de Pt existen dos procesos asociados de manera inequívoca a la presencia del 4-ATP sobre el sistema que corresponden a los máximos identificados como A y B en la Figura 5.13 los cuales tienen correspondencia con los máximos presentados en el sistema Au(100) + 4-ATP en esa misma región (véase la Figura 5.1), solo que su intensidad es menor para dicho sistema. La región comprendida entre A y B de la Figura 5.13 corresponde a una transición de estados oxidativos de la molécula de 4-ATP.

Es importante mencionar que el proceso de oxidación del grupo amino se vuelve de particular interés, ya que mientras para algunos experimentos con ATP en soluciones etanólicas se ha reportado la electropolimerización sobre la superficie del electrodo. Para el caso de los experimentos modificados, como es el nuestro, en los cuales sólo puede oxidarse electroquímicamente una capa de ATP, es posible la obtención de diferentes productos dependiendo de la naturaleza del isómero y de su organización. De acuerdo a lo reportado por Batz[6] los isómeros de ATP sobre electrodos de oro muestran curvas de oxidación en los primeros ciclos de CV cerca de 300 mV en soluciones de  $H_2SO_4$ , las cuales no aparecen en ciclos posteriores, tal como en el caso

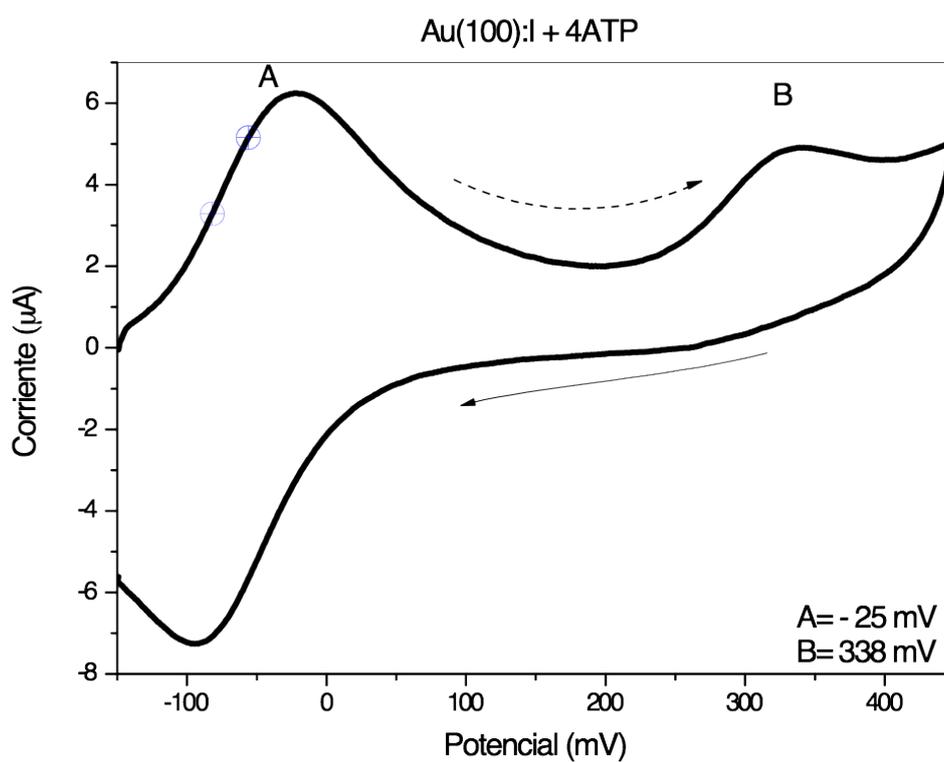


Figura 5.13: CV característico del sistema Au(100):I con 4-ATP 1 mM. Tomado a una velocidad de 25 mV/S. En solución 0.1M de  $\text{HClO}_4$ . Todo vs potenciales de electrodo de referencia de Pt.

de la Figura 5.4 , lo cual es indicativo de un proceso de irreversibilidad del proceso de oxidación durante el barrido positivo del CV. La carga asociada con estas curvas de oxidación está relacionada con el recubrimiento de la superficie. En particular, las cargas anódicas asociadas con la oxidación de 2-, 3- y 4-ATP corresponden a 4.3, 8.0 y  $20 \times 10^{-10} \pm 7\% \text{ mol cm}^{-2}$  respectivamente [6]. La carga anódica del 4-ATP, al ser mayor, puede estar relacionada con la oxidación de más de una monocapa.

También debemos notar que mientras que la carga asociada con la desorción reductiva se origina únicamente a partir de los grupos tiol , la carga anódica corresponde al proceso de oxidación de todos los grupos amino que están en contacto eléctrico con la superficie (incluyendo a aquellos que no están quimisorbidos). Aún más, a pesar de que la carga asociada a la oxidación del 4-ATP es significativamente mayor para el máximo A en la Figura 5.13 que la reportada por Shannon [36] y Batz [6] , dichas desigualdades de deben a las diferencias en los procesos de modificación y análisis de las superficies. Por una parte Batz reporta sus resultados en base a soluciones electrolíticas 0.1M de  $H_2SO_4$ , lo que supone una interacción de los iones sulfatos y Shannon hace sus modificaciones en soluciones etánolicas.

De acuerdo al CV de la Figura 5.13 los máximos A y B corresponden a dos productos electroactivos del 4-ATP, los cuales reporta Batz [6] entre -180 mV y 50 mV en solución de  $H_2SO_4$ , y también mencionados por Lukarri [49] entre 0.3 y 0.50 mV, son atribuidos a la formación de 4-mercapto-4'-aminodifenilamina que se hidroliza bajo condiciones acidas para formar 4-mercapto-4' quinonadiimina. Lo cual se discutirá al final de esta sección.

#### 5.4.2. EC-STM del sistema Au(100):I + 4-ATP 0.1mM a potencial constante

El diagrama de flujo para el proceso de obtención del sistema Au(100): I modificado con 4-ATP se describe en la Figura 5.14. Para ello se parte desde la limpieza y reconstrucción de la superficie Au(100), la cual se sumerge en una solución 0.1 M de KI durante 1 minuto después de lo cual de enguaja con abundante agua desionizada e inmediatamente se ensambla en la celda electroquímica, una vez montada la pastilla de Au se agrega la solución 0.1 M de  $HClO_4$  y se establece el potencial de celda a ca. 0 V. Hecho lo anterior se analiza la superficie para garantizar que se conserva el sistema Au(100)/I. Solo a partir de ese momento se pueden agregar gotas de la solución 4-ATP y variar el potencial de celda.

Es importante recalcar que todo el proceso desde la limpieza hasta la digitalización de imágenes se realiza en una misma sesión, y que la adición de la solución 4-ATP se

realizó únicamente hasta que se garantizó el recubrimiento de la superficie de Au(100) con yodo de acuerdo a lo obtenido en la sección 5.3.2.

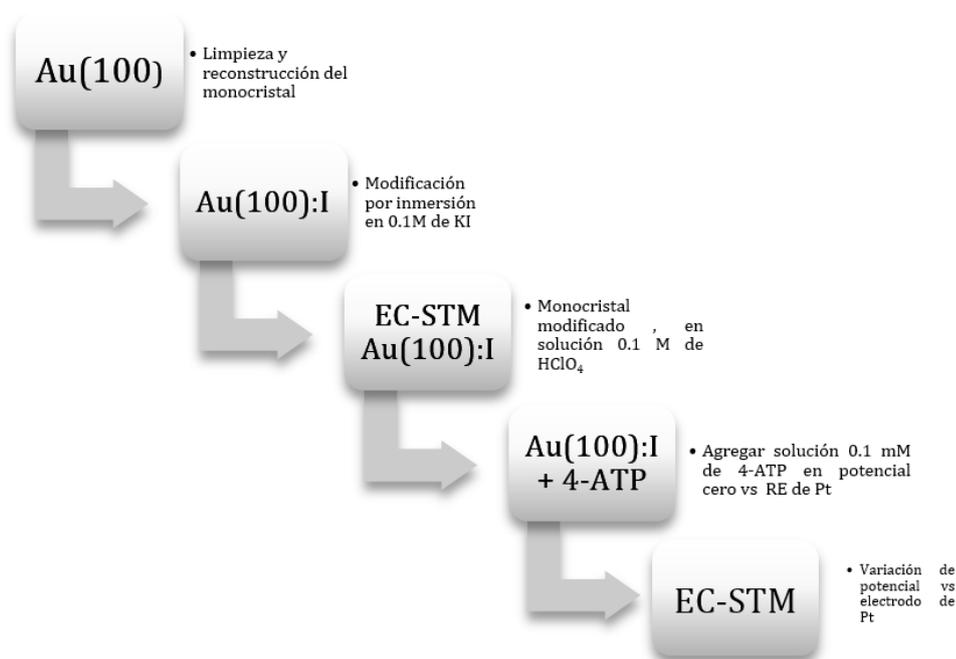


Figura 5.14: Ruta para la modificación de la superficie Au(100):I con 4-ATP

Para la digitalización de la superficie Au(100):I el potencial de inicio en todos los experimentos fue reducido a no más de 100 mV con respecto RE de Pt y posteriormente se realizó un escalonamiento en el potencial de la celda. Previo a la adición de las moléculas de 4-ATP, la superficie Au(100):I se encontró atómicamente plana y estable (Figura 5.15 a). Una vez garantizada la uniformidad de la zona de trabajo, se agregaron a la celda tres gotas de compuesto 4-ATP 0.1mM. En la Figura 5.15 b) se muestra la modificación de la superficie justo después de 3 minutos a 100 mV vs RE de Pt. Es notable la aparición de zonas con un patrón de filas en ángulos rectos claramente identificables. Estos resultados indican que la superficie de Au(100):I está siendo poblada por un autoarreglo de moléculas orgánicas mientras el potencial se mantiene fijo a 100 mV.

También en la Figura 5.15 c) se hace una indicación a una zona donde existe un cambio en la dirección de crecimiento de las filas atribuidas al autoensamble de 4-ATP. Un análisis más cercano a estas filas se obtuvo en la secuencia mostrada en la Figura 5.16 donde se expone la variación con el tiempo de una región de  $20.7 \times 20.7 \text{ nm}^2$  de la superficie en cuestión a un potencial de 100 mV vs RE de Pt. Tal como se

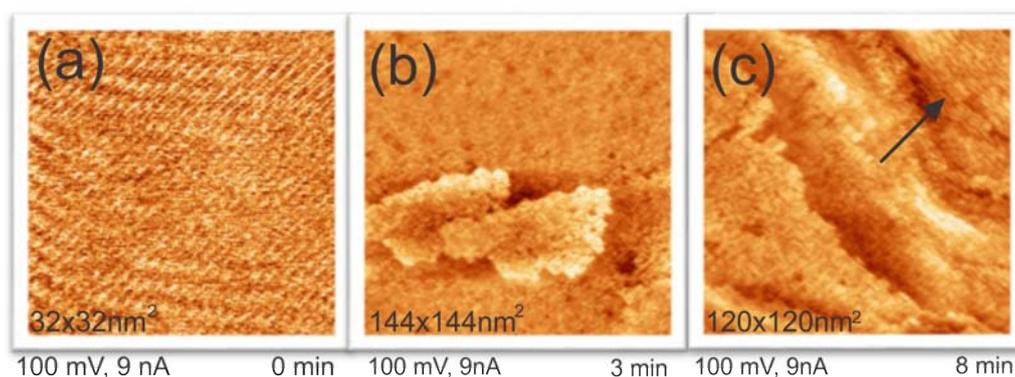


Figura 5.15: Proceso de modificación de la superficie Au(100):I en diferentes etapas (a) superficie Au(100):I a un tiempo 0. (b) y (c) superficie Au(100):I después de la adición de 4-ATP 0.1 mM, la flecha señala una zona donde se identifican hileras autoensambladas. Se indica el potencial, amplitud de barrido y tiempo transcurrido desde la adición del compuesto orgánico.

ejemplifica, el proceso de autoensamble es dinámico, ya que conforme pasa el tiempo de exposición se generan filas agregadas, [Figuras 5.16 (a)-(d)]. También debemos notar la aparición de al menos tres capas atómicas distinguibles bajo el análisis de microscopio y que cada una de ellas está formada a su vez de filas atómicas paralelas equidistantes (Figuras 5.16 (e) y (f) ). Igualmente recalable es que la dirección de las filas se conserva entre las diferentes capas, a pesar de que en apariencia se formen hileras de diferentes amplitudes en direcciones perpendiculares entre sí, situación que se puede distinguir con claridad en Figura 5.16 (f). La diferencia en la amplitud de estas filas la podemos atribuir , en principio, a la rápida velocidad de difusión de las moléculas de ATP, ya que la concentración de la solución 0.1 mM de 4-ATP, de acuerdo a lo reportado en diferentes estudios de tioles autoensamblados (39, 40, 111), puede considerarse alta, ya que el intervalo de concentración reportado con frecuencia es de entre  $10^{-3}$  y  $10^{-5}M$ . Situación que se analiza en este trabajo.

En la Figura 5.17 se observan los diferentes tipos de hileras formadas en este ensamble, cada fila tiene una longitud promedio de *ca.* 6.7 nm, y en cuanto a su periodicidad las filas  $\alpha, \beta, \gamma$  tienen una separación aproximada de 0.77, 0.67, y 0.31 nm respectivamente, situación que se repite a lo largo de la estructura. La altura entre las capas mostradas, medidas en paralelo a la dirección de las filas, es en promedio de *ca.* 0.5 Å y entre escalones de *ca.* 5.1 Å. Así mismo se determinó que en promedio las filas tipo  $\alpha, \beta, \gamma$  tienen un ancho de 1.4, 1.13 y 1.08 nm respectivamente.

Como se discutió anteriormente ahora se está trabajando en la región de formación

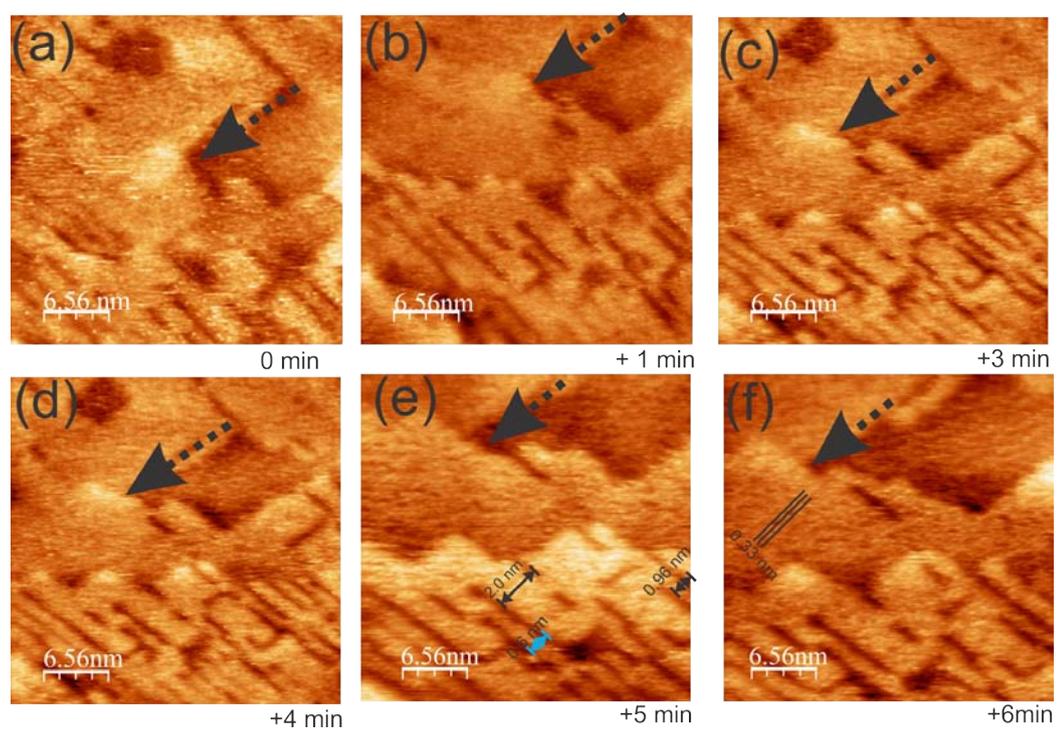


Figura 5.16: Imágenes en tiempo real de la superficie Au(100):I modificada con 4-ATP. Toda la secuencia pertenece a una misma zona, la flecha indica un punto de referencia. Potencial de celda 100 mV, corriente túnel 3 nA. Área de barrido  $20.7 \times 20.7$  nm.

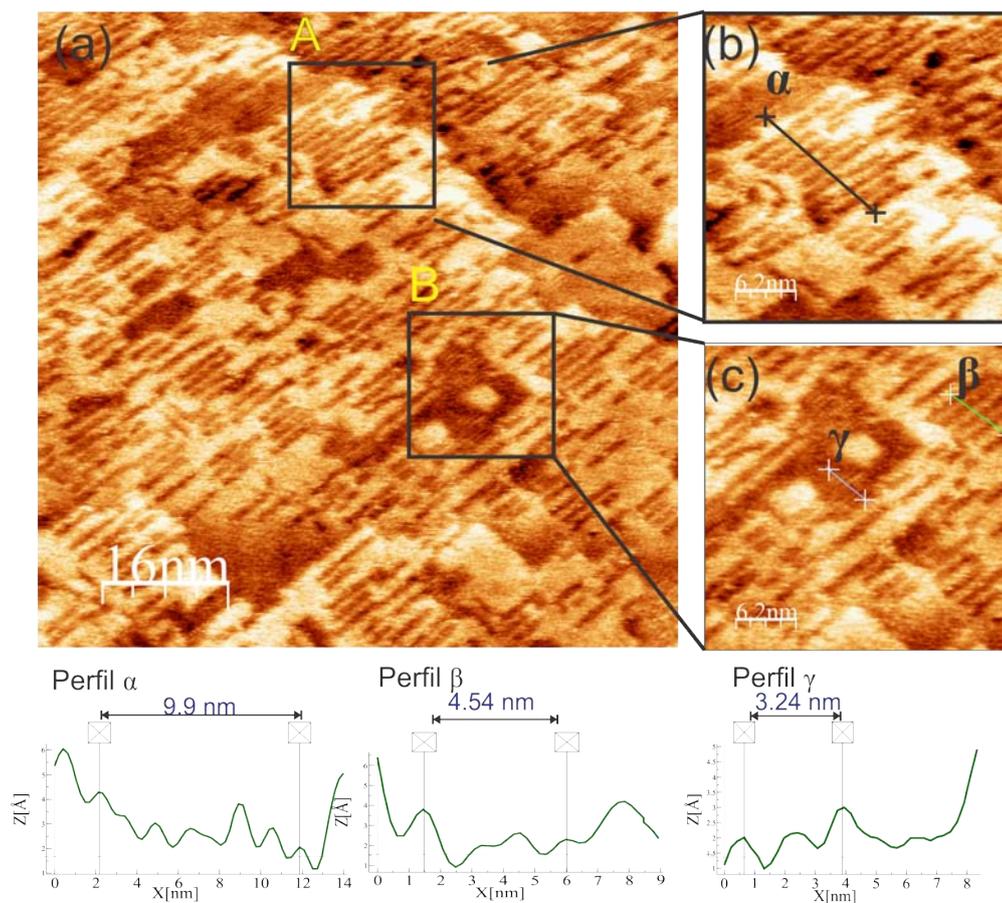


Figura 5.17: Imágenes de EC-STM del sistema Au(100):I modificado con 4-ATP. Las zonas A y B se han magnificado para mayor claridad. Los perfiles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  corresponden a La región marcada entre cruces de acuerdo a su línea correspondiente.  $50 \times 50$  nm a E vs RE de Pt. Potencial de celda 100 mV, corriente túnel 3nA.

de 4-mercapto-4'-aminodifenilamina entre las regiones A y B de la Figura 5.13, en la sección siguiente se analizará el efecto del potencial de la celda en el sistema Au(100):I modificado con 4-ATP.

#### 5.4.2.1. Efecto del potencial en el Sistema Au(100):I + 0.1mM 4-ATP

Para estudiar el efecto provocado por la variación del potencial de la celda electroquímica en el autoensamble del sistema Au(100):I + 4-ATP 0.1mM, se realizó un estudio in situ escalonando el potencial hasta llegar a 450 mV, región que está más allá del pico B del CV en la Figura 5.13.

La Figura 5.18 resume una secuencia representativa encontrada durante el análisis en cuestión, como primer paso se garantizó la existencia del sistema autoensamblado a 100 mV vs RE de Pt. Es notorio en esta secuencia que el autoensamblado desaparece conforme el potencial se va haciendo más positivo. Debido a los cambios abruptos en la morfología fue necesario incrementar el área de barrido. Además las imágenes evidencian un efecto de saturación de la superficie a causa del potencial. No obstante, al reducir el potencial a 100 mV, como al inicio de la secuencia, es notoria la aparición de un sistema cuasi ordenado, que no se parece al del punto de inicio, pero que conserva una característica particular: es posible distinguir arreglos cuasi cuadrados separados por una distancia aproximada de 0.42 nm, como se muestra en la Figura 5.19, lo que representa una variación del 20 % de la separación respecto a las filas mostradas en la Figura 5.16 cuando el potencial del sistema no está alterado. De igual manera no aparecen más las filas  $\alpha$  y  $\beta$  (ver Figura 5.16), la altura promedio de los escalones es de 0.29 nm.

Después de realizar estas secuencias fue posible encontrar la aparición de terrazas mucho más amplias y uniformes del sistema, Figura 5.19). Asimismo, el sistema y sus características finales se conservan después de realizar un segundo ciclo, pero no se vuelven a apreciar las filas de diferentes anchuras como cuando se inicia por vez primera la secuencia.

En resumen, al agregar 4-ATP 1mM al sistema Au(100):I a 100 mV de potencial vs RE Pt fue posible lograr un autoensamble molecular que consiste en el crecimiento direccional de filas atómicas con periodicidad de 1.1, 1.0 y 0.6 nm. Además ha sido posible observar al menos tres capas atómicas con alturas entre escalones de  $1.8\text{\AA}$  y entre capas atómicas  $5.01\text{\AA}$ . La respuesta del sistema al aumentar el potencial de la celda gradualmente hasta 400 mV es la desaparición de los autoensambles, sin embargo al reducir nuevamente el potencial fue posible obtener otra forma de autoensamble geométrico, que muestra solo un tipo de arreglo ordenado de corto

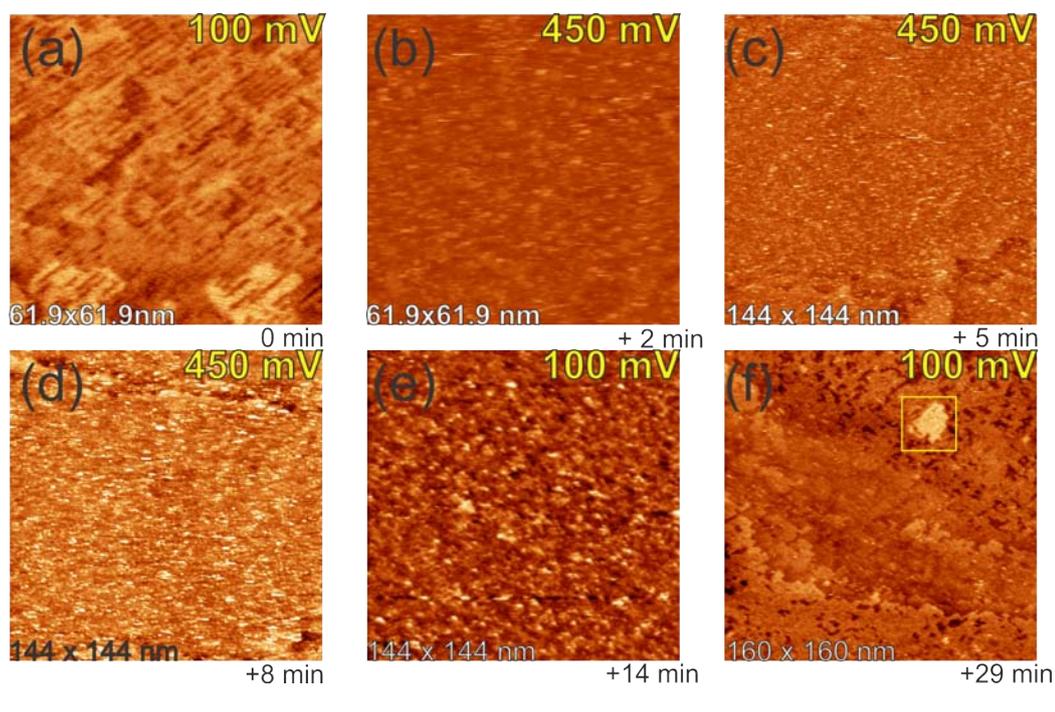


Figura 5.18: Efecto de la variación del potencial sobre el sistema Au(100):I + 0.1mM 4-ATP en solución 0.1 M  $HClO_4$ . Se indica el potencial de la celda vs RE de Pt y el tiempo transcurrido entre cada barrido. corriente túnel 9 nA.

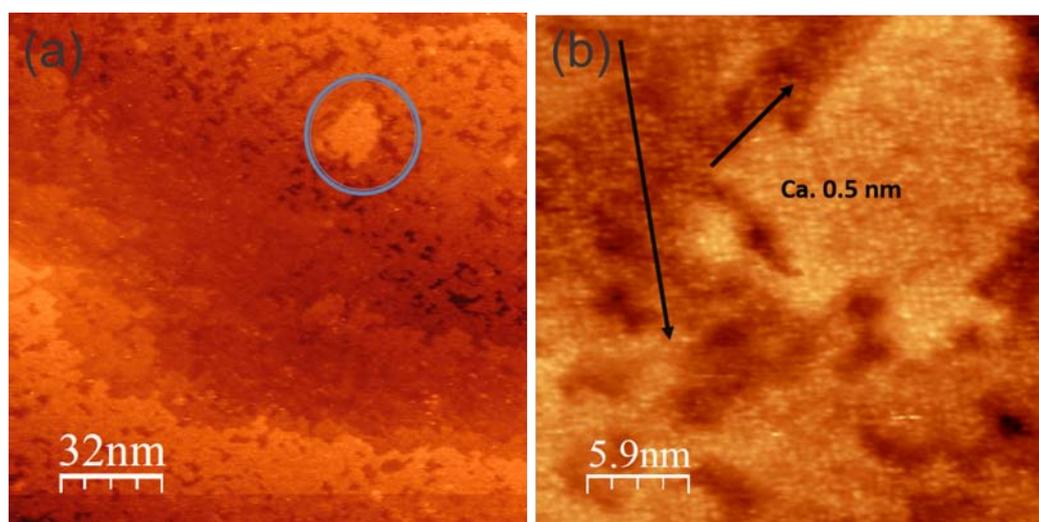


Figura 5.19: Imágenes de EC STM del sistema Au(100):I + 4-ATP 0.1 mM en  $HClO_4$  0.1 M después de un aumento y disminución a potencial inicial. (a) el sistema en barrido amplio (b) ampliación de la zona encerrada en el círculo. 100 mV, 9 nA

alcance con separación entre líneas de ca. 0.2 nm y altura entre escalones de 0.183 nm.

### 5.4.3. El sistema Au(100):I 4-ATP $1 \times 10^{-5}$ M a potencial constante

Después de comprobar la existencia de un sistema autoensamblado a partir de soluciones de 4-ATP 1 mM, se procedió a estudiar *in situ* el efecto de la concentración para el sistema Au(100):I.

Al igual que en la subsección anterior, se garantizó la presencia de una superficie amplia y con menor cantidad de defectos de Au(100):I en el microscopio EC-STM en solución electrolítica 0.1 M de  $HClO_4$ . En la Figura 5.20 se muestran resultados representativos de la adición de 4-ATP en concentración en diferentes etapas. En la Figura 5.20(a) se muestra la superficie Au(100):I justo después de la adición de 4-ATP a un potencial de celda de 100 mV y 9 nA de corriente túnel, es notable la preponderancia de las filas de yodo descritas en la sección 5.3.2, sin embargo no se alcanzó una buena resolución a causa de la presencia de las moléculas de 4-ATP que se difundieron lentamente en la solución. En la Figura 5.20(b) se muestra la aparición de un sistema creciendo en la dirección  $\sqrt{2}$ , la cual tiene correspondencia con la dirección de compresión de la superficie Au(100):I. Después de cerca de dos minutos y manteniendo el mismo potencial (10 mV vs RE de Pt) se observan estructuras autoensambladas de manera casi instantánea, como la mostrada en Figura 5.20(c), dichas estructuras presentan orden local. Nótese que se distinguen hileras en direcciones perpendiculares entre sí que se encuentran distribuidas sin una aparente periodicidad y con longitudes variadas, además estas hileras están agregadas justo sobre las capas atómicas más externas.

La variación del sistema *vs* tiempo representativa de este sistema se muestra en la secuencia de imágenes de la Figura 5.21 donde se mantuvo el potencial de la celda a 100 mV durante todas las tomas. Se observa que el sistema es dinámico y que la dirección de crecimiento entre las filas más brillantes, es decir más elevadas, forman ángulos rectos entre ellas, y su longitud no es idéntica, tal como se puede apreciar por la zona marcada con un círculo en la secuencia. Es probable que la movilidad de estas filas, las cuales aparentemente están formadas por triadas, se vea afectada por la influencia de la punta de tungsteno. Es notable también que en ninguna de nuestras observaciones las filas se unieron en una misma dirección, aparentando ser parte de un bloque constructor de la siguiente monocapa.

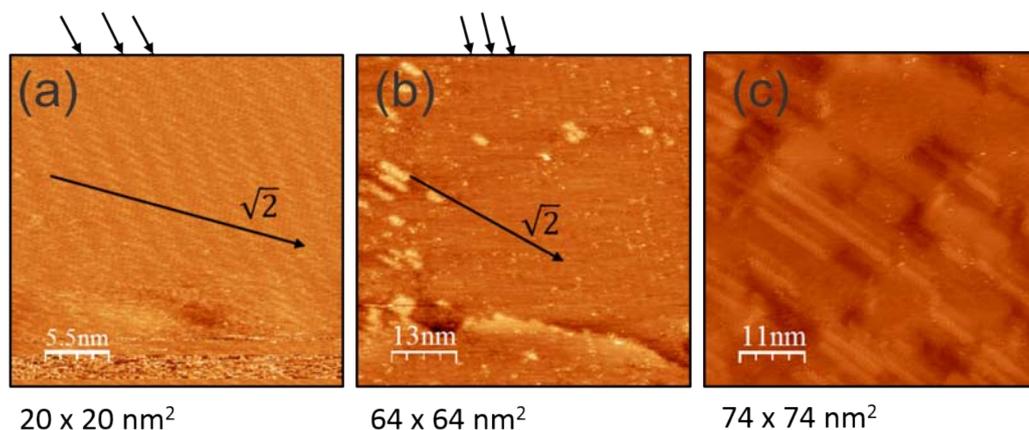


Figura 5.20: Imágenes de EC-STM de la superficie Au(100):I. (a) La superficie Au(100):I antes de la modificación. (b) La misma superficie después de agregar 4-ATP, se indica con flechas la dirección de las protuberancias características del yodo sobre la superficie y la dirección de compresión del mismo. (c) imagen representativa de la interacción del 4-ATP con el sistema en cuestión. Todas las imágenes a 100 mV y 9 nA.

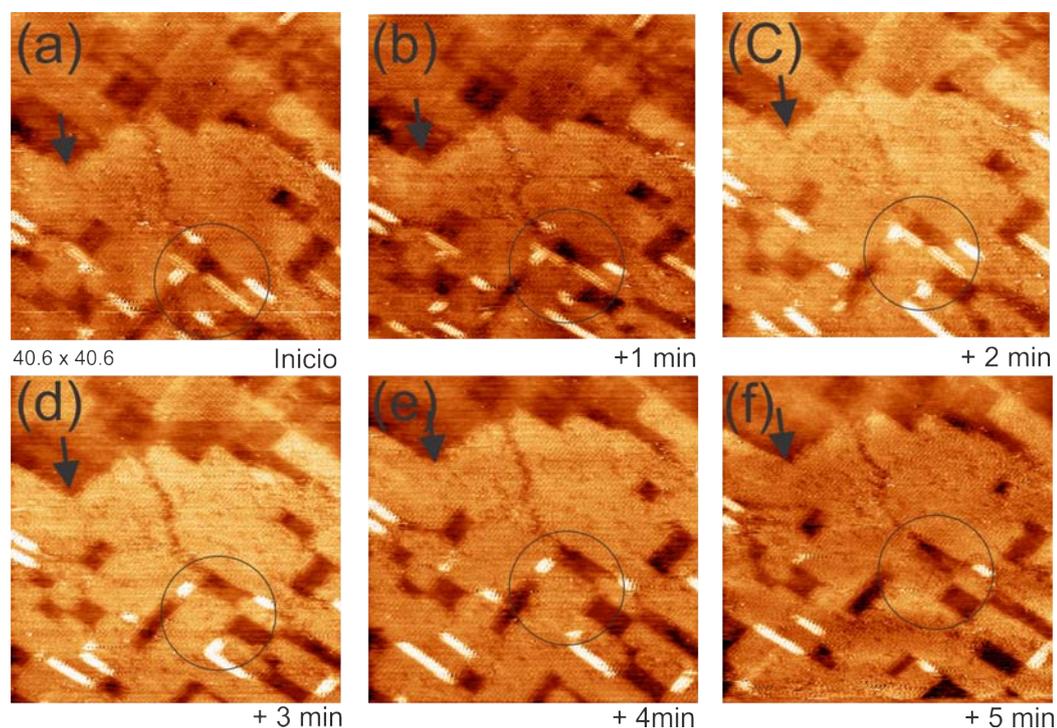


Figura 5.21: EC-STM vs tiempo de Au(100):I + 4-ATP en solución 0.1 M de  $HClO_4$  se indica con una flecha una zona de referencia. Encerrado en un círculo se observa la dinámica de las filas de las últimas capas atómicas. Potencial de celda 100 mV, corriente túnel 8.5 nA.

En este sistema prevaleció la formación de monocapas con características geométricas cuadradas en el que si fue posible realizar mediciones a nivel atómico. En la Figura 5.22 se muestra una imagen de alta resolución a 100 mV potencial de celda y 9 nA de corriente de tunelamiento, con una celda de 0.21 x 0.26 nm. La periodicidad de estas protuberancias es 208 % mayor que la registrada en nuestra mediciones de Au(100), lo que implica que estamos ante la presencia de entidades netamente moleculares. En una toma cercana al sistema en la Figura 5.22(b) se aprecian depresiones que pueden abarcar de uno a tres elementos periódicos en la capa superior, lo cual se evidencia por zonas más oscuras en la imagen.

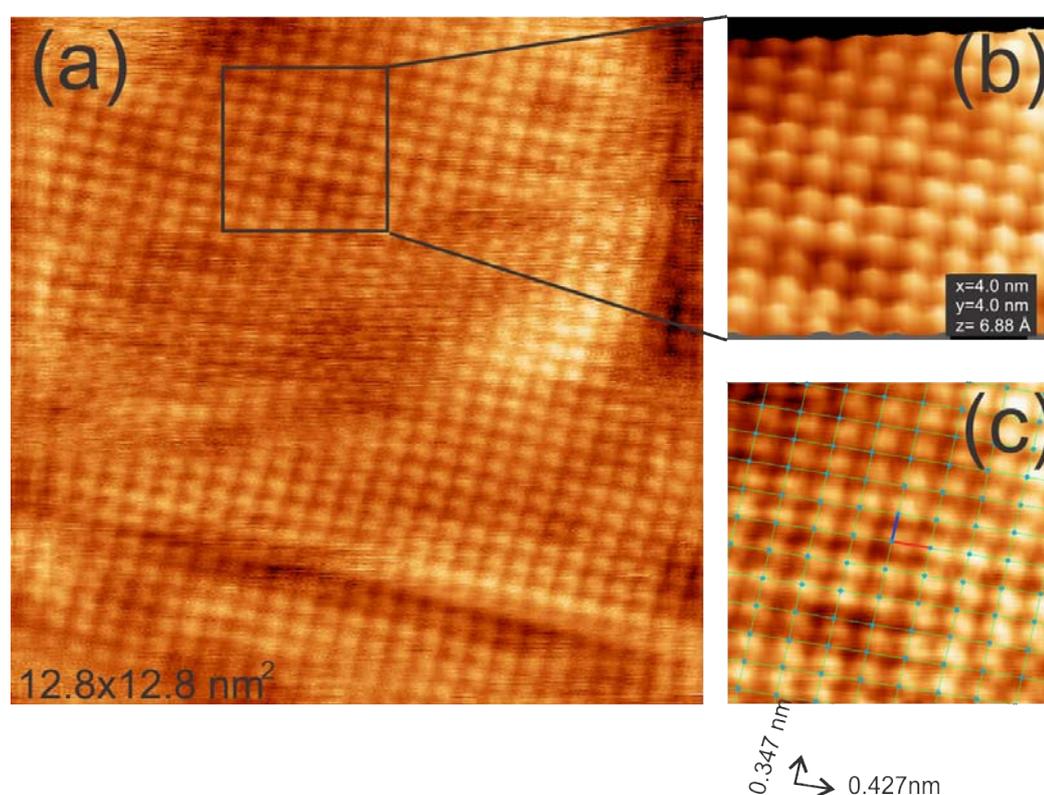


Figura 5.22: Imagen de alta resolución de una monocapa del sistema Au(100):I + 4-ATP  $1 \times 10^{-5} M$ . (a) capa superior representativa del sistema. (b) imagen magnificada y en proyección 3D de la misma zona.  $2.5 \times 2.5 nm$ . (c) simulación de la red rectangular del mismo sistema para la misma imagen que en (a). Potencial de celda 100 mV vs RE de Pt y 9 nA de corriente túnel.

Por último en la Figura 5.23 se observa con detalle una de las filas prominentes sobre cada monocapa formada en la superficie Au(100):I modificada con 4-ATP  $1 \times 10^{-5} M$  a 100 mV de potencial de celda y corriente túnel de 9 nA. Para efectos de claridad en la misma imagen se muestra una representación del sistema (Figura 5.22

(b) ) ya que es posible observar un tercer elemento que se encuentra a solo 0.016 nm de profundidad respecto del elemento que se encuentra en el ápice de la fila. Las mediciones a lo largo de las filas revelan que la separación centro a centro es de 0.27 nm, apenas 0.01 nm diferente del espaciamiento que existe sobre las capas periódicas dominantes en el sistema. Es notoria también la forma elíptica que adoptan estas entidades sobre dichas filas, pero debemos recordar que la velocidad de barrido y la proximidad de la punta con el sistema, ya que la filas representan un cambio en la topografía brusco, pueden estar afectando el registro de los datos obtenidos. No obstante la altura de estas filas no supera los 0.21 nm en promedio.

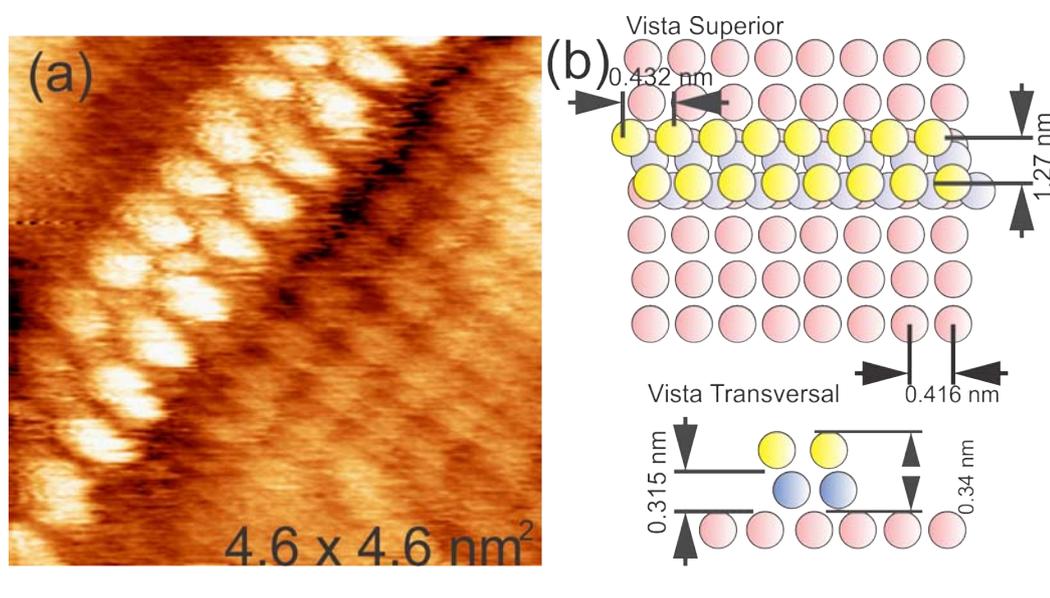


Figura 5.23: Imagen EC STM de alta resolución de Au(100):I + 4-ATP  $1 \times 10^{-5} M$ . Del lado izquierdo una fila característica del sistema donde se aprecia un elemento intermedio en la fila de dímeros. Del lado derecho una representación del mismo elemento junto con las mediciones laterales y transversales medidas. de dímeros. Del lado derecho una representación del mismo elemento junto con las mediciones laterales y transversales medidas. Potencial de celda 100 mV y corriente túnel 9 nA.

#### 5.4.3.1. Efecto del potencial en el Sistema Au(100):I + 4-ATP

Los resultados representativos del efecto de la variación del potencial de la celda electroquímica en el sistema con una baja concentración de 4-ATP sobre la superficie Au(100):I se visualizan en la secuencia de la Figura 5.24 . Como punto inicial se eligió una zona de 100x100 nm con un potencial de celda de 100 mV vs RE de Pt, Figura 5.24a, y se llevó a cabo un escalonamiento gradual de 50 mV por cada paso, las cuales no se muestran, puesto que el cambio más representativo fue hasta que se

alcanzó un potencial de celda de 450 mV, Figura 5.24(b). En ese punto la superficie se modifica de forma casi instantánea lo que se manifiesta por una aparente saturación de esta, donde es posible distinguir la formación de terrazas amplias pero sin un orden local. Igualmente interesante en este sistema es que pasando un minuto desde que se reduce el potencial a 100 mV (punto inicial), se identifica la aparición de las capas características del sistema inicial Figura 5.24 a). En este punto nuestras mediciones no indicaron variación en la periodicidad del sistema. Las cuales son iguales que las registradas en experimentos previos a cualquier variación del potencial del sistema.

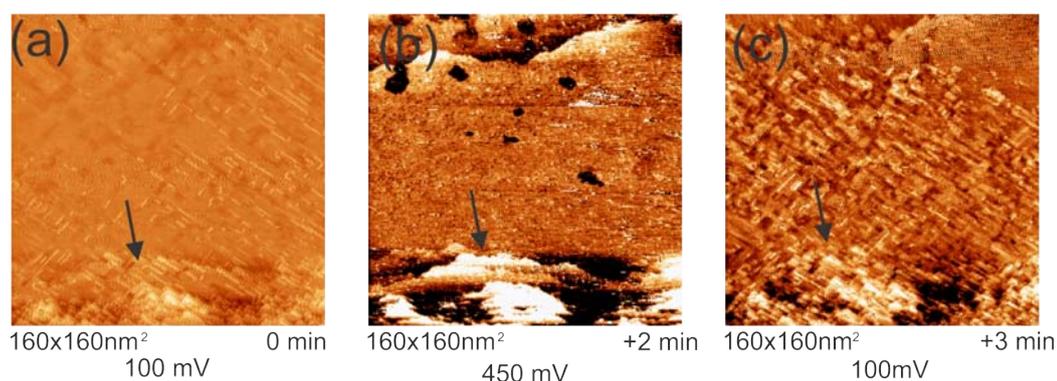


Figura 5.24: Efecto del potencial en el sistema Au(100):I + 4-ATP  $1 \times 10^{-5}M$ . Se indica el potencial de celda y tiempo transcurrido entre las imágenes obtenidas así como una marca de referencia. La corriente túnel se mantuvo a 9 nA.

En resumen, al agregar 4-ATP 1 al sistema Au(100):I a 100 mV de potencial vs RE Pt fue posible lograr un autoensamble molecular que consistió en el crecimiento direccional de filas atómicas en la dirección  $\sqrt{2}$  con periodicidad de *ca.* 0.26 nm, además de la aparición de filas de dímeros con una altura de 2.13Å. La altura entre escalones es también de *ca.* 2.13Å. La respuesta del sistema al aumentar el potencial de la celda gradualmente hasta 400 mV (Figura 5.24 b) ) es la desaparición de los autoensambles. Sin embargo, al reducir nuevamente el potencial a 100 mV (Figura 5.24 c) ), es posible la obtención nuevamente del autoensamble geométrico con las mismas características. Con base a estos resultados podemos decir que estamos en presencia de un sistema reversible y reproducible.

## 5.5. Propiedades de la electro-oxidación del 4-ATP

El 4 -Aminotiofenol puede quimisorberse sobre electrodos de metales o incluso sobre la superficie de nanopartículas [21, 36, 37, 23, 85, 15] para formar SAMs. El

4-ATP es una de las moléculas que sirven a manera de sensor más importante en la ciencia de superficies y en nanociencia [47, 79]. Recientemente se han publicado algunos estudios dedicados al complejo fenómeno de electrooxidación del 4-ATP [36] y también se ha hecho mención sobre las múltiples rutas de reacción e incluso de varios productos intermedios.

El mecanismo de reacción del 4-ATP sobre yodo que proponemos, basándonos en las rutas propuestas por Zhao *et al.* [94], es el siguiente: El par aislado del nitrógeno del grupo amino es protonado para formar un ión amonio. En solución ácida la protonación del 4-ATP genera el catión 4-ATP. Este catión pierde un electrón para producir el radical catiónico 4-ATP, el cual puede convertirse al radical neutro 4-ATP. El radical catiónico o radical neutro puede transformarse a un producto dimérico por medio de diferentes rutas de acoplamiento.

En la primera ruta (que forma el Dímero 1,  $D_1$ ), el radical catiónico reacciona con su híbrido de resonancia por medio de un acoplamiento entre nitrógeno carbono, N-C1 para así formar 4'-mercapto-N-fenil-1,4 quinona-diimida ( $D_1$ ), el cual puede experimentar una hidrólisis posterior para formar el 4'-mercapto-N-fenil-1,4-quinona monoimina ( $D_2$ ) [36, 49].

En la segunda ruta, el radical neutro puede reaccionar con su estructura de resonancia por medio del acoplamiento, nitrógeno a carbono, N-C<sub>2</sub> para formar 4,4'-dimercapto-N-fenil-1,2 quinona-diimina ( $D_3$ ) [36, 27, 6].

Por último, el radical neutro puede reaccionar con su estructura de resonancia por medio de un acoplamiento, nitrógeno-nitrógeno (N-N), para formar 4,4-dimercapto-azobenceno ( $D_4$ , conocido como DMAB). Los productos de los dímeros  $D_1$  a  $D_4$  adsorbidos sobre la superficie exhiben propiedades redox reversibles. Tal como se pudo observar en la sección 5.4.3.1. Las estructuras dimericas mencionadas se muestran en la Figura 5.25, y sus formas oxidadas son marcadas como  $D_n - ox$  y las formas reducidas son etiquetadas como  $D_n - red$  (con n= 1-4).

De acuerdo a Zhao [94], en una medio ácido, la electrooxidación del 4-ATP experimenta una reacción del tipo transferencia secuencial heterogénea de electrones, y una transferencia heterogénea de electrones (conocida como ECE), en el cual se involucra una múltiple transferencia de protones y electrones. Señala que el paso que es determinante en la velocidad de la reacción es la oxidación de los radicales 4-ATP, y que los potenciales de electrodo estándar, o potenciales redox para los dímeros formados ( $D_1 - D_4$ ) decrecen en el orden  $D_3$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  y  $D_4$ .

De acuerdo a Lukkari [49], en sus estudios de electrodepositos de 4-ATP en soluciones ácidas 0.5M de  $HClO_4$ , existen dos ondas características reversibles en 0.53

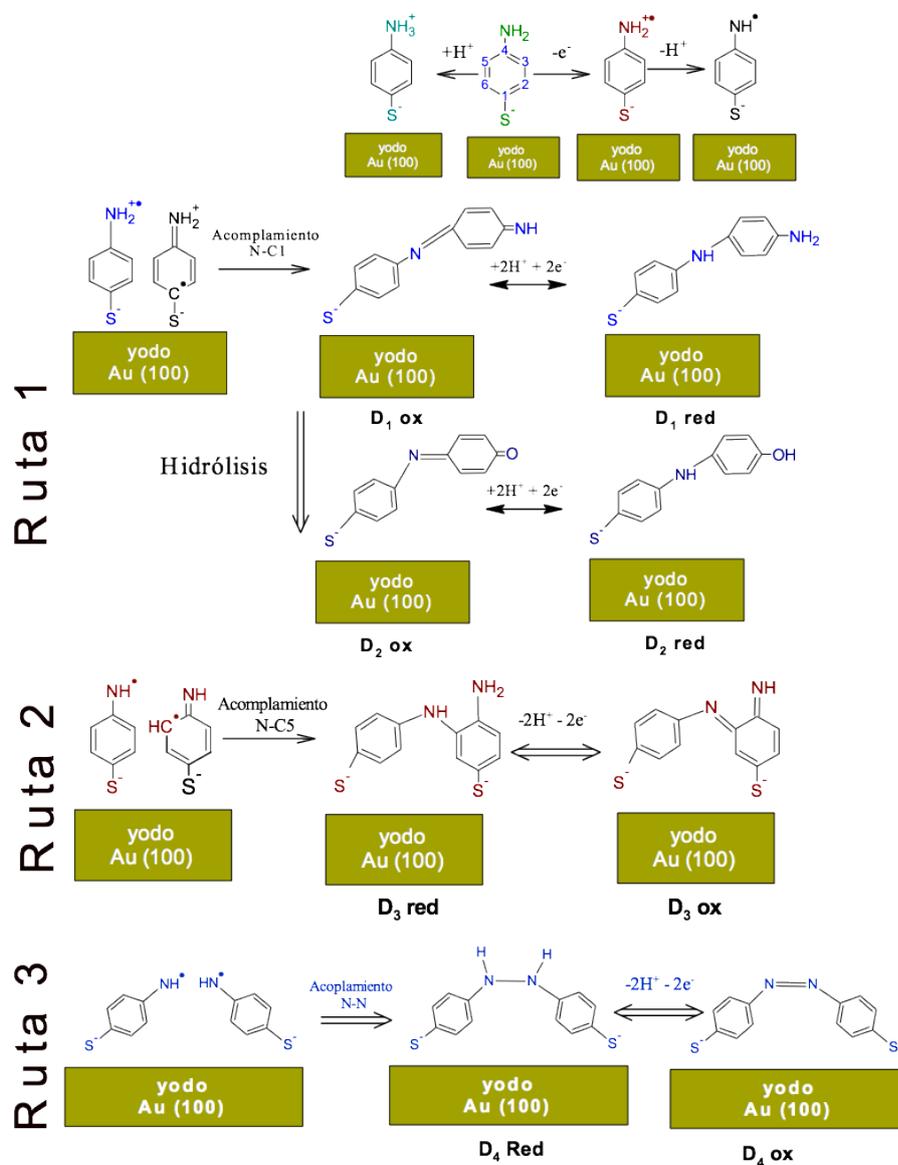


Figura 5.25: Mecanismos de reacción propuestos para el sistema Au(100):I 4-ATP. El 4-ATP se oxida primero al radical catiónico o el radical neutro. Como se muestran en la parte superior de la figura. El radical catiónico o neutro previamente formado puede convertirse en un producto dimerico por medio de reacciones de acoplamiento. En la ruta 1, el acoplamiento  $N - C_1$  genera el par redox dimérico  $D_1$ , el cual puede experimentar hidrólisis para generar el par redox  $D_2$ . En la ruta 2, el acoplamiento  $N - C_5$  genera el par redox  $D_3$ . En la ruta 3, el acoplamiento N-N genera el par redox  $D_4$ .

mV y 0.30 mV vs SCE (electrodo saturado de calomel). en tanto que, de acuerdo a Zhao [94], existe un pico voltamétrico reversible a 0.53 V el cual es asignado a par redox  $D_1 - ox/D_1 - red$ , y el pico a 0.30 V es asignado al par  $D_2 - ox/D_2 - red$ .  $D_2 - ox$  es el producto de hidrólisis de  $D_1 - ox$  a  $D_2 - ox$  y de acuerdo a sus cálculos todo indica que se trata de una reacción termodinámicamente espontánea (con una energía libre de Gibbs de -3.5 Kcal/mol). En el caso del par  $D_3 - ox/ D_3 - red$  el potencial de electrodo estándar del par redox asignado es de 0.23 V. También existe un proceso reversible observado a -0.17 V [41] asociado al par redox  $D_4 - red/D_4 - ox$ , como consecuencia de este evento, después de la electroreducción ello implicaría la formación del producto  $D_4 - ox$ , el cual se reporta como el producto principal de la fotólisis del 4-ATP [94]. Si este proceso llegará a suceder el  $D_4 - red$  podría desorberse de la superficie del electrodo para después difundirse en la solución. Es por ello que el pico catódico va desapareciendo gradualmente al ejecutar más de un barrido de CV.

De acuerdo a estos datos y en correspondencia con el voltamograma característico de la Figura 5.13 los picos A y B, -25 mV y 338 mV vs RE Pt, corresponderían a la zona de aparición de los dímeros  $D_2$  y  $D_3$ , y al superar el potencial de celda de los 450 mV estamos en presencia de los productos  $D_1$ . De acuerdo a Lukkari y Zhan la zona entre 0.50 y 0.30 mV vs SCE pertenece a reacciones reversibles. En nuestro caso esta situación de reversibilidad se evidencia claramente en el análisis con variación de potencial cuando la celda tiene una concentración de 4-ATP mucho menor y el potencial de celda cambia de 100 a 450 vs RE de Pt. En la Figura 5.26 se resume lo antes descrito.

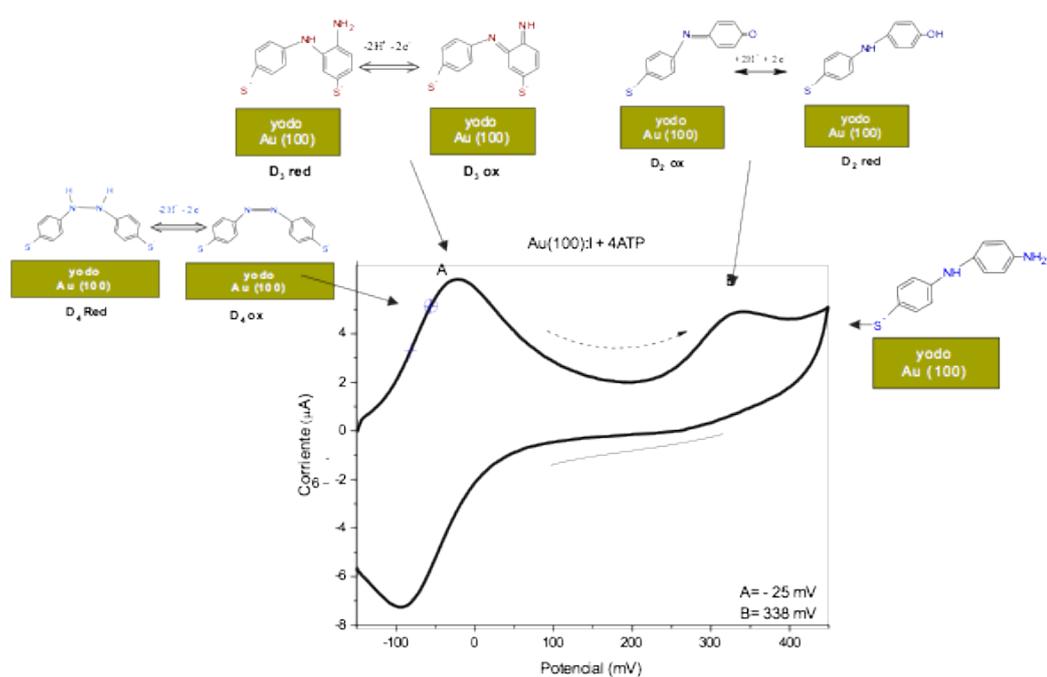


Figura 5.26: Resumen de la propuesta de estados de formación de diferentes especies de dímeros del 4-ATP en medio ácido.

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se ha demostrado que la presencia de una monocapa de yodo preadsorbido en superficies de metales nobles reduce la fuerza de interacción molécula-metal, beneficiando así la interacción molécula-molécula que conduce a un mejor auto-ensamble de moléculas orgánicas en la superficie.

Aprovechando estos resultados, se estudió la adsorción de la molécula 4-aminotiofenol (4-ATP) en electrodos de oro (100) modificado previamente con yodo en electrolitos de 0.1M  $HClO_4$  por microscopía de efecto túnel (STM) in situ y voltametría cíclica (CV).

Voltamogramas adquiridos muestran la zona de adsorción entre 0.0V y +0.45V con respecto al electrodo de referencia de Pt. Inmediatamente después de la introducción de las moléculas en una concentración de 1mM a potencial fijo de +0.1V se observa la etapa inicial de adsorción, caracterizado por la presencia de largas y delgadas filas separadas por delgados surcos. Incursiones a potenciales *ca.* +0.45V muestran un recubrimiento de múltiples capas moleculares. Restituyendo el potencial al valor inicial se observa que el proceso de desorción provoca la formación de agujeros con geometría marcadamente diferente al proceso de adsorción preferentemente unidireccional. Los resultados muestran claramente la influencia que tiene la capa de yodo en la dirección de crecimiento unidireccional de la capas de ATP.

# Referencias

- [1] ALONSO, C., PASCUAL, M. J., SALOMÓN, A. B., ABRUÑA, H. D., GUTIERREZ, A., LÓPEZ, M. F., GARCÍA-ALONSO, M. C., AND ESCUDERO, M. L. Cyclic voltammetry and xps studies of monolayers deposited on gold and platinum electrodes displaced by mercaptopyridines. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 435, 1-2 (1997), 241–254.
- [2] BAIN, C. D., BIEBUYCK, H. A., AND WHITESIDES, G. M. Comparison of self-assembled monolayers on gold - coadsorption of thiols and disulfides. *Langmuir* 5, 3 (1989), 723–727.
- [3] BAIN, C. D., EVALL, J., AND WHITESIDES, G. M. Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold - variation in the head group, tail group, and solvent. *Journal of the American Chemical Society* 111, 18 (1989), 7155–7164.
- [4] BAIN, C. D., TROUGHTON, E. B., TAO, Y. T., EVALL, J., WHITESIDES, G. M., AND NUZZO, R. G. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *Journal of the American Chemical Society* 111, 1 (1989), 321–335.
- [5] BATINA, N., KUNITAKE, M., AND ITAYA, K. Highly ordered molecular arrays formed on iodine-modified au(111) in solution: in situ stm imaging. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 405, 1-2 (1996), 245–250.
- [6] BATZ, V., SCHNEEWEISS, M. A., KRAMER, D., HAGENSTRÜM, H., KOLB, D. M., AND MANDLER, D. Electrochemistry and structure of the isomers of aminothiophenol adsorbed on gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 491, 1-2 (2000), 55–68.
- [7] BENSEBAA, F., ELLIS, T. H., KRUS, E., VOICU, R., AND ZHOU, Y. The self-assembly of a layered material: metal-alkanethiolate bilayers. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* 76, 11 (1998), 1654–1659.

- [8] BIGELOW, W. C., PICKETT, D. L., AND ZISMAN, W. A. *J. Colloid Interface Sci.* 1 (1946), 513.
- [9] BINNIG, O., ROHRER, H., GERBER, C., AND STOLL, E. Real-space observation of the reconstruction of au(100). *Surface Science* 144, 2-3 (1984), 321–335.
- [10] BINNING, G. R. H. G. C. W. E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* 49, 1 (1982), 57–61.
- [11] BOLAND, J. J. Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the si(100) surface. *Surface Science* 261, 1-3 (1992), 17–28.
- [12] BRYANT, M. A., JOA, S. L., AND PEMBERTON, J. E. *Langmuir* 9 (1992), 753.
- [13] CHAIKA, A. N., AND MYAGKOV, A. N. Imaging atomic orbitals in stm experiments on a si(1 1 1)-(7 x7) surface. *Chemical Physics Letters* 453, 4-6 (2008), 217–221.
- [14] CHEN, C. J. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [15] CHEN, M., SHEN, X., LIU, P., WEI, Y., MENG, Y., ZHENG, G., AND DIAO, G. Bcyclodextrin polymer as a linker to fabricate ternary nanocomposites *aunps/patp-β-cdp / rgoandtheirelectrochemicalapplication*. *Carbohydrate Polymers* 119(2015), 26 – 34.
- [16] CHIDSEY, C. E. D. Free-energy and temperature-dependence of electron-transfer at the metal-electrolyte interface. *Science* 251, 4996 (1991), 919–922.
- [17] CLAVILIER, J., FAURE, R., GUINET, G., AND DURAND, R. Preparation of monocrystalline pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the 111 and 110 planes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 107, 1 (1979), 205–209.
- [18] CRLJEN, Z., LAZIC, P., SOKCEVIC, D., AND BRAKO, R. Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of au, pt, and cu. *Physical Review B* 68, 19 (2003).
- [19] DAKKOURI, A. S. Reconstruction phenomena at gold/electrolyte interfaces: an in-situ stm study of au(100). *Solid State Ionics* 94, 1-4 (1997), 99–114.

- [20] DANNENBERGER, O., WOLFF, J. J., AND BUCK, M. Solvent dependence of the self-assembly process of an endgroup-modified alkanethiol. *Langmuir* 14, 17 (1998), 4679–4682.
- [21] DASARY, S. S. R., SENAPATI, D., SINGH, A. K., ANJANEYULU, Y., YU, H., AND RAY, P. C. Highly sensitive and selective dynamic light-scattering assay for tnt detection using p-atp attached gold nanoparticle. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2, 12 (2010), 3455–3460. PMID: 21077646.
- [22] DUBOIS, L. H., AND NUZZO, R. G. Synthesis, structure, and properties of model organic-surfaces. *Annual Review of Physical Chemistry* 43 (1992), 437–463.
- [23] FANG, S., XU, C., JIN, Z., SHENG, F., SHI, Z., WANG, Y., AND ZHU, G. Rectification behavior of patp self-assembled on zno microrod arrays. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, 8 (2013), 3298–3303. PMID: 23547711.
- [24] FEDAK, D. G., AND GJOSTEIN, N. A. On anomalous surface structures of gold. *Surface Science* 8, 1-2 (1967), 77–&.
- [25] FINKLEA, H. O., AVERY, S., LYNCH, M., AND FURTSCH, T. Blocking oriented monolayers of alkyl mercaptans on gold electrodes. *Langmuir* 3, 3 (1987), 409–413.
- [26] FOSTER, A., AND HOFER, W. *Scanning probe microscopy : atomic scale engineering by forces and currents*. Springer Science+Business, 2006.
- [27] FRASCONI, M., TEL-VERED, R., RISKIN, M., AND WILLNER, I. Electrified selective "sponges" made of au nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 132, 27 (2010), 9373–9382.
- [28] FREGUIA, S., VIRDIS, B., HARNISCH, F., AND KELLER, J. Bioelectrochemical systems: Microbial versus enzymatic catalysis. *Electrochimica Acta* 82 (2012), 165–174.
- [29] GONZÁLEZ CARRAZCO, A. *Estudio de la Adsorción de I sobre Au(100) por microscopía de efecto túnel*. Thesis, 2005.
- [30] GRUMELLI, D., CRISTINA, L. J., MAZA, F. L., CARRO, P., FERRÓN, J., KERN, K., AND SALVAREZZA, R. C. Thiol adsorption on the au(100)-hex and au(100)-(1x1) surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 25 (2015), 14248–14254.

- [31] GUI, J., LU, F., STERN, D. A., AND HUBBARD, A. T. *J. Electroanal. Chem.* 292 (1990), 245.
- [32] HACHIYA, T., HONBO, H., AND ITAYA, K. Detailed underpotential deposition of copper on gold(111) in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 315, 1 (1991), 275–291.
- [33] HAMELIN, A., AND KATAYAMA, A. Lead underpotential deposition on gold single-crystal surfaces: The (100) face and its vicinal faces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 117, 2 (1981), 221–232.
- [34] HAMMER, R., SANDER, A., FORSTER, S., KIEL, M., MEINEL, K., AND WIDDRA, W. Surface reconstruction of au(001): High-resolution real-space and reciprocal-space inspection. *Physical Review B* 90, 3 (2014).
- [35] HARTEN, U., LAHEE, A. M., TOENNIES, J. P., AND WOLL, C. Observation of a soliton reconstruction of au(111) by high-resolution helium-atom diffraction. *Physical Review Letters* 54, 24 (1985), 2619–2622.
- [36] HAYES, W. A., AND SHANNON, C. Electrochemistry of surface-confined mixed monolayers of 4-Aminothiophenol and thiophenol on au. *Langmuir* 12, 15 (1996), 3688–3694.
- [37] HOYER, H., HOMBACH, J., PERERA, G., THAURER, M., AND BERNKOP-SCHNÜRCH, A. Synthesis and in vitro characterization of a novel paa-atp conjugate. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 37, 3 (2011), 300–309. PMID: 20923387.
- [38] HUBBARD, A. T. Electrochemistry at well-characterized surfaces. *Chemical Reviews* 88, 4 (1988), 633–656.
- [39] ITAYA, K. In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions. *Progress in Surface Science* 58, 3 (1998), 121–247.
- [40] ITAYA, K., AND TOMITA, E. Scanning tunneling microscope for electrochemistry - a new concept for the in situ scanning tunneling microscope in electrolyte solutions. *Surface Science* 201, 3 (1988), L507 – L512.
- [41] JETTI, R. K., BOESE, R., THAKUR, T. S., VANGALA, V. R., AND DESIRAJU, G. R. Proton transfer and n(+)-h...s(-) hydrogen bonds in the crystal structure of 4-aminothiophenol. *Chem Commun (Camb)*, 22 (2004), 2526–7.

- [42] JIN, Q., RODRIGUEZ, J. A., LI, C. Z., DARICI, Y., AND TAO, N. J. Self-assembly of aromatic thiols on au(111). *Surface Science* 425, 1 (1999), 101–111.
- [43] KAWASAKI, M., SATO, T., TANAKA, T., AND TAKAO, K. Rapid self-assembly of alkanethiol monolayers on sputter-grown au(111). *Langmuir* 16, 4 (2000), 1719–1728.
- [44] KOLB, D. Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces. *Progress in Surface Science* 51, 2 (1996), 109–173.
- [45] LAIBINIS, P. E., BAIN, C. D., AND WHITESIDES, G. M. Attenuation of photoelectrons in monolayers of normal-alkanethiols adsorbed on copper, silver, and gold. *Journal of Physical Chemistry* 95, 18 (1991), 7017–7021.
- [46] LIN, S.-Y., TSAI, T.-K., LIN, C.-M., CHEN, C.-H., CHAN, Y.-C., AND CHEN, H.-W. Structures of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on gold surfaces modified by underpotential deposition of silver and copper: Odd–even effect. *Langmuir* 18, 14 (2002), 5473–5478.
- [47] LIU, H., YANG, L., MA, H., QI, Z., AND LIU, J. Molecular sensitivity of dna-ag-patp hybrid on optical activity for ultratrace mercury analysis. *Chem. Commun.* 47 (2011), 9360–9362.
- [48] LOZOVOI, A. Y., AND ALAVI, A. Reconstruction of charged surfaces: General trends and a case study of pt(110) and au(110). *Physical Review B* 68, 24 (2003).
- [49] LUKKARI, J., KLEEMOLA, K., MERETOJA, M., OLLONQVIST, T., AND KANKARE, J. Electrochemical post-self-assembly transformation of 4-Aminothiophenol monolayers on gold electrodes. *Langmuir* 14, 7 (1998), 1705–1715.
- [50] MARKEN, F., NEUDECK, A., AND BOND, A. M. *Cyclic voltammetry*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [51] MATTERA, A. M., GOODMAN, R. M., AND SOMORJAI, G. A. Low energy electron diffraction study of (100) face of silver gold and palladium. *Surface Science* 7, 1 (1967), 26–&.
- [52] MELLE, H., AND MENZEL, E. Superstructures on spherical gold crystals. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* 33, 3 (1978), 282–289.
- [53] MOZAFFARI, S. A., CHANG, T., AND PARK, S. M. Self-assembled monolayer as a pre-concentrating receptor for selective serotonin sensing. *Biosens Bioelectron* 26, 1 (2010), 74–9.

- [54] NUZZO, R. G., AND ALLARA, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983), 4481.
- [55] NUZZO, R. G., ZEGARSKI, B. R., AND DUBOIS, L. H. Fundamental-studies of the chemisorption of organosulfur compounds on au(111) - implications for molecular self-assembly on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society* 109, 3 (1987), 733–740.
- [56] OURA, K., LIFSHITS, V. G., SARANIN, A. A., ZOTOV, A. V., AND KATAYAMA, M. *Surface Science: An Introduction*. Springer, 2010.
- [57] PITTNER, F., MIRON, T., PITTNER, G., AND WILCHEK, M. Pyridine-containing polymers: new matrices for protein immobilization. *Journal of the American Chemical Society* 102, 7 (1980), 2451–2452.
- [58] PORTER, M. D., BRIGHT, T. B., ALLARA, D. L., AND CHIDSEY, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), 3559.
- [59] ROWE, G. K., AND CREAGER, S. E. Redox and ion-pairing thermodynamics in self-assembled monolayers. *Langmuir* 7, 10 (1991), 2307–2312.
- [60] SABATANI, E., COHEN-BOULAKIA, J., BRUENING, M., AND RUBINSTEIN, I. *Langmuir* 9 (1993), 2974.
- [61] SASHIKATA, K., FURUYA, N., AND ITAYA, K. In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition of copper on platinum(111) in sulfuric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 316, 1-2 (1991), 361–368.
- [62] SELLERS, H., ULMAN, A., SHNIDMAN, Y., AND EILERS, J. E. Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society* 115, 21 (1993), 9389–9401.
- [63] SHARMA, P. S., PIETRZYK-LE, A., D’SOUZA, F., AND KUTNER, W. Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing. *Anal Bioanal Chem* 402, 10 (2012), 3177–204.
- [64] SIEGENTHALER, H. *STM in Electrochemistry*, vol. 28 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, 1992, book section 2, pp. 7–49.
- [65] SONNENFELD, R., AND HANSMA, P. K. Atomic-resolution microscopy in water. *Science* 232, 4747 (1986), 211–3.

- [66] STRONG, L., AND WHITESIDES, G. M. Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single-crystals - electron-diffraction studies. *Langmuir* 4, 3 (1988), 546–558.
- [67] STROSCIO, J. A., PIERCE, D. T., DAVIES, A., CELOTTA, R. J., AND WEINERT, M. Tunneling spectroscopy of bcc (001) surface states. *Phys. Rev. Lett.* 75, 16 (1995), 2960–2963.
- [68] SUN, L., JOHNSON, B., WADE, T., AND CROOKS, R. M. Selective electrostatic binding of ions by monolayers of mercaptan derivatives adsorbed to gold substrates. *The Journal of Physical Chemistry* 94, 26 (1990), 8869–8871.
- [69] SUN, L., THOMAS, R. C., CROOKS, R. M., AND RICCO, A. J. Real-time analysis of chemical-reactions occurring at a surface-confined organic monolayer. *Journal of the American Chemical Society* 113, 22 (1991), 8550–8552.
- [70] SUTO, K., YOSHIMOTO, S., AND ITAYA, K. Electrochemical control of the structure of two-dimensional supramolecular organization consisting of phthalocyanine and porphyrin on a gold single-crystal surface. *Langmuir* 22, 25 (2006), 10766–10776. PMID: 17129058.
- [71] SZAFRANSKI, C. A., TANNER, W., LAIBINIS, P. E., AND GARRELL, R. L. Surface-enhanced raman spectroscopy of aromatic thiols and disulfides on gold electrodes. *Langmuir* 14, 13 (1998), 3570–3579.
- [72] TAKEUCHI, N., CHAN, C. T., AND HO, K. M. Au(111) - a theoretical-study of the surface reconstruction and the surface electronic-structure. *Physical Review B* 43, 17 (1991), 13899–13906.
- [73] TOUR, J. M., JONES, L., PEARSON, D. L., LAMBA, J. J., BURGIN, T. P., WHITESIDES, G. M., ALLARA, D. L., PARIKH, A. N., AND ATRE, S. Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated thiols, .alpha.-, .omega.-dithiols, and thioacetyl-containing adsorbates. understanding attachments between potential molecular wires and gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society* 117, 37 (1995), 9529–9534.
- [74] ULMAN, A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews* 96, 4 (1996), 1533–1554.

- [75] UZER, A., CAN, Z., AKIN, I., ERCAG, E., AND APAK, R. 4-Aminothiophenol functionalized gold nanoparticle-based colorimetric sensor for the determination of nitramine energetic materials. *Anal Chem* 86, 1 (2014), 351–6.
- [76] VALENZUELA-BENAVIDES, J., AND HERRERA-ZALDÍVAR, M. Structural transitions of chemisorbed iodine on au(1 0 0): A {STM} and {LEED} study. *Surface Science* 592, 1–3 (2005), 150–158.
- [77] VANHOVE, M. A., KOESTNER, R. J., STAIR, P. C., BIBERIAN, J. P., KESMODEL, L. L., BARTOS, I., AND SOMORJAI, G. A. The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold .1. experimental-observations and possible structural models. *Surface Science* 103, 1 (1981), 189–217.
- [78] WAN, L.-J., SUZUKI, T., SASHIKATA, K., OKADA, J., INUKAI, J., AND ITAYA, K. In situ scanning tunneling microscopy of adsorbed sulfate on well-defined pd(111) in sulfuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 484, 2 (2000), 189–193.
- [79] WANG, Z., LI, H., CHEN, J., XUE, Z., WU, B., AND LU, X. Acetylsalicylic acid electrochemical sensor based on patp–aunps modified molecularly imprinted polymer film. *Talanta* 85, 3 (2011), 1672 – 1679.
- [80] WHITESIDES, G. M., AND GRZYBOWSKI, B. Self-assembly at all scales. *Science* 295, 5564 (2002), 2418–2421.
- [81] WHITESIDES, G. M., LAIBINIS, P., FOLKERS, J., PRIME, K., SETO, C., AND ZERKOWSKI, J. Self-assembly - alkanethiolates on gold and hydrogen-bonded networks. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 201 (1991), 103–INOR.
- [82] WIESENDANGER, R. *Scanning probe microscopy and spectroscopy : methods and applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [83] WILLICUT, R. J., AND MCCARLEY, R. L. Surface-confined monomers on electrode surfaces. 1. electrochemical and microscopic characterization of .omega.-(n-pyrrolyl)alkanethiol self-assembled monolayers on au. *Langmuir* 11, 1 (1995), 296–301.
- [84] WURM, D. B., AND KIM, Y.-T. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the growth characteristics of n-alkylpyrrole: Organic monolayers as nucleation sites for ordered polymer growth. *Langmuir* 16, 10 (2000), 4533–4538.

- [85] XU, J.-F., AND LIU, G.-K. Laser-induced chemical transformation of {PATP} adsorbed on ag nanoparticles by surface-enhanced raman spectroscopy: study of the effects from surface morphology of substrate and surface coverage of {PATP}. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 138 (2015), 873 – 877.
- [86] YAMADA, R., WANO, H., AND UOSAKI, K. Effect of temperature on structure of the self-assembled monolayer of decanethiol on au(111) surface. *Langmuir* 16, 13 (2000), 5523–5525.
- [87] YAMADA, T., OGAKI, K., OKUBO, S., AND ITAYA, K. Continuous variation of iodine adlattices on ag(111) electrodes: in situ {STM} and ex situ {LEED} studies. *Surface Science* 369, 1-3 (1996), 321–335.
- [88] YAMAZAKI, K., TAKAYANAGI, K., TANISHIRO, Y., AND YAGI, K. Transmission electron-microscope study of the reconstructed au(001) surface. *Surface Science* 199, 3 (1988), 595–608.
- [89] YAN, D., SAUNDERS, J. A., AND JENNINGS, G. K. Formation and stability of hexadecanethiolate sams prepared in aqueous micellar solutions of c12e6. *Langmuir* 19, 22 (2003), 9290–9296.
- [90] YANG, D. F., WILDE, C. P., AND MORIN, M. Electrochemical desorption and adsorption of nonyl mercaptan at gold single crystal electrode surfaces. *Langmuir* 12, 26 (1996), 6570–6577.
- [91] YOSHIMOTO, S., AND ITAYA, K. Adsorption and assembly of ions and organic molecules at electrochemical interfaces: nanoscale aspects. *Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif)* 6 (2013), 213–35.
- [92] YOSHIMOTO, S., NARITA, R., WAKISAKA, M., AND ITAYA, K. The structure of a coronene adlayer formed in a benzene solution: studies by in situ stm and ex situ leed. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532, 1-2 (2002), 331–335.
- [93] ZHANG, J., WAN, L. J., AND ITAYA, K. In situ scanning tunneling microscopy of maleic acid and fumaric acid adsorbed on pt(111). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500, 1-2 (2001), 156–162.
- [94] ZHAO, L.-B., ZHANG, M., REN, B., TIAN, Z.-Q., AND WU, D.-Y. Theoretical study on thermodynamic and spectroscopic properties of electro-oxidation of

- p-aminothiophenol on gold electrode surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 46 (2014), 27113–27122.
- [95] ZONG, S., WANG, Z., YANG, J., AND CUI, Y. Intracellular ph sensing using p-aminothiophenol functionalized gold nanorods with low cytotoxicity. *Anal Chem* 83, 11 (2011), 4178–83.