



Tesis Doctoral

**Formación de Nanoestructuras
sobre Au, Cu y Carbono Pirolítico
Altamente Orientado:
Interruptores Moleculares**

Nicolás Arisnabarreta

Director: Prof. Dr. E. Martín Patrito

Evaluador externo: Prof. Dr. Luis Alberto Otero

Departamento de Fisicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Nacional de Córdoba

5 de Marzo de 2020

Comisión evaluadora de tesis de doctorado:

Evaluador externo: **Prof. Dr. Luis Alberto Otero**

Prof. Dr. Fernando Pablo Cometto

Prof. Dra. Alicia Viviana Veglia

Prof. Dra. María Laura Fanani

Universidad Nacional de Córdoba

Departamento de Fisicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

5 de Marzo de 2020, Córdoba, Argentina.

La presente tesis doctoral fue realizada en el Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba (INFIQC-CONICET), bajo la dirección del Prof. Dr. E. Martín Patrito y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar por el título de Doctor en Ciencias Químicas.

Director:

Prof. Dr. E. Martín Patrito

Comisión evaluadora:

Prof. Dr. Luis A. Otero Prof. Dr. Fernando P. Cometto

Prof. Dra. Alicia V. Veglia Prof. Dra. María L. Fanani

"La clave del conocimiento es:
Quien lo sabe, lo comparte."

Nonpalidece

Resumen

La presente tesis doctoral consistió en el estudio sistemático y experimental de la adsorción de diferentes tipos de moléculas sobre Cu, Au y carbono pirolítico altamente orientado (HOPG) para la formación de sistemas nanoestructurados inteligentes. Se emplearon técnicas electroquímicas, espectroscópicas y de fotoemisión para realizar una caracterización exhaustiva de las nanoestructuras formadas. Sumado a esto, se realizaron cálculos computacionales que permitieron una mejor comprensión de los resultados obtenidos experimentalmente.

En particular, primeramente se realizó un estudio de la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) de tioles sobre superficies de Cu y Au. En este sentido, se analizó el efecto de la cara cristalina del Au(hkl) en la estabilidad de las SAMs en función de la hibridación del C* (C unido al grupo -SH) y del largo de cadena del alcanotiol. Posteriormente, se continuó dicho estudio comparativo al analizar la diferencia en la configuración de las SAMs resultantes de la adsorción de α, ω alcanoditioles sobre Au(100) y Au(111). Por su lado, se realizaron estudios de adsorción de tioles sobre Cu policristalino que permitieron la formación de estructuras lamelares complejas de Cu-alcanotioles.

En una segunda parte se se buscaron las mejores condiciones experimentales para la fabricación de superficies inteligentes sobre Au(111) y HOPG. Por un lado, se formaron SAMs mixtas homogéneas de tioles sobre Au(111) que resultaron en la formación de un switch molecular sensible a pH. Por el otro lado, se formaron redes supramoleculares en 2D mediante la interacción de puente H entre moléculas aromáticas funcionalizadas sobre HOPG que, además, presentan propiedades de interruptor molecular sensibles a la dirección del campo eléctrico aplicado por un microscopio de efecto túnel en la interfaz sólido|líquido.

Agradecimientos

El trabajo presentado en esta tesis doctoral fue posible gracias al aporte de SECYT-UNC, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y especialmente al CONICET quien financió mi beca interna doctoral. Además, quisiera agradecer:

A mi director, Martín Patrito, por 5 años de enseñanza constante.

A mi co-director y amigo personal, Fernando Cometto. No hace falta decir mucho.

A los miembros pasados y presentes de nuestro grupo de investigación: Dani Jacquelin, Fede Soria, Andre Calderón, Esteban Euti, Karen Navarro, Lucas Farigliano, Carlitos Monzón y Franco Eroles.

A investigadores e investigadoras que colaboraron y elevaron la calidad de mi trabajo de tesis: G. Ruano (IFIS-Litoral), G. Zampieri (C.A. Bariloche) y M. Lingenfelder (EPFL, Suiza).

Al programa SEED Money Grant y al Programa Fulbright por financiar mis estadías en la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suiza, 2016) y en la Universidad de California en Los Ángeles (Estados Unidos, 2019) respectivamente. Por siempre agradecido.

Por último, pero no menos importante, quisiera agradecer a mi familia: María de la Paz, Fabián, Manuel y Catalina; A la mejor abuela que un nieto pudiera tener, Alicia Teresa, quien es una inspiración constante en mi vida; Amigos y amigas, especialmente a los que me dejó la carrera científica: Martín Taccone, Franco Zanotto, Ángel Anzani, Rodrigo Domínguez, Benjamín Viada y Nahuel Marsón.

A todos, gracias.

Índice

1	Introducción y Objetivos	1
1.1	Introducción general	2
1.2	Objetivos	4
2	Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales	7
2.1	Sustratos	8
2.1.1	Monocristales de Au(111) y Au(100)	8
2.1.2	Carbono pirolítico altamente orientado	10
2.1.3	Cu policristalino	10
2.2	Formación de monocapas autoensambladas de tioles	11
2.3	Técnicas electroquímicas	12
2.3.1	Voltamperometría cíclica	13
2.3.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica	13
2.4	Microscopias	14
2.4.1	SEM: Microscopia de barrido electrónico	14
2.4.2	STM: Microscopia de efecto túnel	15
2.5	Técnicas espectroscópicas	16
2.5.1	Espectroscopia Raman	16
2.5.2	XPS: Espectroscopia de fotoelectrones	16
2.6	Métodos Ópticos: Elipsometría	18
2.6.1	Elipsometría Espectroscópica	20
2.6.2	Sistema de 2 fases: Sustrato/Aire. Inversión de las ecuaciones elipsométricas	21
2.6.3	Sistema de 3 o más fases: Sustrato/Película(n)/Aire. Modelado estructural	24

2.7	Simulaciones computacionales	26
2.7.1	Quantum Espresso	26
2.7.2	Dinámica molecular reactiva	27
2.8	Reactivos y solventes	28
2.8.1	Reactivos	28
2.8.2	Solventes	29
2.9	Abreviaturas	29

3 Formación de Nanoestructuras sobre Au(111), Au(100) y Cu policristalino **31**

3.1	Formación de nanoestructuras sobre Cu policristalino: Crecimiento de estructuras de Cu-tiolato a partir de óxido de Cu	32
3.1.1	Introducción	32
3.1.2	Formación de complejos de Cu-Tiolato a partir de óxido de Cu anódico en solución de NaOH.	34
3.1.3	Formación de capas Cu-C8T en etanol	40
3.1.4	Efecto del largo de la cadena alquílica	41
3.1.5	Cinética de crecimiento de las especies Cu-Tiolato	42
3.1.6	Caracterización de las estructuras lamelares mediante espectroscopia de fotoelectrones	44
3.1.7	Caracterización de las estructuras lamelares mediante espectroscopía Raman	48
3.1.8	Mecanismo de crecimiento de las especies Cu-Tiolato	53
3.1.9	Conclusiones parciales	56
3.2	Formación de nanoestructuras sobre Au(111) y Au(100): Adsorción de tioles y selenoles	58
3.2.1	Introducción	58
3.2.2	Desorciones reductivas de tioles alifáticos y aromáticos sobre Au(111) y Au(100)	59

3.2.3	Efecto del largo de la cadena y del C^* en la estabilidad de las SAMs sobre Au(111) y Au(100)	61
3.2.4	Caracterización vía XPS de la adsorción de ATs y ArTs sobre Au(111) y Au(100)	67
3.2.5	Adsorción de selenoles sobre Au(111) y Au(100)	70
3.2.6	Conclusiones parciales	72
3.3	Efecto del plano cristalino del Au: Adsorción de α, ω alcanoditioles sobre Au(111) y Au(100)	74
3.3.1	Introducción	74
3.3.2	Desorciones reductivas de DTs sobre Au(111) y Au(100)	75
3.3.3	Caracterización vía XPS de la adsorción DTs sobre Au(111) y Au(100)	80
3.3.4	Elipsometría espectroscópica de DTs sobre Au(111) y Au(100)	83
3.3.5	Conclusiones parciales	90
4	Switch molecular sensible al pH sobre Au(111)	91
4.1	Introducción	92
4.2	Formación de monocapas mixtas de MPA y MUA sobre Au(111): Desorción reductiva	94
4.3	Utilización de las monocapas mixtas como superficies inteligentes sensibles al pH	96
4.4	Caracterización vía espectroscopia Raman de las capas mixtas de MPA y MUA	99
4.5	Efecto del largo de la cadena en la formación de capas mixtas sobre Au(111): Elipsometría espectroscópica	102
4.6	Conclusiones parciales	107
5	Redes supramoleculares sobre HOPG: Switch conformacional en la interfaz sólido líquido	109
5.1	Introducción	110

5.2	Formación de las redes supramoleculares de BTB en la interfaz sólido líquido.	111
5.2.1	Switch conformacional en la interfaz sólido líquido	114
5.2.2	Efecto del grupo terminal en la formación de redes supramoleculares y en sus propiedades de switch en la interfaz sólido líquido	117
5.3	Simulaciones computacionales: Dinámica reactiva de redes supramoleculares.	119
5.4	Formación de redes supramoleculares binarias en la interfaz sólido líquido	132
5.5	Conclusiones parciales	140
6	Conclusiones generales	143
7	Perspectivas Futuras	145
8	Bibliografía	149

1 | Introducción y Objetivos

1.1. Introducción general

En los últimos años ha llamado mucho la atención la adsorción de diferentes moléculas sobre superficies específicas debido a que representan las bases de lo que se conoce como la fabricación "Bottom up" de nanodispositivos [1–4]. Este enfoque implica la formación de nanoestructuras como el resultado del apilado de átomos y moléculas unos sobre otros como si fueran los bloques de una construcción. Las técnicas de nanolitografía [5, 6] son métodos confiables para la manipulación de dichos bloques moleculares para crear la nanoarquitectura deseada. No obstante, la manipulación de moléculas individuales una por una [7, 8] parece llevar demasiado tiempo como para constituir una vía racional para la producción en masa de nanodispositivos electrónicos. Por lo tanto, una técnica que proporcione una ruta para crear estos ensamblajes moleculares de una manera predecible y bien controlada es de suma importancia para la evolución de la electrónica molecular.

El autoensamblado representa una estrategia prometedora para la funcionalización de superficies teniendo en cuenta que crea nanoestructuras de forma natural con propiedades y funcionalidades controladas y hechas a medida [9–11]. Este proceso se rige por la competencia entre las interacciones molécula-molécula y molécula-sustrato que puede ajustarse mediante la variación de los ladrillos moleculares y la química superficial así también como la estructura y temperatura del sustrato [12]. Para el manejo de moléculas complejas sobre sustratos se debe comprender la adsorción, la movilidad y sus interacciones laterales, todo lo cual depende del entorno atómico del sustrato, su naturaleza química y simetría [13, 14]. La capacidad de modificar todas estas variables de forma controlada hacen que el autoensamblado sea una herramienta sumamente versátil para el desarrollo de la nanociencia. Sin embargo, la ingeniería de materiales con precisión molecular requiere métodos adecuados de fabricación y caracterización. Un instrumento primordial que avanza en este campo es el microscopio de efecto túnel [15], más conocido como el STM por sus siglas en inglés "Scanning Tunneling Microscope".

Un ejemplo muy conocido en la gran área de autoensamblado sobre superficies

es la formación espontánea de monocapas autoensambladas (SAMs) [1, 16]. Éstas se forman por adsorción natural de los constituyentes moleculares desde una fase líquida o gaseosa sobre el sustrato deseado. Estas moléculas o ligandos presentan un grupo cabeza con afinidad específica por dicho sustrato. En muchas ocasiones esta afinidad es tan elevada que puede desplazar cualquier tipo de materia orgánica adventicia presente en la superficie. Existe una gran cantidad de grupos cabeza que pueden enlazarse con superficies metálicas, óxidos metálicos y semiconductores. Los casos más estudiados de SAMs son aquellas derivadas por la adsorción de alcanotioles sobre Au [17–21], Ag [21], Cu [22–24], entre otros. La alta afinidad del grupo -SH por dichas superficies otorga la posibilidad de generar estructuras orgánicas definidas con funcionalidades químicas sintonizables. En efecto, el Au es una de las superficies ideales para formar estos dispositivos moleculares debido a la presencia de superficies atómicamente planas, su fácil limpieza, estabilidad en aire y carácter inerte.

Otro sustrato muy popular para el desarrollo de ensamblajes moleculares es el Carbono Pirolítico Altamente Orientado (o HOPG, del inglés "Highly Oriented Pyrolytic Graphite") ya que, como el Au, también reúne características ideales para tal fin. En efecto, en el último tiempo se ha generado un gran interés en la formación de redes moleculares en dos dimensiones (2D) por interacción de puente H entre moléculas aromáticas funcionalizadas sobre HOPG ya que representan una ruta prometedora hacia la ingeniería de superficies nanoestructuradas [2, 10, 12]. Actualmente se encuentran en estudio superficies modificadas por péptidos [25, 26], moléculas quirales [27] y redes multicomponentes [28, 29] con posibles aplicaciones que incluyen captura y liberación de moléculas en sistemas Huésped-Receptor [30, 31] y electrónica superficial [32]. Para ello, es fundamental el estudio en la interfaz sólido/líquido utilizando un instrumento de medida sumamente sensible como el STM. En efecto en el último tiempo han aparecido un número creciente de publicaciones que demuestran un alto grado de control en el autoensamblado molecular en la interfaz sólido|líquido sobre HOPG [33, 34]. No obstante, a diferencia de la quimisorción, la fisisorción no es muy adecuada para la fabricación de estructuras permanentes.

La formación de nanoarquitecturas moleculares 2D que presenten alta estabilidad mediante enlaces covalentes es un gran desafío en el presente [35–37].

Muchas aplicaciones requieren la posibilidad de controlar la conformación molecular de las monocapas autoensambladas de una forma predecible [38–45]. Para ello, estas nanoestructuras deben responder a ciertos estímulos externos con el objetivo de alternar entre una u otra conformación. Los estímulos mas usados son la luz [46, 47], el pH [39, 48], el campo eléctrico [49] y la temperatura [42]. Estos sistemas nanoestructurados que pueden ser controlados externamente de forma total y reversible se conocen como superficies inteligentes o "interruptores moleculares". Dicho esto, a continuación se enumeran los objetivos de la presente tesis doctoral en el marco del estudio de procesos de autoensamblado y el desarrollo de interruptores moleculares sobre diferentes sustratos.

1.2. Objetivos

La presente tesis doctoral se enmarca en un enfoque Bottom Up para el diseño y desarrollo experimental de nanoestructuras inteligentes sobre metales. Para ello se plantea como estrategia principal el autoensamblado natural de diferentes tipos de moléculas sobre Au, Cu y HOPG valiéndose de la vasta experiencia del grupo de investigación. En particular, los objetivos específicos se enumeran a continuación :

1. Comprender y controlar el proceso de conversión del óxido de Cu en estructuras bidimensionales de tiolatos de Cu.
2. Realizar un estudio comparativo del efecto del sustrato en la estabilidad y configuración de monocapas autoensambladas de alcanotioles de cadena creciente, tioles aromáticos y α, ω alcanoditioles sobre Au(111) y Au(100).
3. Diseñar y caracterizar la formación de switches moleculares:
 - 3.1. Sensibles a pH sobre Au(111):
 - A. *Efecto del largo de cadena*: Evaluar la capacidad del switch frente al pH para monocapas mixtas de ácidos mercaptoalcanóicos de distinta longitud

de cadena. El objetivo es encontrar la diferencia de longitud de cadenas alquílica óptima en la capa mixta que produzca el efecto de switch más pronunciado.

- B. *Efecto del grupo terminal*: Investigar la factibilidad de formar switches moleculares a partir de alcanotioles terminados con el grupo sulfónico o fosfónico a través de la misma metodología que los switches con grupos carboxílicos.

3.2. Sensibles al campo eléctrico sobre HOPG en la interfaz sólido|líquido:

- A. *Redes supramoleculares por interacción de puente H*: Analizar la estructura y conformación de las redes supramoleculares sobre HOPG en la interfaz sólido|líquido en función de las características estructurales del adsorbato.
- B. *Redes supramoleculares binarias*: Formar redes supramoleculares mediante la adsorción de dos componentes en la interfaz sólido|líquido.
- C. *Respuesta a la dirección del campo eléctrico*: Analizar la respuesta frente a la variación de la dirección del campo eléctrico de todas las redes supramoleculares formadas exitosamente.

La presente tesis fue llevada a cabo principalmente en los laboratorios del Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Nacional de Córdoba. Sumado a esto, gracias a diferentes trabajos en colaboración, se desarrollaron experimentos en el laboratorio del Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche (Bariloche, Argentina), en laboratorios del Instituto de Física del Litoral (Santa Fe, Argentina) y en el Laboratorio Max Planck-EPFL de Nanociencia Molecular (Lausanne, Suiza).

2 | Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales

2.1. Sustratos

2.1.1. Monocristales de Au(111) y Au(100)

El Au es un sólido cristalino, que presenta una celda convencional con estructura de empaquetamiento cúbica centrada en las caras (fcc, del inglés "face centered cubic"). Sus parámetros de red son $a = b = c = 4,08 \text{ \AA}$ formando tres ángulos de 90° (Figura 2.1A). Esta estructura también se caracteriza por un empaquetamiento hexagonal bidimensional de las capas de átomos en la secuencia a-b-c, el cual se repite continuamente (Figura 2.1B).

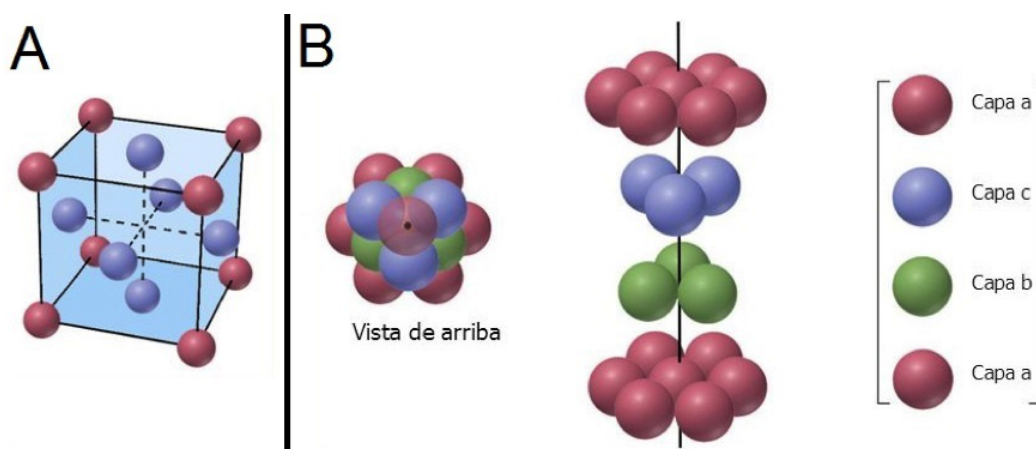


Figura 2.1: A) Celda unidad de una red fcc y B) Modelo del empaquetamiento hexagonal, secuencia a-b-c.

La superficie de un cristal, o su cara expuesta, es la zona donde se trunca la estructura del sólido. Un cristal puede exponer en su cara diferentes arreglos de átomos, dependiendo de la orientación con que se corta la estructura. Para definir estas caras se utiliza la convención de los índices de Miller (hkl). Este procedimiento es ampliamente conocido en el estudio de superficies monocristalinos [50] por lo que no será descrito aquí. De esta manera, planos paralelos tienen índices idénticos. Por lo tanto, la naturaleza de la cara expuesta del cristal y, en consecuencia, la disposición de los átomos en la superficie queda especificada indicando los índices de Miller correspondientes. En particular, los tres planos de bajo índice (111), (100) y (110) de los sistemas fcc son atómicamente lisos, con un arreglo de los átomos superficiales

de forma hexagonal, cuadrado y rectangular, respectivamente (Figura 2.2).

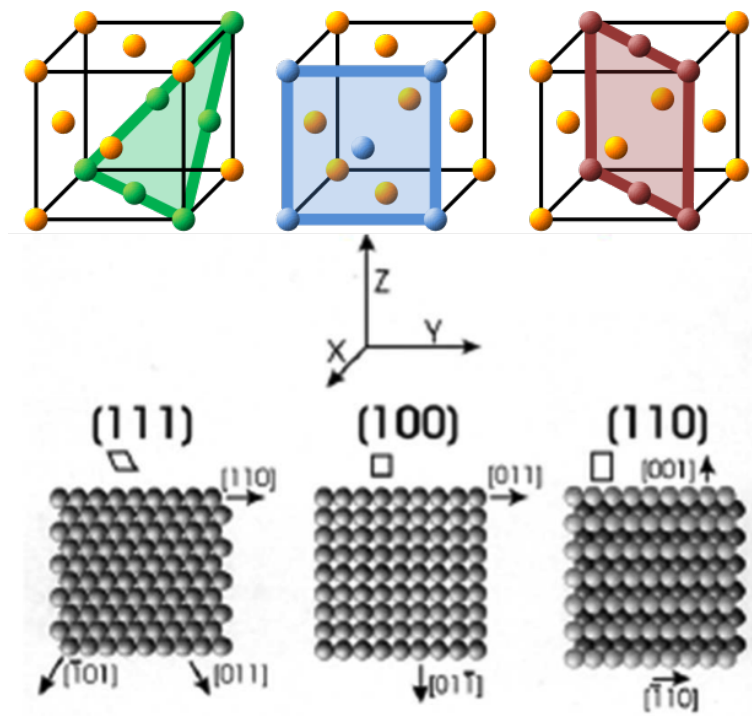


Figura 2.2: Modelo de esferas de las tres caras de bajo índice para una estructura fcc.

Para obtener superficies bien ordenadas, atómicamente lisas y que posean la menor cantidad de defectos superficiales, se emplean monocristales másivos de oro o películas delgadas de calidad monocristalina formadas por deposición de oro sobre los sustratos adecuados. En esta tesis se utilizaron monocristales másivos comerciales (MaTeck, Jülich, Alemania) orientados en las caras Au(111) y Au(100) de 4 mm de diámetro. Además, se utilizaron películas de Au(111) de 100 nm evaporadas sobre 5 nm de Ti sobre vidrio (Evaporated Metal Films, Newton, Estados Unidos).

Previo a su utilización, todas las superficies recibieron el tratamiento clásico de reconstrucción que consiste en un templado bajo llama de butano por 2 minutos y su posterior enfriamiento bajo flujo constante de N_2 por 1 minuto. Luego de ser lavadas con abundante agua, la superficies estaban listas para ser utilizada.

2.1.2. Carbono pirolítico altamente orientado

El HOPG es un tipo de grafito puro y altamente laminar que presenta superficies atómicamente planas y una alta conductividad. Este material es sintetizado a temperaturas cercanas a 3200 K y permanece estable hasta alrededor de 2300 K en ambiente inerte. Consiste en una gran cantidad de capas de carbono altamente orientadas entre si. Esto lo hace ideal para su empleo como sustrato en diferentes microscopias como el STM y AFM. Otra característica positiva es su fácil limpieza. Consiste en un exfoliado con cinta doble faz la cual elimina las capas de grafito que se quieren descartar, dejando expuesta una nueva superficie plana lista para su utilización. Este procedimiento se lleva a cabo en muy pocos minutos lo que permite su reutilización prácticamente de forma instantánea. En esta tesis doctoral se utilizó un HOPG comercial de la marca Bruker.

2.1.3. Cu policristalino

Como sustrato de Cu se utilizó una moneda de 9,32 mm de diámetro de pureza del 99,999 % embutida en un cilindro de teflón. Cabe destacar que, como el Cu se corroe a temperatura ambiente, siempre habrá presente una capa de óxido térmico formado espontáneamente sobre la superficie. Con el objetivo de que dicho óxido presente el mínimo espesor, la superficie de Cu debe ser pretratada previo a su utilización como sustrato. Este pretratamiento de la superficie consiste en un protocolo de pulidos como se detalla a continuación:

- I) Pulido mecánico: Se realiza con distintos abrasivos hasta alcanzar un pulido espejo con la reflectancia adecuada para las mediciones ópticas. Se comienza utilizando lijas al agua de granulación decreciente. Posteriormente se pule con pasta de diamante de 3 μm diluida en etilenglicol sobre un paño de nylon por unos 5 minutos. Finalmente, se emplea una suspensión acuosa de alúmina de 1; 0,3 y 0,05 μm , por 5 minutos en cada una de ellas. Todo el proceso de pulido tiene una duración aproximada entre 25 y 35 minutos.
- II) Pulido químico: se realiza inmediatamente después de la finalización del pulido

mecánico. Se sumerge el electrodo en un cierto volumen de solución fosfórica (40 mL de H_2O , 10 mL de H_2SO_4 y 60 mL de H_3PO_4) por 30 segundos, con el recaudo necesario de que no se formen burbujas sobre la interfaz electrodo-solución. Este pulido produce una superficie de alto brillo y concluye el pretratamiento de la superficie policristalina de Cu.

2.2. Formación de monocapas autoensambladas de tioles

Los compuestos que contienen azufre poseen una fuerte afinidad por los metales de transición [51]. Dentro del gran número de compuestos que contienen azufre y de los distintos metales de transición, el sistema modelo para las SAMs es el de alcanotioles sobre superficies de Au, Cu, entre otros. Los alcanotioles se adsorben espontáneamente (desde fase gaseosa o una solución) en dichas superficies metálicas, formando monocapas ordenadas y compactas. Cuando las condiciones de formación son las adecuadas, las cadenas alquílicas se ordenan de manera de maximizar tanto las interacciones de van der Waals (vdW) entre los grupos $-CH_2$, como las interacciones correspondientes a los grupos terminales, formando una fase cristalina o semicristalina. Debido a la sencillez y flexibilidad del proceso de autoensamblado, este es un método muy utilizado para modificar superficies metálicas. Se pueden sintonizar las propiedades físicas y químicas deseadas, simplemente con una elección adecuada de las moléculas a adsorber [16, 52, 53]. En la Figura 2.3 se presenta un esquema de una monocapa autoensamblada de alcanotioles adsorbida sobre una superficie metálica, donde se indican los siguientes componentes de las SAM:

- A) Ligando o grupo cabeza: Es el grupo que se enlaza químicamente a la superficie. En el caso de los alcanotioles es el grupo $-SH$. Este grupo cabeza sufre la ruptura del enlace $S-H$ [54] previo a la adsorción a la superficie.
- B) Espaciador: Está compuesto por la cadena alquílica. Eligiendo el largo de la cadena (grupos $-CH_2$) se puede controlar el espesor de la SAM.

- C) Grupo funcional terminal: Es el responsable de las propiedades químicas que tiene la superficie una vez modificada. Típicamente puede ser un grupo $-CH_3$ o bien otro grupo funcional deseado ($-SH$, $-COOH$, $-CHO$, etc.)

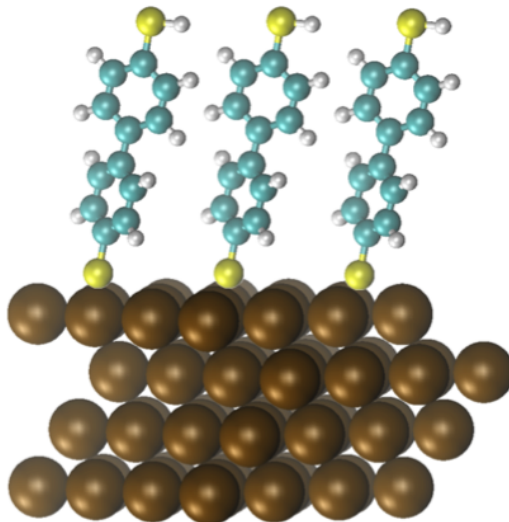


Figura 2.3: Estructura de una monocapa autoensamblada de ditiol sobre Au(111)

En esta tesis se formaron monocapas autoensambladas mediante el método clásico de inmersión del sustrato limpio en solución del correspondiente tiol por el tiempo necesario. Para el caso de las monocapas formadas sobre Au se realizaron inmersiones en soluciones etanólicas durante periodos cortos (15 s, 1 h) y largos (24 h). En cambio, para el caso de las formadas sobre Cu policristalino se utilizaron soluciones alcalinas (NaOH 0,1 M) con inmersiones por tiempos variables.

2.3. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas convencionales, como la voltamperometría cíclica (VC) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), consisten en perturbar el sistema con distintas señales eléctricas y medir la respuesta a dicha perturbación. Se basan en la medición de corrientes, potenciales y cargas que luego se pueden correlacionar con parámetros termodinámicos y/o cinéticos asociados a superficies y reacciones químicas involucradas. En todos los experimentos es esencial medir o controlar de una manera precisa el potencial, la carga o la corriente. Las medidas

electroquímicas se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica convencional de tres electrodos [55]. Se emplearon como electrodo de trabajo las superficies monocristalinas de Au(111) y Au(100) así también como la de Cu policristalino. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de $Ag/AgCl/Cl^- (3M)$, 0.228 V vs. SHE. Por último como contra electrodo se dispuso de un alambre de platino de gran área. La celda se mantuvo en un ambiente saturado de N_2 99,999 % utilizando además, una trampa de agua. A continuación se describen brevemente las técnicas junto con las condiciones y parámetros utilizados en esta tesis para caracterizar las superficies modificadas de Au(111), Au(100) y Cu policristalino.

2.3.1. Voltamperometría cíclica

La técnica consiste en perturbar al electrodo de trabajo variando su potencial en forma lineal, desde un potencial inicial (E_i) hasta un potencial final (E_f), a una velocidad de barrido constante. Entre E_i y E_f el sistema puede llegar hasta potenciales anódicos o catódicos de corte (E_{cat} y E_{anod}). El barrido comienza en un sentido y al llegar a uno de estos potenciales de corte, el sentido del barrido se invierte. La medición consiste en registrar la corriente (i) que circula por el sistema, como consecuencia de la perturbación potenciodinámica, en función del potencial aplicado. La curva i Vs. E se denomina voltagrama o voltamperograma. A partir de este se puede obtener información de los procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo de trabajo como procesos oxidación o reducción de óxidos de Cu y de desorción y readsorción de monocapas autoensambladas de tioles sobre superficies monocristalinas de Au. Durante esta tesis se efectuaron medidas utilizando un equipo Solartron 1287 y también con un equipo AUTOLAB modelo PGSTAT100. Las velocidades de barrido utilizadas fueron de 0.050 y 0.010 V/s. Las incertezas relativas correspondientes a la lectura de los potenciales de pico se encuentran por debajo del 5 %.

2.3.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Este método se basa en la aplicación de una polarización periódica al electrodo de trabajo. Se aplica una señal dependiente del tiempo, de pequeña amplitud (E_m)

y frecuencia angular (ω), donde $E(t) = E_m \text{sen}(\omega t)$, y $\omega = 2\pi f$ y la respuesta del sistema también es periódica $I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \phi)$ donde I_m es la amplitud y ϕ es el ángulo de fase que mide la diferencia de fase entre las dos señales periódicas. La relación entre la perturbación y la respuesta se denomina impedancia, $Z(\omega) = E(t)/I(t)$. Como las leyes fundamentales que relacionan la carga y el potencial son las mismas para un conductor electrónico, iónico o iónico-electrónico, el comportamiento del sistema puede describirse utilizando análogos eléctricos como resistencias, capacitores, inductancias, etc., mediante un circuito equivalente. Generalmente en los sistemas electroquímicos no se encuentran comportamientos como capacitores ideales. Este problema se resuelve reemplazando en el circuito la capacidad por un elemento de fase constante (*CPE*). La impedancia de un *CPE* viene dada $Z_{im} = \frac{1}{C(j\omega)^n}$, donde C es una constante, $j = \sqrt{-1}$ y n es la potencia del elemento de fase constante. Valores de n diferentes a 1 indican que el capacitor no es ideal. Para $n = 1$ se cumple que $Z_{CPE} = Z_{IDEAL}$ y un *CPE* es equivalente a un capacitor. Las mediciones fueron realizadas en una estación de trabajo electroquímica AUTOLAB modelo PGSTAT100. Los espectros de impedancia fueron adquiridos a -0,9 V en un rango de frecuencias entre 0,01 Hz y 106 Hz, siendo la amplitud de perturbación de 0,01 V.

2.4. Microscopias

2.4.1. SEM: Microscopia de barrido electrónico

La microscopia electrónica de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy) es una de las técnicas más versátiles para el análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Esto se debe a su alta resolución (entre 1-2 nm) y la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (1000 veces mayor que un microscopio óptico). Sumado a esto el SEM provee otras características superficiales como composición química, conductividad eléctrica, etc. De forma general, la imagen SEM es producida por los llamados electrones secundarios, que son aquellos que fueron dispersados inelásticamente. Estos son producidos por interacción del haz de electrones incidente con los electrones

débilmente enlazados en la banda de conducción de la muestra generando una imagen que permite el estudio de la topografía superficial de la muestra deseada [56, 57].

Durante esta Tesis se utilizó un microscopio de barrido electrónico ZEISS SUPRA 40 operando a 8 kV disponible en el laboratorio LAMARX de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba.

2.4.2. STM: Microscopia de efecto túnel

La microscopia de efecto túnel [15] o STM (del inglés, "Scanning Tunneling Microscopy") se basa en la circulación de corriente túnel entre una punta metálica (aleación Pt/Ir) y la superficie del sustrato conductor obtenida al aplicar una diferencia de potencial conocida. Mediante la corriente túnel es posible controlar la distancia entre la punta y dicho sustrato a nivel de escala atómica. Estrictamente, la imagen obtenida con el STM proviene de la densidad local de estados, es decir, la densidad de estados cercana al nivel de Fermi del metal usado. La corriente túnel i_t depende exponencialmente de la distancia d entre la punta y la superficie en estudio según la siguiente ecuación:

$$i_t \propto \frac{U_t}{d} e^{-Kd\sqrt{\phi}}$$

donde U_t es el potencial aplicado entre la punta y el sustrato metálico. El modo más usado es el que se conoce como "corriente constante". En este modo la punta debe ir variando su distancia a la superficie (d) a medida que detecta densidad electrónica local mientras barre la superficie para mantener la corriente túnel constante indicada previo a comenzar el experimento.

Durante esta tesis doctoral se utilizó un STM Multimode de la marca Bruker perteneciente MAX-PLANCK-EPFL Center For Molecular Nanoscience and Technology ubicado en la ciudad de Lausanne (Suiza) en el marco de el proyecto en colaboración "SEED Money Grant for Smart Supramolecular Nanopores".

2.5. Técnicas espectroscópicas

2.5.1. Espectroscopia Raman

El efecto Raman ocurre cuando la luz monocromática incidente interactúa con la nube electrónica de una molécula, excitándola hacia un estado virtual. Cuando la molécula relaja, la mayoría de los fotones no experimentan cambio en la frecuencia (dispersión elástica), $\nu = \nu_{laser}$, dando lugar a la dispersión Rayleigh (Figura 2.4). Sin embargo, puede suceder que durante la dispersión, uno de cada 10 millones de fotones interactúe con la molécula, transfiriéndole parte de su energía y viceversa (dispersión inelástica y superelástica respectivamente). Este proceso provoca que el fotón que se emite regrese a un estado rotacional o vibracional distinto del que partió. La diferencia de energía entre el estado original y este nuevo estado lleva a un corrimiento en la frecuencia del fotón emitido respecto a la frecuencia de excitación ($\nu = \nu_{laser} \pm \nu_i$, donde ν_i representa una frecuencia vibracional de la molécula), dando lugar al efecto RAMAN. En estos casos, la energía del fotón emitido en la relajación puede ser mayor (líneas Anti-Stokes) o menor (líneas Stokes) que la energía incidente [58,59]. Este fenómeno ha sido aprovechado en el desarrollo de una variedad de técnicas espectroscópicas que permiten el estudio de modos de baja frecuencia de un sistema, tales como rotaciones y vibraciones. Los diferentes tipos de relajaciones se ejemplifican en la Figura 2.4.

Los espectros de esta tesis se adquirieron con un espectrómetro LABRAM-HR Horiba Jobin-Yvon utilizando un laser He-Ne a 632,8 nm como fuente de excitación con una potencia de 5 mW. El área iluminada fue de $1,0 \mu m^2$.

2.5.2. XPS: Espectroscopia de fotoelectrones

La espectroscopia de fotoelectrones o XPS [57] es una técnica de análisis superficial basada en el efecto fotoeléctrico. Consiste en bombardear la muestra, dispuesta en una cámara de ultra alto vacío, con un haz monocromático de fotones, con el objetivo de arrancar los electrones de las capas internas de la muestra. Para que dichos electrones puedan escapar el átomo y ser eyectado de la superficie, la energía

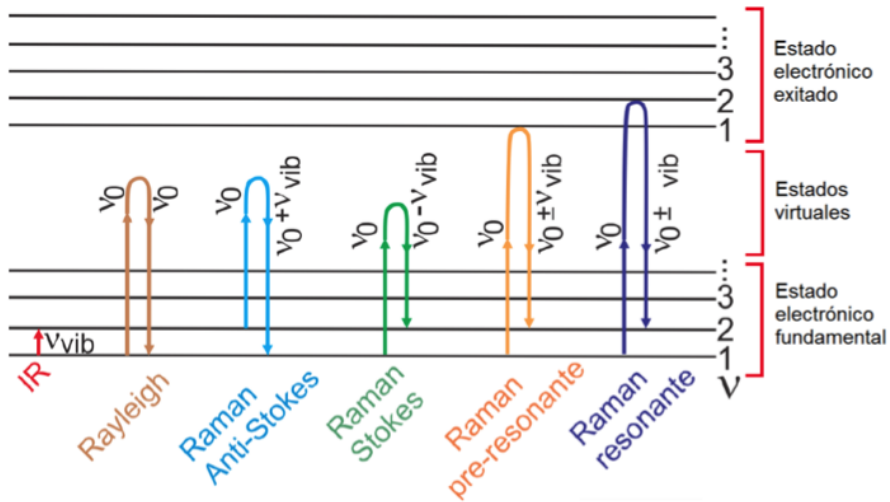


Figura 2.4: Diagrama de niveles de energía con los tres procesos de dispersión producidos por una molécula excitada por un fotón de energía $E = h\nu$.

del fotón, $h\nu$ debe ser lo suficientemente grande. Este electrón, emitido con una cierta energía cinética E_{cin} es denominado fotoelectrón.

Cada átomo de la superficie tiene electrones de capa interna con una energía enlazante que es característica de esa especie química, así como del entorno químico en el cual se encuentra dicha especie. La energía de los electrones de capa interna de un átomo es equivalente a una “huella digital” de dicho átomo. Se puede conocer dicha energía enlazante (E_b) del fotoelectrón a partir de la siguiente relación:

$$E_b = h\nu - E_{cin} - W \quad (2.1)$$

donde W es una función trabajo conocida que depende del analizador. Como se deduce de la ecuación anterior, la condición para que se produzca el efecto fotoeléctrico, es que la energía de fotón sea mayor que la suma de la energía enlazante del electrón y la función trabajo. Además, mientras menor es la energía de enlace de un electrón, mayor será su energía cinética con la que sea eyectado. Los datos se presentan como cantidad de cuentas en función de la energía enlazante que dichos electrones tenían en la muestra. Esta técnica no es cuantitativa por sí misma, pero se pueden determinar cantidades relativas de las especies químicas presentes en una

dada muestra. En este punto cabe destacar que todas las medidas de XPS son de gran precisión ya que presentan una dispersión sumamente baja teniendo en cuenta todos los barridos realizados en las zonas analizadas.

En esta tesis se utilizó un XPS SPECS con una fuente de rayos X correspondiente a la emisión $K \alpha$ de Al, cuya energía es de 1486,6 eV. Para comprobar la limpieza de la muestra, se recogieron espectros amplios a 600 eV. Por su lado, para corregir las energías de ligadura de todos los espectros adquiridos, se utilizaron como referencia las energías de los picos características, siendo 84.0 eV para la emisión $4f_{7/2}$ del Au y 75.0 eV para la emisión $3p_{3/2}$ del Cu. Para ajustar el espectro del S 2p se utilizaron tres componentes elementales constituidas por un par de funciones de Voigt separadas por 1.18 eV y una relación de intensidades de 2:1. El ancho lorentziano fue de 0.15 para S 2p y 0,3 para Cu 2p. Las intensidades, posiciones y anchos gaussianos se variaron durante los ajustes. Como líneas de base de todos los espectros adquiridos se utilizaron funciones del tipo Shirley.

2.6. Métodos Ópticos: Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica para el análisis de superficies y de películas delgadas. Se basa en la medida del cambio del estado de polarización de un haz de luz causado por la reflexión en el material a estudiar. Por el cambio del estado de polarización se puede deducir el espesor de la película y las propiedades ópticas del material en estudio. Esta es una técnica ultra rápida y no destructiva que permite monitorear el crecimiento de una película en tiempo real.

Los parámetros de medida experimentales son los ángulos elipsométricos Δ y Ψ que están íntimamente relacionados con los coeficientes complejos de reflexión de Fresnel, r_s (coeficiente de reflexión de la luz polarizada perpendicularmente al plano de incidencia) y r_p (coeficiente de reflexión para la luz polarizada paralela al plano de incidencia) así también como con la diferencia de fase entre el haz reflejado en ambas direcciones (δ_s y δ_p). Esta relación esta expresada en la ecuación fundamental de la elipsometría, como se muestra a continuación:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi(e^{i\Delta}) \quad (2.2)$$

de donde se calculan los ángulos elipsométricos Δ y Ψ :

$$\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \text{ con } 0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ \text{ y } \Delta = \delta_p - \delta_s \text{ con } 0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$$

Cada sistema a investigar debe ser ajustado con un modelo estructural en particular, haciéndola una técnica sumamente específica y eficaz para las mediciones en sistemas que presenten películas delgadas. De los parámetros medidos Ψ y Δ se pueden determinar las propiedades ópticas y estructurales de la muestra mediante un modelado apropiado. En este sentido las propiedades que suelen interesar son:

- Función dieléctrica de la superficie.
- Espesor y función dieléctrica de la película formada.
- Anisotropías.
- Rugosidad superficial.

Las limitaciones de la elipsometría residen en que el sistema en estudio puede presentar más incógnitas (al menos 3) que parámetros medidos (solo dos: Δ y Ψ) al intentar determinar la función dieléctrica del sustrato y de la película formada junto al espesor de dicha película. Esto hace sumamente complicado resolver las ecuaciones fundamentales presentadas previamente cuando se trabaja a una sola longitud de onda. El procedimiento por el cual se resuelve este tipo de sistemas esta descrito en detalle en Tesis previas [60]. No obstante, la posibilidad de variar la longitud de onda mediante la utilización de una técnica más avanzada como la elipsometría espectroscópica resuelve este problema al determinar los ángulos elipsométricos Δ y Ψ para un amplio rango de energías, teniendo ahora más parámetros medidos que incógnitas a determinar. A continuación se detallará las bases de esta técnicas.

2.6.1. Elipsometría Espectroscópica

La elipsometría espectroscópica agrega la posibilidad del barrido de longitudes de onda en un rango determinado por la lámpara utilizada (UV, IR, etc). Existen varios tipos de elipsómetros espectroscópicos dentro de los que se destacan:

- Elipsómetro espectroscópico con analizador rotante.
- Elipsómetro espectroscópico con analizador rotante y compensador.
- Elipsómetro espectroscópico con compensador rotante.
- Elipsómetro espectroscópico con modulación de fase (Figura 2.5).

En esta tesis se utilizó un elipsómetro espectroscópico con modulador fotoelástico UVISEL de la marca Horiba Jobin Yvon tal como se esquematiza en la Figura 2.5.

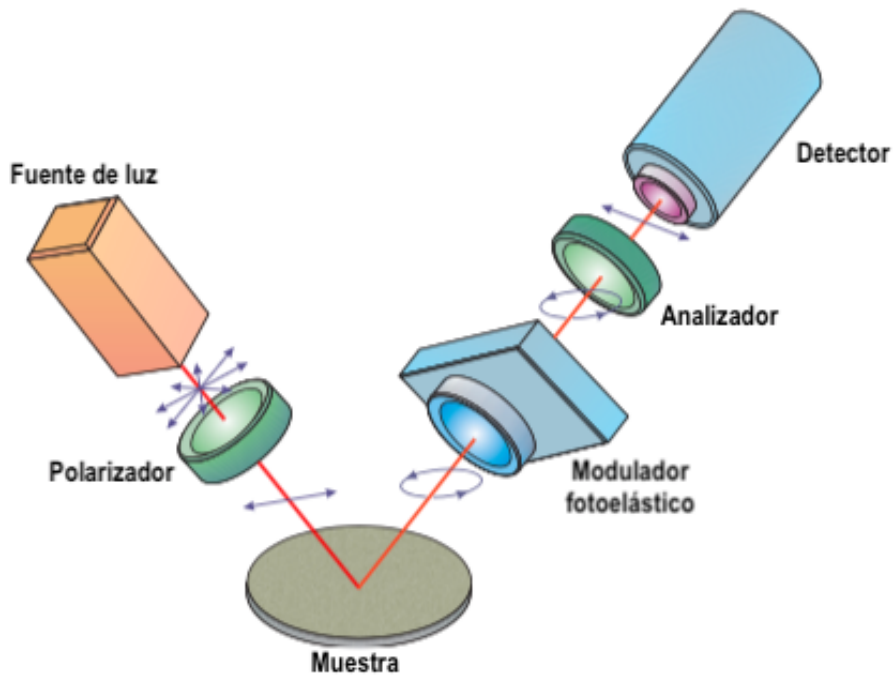


Figura 2.5: Esquema del elipsómetro espectroscópico con modulador fotoelástico donde se detallan todos los componentes involucrados en el instrumento.

De forma general este equipo cuenta con una lámpara de Xenón como fuente de la luz no polarizada cuya longitud de onda puede ser seleccionada en el rango de

200 - 800 nm mediante la utilización de un monocromador adecuado. Posteriormente la luz no polarizada pasa por un polarizador que genera luz polarizada linealmente a 45° . Esta luz linealmente polarizada incide a la muestra en estudio en el ángulo deseado (usualmente a 65° o 70°) que, como consecuencia de la interacción con la muestra, se convierte en luz elípticamente polarizada. Esta luz reflejada es analizada primeramente por un modulador fotoelástico de alta sensibilidad y posteriormente por un analizador (polarizador) y un detector.

La gran sensibilidad y rapidez de este elipsómetro espectroscópico radica en el empleo del modulador fotoelástico [61, 62]. Este modulador es un elemento óptico que consiste en una barra de silica que exhibe un comportamiento isotrópico cuando no se le aplica ningún tipo de estrés. En el caso de que se le aplique estrés mecánico utilizando un piezoeléctrico pegado a un extremo de la barra, el modulador se vuelve birrefringente ($n_o \neq n_e$). Esto significa que la luz que viaja a través de él lo hace con diferente velocidad en cada eje, produciendo una diferencia de fase conocida. Este instrumento se encuentra perfectamente calibrado por lo que permite medidas sumamente sensibles de alta velocidad. En una medida se puede barrer más de 50 longitudes de onda diferentes en tan solo 3 o 4 minutos, es decir, se puede tener más de 100 parámetros experimentales (Δ y Ψ para cada longitud de onda) en unos pocos minutos para resolver ecuaciones de alrededor de 4 o 5 incógnitas.

2.6.2. Sistema de 2 fases: Sustrato/Aire. Inversión de las ecuaciones elipsométricas

Existen algunos casos particulares en que las ecuaciones elipsométricas pueden ser invertidas para obtener una expresión que relacione el índice de refracción (n) y el coeficiente de absorción (k) con cada valor de Δ y Ψ a cada longitud de onda en lo que se conoce como la inversión de las ecuaciones elipsométricas. Uno de ellos es el caso de medidas de elipsometría de un sustrato limpio que no presente ninguna película formada espontáneamente (ej. óxidos) sobre él como lo es el caso del Au. Este caso se conoce como sistema de dos fases: sustrato/aire. Este caso particular facilita las mediciones ya que al invertir las ecuaciones se puede determinar

exactamente las constantes ópticas del sustrato: el n y k ya que se tiene dos medidas experimentales (Δ y Ψ) y dos incógnitas (n y k) para cada longitud de onda empleada. Esto significa que se puede conocer exactamente la función dieléctrica compleja del sustrato ($\epsilon = N^2 = n + ik$). Esta función dieléctrica compleja puede dividirse en una componente real ($\epsilon_r = n^2 - k^2$) y una imaginaria ($\epsilon_i = 2nk$) y en ella se describe todas las propiedades ópticas relacionadas con el material en estudio. La función dieléctrica es determinada por las posibles excitaciones del sólido por interacción con la luz. Estas excitaciones pueden ser de diferente naturaleza dependiendo del rango de energía utilizado. De forma cualitativa a continuación se enumeran diferentes procesos en energía creciente que pueden dominar en la función dieléctrica compleja del material:

- Procesos de relajación dieléctrico.
- Vibraciones de la red del sólido (fonones ópticos).
- Absorciones de portadores libres.
- Excitones y absorciones más allá de la energía del band gap.
- Polarizaciones de electrones de valencia y transiciones interbanda.
- Transiciones a bandas superiores.
- Transiciones desde niveles interiores.

En la Figura 2.6 se muestran las medidas elipsométricas (Δ y Ψ) y la función dieléctrica compleja en función de la energía del fotón obtenida como resultado de la inversión de las ecuaciones elipsométricas para dos medidas a ángulos diferentes realizadas sobre un sustrato de Au(111) limpio. A continuación se detalla la ecuación utilizada para determinar exactamente el índice de refracción complejo (N) o la función dieléctrica compleja (ϵ) del sustrato analizado, para cada longitud de onda empleada:

$$\sqrt{\epsilon} = N = \text{sen}^2\phi(1 + \tan^2\phi(\frac{1-\rho}{1+\rho})) \quad (2.3)$$

Obteniendo ρ a partir de la ecuación fundamental de la elipsometría tal como se expresa en la ecuación 2.2 para cada longitud de onda.

De la Figura 2.6a puede apreciarse la modificación de Δ y Ψ con el ángulo de incidencia (ϕ). Sin embargo, la función dieléctrica compleja del material en estudio no debe depender del ángulo de incidencia de medida. Esto puede apreciarse en la Figura 2.6b ya que se obtiene la misma función dieléctrica luego de invertir las ecuaciones elipsométricas para ambas mediciones. En este punto, cabe destacar que la parte real de la función dieléctrica puede tomar valores negativos dependiendo de la absorción que presente el material en estudio en la región de energía analizada. Para el caso de los metales, como el Au, esta absorción es elevada y se da mediante la alta concentración de portadores de carga (electrones libres y huecos). Es por esto que ϵ_r del Au es negativo en toda la región de energías analizada como se observa en la Figura 2.6b.

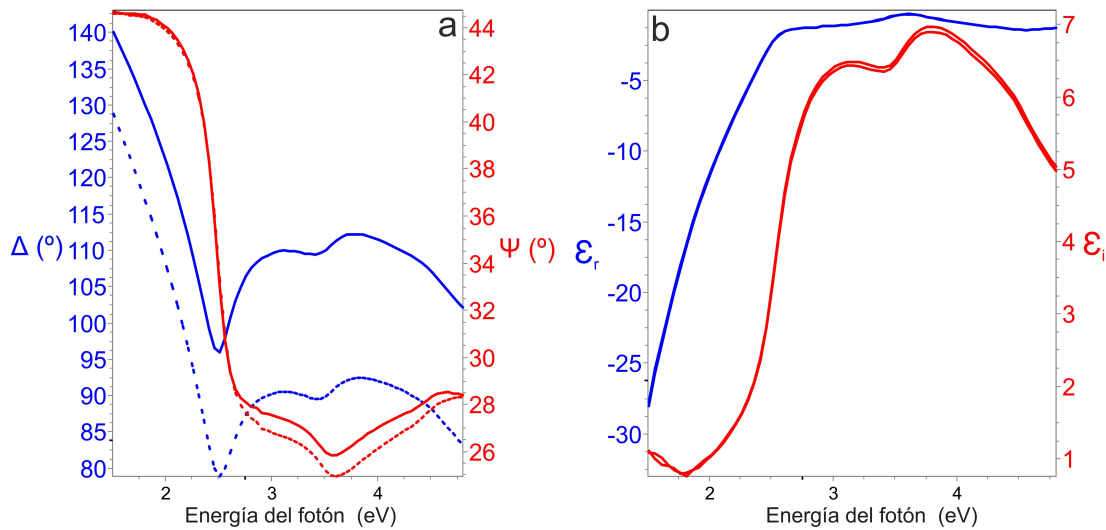


Figura 2.6: a) Ángulos elipsométricos Δ y Ψ obtenidos a 65°(línea continua) y 70°(línea punteada) y b) Función dieléctrica compleja en función de la energía del fotón incidente obtenidas para un sustrato limpio de Au(111).

2.6.3. Sistema de 3 o más fases: Sustrato/Película(n)/Aire. Modelado estructural

Una vez que se define el comportamiento óptico del sustrato, es decir, que se conoce perfectamente como depende su función dieléctrica compleja con la energía del fotón, el siguiente paso consiste en la determinación de la función dieléctrica de la/s película/s formada/s sobre dicho sustrato así también como el espesor, $d_{película}$, de la/s película/s. Estos casos se conocen como sistema de $n+2$ fases: sustrato/película(1)/película(2)/película(n)/aire. Cada película que se forme sobre el sustrato introduce 3 nuevas incógnitas ($n_{película}$, $k_{película}$ y $d_{película}$) por lo que ya no se pueden invertir las ecuaciones elipsométricas debido a que hay más incógnitas que parámetros medidos a cada longitud de onda. Para resolver este problema y poder determinar los parámetros desconocidos, se debe armar un modelo estructural adecuado al sistema en estudio utilizando diferentes funciones de dispersión para luego realizar un ajuste con los datos obtenidos experimentalmente. Estas funciones de dispersión representan las características ópticas de un material en particular, es decir, su n y k en función de la longitud de onda. Afortunadamente estas funciones se encuentran perfectamente descritas en literatura [62], siendo las más conocidas:

- Modelo de Drude.
- Modelo de Lorentz.
- Modelo de Tauc-Lorentz.
- Función de Sellmeier o Cauchy.

El caso de monocapas autoensambladas sobre Au, puede tratarse de forma simplificada mediante un modelo de película simple (Au/Monocapa/Aire). Teniendo en cuenta que la función dieléctrica del Au puede ser determinada experimentalmente mediante la inversión de las ecuaciones elipsométricas solo resta determinar la función dieléctrica de la monocapa, $\epsilon_{monocapa}$. Es aquí cuando se deben utilizar las funciones

de dispersión mencionadas anteriormente ya que no hay forma matemática de determinarla exactamente. En este sentido, para representar las cadenas carbonadas de tioles en la monocapa se utiliza, generalmente, la función de Cauchy transparente (no absorbente) que se detalla a continuación :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad y \quad k(\lambda) = 0 \quad (2.4)$$

Como puede verse, esta función de Cauchy introduce 3 parámetros (A, B y C) para describir el índice de refracción del dieléctrico en función de λ . Un modelo más simplificado es aquel conocido como Función de Cauchy no dispersante en la que el índice de refracción no se modifica con λ , es decir, $B = C = 0$ en el intervalo de energías estudiado [62].

La utilización de un modelo de 3 capas (Au/Monocapa/Aire) para representar las monocapas autoensambladas ha sido aceptado por mucho tiempo. No obstante, en este modelo se considera que las propiedades ópticas de la interfaz Au-S son iguales al de las cadenas carbonadas $-(CH_2)_n-CH_3$. Estrictamente esto no es cierto por lo que se deben utilizar funciones de dispersión diferentes para dichas fases. Para ello, se debe introducir una capa interfacial entre el sustrato y la función que represente las cadenas carbonadas (Cauchy, ecuación 2.4) obteniéndose un modelo de 4 capas: Au/Capa-Interfacial/Cadenas-Carbonadas/Aire. Esta capa interfacial representa la interfaz Au-S en el modelado estructural y suele tener espesores muy pequeños (alrededor de 0.3 nm). Las funciones de dispersión que se suelen utilizar son una combinación de osciladores del modelo de Lorentz centradas a energías a la cual existen transiciones electrónicas específicas de dicho enlace [63, 64]. En la sección 3.3.4 se detallará la naturaleza de dicha capa interfacial y se mostrará la mejora en los ajustes elipsométricos como resultado del modelo de 4 capas.

Una vez que se tiene armado el modelo estructural que represente las características ópticas del sistema en estudio, se deben utilizar los algoritmos Simplex y Levenberg-Marquardt [65] que se encuentran en el software comercial utilizado (DeltaPsi2, Horiba Jobin Yvon) para minimizar la función error con el objetivo de obtener las

propiedades ópticas de interés. La calidad del ajuste es determinada por el valor de χ^2 que debería ser lo mas bajo posible. El valor de χ^2 se determina comparando los valores de Δ y Ψ teóricos (te) y experimentales (exp) tal como se expresa en la ecuación 2.5

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(\psi_{te} - \psi_{exp})_i^2}{\Gamma_{\Psi,i}} + \frac{(\Delta_{te} - \Delta_{exp})_i^2}{\Gamma_{\Delta,i}} \right] \quad (2.5)$$

siendo Γ_i la desviación estándar de cada punto experimental. Una dificultad de tal proceso de minimización es establecer valores iniciales óptimos para los parámetros desconocidos en el modelo a partir del cual se calculan los pares teóricos. La opción de simulación del software DeltaPsi2 es una forma rápida de verificar si un modelo es aproximadamente correcto o no.

2.7. Simulaciones computacionales

2.7.1. Quantum Espresso

El Quantum Espresso (QE) [66] es un conjunto integrado de códigos de computadora para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), ondas planas y pseudopotenciales. Este paquete de códigos se encuentra disponible libremente para cualquier investigador a lo largo del mundo. De forma general las simulaciones básicas que pueden realizarse con el Quantum Espresso incluyen, entre otros:

- 1) Dinámica molecular *Ab initio*.
- 2) Teoría de la perturbación del funcional de la densidad (DFPT) para calcular las segundas y terceras derivadas de la energía total en cualquier longitud de onda arbitraria, proporcionando dispersiones de fonones, interacciones electrón-fonón y fonón-fonón, y funciones de respuesta estática.
- 3) Ubicación de los puntos de ensilladura y estados de transición a través de la optimización de la ruta de transición utilizando el método de banda elástica (NEB).

4) Cálculo de espectros de absorción de rayos X en el borde K.

En particular, en esta tesis se realizaron cálculos de DFT implantados en el código PWscf del Quantum ESPRESSO. Se empleó la formula del PBE para los funcionales de correlación e intercambio. Las funciones de onda de los electrones se expandieron en bases de onda plana configurada hasta un corte de energía cinética de 30 Ry (180 Ry para la densidad). Se introdujeron fuerzas de dispersión utilizando el enfoque semiempírico de Grimme DFT-D2 tal como se implementó en el código de PWscf del QE. Las frecuencias vibracionales de espectroscopia Raman se calcularon con el código PHONON del QE que utiliza la DFPT para el cálculo directo de las derivadas de segundo orden de la energía. La estructura de equilibrio del complejo de Cu-octanetiolato que tiene 972 átomos en la celda unitaria ($C_{288}H_{612}S_{36}Cu_{36}$) se calculó en el punto gamma mientras que para los cálculos de fonones se realizó una integración en el primera zona de Brillouin con una malla Monkhorst-Pack ($4 \times 4 \times 1$). Los cálculos del fonones se realizaron con el sistema modelo Cu-propanotiolato y Cu-butanotiolato con un celda unitaria que tiene 4 átomos de Cu y dos tiolatos a cada lado. Las estructuras de tiolato de cobre se separaron por una región de vacío de 10 Å. Antes de los cálculos de fonones, se optimizaron cuidadosamente las celdas unidad utilizando la opción "vc-relax" de QE.

2.7.2. Dinámica molecular reactiva

Las simulaciones de dinámica molecular reactiva fueron realizadas con el campo de fuerza ReaxFF [67] mediante el programa ADF2019 [68]. Las simulaciones NVT se realizaron utilizando un tiempo de integración de 0.25 fs durante un millón de pasos, con lo que el tiempo total de simulación fue de 2.5 ns. La integración de las ecuaciones de movimiento se realizó utilizando el algoritmo de Verlet y el control de temperatura se realizó mediante un termostato de Berendsen utilizando una constante de amortiguamiento de 100 fs.

Los cálculos de dinámica molecular fueron realizados en grandes celdas de grafeno. Por ejemplo, para la estructura de líneas de la BTB se empleó una celda con dimensiones de 165.15 Å x 190.74 Å conteniendo 11.616 átomo de carbono, sobre la

que se ensamblaron 190 moléculas de BTB dando un total de 21.306 átomos. En el caso de la estructura hexagonal de BTB en la que los poros están llenos con ácido nonoico, se utilizó la misma celda conteniendo 365 moléculas de ácido nonanoico y 72 moléculas de BTB, lo que da un total de 25.873 átomos en la simulación.

2.8. Reactivos y solventes

A continuación se listarán todos los compuestos químicos comerciales utilizados a lo largo de esta tesis doctoral. Cabe destacar que todos los químicos fueron utilizados sin ningún tipo de purificación extra.

2.8.1. Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la formación de los diferentes tipos de autoensambladas, junto con las marcas comerciales se listan a continuación:

- 1) n-alcanotioles de cadena creciente (n=2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12 y 16)(Sigma-Aldrich)
- 2) Ácido 3-mercaptopropiónico (Sigma-Aldrich).
- 3) Ácido 16-mercaptohexadecanónico (Sigma-Aldrich).
- 4) Ácido 11-mercaptoundecanónico (Sigma-Aldrich).
- 5) Ácido 4-mercaptobenzóico (Sigma-Aldrich).
- 6) Ácido mercaptonicotínico (Sigma-Aldrich).
- 7) Benciltiol (Sigma-Aldrich)
- 8) Bencilselenol (Sigma-Aldrich).
- 9) 1,2-etanoditiol (Sigma-Aldrich).
- 10) 1,4-butanoditiol (Sigma-Aldrich).
- 11) 1,6-hexanoditiol (Sigma-Aldrich).
- 12) 1,8-octanoditiol (Sigma-Aldrich).
- 13) Tris(2-carboxietil)fosfina (Sigma-Aldrich).

2.8.2. Solventes

En tanto, los solventes empleados durante los estudios experimentales son :

- 1) Etanol absoluto anhidro (Cicarelli).
- 2) Solución de hidróxido de sodio 0,1 M (NaOH).
- 3) Ácido n-nonanóico.
- 4) n-hexano 95 % (Mallinckrodt).

2.9. Abreviaturas

- AFM: Microscopio de fuerza atómica.
- AN: Ácido nonanóico.
- ArT: Tiol aromático.
- AT: Alcanotiol.
- BPTB: 4,4'-bis(4-piridil)-terfenyl.
- BSe: Bencilselenol.
- BT: Benciltiol.
- BTB: 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno.
- C3-ALD: 1,3,5-tris(4-formilfenil)benceno.
- C2DT: 1,2-etanoditiol.
- C4DT: 1,4-butanoditiol.
- C6DT: 1,6-hexanoditiol.
- C8DT: 1,8-octanoditiol.
- CPE: Elemento de fase constante.

- DFT: Teoría del funcional de la densidad.
- DFPT: Teoría de la perturbación del funcional de la densidad.
- DR: Desorción reductiva.
- DT: Ditiol.
- EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica.
- EtOH: Etanol.
- HOPG: Carbono pirolítico altamente orientado.
- LD: Acostado.
- MBA: Ácido 4-mercaptobenzóico.
- MHDA: Ácido 16-mercaptohexadecanónico.
- MNA: Ácido mercaptonicotínico.
- MPA: Ácido 3-mercaptopropiónico
- MUA: Ácido 11-mercaptoundecanóico.
- N3-ALD: 1,3,5-tris(4-formilfenil)benceno.
- SAM: Monocapa autoensamblada.
- STM: Microscopio de efecto túnel.
- SU: Parado.
- TCEP: Tris(2-carboxietil)fosfina.
- VC: Voltametría cíclica.
- vdW: Van der Waals.

3 | Formación de Nanoestructuras sobre Au(111), Au(100) y Cu policristalino

De forma general este capítulo se divide en 3 grandes secciones en las cuales se analizará la formación de diferentes tipos de autoensamblados de moléculas tioladas sobre sustratos como el Cu policristalino, el Au(111) y Au(100). Estas secciones pueden leerse de forma independiente y se enumeran a continuación:

- 3.1) Formación de nanoestructuras sobre Cu policristalino: Crecimiento de estructuras de Cu-tiolato a partir de óxido de Cu [69].
- 3.2) Formación de nanoestructuras sobre Au(111) y Au(100): Adsorción de tioles y selenoles [70].
- 3.3) Efecto del plano cristalino del Au: Adsorción de α, ω alcanoditioles sobre Au(111) y Au(100) [71].

3.1. Formación de nanoestructuras sobre Cu policristalino: Crecimiento de estructuras de Cu-tiolato a partir de óxido de Cu

3.1.1. Introducción

El Cu tiene una variedad de aplicaciones en numerosos campos. Entre otros, se usa como interconector para circuitos integrados avanzados debido a su alta conductividad eléctrica y térmica [72]. Sin embargo, el cobre se oxida rápidamente por exposición al aire y es fácilmente corroído en soluciones acuosas. Esto lleva a la degradación de los circuitos de cobre que afecta al tiempo de vida de los dispositivos integrados. El cobre no forma capas de óxidos estables y autopasivantes. La oxidación del cobre por exposición al aire a temperatura ambiente resulta en dos fases de óxido: El óxido cuproso (Cu_2O) y el óxido cúprico (CuO) [73]. En condiciones electroquímicas la capa de óxido es más compleja y puede involucrar óxidos mixtos como el Cu_4O_3 [74].

Luego del trabajo de Laibinis y Whitesides [75] que mostró el efecto pasivante de las SAMs de alcanotioles sobre Cu, se continuó investigando su eficiencia como protector en la corrosión por mucho tiempo [76–78, 78–90]. Las monocapas proveen una barrera

contra la difusión de oxígeno, agua y otros promotores de la corrosión hacia la superficie de Cu. En el caso de los n-alcanotioles, estas propiedades protectoras aumentan con el largo de la cadena [80, 82, 89]. Además, las monocapas formadas por tioles aromáticos también proveen protección en contra de la corrosión a pesar de sus bajos cubrimientos y espesores [85, 91–93] y para el caso de SAMs mixtas de octadeciltiol y benzotriazol, se reportaron mejores resistencias ante la corrosión [93]. Sin embargo, la eficiencia de la protección de las SAMs contra la corrosión del sustrato se encuentra limitada a períodos cortos de tiempo debido a su exposición al aire o soluciones acuosas [82, 94–96]. Por último, se sabe que los tioles no solo forman un fuerte enlace con la superficie de Cu [97] sino que también tienen la habilidad de reducir el óxido de Cu superficial [24, 98–103]. En este sentido, la formación de SAMs de alta calidad en solventes polares, como soluciones acuosas de NaOH, se atribuye a la reducción completa del óxido en este medio [24, 104].

Es bien conocido que las especies de Cu^+ y alcanotiolatos forman complejos Cu-tiolato en una estructura en capas. Los átomos de Cu se arreglan en una estructura bidimensional con las especies tiolato unidas a ambos lados del plano. La estructura en capas se forma por el apilado de los complejos Cu-tiolato 2D como consecuencia de las interacciones de vdW entre las cadenas alquílicas [105]. La formación de estas multicapas fue reportada por primera vez por Keller et. al, luego de la reacción de polvos de Cu con octadecanotiol usando heptano como solvente [106]. Ellos especularon que la formación de la multicapa podía ocurrir por disolución de iones de Cu bajo influencia de los tioles hidrofóbicos seguido de un proceso de recristalización. Más recientemente, Wang et. al. observó que las partículas de CuO eran disueltas luego de la adsorción del tiol con formación de una multicapa de gran espesor formada por complejos Cu-tiolato [103]. Además, Bergsman et. al. reportó recientemente la formación de cristales de multicapas de Cu-dodecanotiolato por reacción en fase gaseosa de superficies de CuO y dodecantiol [107]. Por último, no solo se ha estudiado la formación de agregados lamelares de Cu, sino que también se ha reportado para Ni [108], Hg [109], Pd [110] y Ag [111–114].

En conclusión, la interacción de tioles con óxido de Cu no solo lleva a la reducción del óxido sino que también a la formación ya sea de monocapas autoensambladas o de multicapas de complejos Cu-tiolato, dependiendo de las condiciones experimentales. El espesor del óxido inicial así también como la concentración de la solución de inmersión parecen ser parámetros clave. Mientras que el óxido nativo de bajo espesor se reduce completamente por los tioles [24], un espesor mayor podría involucrar también la formación de estructura en capas [106]. En esta sección se explotan estas observaciones para mostrar que se pueden obtener fácilmente estructuras en capas de Cu-tiolato compactas y de gran espesor por una simple inmersión del óxido de Cu formado electroquímicamente en solución alcalina de tioles. Se analizará la influencia de la concentración y el largo de cadena del tiol así también como la polaridad del solvente como variables para la formación de dichas estructuras pasivantes.

Por todo lo expuesto, en esta sección se abordará el estudio del autoensamblado de tioles sobre Cu policristalino oxidado anódicamente. En este sentido, primero se realizará un análisis electroquímico de las diferentes condiciones de preparación y luego se mostrará que las capas más compactas son aquellas formadas por 1-octanotiol (C8T) en solución de NaOH 0,1 M. Posteriormente se caracterizará la conversión del óxido de Cu en estos compuestos de Cu-C8T mediante XPS y espectroscopía Raman. La identificación de los modos vibracionales de las capas formadas será realizada con la ayuda de cálculos de DFT. Por último, se realizará una discusión del mecanismo de crecimiento de las estructuras lamelares y se mostrará como la solución alcalina juega un rol fundamental al favorecer la conversión de *CuO* en las estructuras lamelares.

3.1.2. Formación de complejos de Cu-Tiolato a partir de óxido de Cu anódico en solución de NaOH.

En la Figura 3.1 se comparan imágenes SEM para la película de óxido anódico, las estructuras lamelares de Cu-tiolato formadas por inmersión del sustrato oxidado en solución de C8T/NaOH 0,1M y la SAM obtenida por inmersión del sustrato de Cu pulido en la misma solución de inmersión. En la imagen de baja magnificación en la

Figura 3.1a pueden observarse las líneas correspondientes al pulido mecánico, mientras que en la imagen de mayor magnificación pueden apreciarse las características típicas correspondientes al óxido amorfo formado electroquímicamente. Luego de su inmersión en la solución tiolada, puede apreciarse cómo las líneas del pulido desaparecen como consecuencia de la formación de una capa de gran espesor (Figura 3.1b). Se puede percibir una morfología tipo alga en la imagen de mayor magnificación en la Figura 3.1b. Mediante un extensivo escaneo de la superficie pudo corroborarse el gran cubrimiento de la superficie de Cu por parte de la estructura lamelar formada como se ve en la imagen obtenida en otra zona de la muestra (Figura 3.1c).

Con el objetivo de comparar estructuras, también se preparó una monocapa autoensamblada de C8T mediante la inmersión del sustrato pulido en la misma solución tiolada (Figura 3.1d). Debido a que dicha SAM es de un espesor notablemente menor que la estructura lamelar, en ambas imágenes de la Figura 3.1d todavía pueden observarse las líneas del pulido más allá de la presencia de la SAM. Sin embargo, en la imagen de alta magnificación puede apreciarse que los bordes de las líneas comienzan a redondearse y las características superficiales se ven suavizadas. En un trabajo previo, se reportó el suavizamiento superficial observado por STM, producido durante la formación de SAMs [24]. Por lo tanto, la morfología de la estructura lamelar exhibida en la Figuras 3.1b,c puede diferenciarse claramente de la correspondiente monocapa autoensamblada (Figura 3.1d).

La electroquímica provee una herramienta sensible para seguir la conversión del óxido anódico en la capa de Cu-C8T ya que la presencia del óxido de Cu puede ser identificado por los correspondientes picos de reducción. La Figura 3.2a compara los perfiles de voltametría cíclica del Cu limpio y las superficies modificadas. La oxidación anódica del Cu en solución alcalina está caracterizada por 3 picos correspondientes a la formación de Cu_2O alrededor de $-0,36$ V (pico A_I), $Cu(OH)_2$ (pico A_{II}) y CuO (pico A_{III}) [115]. Además, podría haber formación de un óxido mixto Cu_4O_4 que jugaría un rol importante en la película de óxido en función del potencial del electrodo [74]. Los picos catódicos C_I y C_{II} corresponden con la reducción de especies

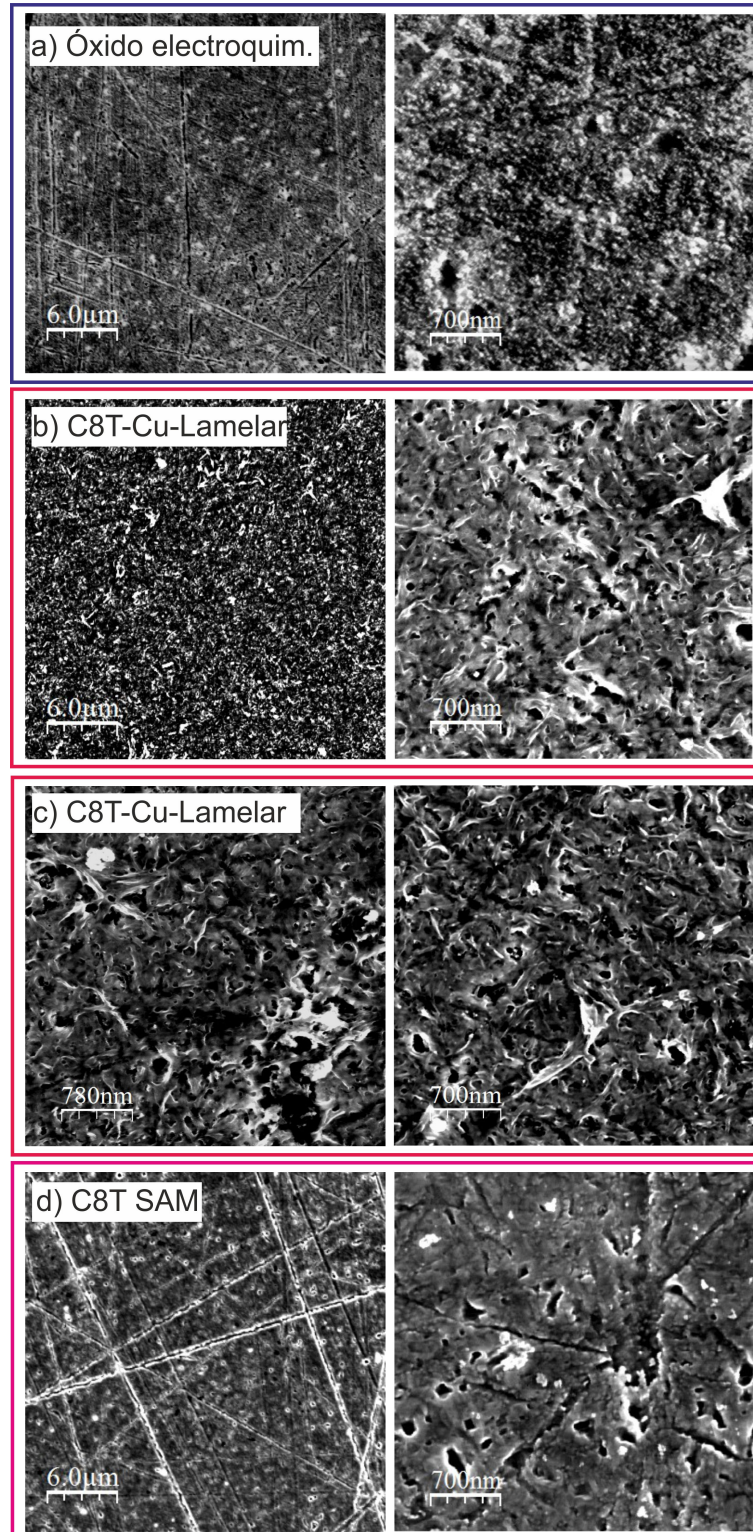


Figura 3.1: Imágenes SEM de a) Óxido de Cu electroquímico, b) Estructura lamelar de Cu-C8T, c) otras regiones de la estructura lamelar y d) C8T SAM.

de Cu^{2+} a Cu^+ y de Cu^+ a Cu^0 , respectivamente. Los perfiles de VC tomados luego de la formación de la estructura lamelar de Cu-C8T (línea roja en la Fig. 3.2a) muestran que el Cu se encuentra completamente pasivado. El proceso de oxidación esta bloqueado en la dirección anódica y consecuentemente no se observan picos de reducción en el siguiente barrido catódico. La naturaleza pasivante de la estructura lamelar se manifiesta también en el corrimiento catódico (alrededor de 0,5 V) de la reacción de evolución de hidrógeno con respecto al sustrato limpio.

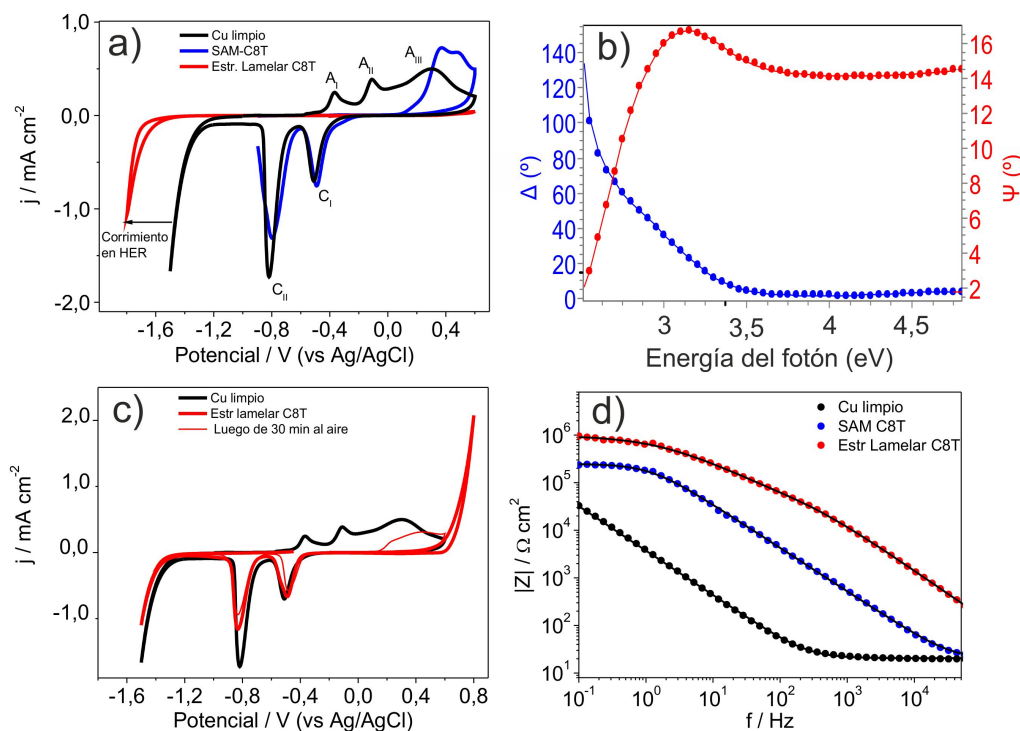


Figura 3.2: Caracterización de las estructuras formadas sobre Cu: a) Perfiles de VC para Cu, SAM de C8T y estructura lamelar de Cu-C8T (velocidad de barrido = 0,05 V/s. Electrolito: 0,1 M NaOH); b) Espectro de elipsometría de la estructura lamelar de Cu y su ajuste usando un modelo de 3 fases; c) Perfiles de CV antes y después de la destrucción de la estructura lamelar. En el segundo ciclado, la capa destruida fue expuesta por 30 min al aire; d) Perfiles de impedancia del Cu limpio, SAM-C8T y estructura lamelar. Dicha estructura fue formada por inmersión del óxido anódico (hasta 0,6 V) por 3 h en C8T 2mM usando NaOH 0,1 M como solvente

El espesor del óxido formado luego de la oxidación hasta 0,6 V fue determinado mediante medidas ex-situ de elipsometría espectroscópica, modelando la interfaz mediante ecuaciones de Fresnel correspondiente a una estructura de 3 fases (Cu/Óxido/Aire).

Para ello, teniendo en cuenta que es imposible determinar exactamente la función dieléctrica del Cu metálico en aire debido a la presencia del óxido nativo, se utilizó aquella existente en la librería del software DeltaPsi2. De este experimento, se extrajo el valor de espesor del óxido $d_{\text{Ox}}=(10,8 \pm 0,2)\text{nm}$. Un estudio previo de oxidación de Cu mediante condiciones potencioestáticas en solución de NaOH 0,1 M obtuvo un espesor total de óxido alrededor de 7 nm en un rango de potencial de de 0,3-0,3 V [74]. En este contexto, luego de la inmersión de dicho sustrato oxidado en la solución tiolada, se tomó el espectro elipsométrico de la estructura lamelar (Fig. 3.2b). En ella se aprecian los puntos obtenidos experimentalmente (Δ y Ψ) junto con el ajuste (líneas continuas) obtenido al utilizar un modelo simplificado de 3 fases: Cu/Dieléctrico/Aire.

Luego de un modelado similar al que se detallará en la sección 3.3.4, se obtuvo un espesor del dieléctrico $d_{\text{Lamelar}}=(105,7 \pm 0,9)$ nm con un índice de refracción de $n_{\text{Lamelar}}=(1,554 \pm 0,006)$. La medida en diferentes lugares de la muestra reflejaron un espesor en el rango de los 70 - 140 nm indicando que se pueden acumular una diferente cantidad de capas Cu-Tiolato sobre la superficie de Cu. En todos los casos el índice de refracción de la capa se encontró alrededor de 1,55. Es sabido que el índice de refracción aumenta con la densidad y para el caso de alcanos varia entre 1,36 (pentano) y 1,43 (hexadecano) [116]. Por ende, el valor obtenido para la estructura lamelar (1,55) es indicativo de una capa densa.

En la Figura 3.2a también se exhibe el perfil de VC tomado para una SAM de C8T (línea azul) formada mediante la inmersión de Cu limpio en la solución tiolada. Puede verse como en primer barrido anódico la monocapa bloquea la oxidación del Cu y por ende no pueden observarse los picos A_I y A_{II} . No obstante, a potenciales cercanos a 0,2 V la monocapa se destruye y se observa una gran corriente anódica indicando la oxidación del sustrato. Consecuentemente, en el barrido inverso se observan los picos de reducción catódica C_I y C_{II} . La respuesta electroquímica para ciclados posteriores, corresponden a aquella obtenida por el Cu limpio, indicando que la SAM fue removida completamente. En total contraste a la SAM, la ruptura

de la estructura lamelar ocurre a potenciales mayores. La Figura 3.2c muestra que se observa una gran corriente de oxidación recién a 0,8 V y consecuentemente se observan los correspondientes picos de reducción catódica en el barrido inverso. El ciclado electroquímico entre -1,0 y 0,8 V muestra la oxidación típica del Cu sumado a sus picos de reducción pero con menor intensidad que aquella obtenida para el sustrato limpio. Esto indica que la superficie fue parcialmente depasivada y el ciclado electroquímico no remueve completamente la capa de Cu-C8T como para el caso de la SAM de C8T.

En los experimentos de VC, se encontró un notable comportamiento que sugiere que la capa puede regenerarse luego de la ruptura de la estructura lamelar a 0,8 V. En este sentido, inmediatamente luego de dicha ruptura, la superficie de Cu se volvió hidrofílica. Sin embargo, luego de unos minutos de exposición al aire, la superficie recobró su comportamiento hidrofóbico inicial. En la Figura 3.2c se exhibe el perfil de VC tomado luego de la exposición al aire por 30 minutos. Los picos de oxidación A_I y A_{II} se encuentran bloqueados y la oxidación comienza a 0,3 V como para el caso de la SAM (Figura 3.2a). Sin embargo la corriente es menor que para la SAM, indicando que la oxidación ocurre solamente en parte de la superficie mientras que el resto se encuentra todavía cubierta con la estructura lamelar. Estos resultados muestran la plasticidad de la estructura que parece actuar como un buffer de tioles repasivando rápidamente el Cu oxidado producido luego de la ruptura a potenciales anódicos. Por último, las medidas de impedancia también revelan la naturaleza pasivante de la estructura lamelar. La Figura 3.2d compara los resultados obtenidos para la superficie de Cu con las superficies modificadas por la SAM y la estructura lamelar. La última presenta mayores impedancias que la superficie cubierta por la SAM que es consistente con un dieléctrico de mayor espesor. Los resultados obtenidos en los experimentos de impedancia de la SAM fueron ajustados (líneas negras en la Figura 3.2d) por un circuito global formado por una resistencia (R) conectada en serie con un circuito que cuenta otra resistencia conectada en paralelo con un CPE. Este circuito global es comunmente conocido como circuito R(RC). Sin embargo,

para el caso de la estructura lamelar se debió utilizar varias constantes de tiempo, consistente con la heterogeneidad en la superficie, ya analizada mediante elipsometría espectroscópica.

3.1.3. Formación de capas Cu-C8T en etanol

La conversión del óxido anódico en la estructura lamelar presenta mucha menor eficiencia utilizando etanol como solvente. La Figura 3.3a muestra los perfiles de CV tomados luego de la inmersión del sustrato oxidado anódicamente durante diferentes tiempos en solución etanólica de C8T.

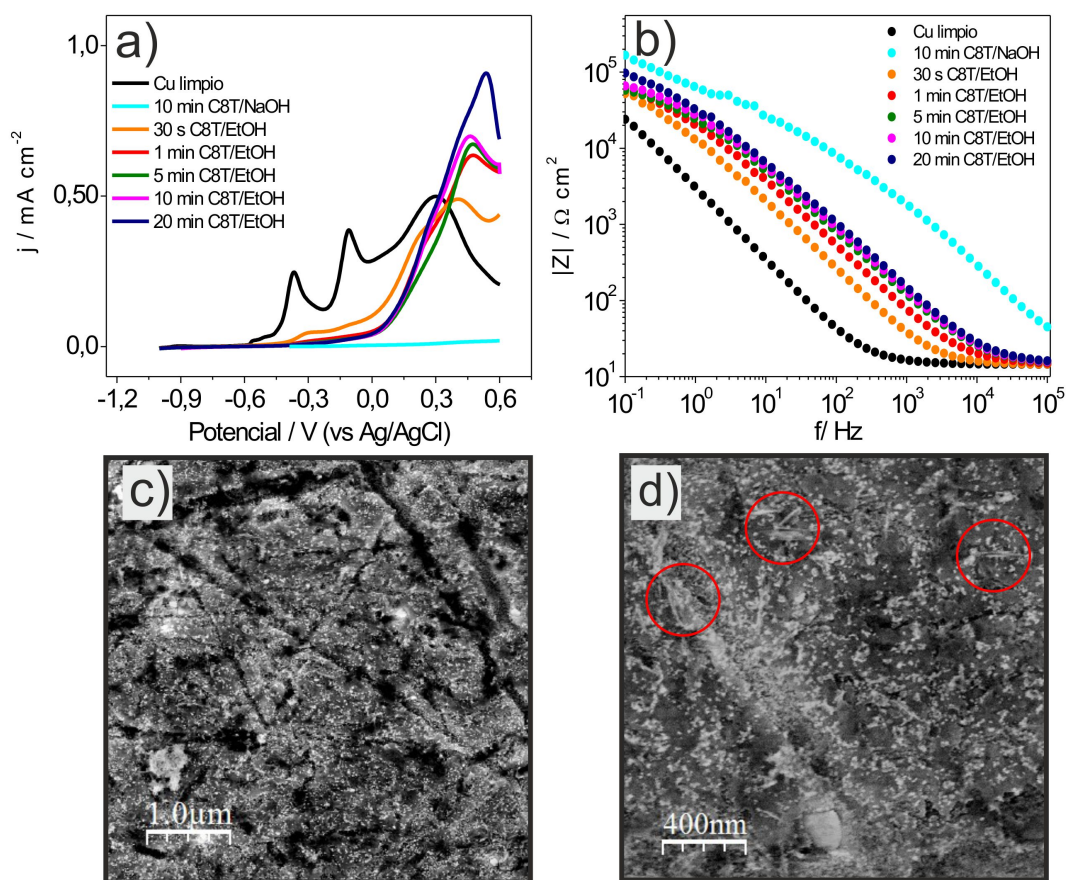


Figura 3.3: Formación de capas Cu-C8T en etanol. Perfiles de VC tomados luego de la inmersión del óxido anódico en solución de C8T etanólica y alcalina 2mM durante diferentes tiempos; b) Correspondientes perfiles de impedancia; c,d) Imágenes SEM tomadas luego de la inmersión por 50 min del óxido electroquímico en solución etanólica de C8T.

Se observa un bloqueo pobre de la superficie ya que la oxidación del Cu comienza a potenciales muy bajos (-0,4 V). Esta figura también muestra el perfil de una superficie completamente pasivada formada por la inmersión por tan solo 10 minutos en solución básica de C8T. Los perfiles de impedancia en la Figura 3.3b confirman la falta de bloqueo de la superficie de la estructura formada en etanol ya que presenta menores impedancias que aquella formada en NaOH. A su vez, las imágenes SEM exhibidas en la Figura 3.3c,d muestran una formación incompleta de la estructura lamelar en etanol ya que queda óxido de Cu remanente. La Figura 3.3c muestra la topología típica correspondiente al óxido de Cu donde las líneas del pulido se encuentran todavía visible. A su vez, los círculos rojos en la Figura 3.3d muestran los estadios iniciales de la formación de la estructura lamelar en etanol.

3.1.4. Efecto del largo de la cadena alquímica

Con el objetivo de entender la formación de las estructuras lamelares de Cu-tiolato se realizaron experimentos variando el largo de la cadena alquila del tiol. Para ello se realizaron inmersiones del sustrato oxidado anódicamente en soluciones alcalinas de 1-propanotiol (C3T) y 1-undecanotiol (C11T). Las Figuras 3.4a,b muestran las imágenes SEM de las correspondientes estructuras Cu-C3T y Cu-C11T formadas.

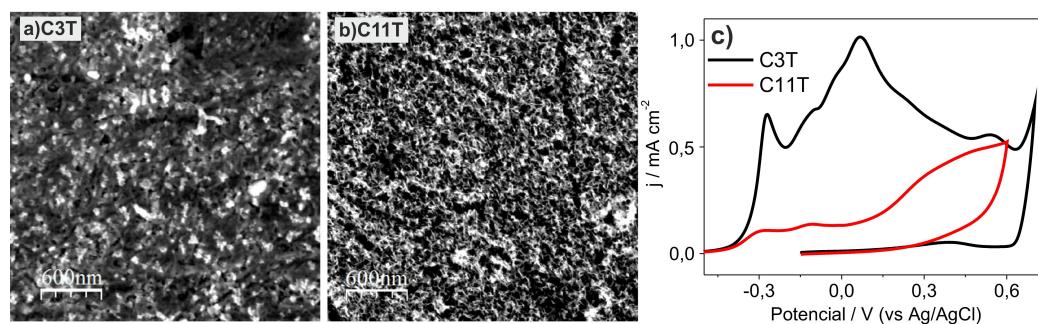


Figura 3.4: Influencia del largo de la cadena del alcanotiol en la formación de complejos Cu-tiolato. Imágenes SEM del óxido de Cu anódico luego de la inmersión por 50 min en a) C3T y b) C11T, usando NaOH como solvente; c) Perfiles de VC tomados luego de la formación de complejos Cu-C3T (negro) y Cu-C11T (rojo).

Para el caso del propanotiol, se observan características del óxido junto con la formación de la estructura deseada mientras que para el tiol más largo se aprecia un

cubrimiento más uniforme por parte de la estructura lamelar, más allá de que todavía pueden apreciarse las líneas del pulido mecánico. Los perfiles de VC exhibidos en la Figura 3.4c confirman que la estructura Cu-C11T presenta un mayor poder de bloqueo que la de Cu-C3T. Sin embargo, la naturaleza pasivante de estas capas sigue siendo peor que aquella que presenta la de Cu-C8T (Figura 3.2a), que bloquea completamente la oxidación del sustrato. Para el caso del C3T, la formación de lamelas grandes es probablemente más difícil debido a las bajas interacciones de vdW entre las cortas cadenas carbonadas del tiol. En cambio para el caso del C11T se esperó un comportamiento similar que para el C8T. En cambio, debido a la baja solubilidad del C11T en NaOH genera problemás en la síntesis de estas estructuras y debe ser la razón del poco comportamiento pasivamente exhibido en la Figura 3.4c.

3.1.5. Cinética de crecimiento de las especies Cu-Tiolato

Se investigó también el efecto del tiempo de inmersión, la concentración del tiol y la polaridad del solvente en la cinética de crecimiento de las capas de Cu-C8T. Comenzando con la superficie oxidada anódicamente se realizaron inmersiones sucesivas en solución de C8T/NaOH por diferentes tiempos. Luego de cada inmersión, se analizaron las propiedades pasivantes mediante medidas de VC e impedancia electroquímica. Los perfiles en la Figura 3.5a muestran que la oxidación del Cu es rápidamente inhibida luego de la formación de la estructura lamelar por tan solo 30 segundos (curva naranja) indicando que el crecimiento de dichas estructuras es un proceso realmente rápido. A medida que se aumenta el tiempo de inmersión, puede observarse un decrecimiento en la carga de oxidación anódica y su correspondiente reducción catódica.

Las medidas de EIS (Fig. 3.5b) muestran un aumento de la impedancia con el tiempo de inmersión en acuerdo con la formación de una multicapa de mayor espesor. Las líneas solidas en dicha figura corresponden al ajuste utilizando diferentes circuitos equivalentes. Sumado a esto, en la Figura 3.5c se observa el perfil de la inversa de la capacidad (proporcional al espesor) en función del tiempo de inmersión. Al máximo tiempo de inmersión probado, el valor de C^{-1} de la estructura lamelar es alrededor

de 40 veces mayor que aquel obtenido para la SAM sobre Cu (punto azul en la Fig. 3.5c).

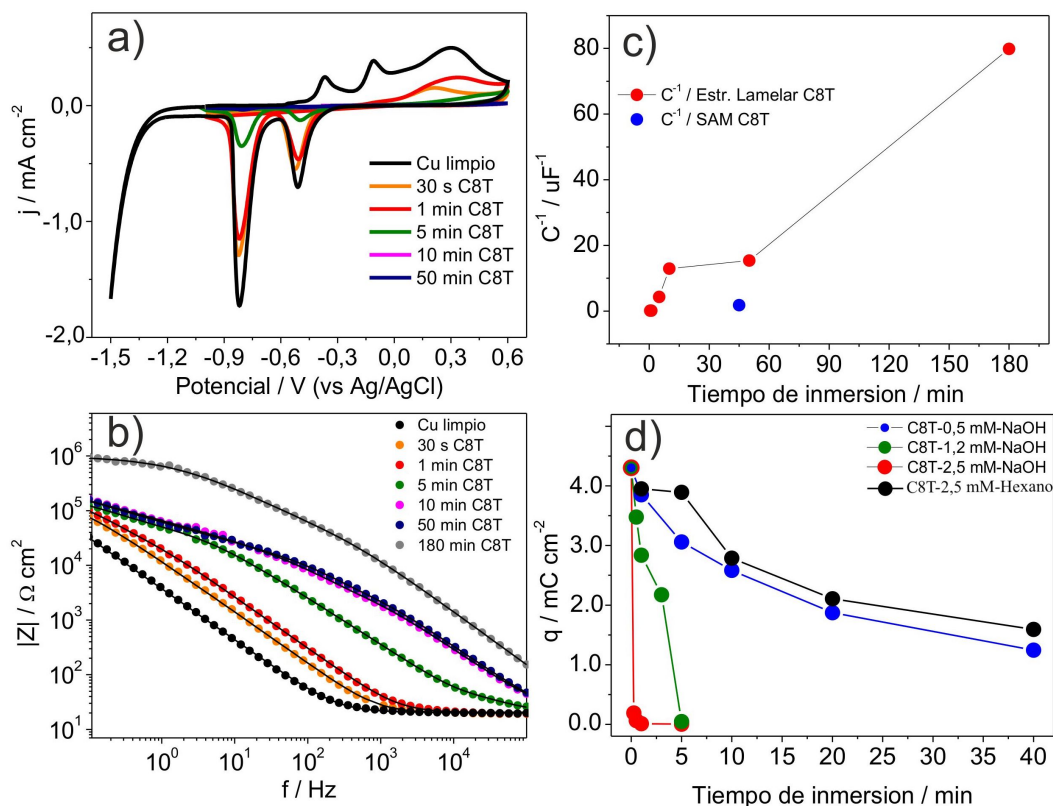


Figura 3.5: Perfiles de VC tomados luego de la inmersión del Cu oxidado en soluciones de C8T/NaOH 0,5 mM por diferentes tiempos; b) Perfiles de impedancia correspondientes; c) Perfil de C^{-1} vs tiempo de inmersión; d) carga de reducción del óxido luego de la inmersión del Cu oxidado anódicamente por diferentes tiempos en soluciones de concentración: 2,5 mM (puntos rojos), 1,2 mM (puntos verdes), 0,5 mM (puntos azules) y 2,5 mM/ Hexano (puntos negros). La incerteza relativa de los datos en c) y d) es menor al 5 %.

La cinética de crecimiento de la estructura lamelar en función de la concentración del tiol se monitorió mediante la carga de reducción del óxido de Cu que no reaccionó con los tioles. Se realizó la inmersión por diferentes tiempos del óxido superficial inicial (barrido hasta 0,6 V) en soluciones de diferente concentración de C8T. Posteriormente se llevó a cabo un perfil de VC en dirección catódica con el objetivo de determinar la carga de reducción, como se muestra en la Figura 3.5d. En ella se puede observar una gran dependencia con la concentración del alcanotiol (AT). Cuando se utiliza la

solución más concentrada (2,5 mM), una inmersión de pocos segundos rápidamente produce la desaparición del óxido de Cu, como muestran los puntos rojos en la Figura 3.5d. Este resultado es validado por experimentos de XPS que serán discutidos en la sección 3.1.6. Por otro lado, se detecta la presencia del óxido de Cu a tiempos largos de inmersión para bajas concentraciones. Además, puede verse cómo la carga de reducción del óxido disminuye muy lentamente para la solución 2,5 mM en hexano indicando que en este solvente apolar la formación de las estructuras lamelares se encuentra desfavorecida. En conclusión, la conversión del óxido de Cu anódico en el compuesto lamelar es un proceso muy rápido a altas concentraciones del alcanotiol y en solución alcalina.

3.1.6. Caracterización de las estructuras lamelares mediante espectroscopia de fotoelectrones

La conversión total o parcial del óxido anódico en la estructura lamelar se monitorió mediante medidas de XPS. La Figura 3.6a muestra el espectro del sustrato pulido de Cu en presencia de su óxido nativo en la región del Cu 2p. Este perfil se caracteriza por picos $Cu2p_{3/2}$ y $Cu2p_{1/2}$ centrados a 932,2 y 952,0 eV (con una separación spin-orbital de 19,8 eV), respectivamente. Teniendo en cuenta que los picos del $Cu2p_{3/2}$ y $Cu2p_{1/2}$ presentan prácticamente la misma energía de ligadura para las especies de Cu y Cu^+ [103], se hace sumamente difícil diferenciar el Cu metálico del Cu_2O . Sin embargo, la presencia de la emisión de electrones desde el orbital 1s del O confirma la presencia de la película de óxido nativo. A su vez, los hombros de los picos de $Cu2p_{3/2}$ y $Cu2p_{1/2}$ centrados a 934 y 954 eV, respectivamente, junto con los picos satélites centrados a 9 eV de los picos principales, indican la presencia de especies de Cu^{2+} , probablemente debido a la presencia de CuO. La Figura 3.6b muestra que todos los picos provenientes de la fotoemisión de las especies de Cu^{2+} desaparecen luego de la inmersión del Cu pulido en solución de C8T/NaOH, mientras que las señales del O 1s solo muestran trazas de oxígeno. Para el caso de la superficie con presencia del óxido anódico (Figura 3.6c), puede verse que se resuelven perfectamente las señales correspondientes a la emisión de las especies de Cu^{2+} , alrededor de 934 y

954 eV, junto con sus picos satélites. El hecho de que estas emisiones son más intensas que aquellas obtenidas para la superficie pulida (Figura 3.6a) indica la presencia de una capa apreciable de óxido anódico CuO. Por último, la Figura 3.6d muestra que, nuevamente, todas los picos correspondientes a la emisión de las especies de Cu^{2+} desaparecen luego de la inmersión del óxido anódico en solución de C8T/NaOH. Para este caso, pueden observarse los picos agudos correspondientes ya sea a Cu metálico o especies de Cu^+ .

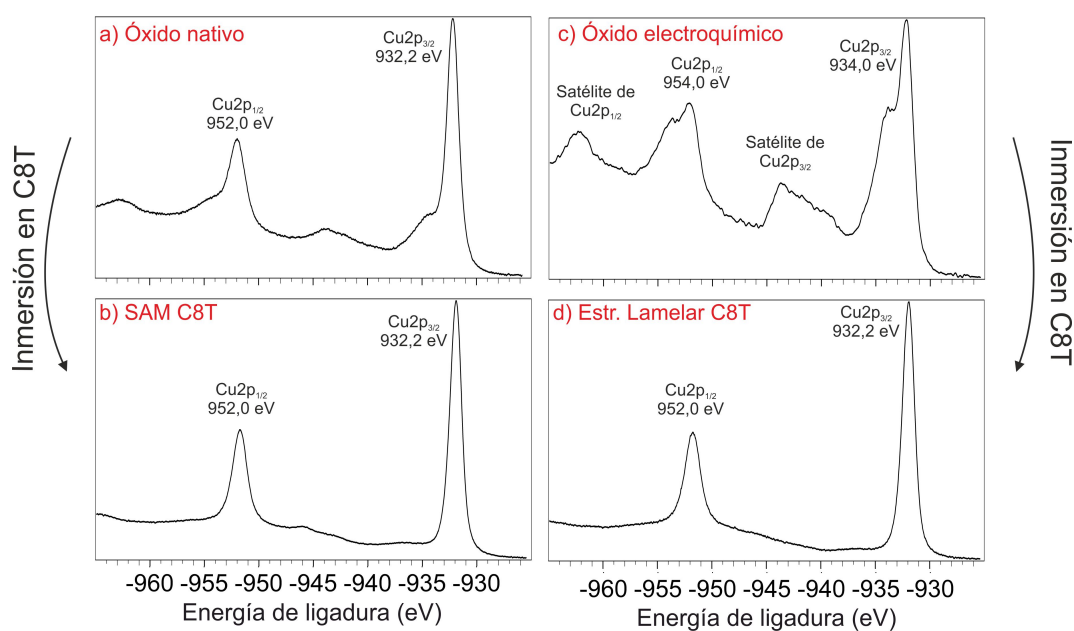


Figura 3.6: Perfiles de XPS mostrando la región del Cu 2p para a) óxido nativo de Cu, b) SAM de C8T sobre Cu, c) óxido electroquímico de Cu y d) estructura lamelar de Cu-C8T.

Por su lado, las señales del S 2p confirman la formación de la estructura lamelar. La Figura 3.7 compara la emisión del S 2p para la monocapa autoensamblada de C8T con la estructura lamelar de $Cu-C8T$. En ambos casos se obtiene una señal dominante para la emisión del S proveniente del tiolato con una energía de ligadura centrada a 162,4 eV, como se espera para enlaces $Cu-SR$ [101, 117, 118]. La principal diferencia radica en la intensidad de dicha señal, siendo 4 veces mayor para el caso de la estructura lamelar de $Cu-C8T$. El hecho que prácticamente no se observe el doblete a 163,6 eV (esperado para enlaces disulfuros o grupos SH libres) confirma

que la formación de la capa lamelar involucra solamente enlaces Cu-tiolato y permite descartar todo tipo de formación por puentes S-S.

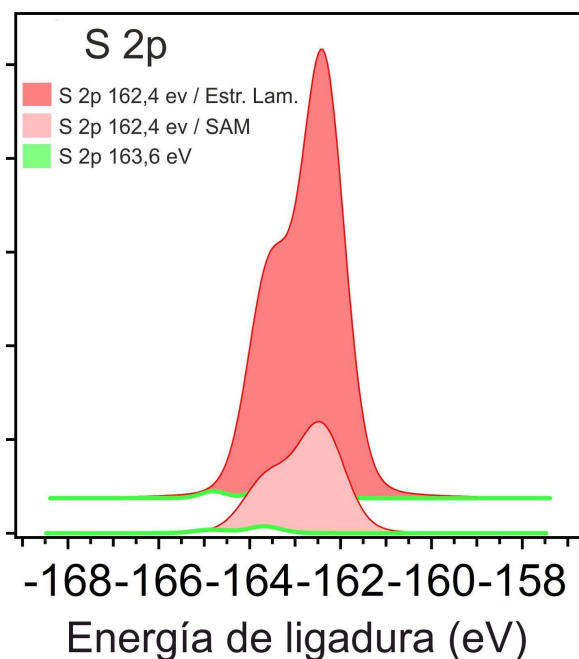


Figura 3.7: Perfiles de XPS mostrando la región del S 2p para las superficies modificadas por una SAM/C8T y una estructura lamelar de Cu-C8T. Los espectros fueron normalizados por el pico característico del Cu 3p.

Para continuar con el análisis de la conversión del óxido anódico de Cu en la estructura lamelar, se siguió las intensidades de las relaciones del O 1s, C 1s y S2p relativas a la emisión del Cu 3p. En la Figura 3.8a se compara el decrecimiento de la señal de la relación O 1s/Cu 3p luego de la formación de la SAM y la estructura lamelar, a partir del óxido nativo y electroquímico, respectivamente. Para el primer caso, la reducción del óxido ocurre solo de forma parcial. Contrariamente, la relación O 1s/Cu 3p es mucho mayor para el óxido electroquímico y rápidamente decrece a un cuarto luego de un minuto de inmersión en C8T mientras que luego de 180 minutos, la señal de O 1s prácticamente deja de observarse.

A modo comparativo, la Figura 3.8b muestra la evolución de las relaciones S2p/Cu3p y C1s/Cu3p luego de la formación de ambas estructuras. Para el óxido nativo y electroquímico, lógicamente, no hay presencia de S 2p ni C 1s. La forma-

ción de la estructura lamelar luego de 180 minutos de inmersión en C8T/NaOH se caracteriza por un gran incremento de las relaciones S2p/Cu3p y C1s/Cu3p en comparación para aquellas obtenidas para la SAM. La relación C 1s/Cu 3p para el compuesto lamelar es alrededor de 5 veces mayor que para la SAM, demostrando la estructura de multicapa del complejo Cu-tiolato.

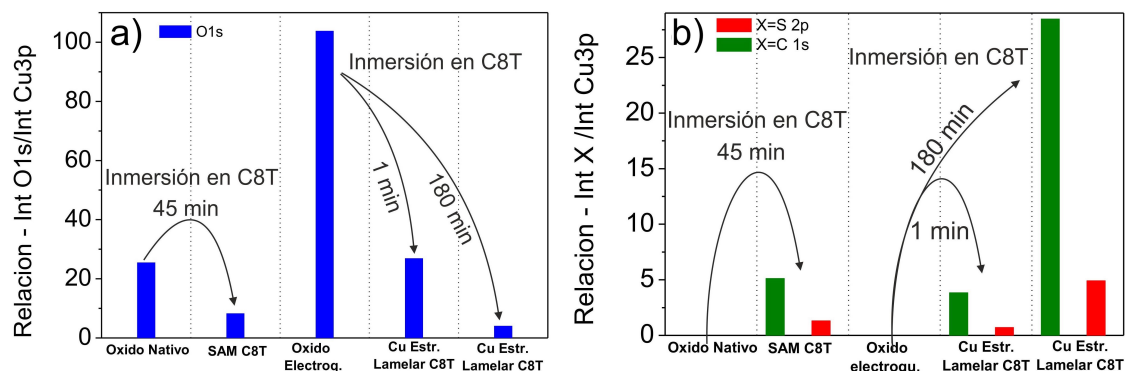


Figura 3.8: Relaciones de a) O 1s/ Cu3p y b) S 2p/Cu 3p y C 1s/ Cu 3p luego de realizar la inmersión del óxido nativo o anódico en solución 2,5 mM de C8T/NaOH. La incerteza relativa de los datos en a) y b) es menor al 5 %.

En trabajos previos reportados en literatura se determinó el espesor de una lamela de C8S-Cu-SC8 mediante difracción de rayos X, obteniendo valores de 2,536 nm [105] y 2,574 nm [119]. En la sección 3.1.2 se informó un espesor promedio de 106 nm para las estructuras lamelares de C8T formadas a partir del óxido electroquímico que, asumiendo una orientación paralela a la superficie, están formadas por unas 40 lamelas. Con el objetivo de profundizar en la estructura de las lamelas de Cu-C8T se realizaron cálculos de DFT. La Figura 3.9 muestra la estructura de equilibrio para un cálculo de una celda unidad que presenta 36 átomos de Cu y 16 moléculas de C8T a ambos lados de la superficie. El espaciado entre capas calculados es de 2,52 nm y concuerda perfectamente con los valores experimentales reportados por difracción de rayos-X [105, 119]. Este espaciado es compatible con una configuración vertical de las cadenas alquílicas. La Figura 3.9 muestra que los átomos de Cu no se encuentran en el mismo plano sino que presentan una pequeña desviación $\Delta z=0,1$ nm entre los átomos superiores e inferiores

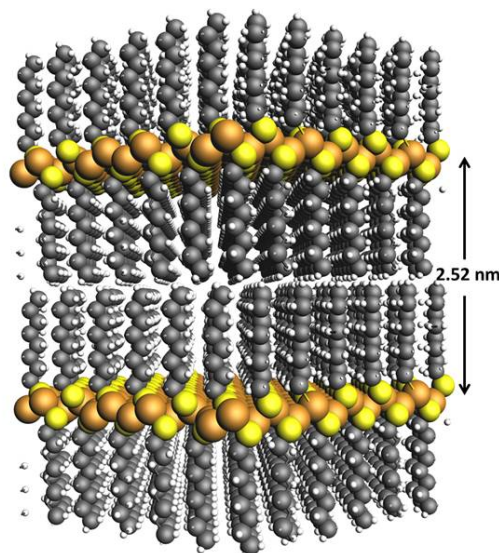


Figura 3.9: La estructura optimizada por DFT de la lamela de Cu-C8T. La celda unidad de equilibrio se replicó dos veces en las direcciones x,y,z en esta imagen. Las flechas indican el espaciado entre capas.

3.1.7. Caracterización de las estructuras lamelares mediante espectroscopía Raman

La Figura 3.10 compara los espectros Raman obtenidos para la formación de la SAM a partir del óxido nativo y la estructura lamelar a partir del óxido anódico. El espectro para el óxido nativo muestra dos picos principales a 530 y 623 cm^{-1} así también como un hombro a 219 cm^{-1} que son típicas de la presencia de Cu_2O [74,120]. A pesar que el espectro del óxido electroquímico luce similar al del óxido nativo, carece de la señal a 219 cm^{-1} , característica del Cu_2O . El pico a 539 cm^{-1} aparece probablemente debido al Cu_4O_3 mientras que el CuO exhibe picos Raman a 628 cm^{-1} [74]. La formación de la SAM se caracteriza por la aparición de 4 picos agudos a 200 , 295 , 322 y 398 cm^{-1} (Figura 3.10b), mientras que dicha intensidad aumenta notablemente para el compuesto lamelar (picos I, II, III y IV en la Figura 3.10c). Con el objetivo de asignar perfectamente los modos vibracionales correspondientes a estos picos, se calculó el espectro Raman de una lamela Cu-C3T como un sistema modelo. La Tabla 3.1 contiene los valores experimentales y teóricos.

El pico I (a 200 cm^{-1} en la Figura 3.10c) corresponde al estiramiento Cu-S cuyos

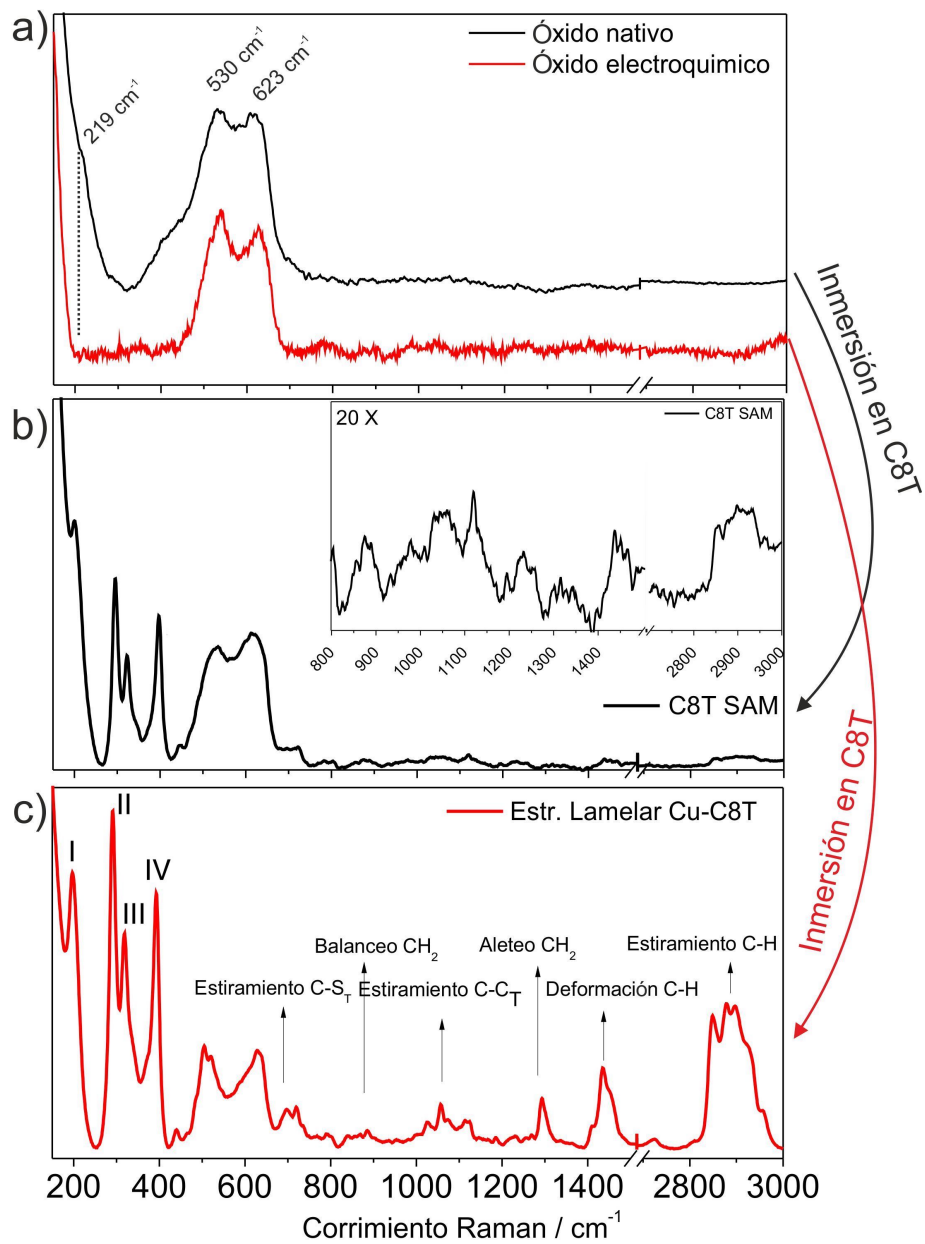


Figura 3.10: Espectro Raman de a) óxido de Cu nativo y electroquímico, b) SAM de C8T sobre Cu, c) Complejo de Cu-C8T sobre Cu.

vectores de desplazamiento se muestran en el panel I de la Figura 3.11. En este modo normal, todo el alcanotiolato se desplaza perpendicularmente a la superficie.

El siguiente pico (II) a 295 cm^{-1} incluye diferentes estiramientos Cu-S cuyos vectores de desplazamiento se exhiben en el panel II de la Figura 3.11. Para este modo, ambos átomos de S y Cu se desplazan paralelos al plano de la lamela. El estiramiento vibracional Cu-S de azufre adsorbido sobre Cu también ocurre a 295 cm^{-1} [121]. Sin embargo, se descarta esta posibilidad debido a que la intensidad de este pico se incrementa notablemente para el compuesto lamelar. Además, en las medidas de XPS no se observó azufre atómico unido al Cu (Figura 3.8a). Los picos a 322 (III) y 398 (IV) cm^{-1} corresponden a los modos de doblado (tijereteo) $C-C-C$ y $C-C-S$, paneles III y IV de la Figura 3.11. Estos 4 picos, observados para la SAM e incrementados para la estructura lamelar, no se detectan en superficies de Au a menos que sean rugosados previamente [122]. Esto es consistente con el hecho que el enlace S-Cu es más iónico que la unión S-Au [51], sugiriendo una mayor transferencia de carga y consecuentemente llevando a un aumento de la dispersión Raman.

Por su lado, el pico a 721 cm^{-1} corresponde al estiramiento $S-C$ teniendo el siguiente enlace $C-C$ en configuración trans ($S-C_T$). En los cálculos se obtuvo un valor muy cercano, 718 cm^{-1} . En alcanotioles puros, el estiramiento S-C también presenta modos a bajas frecuencias (pico a 662 cm^{-1}) cuando el siguiente enlace $C-C$ se encuentra en configuración gauche ($S-C_G$). Para el caso del compuesto lamelar, el enlace $S-C_G$ se observa a 719 cm^{-1} y está ausente en nuestro cálculos ya que no se consideró esta configuración.

Las intensidad de la dispersión Raman a frecuencias altas incluye los modos vibracionales de las cadenas alquílicas y son cualitativamente similares a aquellas cadenas alquílicas de bicapas de fosfolípidos [123]. El pico a 887 cm^{-1} corresponde al balanceo de los grupos CH_2 . En los cálculos computacionales, se observan modos de balanceo a $895,7$ y $901,2\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a diferentes grupos CH_2 de las cadenas de C3T (Tabla 3.1). En la región del estiramiento $C-C$ hay 3 picos a 1058 , 1114 y 1124 cm^{-1} . Basado en los cálculos, se pueden asignar los primeros dos picos a los modos de estiramiento antisimétrico del enlace $C-C$. A su vez, el estiramiento simétrico $C-C$ se encuentra ausente en los cálculos de $Cu-C3T$ pero se observan

en simulaciones similares usando *Cu-C4T*. El modo de frecuencia intermedia 1114 cm^{-1} es asignado frecuentemente a conformeros gauche [111] pero para el caso de los compuestos de Cu-tiolato esta asignación parece ser engañosa.

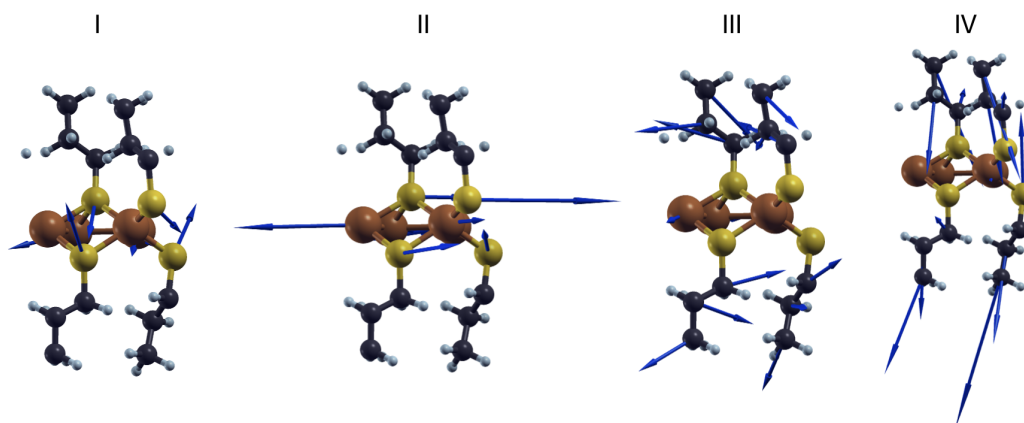


Figura 3.11: Modos normales correspondiente a los primeros picos de Raman en la Figura 3.10c.

Las regiones de la deformación y estiramiento del enlace $C-H$ se caracterizan por picos agudos indicando una alta cristalinidad de la estructura lamelar. A 1291 cm^{-1} se observa un pico agudo y simétrico correspondiente al aleteo de CH_2 . La banda de deformación del $C-H$ se caracteriza por 3 picos a 1410 , 1435 y 1451 cm^{-1} que son perfectamente diferenciados mediante cálculos teóricos. El hecho que estos 3 picos puedan ser resueltos es indicativo de un gran orden reticular. En cambio, para el caso de bicapas fosfolipídicas desordenados, por ejemplo, se observan bandas más anchas en esta región de frecuencias [123].

La región del estiramiento del enlace $C-H$ presenta una emisión compleja con bandas anchas con picos superpuestos que están superinpuestos por un número de bandas de resonancia de Fermi [124]. A pesar de que los cálculos presentan incertezas en el intervalo de $30\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ en esta región debido a que no se tuvieron en cuenta los efectos anarmónicos, la progresión de los modos vibracionales observados es de gran ayuda para la asignación de picos. El pico a 2848 cm^{-1} es identificado como el modo de estiramiento simétrico de CH_2 . Posteriormente, se observaron

modos muy cercanos en energía que tienen contribuciones tanto del estiramiento simétrico del CH_2 cómo del estiramiento simétrico del grupo metilo. Es por esto que se asignó el pico a 2877 cm^{-1} como la superposición de estos modos. El pico a 2898 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento antisimétrico del CH_2 . Luego, también se observaron modos cercanos en energía con el estiramiento antisimétrico de los grupos CH_2 y estiramiento simétrico del grupo terminal CH_3 que probablemente de lugar al pico a 2922 cm^{-1} . Por último, el pico a 2956 cm^{-1} tiene contribución de los modos antisimétricos del estiramiento del grupo terminal CH_3 . Para la relación de intensidades I_{2898}/I_{2848} se obtuvo un valor de 1,07 que es indicativo de un alto empaquetamiento entre cadenas y pocos defectos gauche. Los picos intensos y bien definidos observados para la estructura lamelar a frecuencias mayores que 800 cm^{-1} contrastan con aquellos obtenidos para los de la SAM, que son más anchos y menos intensos, como se muestra en el recuadro exhibido en la Figura 3.10b.

Modo	Corrimiento Raman $/\text{cm}^{-1}$		
	SAM	Estructura Lamelar	Cálculos teóricos
<i>Estiramiento</i> ₁ (<i>Cu-SR</i>)	199	197	181,33
<i>Estiramiento</i> ₂ (<i>Cu-SR</i>)	295	291	279,38
Doblado (<i>C-C-C</i>)	323	318	308,11
Doblado (<i>C-C-S</i>)	397	394	376,42
Estiramiento (<i>C-S</i>) _T	722	721	718,01
Balanceo (<i>CH</i> ₂)	855-903	887	895,65
<i>Estiramiento</i> ₁ (<i>C-C</i>)	1030-107	1058	1052,43
<i>Estiramiento</i> ₂ (<i>C-C</i>)	1120	1114	1109,31
<i>Estiramiento</i> ₃ (<i>C-C</i>)	1130	1124	-
Aleteo (<i>CH</i> ₂)	1295-1350	1291	1185,73
Deformación ₁ (<i>C-H</i>)	1436	1410	1417,16
Deformación ₂ (<i>C-H</i>)	1451	1435	1423,27
Deformación ₃ (<i>C-H</i>)	1467	1451	1431,26
<i>Estiramiento</i> ₁ (<i>C-H</i>)	2855	2848	2910,11
<i>Estiramiento</i> ₂ (<i>C-H</i>)	2875	2877	2923,23
<i>Estiramiento</i> ₃ (<i>C-H</i>)	2898	2898	2946,54
<i>Estiramiento</i> ₄ (<i>C-H</i>)	2935	2922	2961,32
<i>Estiramiento</i> ₅ (<i>C-H</i>)	2960	2956	2988,36

Tabla 3.1: Corrimientos Raman experimentales para SAM/C8T y para la estructura lamelar de Cu-C8T. También se muestran los valores teóricos calculados para una lamela de Cu-propanotiolato

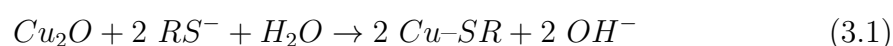
De la nitidez y agudeza de la mayoría de los picos principales se concluye que la estructura lamelar presenta una alta cristalinidad. Los picos Raman definidos que

se observan para el $Cu-C8T$ son comprobables con aquellos reportados por Bensebaa et. al. [111] para el compuesto lamelar de $Cu-C12T$ sintetizado entre dos fases inmiscibles. Sin embargo, nuestros espectros Raman presentan picos más agudos e intensos en la región de 200-400 cm^{-1} , probablemente debido al apilado de mayor cantidad de lamelas.

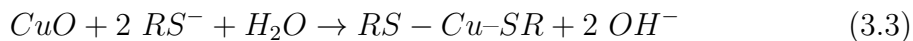
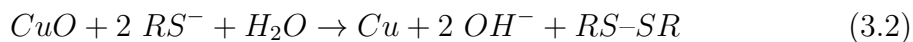
Los picos a 528 y 625 cm^{-1} provenientes del Cu_2O todavía se observan en la superficie de Cu cubierta por la estructura lamelar pero con menor intensidad que para el caso del óxido nativo. Esto muestra que los tioles reducen las especies de Cu^{2+} formadas durante la oxidación electroquímica. Las medidas de XPS no detectaron la presencia apreciable de oxígeno para la estructura lamelar de gran espesor. Esto es consistente con la baja profundidad de detección del XPS (solo unos nm) y el gran espesor del complejo lamelar (100nm). Esto indica que existe una pequeña capa de Cu_2O entre el Cu superficial y la estructura lamelar.

3.1.8. Mecanismo de crecimiento de las especies Cu-Tio- lato

El óxido nativo de Cu no impide la formación de la SAM sobre superficies de Cu. Como se indicó en la sección 3.1.1, la capacidad de los alcanotioles de reducir el óxido de Cu se encuentra bien documentada en la literatura. En un trabajo previo de nuestro grupo [24], se mostró que en solución alcalina, la reducción del Cu_2O por parte de los tioles es un proceso rápido debido a que las moléculas de agua del solvente están involucradas en la protonación de los átomos superficiales de O del óxido. En efecto, uno de los productos de la reacción es un anión hidróxido el cual es energicamente favorable que sea transferido a la solución acuosa. Por lo tanto, la monocapa autoensamblada Cu-SR se forma en medio alcalino de acuerdo a la ecuación 3.1 :

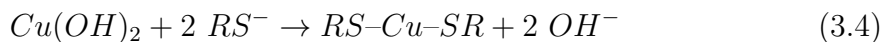


Ahora, si se parte del óxido de Cu(II), CuO, hay dos mecanismos compitiendo en su reacción con los tiolatos en solución:

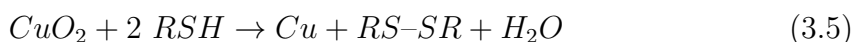


En la reacción 3.2 los tiolatos son oxidados a disulfuros y la reducción completa del CuO dará lugar a la creación de la monocapa autoensamblada sobre la superficie de Cu (Cu-SR). Este camino de reacción no fue observado en los experimentos realizados al usar la superficie oxidada anódicamente. Por el contrario, la rápida formación de las estructuras lamelares indica que el mecanismo predominante está dado por la reacción 3.3. Sumado a esto el hecho que la velocidad de formación se incrementa con la concentración del tiolato (discutido en la Figura 3.5d) también confirma esta ecuación. A pesar de que también se espera que las especies individuales RS-Cu-SR sean insolubles en el solvente polar, esto es compensado por la formación de la estructura lamelar que es estabilizada no solo por las interacciones de vdW entre las cadenas alquílicas sino también por los enlaces entre capas formados entre los átomos de Cu como se mostró en los cálculos de DFT en la Figura 3.9.

Como la oxidación electroquímica del Cu en solución 0,1 M de NaOH puede producir también $Cu(OH)_2$, su conversión al complejo tiolato-Cu puede ocurrir mediante la reacción:



Para el caso del uso de solventes como etanol o hexano, los alcanotioles se encuentran protonados y los mecanismos compitiendo en la reducción del CuO están dados por las siguientes ecuaciones :





Para ambos solventes, la cantidad de CuO disminuye lentamente con el tiempo de inmersión (Figura 3.5d) y se observaron solamente unas pequeñas lamelas encima del óxido superficial (3.3d). Esto implica que la reducción del CuO según las ecuaciones 3.5 y 3.6 son más lentas que el proceso de formación de la estructura lamelar en solución alcalina, según la ecuación 3.3. Una gran diferencia entre las reacciones 3.2 y 3.3 en solución acuosa alcalina y las reacciones 3.5 y 3.6 en solventes no acuosos, es la fuente de protones que reaccionan con los átomos de oxígeno del óxido. En el medio acuoso el protón proviene de las moléculas de agua mientras que en el solvente apolar el protón proviene del grupo -SH del alcanotiol, cuya concentración es ordenes de magnitud más baja que el agua. Por lo tanto, la presencia de agua como reactante en las ecuaciones 3.2 y 3.3 explica las rápidas cinéticas en medio acuoso. Consistentemente con esta observación, Keller et. al. reportó que la formación de multicapas sobre polvo de Cu y hojas de Cu oxidado ocurre solamente luego de 17 h de inmersión en soluciones de propiltiol y octadeciltiol en un solvente apolar como el heptano [106].

Por su lado, Sung et. al. [99] no observó la formación del compuesto lamelar desde una película de CuO de 50 nm sobre Cu al realizar su inmersión en C16T/Etanol puro. Ellos solamente observaron la reducción completa del óxido para finalmente obtener una monocapa de C16T sobre la superficie de Cu. Sin embargo, Wang et. al. observaron la conversión de partículas de CuO en complejos Cu-tiolato en una reacción de C12T disuelto en solución de 95 % etanol y 5 % H_2O con un pH 8 y a 75° [103]. Bajo estas condiciones, los mecanismos dados por las ecuaciones 3.3 y 3.6 serían operativas para obtener el complejo RS-Cu-SR. Respecto al trabajo de Sung et. al. en etanol puro, es importante remarcar que el etanol no es un solvente inerte. La remoción de óxidos de Cu por parte de vapores de etanol fue estudiada por elipsometría [125] y sumado a esto, el CuO es un conocido catalizador de reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcoholes [126]. Además, el etanol como solvente causa la formación de SAMs de baja calidad que fue atribuido a la interacción

química de las moléculas del solvente con la superficie de Cu [127]. Por lo tanto, la reactividad del etanol hacia el CuO y Cu probablemente impide la formación de las estructuras lamelares.

3.1.9. Conclusiones parciales

Las estructuras lamelares de Cu-alcanotiolato soportadas sobre Cu pueden ser producidas muy fácilmente al realizar la inmersión del óxido crecido electroquímicamente en una solución de inmersión alcalina conteniendo los correspondiente alcanotioles. La conversión en la estructura en capas es incompatible para tioles muy largos y muy cortos, siendo prácticamente completa para el caso de 1-octanotiol.

El uso de solventes menos polares como etanol o hexano es mucho menos eficiente en la producción de estas multicapas. Las medidas de elipsometría espectroscópica mostraron que una película de óxido CuO de 10 nm se convierte en una estructura lamelar de 100 nm que se corresponden con aproximadamente 40 lamelas de Cu-C8T. Su morfología fue claramente observada y caracterizada mediante imágenes SEM. Por el contrario, la inmersión del óxido nativo (principalmente Cu_2O) en la misma solución alcalina, lleva a la formación de una monocapa autoensamblada de C8T. Las propiedades pasivantes del complejo Cu-tiolato son notablemente mayores que la simple SAM. Además, se observó una gran diferencia en las propiedades de regeneración de las capas. Mientras que la SAM se destruye totalmente previo y durante el desprendimiento de O_2 a altos potenciales anódicos, las propiedades pasivantes de la estructura lamelar son regeneradas luego de unos minutos al aire luego de su destrucción a potenciales mayores que la SAM.

La unión entre el C8T y los átomos de Cu fue caracterizada por XPS. La emisión del S 2p a 162,4 eV junto con los picos de $Cu2p_{3/2}$ y $Cu2p_{1/2}$ centrados a 932,2 y 952,0 eV, respectivamente, confirmaron el enlace Cu(I)-tiolato. El espectro Raman del complejo Cu-C8T muestra un aumento considerable de todas las bandas comparado con la simple monocapa autoensamblada. La agudeza de los picos prominentes indican una alta cristalinidad de las cadenas alquílicas en la estructura lamelar. A pesar de que las frecuencias de estiramiento de Cu-S y S-C presentan bajas intensidades en

los tioatos de Cu sintetizados en solución [123], aparecen como uno de los picos más prominentes en las estructuras formadas soportadas sobre la superficie de Cu.

Los cálculos usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) mostraron que las cadenas alquílicas en el complejo Cu-C8T se alinean perpendicularmente a la capa de átomos de Cu y que el espaciado entre capas es de 2,52 nm está en excelente acuerdo con trabajos previos en el que realizaron experimentos de difracción de rayos X [105,119]. Además, los cálculos de las frecuencias vibracionales Raman usando la teoría de perturbación de la densidad del funcional permitieron la asignación de los picos experimentales.

Por último, estos resultados pueden encontrar una aplicación directa en la pasivación de superficies de Cu ya que el desprendimiento de hidrógeno y la oxidación de Cu están corridas a sobrepotenciales mayores debido a las propiedades de bloqueo de las lamelas. Además, la formación de las estructuras lamelares soportadas sobre alguna superficie puede constituir una plataforma novedosa como precursor para la síntesis de nanohojas de Cu_2S 2D [128,129]. Para tal fin, se debería depositar una película delgada de Cu en la superficie deseada y, luego, realizar la oxidación y posterior inmersión en la solución alcalina de tioles.

3.2. Formación de nanoestructuras sobre Au(111) y Au(100): Adsorción de tioles y selenoles

3.2.1. Introducción

En las últimas décadas se ha invertido una gran cantidad de tiempo en el estudio de la formación de monocapas autoensambladas utilizando moléculas tioladas sobre diferentes metales [16, 130, 131]. En particular, el carácter inerte del Au en aire, la existencia de terrazas atómicamente planas y su gran afinidad a moléculas azufradas le otorgan al Au características ideales para la formación de dichas SAMs. Sumado a esto, la formación de SAMs sobre nanopartículas (NPs) de Au presentan un área de estudio muy atractiva debido a aplicaciones en nanomedicina [132, 133], detección de pequeñas moléculas [134, 135] y liberación controlada de drogas [136]. En este sentido, es conocido que tanto la cara Au(111) como la Au(100) son las facetas cristalinas predominantes en las NPs de Au. El porcentaje y distribución de dichas caras en la superficie depende fuertemente del tamaño de la NP [137]. Por lo tanto, la comprensión profunda del proceso de adsorción de tioles sobre ambas caras cristalinas es crucial para el diseño de NPs funcionalizadas. No obstante, en comparación con la cara Au(111), poco se conoce de la formación de SAMs sobre Au(100) [20, 138–141]. En un trabajo reciente, Cometto et. al. mostraron una diferencia notable en la estabilidad electroquímica de tioles adsorbidos sobre la facetas Au(111) y Au(100) expuestas por NPs pequeñas (diámetro < 20 nm) y superficies planas [142].

Por otro lado, las SAMs basadas en selenoles mantienen la expectativa para futuras aplicaciones en el campo de la electrónica molecular debido a sus propiedades ópticas y de transporte electrónico [143]. Sin embargo, se han informado muy pocos trabajos respecto a la formación de estas SAMs [144–148]. A pesar de tener varias características en común, la estabilidad térmica de las monocapas de selenoles es notablemente menor que las basadas en tioles, tal como se analizó en un trabajo previo de nuestro grupo [149].

Por todo lo expuesto anteriormente, en esta sección se presentará el efecto de la cara

cristalina del Au en el autoensamblado de diferentes tipos de tioles y selenoles. Para ello, se mostrarán estudios de estabilidad electroquímica y fotoemisión (XPS) de las monocapas formadas. Además, con el objetivo de encontrar algún tipo de tendencia comparativa, se utilizarán diferentes moléculas conteniendo grupos azufrados (-SH) como alcanotioles, tioles aromáticos, disulfuros, entre otros. Por último, se presentará un estudio similar utilizando los selenoles análogos a los tioles utilizados. Por conveniencia los tioles utilizados fueron separados en dos grupos:

1. Tioles alifáticos: Aquellas moléculas formadas por una cadena carbonada alifática y un grupo azufrado (-SH) enlazado en su extremo como Ej. 1-propanotiol (C3T), 1-butanotiol (C4T), etc.
2. Tioles aromáticos: Presentan, además del grupo tiol, un anillo aromático enlazado directa o indirectamente a dicho grupo.

3.2.2. Desorciones reductivas de tioles alifáticos y aromáticos sobre Au(111) y Au(100)

Para comenzar con la discusión, se presenta la caracterización de la adsorción de diferentes tipos de ATs y tioles aromáticos (ArT) sobre superficies de Au(100) y Au(111) mediante experimentos de desorción reductiva. Para el caso de tioles alifáticos, se utilizaron ATs con diferente largo de cadena (C_nT , $n=2,3,5,6,8,9,11,12$ y 16) para formar soluciones etanólicas de concentración 0,2 mM. Por otro lado, se utilizaron bencenotiol (BT), mercaptotoulueno (MT), ácido mercaptonicotínico (MNA) y ácido mercaptobenzoico (MBA) como moléculas representativas de ArT, debido a que sus respectivos anillos presentan diferentes funcionalizaciones, confiriéndoles diferentes tipos de estructuras superficiales [150]. Para el caso de ATs, el C^* (átomo de C directamente enlazado al átomo de S) presenta hibridación sp^3 mientras que para los ArTs, el C^* presenta hibridación sp^2 . La influencia de la hibridación del C^* en la energía de adsorción del AT vs ArT sobre ambas superficies será discutida más adelante en la sección 3.2.4. Con el objetivo de obtener más información acerca del rol de la hibridación del átomo de C^* , se utilizó el benciltiol (Benzyl-T, en inglés),

que es un tiol aromático que presenta el C^* con hibridación sp^3 , ya que el grupo cabeza y el anillo aromático se encuentran unidos indirectamente a través de un grupo CH_2 .

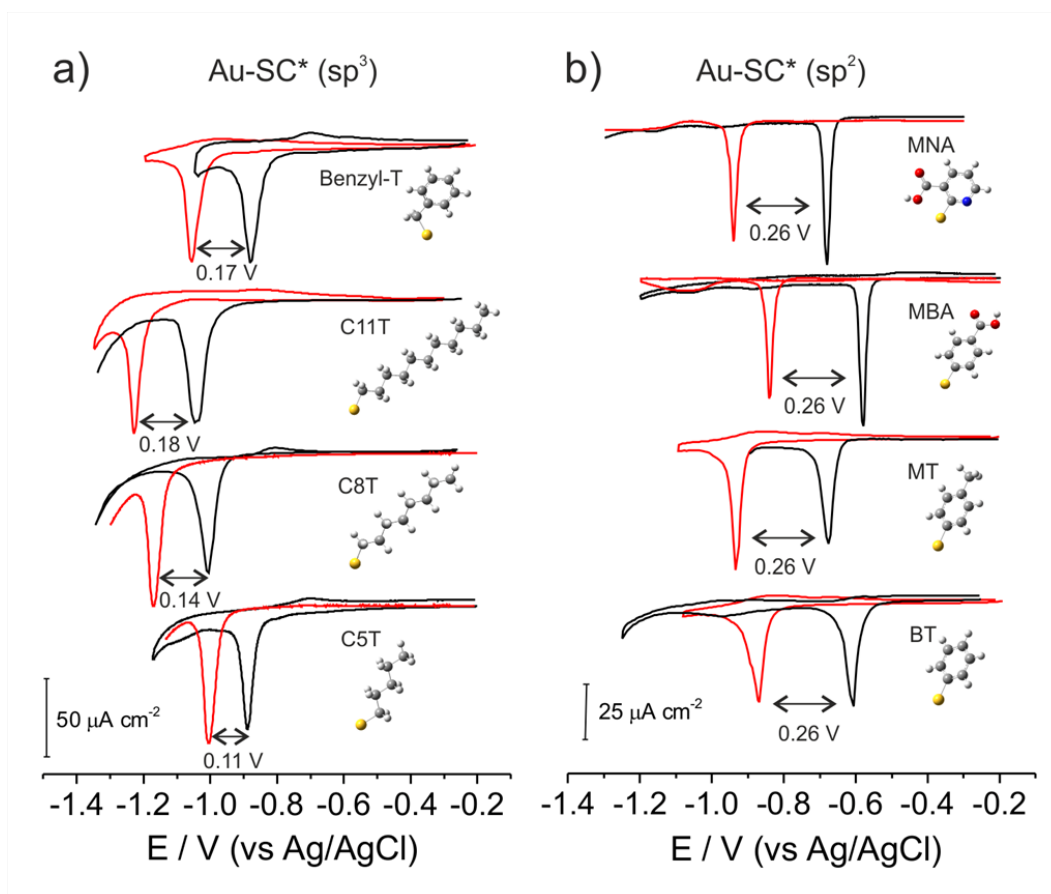


Figura 3.12: Perfiles de desorción reductiva obtenidos para monocapas formadas a partir de soluciones 0,2 mM conteniendo (a) $sp^3 - C^*$, C5T, C8T, C11T y Bencil-T ; y (b) $sp^2 - C^*$ BT, MT, MBA y MNA sobre Au(111) (línea negra) y Au(100) línea roja. Electrolito: KOH 0,1M. Velocidad de barrido 0.05 V/s.

La Figura 3.12 muestra los perfiles de desorción reductiva (DR) de los ATs y ArT adsorbidos sobre Au(111) (línea negra) y Au(100) (línea roja). Para las DRs de C5T, C8T y C11T se obtuvieron picos únicos centrados a -0,89; -0,99 y -1,05 V, respectivamente, siguiendo la dependencia esperada con el largo de la cadena (Figura 3.12a) [151]. La misma tendencia se observa cuando estos ATs se adsorben sobre Au(100) con la diferencia que sus picos de DR se encuentran corridos hacia potenciales más negativos (-1,01; -1,14 y -1,23 V, respectivamente). Una tendencia similar se

encontró para el caso de los ArTs, donde el C^* presenta ahora una hibridación sp^2 (Figura 3.12b). Los perfiles de DR para BT, MT, MNA y MBA sobre Au(111) y Au(100) exhiben picos agudos a pesar de que estos ArTs presentan diferentes grupos funcionales que puede alterar la homogeneidad de la SAM; por ejemplo, para el caso del MNA, el átomo de N también puede unirse a la superficie [152]. Sorprendentemente el corrimiento catódico, de Au(111) a Au(100), es constante (0,26 V) sin importar el grupo terminal o funcionalización del ArT. El caso especial de benzil-T(C^*-sp^3) exhibe picos separado solamente por 0,17 V, a diferencia del corrimiento observado para el resto de los ArT (0,26 V). Este resultado sugiere que la hibridación del C^* juega un rol sumamente importante en la configuración de las SAMs.

3.2.3. Efecto del largo de la cadena y del C^* en la estabilidad de las SAMs sobre Au(111) y Au(100)

Con la finalidad de estudiar la dependencia de la estabilidad electroquímica de las SAMs adsorbidas sobre Au(111) y Au(100), se analizó el corrimiento catódico, ($|\Delta E_p(100-111)|$) para las DRs de cada tiol sobre ambas caras cristalinas (de forma general ($|\Delta E_p(hkl)|$)). La Figura 3.13 muestra el perfil de $|\Delta E_p(100-111)|$ vs el largo de cadena del AT. Sumado a esto, se muestra el $|\Delta E_p(100-111)|$ obtenido para las DRs de los ArTs. Un alto $|\Delta E_p(100-111)|$ sugiere una adsorción preferencial del tiol sobre la cara Au(100), es decir, la SAM es más estable sobre esta superficie que sobre la cara Au(111), resultando en un $E_p-Au(100)$ más negativo. Por el contrario, un bajo $|\Delta E_p(100-111)|$ sugiere una estabilidad similar sobre ambas superficies.

De cada uno de los experimentos se puede evaluar la estabilidad electroquímica de la SAM. La posición del pico de DR, es decir, la magnitud del potencial de DR que debe ser suministrada para completar la reducción de la SAM, se traduce en un cambio neto de energía libre experimentado por la superficie. Doneux et. al. [153] propuso una descripción general para dicho proceso de desorción reductiva, como se

expresa en la siguiente ecuación:

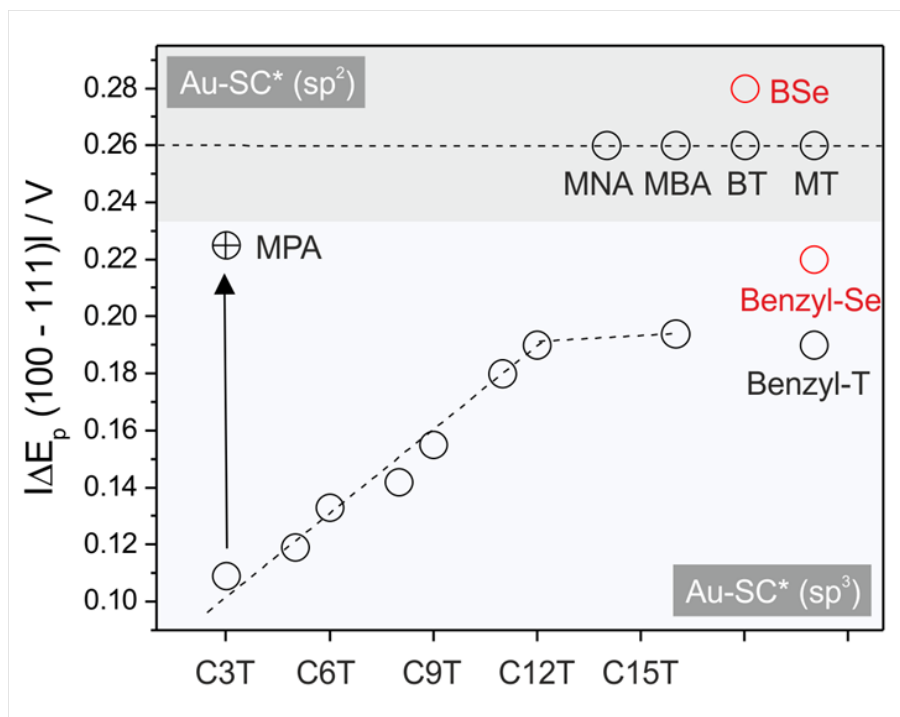
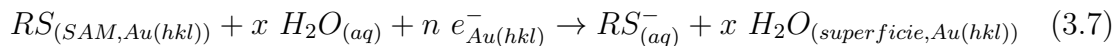


Figura 3.13: Módulo del corrimiento catódico ($|\Delta E_p(100-111)|$) obtenido para DRs de diferentes ATs y ArTs. En la parte superior se presentan los corrimientos catódicos obtenidos para especies con C^*-sp^2 , mientras que en la inferior aquellos con C^*-sp^3 .

Coincidiendo con esta descripción, las contribuciones energéticas que deben ser consideradas para el estado inicial (término izquierdo de la ecuación 3.7), son las siguientes:

1. Interacciones del sustrato con el adsorbato ($Au(hkl)-S$)
2. Interacciones laterales (vdW, puente-H, etc.) ($C_nT/vdW_{Au(hkl)}$).
3. Interacciones del sustrato modificado (SAM) con el solvente ($PZC_{C_nT-Au(hkl)}$).

En tanto, aquellas que se deben considerar para el estado final (término derecho de la ecuación 3.7):

4. Interacciones del surfactante desorbido con el solvente $C_nT - Solvente$.
5. Interacciones del sustrato limpio con el solvente ($PZC_{Au(hkl)limpio}$)

La interacción (Au(hkl)S) es determinada principalmente por la energía del enlace S-Au. La dependencia de esta magnitud con la cristalinidad, para el sistema modelo $Au(hkl)-SCH_3$, fue predecido teóricamente [154], encontrando mayores energías de enlaces para superficies más abiertas. En este punto, es interesante resaltar que la diferencia en la energía de enlace esta vinculada con el corrimiento en las energías de los niveles electrónicos de los átomos del Au y del S. Es por esto que al realizar experimentos de XPS en la región de energías de ligadura de los fotoelectrones del S 2p se podrá inferir el cambio en la fuerza del enlace $S-Au(hkl)$ como se analizará en la sección 3.2.4.

Las interacciones laterales, mayoritariamente fuerzas de vdW atractivas para el caso de ATs, contribuyen a la estabilización de la monocapa, corriendo el potencial de DR hacia valores más negativos [149,155]. Las interacciones del tiol con el solvente en el estado adsorbido pueden afectar a la topología de la estructura adsorbida y a la estabilidad del sistema monocapa-sustrato. Por ende, la tercera contribución energética depende principalmente del potencial de carga cero (PZC, del ingles "potential of zero charge") del sustrato modificado con la SAM en el solvente específico ($PZC_{C_nT-Au(hkl)}$). En estudios previos de monocapas de tioles sobre Au(111) [156] se mostró una dependencia inversa del PZC con el largo de la cadena del AT (n) asociado al incremento del momento dipolar perpendicular a la superficie (μ_{perp}) para largas cadenas alquílicas. Un efecto similar con n se espera para SAMs sobre Au(100); sin embargo, la proporcionalidad de n con PZC no es la misma que para el caso del Au(111), principalmente debido a la diferencia de ángulo de adsorción de los ATs, esto es, diferente (μ_{perp}). En el estado final, donde los ATs fueron desorbidos de la superficie, la energía de solvatación del AT ($C_nT-Solvente$) en medio acuoso cambia con el largo de cadena. Además, en el estado desorbido, la superficie de Au se encuentra en contacto con la solución acuosa (solvente), energía directamente dependiente del PZC del Au limpio ($PZC_{Au(hkl)limpio}$) [153].

Teniendo en cuenta cada una de las contribuciones energéticas involucradas, el corrimiento catódico del potencial de DR ($|\Delta E_p(hkl)|$) observado para una monocapa de un mismo AT formado sobre ambas superficies de Au, es decir, cualquier punto en la Figura 3.13 depende de :

- A. La diferencia en las interacciones del sustrato con el adsorbato ($\Delta Au(hkl) - S$)
- B. La diferencia en las interacciones laterales ($\Delta C_n T / vdW_{Au(hkl)}$).
- C. La diferencia del PZC de los sustratos modificados por la SAM ($\Delta PZC_{C_n T - Au(hkl)}$).
- D. La diferencia del PZC de los sustratos limpios ($\Delta PZC_{Au(hkl)limpio}$).

Debido a que las interacciones del adsorbato con el solvente son las mismas sin importar la cara cristalina de la cual fue desorbido, su contribución al corrimiento catódico es despreciable. Por esta razón, el corrimiento en el potencial de DR no debe ser malinterpretado como una medida directa del cambio en la energía de adsorción del AT sin considerar cada una de las contribuciones energéticas; es decir, el corrimiento en el pico de DR hacia potenciales más negativos no necesariamente implica una mayor energía del enlace $Au(hkl) - S$. El efecto de la cara cristalina en el enlace $Au(hkl) - S$ de ATs y ArTs formando la monocapa sera discutido en términos de resultados de XPS en la sección 3.2.4. Para continuar, haciendo un análisis similar al previo, la variación del $|\Delta E_p(100 - 111)|$ con el largo de cadena del AT, es decir, el $\Delta|\Delta E_p(100 - 111)|$, va a depender únicamente de :

- I. La variación en las interacciones laterales ($\Delta C_n T / vdW_{Au(hkl)}$).
- II. La variación del PZC de los sustratos modificados por la SAM ($\Delta PZC_{C_n T - Au(hkl)}$).

Debido a que tanto la variación de la interacción del sustrato con el adsorbato ($\Delta Au(hkl) - S$) como la variación del potencial de carga cero de los sustratos limpios ($\Delta PZC_{Au(hkl)limpio}$) no dependen del largo de la cadena del AT, no van a contribuir a la pendiente positiva observada en la Figura 3.13. Allí se muestra que un incremento

en la longitud de la cadena del AT resulta en un incremento del $|\Delta E_p(100 - 111)|$ sugiriendo una mayor estabilización sobre la cara Au(100) por sobre la cara Au(111). Este efecto puede ser el resultado de un mayor incremento de las interacciones de vdW sobre la cara Au(100) o un mayor decrecimiento del $PZC_{CnT-Au(100)}$ (o ambos). En este sentido, y teniendo en cuenta que $PZC \propto -\mu_{perp}$, se estudió la variación de μ_{perp} con el largo de cadena del AT (Figura 3.14).

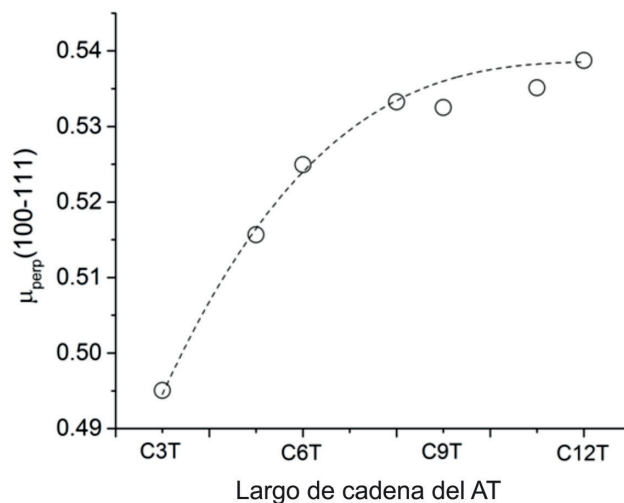


Figura 3.14: Perfil de variación del μ_{perp} entre Au(100) y Au(111) con el largo de cadena del AT

Cabe destacar que, más allá que el AT que se adsorbe sobre ambas superficies es el mismo, la componente normal del momento dipolar depende del ángulo de adsorción de dicho AT. En este contexto, se sabe que los ATs se adsorben sobre Au(111) formando un ángulo de 30° con la normal [157], mientras que sobre Au(100) se adsorben formando ángulos menores haciendo que la contribución normal del momento dipolar sea mayor. Por ende el incremento del largo de cadena (n) produce un mayor aumento del μ_{perp} adsorbido sobre la cara Au(100) (Figura 3.14), decreciendo el $PZC_{CnT-Au(100)}$ y así corriendo el potencial de pico hacia valores más negativos y aumentando la $|\Delta E_p(100 - 111)|$. Sin embargo, este efecto es más pronunciado para ATs cortos, donde el μ_{perp} se modifica considerablemente con el largo de cadena del

AT. Para ATs más largos, el μ_{perp} llega a un valor límite y por ende el $|\Delta E_p(100-111)|$ aumenta debido a interacciones $C_nT/vdW_{Au(100)}$ más efectivas. Esto explica cómo la dependencia lineal del potencial de pico con n (hasta $n = 12$) se mantiene más allá del estancamiento del $\Delta PZC_{C_nT-Au(hkl)}$.

Como experimento adicional para validar el efecto del μ_{perp} en la estabilidad de las SAMs, se estudió la estabilidad de monocapas formadas por tioles con un grupo terminal polar. Cuando se reemplaza al grupo terminal de una molécula de propanotiol (C3T) por un grupo -COOH, transformándola ahora en ácido mercaptopropiónico (MPA), la estabilidad sobre la cara Au(100) aumenta notablemente debido a que la $|\Delta E_p(100-111)|$ se incrementa de 0,11 a 0,23 V (círculo cruzado en la Figura 3.13). Este corrimiento en el potencial de pico permite verificar la hipótesis de que la modificación del μ_{perp} , inducido por el grupo terminal polar, deriva en un incremento de la estabilidad preferencial de la SAM por la cara Au(100). Este resultado sugiere el potencial uso de nanopartículas de Au funcionalizadas preferencialmente en una fase por adición de un grupo terminal adecuado. En este sentido, se podrían obtener recubrimientos multimoleculares (filas, parches, rayas, etc.) controlando tanto la cara cristalina usada como el grupo terminal del adsorbato.

Por otro lado, se conoce que las monocapas autoensambladas formadas por tioles aromáticos suelen ser desordenadas y por ende, presentan menores cubrimientos (0,2-0,25) [149, 158–160]. Es por esto que las interacciones laterales deberían ser menos efectivas que para aquellas SAMs formadas por ATs. Esto sugiere que la $|\Delta E_p(100-111)|$ depende fuertemente de la diferencia del PZC de los sustratos limpios ($PZC_{Au(hkl)limpio}$) debido a que la diferencia energética que proviene de las interacciones laterales (así también como las demás contribuciones) son despreciables para monocapas formadas por ArTs. Esto explica que la $|\Delta E_p(100-111)|$ sea constante e igual a 0,26 V para ArTs, como se ilustra en el panel superior de la Figura 3.13. Cabe destacar que no se observó ningún efecto al sustituir un grupo metilo no polar (MT) por uno altamente polar como un grupo carboxílico (MBA). Esto puede deberse a la deslocalización de los electrones en el anillo aromático que anula el efecto del

μ_{perp} sobre el PZC. Como referencia, la diferencia en la función trabajo entre las superficies no reconstruidas de Au es 0,16 V ($\phi_{100} - \phi_{111}$) [161], que sin tener en cuenta la solvatación ni la reconstrucción de la superficie luego de la desorción de la SAM, se acerca en gran medida a nuestro resultado experimental.

3.2.4. Caracterización vía XPS de la adsorción de ATs y ArTs sobre Au(111) y Au(100)

Para entender mejor la naturaleza de la interacción $Au(hkl)-S$ para tioles alifáticos y aromáticos sobre ambas superficies de Au, se realizaron medidas de XPS. La Figura 3.15 muestra los resultados de XPS en la región del S 2p para C8T, Benzyl-T, MNA y MBA sobre Au(100) y Au(111). De forma general, se pueden obtener 3 tipos de dobletes para los fotoelectrones provenientes del orbital 2p del átomo de S:

- S1. Centrado en 162,0 eV (naranja): Es asignado al átomo de S en la interfaz tiol/Au [162]. Esta señal confirma la adsorción a la superficie a través de un enlace tiolato-Au.
- S2. Centrado en 163,8 eV (amarillo): Es atribuido a los átomos de S ya sea como grupo terminal libre $-SH$ o formando enlaces S-S en alguna configuración de multicapa.
- S3. Centrado en 161,2 eV (azul): Surge de la contaminación de átomos de S enlazados a la superficie.

Los resultados obtenidos para las SAMs formadas usando C8T y Benzyl-T adsorbidos sobre Au(111) están compuestos principalmente de la señal S1, centrada a 162,0 eV como era de esperarse. La señal contaminante S3 también se detectó para la monocapa de Benzyl-T. Cuando se realizan estos experimentos sobre la superficie Au(100) ocurre un cambio notable en los resultados. El doblete S1 presenta un corrimiento de 0.2 eV hacia menores energías de ligadura ya que se encuentra centrado a 161,8 eV (en vez de 162,0 eV) para las monocapas formadas por ambos Benzyl-T y C8T. Este efecto es atribuido a la diferencia de transferencia de carga en

la interfaz Au-S originada probablemente por diferencias en los sitios de adsorción de ambas caras cristalinas del Au. Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos usando tioles con $C^* - sp^3$, la señal S1 para ArTs ($C^* - sp^2$) se encuentra centrada a 162,1 eV sin importar el plano cristalino de la superficie (la SAM formada por MBA también presenta el doblete S2 probablemente surgiendo de grupos -SH libres) como se observa en la Figura 3.15b.

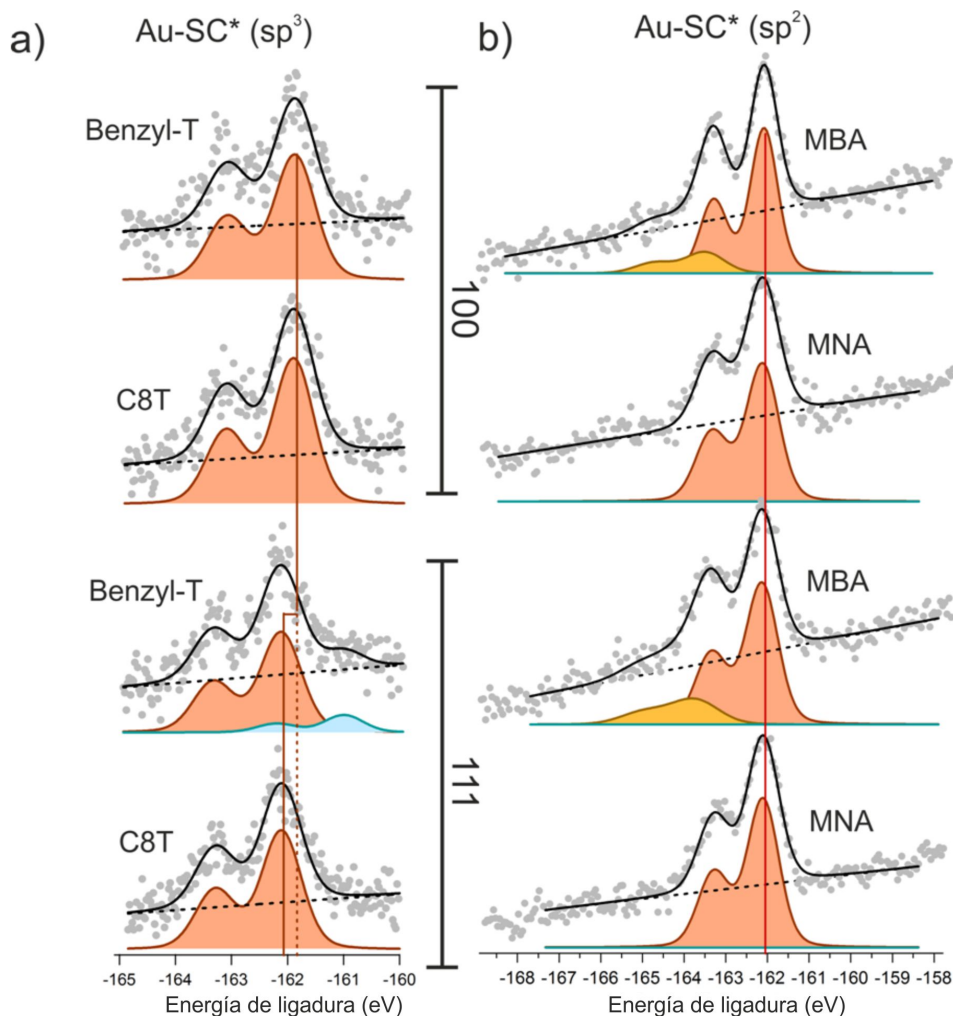


Figura 3.15: Espectros de fotoemisión mostrando la región del S 2p para SAMs preparadas utilizando (a) C8T y Benzyl-T y (b) MNA y MBA formados sobre Au(111) y Au(100)

Los resultados de XPS sugieren que el enlace superficial Au-S para tioles aromáticos (alifáticos) es químicamente similar (diferente) sobre ambas superficies, como se

discutió en la sección 3.2.3. En esa sección se consideró, teniendo en cuenta estos resultados de XPS, que el $|\Delta E_p(100-111)|$ depende de la diferencia en la interacción del sustrato con el grupo cabeza ($\Delta Au(hkl)-S$) solo para ATs, mientras que permanece constante para ArTs.

La energía de ligadura de los fotoelectrones provenientes del orbital 2p del S está asociada a la configuración electrónica del átomo de S en el tiol. Por ende, los cambios introducidos en el ambiente de los enlaces $Au-S$ y $S-C^*$ pueden afectar en el apantallamiento electrónico del orbital 2p del S. Como ejemplo, se obtiene la menor energía de ligadura del fotoelectrón para la contaminación no deseada del S atómico (S3 en azul para el Benzyl-T en la Figura 3.15a) debido a que la transferencia electrónica desde el sustrato debería ser máxima. Por el contrario, la mayor energía de ligadura se obtiene para el enlace S-S (S2 en amarillo en la Figura 3.15b) o incluso mayores energías de ligaduras como resultado de un drenaje de la densidad electrónica local cuando el átomo de S esta unido a un átomo más electronegativo como por ejemplo átomos de O (sulfatos, 168 eV) [163]. Por ende, al comparar las energías de ligadura del S 2p resultante de los enlaces $Au(hkl)-S$ (S3) y $Au(hkl)-S-C_{sp^3}^*H_2-C_{n-1}H_{2(n-1)+1}$ (S1) podemos inferir que la cadena alquílica reduce la densidad electrónica local del S en vez de incrementarla (sino la energía de ligadura del doblete S1 sería mucho menor que el doblete S3). Esta transferencia de carga se lleva a cabo en la molécula sin tener en cuenta el enlace $Au(hkl)-S$, por ende si asumimos que no cambia con la formación del enlace $Au(hkl)-S$, entonces podemos concluir que la disminución de la energía de ligadura entre los enlaces $Au(111)-S-C_{sp^3}^*H_2-C_{n-1}H_{2(n-1)+1}$ y $Au(100)-S-C_{sp^3}^*H_2-C_{n-1}H_{2(n-1)+1}$ se encuentra asociada a una mayor transferencia de carga en la superficie del Au(100).

Esto es consistente con los reportes de un enlace $Au(100)-S$ de mayor energía para tioles sobre superficies cristalinas más abiertas [154]. Continuando con el análisis, no se observa el mismo efecto cuando se adsorben ArTs (C^*-sp^2). En este caso, la energía de ligadura del doblete S1 del S 2p permanece inalterada para ambas superficies. Este efecto se atribuye a la compensación de carga del átomo de S por

los electrones deslocalizados del anillo aromático. En este sentido, el átomo C^*-sp^2 se comportaría como un medidor que permitiría la compensación de carga, evitando que la densidad electrónica local se acumule en el átomo de S (disminuyendo así la energía de ligadura como en el caso anterior). Este efecto desaparece cuando se intercala un átomo C^*-sp^3 entre el sistema conjugado y el átomo de S como puede verse para el caso de la SAM de Benzyl-T en la Figura 3.15b. La razón puede residir que la interrupción de la deslocalización electrónica impide la inyección de carga adicional (impuesta por la superficie Au(100) al átomo de S). Por ende, podemos inferir que la distribución electrónica alrededor del enlace superficial debería ser responsable de los diferentes arreglos estructurales en la superficie quienes deberían ser dependientes del plano cristalino y de la naturaleza química del ambiente de los adsorbatos.

3.2.5. Adsorción de selenoles sobre Au(111) y Au(100)

En esta sección, se discutirá la caracterización electroquímica y de fotoemisión de las SAMs formadas sobre ambas caras cristalinas de Au al modificar el grupo cabeza. En este caso se formaron monocapas de selenoles, donde ahora un átomo de Se funciona como grupo cabeza quien se enlaza a ambas superficies de Au. En la Figura 3.16 se presentan las desorciones reductivas para dos tipos de selenoles: Bencil-Se (Benzyl-Se, en inglés) y BSe (preparado a partir de difenil diseleniuro). Estas moléculas fueron elegidas como SAMs representativas formadas por selenoles conteniendo $C-sp^3$ (Benzyl-Se) y $C-sp^2$ (BSe). Los perfiles de DR presentan picos prominentes y agudos. A modo de comparación, en la Figura 3.16 se muestran (como línea punteada) las SAMs formadas por los adsorbatos azufrados análogos.

En acuerdo con trabajos previos reportados en literatura [147] y por nuestro grupo de trabajo [149, 164], los potenciales de DR se encuentran corridos hacia valores más negativos para las SAMs formadas por selenoles que aquellos obtenidos para las correspondientes SAMs tioladas sobre Au(111) yendo desde -0,61 a -0,79 V de BT a BSe y desde -0,88 a -0,94 V desde Benzyl-T a Benzyl-Se. Este efecto es aun más profundo para la desorción desde el Au(100) ya que las DR varían desde -0,88 a -1,07

V desde BT a BSe y desde -1,06 a -1,16 V desde Benzyl-T a Benzyl-Se. Por ende el corrimiento en la DR $|\Delta E_p(100-111)|$ obtenidos son 0,22 y 0,28 V para Benzyl-Se y BSe, respectivamente (círculos rojos en la Figura 3.13).

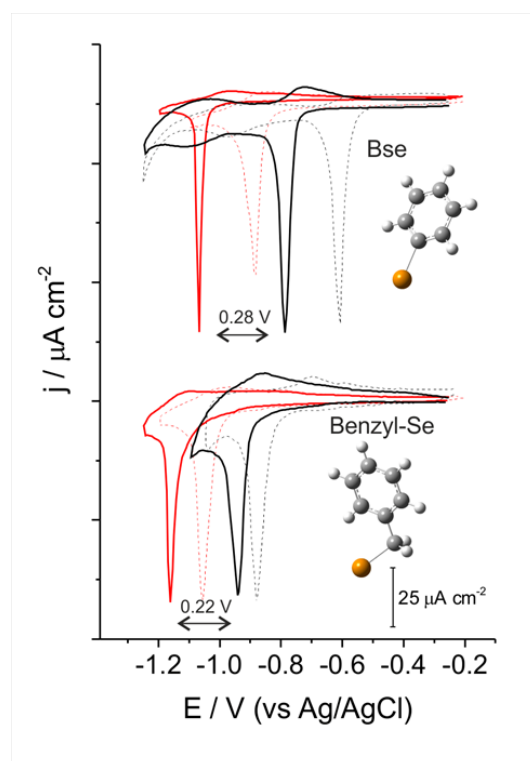


Figura 3.16: Perfiles de DR para SAMs preparadas a partir de soluciones 0,2 mM de BSe y Benzyl-Se sobre Au(111) en negro y sobre Au(100) en rojo. A modo de comparación se presentan como líneas discontinuas las DR de las correspondientes moléculas tioladas. Electrolito: 0,1 M KOH. Velocidad de barrido 0,05 V/s.

Por lo tanto, y en acuerdo con los resultados de los experimentos electroquímicos, las SAMs basadas en selenoles presentan una estabilidad electroquímica más favorable y una mayor $|\Delta E_p(100-111)|$ que su análogo tiolado. Como se exhibe en la Figura 3.13 los valores comparativos de $|\Delta E_p(100-111)|$ que se obtienen para los grupos espaciadores benzyl y benceno son: 0,22 vs 0,17 V y 0,28 vs 0,26 V. Este resultado sugiere que la cara cristalina Au(100) brinda una estabilización aun mayor (por sobre Au(111)) para las SAMs formadas por Se que aquellas formadas por S.

Los resultados obtenidos para la caracterización vía XPS de las SAMs formadas por selenoles sobre Au(100) y Au(111) se presentan en la Figura 3.17. El espectro

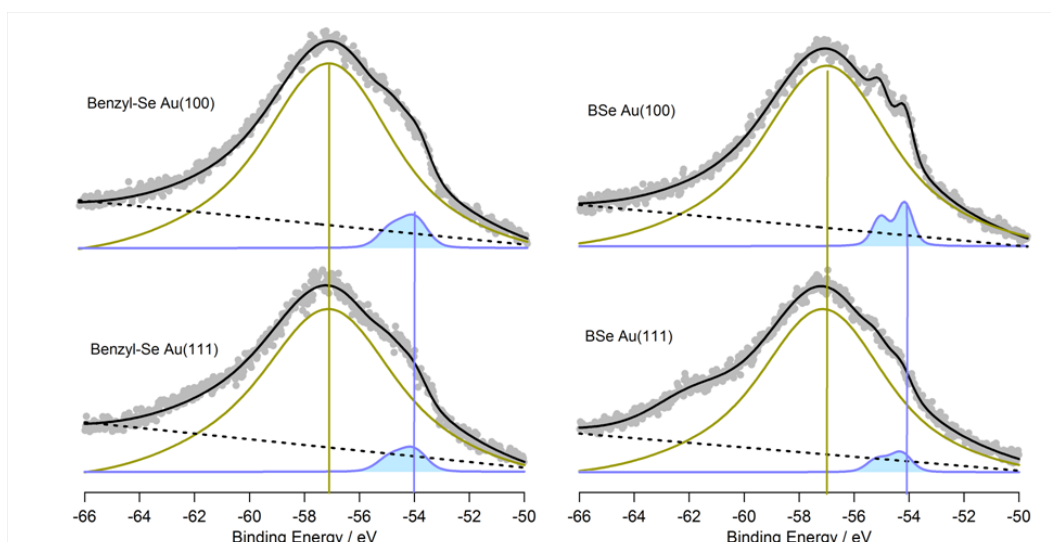


Figura 3.17: Espectros de experimentos de fotoemisión mostrando la región del 3d del Se para SAMs preparadas a partir de Dibencil Diseleniuro y Difenil Diseleniuro sobre Au(111) y Au(100). La componente 3d del Se (azul) está superpuesta con la emisión $5p_{3/2}$ del Au.

de fotoemisión del Se 3d muestra un doblete alrededor de 54,2 eV (asignado a las moléculas R-Se adsorbidas sobre superficies de Au [165]), sin importar la molécula ni el sustrato utilizado. Por ende, y contrariamente a los resultados obtenidos para los tioles alifáticos, no se encontraron modificaciones en la energía de ligadura para los diferentes tipos de selenoles adsorbidos sobre ambas caras del Au. Sin embargo, estos datos no son completamente concluyentes debido a la dificultad del procedimiento de fito ya que la componente 3d del Se está superpuesta con la fotoemisión $5p_{3/2}$ del Au. Se debería continuar con estas investigaciones en estudios más finos, por ejemplo utilizando radiación sincrotrón, para clarificar este tema.

3.2.6. Conclusiones parciales

A modo de resumen, en la sección 3.2 se ha analizado el efecto del plano cristalino del Au, Au(111) y Au(100), en la estabilidad electroquímica de monocapas autoensambladas formadas por selenoles y tioles. Se estudió la fuerza del enlace químico $Au(hkl)-S/Se$ por medio de experimentos de fotoemisión. Se encontró un rol clave de la hibridación del átomo de C unido al grupo tiol (C^*) en la configuración de las SAMs formadas por tioles. Además, se discutió el efecto del C^* en la estabilidad

electroquímica así también como en la energía de ligadura del enlace $Au(hkl)-S$. En este contexto, se descubrió un incremento en la estabilidad electroquímica de las SAMs basadas en ATs (tioles que presentan hibridación $sp * 3$ en su C^*) en la cara Au(100) al aumentar el largo de cadena de dicho AT. Para el caso de ATs cortos, este efecto se debe al mayor aumento del momento dipolar normal (μ_{perp}) y por ende una mayor disminución del potencial de carga cero, corriendo el potencial de pico de DR hacia valores más negativos. Este efecto del (μ_{perp}) sobre el potencial de DR fue corroborado al reemplazar el grupo terminal de una molécula de propanotiol (C3T) por un grupo carboxilo ($-COOH$) para obtener una molécula de MPA. Esta modificación generó un aumento de la $|\Delta E_p(100-111)|$ de 0,11 a 0,23 V, es decir, una mayor preferencia por la cara Au(100). Por otro lado, para ATs más largos, el aumento $|\Delta E_p(100-111)|$ se obtiene como resultado de interacciones de vdW más efectivas sobre Au(100).

También se mostró que para los ArTs (C^*-sp^2) el corrimiento catódico $|\Delta E_p(100-111)|$ es constante e igual a 0,26 V. El caso del Bencil-Tiol (C^*-sp^3) demuestra el efecto del C^* en la estabilidad electroquímica de los tioles. Por otro lado, mediante experimentos de XPS, se encontró un corrimiento de 0,2 eV en la energía de ligadura de la señal correspondiente al átomo de S en la interfaz tiol/Au, solo para tioles con C^*-sp^3 (ATs) al modificar la cara cristalina del Au. De esta forma se demostró indirectamente que el enlace $Au(100)-S$ es más energético que el $Au(111)-S$. En cambio, no se encontró dicho corrimiento al utilizar tioles con C^*-sp^3 (ArTs), siendo la energía de ligadura de (162,0 eV) para ambas caras cristalinas, indicando que los enlaces $Au(hkl)-S_{(C^*-sp^2)}$ son químicamente similares.

Por último, se realizó una caracterización electroquímica y de fotoemisión de monocapas autoensambladas basadas en selenoles sobre Au(100) y Au(111). En ella se mostró que estas SAMs presentan una mayor estabilización electroquímica que sus análogos azufrados al modificar la superficie cristalina de Au(111) a Au(100). Además, no se obtuvo ningún corrimiento en la energía de ligadura del Se 3d al modificar la superficie utilizada para ninguna SAM estudiada.

3.3. Efecto del plano cristalino del Au: Adsorción de α, ω alcanoditioles sobre Au(111) y Au(100)

3.3.1. Introducción

Habiendo ya estudiado el efecto del plano cristalino en la formación de monocapas autoensambladas de alcanotioles y tioles aromáticos sobre ambas caras del Au e inspirados por la evidencia de que la energía de enlace $S-Au(100) > S-Au(111)$, se presentará un estudio similar utilizando moléculas que presenten grupos tiolados (-SH) a ambos lados del adsorbato, es decir, α, ω alcanoditioles (DTs). Esta característica les confiere la particularidad de que pueden adsorberse ya sea mono o bi-coordinadas a la superficie. Mientras que en la estructura bi-coordinada, también conocida como acostada (LD, del inglés "Lying Down") [166–168], ambos átomos de S se encuentran enlazados a la superficie, en la estructura mono-coordinada (SU, del inglés "Standing Up") [151, 169, 170] solo uno de ellos está ligado al sustrato, perdiendo un enlace sustrato-S pero obteniendo una estabilización extra por las grandes interacciones de vdW entre las cadenas carbonadas. Este tipo de estructuras SU son atractivas debido a la presencia de un grupo tiol libre que podría permitir una funcionalización adicional como por ejemplo multicapas de DTs intercaladas con metales [171], nanopartículas modificadas con DTs [172, 173] y su aplicación en campos de gran popularidad como la electrónica molecular [171, 174–179].

Diversos trabajos reportados en literatura [157, 180, 181] así también como por nuestro grupo de trabajo [182, 183] han realizado diferentes contribuciones relacionadas con el estudio del efecto del largo de cadena del DT, la solución de inmersión y el tiempo de inmersión en la formación de SAMs sobre Au(111). En este contexto, se sabe que la formación de monocapas con configuración SU o LD depende fuertemente del método de preparación. Es sabido que la inmersión por 24 h de muestras de Au(111) limpias en soluciones etanólicas de DTs, las SAMs obtenidas presentan configuración SU y LD para DTs largos y cortos, respectivamente [181]. Como se analizará más adelante en esta sección, esto es válido únicamente para soluciones

nuevas y desoxigenadas. De otra manera, se obtendrán SAMs en configuración SU sin importar el largo de la cadena del DT [184]. Un post tratamiento con agentes reductores suaves puede eliminar las multicapas dejando solo monocapas de DTs cortos (o largos) en configuración SU. Esta situación sería deseable con el objetivo de funcionalizar superficies, es decir, el grupo terminal -SH libre podría usarse para enlazar diferentes especies, como moléculas, nanopartículas, etc. Se ha invertido una gran cantidad de trabajo en el estudio de la formación de nanoestructuras utilizando moléculas azufradas con configuración LD o SU sobre el plano (111) del Au debido a su gran estabilidad y fácil preparación. Sin embargo, poco se conoce acerca de la interacción de dichas moléculas sobre el Au(100).

Teniendo en cuenta que el estudio de la adsorción de tioles (y ditiolos) y selenoles sobre Au(100) ha arrancado recientemente [70, 140, 185], el enfoque de la presente sección radica en el análisis del efecto del plano cristalino, Au(111) y Au(100), en la adsorción de α, ω alcanoditiolos vía voltametría cíclica, espectroscopia de fotoelectrones y elipsometría espectroscópica. En este contexto, se analizará la variación del potencial de pico de los perfiles de desorción reductiva (DR) con el objetivo de conocer si el DT se encuentra en la configuración LD o SU. Además, mediante experimentos de XPS se intentará determinar la coordinación a la superficie valiéndose de la presencia o ausencia del componente atribuido a átomos de S presentes ya sea como grupo -SH terminal o en enlaces S-S. Por último, para complementar los estudios electroquímicos y espectroscópicos y así poder entender la diferencia de comportamiento de los DTs sobre ambas caras cristalinas del Au, se determinará el espesor de las SAMs que presentan configuración SU mediante medidas de elipsometría espectroscópica.

3.3.2. Desorciones reductivas de DTs sobre Au(111) y Au(100)

Con el objetivo de evaluar la configuración de las monocapas de DTs sobre las superficies de Au, se efectuaron una serie de experimentos de DR. Se realizaron inmersiones cortas (15s) y largas (24h) de superficies limpias de Au(111) y Au(100)

en soluciones etanólicas de C4DT, C6DT y C8DT. Es sabido que cuando las muestras son sumergidas durante períodos cortos de tiempos en soluciones etanólicas frescas de DTs, se producen monocapas - o submonocapas - que presentan pura configuración LD [186]. Es por ello que su potencial de DR es una referencia de la fase bi-coordinada sobre ambas caras cristalinas. Por otro lado, para evitar la formación de multicapas luego de inmersiones largas, se realizaron inmersiones de 10 minutos en soluciones conteniendo un agente reductor (TCEP, agua/etanol-50%/50%-20mM).

La Figura 3.18 muestra los perfiles de DR para inmersiones cortas y largas de DTs sobre Au(111) - en negro - y Au(100) - en rojo -. El segundo ciclado se muestra como una línea fina solo para las SAMs preparadas mediante inmersiones largas. El perfil de DR de las SAM de C4DT preparada por 15 segundos sobre Au(111) muestra un pico agudo alrededor de -0,934 V, atribuido a la DR característica de la configuración LD. Se obtuvieron resultados similares para las desorciones reductivas de C6DT y C8DT sobre Au(111) con leves corrimientos hacia potenciales negativos debido a mayores fuerzas de vdWs entre el adsorbato y el sustrato. La SAM de C6DT puede presentar parches con configuración SU debido a que su perfil de DR presenta un hombro alrededor de -0,990V (potencial característico para desorciones desde configuración SU [182]). Los perfiles de DR de estos DTs sobre Au(100) presentan picos más anchos a -1,129; -1.152 y 1,150 V, en orden de cadena creciente, sugiriendo SAMs en configuración LD pero con un desorden mayor.

Los perfiles de desorción reductiva obtenidos a partir de las SAMs de C4DT, C6DT y C8DT formadas durante 24 h sobre Au(111) y Au(100) también se muestran en la figura 3.18. Para el caso del Au(111) los perfiles presentan picos prominentes de desorción a -1,000; -1,033 y -1,116 V respectivamente sugiriendo SAMs con DTs mono-coordinados a la superficie. El corrimiento a potenciales negativos se debe a mayores interacciones de vdW entre las cadenas carbonadas de DTs adyacentes en dicha configuración. Para el caso del C4DT, el potencial de pico no varía significativamente al modificar el tiempo de inmersión, yendo de -0,934 a -1,000 V, a diferencia de los casos de C6DT y C8DT. Sumado a esto, el hecho de obtener un pico ancho sugiere

que la SAM de C4DT formada por 24 h puede estar compuesta por una capa mixta de fases LD y SU.

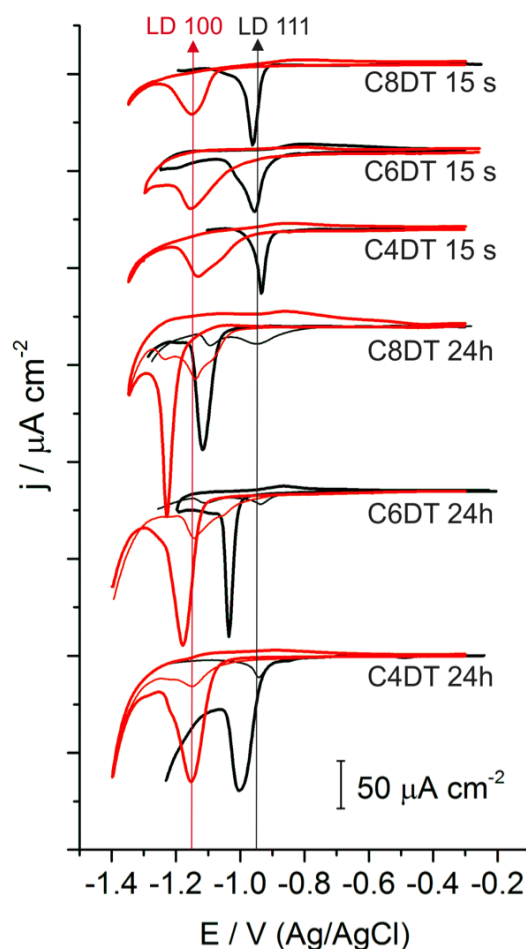


Figura 3.18: Perfiles de desorción reductiva obtenidos para monocapas de C4DT, C6DT y C8DT sobre Au(111)-línea negra- y Au(100)-línea roja-. Las curvas sólidas corresponden al primer ciclado mientras que las curvas finas corresponden al segundo ciclado. Se muestran inmersiones de 15s y 24h en soluciones etanólicas. Electrolito: NaOH 0,1M. Velocidad de barrido 0.05 V/s.

Puede verse en la Figura 3.18 que se obtienen monocapas con adsorbatos mono-coordinados para DTs más largos, debido a que los picos de DR son ahora más angostos y presentan un mayor corrimiento hacia potenciales negativos comparados con aquellos obtenidos para inmersiones cortas (Ver tabla 3.2). Curiosamente, los segundos ciclados (líneas finas) muestran picos a potenciales similares a aquellos obtenidos por inmersiones cortas (Ver tabla 3.2). Esto sugiere que luego del proceso

de DR, el DT se readsorbe a la superficie con una configuración LD, sin importar el largo de la cadena. En un trabajo previo reportado por nuestro grupo de investigación efectivamente se ha observado moléculas bi-coordinadas a la superficie durante la readsorción oxidativa del C8DT mediante STM in-situ [151]. El segundo ciclado del C8DT presenta un primer pico de DR a $-0,934$ V y un segundo pico a $-1,100$ V, sugiriendo que el DT se readsorbió formando una capa mixta (segregada en fase) que presenta configuraciones LD y SU. Por ende, como se discutirá en la sección 3.3.3, los experimentos de DR muestran que los DTs C6DT y C8DT forman SAMs con configuración SU puras mientras que el C4DT forma una capa mixta SU y LD sobre Au(111) luego de su inmersión en soluciones frescas etanólicas por 24 h.

Se obtuvo una gran diferencia al realizar estos experimentos sobre Au(100). El C4DT presenta prácticamente el mismo potencial de DR sin importar el tiempo de inmersión: $-1,129$ V y $-1,145$ V para 15 s y 24 h de inmersión respectivamente. Esto sugiere que la SAM formada por C4DT presenta configuración LD para ambos casos. La DR para el C8DT sobre Au(100) exhibe un pico angosto a $-1,228$ V indicando que hay presente solo la fase mono-coordinada. En el segundo ciclado se obtienen dos picos, sugiriendo una readsorción con configuración mixta SU y LD, análogo a su adsorción sobre Au(111). Como para el caso de C4DT sobre Au(111), la DR del C6DT sobre Au(100) produce un pico ancho a $-1,180$ V que podría estar asociado a una desorción desde una capa mixta SU y LD. El segundo ciclado presenta un pequeño pico a $-1,146$ V, esperado para configuraciones LD luego del proceso de readsorción. Estos resultados muestran una clara diferencia en el comportamiento de los DTs sobre Au(111) y Au(100): Mientras que el C4DT es el DT más corto para formar SAMs paradas sobre Au(111), se requiere un DT de mayor longitud, como el C6DT, para obtener la misma configuración sobre Au(100). Esto presupone que la configuración LD es más estable sobre Au(100) que sobre Au(111) ya que el mismo ditiol (C4DT) produce SAMs con configuración LD sobre Au(100) y SU sobre Au(111). Por ende, considerando que las interacciones de vdW con la superficie son similares, la mayor estabilidad de la fase LD sobre Au(100) sugiere, indirectamente,

que la energía de ligadura S-Au(100) es mayor que la de S-Au(111), resultado que confirma aquellos obtenidos por XPS para tioles alifáticos (C^*-sp^3) y discutidos en la sección 3.2.4. El hecho de que un DT más largo (C6DT) logre formar SAMs paradas sobre Au(100) indica que las interacciones laterales entre las cadenas carbonadas son ahora mayores que para el caso de C4DT/SU, [187] ganando estabilización e induciendo el levantamiento de los DTs y la formación de la fase mono-coordinada.

Plano cristalino		Au(111)		Au(100)	
Inmersión		15 s	24 h	15 s	24 h
C4DT	Primer ciclado	-0,934(LD)	-1,000(LD+SU)	-1,129 (LD)	-1,145 (LD)
	Segundo ciclado		-0,942 (LD)		-1,145(LD)
C6DT	Primer ciclado	-0,956(LD)	-1,033(SU)	-1,152(LD)	-1,180 (LD+SU)
	Segundo ciclado		-0,935 (LD)		-1,146(LD)
C8DT	Primer ciclado	-0,961(LD)	-1,116(SU)	-1,150(LD)	-1,228 (SU)
	Segundo ciclado		-0,943 (LD)		-1,138(LD)

Tabla 3.2: Potenciales de pico de DR (en voltios) y configuraciones de SAMs para DTs sobre Au(111) y Au(100) preparados durante 15s y 24h. La incerteza relativa de los datos presentados es menor al 5 %.

En la sección 3.2.3 se ha reportado la estabilidad electroquímica de diferentes tioles sobre Au(100) y Au(111) y se mostró que la diferencia del potencial de DR para un dado tiol sobre ambas superficies ($|\Delta E_p(100-111)|$) se encuentra en el orden de los 0,15 V. Este resultado es acorde a los valores análogos que se reportan para los DTs analizados (0,15 V para C4DT y C6DT y 0,11 V para C8DT) que pueden ser calculados rápidamente a partir de la tabla 3.2. Teniendo en cuenta el modelo propuesto, ($|\Delta E_p(100-111)|$) los DTs en configuración SU y su tiol análogo difieren levemente teniendo en cuenta el grupo -SH terminal (que tiene un efecto leve en el potencial de carga cero del complejo SAM-Au(hkl)). Por otro lado, las capas con configuración LD, que presentan un mayor desorden e interacciones laterales despreciables, recuerdan al caso de tioles aromáticos, donde se obtienen mayores valores de ($|\Delta E_p(100-111)|$), alrededor de 0,26 V [70]. El valor obtenido para los DTs acostados se encuentran cercanos a 0,21 V que es razonable para el modelo propuesto.

3.3.3. Caracterización vía XPS de la adsorción DTs sobre Au(111) y Au(100)

Se realizaron medidas de XPS para confirmar la transición de configuración LD a SU obtenidas para ambas caras cristalinas del Au. La Figura 3.19 muestra los resultados obtenidos en la región del S 2p para diferentes DTs adsorbidos sobre Au(111) y Au(100), para inmersiones cortas y largas. Como en el caso de los experimentos electroquímicos, se utilizó una solución acuosa/etanólica de tris(2-carboxietil)fosfina (TCEP) como post-tratamiento para clivar cualquier puente S-S formado. Este post-tratamiento elimina cualquier posibilidad de formación de multicapas y garantiza una SAM con configuración SU. Teniendo en cuenta que los DTs presentan el $C^* - sp^3$, los espectros de XPS en la región del S 2p (Figura 3.19) muestran un corrimiento de 0,2 eV en la energía de ligadura para la señal S1 (atribuida a los átomos de S en la interfaz tiol/Au) desde Au(111) a Au(100) tal como se discutió en la sección 3.2.4. Los espectros de XPS de las SAMs formadas por 15 s (Figura 3.19a) sobre Au(111) y Au(100) presentan prácticamente señal S1 pura. La ausencia (o presencia despreciable) de la componente S2 (atribuida a los átomos de S en grupo -SH terminal libre o en enlaces S-S) elimina toda posibilidad de configuración SU debido a que ambos átomos de S del DT se encuentran unidos a la superficie de Au, es decir, el DT se encuentra bi-coordinado al sustrato. Esto sugiere SAMs con configuración LD, en acuerdo con los resultados obtenidos por los experimentos de DR para inmersiones cortas.

Los resultados obtenidos para inmersiones largas (24 h) se presentan en la Figura 3.19b. Es sabido que los DTs cortos, como el C3DT, presentan solo configuración LD [181], incluso para SAMs formadas por inmersiones largas. Esto es confirmado al ver señal S1 pura para el C3DT sobre Au(111). En cuanto al espectro de XPS para el C4DT sobre Au(111), puede verse que presenta ambas señales S1 y S2 con áreas similares. La primera señal confirma la adsorción al sustrato mientras que la segunda señal sugiere la presencia de especies en configuración SU.

Además, la señal S3 evidencia la presencia de una pequeña contaminación de

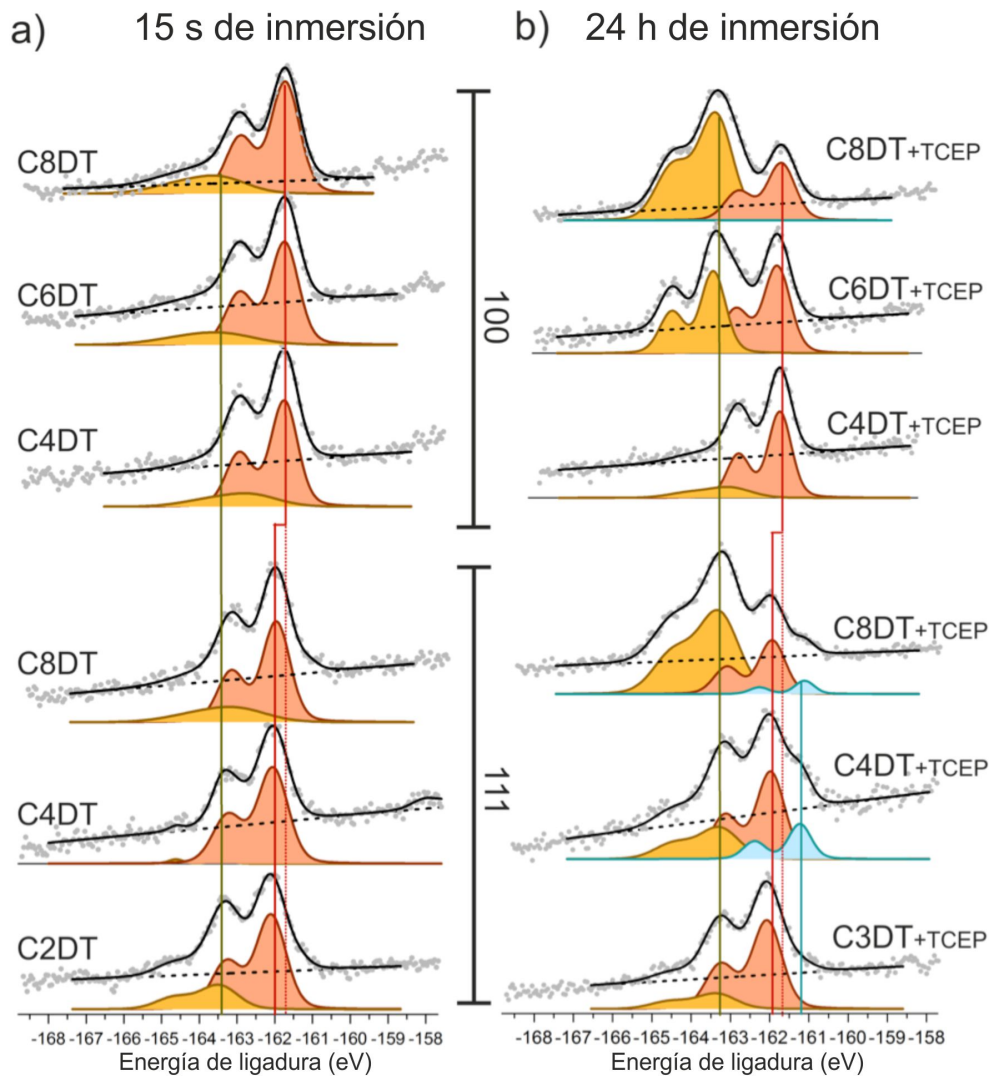
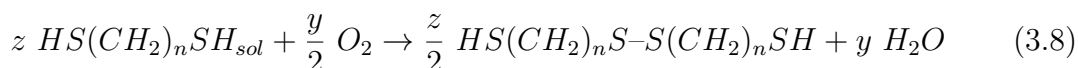


Figura 3.19: Espectros de fotoemisión mostrando la región del S 2p para SAMs preparadas durante a) inmersiones cortas (15s) usando C2DT, C4DT, C6DT, C8DT; y b) inmersiones largas (24h) usando C3DT, C4DT, C8DT; formados sobre Au(111) y Au(100). Se utilizó TCEP como post tratamiento para las inmersiones de 24h.

S atómico adsorbido a la superficie. Cuando esta SAM es tratada con la fosfina reductora (TCEP), la señal S2 decrece en intensidad debido a la ruptura de enlaces S-S. Teniendo en cuenta que el doblete S1 permanece más prominente que el S2, podemos decir que la SAM presenta una mezcla SU y LD en su configuración superficial. Como se discutió en la sección 3.3.2, el efecto del plano cristalino del Au se evidencia claramente en la configuración de la SAM de C4DT formada por 24 h sobre Au(100) debido a que su espectro de XPS solo presenta el doblete S1. Esto

indica que prácticamente se obtiene pura configuración LD para la SAM de C4DT sobre Au(100) sin importar el tiempo de inmersión, a diferencia de los resultados obtenidos sobre la cara Au(111). Para DTs más largos, como el C8DT, se obtiene pura configuración SU sobre ambas caras cristalinas debido a la presencia de ambos dobles S1 y S2.

Otro aspecto clave a considerar en la formación de SAMs paradas es la condición de la solución de inmersión. Una notable diferencia en la configuración molecular se observa al usar soluciones frescas (y desoxigenadas) o envejecidas obteniendo DTs acostados o parados, respectivamente. Es por esto que se debe considerar que en el segundo caso las moléculas pueden oxidarse en solución como lo expresa la siguiente ecuación:



Considerando la ecuación 3.8, el DT oxidado $HS(CH_2)_nS-S(CH_2)_nSH$ puede ahora llegar a la superficie como un nuevo DT polimérico de mayor longitud. La principal diferencia es que esta especie puede adsorberse directamente en la configuración SU maximizando las interacciones laterales en la fase mono-coordinada. Por ende, la posibilidad de producir monocapas paradas con DTs cortos aumenta con los enlaces disulfuros producidos en la solución de inmersión, es decir, el envejecimiento de dicha solución. Este es un aspecto relevante ya que puede usarse como otra variable para controlar la configuración superficial de los DTs sobre Au. En este sentido, los resultados de los experimentos de fotoemisión mostrando el efecto del envejecimiento de la solución en la formación de monocapas de DTs cortos, como C2DT, se muestran en la Figura 3.20. Puede verse que se obtiene una monocapa acostada de C2DT luego de 24h de inmersión en una solución fresca y desoxigenada debido a la presencia pura de la señal S1. Si la misma solución se deja envejecer por 24 o 48 h, se forman multicapas SU de C2DT que pueden ser luego clivadas con el TCEP para obtener monocapas paradas de C2DT (Figura 3.20).

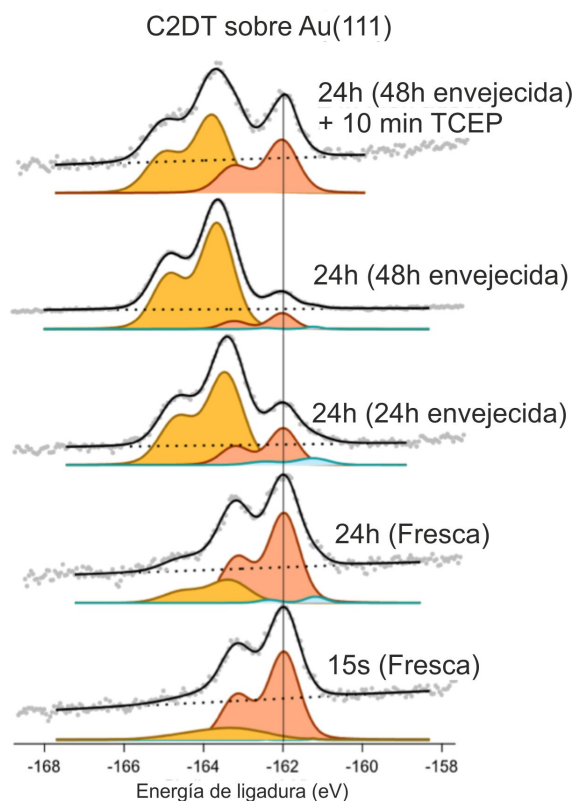


Figura 3.20: Espectros de fotoemisión en la región del S 2p mostrando el efecto del envejecimiento de la solución de C2DT y el uso de TCEP como post tratamiento.

3.3.4. Elipsometría espectroscópica de DTs sobre Au(111) y Au(100)

La elipsometría espectroscópica es una herramienta poderosa para investigar transiciones conformacionales sobre capas ultradelgadas. La información del sistema a investigar (espesor de la capa e índices de refracción complejos) es extraída de la comparación de los ángulos Δ y Ψ obtenidos experimentalmente con aquellos calculados mediante los modelos ópticos correspondientes basados en las relaciones de Fresnel de la estructura en capas [62] como se explicó en la sección 2.6.1. Para el caso de una capa orgánica transparente sobre un sustrato metálico, el modelo óptico más simple presenta una estructura de 3 fases: metal/película/aire, asumiendo interfaces abruptas metal/película y película/aire. En este modelo, el incremento del espesor de la película es caracterizado por la disminución (aumento) en los ángulos Δ (Ψ).

Es sabido que en la región del infrarrojo cercano, los ángulos Δ varían linealmente con el espesor de la película [188]. Para el caso de los tioles y selenoles, moléculas que se enlazan a superficies de Au, el modelo óptico es más complejo ya que no puede asumirse una interfaz abrupta metal/película. Las propiedades de dispersión electrónica de la región interfacial, que incluye el enlace Au-S, son muy diferentes a aquellas que presentan las cadenas orgánicas. Por lo tanto el modelo más apropiado para estos sistemas presenta 4 fases: el metal, la región interfacial, el dieléctrico orgánico y el aire (Au/interfaz/dieléctrico/aire) [63,64].

La Figura 3.21 compara el espectro Δ y Ψ para el Au(111) limpio (línea fina) con aquellos obtenidos luego de 24 h de inmersión en una solución envejecida de C2DT (línea gruesa) y luego de la inmersión de dicha muestra en solución de TCEP (línea punteada) durante 10 min. Como era de esperar, el crecimiento de la película sobre la superficie de Au produce una pequeña disminución de los valores de Δ en toda la región espectral. Con el objetivo de evidenciar más claramente este pequeño cambio en los ángulos elipsométricos, se acostumbra a restar los ángulos obtenidos para el sustrato limpio y presentar los cambios como consecuencia de la formación de la película, $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$, como se presenta en la Figura 3.22a,b, respectivamente.

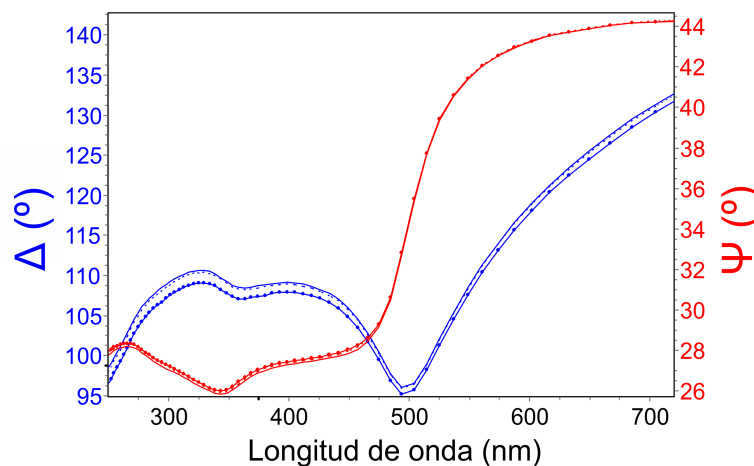


Figura 3.21: Resultados de elipsometría espectral para la adsorción de C2DT sobre Au(111).

La Figura 3.22a muestra que los valores de $\delta\Delta$ se hacen menos negativos luego del tratamiento con TCEP, indicando un acortamiento de la capa de C2DT como

consecuencia del clivado de los enlaces disulfuros en la multicapa. A longitudes de onda menores que 500 nm, los valores de $\delta\Psi$ son sensibles a cambios en el espesor de la película y, como consecuencia, decrecen con la disminución del espesor de la película (Figura 3.22b). Por lo tanto, la elipsometría espectroscópica muestra claramente el efecto de afeitado del TCEP. La Figura 3.22b también muestra que a longitudes de onda mayores que 500 nm, los valores de $\delta\Psi$ se vuelven negativos e insensibles a cambios en el espesor de la película.

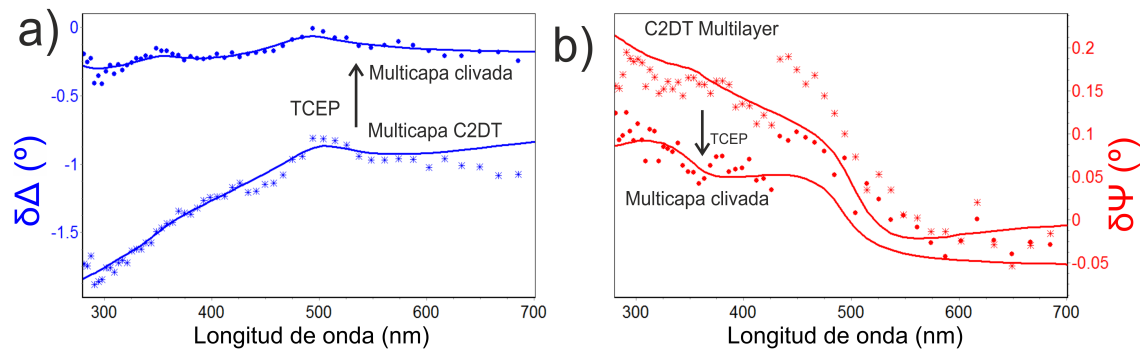


Figura 3.22: Espectros diferencia de a) Δ y b) Ψ de 24 h de inmersión de C2DT sobre Au(111), antes (línea gruesa azul) y después (línea fina azul) del tratamiento con TCEP. Ángulo de incidencia 65° . El incremento del Δ confirma el clivaje de los enlaces S-S formados en solución. Las líneas sólidas en las figuras a) y b) corresponden al ajuste con el modelo de 4 fases.

Estas características en los espectros diferencia obtenidos para las SAMs sobre Au son corroborados por las simulaciones exhibidas en la Figura 3.23. En ella se muestran los espectros de $\delta\Psi$ y $\delta\Delta$ obtenidos para un modelo de 3 (línea llena) y 4 fases (línea punteada) para espesores del dieléctrico de 5, 10 y 15 nm. Por un lado estas simulaciones confirman que a medida que aumenta el espesor de la película, los valores de $\delta\Delta$ se hacen más negativos en todo el espectro, sin importar el modelo utilizado (Figura 3.23a). Por otro lado, las simulaciones también confirman que a longitudes de onda mayores de 500 nm, los valores de $\delta\Psi$ (Figura 3.23b) son insensibles al espesor de la película, son siempre positivos y tienden a 0 a medida que crece la longitud de onda únicamente para el modelo de 3 fases.

En cambio, para un modelo de 4 fases, se aprecia la presencia de una transición

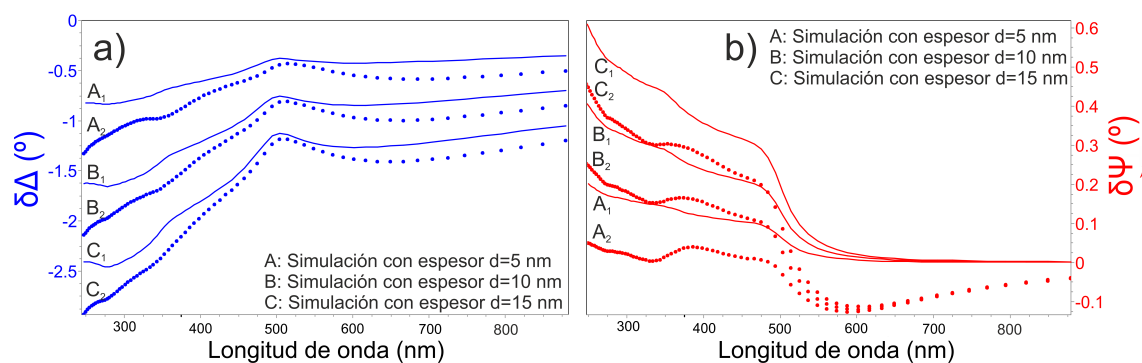


Figura 3.23: Espectros diferencia de Δ (a) y Ψ (b) para simulaciones de un dieléctrico de A) 5 nm, B) 10 nm y C) 15 nm de espesor sobre Au(111) La línea llena corresponden a un modelo de 3 fases y la línea punteada a un modelo de 4 fases. Ángulo de incidencia: 65°

de positivo a negativo para $\lambda > 500$ nm. Es decir que esta transición no puede ser explicada con el modelo de 3 fases y es consecuencia directa de la presencia de la cuarta fase, llamada capa interfacial, asociada con el enlace tiolato-Au [63, 64]. Esta capa interfacial ha sido observada para monocapas compactas de tiolatos cuyas moléculas constituyentes se encuentra en configuración SU [63, 171, 188–190]. Es por esto que se utilizó el modelo de 4 fases (Au/capa interfacial/dieléctrico/aire) para modelar los espectros de Δ y Ψ obtenidos para todas las SAMs formadas sobre ambas caras del Au. Para ello, se midió la función dieléctrica del oro limpio previo a la formación de la monocapa. A su vez, la función dieléctrica de la región interfacial fue modelada con 3 osciladores de Lorentz [188] mientras que el dieléctrico representado por las cadenas alquílicas fue modelado con una formula de Cauchy no dispersivo [188]. El espesor total de la capa (d) fue calculado como la suma del espesor de la región interfacial (d_{int}) y el espesor del dieléctrico (d_{diel}). Del ajuste de los espectros de Δ y Ψ (línea continua en la Figura 3.22) a este modelo de 4 fases, se obtuvo un espesor $d = (0,85 \pm 0,04)$ nm (correspondiente a una multicapa) luego de 24 h de inmersión del sustrato en una solución envejecida de C2DT. Este espesor se compara muy bien con aquel obtenido por las medidas de XPS (0,78 nm). Luego del tratamiento con TCEP por 10 min, el espesor decreció a $d = (0,279 \pm 0,012)$ nm que puede corresponderse a una estructura mixta LD y SU. Para la capa interfacial,

se obtuvieron transiciones centradas a 1,19; 2,82 y 3,6 eV en acuerdo con trabajos previos de SAMs sobre Au(111) [63, 191, 192]

La Figura 3.24 muestra los resultados de experimentos de elipsometría espectroscópica ex-situ para estructuras de C4DT, C6DT y C8DT preparados por diferentes tiempos de inmersión sobre Au(111) y Au(100). En la Figura 3.24a puede verse que los valores de $\delta\Delta$ se vuelven más negativos con el incremento del largo de la cadena alquílica para tiempos de inmersión largos, mientras que los valores correspondientes de $\delta\Psi$ se vuelven más positivos a longitudes de onda menores que 500 nm. Las líneas sólidas en las Figuras 3.24a,b corresponden al ajuste utilizando el modelo de 4 fases. Los espectros de $\delta\Psi$ y $\delta\Delta$ para C4DT, C6DT y C8DT fueron ajustados simultáneamente al modelo (opción "Bound Multimodel" del software DeltaPsi2) compartiendo la misma función dieléctrica y espesor para la capa interfacial y el mismo índice de refracción para el dieléctrico correspondiente a las cadenas alquílicas.

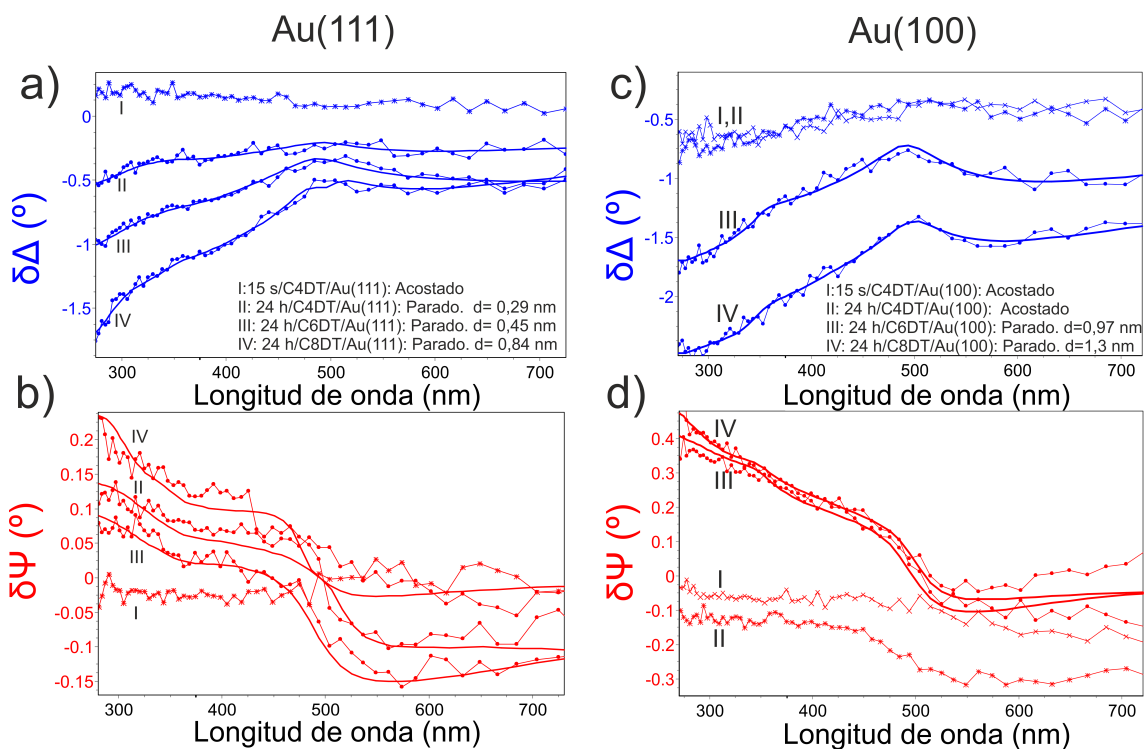


Figura 3.24: Espectros diferencia de Δ (a,c) y Ψ (b,d) para 15 s de inmersión de C4DT (I) sobre Au(111) y Au(100) y por 24 h en C4DT(II), C6DT(III) y C8DT(IV). Las líneas gruesas corresponden al modelado. Ángulo de incidencia: 65°

La Figura 3.24a,b muestra que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales del cual se obtienen los valores $d_{C4DT} = (0, 29 \pm 0, 02)\text{nm}$, $d_{C6DT} = (0, 45 \pm 0, 02)\text{nm}$ y $d_{C8DT} = (0, 84 \pm 0, 05)\text{nm}$. A pesar de obtener valores más pequeños que aquellos obtenidos por XPS, están en buen acuerdo con trabajos previos de adsorción de tiolatos sobre Au(111) [63, 191]. La presencia de enlaces disulfuros entre capas formados luego de exponer las muestras al aire podría producir estas diferencias consistentes en las monocapas. Es por esto que se atribuyen estos espesores a monocapas de DTs con configuración SU sobre Au(111). En algunos experimentos, se obtuvieron espesores mayores indicando que puede formarse, además, multicapas. Como fue mencionado anteriormente, la desoxigenación de la solución de formación es clave en la obtención de monocapas.

Los espectros de $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$ para C4DT/Au(111) obtenidos luego de una inmersión corta (15 s) muestra un comportamiento completamente diferente. Los valores de $\delta\Delta$ son positivos (en vez de negativos) en todo el espectro investigado, mientras que los valores de $\delta\Psi$ son negativos (en vez de positivos) a $\lambda < 500$ nm y luego se vuelve más negativo a $\lambda > 500$ nm. Este comportamiento no corresponde a un dieléctrico formado sobre una superficie de Au y no puede ser modelado con el modelo de 4 fases utilizado previamente. Es por esto que se asocia a una nueva capa formada por moléculas de C4DT sobre Au(111). Esta nueva estructura es la formada por DTs en configuración LD, como se mostró en experimentos de fotoemisión y desorción reductiva en secciones previas.

La Figura 3.24c,d muestra los espectros de $\delta\Psi$ y $\delta\Delta$ para capas de C4DT, C6DT y C8DT formadas sobre Au(100) en la mismas condiciones que aquellas formadas sobre la superficie de Au(111). Para tiempos de inmersión largos (24 h) solo se pudieron ajustar utilizando el modelo de 4 fases aquellas estructuras formadas por C6DT y C8DT (línea gruesa en la Figura 3.24c,d)) indicando que se encuentran en configuración SU. Como sucede en la cara Au(111), los valores de $\delta\Delta$ son más negativos para C8DT/Au(100) que para C6DT/Au(100) indicando un mayor espesor para la cadena carbonada más larga. De la comparación de los espectros de $\delta\Psi$ y $\delta\Delta$

en la Figura 3.24, para C6DT y C8DT en ambas cara cristalinas, puede observarse que para los valores de $\delta\Delta(\delta\Psi)$ son más negativos (positivos) para la superficie Au(100) que para la cara Au(111). Esto indica claramente que la elipsometría es una técnica sumamente sensible a la cara cristalina. Del ajuste de las medidas experimentales al modelo de 4 fases mencionado anteriormente se obtuvieron los siguientes valores: $d_{C6DT/Au(100)} = (0,97 \pm 0,04)\text{nm}$ y $d_{C8DT/Au(100)} = (1,37 \pm 0,04)\text{nm}$. Estos valores son mayores que los obtenidos para la cara Au(111) pero están en acuerdo con los valores teóricos para monocapas paradas (0,98 y 1,22 nm para C6DT y C8DT, respectivamente). Cabe destacar que ante las mismas condiciones de preparación, se obtuvieron en algunas ocasiones espesores correspondiente a multicapas sobre la cara Au(111) mientras que consistentemente se observó la formación de dichas capas sobre la superficie Au(100). Esto muestra el efecto de la cara cristalina ante la reactividad del grupo -SH terminal que, ante la oxidación por parte del O_2 , puede formar enlaces disulfuros en la misma capa entre moléculas adyacentes o bien, disulfuros entre capas formando así multicapas. Probablemente, el hecho de que la cara Au(100) sea más abierta que la Au(111) le otorga más grados de libertad a la cadena alquílica en la SAM induciendo a tener mayor reactividad; mientras que en estructuras más cerradas sobre la cara Au(111) favorece la formación de enlaces S-S en la misma capa. Como era de esperarse, el espectro elipsométrico muestra marcadas diferencias para el C4DT/Au(100) ya que se obtienen prácticamente los mismos valores de $\delta\Delta$ para ambos tiempos de inmersión, 15 s y 24 h (Figura 3.24c). Esto valida los resultados obtenidos mediante desorción reductiva y XPS que mostraban la presencia de DTs bicoordinados a la superficie de Au(100) sin importar el tiempo de inmersión. Las medidas de XPS indicaban que las SAMs de C2DT/Au(111) (15 s de inmersión) y C4DT/Au(100) presentan moléculas bicoordinadas. Sin embargo, los valores de $\delta\Psi$ son ligeramente positivos para el primer caso (Figura 3.24a) mientras que son ligeramente negativos para el segundo. Lo último es compatible con la presencia de un dieléctrico de pequeño espesor y esto podría ser atribuido a moléculas acostadas de C4DT en forma de U, efecto imposible de lograr para las moléculas cortas de

C2DT.

3.3.5. Conclusiones parciales

En la sección 3.3 se discutió el efecto del plano cristalino del Au en la formación de monocapas autoensambladas de α, ω alcanoditioles. La diferencia de comportamiento de estas moléculas sobre Au(111) y Au(100) se estudió vía experimentos de desorción reductiva, fotoemisión y elipsometría espectroscópica. El efecto del plano cristalino se observó en la adsorción de C4DT ya que, luego de inmersiones largas, forma monocapas acostadas (LD) sobre Au(100) y paradas (SU) sobre Au(111). Este resultado sugiere, y corrobora la hipótesis previa, que la energía de ligadura del enlace $Au(100)-S$ es mayor que el enlace $Au(111)-S$ ya que se requiere un DT más largo, como el C6DT, para romper un enlace $Au(100)-S$ y formar SAMs paradas sobre dicha cara cristalina. En este contexto, las interacciones de vdW para el DT más largo son la fuerza motora para ruptura de un enlace $Au(hkl)-S$ y el levantamiento del DT. Los resultados de elipsometría espectroscópica revelaron la estructura de ambas configuraciones, LD y SU, siendo muy sensible a la cara cristalina. Además, se determinó el espesor de aquellas estructuras mono-coordinadas a la superficie. Por último, los espectros de fotoemisión confirmaron no solo el corrimiento a menores energías de ligadura para la componente S1 sobre Au(100), como se discutió en la sección 3.2.4, sino que también la presencia de DTs bi-coordinados para C4DT/Au(100) (pura componente S1) y mono-coordinadas sobre Au(111) (presencia similar de las señales S1 y S2).

4 | Switch molecular sensible al pH sobre Au(111)

4.1. Introducción

Habiendo ya realizado una caracterización exhaustiva de la adsorción de diferentes tipos de tioles sobre ambas caras cristalinas del Au y Cu policristalino, en este capítulo se analizará la formación de monocapas autoensambladas mixtas sobre Au(111) para la formación de superficies inteligentes sensibles al pH. Dentro de los sustratos previamente analizados, es sabido que el Au cuenta con terrazas atómicamente planas, haciéndolo una superficie ideal para la creación monocapas ordenadas [16,130,193,194]. Más allá que, como se concluyó en el capítulo anterior, la estabilidad de las SAMs aumenta con el largo de la cadena del tiol sobre Au(100) en esta tesis solo fue abordado el estudio de SAMs mixtas sobre las facetas (111) del Au. Es por esto que queda irresoluta la investigación del efecto del plano cristalino del Au en la formación de dichas superficies inteligentes. Por otro lado, contrariamente a las superficies de Au, la presencia de óxido nativo en sustratos de Cu introduce un problema para la formación de monocapas autoensambladas ordenadas debido a la formación espontánea de complejos Cu-tiolato como se analizó en la sección 3.1 discutida en el capítulo anterior. Por este motivo, la formación de monocapas mixtas ordenadas y homogéneas para la formación de swtiches moleculares sobre Cu policristalino no fue analizada durante este trabajo de tesis.

Las superficies inteligentes o switches moleculares son capaces de alterar sus propiedades de forma reversible dependiendo de las condiciones externas [195,196]. Entre los estímulos externos utilizados para alternar la condición superficial entre diferentes estados se encuentran la luz, el pH, reacciones redox, etc [197]. La superficie sensible al estímulo externo se basa en la modificación de la configuración de diferentes moléculas soportadas sobre dicha superficie. Las bases de esta modificación molecular suelen ser procesos de isomerización como fotoisomerización cis-trans del grupo azo [46,47] o la isomerización del anillo abierto/cerrado del ditiolenileno [198]. Los switches moleculares basados en las interacciones no covalentes entre dos o más moléculas son conocidos como switches supramoleculares. Un ejemplo típico es la interacción electrostática entre un ion amonio secundario y una éter corona [199].

En esta estructura supramolecular el comportamiento de switch es logrado mediante estímulos de pH. En este sentido, se establece una interacción de puente H entre el grupo $-NH_2^+$ y los átomos de oxígeno presentes en las unidades etilenoxy de la éter corona, como resultado de la protonación del grupo amina, mientras que al agregar una base, se genera la ruptura de dicho enlace no covalente de forma reversible [195]. Se ha reportado el uso del pH como disparador de cambios conformacionales reversibles en diferentes sistemas como cepillos poliméricos insertados sobre superficies de Si [200], el transporte reversible a través de nanoporos [201] y en nanopartículas diseñadas para la liberación controlada de drogas [202].

La disponibilidad de espacio libre alrededor de la molécula anclada a una superficie es esencial para el desarrollo del interruptor molecular. Por lo tanto, el proceso de funcionalización superficial suele ser más complejo que la formación de una monocapa compacta. Para el caso de superficies de Au, se ha explotado la formación de SAMs de bajo cubrimiento utilizando ácidos mercaptoalcanoicos [193] basándose en diferentes metodologías [194, 203].

Como otra alternativa de switches moleculares, se pueden explotar los cambios conformacionales inducidos por el voltaje para el desarrollo de superficies inteligente sobre superficies conductoras utilizando cadenas alquílicas flexibles terminadas en grupos carboxílicos. El grupo $-COOH$ terminal es atraído por la superficie conductora cargada positivamente, exponiendo al aire su cadena alquílica hidrofóbica mientras que al dejar neutra la superficie, se logra exponer al aire el grupo hidrofílico $-COOH$ [194, 203].

En cuanto a monocapas de tioles sobre Au, se ha reportado la formación de monocapas mixtas homogéneas, es decir sin segregación de fase, de ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) y ácido 11-mercaptoundecanóico (MUA) a pesar de la gran diferencia en el largo de cadena [204]. En este trabajo, Carot et. al. propusieron que la fuerza motriz de la formación de dicha SAM homogénea se encuentra en la formación de interacciones de puente H entre grupos carboxílicos adyacentes de moléculas MPA y MUA. Esta observación motivó el desarrollo de superficies inteligentes sensibles a

pH de SAMs mixtas de MPA y MUA sobre Au(111) [48]. Este switch molecular es completamente reproducible y se basa en la formación (en pH ácidos) y ruptura (pH básicos) de enlaces de puente H entre moléculas adyacentes de MPA y MUA.

En este capítulo se detallarán las condiciones necesarias para la formación de SAMs mixtas homogéneas de MPA y MUA así también como su funcionamiento como superficies inteligentes sensibles al pH. Para ello, se determinará el espesor total de la SAM mediante medidas de elipsometría, luego de su inmersión en medios ácidos y alcalinos. Luego, se mostrará el efecto de la modificación del largo de la cadena de los tioles utilizados en la formación de nuevas capas mixtas y su potencial aplicación como interruptores moleculares.

4.2. Formación de monocapas mixtas de MPA y MUA sobre Au(111): Desorción reductiva

La Figura 4.1 muestra los perfiles de VC para las monocapas puras de MPA y MUA así también como para las monocapas mixtas MUA/MPA preparada a partir de soluciones etanólicas. Las monocapas puras muestran un pico agudo de desorción reductiva a $-0,74$ V (MPA, curva a) y $-0,91$ V (MUA, curva d). EL perfil de DR obtenido para la monocapa mixtas preparada a partir de una solución MUA/MPA en relación 20:80 (Figura 4.1b) exhibe un único pico a $-0,82$ V, un potencial entre medio de aquellos obtenidos para las SAMs puras. Esto indica que la monocapa mixta formada para dicha relación de concentraciones presenta una mezcla homogénea de ambos tioles. Sumado a esto, la diferencia del ancho a la mitad del máximo (FWHM, del inglés "full width at half-maximum") pasando de 24 mV (MUA puro) a 84 mV (mezcla 20:80) indica un aumento del desorden por la formación de la capa mixta homogénea. Además, la capa mixta presenta cubrimientos menores que la SAM de MUA. En este sentido, la carga de desorción reductiva de la SAM de MUA es de $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se corresponde a un cubrimiento completo de $0,33$ (un tiol por cada 3 átomos de Au). Sin embargo, la carga de reducción para la capa mixta es de $63,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, obteniendo un cubrimiento de $0,26$.

Para obtener una monocapa mixta heterogénea, es decir, segregada en dos fases de cada tiol puro, se debe utilizar una solución etanólica alcalina ($\text{pH}=9$) conteniendo los dos tioles en relación MUA/MPA 45:55. En estas condiciones, en la cual los grupos carboxílicos se encuentra deprotonados, la gran diferencia en el largo de las cadenas del MPA y MUA produce la segregación en fase. Esto se observa en el perfil de VC exhibido en la Figura 4.1c en el cual se obtienen dos picos reductivos correspondientes a la desorción de los componentes puros.

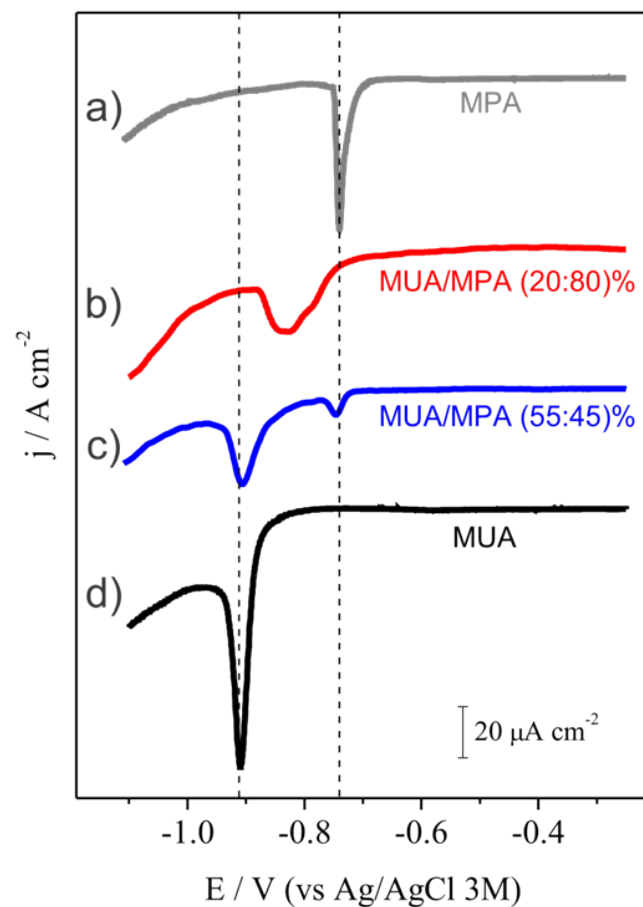


Figura 4.1: Perfiles de desorción reductiva obtenidos para (a) monocapa de MPA pura, (b) monocapa mixta MUA/MPA formada desde solución etanólica 20/80, (c) monocapa mixta MUA/MPA formada en solución etanólica 55/45. Electrolito: KOH 0,1M. Velocidad de barrido 0.02 V/s.

la inmersión en medio ácido mientras que el mayor ($d_{Switch}^{Máximo}=(14,3 \pm 0,9) \text{ \AA}$) se obtiene como resultado de la inmersión en medio básico. Esto se interpreta como el doblado y desdoblado de las cadenas alquílicas de MUA para formar un enlace H con los MPA que se encuentran alrededor (en medio ácido) o para evitar las interacciones repulsivas entre los aniones carboxilatos, en medio básico. Los enlaces puente H son muy fuertes solo cuando se forma en el mismo plano, teniendo una energía de 16,8 kcal/mol [204]. Lahann y colaboradores reportaron [194] que una monocapa de bajo cubrimiento de MUA colapsa en la superficie de Au luego de su exposición al aire cuando los grupos -COOH eran deprotonados. En cambio, en la SAM mixta de MPA/MUA los grupos carboxílicos del MUA no pueden enlazarse al Au debido a la repulsión existente con los grupos carboxílicos deprotonados de las moléculas de MPA que se encuentran cercanas. La matriz de MPA previene el colapso de las moléculas de MUA. Los siguientes dos hechos confirman que el comportamiento de switch se origina a partir de la capa homogénea de MPA/MUA:

- A. Las monocapas puras no presentan comportamiento de switch.
- B. La capa mixta heterogénea no presenta comportamiento de switch.

La Figura 4.3 muestra el espesor elipsométrico para la capas puras de MPA y MUA luego de inmersiones sucesivas en soluciones ácidas y básicas. Puede verse que los espesores obtenidos presentan una mínima dispersión, siendo su promedio: $d_{MPA}=(4,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$ y $d_{MUA}=(14,4 \pm 0,3) \text{ \AA}$. Estos resultados indican que las monocapas puras compactas no presentan propiedad de interruptor molecular. Como se discutió recientemente, el comportamiento de switch requiere cierto espacio libre para que las cadenas alquílicas puedan doblarse, no disponible para las monocapas compactas de MPA y MUA puro. La Figura 4.3 también muestra que la monocapa mixta segregada en fase no presenta comportamiento de switch. En efecto, el espesor promedio permanece aproximadamente constante luego de las inmersiones en medio ácido y básico.

El espesor medido por elipsometría provee una evidencia adicional acerca de la

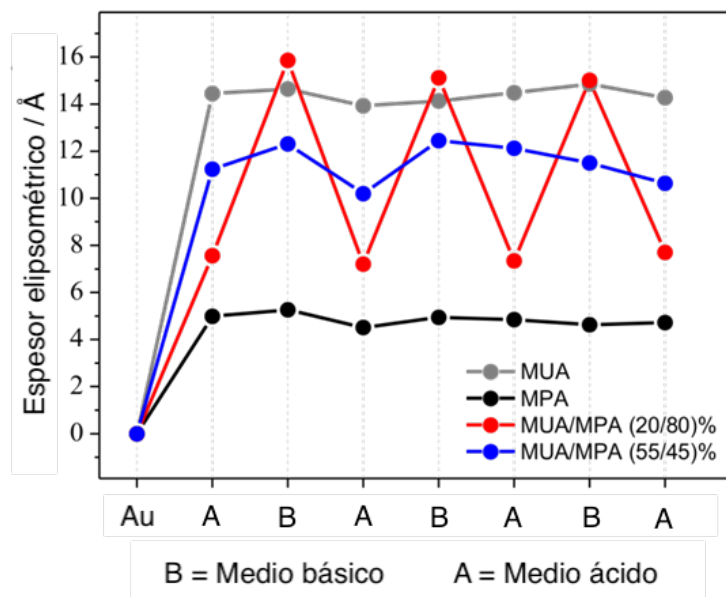


Figura 4.3: Espesores elipsométricos medidos luego de inmersiones sucesivas en medio ácido (A) y básico (B) para monocapas puras de MUA y MPA así también como para monocapas mixtas homogéneas (a partir de soluciones 20/80) y heterogéneas (a partir de soluciones 55/45) de MUA/MPA.

naturaleza homogénea o heterogénea de las monocapas mixtas. En el caso de la capa heterogénea de MPA y MUA, la medida elipsométrica exhibe una capa efectiva de espesor intermedio entre ambas fases, como se observa en la Figura 4.3). Por otro lado, el espesor máximo de una capa formada por una mezcla homogénea de los tioles de diferente largo de cadena será aquel correspondiente al espesor del tiol más largo. Teniendo en cuenta la baja dispersión de los datos obtenidos, la Figura 4.3 muestra que luego de la inmersión en soluciones alcalinas, el espesor de la capa mixta homogénea ($d_{Interruptor}^{Máximo} = (14,3 \pm 0,9) \text{ \AA}$) es virtualmente igual al del la capa pura de MUA ($d_{MUA} = (14,4 \pm 0,3) \text{ \AA}$), confirmando la estructura homogénea de la capa mixta.

Las medidas de ángulo de contacto obtenidas para las SAMs de MUA puro y MPA/MUA mixta homogéneas luego de inmersiones sucesivas en soluciones ácidas y básicas se muestran en la Figura 4.4. El valor para la monocapa pura de MUA se obtuvo luego de lavar dicha monocapa con etanol por 1 minutos. Puede observarse que para ambas capas el ángulo de contacto cambia de forma reversible. Sin embargo,

los cambios son más pronunciados para la capa mixta (alrededor de 20°) que para el MUA puro (alrededor de 5°), mostrando las propiedades de switch de la capa mixta. Luego de la inmersión en solución ácida, la monocapa de MUA es levemente menos hidrofílica que su forma deprotonada (ángulo de contacto = 20°) mientras que la capa mixta presenta un mayor ángulo de contacto que su correspondiente inmersión en medio básico (ángulo contacto promedio = 40°). En la Figura 4.4 también se muestran las medidas de ángulo de contacto para el Au(111) limpio junto con la capa de MUA fresca. Cabe destacar que existe una gran discrepancia en la literatura acerca de medidas de ángulo de contacto para monocapas de tioles terminadas en ácidos carboxílicos [205–207]. Esta dispersión es atribuida a la formación de bicapas como consecuencia de los enlaces de H intercapa entre grupos $-\text{COOH}$ [207]. Sin embargo, a pesar de que este efecto podría influir en el valor del ángulo de contacto en las monocapas recién formadas, debería eliminarse durante los ciclos sucesivos de inmersión en HCl y NaOH. La Figura 4.4 también muestra que se observan medidas de ángulo de contacto reproducibles luego de las inmersiones sucesivas en medio ácido y alcalino tanto para las SAMs de MUA puro y MPA/MUA mixta.

4.4. Caracterización vía espectroscopia Raman de las capas mixtas de MPA y MUA

Los cambios conformacionales generados en la monocapa como resultado de las inmersiones en medios ácidos y alcalinos se monitorearon por medidas de SERS (del inglés Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Las contribuciones vibracionales de las intensidades gauche (G) y trans (T) en la región $\nu(\text{C}-\text{S})$ dan indicios de la extensión y el orden de la cristalinidad en las SAMs. Para el caso de monocapas ordenadas con una conformación trans predominante, la intensidad de la contribución T es mayor que aquella contribución G [122, 208]. En este sentido, la Figura 4.5a muestra que en ambos medios (ácido y básico) la banda $\nu(\text{C}-\text{S})_G$ a 653 y 643 cm^{-1} respectivamente, presenta siempre mayor intensidad que la banda $\nu(\text{C}-\text{S})_T$ a 704 y 703 cm^{-1} respectivamente. Esta predominancia de la banda G indica que la estructura

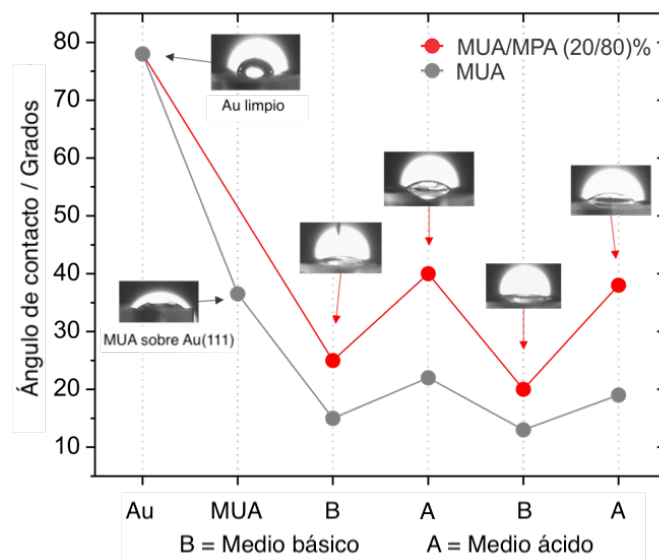


Figura 4.4: Ángulos de contactos para monocapas de MUA puro y MUA/MPA mixta homogénea luego de inmersiones en soluciones básicas (B) y ácidas (A). También se incluyen los ángulos de contacto tanto del Au(111) limpio como la SAM de MUA fresca. La incerteza relativa de los datos presentados es menor al 5%.

de las cadenas alquílicas cerca de la superficie de Au presenta una configuración desordenada. Esto es consistente con el pico ancho de desorción reductiva exhibido en las medidas electroquímicas (Figura 4.1). Además, las intensidades $\nu(C-S)_T$ y $\nu(C-S)_G$ no presentan mayores modificaciones luego de la inmersión en medios ácidos y básicos, denotando que la estructura de las cadenas carbonadas cercanas a la superficie metálica se encuentra igualmente desordenada.

Continuando con el análisis, se pueden asignar las bandas observadas a $876 (874) \text{ cm}^{-1}$ y $972 (968) \text{ cm}^{-1}$ a los modos vibracionales $\nu(C-COOH)$ y $\nu(C-COO^-)$ obtenidas luego de la inmersión de la monocapa mixta homogénea en medio ácido (básico) [209,210]. Sin embargo, el modo correspondiente al balanceo del grupo $-CH_2$ se observa a 869 cm^{-1} [211]. La Figura 4.5a muestra que solo las bandas asignadas a $\nu(C-COO^-)$ son sensibles a los cambios de pH y además, su intensidad aumenta como resultado de la inmersión en solución alcalina.

La estructura de las cadenas alquílicas lejos de la superficie metálica puede ser monitoreada por las bandas $\nu(C-C)_G$ y $\nu(C-C)_T$. A modo de ejemplo, estas bandas

se observan a 1029 y 1099 cm^{-1} para SAMs de MUA puro sobre Ag, respectivamente.

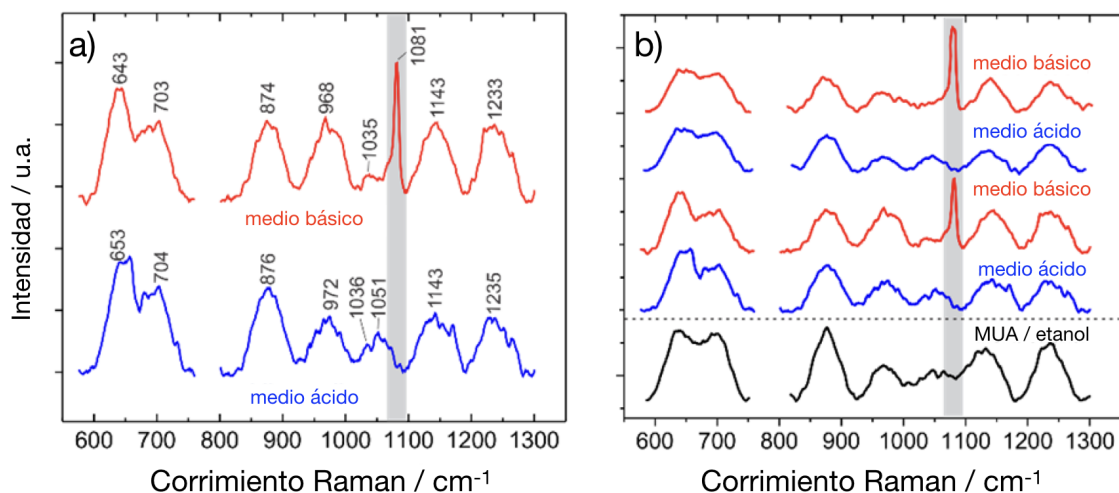


Figura 4.5: a) Espectro SERS de monocapas mixtas de MUA/MPA luego de inmersiones en medio ácido (azul) y básico (rojo). Ambos espectros se corresponden con la misma monocapa. b) Espectro SERS de otra SAM mixta de MPA/MUA tomada luego de inmersiones sucesivas en medios ácidos y básicos. Como referencia se muestra un espectro de una SAM pura de MUA preparada en solución etanólica.

A su vez, estas bandas son asignadas a 1033 y 1088 cm^{-1} para el caso de SAMs de propanotiol sobre Ag, respectivamente [210]. En este sentido, la Figura 4.5a muestra que luego de la inmersión en solución ácida, se observan bandas de baja intensidad a 1036 y 1051 cm^{-1} . No obstante, luego de la inmersión en medio alcalino, la banda de 1050 cm^{-1} desaparece y solo se observa la banda de baja intensidad a 1035 cm^{-1} junto con una nueva señal aguda y definida a 1081 cm^{-1} . Teniendo en cuenta la discusión previa, estas bandas se identifican con los modos $\nu(C-C)_G$ a 1036 (1035) cm^{-1} en medio ácido (básico), mientras que la nueva banda a 1081 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional $\nu(C-C)_T$. Este resultado sugiere que existe un ordenamiento de las cadenas alquílicas como resultado de la inmersión de la SAM mixta homogénea en la solución alcalina. Esto se espera debido a la ruptura de los puentes H formados entre los grupos $-COOH$ como consecuencia de su deprotonación en este medio. Por ende, se puede concluir que los resultados de SERS están en perfecto acuerdo con las medidas elipsométricas que indican una apertura de las moléculas de MUA luego

de la inmersión en el medio básico.

Por su parte, la Figura 4.5b muestra el grado de reproducibilidad de las medidas de Raman ya que exhibe los resultados obtenidos para una nueva SAM mixta MPA/MUA luego de inmersiones en ambos medios. Ambos espectros de la Figura 4.5 son muy reproducibles ya que el pico a 1081 cm^{-1} aparece consistentemente luego de la inmersión en solución de NaOH. En el panel inferior de la Figura 4.5 también muestra el espectro Raman de una SAM de MUA puro. Puede apreciarse que se obtiene un espectro muy similar ya que no se observa el pico a 1081 cm^{-1} . Este resultado es consistente con estudios previos de monocapas de MUA sobre Ag en el que la intensidad de la banda correspondiente al $\nu_s(\text{C-COO}^-)$ es independiente del pH [209].

4.5. Efecto del largo de la cadena en la formación de capas mixtas sobre Au(111): Elipsometría espectroscópica

En esta sección se analizará el efecto de la modificación del largo de la cadena de los adsorbatos en la formación de monocapas mixtas homogéneas y en las propiedades de switch supramolecular. En este sentido se utilizó el ácido 16-mercaptohexadecanoico (MHDA) y se formaron SAMs mixtas de MPA/MHDA y MUA/MHDA. A diferencia de la sección anterior, en estos experimentos solo se utilizó la elipsometría espectroscópica como método de caracterización e identificación de las SAM mixtas. Para ello se midió el espesor de la película mixta formada en función de la relación de concentraciones. Además, se probaron sus propiedades de switch como resultado de las inmersiones sucesivas en medio ácido y básico. Una variación apreciable en los ángulos elipsométricos indicaría una modificación del espesor debido a la formación/ruptura de los puentes-H entre los grupos $-\text{COOH}$ del switch molecular analizado.

Primeramente, en la Figura 4.6a se presentan los resultados de $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$ en función de la longitud de onda del fotón incidente obtenidas por elipsometría espectroscópica

para las monocapas puras de MPA, MUA y MHDA sobre Au(111). Como era de esperar, un aumento del largo de la cadena del tiol ($MPA < MUA < MHDA$) implica un aumento del espesor de la monocapa, evidenciado por un $\delta\Delta$ más negativo. Los espesores obtenidos al ajustar estos resultados con un modelo de 4 capas, debido a la transición de positivo a negativo de $\delta\Psi$ a 500 nm como se discutió en la sección 3.3.4), son :

$$d_{MPA} = (0,45 \pm 0,02)nm, \quad d_{MUA} = (1,46 \pm 0,02)nm, \quad d_{MHDA} = (2,53 \pm 0,02)nm$$

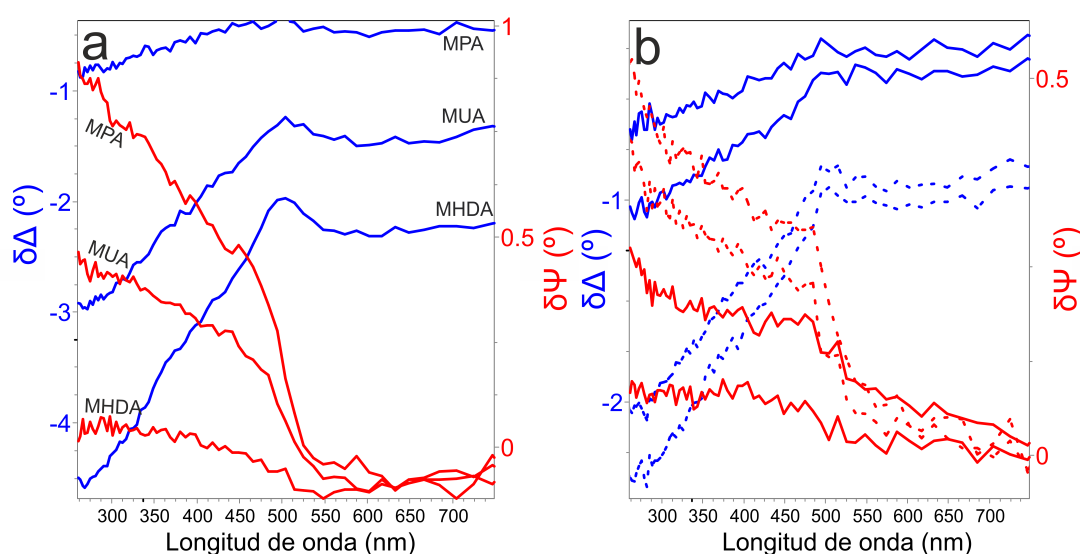


Figura 4.6: Espectros diferencia de Δ y Ψ para (a) SAMs puras de MPA, MUA y MHDA y (b) SAM mixta homogénea de MPA/MUA luego de 2 inmersiones en medio ácido (línea llena) y básico (línea punteada). Ángulo de incidencia: 65°

A modo de referencia, en la Figura 4.6b se muestran los resultados de $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$ obtenidos para una monocapa mixta homogénea de MPA/MUA formada a partir de una mezcla 80/20 como se discutió en la sección anterior. Cabe recordar que valores de $\delta\Delta$ más negativos indican un mayor espesor de la monocapa. Esto sucede como resultado de la inmersión en medio básico (línea punteadas) ya que las interacciones de puente-H entre los grupos terminales del MPA y el MUA se destruyen debido al alto pH impuesto por el NaOH en la solución básica. Contrariamente, al realizar

inmersiones en medio ácido (línea llenas), el $\delta\Delta$ se hace menos negativo, indicativo de menores espesores por formación de las interacciones de H entre dichos grupos terminales. El mismo análisis se puede realizar si se observa la variación de $\delta\Psi$ a longitudes de onda menores que 500 nm. Los espesores de la SAM mixta obtenidos luego de las inmersiones en ambos medios son acordes a los discutidos en la sección 4.3 y se resumen a continuación:

$$d_{SAM/\acute{a}cido_1} = (0,378 \pm 0,007)nm, \quad d_{SAM/\acute{a}cido_2} = (0,52 \pm 0,02)nm$$

$$d_{SAM/b\acute{a}sico_1} = (1,105 \pm 0,008)nm, \quad d_{SAM/b\acute{a}sico_2} = (1,23 \pm 0,02)nm$$

Continuando con el efecto del largo de la cadena del tiol en la formación de SAMs mixtas homogéneas y en el posible efecto de switch, en la Figura 4.7a,b se exhiben los resultados de $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$, respectivamente, en función de la longitud de onda del fotón incidente obtenidas por elipsometría espectroscópica para SAMs formadas a partir de diferentes concentraciones de MPA/MHDA. Además, a modo de referencia se presentan los resultados obtenidos para las SAMs puras de MPA y MHDA (línea punteada negra). Todos estos resultados fueron ajustados por el modelo de 4 capas y se resumen en la tabla 4.1. De forma general, estos resultados parecen indicar que existe una mínima tendencia del espesor de la SAM mixta con la composición de los tioles en solución. En este sentido, el espesor de las monocapas aumenta con la concentración de MHDA en solución. No obstante hay una gran variación de los índices de refracción de dichos autoensamblados.

Mezcla	Composición	Espesor	n
MPA:MHDA(1)	80:20	(0,45 \pm 0,01) nm	1,45
MPA:MHDA(2)	80:20	(0,90 \pm 0,05) nm	1,20
MPA:MHDA	40:60	(1,13 \pm 0,03) nm	1,45
MPA:MHDA	30:70	(1,55 \pm 0,06) nm	1,40

Tabla 4.1: Resumen de los espesores e índices de refracción obtenidos por elipsometría estereoscópica para monocapas formadas a partir de mezclas de MPA y MHDA.

En particular, la monocapa $MPA/MHDA_{80:20}$ presenta dos resultados igualmente válidos siendo ambos representativos de la ausencia de SAM mixta homogénea de MPA y MHDA buscada. El primer resultado es consistente con la adsorción preferencial del MPA por sobre el MHDA ya que presenta un bajo espesor y un índice de refracción acorde a una monocapa compacta. En este sentido, la presencia de MHDA (ya sea en fase homogénea o heterogénea con el MPA) en superficie hubiera aumentado notablemente el espesor total de la SAM, disminuyendo los valores de $\delta\Delta$ en dirección a los obtenidos para la SAM de MHDA pura.

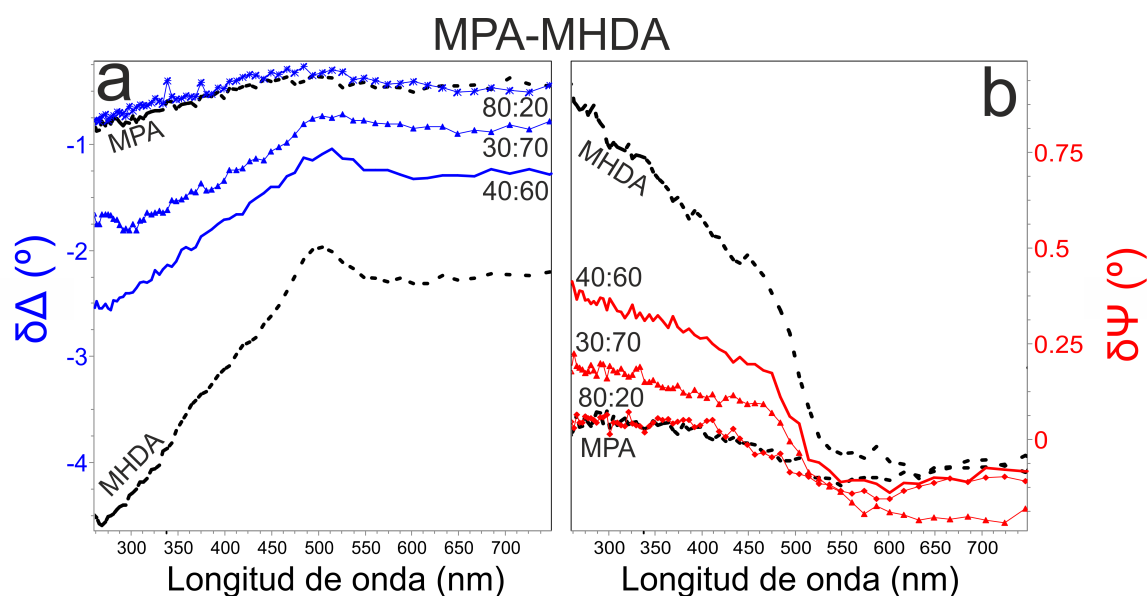


Figura 4.7: Espectros diferencia de (a) Δ y (b) Ψ para SAMs mixtas formadas a partir de diferentes relaciones de concentración de MPA/MHDA así también como para sus SAMs puras (en negro). A su vez cada muestra fue sometida a al menos una inmersión en medio básico y ácido sin obtener cambio alguno. Ángulo de incidencia: 65°

El segundo resultado, presenta un espesor levemente mayor pero con índice de refracción realmente bajo para una monocapa compacta sugiriendo la formación de un autoensamblado de tioles acostado como fue reportado previamente en medidas de STM para monocapas de MPA [204]. Por el lado de las SAMs formadas a partir de $MPA/MHDA_{40:60}$ y $MPA/MHDA_{30:70}$, se obtienen espesores e índices de refracción más acordes para SAMs mixtas, es decir, d mayores que el tiol más corto

(MPA) y menores que el tiol más largo (MHDA) y $1,40 < n < 1,50$. No obstante, ningún caso presenta propiedades de switch como resultado de la inmersiones en soluciones ácidas y básicas. Esto indica que ambas SAMs presentan un desorden tal que inhibe la posibilidad de responder a los cambios de pH externos.

Por último, en la Figura 4.8a,b se presentan los resultados de $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$, respectivamente, en función de la longitud de onda del fotón incidente obtenidas por elipsometría espectroscópica para SAMs mixtas formadas a partir de diferentes concentraciones de MUA/MHDA: 40:60, 50:50, 60:40, 80:20. Además, se muestran los resultados obtenidos para las SAMs puras de MUA y MHDA (línea punteadas en negro).

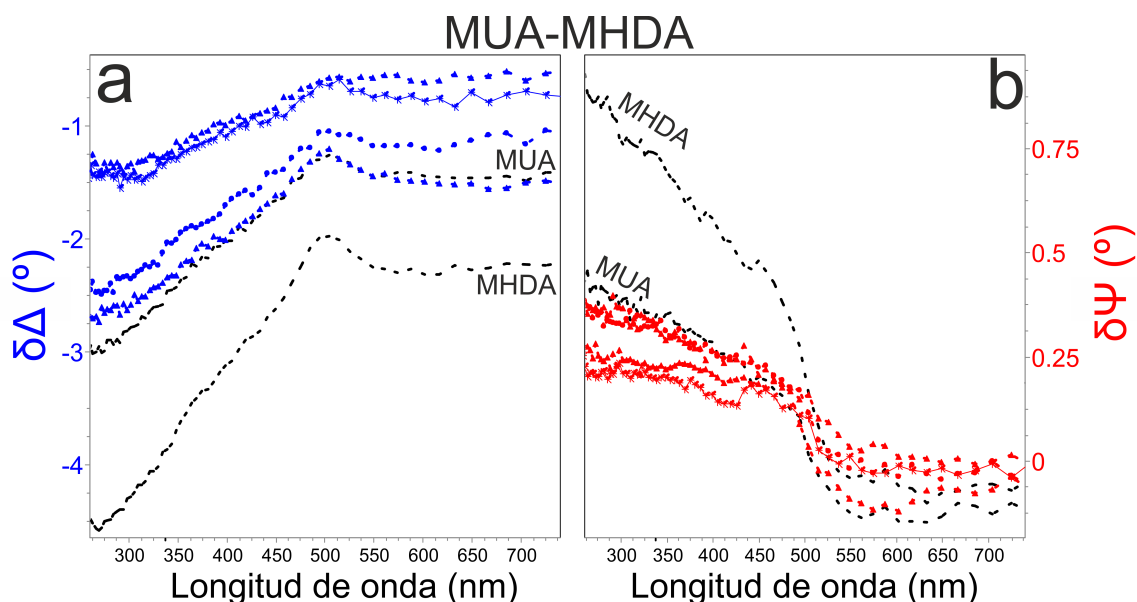


Figura 4.8: Espectros diferencia de (a) Δ y (b) Ψ para SAMs mixtas formadas a partir de diferentes relaciones de concentración de MUA/MHDA así también como para sus SAMs puras (en negro). A su vez cada muestra fue sometida a al menos una inmersión en medio básico y ácido sin obtener cambio alguno. Ángulo de incidencia: 65° .

Notablemente, ninguno de los resultados para las monocapas formadas caen dentro del rango esperado para SAMs mixtas ordenadas sino que todas presentan valores de $\delta\Delta$ ($\delta\Psi$) más positivos (negativos) que para la SAM del tiol más corto indicando que presentan espesores menores que la SAM_{MUA} . Sumado a esto, los índices de

refracción n obtenidos luego de realizar los ajustes se encuentran por debajo de los esperados para monocapas compactas ($n \ll 1,45$) [64, 71, 189]. Esto sugiere, nuevamente, la presencia de monocapas acostadas. Lógicamente la formación de monocapas acostadas es completamente desfavorable para el desarrollo de switches supramoleculares sensibles a pH teniendo en cuenta la imposibilidad de la variación del espesor de la SAM a partir de estímulos externos. En efecto, no se observa ninguna modificación apreciable de los espectros elipsométricos luego de realizar inmersiones en los respectivos medios ácidos y básicos.

4.6. Conclusiones parciales

El principio básico detrás del interruptor supramolecular descrito en este capítulo puede explicarse mediante la formación de puentes de hidrógeno formados entre los grupos terminales de los ácidos mercaptocarboxílicos. En este sentido la formación de la superficie inteligente presenta, de forma general, dos requerimientos:

A: La formación de monocapas mixtas homogéneas con moléculas flexibles de diferente largo de cadena.

B: Grupos terminales capaces de formar interacciones de puente H fuertes.

Estos requerimientos generales pueden ser aplicados para construir cualquier otro tipo de switch sensible a pH sobre superficies variadas. A modo de ejemplo, se podrían utilizar grupos terminales sulfónicos o fosfónicos así también como mezclas de aminas y moléculas con grupos terminales ácidos.

En particular la formación de monocapas mixtas de MPA y MUA permiten un procedimiento simple y reproducible para la creación de superficies inteligentes sensibles a pH sobre superficies de Au(111). Los cambios conformacionales ocasionados como resultado de la protonación y deprotonación de los grupos $-COOH$ fueron perfectamente medidos mediante elipsometría. Además, los cambios conformacionales de las cadenas alquílicas se confirmaron por medidas de ángulo de contacto y SERS.

Por otro lado, la implementación del MHDA como adsorbato junto con MPA y MUA inhibe la formación de monocapas mixtas, homogéneas y ordenadas en la

mayoría de las composiciones estudiadas. Esto es completamente desfavorable para su implementación como switches supramoleculares sensibles a pH. No obstante, estas conclusiones son válidas únicamente para inmersiones largas ya que para el caso de metales como el Au donde el tiol adsorbido pueda difundir a lo largo de la superficie durante el proceso de autoensamblado, puede ocurrir la segregación en fase, dificultando la formación de monocapas mixtas homogéneas. Esto podría ser evitado al disminuir el tiempo de formación con el objetivo de obtener una mezcla homogénea y ordenada. Otra forma de evitar la formación de monocapas autoensambladas acostadas y promover la adsorción de tioles de forma parada y ordenada sería mediante el agregado de NaOH en la solución de formación con el objetivo de eliminar las interacciones de puente H previa a la adsorción de los tioles a la superficie. No obstante esto podría también generar la segregación en fase para el caso del uso de tioles con gran diferencia en el largo de cadena como es el caso de MPA y MHDA.

Por último, otra posibilidad existente para la fabricación de SAMs mixtas homogéneas, no explorada en esta tesis, es mediante el intercambio del ligando superficial. En este proceso, primeramente debe crearse una monocapa pura del tiol corto (Ej. MPA) seguido de una posterior inmersión de corta duración en el tiol largo (Ej. MUA) para intentar generar un reemplazo superficial del tiol corto por el largo y obtener así una SAM mixta homogénea. Para estudios futuros de formación de SAMs mixtas homogéneas para la fabricación de switches moleculares sensibles a pH, se debería realizar una exploración sistemática variando tanto la composición como el tiempo de inmersión en la solución de formación para alguna combinación de tioles deseada. En este sentido, primeramente se debería mantener fija alguna de estas condiciones experimentales (Ej. composición de tioles) y analizar de forma sistemática el efecto de la variación del tiempo de inmersión en la formación de SAMs homogéneas.

5 | Redes supramoleculares sobre HOPG: Switch conformacional en la interfaz sólido|líquido

5.1. Introducción

En este último capítulo se presentará un método diferente para la elaboración de switches supramoleculares sobre HOPG. En particular, la interacción de moléculas aromáticas funcionalizadas con grupos ácidos con sustratos como el HOPG ha sido muy estudiada debido a la formación de nanoestructuras en 2D basadas en interacciones de van der Waals, puente-H, dipolo-dipolo y coordinación metal-ligando [212, 213]. Sin embargo, estas nanoestructuras presentan una estabilidad limitada en la superficie debido a su carácter no covalente. La formación de arquitecturas moleculares 2D que presenten alta estabilidad mediante enlaces covalentes es un gran desafío hoy en día [35–37].

Con el objetivo de seleccionar de forma controlada la morfología de estas redes moleculares se han explorado diferentes estímulos externos como la luz [214, 215] y la temperatura [42, 43]. Como otro estímulo externo se puede usar el campo eléctrico local generado entre la punta de un STM para manipular la difusión y el arreglo de átomos y moléculas en la nanoescala [216–221]. Sin embargo, ha sido muy difícil obtener un switch conformacional reversible en redes moleculares formadas por puente-H utilizando el campo eléctrico de un STM debido a que se deben reconfigurar todas las interacciones intermoleculares de forma controlada. La posibilidad de encontrar sistemas robustos y reproducibles que puedan reaccionar al estímulo de forma reversible y confiable en el tiempo es un gran desafío de esta área de estudio.

En este capítulo se presentará cómo se puede utilizar la diferencia de potencial aplicada in situ por un STM para controlar de forma total la estructura deseada que forma una molécula aromática funcionalizada: 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno o BTB sobre HOPG [49]. Luego se discutirá el efecto de la modificación de algunas características estructurales de la BTB (grupos funcionales, anillo central, etc.) en la formación de las redes moleculares y en su capacidad de switch frente al estímulo aplicado. Para generar una mejor comprensión del arreglo superficial de dichas moléculas se presentarán cálculos computacionales realizados por dinámica molecular que mostrarán un gran número de estructuras de equilibrio encontradas

para la adsorción de cada molécula sobre HOPG. Posteriormente, se presentarán experimentos que apuntan a la formación de redes binarias utilizando mezclas solutos en la interfaz sólido|líquido [222].

5.2. Formación de las redes supramoleculares de BTB en la interfaz sólido|líquido.

Para la preparación de las redes supramoleculares de BTB sobre HOPG en la interfaz sólido|líquido se utiliza un método simple pero eficaz conocido como "Drop-Casting". Este método consiste en la deposición de una gota (aprox 2 μL) del soluto elegido, disuelto en algún solvente en particular, sobre la superficie limpia de HOPG introducida en un STM a temperatura ambiente.

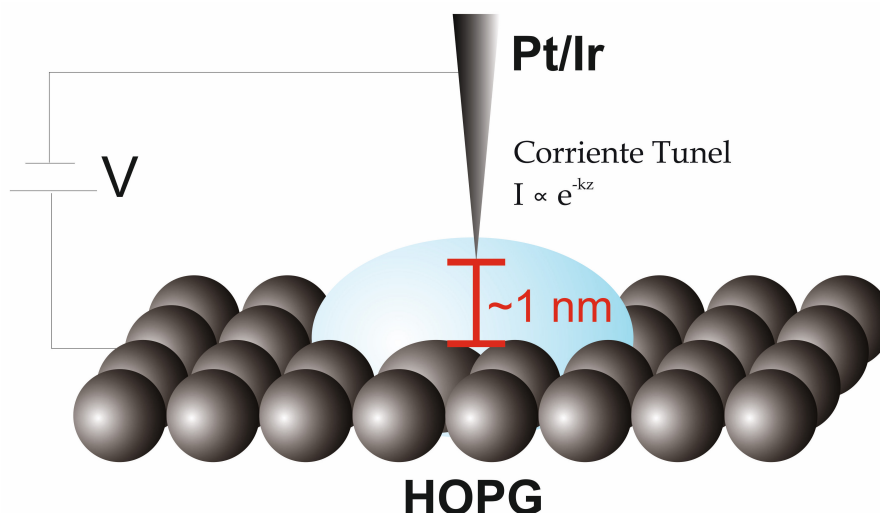


Figura 5.1: Ilustración de la medida STM en la interfaz sólido|líquido.

Esta simple metodología induce la formación de las redes supramoleculares 2D de forma espontánea por interacción de vdW entre los anillos aromáticos con la superficie y de puente-H entre los grupos -COOH de moléculas vecinas. En este punto cabe destacar que la adsorción de moléculas en la interfaz sólido|líquido es en realidad un proceso muy complejo, regulado por una compensación energética entre la solvatación del soluto y su entalpía de adsorción [223]. Es por esto que el solvente juega un papel fundamental en todas las fases de los procesos de adsorción y desorción de la

superficie en cuestión. Si bien una entalpía de adsorción favorable ayuda a minimizar la energía libre de Gibbs, la pérdida de entropía que surge como consecuencia de la adsorción actúa en contra. Por esta razón, las contribuciones entálpicas y entrópicas a la energía libre de Gibbs son importantes. Una disminución en los grados de libertad tras la adsorción implica una reducción en la entropía, resultando en un aumento de la energía libre de Gibbs del sistema. Como consecuencia, la formación espontánea de redes moleculares requiere que la pérdida de entropía se vea compensada con una ganancia de entalpía debido a la adsorción molecular.

Una vez realizada la deposición, se comienza la medida de STM a corriente constante con ciertos parámetros iniciales de potencial, corriente y velocidad de barrido. Como se ilustra en la Figura 5.1, la punta del STM baja lo necesario (aproximadamente 1-2 nm de la superficie) introduciéndose en la gota depositada para conseguir la corriente túnel indicada en los parámetros iniciales (en el orden de los pA). Una vez alcanzada la estabilidad adecuada se comienza con la adquisición de las imágenes deseadas. Cabe destacar que debido a la baja presión de vapor del solvente, la gota depositada puede permanecer lo suficiente sobre la superficie como para garantizar una ventana temporal adecuada para las medidas necesarias.

Comenzando con el análisis, en la Figura 5.2 se muestran imágenes de STM de diferentes fases de las redes supramoleculares formadas por la BTB en ácido *n*-nonanoico sobre HOPG. A muy bajas concentraciones (12,5 μM) se observa una red porosa y abierta formada por 6 moléculas de BTB conocida como "Honeycomb o Chickenwire" (Figura 5.2a). Esta estructura ya había sido observada en ácido nonanoico a temperatura ambiente para un gran intervalo de concentraciones [42, 224]. Sin embargo, en la Figura 5.2 se presentan otras estructuras producidas al controlar cuidadosamente la concentración de la BTB en la interfaz sólido|líquido. En este sentido, al aumentar la concentración a 25 μM se obtiene la estructura denominada oblicua [225] como se observa en la Figura 5.2b. A diferencia de la naturaleza apolar del ácido nonanoico, esta fase oblicua de la BTB ya había sido reportada solamente mediante el uso de solventes altamente polares, como ácidos grasos de

cadena corta [224].

Gutzler et. al [42] reportaron una estructura compacta en filas para la BTB en ácido nonanoico cuando se calienta el sustrato a 55 °C y también al utilizar ácido n-heptanoico entre 25-60 °C. Estos autores sugieren que en la estructura compacta en filas ($0,87 \text{ moléculas}/\text{nm}^2$) las moléculas de BTB se encuentran prácticamente en posición vertical, en la cual 2 de los 3 grupos carboxílicos están interaccionando con la superficie mientras que el tercer grupo carboxílico esta apuntando hacia afuera de la superficie y en dirección a la solución. En el presente estudio, se obtiene dicha estructura en filas observada solo para soluciones muy concentradas de BTB coexistiendo con otra fase compacta de menor densidad molecular ($0,56 \text{ moléculas}/\text{nm}^2$) tal como se muestran en los paneles d y c de la Figura 5.2, respectivamente.

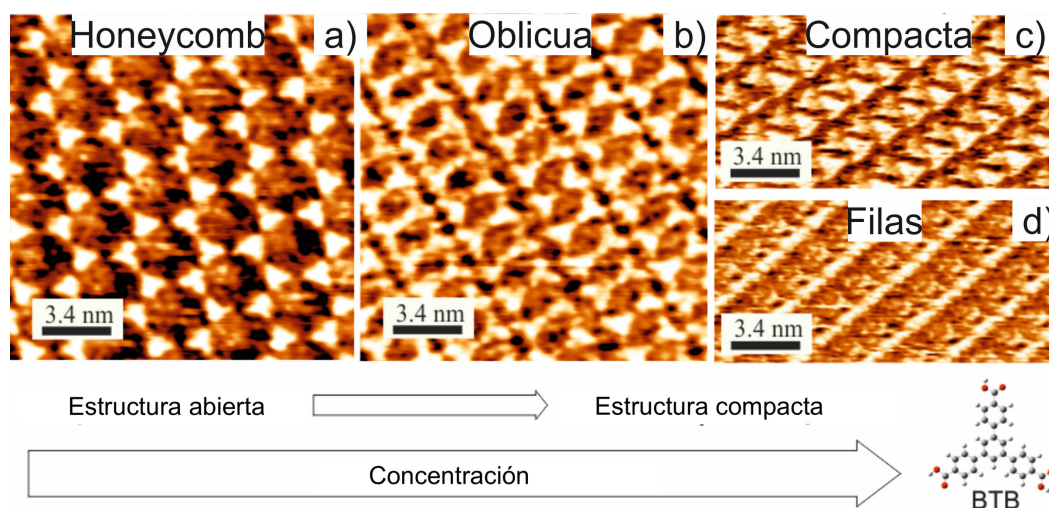


Figura 5.2: Imágenes de STM mostrando la dependencia de la morfología de las monocapas de BTB sobre HOPG con la concentración del soluto en la interfaz sólido|líquido ($V=850 \text{ mV}$, $i=150 \text{ pA}$). Estructuras obtenidas para (a) Soluciones muy diluidas ($<12,5 \text{ } \mu\text{M}$; 2,5 % de la solución saturada), (b) soluciones diluidas ($25 \text{ } \mu\text{M}$, 5 % de la solución saturada) y (c,d) soluciones saturadas de BTB en AN. Imagen extraída de la referencia [49].

Una gran cantidad de trabajos previos reflejan la dependencia de la concentración del soluto en la interfaz con la estructura obtenida, donde las fases menos densas se obtienen para soluciones más diluidas [42, 43, 226, 227]. Para estos estudios la concentración crítica, C_0 , es un parámetro sumamente relevante ya que representa el

límite entre la aparición de una estructura u otra. La C_0 encontrada para la BTB en ácido nonanoico a temperatura ambiente es de 32 μM y delimita la formación de la estructura porosa (Figura 5.2a) o compacta (Figura 5.2c).

Mediante el modelado de la dependencia de la concentración con el autoensamblado de diferentes moléculas sobre HOPG, se ha concluido que las estructuras compactas se vuelven termodinámicamente favorables a altas concentraciones del soluto [227, 228]. Sin embargo, las estructuras exhibidas en la Figura 5.2 muestran dicha dependencia con la concentración solamente por aproximadamente 1 hora. Luego de este tiempo, el sistema tiende a evolucionar hacia las fases compactas para todos los rangos de concentración inicial, indicando que las estructura abiertas son solo cinéticamente favorables [44].

5.2.1. Switch conformacional en la interfaz sólido|líquido

Todos los experimentos mencionados anteriormente se realizaron midiendo con el potencial positivo y a temperatura ambiente. Solo se encuentran las estructuras cerradas cuando se miden en potenciales positivos y $C > C_0$. Notablemente, al cambiar la polaridad de la muestra, de positivo a negativo, las moléculas de BTB se reordenan automáticamente, obteniéndose la fase abierta tal como se muestra en la Figura 5.3a-c. Esto significa que la estructura superficial de la BTB puede ser alternada gracias a un cambio de fase reversible en la interfaz sólido|líquido sensible al campo eléctrico aplicado por el STM. En este punto es importante remarcar que la modificación del signo de la polaridad de la muestra genera dicho cambio estructural y permite elegir entre estas dos estructuras de forma exclusiva e inmediata, independientemente de la concentración de la BTB ($C > C_0$). Es sabido que la estabilidad de la fase abierta se encuentra íntimamente relacionada con la coadsorción de moléculas de solvente en los poros de la red [42, 43, 224]. En efecto, en algunas imágenes obtenidas para la BTB se pueden resolver dichas moléculas de ácido nonanoico que se encuentran dentro de los poros. Sin embargo, esta estructura abierta no es estable por largos períodos de tiempo, a menos que se garantice su permanencia en la interfaz fijando el potencial con signo negativo.

Para estudiar la reversibilidad de dicha transformación, se modificó abruptamente la polaridad de la muestra desde $+850\text{ mV} \rightarrow -850\text{ mV} \rightarrow +850\text{ mV}$ en la misma área escaneada tal como se muestra en la Figura 5.3d.

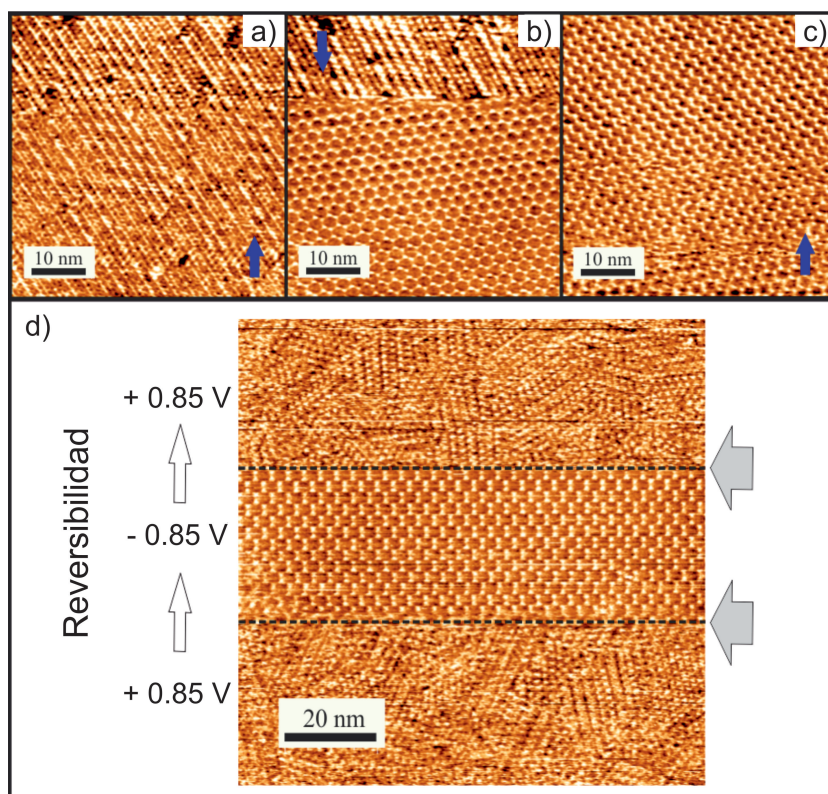


Figura 5.3: Imágenes secuenciales (a-c) mostrando el cambio de fase de la BTB inducido por el cambio de voltaje y d) Imagen de STM mostrando la transición de fase reversible de la BTB debido al cambio de la dirección del campo eléctrico aplicado en la interfaz sólido|líquido ($5\ \mu\text{M}$ de BTB en AN; $i=40\ \text{pA}$). Imagen extraída de la referencia [49].

Puede verse que el cambio conformacional es instantáneo y completamente reversible al revertir la dirección del campo eléctrico formado entre la punta del STM y la superficie por el potencial aplicado. En este contexto, ya habían sido reportado cambios en la morfología de ciertas estructuras generado por la punta del STM en ensamblajes moleculares obtenidos en la interfaz sólido|vacío [217] y sólido|líquido [218, 219, 229, 230]. La mayoría de estos estudios se refieren a un giro de 180° de diferentes tipos de moléculas no planares. En todos los casos, dichas moléculas presentan un fuerte momento dipolar intrínseco que generando la posibilidad de

alinearse con la dirección del campo eléctrico aplicado por el STM. Contrariamente, la estructura optimizada en la fase porosa de la BTB es la única estructura completamente plana sobre la superficie en la cual el momento dipolar resultante es nulo. No obstante, la BTB puede presentar un momento dipolar intrínseco de 2,4 D en su configuración no planar [49]. Por lo tanto, las moléculas se pueden adsorber en dicha configuración no planar para formar la estructura compacta y así poder alinear su momento dipolar con el campo eléctrico aplicado por el STM, e inducir la transición estructural. En la sección 5.3 se realizará un análisis más detallado de la configuración de la BTB ayudados por cálculos teóricos de dinámica molecular reactiva.

En este punto cabe destacar que el mecanismo que gobierna las propiedades de switch conformacional de redes supramoleculares en la interfaz sólido|líquido todavía se encuentra en estudio. Brevemente a continuación se destacarán dos puntos importantes que se encuentran íntimamente relacionados entre sí y podrían explicar el proceso de switch:

- I El primer punto a destacar es la gran diferencia en el cubrimiento superficial presente entre las distintas redes supramoleculares formadas por la BTB sobre HOPG en la interfaz sólido|líquido. Este hecho sugiere una gran difusión de materia entre la superficie y la solución como resultado del cambio en la dirección del campo eléctrico. Es decir, dicha difusión se genera inmediatamente al modificar el signo del potencial e induce la desorción (adsorción) de las moléculas de BTB de la superficie para disminuir (aumentar) la densidad superficial y formar así la fase abierta (cerrada). Esta difusión de materia podría estar asociada al alineamiento del momento dipolar del soluto con la dirección del campo eléctrico aplicado generando así una disminución (aumento) local de la concentración induciendo así el cambio conformacional.

- II El otro punto a destacar es la posibilidad de modificación del balance de las interacciones molécula-molécula y molécula-superficie al aplicar potenciales positivos o negativos. De esta forma se podría favorecer termodinámicamente

cierta configuración por disminución de la energía libre e inducir la modificación del arreglo superficial de la BTB [42].

Es decir, de forma resumida, el mecanismo global que gobierna el alternado reversible de la configuración de la BTB sobre HOPG en la interfaz sólido|líquido implicaría un escenario en el cual la polarización superficial modifique la energía de adsorción del soluto (estabilizando cierta red supramolecular), ayudado por la inyección (o eyección) de moléculas de BTB según la orientación del campo eléctrico aplicado. Es necesario realizar más estudios tanto experimentales como computacionales con el objetivo de determinar exactamente el mecanismo por el cual ocurre la modificación reversible de las redes supramoleculares en la interfaz sólido|líquido.

5.2.2. Efecto del grupo terminal en la formación de redes supramoleculares y en sus propiedades de switch en la interfaz sólido|líquido

Continuando con el estudio de la adsorción de moléculas aromáticas sobre HOPG, se analizó el efecto de la modificación de la funcionalización del soluto en la formación de redes moleculares y en su efecto de switch molecular sobre HOPG. En este sentido, se realizaron experimentos utilizando la misma modalidad que la sección anterior, es decir, medidas de STM en la interfaz sólido|líquido. Las nuevas moléculas utilizadas, de la familia de la BTB, se listan a continuación:

1. C3-ALD: Aquella molécula que se obtiene al reemplazar los grupos carboxílicos (-COOH) de la BTB por grupos aldehídos (-CHO).
2. N3-ALD: Aquella molécula que surge de reemplazar 3 átomos de C del anillo central de la C3-ALD por átomos de N.
3. BPTB: Molécula lineal compuesta por dos grupo piridina unidos en ambos extremos a un grupo p-terfenil.

Las imágenes correspondientes a los sistemas puros formados por N3-ALD, C3-ALD y BPTB sobre HOPG se presentan en la Figura 5.4a,b y c, respectivamente. De forma rápida y general puede apreciarse que las 3 moléculas solo forman redes compactas sobre HOPG a diferencia de las estructuras menos densas también vistas para la BTB.

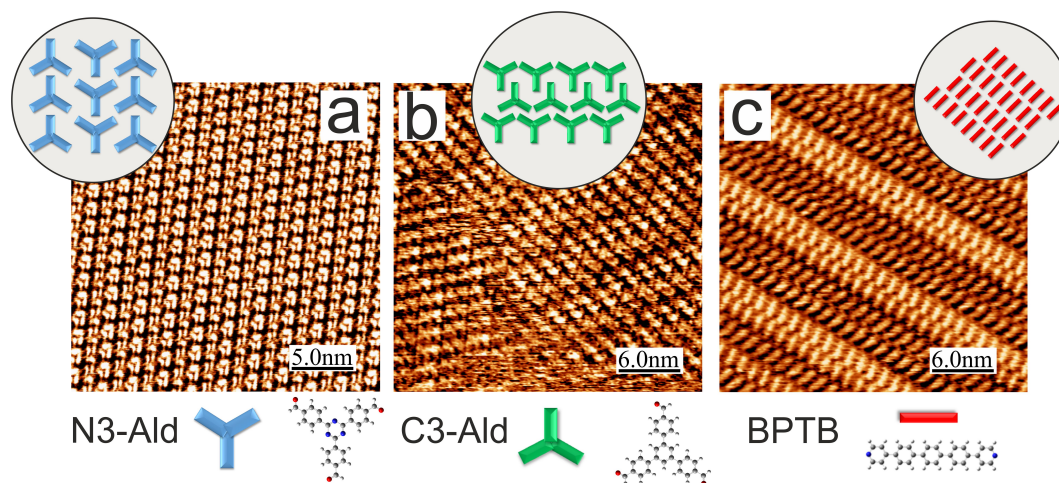


Figura 5.4: Imágenes de STM en la interfaz sólido|líquido mostrando las estructuras formadas por (a) N3-ALD;(b) ; C3-ALD y (c) BPTB sobre HOPG en ácido nonanoico ($V= 950$ mV).

En particular, como puede verse en la Figura 5.4b, la red supramolecular formada por la C3-ALD sobre HOPG presentan una configuración muy similar a la estructura compacta de la BTB (Figura 5.3c). Por su lado, el autoensamblado de la N3-ALD sobre HOPG (Figura 5.4a) también exhibe una única fase. Esta red supramolecular es compacta pero difiere con aquellas encontradas para la BTB o C3-ALD. Dicha estructura de N3-ALD/HOPG esta formada por interacción puente-H entre moléculas vecinas dispuestas en filas con orientación alternada. Estos resultados sugieren que la modificación de los grupos -COOH por -CHO no influye en la formación de fases densas sobre HOPG. No obstante, dicha modificación del grupo funcional genera una diferencia notable en la formación de redes abiertas ya que no se encontró la fase abierta (Figura 5.3a) para la adsorción de C3-ALD o N3-ALD en ningún rango de

concentración analizado. Esto puede deberse a la menor energía de interacción de puente H entre aldehídos que imposibilita la estabilización de dicha conformación molecular en la superficie teniendo en cuenta la menor densidad molecular para la fase abierta. Además, contrario al efecto observado por las monocapas de BTB, las estructuras formadas por la C3-ALD y N3-ALD son completamente independientes de la dirección del campo eléctrico aplicado, pues no se encontró ningún tipo de reorganización molecular como respuesta a la modificación del signo del potencial aplicado durante la medida de STM. Este hecho es esperable pues, a diferencia de la BTB, tanto la C3-ALD como la N3-ALD forman una única red supramolecular, perdiendo así la capacidad de switch conformacional pues no existe otra fase hacia donde el sistema pueda alternar.

Por último, las monocapas formadas por la BPTB/HOPG se presentan en la Figura 5.4c. En ella puede verse que las moléculas forman una red supramolecular compacta por interacciones de puente H entre los átomos de N del grupo piridil y los átomos de H que se encuentran al lado de los átomos de N-piridil de una molécula de BPTB vecina. Contrariamente al efecto descrito para la red de BTB (Figura 5.14a), la estructura pura formada por la BPTB es independiente del signo del potencial del bias aplicado. Además, no se encontró ninguna dependencia de la concentración de la BPTB en la estructura resultante.

En esta sección quedó demostrado que los grupos -COOH de la BTB presentan un rol fundamental en la formación de una amplia gama de redes supramoleculares sobre HOPG. En este sentido, los resultados sugieren que el reemplazo de los grupos -COOH por -CHO inhiben la formación de ciertas fases, removiendo dicha posibilidad de alternar la configuración mediante estímulos externos.

5.3. Simulaciones computacionales: Dinámica reactiva de redes supramoleculares.

Con el objetivo de complementar el estudio experimental de la formación de las redes supramoleculares analizadas en la sección anterior, se llevaron a cabo una

serie de simulaciones computacionales. Para ello, se realizaron diferentes dinámicas moleculares utilizando el potencial reactivo ReaxFF tanto de BTB como C3-ALD y N3-ALD sobre una capa de grafeno. Estos cálculos permiten confirmar la existencia de las estructuras encontradas de forma experimental y, además, encontrar fases no observadas durante los experimentos. Sumado a esto, se puede analizar la estabilidad de todas las estructuras encontradas para la adsorción de cada molécula mediante el cálculo de la energía total del sistema y además, comprender la formación de dichas redes mediante el análisis de la estructura, energía y distancias de puente H presentes en cada confórmero. Para comenzar, en la Figura 5.5 se presentan las estructuras más estables (vistas de arriba) observadas computacionalmente para la adsorción de BTB sobre grafeno a 350K.

En los paneles a, b, c y d de la Figura 5.5 puede verse la formación de las estructuras hexagonal, oblicua, compacta y en filas, respectivamente. Dichas fases se corresponden con aquellas observadas experimentalmente presentadas en la Figura 5.2. Como era de esperar, la estructura de poros presenta la menor densidad molecular superficial ($0,224$ moléculas/ nm^2), seguida por la fase oblicua ($0,431$ moléculas/ nm^2), la fase compacta ($0,592$ moléculas/ nm^2) y fase en filas ($0,981$ moléculas/ nm^2). Este resultado se encuentra íntimamente relacionado con el tipo de empaquetamiento y enlace de puente H entre las moléculas de BTB en cada estructura molecular. En este sentido, mientras que en la estructura compacta y en filas hay presente una mayor cantidad de moléculas adsorbidas al grafeno (implicando una mayor contribución a la energía de la red) que en la estructura oblicua y hexagonal, las fuertes interacciones de puente de H entre los grupos carboxílicos opuestos de los dímeros de BTB en estas fases compensan dicha diferencia en la densidad superficial.

Para ahondar más en esta discusión, en la Figura 5.6 se presentan imágenes mostrando la estructura de puente H obtenida para estas 4 redes supramoleculares de BTB. Para el caso de la estructura hexagonal de la BTB se observa un solo tipo de puente H formado por el enfrentamiento directo y direccionado de dos grupos -COOH opuestos presentes en un dímero de BTB tal como se observa en la Figura 5.6a.

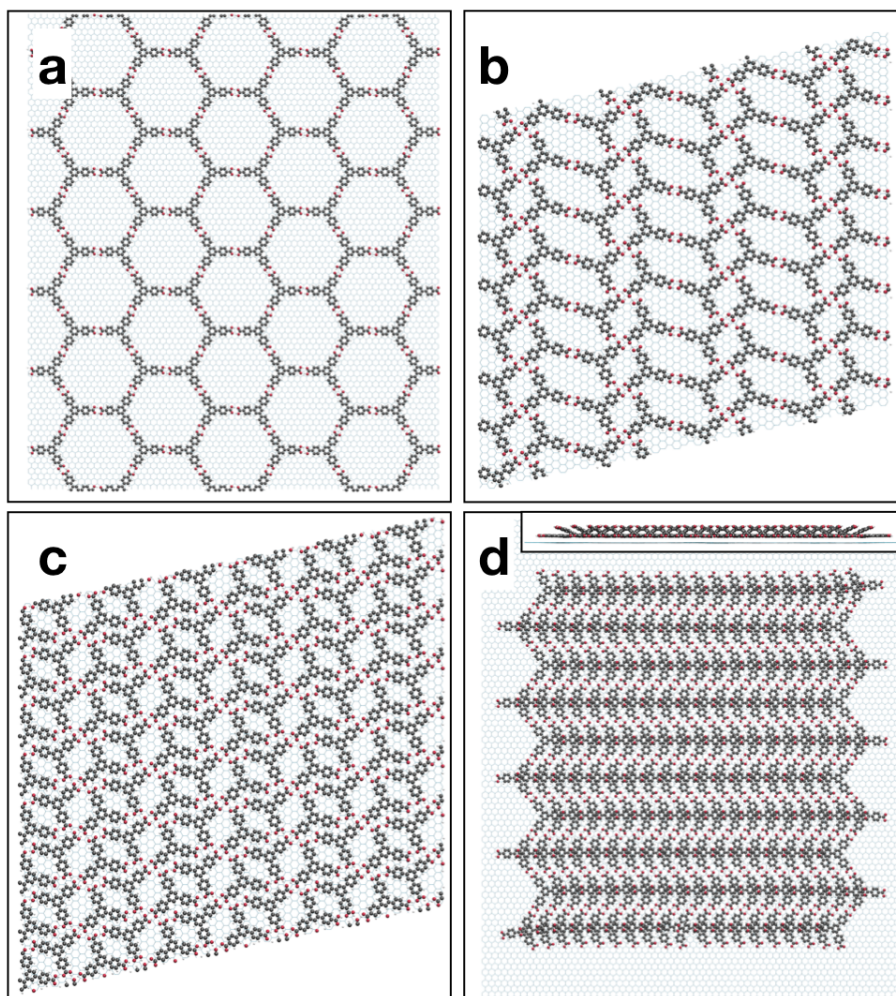


Figura 5.5: Estructuras optimizadas observadas como resultado de la dinámica reactiva de BTB sobre una capa de grafeno. Se aprecian las redes a) abierta, b) oblicua, c) compacta y d) filas.

Dichos enlaces de H presentan distancias de enlace cortas ($d=1,6 \text{ \AA}$) confirmando su naturaleza de enlaces altamente energéticos. En un estudio previo realizado por miembros de nuestro grupo se obtuvo un valor de $16,8 \text{ kcal/mol}$ para la interacción entre carboxilos enfrentados [204].

Por otro lado, a diferencia de lo observado para la estructura hexagonal, las fases oblicua, compacta y en filas presentan más de un tipo de puente H en su estructura molecular. Por el lado de la fase oblicua (Figura 5.6b) se observan dos tipos de puentes H: Por un lado, presenta puentes H formado por enfrentamiento directo de dos grupos $-\text{COOH}$ (círculo rojo en la Figura 5.6b) con distancias de enlaces

similares que para la estructura hexagonal. Por otro lado, presenta puentes H de mayor longitud ($d = 1,7-1,9 \text{ \AA}$, círculo azul Figura 5.6b) siendo, por lo tanto, de menor energía que aquellos observados para la fase abierta. Sumado a esto, estos enlaces de puente H involucran 3 o 4 moléculas de BTB, indicando una mayor complejidad en la estructura del enlace. Para el caso de la estructura compacta de la BTB/HOPG (Figura 5.6c) se observan puentes H de mayor complejidad por interacción de los grupos $-\text{COOH}$ de 4 o más moléculas de BTB. Las distancias de estos enlaces varían en el rango de $1,65 - 1,9 \text{ \AA}$ evidenciando una disminución de la energía de enlace de puente H.

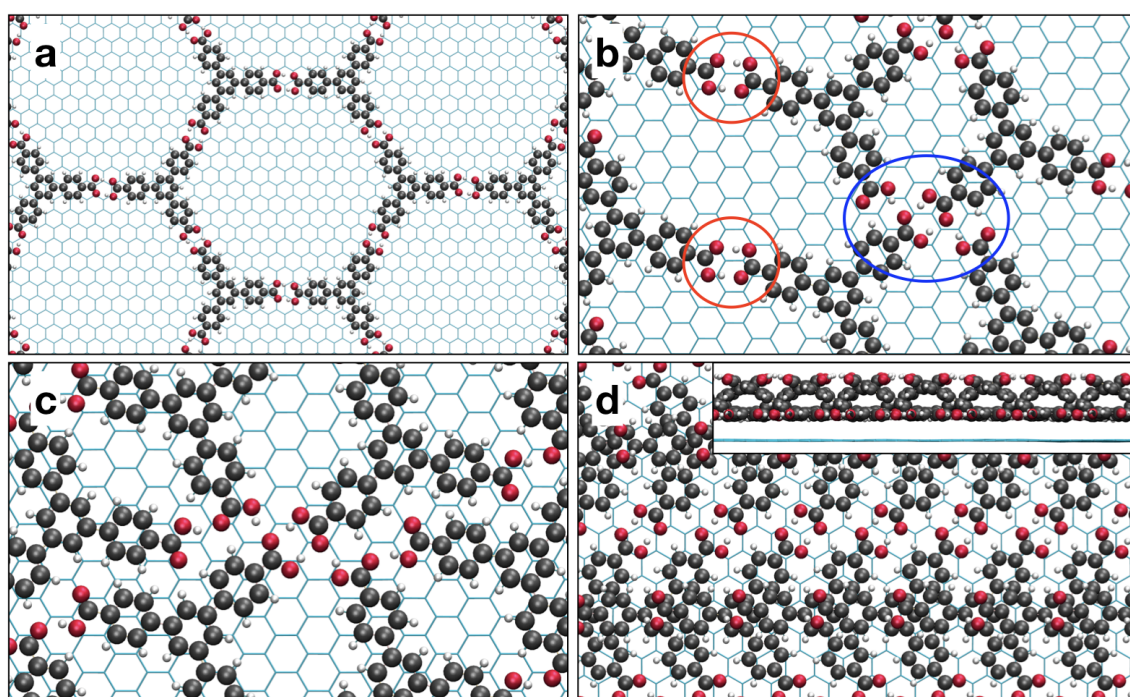


Figura 5.6: Detalle de las estructuras de puente H observadas para las redes supramoleculares a) abierta, b) oblicua, c) compacta y d) en filas de BTB sobre una capa de grafeno.

Por último, en la estructura de puente H de la fase en filas (Figura 5.6d) se observan una complejidad aun más elevada. Dichas filas presentan orientación alternada y, a diferencia de las demás redes, las moléculas de BTB no se encuentran adsorbidas paralelas al sustrato evidenciando la alta complejidad del sistema. En dichas filas, cada molécula de BTB presenta su anillo central y dos periféricos adsorbidos al

HOPG mientras que el tercer anillo se encuentra elevado y dispuesto encima del anillo central de la BTB adyacente en su fila. A su vez, las filas alternadas se encuentran unidas por formación de puente H por enfrentamiento directo de dos grupos $-COOH$ de solutos presentes en dos filas adyacentes. En conclusión mediante el análisis de la estructura de puente H puede comprenderse la estabilidad similar existente entre las diferentes estructuras de la BTB/HOPG a pesar de la diferencia en la densidad superficial. Es decir, la pérdida energética debido a la disminución de la densidad superficial (desde la fase cerrada a la abierta) queda compensada por el aumento en la energía de enlace de los puentes H.

Una diferencia clara entre estas estructuras radica en los ángulos de rotación de los anillos aromáticos periféricos de la BTB debido a la gran flexibilidad que presenta dicha molécula. En la Figura 5.7 se observan diferentes etapas de la adsorción de una molécula de BTB en el vacío sobre una superficie de grafeno a 10 K.

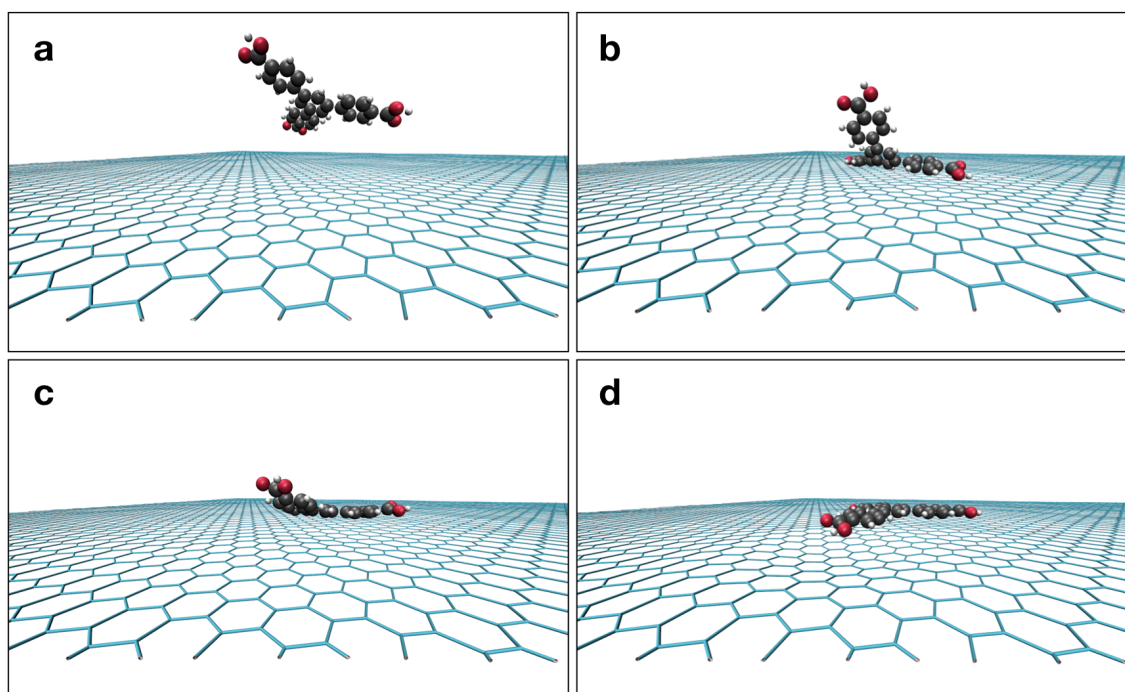


Figura 5.7: Diferentes etapas del aterrizaje de una molécula de BTB desde el vacío sobre una capa de grafeno. Se aprecia la gran flexibilidad presente en dicha molécula previo a la adsorción plana sobre la superficie.

Esta simple simulación confirma la alta flexibilidad que presenta la BTB debido a

la posibilidad de rotación de los anillos aromáticos sobre los ejes C-C. Al final de la simulación (Figura 5.7d) la molécula ya se acuesta completamente sobre la superficie maximizando la energía de vdW entre los anillos aromáticos y la superficie.

Esta alta flexibilidad influye directamente en la formación de las redes supra-moleculares de BTB. Se encontró que a medida que aumenta el empaquetamiento molecular, los anillos aromáticos tienden a rotar sobre el eje del enlace C-C quedando fuera del plano de la superficie tal como sucede para las estructuras oblicua y compacta. Contrariamente, en la estructura abierta, la BTB puede adsorberse perfectamente plana a la superficie debido al mayor grado de libertad que le confiere el bajo cubrimiento superficial, maximizando así las interacciones de puente H entre grupos carboxílicos de moléculas adyacentes. El grado de rotación de dichos anillos aromáticos influye directamente en la distancia, y por ende, en la energía de enlace de los puentes H formados.

Con el objeto de poder visualizar la magnitud de las vibraciones/rotaciones para BTB hexagonal, en la Figura 5.8 se comparan las vistas laterales obtenidas de simulaciones realizadas a 10 y 300 K.

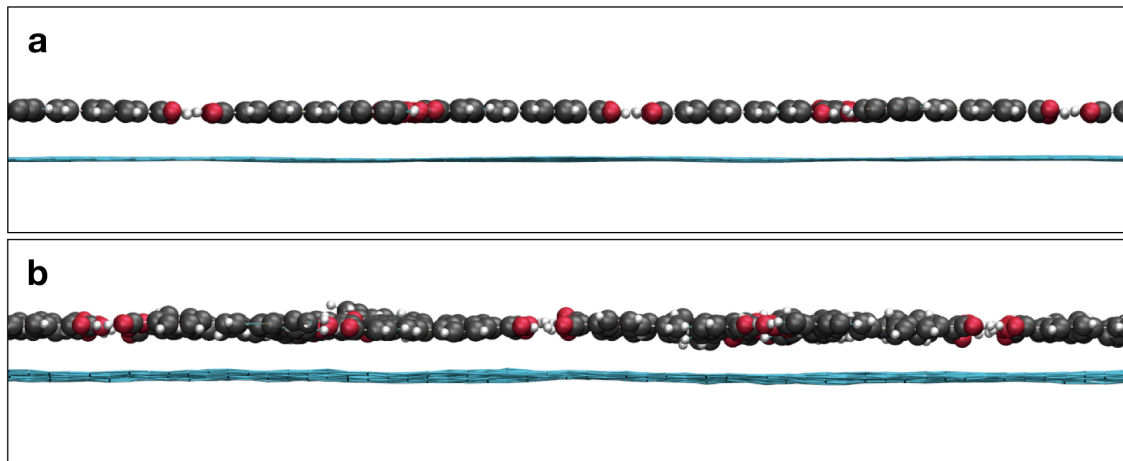


Figura 5.8: Estructuras optimizadas obtenidas a partir de la dinámica reactiva de la red supramolecular abierta de la BTB vista de costado simuladas a: a) 10 K y b) 300 K.

Como puede verse, a la temperatura más baja los anillos se encuentran en una configuración plana, paralela a la superficie del carbono. En cambio, a 300 K se

puede apreciar la rotación de los anillos alrededor del enlace C-C. Esto produce un aumento de la distancia promedio de puente H entre carboxilos enfrentados que tiene un efecto desestabilizador sobre la estructura y explica el proceso de ruptura de ésta a temperaturas mayores.

Seguidamente, para tener una visión más real de lo que sucede durante las medidas de STM en la interfaz sólido|líquido, en la Figura 5.9 se presenta la estructura abierta de la BTB estabilizada por moléculas de solvente dispuestas dentro de los poros característicos. En el panel A de la Figura 5.9 puede verse cómo se adsorben entre 10 y 11 moléculas de ácido nonanoico dentro de cada uno de los poros formados por 6 moléculas de BTB. Otro dato interesante es que las moléculas del solvente se adsorben de forma plana como las moléculas de BTB, quedando fuera del plano superficial tal como se observa en el panel B de la Figura 5.9.

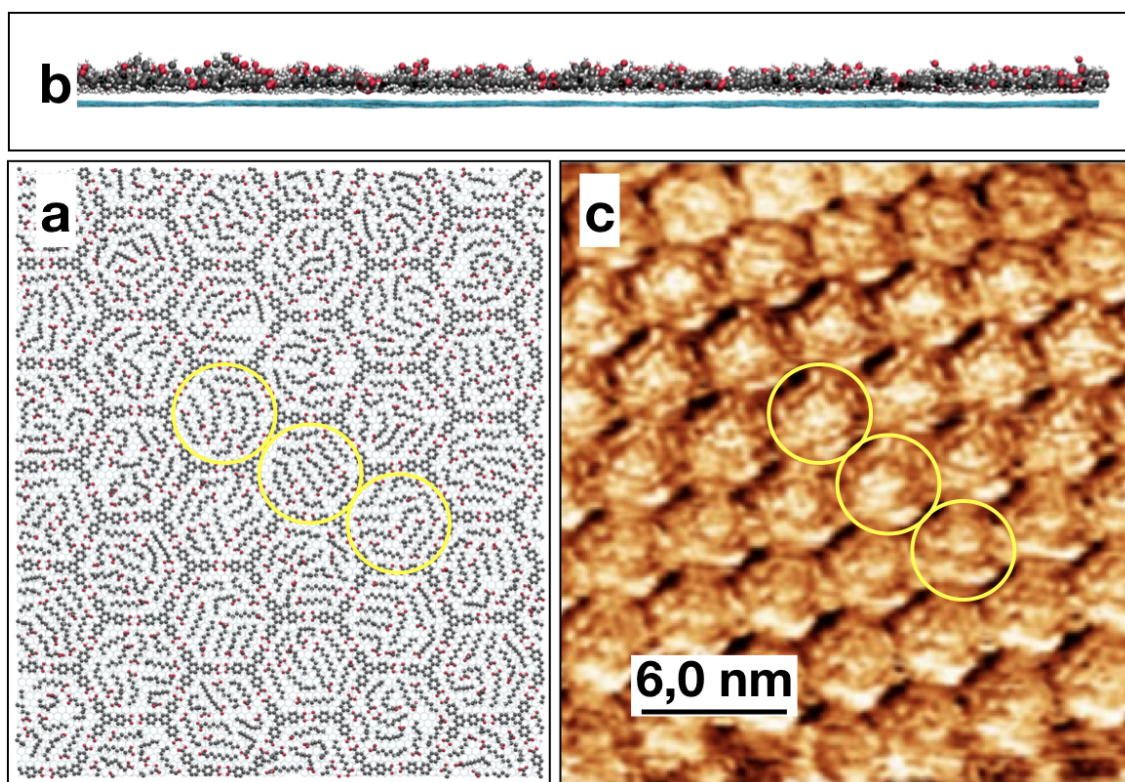


Figura 5.9: Estructura optimizada para la fase abierta de la BTB sobre HOPG estabilizada por moléculas de ácido nonanoico vista a) de arriba, b) de costado; y c) imagen de STM mostrando el efecto de inversión de punta en la interfaz sólido|líquido.

En este punto cabe recordar que durante la medida de STM en la interfaz sólido|líquido, hay presente una gran cantidad de moléculas del solvente empleado. Son estas moléculas que pueden adsorberse a la punta del STM durante la toma de imágenes creando un efecto muy interesante conocido como "tip inversion" (inversión de punta, en inglés). Este efecto es detectado automáticamente durante la medida de STM ya que deja de observarse la estructura abierta de poros "vacíos" de la BTB y comienza a observarse como poros "llenos". Durante este efecto el sistema deja de detectar las moléculas adsorbidas de BTB y solo observa al solvente que se encuentran dentro de los poros, generando así la imagen de poros llenos. En el panel C de la Figura 5.9 se presenta una imagen típica obtenida con el efecto de tip inversión para una estructura abierta de BTB/HOPG.

El estudio computacional de la adsorción individual de C3-ALD y N3-ALD sobre HOPG es un claro ejemplo del enriquecimiento y complemento que generan los cálculos computacionales. Para poder interpretar desde un punto de vista molecular cuáles son las interacciones que originan las estructuras observadas experimentalmente, se realizaron numerosas simulaciones de dinámica molecular a partir de distintas estructuras que se construyeron tomando como referencia las imágenes experimentales así como también, en base a cierta predicción química, según los posibles enlaces puentes hidrógeno que podrían formarse. Algunas de estas dinámicas convergieron a la misma estructura mientras que otras dinámicas evolucionaron, permitiendo obtener estructuras que no habían sido predichas inicialmente. La Figura 5.10 resume las 6 estructuras más estables encontradas para la adsorción de C3-ALD sobre una capa de grafeno mientras que la Figura 5.11 muestra el detalle de la estructura de puente H de dichas redes. Por su lado, la Figura 5.12 muestra la variación de la energía total del sistema en función del tiempo de dinámica, llegando hasta 2.5 ns, que se corresponde con un millón de pasos de simulación. Las energías son comparables pues en la misma celda de grafeno se consideraron 80 moléculas de C3-ALD en cada uno de los casos a una temperatura de 100 K. Se utilizó esta temperatura baja con el objetivo de acelerar el proceso de "cristalización" de las estructuras.

La mayoría de las estructuras pueden verse como formadas por el ensamble de “cintas” de moléculas de C3-ALD. Por lo tanto, se deben considerar tanto los puntos de unión de las moléculas de C3-ALD dentro de una cinta así como también los puntos de unión que unen a las cintas entre sí. A modo de ejemplo, en la estructura de la Figura 5.10E, las líneas verdes indican la posición de las cintas, formadas por dímeros de moléculas de C3-ALD enfrentadas, mientras que el círculo amarillo indica los puntos de contacto donde los puentes hidrógeno estabilizan dicha cinta. Por otra parte, el círculo azul (Figuras 5.10E y 5.11E) señala los puentes hidrógenos formados entre los grupos -CHO de las moléculas que unen a dos cintas entre sí. Un pequeño desplazamiento de las moléculas perteneciente a las cintas de la estructura exhibida en el panel E de la Figura 5.10 podría generar otros tipos de cintas de C3-ALD. A su vez, los puntos de contacto entre cintas (círculo azul) también pueden ser modificados por un desplazamiento entre dichas cintas. A partir de estos grados de libertad pueden generarse la mayoría de las estructuras observadas en la Figura 5.10.

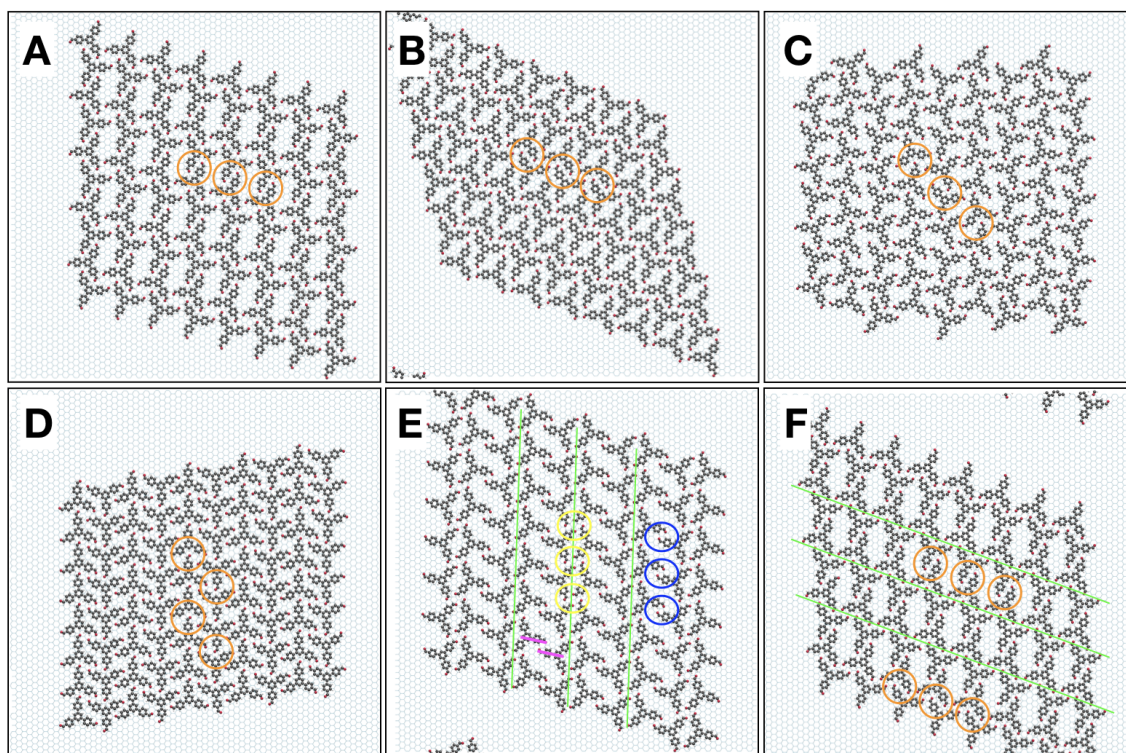


Figura 5.10: Resumen de las estructuras optimizadas observadas como resultado de la dinámica reactiva de C3-ALD sobre una capa de grafeno.

Tal como se muestra en los perfiles de energía de la Figura 5.12, la estructura de la Figura 5.10E posee la menor energía de formación. Esto se debe a que esta estructura posee la menor cantidad de puntos de contacto entre cintas. Esto puede deberse a la existencia de numerosos espacios vacíos entre dichas cintas. Para maximizar su contacto mediante enlaces puente H y aumentar la estabilidad de la red es posible acercarlas desplazando las moléculas a través de los brazos de la C3-ALD (líneas de trazo rosa). Como resultado de la modificación de dichos puntos de contactos, se obtienen las estructuras exhibidas en los paneles C,D y A de la Figura 5.10. El aumento de la energía total exhibida en la Figura 5.12 confirma dicho aumento de la estabilidad de la red. Las diferencias principales de estas redes con la estructura menos estable radican en el aumento de la densidad superficial molecular y en la formación de puente H de los átomos de O del grupo -CHO con los H del anillo central de una C3-ALD vecina tal como se observa en los círculos naranjas de las Figuras 5.10 y 5.11. La mayor estabilidad de dichas redes sugiere que estos puntos de contacto presentan una mayor energía de enlace de puente H. Esto es confirmado por el hecho de que la estructura menos estable (C3-ALD-E) no posee ninguno de dichos puentes H.

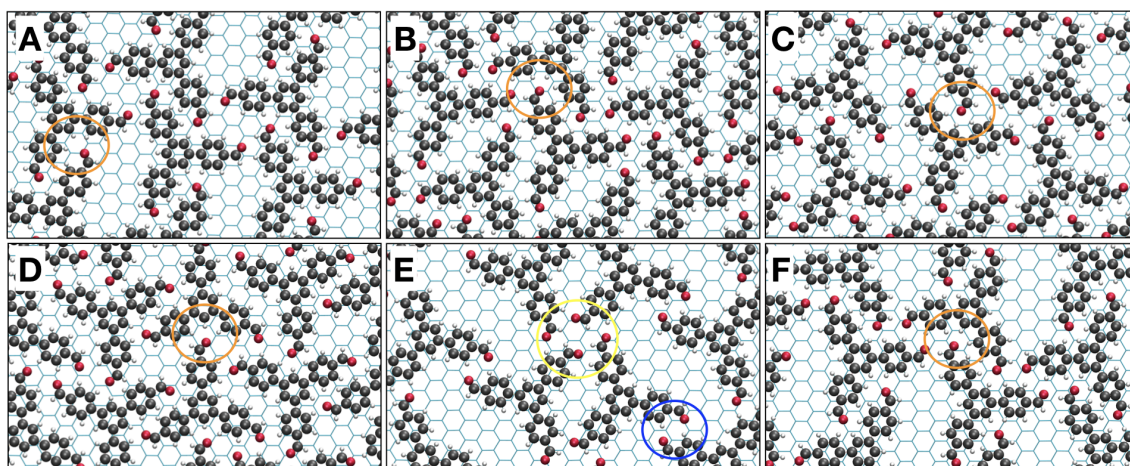


Figura 5.11: Detalle de las estructuras de puente H de las estructuras optimizadas observadas en la Figura 5.10

Por último, la estructura más estable es aquella que maximiza el contacto entre las

moléculas dentro de cada cinta y a su vez entre las cintas. Esta estructura se presenta en la Figura 5.10F y es justamente la encontrada experimentalmente en la interfaz sólido|líquido tal como se exhibió en la Figura 5.4b. En esta estructura, el oxígeno de los aldehídos apunta hacia el anillo central de la molécula vecina, interactuando con 3 átomos de H: uno del anillo central y los otros dos correspondientes a los anillos adyacentes. A su vez, la interacción entre los brazos moleculares que exponen las cintas también sigue este mismo patrón: el átomo de O del brazo de una cinta interactúa con la cavidad de la molécula de la cinta adyacente tal como se indica con círculos naranjas en las Figuras 5.10F y 5.11F. Nuevamente, se corrobora el hecho de que dicho enlace de puente H genera una gran estabilización de la red. Por su lado, en la Figura 5.12 se aprecia que esta estructura exhibe la mayor energía total junto con la red supramolecular C3-ALD-B.

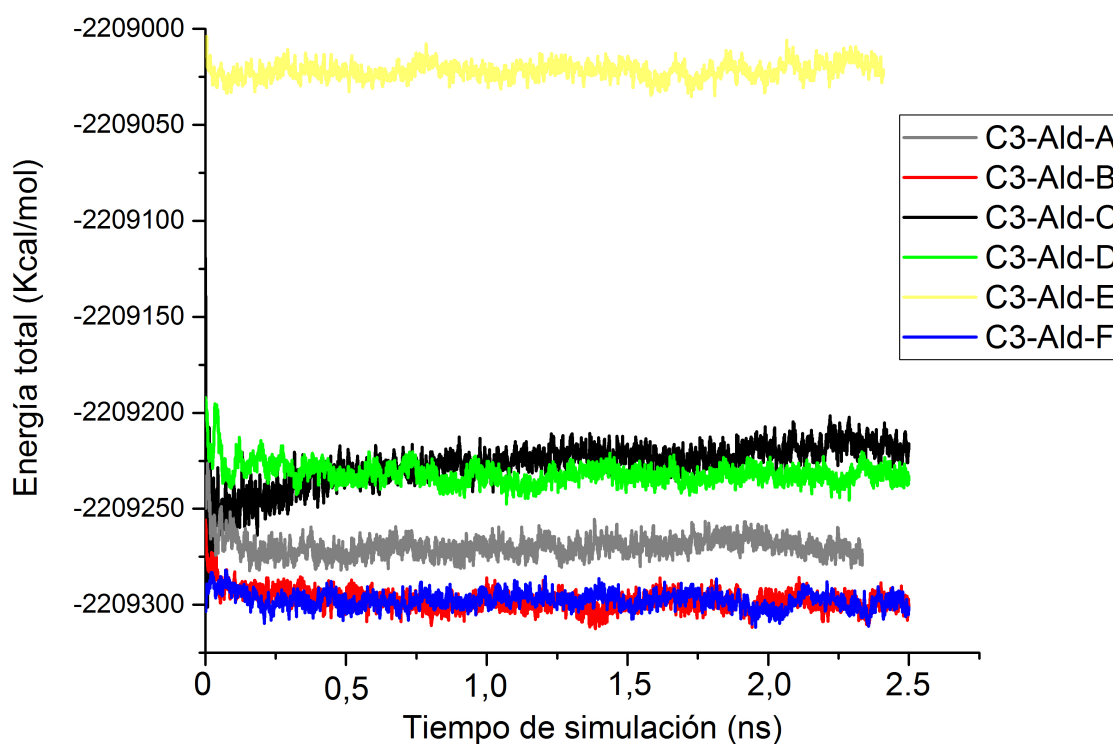


Figura 5.12: Perfil de energía total vs tiempo de simulación obtenido para las dinámicas reactiva de C3-ALD sobre una capa de grafeno.

No obstante, a diferencia de la estructura C3-ALD-B, la fase C3-ALD-F al ser de menor densidad molecular superficial, presenta cavidades que permiten la adsorción de moléculas de solvente de forma similar a la fase hexagonal de la BTB (Figura 5.9). Esto generaría una marcada disminución de la energía total y explicaría el hecho de que la red supramolecular exhibida en la Figura 5.10F es la única estructura observada experimentalmente.

Para finalizar esta sección, a continuación se mostrarán los resultados correspondientes a las dinámicas reactivas realizadas para la formación de redes supramoleculares de N3-ALD sobre una capa de grafeno. De la misma forma que para los estudios de C3-ALD, las estructuras iniciales se crearon a partir de cierta predicción química así también como de la ayuda de las imágenes experimentales obtenidas en la interfaz sólido|líquido. En estos sistemas se utilizaron 63 moléculas de N3-ALD por celda corriendo la dinámica por un tiempo total de 2.5 ns. Nuevamente, los cálculos permiten un entendimiento profundo de la formación de redes supramoleculares ya que, en total contraste con las medidas experimentales, la dinámica reactiva permite la obtención de una gran cantidad de nanoestructuras. Las estructuras más estables resultantes del estudio computacional de N3-ALD se presentan en los paneles A, B y C de la Figura 5.13.

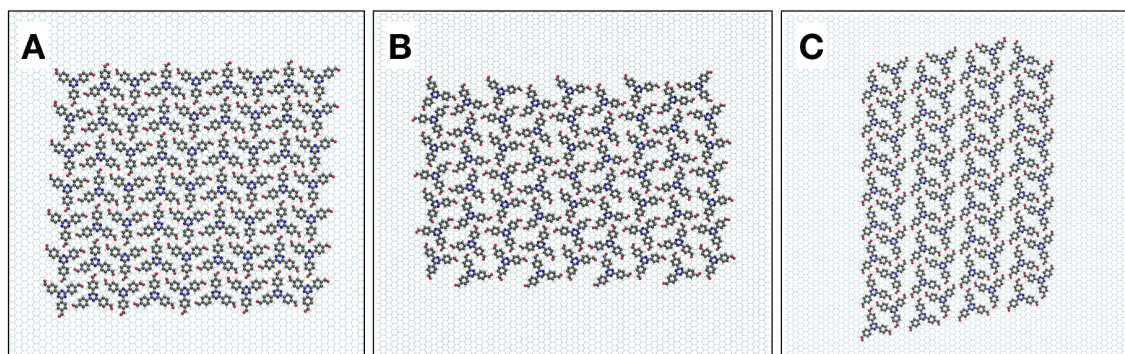


Figura 5.13: Resumen de las estructuras de optimizadas observadas como resultado de la dinámica reactiva de N3-ALD sobre una capa de grafeno.

Al igual que en la adsorción de C3-ALD, estas redes se forman por el ensamble de cintas moleculares, debiendo maximizar los puntos de contacto tanto dentro como

fuera de cada cinta. De forma general, estas estructuras presentan los mismos puntos de contactos analizados en las redes de C3-ALD, es decir, puentes H formados entre los grupos -CHO de moléculas vecinas y entre átomos de O de un grupo -CHO con átomos de H de los anillos aromáticos periféricos de la N3-ALD vecina. No obstante, la modificación del entorno electrónico (par de electrones no enlazantes) y atómico (la N3-ALD no presenta átomos de H en el anillo central) generado por el átomo de N en el anillo central de la N3-ALD sugiere una diferencia apreciable, comparado con la C3-ALD, en las energías de enlaces de puente H. Esto debe influir directamente en la energía total de la red y, por ende, en la estabilidad de las redes supramoleculares. En este sentido, a continuación se detallan las energías totales finales obtenidas para cada una de las estructuras presentadas en la Figura 5.13.

Energía total N3-ALD_n

$$N3-ALD_A = -2072883 \text{ Kcal/mol}$$

$$N3-ALD_B = -2072675 \text{ Kcal/mol}$$

$$N3-ALD_C = -2072668 \text{ Kcal/mol}$$

Estas energías indican que las fases N3-ALD-B y N3-ALD-C, exhibidas en los paneles B y C de la Figura 5.13, presentan una estabilidad similar. Sumado a esto, los resultados de la dinámica reactiva indican que la red supramolecular mas estable formada por N3-ALD es aquella exhibida en la Figura 5.13A. Notablemente, esta es la red encontrada de forma experimental, tal como se mostró en el panel A de la Figura 5.4. De forma cualitativa, en la Figura 5.13 puede verse que esta red es la que presenta mayor densidad superficial molecular teniendo en cuenta la ausencia de grandes cavidades. En su estructura molecular, se aprecia que la fase N3-ALD-A presenta cintas de N3-ALD alternadas formadas por interacción de puente H entre el átomo de O de un grupo -CHO y el de H de un anillo periférico logrado mediante la inserción del brazo molecular de una N3-ALD en la cavidad de una molécula vecina.

Por su lado, dichas cintas alternadas se encuentran unidas entre si mediante puentes H formados por interacción directa entre dos grupos aldehídos vecinos.

Por último cabe destacar que, todas las redes formadas tanto por C3-ALD como N3-ALD presentan la similitud que son de alto cubrimiento, en total contraste con la estructura de poros observada para la adsorción de BTB. El hecho de la modificación de los grupos -COOH presentes en la BTB por grupos -CHO presentes en la C3-ALD y la N3-ALD influye directamente en las energías de puente H. Esto sugiere que la disminución de dicha energía de enlace de H entre los grupos aldehídos inhibe la formación de la fase abierta. En este sentido, la pérdida energética por bajo cubrimiento ya no se ve compensada por las altas energías de puente H, como sucede en la fase abierta formada por la BTB. Otro hecho notable que surge del análisis computacional de todas las estructuras, es la formación de puente H entre los átomos de oxígeno, presentes en los grupos COOH y CHO, y los átomos de H no pertenecientes a dichos grupos funcionales de moléculas vecinas. Es decir, el enlace de puente H esperable es aquel presente entre el átomo de O de un grupo funcional y el H del grupo funcional de una molécula vecina. No obstante, en todas las estructuras presentadas puede apreciarse la formación de estos enlaces que involucran los átomos de O de los grupos funcionales y átomos de H perteneciente a los anillos aromáticos centrales o periféricos tanto en la BTB como C3-ALD y N3-ALD. Gracias a las dinámicas moleculares reactivas, se pudo corroborar que dichos puentes H existen y son, además, esenciales para la estabilidad de las redes supramoleculares.

5.4. Formación de redes supramoleculares binarias en la interfaz sólido|líquido

Con el objetivo de formar redes supramoleculares más complejas sobre HOPG, en esta sección se presentarán dos redes binarias formadas exitosamente en la interfaz sólido|líquido. Para lograrlo, se empleó el mismo método de Drop Casting de los componentes binarios (BTB+BPTB y BTB+N3-ALD) sobre una superficie limpia de HOPG. Luego de realizar un análisis de las celdas unidades y la disposición

superficial que presentan ambos componentes en la red binaria, se mostrarán los resultados de la modificación del campo eléctrico aplicado por el STM. Para comenzar, se presenta un análisis detallado del sistema binario formado por BTB y BPTB en diferentes relaciones de concentración. Se prepararon soluciones de diferente composición en ácido nonanoico y se depositaron sobre HOPG para ser medido en la interfaz sólido|líquido usando el STM a temperatura ambiente.

Con el objetivo de entender la influencia de la BPTB en el proceso de switch de la BTB, se analizaron una gran cantidad de muestras con diferentes relaciones de BTB:BPTB tal como se presenta en la Figura 5.14.

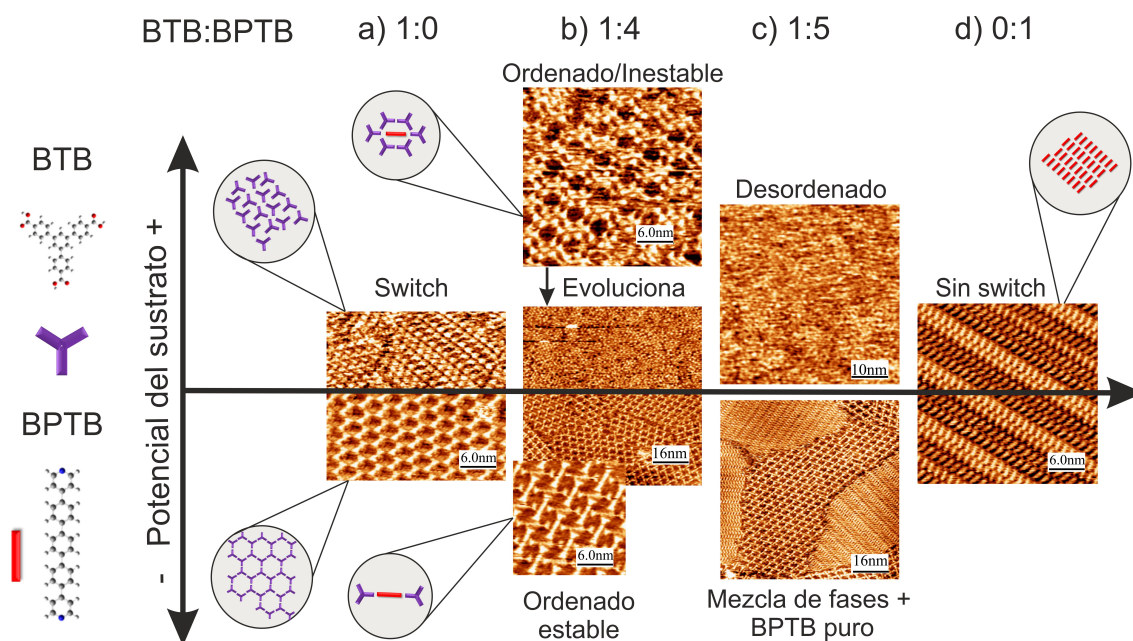


Figura 5.14: Moléculas de BTB y BPTB. (a)-(d) Imágenes de STM a corriente constante en ácido nonanoico sobre HOPG a diferentes relaciones de BTB:BPTB y signo del potencial de la muestra. (a) Pura BTB, estructura cerrada (abierta) en potenciales positivos (negativos). (b) Mezcla 1:4: Red ordenada pero inestable a potenciales positivos y estable a potenciales negativos. (c) Mezcla 1:5 Estructura binaria desordenada a potenciales positivos y ordenada en negativos + islas de puro BTB. (d) Puro BPTB sin comportamiento de switch con el signo potencial del bias.

Cuando la concentración de BTB es mayor o igual a la de BPTB (relaciones 5:1, 5:2, 5:3 y 1:1) se observa la estructura típica de la BTB pura (Figura 5.14a), esto es, estructura cerrada en potenciales positivos y abierta en potenciales negativos. No

obstante, en potenciales positivos se observa un desorden creciente en la estructura de BTB generado por la presencia de BPTB en la interfaz. Contrariamente, cuando la concentración de BPTB > BTB como es el caso de la mezcla BTB:BPTB en relación 1:4 se observan dos estructuras. Sumado a esto, cabe destacar que éstas dos estructuras son dependientes del potencial del bias. Por un lado, en potenciales negativos, se observa una estructura binaria regular y ordenada como se muestra en el panel inferior de la Figura 5.14b. Su celda unidad contiene 4 moléculas de BTB y 2 de BPTB como se detalla en la Figura 5.15a.

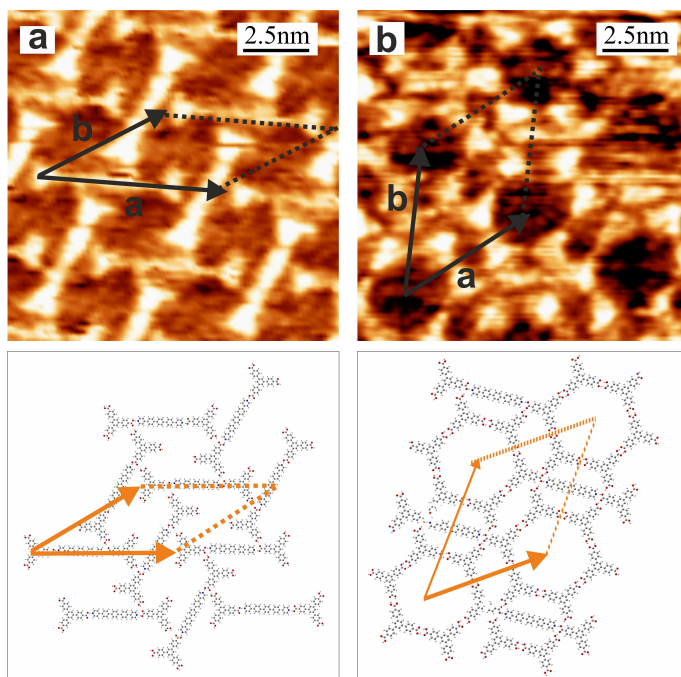


Figura 5.15: Imágenes de STM tomadas a corriente constante y el arreglo molecular del modelo de (a) estructura binaria regular y estable a potenciales negativos (-1170 mV, 50 pA) y (b) estructura binaria ordenada y metaestable a bias positivos (770 mV, 122 pA)

Sus parámetros de red son: $a_I=(7,4 \pm 0,1)$ nm y $b_I=(5,7 \pm 0,1)$ nm formando un ángulo de $30 \pm 2^\circ$. Por otro lado, a potenciales positivos, también se observa una estructura ordenada pero metaestable tal como se detalla en el panel superior de la Figura 5.14b. Su celda unidad contiene 6 moléculas de BTB y solo una de BPTB, siendo sus parámetros de red $a_{II}=(5,9 \pm 0,1)$ nm y $b_{II}=(5,5 \pm 0,1)$ nm,

formando un ángulo de $48 \pm 1^\circ$. Este polimorfo metaestable se puede observar hasta unos 15 minutos luego de la deposición de las moléculas sobre la superficie. Pasado este tiempo, la estructura evoluciona a una fase desordenada exhibiendo mayormente moléculas de BTB en la interfaz sólido|líquido como se detalla en la Figura 5.14b. Esta evolución en el tiempo se atribuye al hecho de que, a potenciales positivos, la estructura ordenada es cinéticamente favorecida pero no es termodinámicamente estable. Además, teniendo en cuenta el cambio estructural entre imágenes consecutivas junto con la observación de protuberancias y el alto nivel de ruido durante las medidas, se puede suponer la presencia una gran difusión superficial y numerosos procesos de adsorción y desorción entre las moléculas y el HOPG durante la evolución de la red.

La estructura binaria ordenada obtenida a potenciales negativos (Figura 5.14b) aparece a partir de una relación BTB:BPTB/1:2. Sin embargo, las condiciones óptimas para encontrar esta red binaria son utilizando las relaciones 1:4 o 1:5. Sumado a esto, las muestras formadas por una relación 1:5 exhiben, no solo la estructura binaria, sino que también dominios de BPTB puro, como se aprecia en la Figura 5.14c. Por último, como se explicó la sección anterior, la estructura formada por BPTB puro (0:1), presenta una estructura ordenada y no dependiente del potencial del bias.

Las estructura binarias obtenidas como resultado de una relación BTB:BPTB/1:4 (Figura 5.14b) responden a la dirección del campo eléctrico aplicado. En este sentido la modificación del potencial de positivo a negativo inmediatamente genera la restauración de la estructura ordenada y estable en el mismo barrido como se observa en la Figura 5.16a. Esto puede realizarse ya sea partiendo de la estructura ordenada (metaestable) o desordenada (estable) observada en potenciales positivos. El proceso inverso, establece exclusivamente la estructura desordenada estable (Figura 5.16b) sin posibilidad de obtención de la estructura ordenada debido a que no es la favorecida termodinámicamente.

Continuando con el análisis, se requiere un exceso de 2,5 veces de BPTB para obtener una estructura en la cual solo la mitad de las moléculas en la superficie son de BPTB (Figura 5.15a). Un exceso de 4 veces de BPTB es necesario para

observar (en potenciales positivos) una estructura en la cual solo un sexto de las moléculas en la superficie son de BPTB (Figura 5.15b). Esto podría indicar ya sea una diferencia en la energía de adsorción de la BTB y BPTB al HOPG o bien, diferente solubilidad en la interfaz sólido|líquido. No obstante, la presencia de ambas moléculas en solución todavía permite un orden colectivo que, además, puede ser controlado por el potencial de la muestra en un STM. En potenciales negativos, las estructuras estables se consiguen en soluciones diluidas de BTB. Estas observaciones prueban la teoría que el campo eléctrico local inducido favorece diferentes conformaciones dependientes de la transferencia de carga con la superficie, que lleva a diferentes polimorfos dependientes del signo del potencial aplicado.

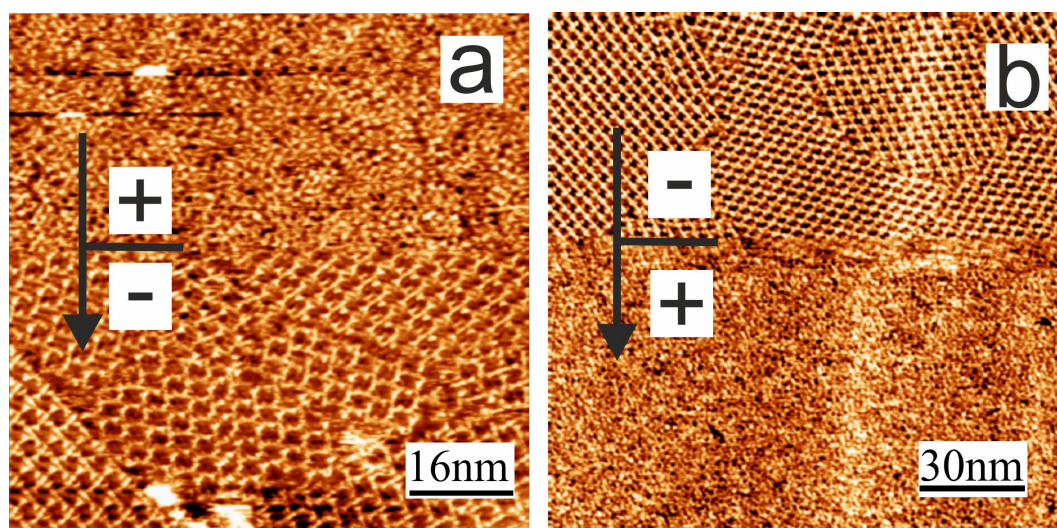


Figura 5.16: Comportamiento como interruptor reversible de la estructura binaria. Las flechas indican el sentido del scan. (a) De positivo a negativo aparece la estructura ordenada (850 a -850 mV, 26 pA) y (b) De negativo a positivo, el sistema regresa al estado desordenado (-830 a 850 mV, 30 pA)

Continuando con las redes binarias, se realizó un estudio de la adsorción binaria de BTB y N3-ALD sobre HOPG. Notablemente se encontró una gran dependencia de la red resultante con la concentración de los solutos en la interfaz sólido|líquido. La red supramolecular binaria formada exitosamente es la que surge de la mezcla de BTB y N3-ALD en proporciones 5:1 respectivamente. Dicha red cubre toda la superficie escaneada como se exhibe en la Figura 5.17a. A pesar de que ambas

moléculas presenten una geometría similar, se pueden identificar cada una de ellas en la red binaria. Esto podría deberse a la diferencia en la estructura electrónica por la presencia de átomos de N en el anillo central de la N3-ALD, sumado a la gran resolución molecular obtenida en la imagen exhibida en Figura 5.17b. Dicha red binaria esta compuesta por filas de la estructura porosa formadas por 6 moléculas de BTB, separados por un dímero molecular de N3-ALD.

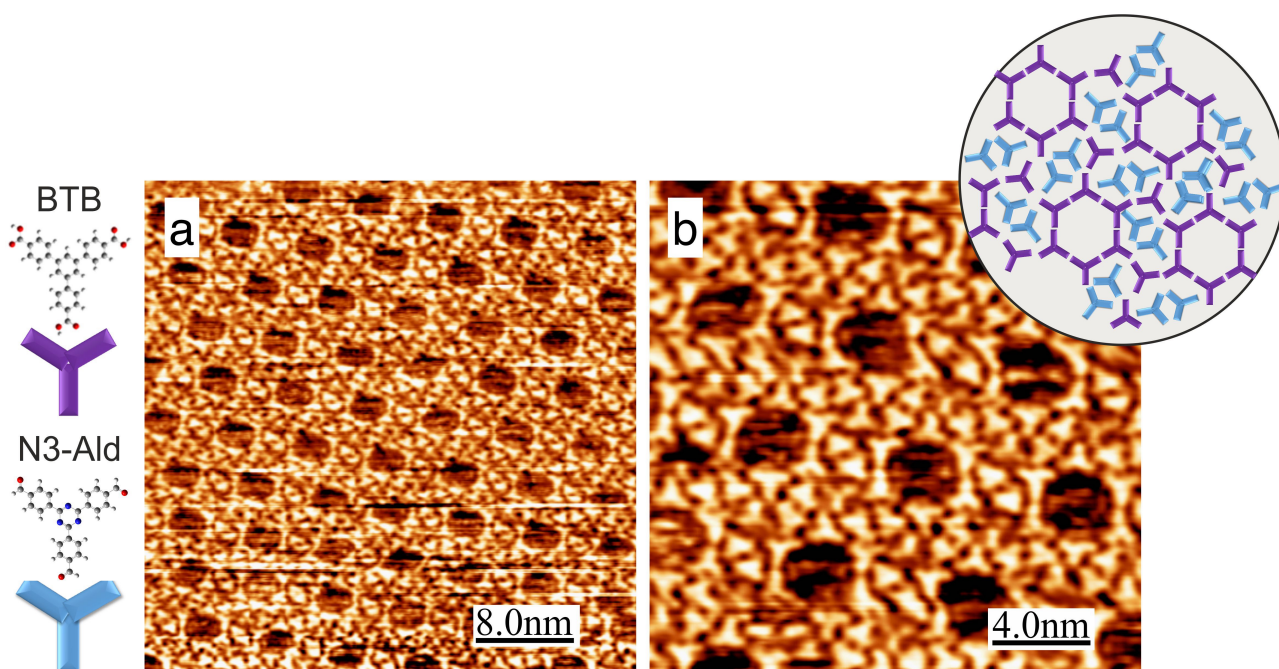


Figura 5.17: Imágenes de STM mostrando la red binaria de BTB:N3-ALD en la interfaz sólido|líquido al utilizar una relación 5:1 sobre HOPG en ácido nonanoico.

Con el objetivo de analizar las propiedades de switch molecular, se estudió el efecto de la modificación de la dirección del campo eléctrico entre la punta del STM y la muestra en la configuración de la red binaria de BTB y N3-ALD. Como era de esperar, dicha red se destruye completamente en potenciales positivos debido a que la estructura porosa de la BTB solo es estable en potenciales negativos, como se discutió en la sección 5.2. Además el sistema se vuelve altamente inestable, imposibilitando la toma de imágenes, indicando una gran movilidad en la interfaz sólido|líquido como producto de la modificación del signo del potencial. Al retornar a potenciales negativos, la superficie exhibe, no solo la estructura binaria sino que

también dominios de N3-ALD como se muestra en la Figura 5.18. Esto indica que la red binaria no es lo suficientemente estable como para generar la restauración total en la zona analizada. Probablemente, el movimiento superficial observado durante la modificación a potenciales positivos genere una composición de BTB/N3-ALD local diferente a la requerida para formar la red binaria. Este resultado indica que la red binaria es sumamente dependiente de la concentración de los solutos, siendo obtenida únicamente como consecuencia de la deposición de BTB:N3-ALD en proporciones 5:1.

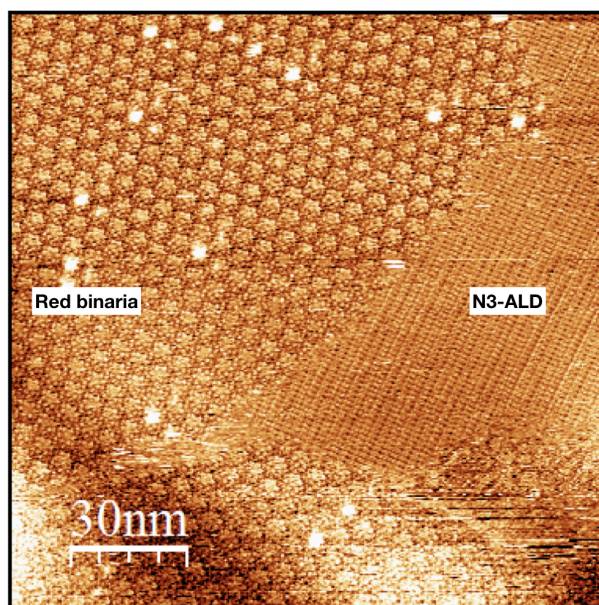


Figura 5.18: Imágenes de STM mostrando la red binaria de BTB/N3-ALD y la red de N3-ALD puro, segregados en fase en la interfaz sólido|líquido. Los poros de la red binaria se aprecian con el efecto inversión de punta.

En efecto, al salir de estas proporciones, se pierden las condiciones óptimas para la obtención de la red binaria. Esto puede verse en la Figura 5.19 en la que se muestran imágenes consecutivas de la estructura resultante de la deposición de BTB y N3-ALD en relación 10:1 sobre HOPG. En estas condiciones la estructura inicial observada en potenciales negativos (Figura 5.19a) es la red abierta de la BTB. Esto indica que, a pesar de estar presente, la N3-ALD no logra introducirse en la red binaria de la BTB debido a su baja proporción en la interfaz. De hecho, al modificar el signo del potencial

aplicado de negativo a positivo, se obtiene automáticamente la estructura compacta de la BTB, comportándose como el sistema puro de BTB/HOPG como se detalló en la Figura 5.3. No obstante, al restaurar el signo del potencial original, no se observa una restauración automática de la red porosa de la BTB como se hubiera esperado para el sistema puro. En efecto, dicha transición configuracional es notablemente tardía ya que deben transcurrir unos segundos para poder observar la aparición de la estructura abierta de la BTB. Como puede apreciarse en la Figura 5.19a la red porosa de la BTB surge lentamente desde los bordes de la imagen y aumenta su área a medida que se toma la imagen.

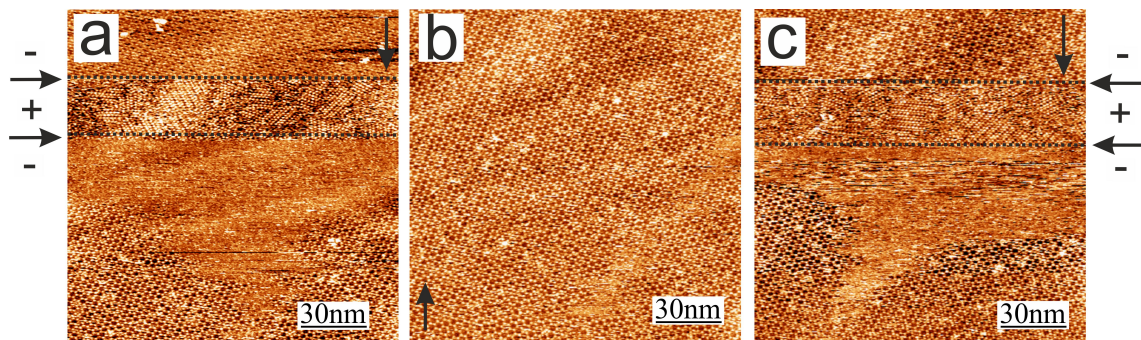


Figura 5.19: Imágenes consecutivas de STM obtenidas para una relación de BTB:N3-ALD 10:1 mostrando la competencia entre la red binaria de BTB/N3-ALD y la red pura de BTB como consecuencia de la modificación del signo del potencial en la interfaz sólido|líquido.

Este efecto de transición tardía puede ser el resultado de la competencia entre la formación red binaria N3-ALD/BTB o la red pura BTB, en potenciales negativos. Evidentemente, la estructura más estable en estas condiciones es la fase pura de la BTB, como se observa en la imagen consecutiva (Figura 5.19b). Por último en la Figura 5.19c se repite la modificación del signo del potencial yendo de $- \rightarrow + \rightarrow -$, observando los mismos resultados discutidos recientemente y confirmando dicha transición tardía como producto de la competencia entre ambas fases en potenciales negativos.

5.5. Conclusiones parciales

Concluyendo, en este capítulo se presentó un análisis detallado del autoensamblado de la 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno sobre HOPG en la interfaz sólido|líquido. Primeramente se mostró cómo se puede seleccionar la morfología superficial de las redes supramoleculares tanto de forma global como local. El primer efecto, se logra ajustando cuidadosamente la concentración del soluto en la interfaz solido/líquido, obteniendo redes moleculares menos densas para menores concentraciones de BTB. Por otro lado la selección local de la morfología superficial de la BTB se obtiene por la variación de la dirección del campo eléctrico aplicado entre la punta del STM y la superficie. Este efecto de switch conformacional permite elegir entre un polimorfo abierto (a potenciales negativos) o uno compacto (a potenciales positivos). Esta transformación molecular es automática y completamente reversible durante todo el tiempo de medición.

Posteriormente, se mostró el efecto de la modificación de algunas características estructurales del soluto en la formación de redes supramoleculares y en sus propiedades de switch. En este sentido, se exhibieron imágenes de STM en la interfaz sólido|líquido de las redes que forman la C3-ALD, N3-ALD y BPTB. A pesar de que tanto la C3-ALD como la N3-ALD presenten una geometría muy similar a la BTB, solo forma redes moleculares compactas. Los resultados sugieren que la modificación del grupo -COOH por -CHO restringe la posibilidad de formación de la fase abierta debido a la interacción débil de puente H entre grupos aldehídos adyacentes. Como resultado de la inexistencia de la fase abierta, el sistema pierde la capacidad de switch conformacional.

Por su lado, a través de cálculos de dinámica molecular reactiva se logró explicar la estabilidad de las redes formadas por la BTB, C3-ALD y N3-ALD en la interfaz sólido|líquido. Para ello se realizaron diferentes análisis en términos de densidad molecular superficial y de interacciones de puentes H entre los adsorbatos en las redes. Por el lado de la BTB, se logró corroborar la estabilidad de las redes observadas experimentalmente. En cambio, para los casos de C3-ALD y N3-ALD se encontraron

más redes supramoleculares que las vistas experimentalmente. Se realizó un análisis detallado de los diferentes tipos de interacciones de puente H posibles en estas redes y se encontró que las redes supramoleculares de C3-ALD y N3-ALD observadas experimentalmente son aquellas que presentan la mayor energía total de red.

En una última sección, se mostró que pueden formarse exitosamente dos redes moleculares binarias en la interfaz sólido|líquido. Por un lado, se mostró cómo la incorporación de una molécula rígida (BPTB) a la red de la BTB permite la creación de una nueva estructura binaria. Dicha red multicomponente es sensible a la concentración de los solutos y responde al efecto del cambio de signo del potencial aplicado de forma reversible entre una red ordenada y otra desordenada. Por otro lado, el polimorfo formado por la BTB y N3-ALD mostró características similares a aquella formada por la BTB pura. No obstante, se observa únicamente a potenciales negativos, ya que se destruye completamente al variar la dirección del campo eléctrico. Sumado a esto, un pequeño exceso de BTB en la interfaz sólido|líquido resulta en la formación de la red pura de la BTB en potenciales positivos y al establecer el potencial en negativo, se observa una transición lenta a la red de nanoporos de la BTB. Dicha transición tardía se atribuye a la competencia entre la red pura de BTB y la red binaria BTB/N3-ALD en potenciales negativos, ganando la primera debido al exceso de BTB en la interfaz.

6 | Conclusiones generales

En la presente tesis doctoral se logró comprender la formación de diversos sistemas nanoestructurados aprovechando el autoensamblado natural de diferentes moléculas a través del empleo de una variedad de técnicas tanto experimentales como teóricas.

Primeramente, se realizó una caracterización detallada de la formación de SAMs de tioles sobre Cu policristalino así también como en dos facetas del oro, el Au(111) y el Au(100). En el estudio del autoensamblado sobre Cu, se encontró que los alcanotioles no solo reducen el óxido de Cu nativo, sino que además forman unos complejos Cu-tiolato en forma de multicapa cuando dicho óxido presenta espesores apreciables. Este óxido puede ser formado anódicamente para favorecer la formación de los complejos Cu-tiolato soportados por la superficie de Cu. En este sentido, se analizó la influencia del largo de cadena del alcanotiol y la polaridad de la solución de formación en la calidad de los complejos Cu-tiolato resultantes. Sumado a esto, se llevó a cabo una caracterización exhaustiva de dichas estructuras por técnicas electroquímicas, espectroscópicas y de fotoemisión sumado a cálculos computacionales que llevaron a un mejor entendimiento de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman.

Seguidamente, en el estudio comparativo de la adsorción de tioles alifáticos y aromáticos sobre Au(111) y Au(100) se encontró una gran influencia del sustrato en la estabilidad electroquímica de las SAMs formadas. En este sentido, se halló un rol fundamental de la hibridación del C* (C unido al grupo -SH) en la diferencia de estabilidad formadas sobre ambas caras del Au. Por un lado, dicha diferencia en estabilidad aumenta notablemente con el largo de cadena del tiol cuando el C* presenta hibridación sp^3 , es decir, cuando se trabaja con tioles alifáticos. En cambio, cuando se trabaja con tioles aromáticos, cuyo C* presenta hibridación sp^2 la diferencia en estabilidad es constante. Sumado a esto, a través de los resultados de fotoemisión, se encontró una diferencia apreciable en la transferencia de carga

del enlace S-Au(hkl) que indica que la energía del enlace S-Au(100) es mayor que el enlace S-Au(111) solo cuando el C* presenta hibridación sp^3 .

Este último resultado llevó a continuar con el estudio comparativo del efecto del plano cristalino del Au en la configuración superficial que adoptan los α, ω alcanoditioles. En este estudio se concluyó, mediante medidas de elipsometría espectroscópica, desorción reductiva y de fotoemisión, que la transición desde una configuración acostada a una parada requiere DTs de mayor largo de cadena cuando se trabaja sobre Au(111). Específicamente, el C4DT forma ensamblajes acostados sobre Au(100) pero parados sobre Au(111) confirmando, nuevamente, que el enlace S-Au(100) es más energético que el enlace S-Au(111).

Por último, se diseñaron y caracterizaron dos tipos de switches: Unos sensibles al pH sobre Au(111) y otros sensibles al campo eléctrico sobre HOPG. El primer switch supramolecular, se formó aprovechando las interacciones de puente H entre los grupos ácidos terminales de una mezcla binaria de tioles adsorbidos de forma homogénea sobre Au(111). La respuesta al estímulo del pH se evidenciaba por cambios en el espesor de la monocapa por formación/ruptura de interacciones de puente H luego de una inmersión corta en medio ácido/básico. En cambio, en las redes supramoleculares formadas sobre HOPG, se puede elegir entre una configuración abierta/cerrada al seleccionar el signo del potencial aplicado por un STM en la interfaz sólido|líquido. En ambos casos se analizó el efecto de la variación de los adsorbatos (MPA/MUA y BTB, respectivamente) en la formación de los ensamblajes moleculares y en el efecto de switch.

7 | Perspectivas Futuras

Toda tesis doctoral genera, al menos, un mínimo desarrollo en un tema en particular y, simultáneamente, nuevas incógnitas o preguntas. Es por esto que a continuación se presentan algunas líneas de investigación que pueden ser de interés y que se desprenden como consecuencia del desarrollo de la presente tesis:

- A. Transferencia de complejos Cu-Tiolato: Teniendo en cuenta la facilidad para sintetizar los complejos Cu-tiolato sobre superficies de Cu policristalino sumado a la extensa caracterización fisicoquímica, se plantea la posibilidad de formar dichas estructuras sobre cualquier sustrato. Este desarrollo consiste en una simple deposición de Cu sobre el sustrato deseado (Au, Si, HOPG, etc.) y su posterior inmersión en la solución de tioles alcalina. Teóricamente, de esta forma uno podría sintetizar las estructuras lamelares de Cu-tiol soportado sobre cualquier superficie teniendo en cuenta que son una plataforma novedosa como precursor para la síntesis de nanohojas de Cu_2S 2D [128, 129].
- B. Formación de switches moleculares sobre Au(111) y Au(100)
 1. *Efecto del plano cristalino del Au:* De forma similar al estudio comparativo de la adsorción de tioles sobre Au(hkl), debe realizarse un análisis de la influencia del plano cristalino en la formación de switches moleculares de MPA/MUA. Se debe determinar si el plano cristalino genera una variación en las proporciones de los tioles en la solución de inmersión para formar el interruptor molecular sobre la nueva superficie de Au.
 2. *Formación por intercambio de ligando y/o en función del tiempo de inmersión:* Debe explorarse la posibilidad de formación de SAMs homogéneas de tioles a través de la inmersión por tiempos cortos en la solución binaria de tioles o por intercambio de ligando largo utilizando una matriz de Au previamente

funcionalizada con el tiol corto.

Publicaciones

Parte de los resultados obtenidos en esta tesis doctoral fueron publicados en revistas internacionales de alto impacto por revisión de pares. A continuación se detallan dichas publicaciones:

- “A pH-Sensitive Supramolecular Switch Based on Mixed Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers on Au(111)”. D. Jacquelín, M. Perez, E. Euti, **N. Arisnabarreta**, F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera y E. M. Patrito*. *Langmuir* 32 (4), **2016**. pp 947-953.
- “STM Bias Voltage-Dependent Polymorphism of a Binary Supramolecular Network”. F.P Cometto*, K. Frank, B. Stel, **N. Arisnabarreta**, K. Kern, M. Lingenfelder*. *Chem. Comm.* 53 (83), **2017**. pp. 11430-11432
- “Comparative Study of the Adsorption of Thiols and Selenols on Au(111) and Au(100)”. **N. Arisnabarreta***, G. Ruano, M. Lingenfelder, E.M. Patrito, F.P Cometto*. *Langmuir* 33 (48), **2017**. pp. 13733-13739
- “Spectroscopic Ellipsometry and Electrochemical and X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Influence of the Crystalline Plane on the Adsorption of Alkanedithiols: Mono Versus Bi-Coordinated Configurations”. **N. Arisnabarreta***, G. Ruano, D.K. Jacquelin, E.M Patrito, F. P. Cometto*. *J. Phys. Chem. C*, 123 (4), **2019**. pp 2278–2286.
- “Growth of Layered Copper-Alkanethiolate Frameworks from Thin Anodic Copper Oxide Films”. **N. Arisnabarreta**, P. Paredes-Olivera, F. P. Cometto, E.M Patrito*. *J. Phys. Chem. C*, 123 (28), **2019**. pp 17283–17295.

8 | Bibliografía

- [1] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, “Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology,” *Chem. Rev.*, vol. 105, pp. 1103–1170, Apr. 2005.
- [2] Y. Chen, Z. Fan, Z. Zhang, W. Niu, C. Li, N. Yang, B. Chen, and H. Zhang, “Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 118, pp. 6409–6455, July 2018.
- [3] Q. Li, J. Zhang, Q. Li, G. Li, X. Tian, Z. Luo, F. Qiao, X. Wu, and J. Zhang, “Review of Printed Electrodes for Flexible Devices,” *Front. Mater.*, vol. 5, 2019.
- [4] M. K. Rajbhar, P. Das, B. Satpati, W. Möller, S. Facsko, R. Böttger, N. Ramgir, and S. Chatterjee, “Joining of two different ceramic nanomaterials for bottom-up fabrication of heterojunction devices,” *Applied Surface Science*, vol. 478, pp. 651 – 660, 2019.
- [5] P. Rai-Choudhury, *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication Vol. 1, Vol. 1.*. Bellingham, WA; London: SPIE Optical Engineering Press ; The Institution of Electrical Engineers, 1997. OCLC: 770354862.
- [6] Y. Xia and G. M. Whitesides, “Soft Lithography,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 37, pp. 550–575, Mar. 1998.
- [7] W. Ho, “Single-molecule chemistry,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, pp. 11033–11061, Dec. 2002.
- [8] n. Gimzewski and n. Joachim, “Nanoscale science of single molecules using local probes,” *Science*, vol. 283, pp. 1683–1688, Mar. 1999.
- [9] J. V. Barth, “Molecular Architectonic on Metal Surfaces,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 375–407, Apr. 2007.
- [10] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, “Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces,” *Nature*, vol. 437, p. 671, Sept. 2005.
- [11] M. De Wild, S. Berner, H. Suzuki, L. Ramoino, A. Baratoff, and T. A. Jung, “Molecular assembly and self-assembly: molecular nanoscience for future technologies,” *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 1006, pp. 291–305, Dec. 2003.
- [12] A. Kühnle, “Self-assembly of organic molecules at metal surfaces,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 14, no. 2, 2009.

- [13] S. M. Barlow and R. Raval, “Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality [review article],” *Surface Science Reports*, vol. 50, pp. 201–341, Aug. 2003.
- [14] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, and F. Besenbacher, “Properties of large organic molecules on metal surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 71, pp. 95–146, June 2003.
- [15] G. Binnig and H. Rohrer, “SCANNING TUNNELING MICROSCOPY,” *Surface Science*, vol. 126, pp. 236–244, 1983.
- [16] A. Ulman, “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers,” *Chem. Rev.*, vol. 96, pp. 1533–1554, Jan. 1996.
- [17] P. A. Lewis, Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, R. K. Smith, L. A. Bumm, K. F. Kelly, and P. S. Weiss, “Control and placement of molecules via self-assembly,” *Nanotechnology*, vol. 12, pp. 231–237, Sept. 2001.
- [18] n. Poirier and n. Pylant, “The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111),” *Science*, vol. 272, pp. 1145–1148, May 1996.
- [19] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, “Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, pp. 4481–4483, June 1983.
- [20] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, and R. G. Nuzzo, “Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 678–688, Jan. 1993.
- [21] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, and R. G. Nuzzo, “Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, pp. 7152–7167, Sept. 1991.
- [22] M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, and M. D. Porter, “Reductive desorption of alkanethiolate monolayers at gold: a measure of surface coverage,” *Langmuir*, vol. 7, pp. 2687–2693, Nov. 1991.
- [23] P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone, S. Bernasek, G. Scoles, T. A. Ramanarayanan, and K. S. Liang, “Structure of octadecyl thiol self-assembled on the silver(111) surface: an incommensurate monolayer,” *Langmuir*, vol. 7, pp. 2013–2016, Oct. 1991.
- [24] C. A. Calderón, C. Ojeda, V. A. Macagno, P. Paredes-Olivera, and E. M. Patrito, “Interaction of Oxidized Copper Surfaces with Alkanethiols in Organic and Aqueous Solvents. The

- Mechanism of Cu₂O Reduction,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 3945–3957, Mar. 2010.
- [25] S. Rauschenbach, G. Rinke, R. Gutzler, S. Abb, A. Albarghash, D. Le, T. S. Rahman, M. Dürr, L. Harnau, and K. Kern, “Two-Dimensional Folding of Polypeptides into Molecular Nanostructures at Surfaces,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 3, pp. 2420–2427, 2017.
- [26] S. Abb, L. Harnau, R. Gutzler, S. Rauschenbach, and K. Kern, “Two-dimensional honeycomb network through sequence-controlled self-assembly of oligopeptides,” *Nature Communications*, vol. 7, p. 10335, Jan. 2016.
- [27] I. Destoop and S. D. Feyter, “Chirality at the Solution/Solid-State Interface,” in *Chirality in Supramolecular Assemblies*, pp. 257–284, John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [28] C.-A. Palma, J. Bjork, M. Bonini, M. S. Dyer, A. Llanes-Pallas, D. Bonifazi, M. Persson, and P. Samorì, “Tailoring Bicomponent Supramolecular Nanoporous Networks: Phase Segregation, Polymorphism, and Glasses at the Solid–Liquid Interface,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 13062–13071, Sept. 2009.
- [29] G. Velpula, T. Takeda, J. Adisoejoso, K. Inukai, K. Tahara, K. S. Mali, Y. Tobe, and S. D. Feyter, “On the formation of concentric 2d multicomponent assemblies at the solution–solid interface,” *Chem. Commun.*, vol. 53, pp. 1108–1111, Jan. 2017.
- [30] S.-L. Lee, Y. Fang, G. Velpula, F. Cometto, M. Lingenfelder, K. Müllen, K. Mali, and F. De, “Reversible Local and Global Switching in Multicomponent Supramolecular Networks: Controlled Guest Release and Capture at the Solution/Solid Interface,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 11608–11617, 2015.
- [31] K. Iritani, K. Tahara, S. De Feyter, and Y. Tobe, “Host–Guest Chemistry in Integrated Porous Space Formed by Molecular Self-Assembly at Liquid–Solid Interfaces,” *Langmuir*, vol. 33, pp. 4601–4618, May 2017.
- [32] S.-L. Lee, H.-J. Wu, Y.-J. Hsu, H.-H. Chen, H.-F. Hsu, and C.-h. Chen, “Biaxial aromatics with face-on/edge-on stacking adaptability: an STM/STS study of 1d nanowires assembled via rotatable ethynyls,” *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 14093–14096, Oct. 2014.
- [33] S. De Feyter and F. C. De Schryver, “Self-assembly at the liquid/solid interface: STM reveals,” *J Phys Chem B*, vol. 109, pp. 4290–4302, Mar. 2005.
- [34] M. Lackinger, S. Griessl, L. Kampschulte, F. Jamitzky, and W. M. Heckl, “Dynamics of grain boundaries in two-dimensional hydrogen-bonded molecular networks,” *Small*, vol. 1, pp. 532–539, May 2005.

- [35] E. L. Spitler and W. R. Dichtel, “Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks,” *Nature Chemistry*, vol. 2, pp. 672–677, Aug. 2010.
- [36] D. F. Perepichka and F. Rosei, “Extending Polymer Conjugation into the Second Dimension,” *Science*, vol. 323, pp. 216–217, Jan. 2009.
- [37] L. Xu, X. Zhou, Y. Yu, W. Q. Tian, J. Ma, and S. Lei, “Surface-Confined Crystalline Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks via on-Surface Schiff-Base Coupling,” *ACS Nano*, vol. 7, pp. 8066–8073, Sept. 2013.
- [38] D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, and F. Charra, “Surface noncovalent bonding for rational design of hierarchical molecular self-assemblies,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 39, pp. 7404–7407, 2007.
- [39] H. Frisch and P. Besenius, “ph-switchable self-assembled materials,” *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 36, no. 4, pp. 346–363, 2015.
- [40] W. A. English and K. W. Hipps, “Stability of a Surface Adlayer at Elevated Temperature: Coronene and Heptanoic Acid on Au(111),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 2026–2031, Feb. 2008.
- [41] X.-H. Kong, K. Deng, Y.-L. Yang, Q.-D. Zeng, and C. Wang, “Effect of Thermal Annealing on Hydrogen Bond Configurations of Host Lattice Revealed in VOPc/TCDB Host–Guest Architectures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 9235–9239, July 2007.
- [42] R. Gutzler, T. Sirtl, J. F. Dienstmaier, K. Mahata, W. M. Heckl, M. Schmittl, and M. Lackinger, “Reversible phase transitions in self-assembled monolayers at the liquid-solid interface: temperature-controlled opening and closing of nanopores,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 5084–5090, Apr. 2010.
- [43] M. O. Blunt, J. Adisojoso, K. Tahara, K. Katayama, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, and S. De Feyter, “Temperature-induced structural phase transitions in a two-dimensional self-assembled network,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 12068–12075, Aug. 2013.
- [44] A. Bellec, C. Arrigoni, G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, and F. Charra, “Solution-growth kinetics and thermodynamics of nanoporous self-assembled molecular monolayers,” *J Chem Phys*, vol. 134, p. 124702, Mar. 2011.
- [45] B. E. Hirsch, K. P. McDonald, B. Qiao, A. H. Flood, and S. L. Tait, “Selective Anion-Induced Crystal Switching and Binding in Surface Monolayers Modulated by Electric Fields from Scanning Probes,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 10858–10869, Oct. 2014.

-
- [46] J. M. Mativetsky, G. Pace, M. Elbing, M. A. Rampi, M. Mayor, and P. Samorì, “Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal–Molecule–Metal Junctions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 9192–9193, July 2008.
- [47] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour, and P. S. Weiss, “Reversible photo-switching of single azobenzene molecules in controlled nanoscale environments,” *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 1644–1648, June 2008.
- [48] D. K. Jacquelin, M. A. Pérez, E. M. Euti, N. Arisnabarreta, F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera, and E. M. Patrino, “A pH-Sensitive Supramolecular Switch Based on Mixed Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers on Au(111),” *Langmuir*, vol. 32, pp. 947–953, Feb. 2016.
- [49] F. Cometto, K. Kern, and M. Lingenfelder, “Local conformational switching of supramolecular networks at the solid/liquid interface,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 5, pp. 5544–5550, 2015.
- [50] Charles Kittel-8th Edition, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 2004.
- [51] F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera, V. A. Macagno, and E. M. Patrino, “Density Functional Theory Study of the Adsorption of Alkanethiols on Cu(111), Ag(111), and Au(111) in the Low and High Coverage Regimes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 21737–21748, Nov. 2005.
- [52] M. Kind and C. Wöll, “Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application,” *Progress in Surface Science*, vol. 7-8, no. 84, pp. 230–278, 2009.
- [53] F. Schreiber, “Structure and growth of self-assembling monolayers,” *Progress in Surface Science*, vol. 65, pp. 151–257, Nov. 2000.
- [54] M. Askerka, D. Pichugina, N. Kuz’menko, and A. Shestakov, “Theoretical prediction of s–h bond rupture in methanethiol upon interaction with gold,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 29, pp. 7686–7693, 2012. PMID: 22594777.
- [55] H. M. Villulas, E. A. Ticianelli, V. A. Macagno, and E. R. Gonzalez, *Electroquímica: fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Secretaría de Extensión Universitaria, U.N.C, 2000.
- [56] D. McMullan, “Scanning electron microscopy 1928–1965,” *Scanning*, vol. 17, pp. 175–185, May 1995.
- [57] C. Zhao, Y. Zhang, C.-C. Wang, M. Hou, and A. Li, “Recent progress in instrumental techniques for architectural heritage materials,” *Heritage Science*, vol. 7, p. 36, June 2019.
-

- [58] F. Dörr, “Ira N. Levine: Molecular Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, Sussex, England 1975, 591 Seiten, Preis: £ 10.50.,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 80, no. 4, pp. 359–359, 1976.
- [59] Andrew R. Barron, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. Rice University, 2012.
- [60] E. M. Patrino, *Estudio óptico y electroquímico de óxidos de circonio y aleaciones de circonio*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 1993.
- [61] K. W. Hipps and G. A. Crosby, “Applications of the photoelastic modulator to polarization spectroscopy,” *J. Phys. Chem.*, vol. 83, pp. 555–562, Mar. 1979.
- [62] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Sept. 2007. Google-Books-ID: tTMn0NKcpjsC.
- [63] M. Prato, R. Moroni, F. Bisio, R. Rolandi, L. Mattera, O. Cavalleri, and M. Canepa, “Optical Characterization of Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 3899–3906, Mar. 2008.
- [64] M. Canepa, G. Maidecchi, C. Toccafondi, O. Cavalleri, M. Prato, V. Chaudhari, and V. A. Esaulov, “Spectroscopic ellipsometry of self assembled monolayers: interface effects. The case of phenyl selenide SAMs on gold,” *Phys Chem Chem Phys*, vol. 15, pp. 11559–11565, July 2013.
- [65] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C (2Nd Ed.): The Art of Scientific Computing*. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1992.
- [66] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. d. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 395502, Sept. 2009.
- [67] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, “ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, pp. 9396–9409, Oct. 2001.
- [68] “ADF2019, Molecular Scientific Computing and Modeling, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com..>”

-
- [69] N. Arisnabarreta, P. Paredes-Olivera, F. P. Cometto, and E. M. Patrito, “Growth of Layered Copper–Alkanethiolate Frameworks from Thin Anodic Copper Oxide Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 17283–17295, July 2019.
- [70] N. Arisnabarreta, G. Ruano, M. Lingenfelder, E. Patrito, and F. Cometto, “Comparative Study of the Adsorption of Thiols and Selenols on Au(111) and Au(100),” *Langmuir*, vol. 33, no. 48, pp. 13733–13739, 2017.
- [71] N. Arisnabarreta, G. D. Ruano, D. K. Jacquelin, E. M. Patrito, and F. P. Cometto, “Spectroscopic Ellipsometry and Electrochemical and X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Influence of the Crystalline Plane on the Adsorption of α,ω -Alkanedithiols: Mono Versus Bi-Coordinated Configurations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, pp. 2278–2286, Jan. 2019.
- [72] B. Li, T. D. Sullivan, T. C. Lee, and D. Badami, “Reliability challenges for copper interconnects,” *Microelectronics Reliability*, vol. 44, pp. 365–380, Mar. 2004.
- [73] J. J. Diaz Leon, D. M. Fryauf, R. D. Cormia, M.-X. M. Zhang, K. Samuels, R. S. Williams, and N. P. Kobayashi, “Reflectometry–Ellipsometry Reveals Thickness, Growth Rate, and Phase Composition in Oxidation of Copper,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 22337–22344, Aug. 2016.
- [74] C. Toparli, A. Sarfraz, and A. Erbe, “A new look at oxide formation at the copper/electrolyte interface by in situ spectroscopies,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 31670–31679, Nov. 2015.
- [75] P. E. Laibinis and G. M. Whitesides, “Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 9022–9028, Nov. 1992.
- [76] Y. Yamamoto, H. Nishihara, and K. Aramaki, “Self Assembled Layers of Alkanethiols on Copper for Protection Against Corrosion,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, pp. 436–443, Feb. 1993.
- [77] G. K. Jennings and P. E. Laibinis, “Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 116, pp. 105–114, Sept. 1996.
- [78] Y. Feng, “Corrosion Protection of Copper by a Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 1, p. 55, 1997.
-

- [79] J. Scherer, M. R. Vogt, O. M. Magnussen, and R. J. Behm, “Corrosion of Alkanethiol-Covered Cu(100) Surfaces in Hydrochloric Acid Solution Studied by in-Situ Scanning Tunneling Microscopy,” *Langmuir*, vol. 13, pp. 7045–7051, Dec. 1997.
- [80] G. K. Jennings, J. C. Munro, T.-H. Yong, and P. E. Laibinis, “Effect of Chain Length on the Protection of Copper by n-Alkanethiols,” *Langmuir*, vol. 14, pp. 6130–6139, Oct. 1998.
- [81] O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, “Protective Properties of Dodecanethiol Layers on Copper Surfaces: The Effect of Chloride Anions in Aqueous Environments,” *Langmuir*, vol. 17, pp. 1483–1487, Mar. 2001.
- [82] G. K. Jennings, T.-H. Yong, J. C. Munro, and P. E. Laibinis, “Structural Effects on the Barrier Properties of Self-Assembled Monolayers Formed from Long-Chain ω -Alkoxy-n-alkanethiols on Copper,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 2950–2957, Mar. 2003.
- [83] D. A. Hutt and C. Liu, “Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol,” *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 400–411, Oct. 2005.
- [84] G. Fonder, F. Cecchet, A. Peremans, P. A. Thiry, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, “Conformational order of n-dodecanethiol and n-dodecaneselenol monolayers on polycrystalline copper investigated by PM-IRRAS and SFG spectroscopy,” *Surface Science*, vol. 603, pp. 2276–2282, Aug. 2009.
- [85] M. Behpour and N. Mohammadi, “Investigation of inhibition properties of aromatic thiol self-assembled monolayer for corrosion protection,” *Corrosion Science*, vol. Complete, no. 65, pp. 331–339, 2012.
- [86] S. Hosseinpour, J. Hedberg, S. Baldelli, C. Leygraf, and M. Johnson, “Initial Oxidation of Alkanethiol-Covered Copper Studied by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 23871–23879, Dec. 2011.
- [87] S. Hosseinpour, M. Schwind, B. Kasemo, C. Leygraf, and C. M. Johnson, “Integration of Quartz Crystal Microbalance with Vibrational Sum Frequency Spectroscopy—Quantification of the Initial Oxidation of Alkanethiol-Covered Copper,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 24549–24557, Nov. 2012.
- [88] S. Hosseinpour, M. Götelid, C. Leygraf, and C. M. Johnson, “Self-Assembled Monolayers as Inhibitors for the Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Formic Acid : A Comparison between Hexanethiol and Hexaneselenol,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 1, pp. C50–C56, 2014.

-
- [89] S. Hosseinpour, M. Forslund, C. M. Johnson, J. Pan, and C. Leygraf, “Atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Cu–Zn alloys protected by self-assembled monolayers of alkanethiols,” *Surface Science*, vol. 648, pp. 170–176, June 2016.
- [90] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Petrovic, and D. Posavec, “Copper Protection by a Self Assembled Monolayer of Alkanethiol Comparison with Benzotriazole,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, pp. C138–C143, Feb. 2007.
- [91] F. Caprioli, A. Martinelli, D. Gazzoli, V. Di Castro, and F. Decker, “Enhanced Protective Properties and Structural Order of Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiols on Copper in Contact with Acidic Aqueous Solution,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 4628–4636, Feb. 2012.
- [92] F. Caprioli, A. Martinelli, V. Di Castro, and F. Decker, “Effect of various terminal groups on long-term protective properties of aromatic SAMs on copper in acidic environment,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 693, pp. 86–94, Mar. 2013.
- [93] W. Yang, T. Li, H. Zhou, Z. Huang, C. Fu, L. Chen, M. Li, and Y. Kuang, “Electrochemical and anti-corrosion properties of octadecanethiol and benzotriazole binary self-assembled monolayers on copper,” *Electrochimica Acta*, vol. 220, pp. 245–251, Dec. 2016.
- [94] F. Sinapi, I. Lejeune, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, “Comparative protective abilities of organothiols SAM coatings applied to copper dissolution in aqueous environments,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 16, pp. 5182–5190, 2007.
- [95] M. Schwind, S. Hosseinpour, C. M. Johnson, C. Langhammer, I. Zorić, C. Leygraf, and B. Kasemo, “Combined in Situ Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring, Indirect Nanoplasmonic Sensing, and Vibrational Sum Frequency Spectroscopic Monitoring of Alkanethiol-Protected Copper Corrosion,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 7151–7161, June 2013.
- [96] G. M. Santos and S. Baldelli, “Monitoring Localized Initial Atmospheric Corrosion of Alkanethiol-Covered Copper Using Sum Frequency Generation Imaging Microscopy: Relation between Monolayer Properties and Cu₂O Formation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 17591–17602, Aug. 2013.
- [97] A. Ferral, E. M. Patrino, and P. Paredes-Olivera, “Structure and Bonding of Alkanethiols on Cu(111) and Cu(100),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 17050–17062, Aug. 2006.
- [98] F. S. Minaye Hashemi, B. R. Birchansky, and S. F. Bent, “Selective Deposition of Dielectrics: Limits and Advantages of Alkanethiol Blocking Agents on Metal–Dielectric Patterns,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 33264–33272, Dec. 2016.
-

- [99] M. M. Sung, K. Sung, C. G. Kim, S. S. Lee, and Y. Kim, “Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Oxidized Copper Surfaces,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 2273–2277, Mar. 2000.
- [100] G. Fonder, F. Laffineur, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, “Alkanethiol-oxidized copper interface: The critical influence of concentration,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 326, pp. 333–338, Oct. 2008.
- [101] V. S. Dilimon, J. Denayer, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, “Electrochemical and Spectroscopic Study of the Self-Assembling Mechanism of Normal and Chelating Alkanethiols on Copper,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 6857–6865, May 2012.
- [102] Y. Zhang, J. Zhou, X. Zhang, J. Hu, and H. Gao, “Solvent polarity effect on quality of n-octadecanethiol self-assembled monolayers on copper and oxidized copper,” *Applied Surface Science*, vol. 320, pp. 200–206, Nov. 2014.
- [103] Y. Wang, J. Im, J. W. Soares, D. M. Steeves, and J. E. Whitten, “Thiol Adsorption on and Reduction of Copper Oxide Particles and Surfaces,” *Langmuir*, vol. 32, pp. 3848–3857, Apr. 2016.
- [104] T. Baše, Z. Bastl, V. Havránek, J. Macháček, J. Langecker, and V. Malina, “Carboranedithiols: Building Blocks for Self-Assembled Monolayers on Copper Surfaces,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 12518–12526, Aug. 2012.
- [105] N. Sandhyarani and T. Pradeep, “An investigation of the structure and properties of layered copper thiolates,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 4, pp. 1294–1299, 2001.
- [106] H. Keller, P. Simak, W. Schrepp, and J. Dembowski, “Surface chemistry of thiols on copper: an efficient way of producing multilayers,” *Thin Solid Films*, vol. 244, no. 1-2, pp. 799–805, 1994.
- [107] D. S. Bergsman, T.-L. Liu, R. G. Closser, K. L. Nardi, N. Draeger, D. M. Hausmann, and S. F. Bent, “Formation and Ripening of Self-Assembled Multilayers from the Vapor-Phase Deposition of Dodecanethiol on Copper Oxide,” *Chem. Mater.*, vol. 30, pp. 5694–5703, Aug. 2018.
- [108] N. S. John, G. U. Kulkarni, A. Datta, S. K. Pati, F. Komori, G. Kavitha, C. Narayana, and M. K. Sanyal, “Magnetic Interactions in Layered Nickel Alkanethiolates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 1868–1870, Feb. 2007.
- [109] B. Pokroy, B. Aichmayer, A. S. Schenk, B. Haimov, S. H. Kang, P. Fratzl, and J. Aizenberg, “Sonication-assisted synthesis of large, high-quality mercury-thiolate single crystals directly from liquid mercury,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 41, pp. 14355–14357, 2010.

-
- [110] B. Busupalli, S. Kummara, G. Kumaraswamy, and B. L. V. Prasad, “Ultrathin Sheets of Metal or Metal Sulfide from Molecularly Thin Sheets of Metal Thiolates in Solution,” *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 3436–3442, June 2014.
- [111] F. Bensebaa, Y. Zhou, A. Brolo, D. Irish, Y. Deslandes, E. Kruus, and T. Ellis, “Raman characterization of metal-alkanethiolates,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 55, no. 6, pp. 1229–1236, 1999.
- [112] A. N. Parikh, S. D. Gillmor, J. D. Beers, K. M. Beardmore, R. W. Cutts, and B. I. Swanson, “Characterization of Chain Molecular Assemblies in Long-Chain, Layered Silver Thiolates: A Joint Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction Study,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 2850–2861, Apr. 1999.
- [113] L. Hu, L. P. de la Rama, M. Y. Efremov, Y. Anahory, F. Schiettekatte, and L. H. Allen, “Synthesis and Characterization of Single-Layer Silver–Decanethiolate Lamellar Crystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 4367–4376, Mar. 2011.
- [114] L. P. de la Rama, L. Hu, Z. Ye, M. Y. Efremov, and L. H. Allen, “Size Effect and Odd–Even Alternation in the Melting of Single and Stacked AgSCn Layers: Synthesis and Nanocalorimetry Measurements,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 14286–14298, Sept. 2013.
- [115] S. D. Giri and A. Sarkar, “Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, pp. H252–H259, Jan. 2016.
- [116] A. Aucejo, M. C. Burguet, R. Munoz, and J. L. Marques, “Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Some n-Alkane Binary Liquid Systems at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, pp. 141–147, Jan. 1995.
- [117] M. Sung, W. Yun, S. Lee, and Y. Kim, “Thermal decomposition of octanethiolate self-assembled monolayers on Cu(111) in UHV,” *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 24, no. 5, pp. 610–612, 2003.
- [118] Y.-H. Lai, C.-T. Yeh, S.-H. Cheng, P. Liao, and W.-H. Hung, “Adsorption and Thermal Decomposition of Alkanethiols on Cu(110),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 5438–5446, May 2002.
- [119] P. Espinet, M. C. Lequerica, and J. M. Martín-Alvarez, “Synthesis, Structural Characterization and Mesogenic Behavior of Copper(I) n-Alkylthiolates,” *Chem. Eur. J.*, vol. 5, pp. 1982–1986, July 1999.
- [120] Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, and B. S. Yeo, “In Situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification
-

- of CuIII Oxides as Catalytically Active Species,” *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 2473–2481, Apr. 2016.
- [121] Y. Deng, Y. Huang, D. Ren, A. D. Handoko, Z. W. Seh, P. Hirunsit, and B. S. Yeo, “On the Role of Sulfur for the Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Formate on CuS_x Catalysts,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, pp. 28572–28581, Aug. 2018.
- [122] M. A. Bryant and J. E. Pemberton, “Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at silver [electrodes],” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 10, pp. 3629–3637, 1991.
- [123] J. P. Kitt and J. M. Harris, “Confocal Raman Microscopy of Hybrid-Supported Phospholipid Bilayers within Individual C18-Functionalized Chromatographic Particles,” *Langmuir*, vol. 32, pp. 9033–9044, Sept. 2016.
- [124] R. G. Snyder, H. L. Strauss, and C. A. Elliger, “Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains,” *J. Phys. Chem.*, vol. 86, pp. 5145–5150, Dec. 1982.
- [125] A. Satta, D. Shamiryan, M. R. Baklanov, C. M. Whelan, Q. T. Le, G. P. Beyer, A. Vantomme, and K. Maex, “The Removal of Copper Oxides by Ethyl Alcohol Monitored In Situ by Spectroscopic Ellipsometry,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, pp. G300–G306, May 2003.
- [126] R. Poreddy, C. Engelbrekt, and A. Riisager, “Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 2467–2477, Mar. 2015.
- [127] H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport, and I. Rubinstein, “Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 4. Superior *n*-Alkanethiol Monolayers on Copper,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 9861–9869, Dec. 1998.
- [128] W. Bryks, M. Wette, N. Velez, S.-W. Hsu, and A. Tao, “Supramolecular precursors for the synthesis of anisotropic Cu₂s nanocrystals,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 17, pp. 6175–6178, 2014.
- [129] W. Bryks, E. Lupi, C. Ngo, and A. R. Tao, “Digenite Nanosheets Synthesized by Thermolysis of Layered Copper-Alkanethiolate Frameworks,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, pp. 13717–13725, Oct. 2016.
- [130] G. E. Poirier, “Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy,” *Chem. Rev.*, vol. 97, pp. 1117–1128, June 1997.
- [131] F. Schreiber, “Self-assembled monolayers: from ‘simple’ model systems to biofunctionalized interfaces,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, no. 28, p. R881, 2004.

-
- [132] P. Pengo, M. Şologan, L. Pasquato, F. Guida, S. Pacor, A. Tossi, F. Stellacci, D. Marson, S. Boccardo, S. Pricl, and P. Posocco, “Gold nanoparticles with patterned surface monolayers for nanomedicine: current perspectives,” *Eur. Biophys. J.*, vol. 46, pp. 749–771, Dec. 2017.
- [133] M.-C. Daniel and D. Astruc, “Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology,” *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 293–346, Jan. 2004.
- [134] D. Aili, M. Mager, D. Roche, and M. M. Stevens, “Hybrid Nanoparticle–Liposome Detection of Phospholipase Activity,” *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 1401–1405, Apr. 2011.
- [135] E. Ertem, M. Diez-Castellnou, Q. K. Ong, and F. Stellacci, “Novel Sensing Strategies Based on Monolayer Protected Gold Nanoparticles for the Detection of Metal Ions and Small Molecules,” *Chem Rec*, vol. 18, pp. 819–828, July 2018.
- [136] P. Ghosh, G. Han, M. De, C. K. Kim, and V. M. Rotello, “Gold nanoparticles in delivery applications,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, pp. 1307–1315, Aug. 2008.
- [137] J. C. Azcárate, G. Corthey, E. Pensa, C. Vericat, M. H. Fonticelli, R. C. Salvarezza, and P. Carro, “Understanding the Surface Chemistry of Thiolate-Protected Metallic Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 3127–3138, Sept. 2013.
- [138] F. Loglio, M. Schweizer, and D. Kolb, “In situ characterization of self-assembled butanethiol monolayers on Au(100) electrodes,” *Langmuir*, vol. 19, no. 3, pp. 830–834, 2003.
- [139] N. Camillone III, C. E. D. Chidsey, G.-y. Liu, and G. Scoles, “Substrate dependence of the surface structure and chain packing of docosyl mercaptan selfassembled on the (111), (110), and (100) faces of single crystal gold,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 4234–4245, Mar. 1993.
- [140] D. Grumelli, F. Maza, K. Kern, R. Salvarezza, and P. Carro, “Surface Structure and Chemistry of Alkanethiols on Au(100)-(1 × 1) Substrates,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 1, pp. 291–296, 2016.
- [141] R. Yamada and K. Uosaki, “Structural investigation of the self-assembled monolayer of decanethiol on the reconstructed and (1×1)-Au(100) surfaces by scanning tunneling microscopy,” *Langmuir*, vol. 17, no. 14, pp. 4148–4150, 2001.
- [142] F. P. Cometto, Z. Luo, S. Zhao, J. A. Olmos Asar, M. M. Mariscal, Q. Ong, K. Kern, F. Stellacci, and M. Lingenfelder, “The van der Waals Interactions of n Alkanethiol Covered Surfaces: From Planar to Curved Surfaces,” *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 56, pp. 16526–16530, Dec. 2017.
-

- [143] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, “Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices,” *Nature*, vol. 408, pp. 541–548, Nov. 2000.
- [144] M. H. Dishner, J. C. Hemminger, and F. J. Feher, “Scanning Tunneling Microscopy Characterization of Organoselenium Monolayers on Au(111),” *Langmuir*, vol. 13, pp. 4788–4790, Sept. 1997.
- [145] J. D. Monnell, J. J. Stapleton, S. M. Dirk, W. A. Reinert, J. M. Tour, D. L. Allara, and P. S. Weiss, “Relative Conductances of Alkaneselenolate and Alkanethiolate Monolayers on Au{111},” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 20343–20349, Nov. 2005.
- [146] F. K. Huang, R. C. Horton, D. C. Myles, and R. L. Garrell, “Selenolates as Alternatives to Thiolates for Self-Assembled Monolayers: A SERS Study,” *Langmuir*, vol. 14, pp. 4802–4808, Aug. 1998.
- [147] Y. Sato and F. Mizutani, “Formation and characterization of aromatic selenol and thiol monolayers on gold: in-situ IR studies and electrochemical measurements,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 1328–1331, Mar. 2004.
- [148] E. de la Llave and D. A. Scherlis, “Selenium-based self-assembled monolayers: the nature of adsorbate-surface interactions,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 173–178, Jan. 2010.
- [149] F. P. Cometto, C. A. Calderón, M. Berdakin, P. Paredes-Olivera, V. A. Macagno, and E. M. Patrino, “Electrochemical detection of the thermal stability of n-alkanethiolate monolayers on Au(111),” *Electrochimica Acta*, vol. 61, pp. 132–139, Feb. 2012.
- [150] D. E. Pissinis, O. E. Linarez Pérez, F. P. Cometto, and M. López Teijelo, “Preparation and characterization of self assembled monolayers of 2-mercaptonicotinic acid on Au(111),” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 712, pp. 167–177, Jan. 2014.
- [151] M. J. Esplandiu, M. L. Carot, F. P. Cometto, V. A. Macagno, and E. M. Patrino, “Electrochemical STM investigation of 1,8-octanedithiol monolayers on Au(111).,” *Surface Science*, vol. 600, pp. 155–172, Jan. 2006.
- [152] F. Lobo Maza, L. Méndez De Leo, A. A. Rubert, P. Carro, R. C. Salvarezza, and C. Vericat, “New Insight into the Interface Chemistry and Stability of Glutathione Self-Assembled Monolayers on Au(111),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 14597–14607, July 2016.
- [153] T. Doneux, M. Steichen, A. De Rache, and C. Buess-Herman, “Influence of the crystallographic orientation on the reductive desorption of self-assembled monolayers on gold electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 649, pp. 164–170, Nov. 2010.

-
- [154] C. Masens, M. J. Ford, and M. B. Cortie, “The effect of surface symmetry on the adsorption energetics of SCH₃ on gold surfaces studied using Density Functional Theory,” *Surface Science*, vol. 580, pp. 19–29, Apr. 2005.
- [155] M. E. Vela, H. Martin, C. Vericat, G. Andreasen, A. Hernández Creus, and R. C. Salvarezza, “Electrodesorption Kinetics and Molecular Interactions in Well-Ordered Thiol Adlayers On Au(111),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 11878–11882, Dec. 2000.
- [156] P. Ramirez, R. Andreu, A. Cuesta, C. J. Calzado, and J. J. Calvente, “Determination of the Potential of Zero Charge of Au(111) Modified with Thiol Monolayers,” *Anal. Chem.*, vol. 79, pp. 6473–6479, Sept. 2007.
- [157] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, “Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 1805–1834, Apr. 2010.
- [158] L.-J. Wan, M. Terashima, H. Noda, and M. Osawa, “Molecular Orientation and Ordered Structure of Benzenethiol Adsorbed on Gold(111),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 3563–3569, Apr. 2000.
- [159] C.-J. Zhong and M. D. Porter, “Evidence for Carbon-Sulfur Bond Cleavage in Spontaneously Adsorbed Organosulfide-Based Monolayers at Gold,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, pp. 11616–11617, Dec. 1994.
- [160] H. Kang, T. Park, I. Choi, Y. Lee, E. Ito, M. Hara, and J. Noh, “Formation of large ordered domains in benzenethiol self-assembled monolayers on Au(111) observed by scanning tunneling microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 1011–1014, July 2009.
- [161] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, “Surface energy and work function of elemental metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 7157–7168, Sep 1992.
- [162] M. Zharnikov and M. Grunze, “Spectroscopic characterization of thiol-derived self-assembling monolayers,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, no. 49, p. 11333, 2001.
- [163] F. Cometto, G. Ruano, F. Soria, C. Calderón, P. Paredes-Olivera, G. Zampieri, and E. Patrito, “Thermal and Chemical Stability of n-Hexadecanethiol Monolayers on Au(111) in O₂ Environments,” *Electrochimica Acta*, vol. 215, pp. 313–325, 2016.
- [164] F. P. Cometto, C. A. Calderón, M. Morán, G. Ruano, H. Ascolani, G. Zampieri, P. Paredes-Olivera, and E. M. Patrito, “Formation, characterization, and stability of methaneselenolate monolayers on Au(111): an electrochemical high-resolution photoemission spectroscopy and DFT study,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 3754–3763, Apr. 2014.
-

- [165] A. Shaporenko, P. Cyganik, M. Buck, A. Terfort, and M. Zharnikov, “Self-Assembled Monolayers of Aromatic Selenolates on Noble Metal Substrates,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 13630–13638, July 2005.
- [166] T. Y. B. Leung, M. C. Gerstenberg, D. J. Lavrich, G. Scoles, F. Schreiber, and G. E. Poirier, “1,6-Hexanedithiol Monolayers on Au(111): A Multitechnique Structural Study,” *Langmuir*, vol. 16, pp. 549–561, Jan. 2000.
- [167] S. W. Joo, S. W. Han, and K. Kim, “Adsorption of 1,4-Benzenedithiol on Gold and Silver Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering Study,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 240, pp. 391–399, Aug. 2001.
- [168] J. Jia, S. Mukherjee, H. Hamoudi, S. Nannarone, L. Pasquali, and V. Esaulov, “Lying-down to standing-up transitions in self assembly of butanedithiol monolayers on gold and substitutional assembly by octanethiols,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 9, pp. 4625–4631, 2013.
- [169] M. L. Carot, M. J. Esplandiu, F. P. Cometto, E. M. Patrito, and V. A. Macagno, “Reactivity of 1,8-octanedithiol monolayers on Au(111): Experimental and theoretical investigation,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 579, pp. 13–23, May 2005.
- [170] H. Rieley, G. K. Kendall, F. W. Zemicael, T. L. Smith, and S. Yang, “X-ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanethiol on Au,” *Langmuir*, vol. 14, pp. 5147–5153, Sept. 1998.
- [171] H. Hamoudi, K. Uosaki, K. Ariga, and V. Esaulov, “Going beyond the self-assembled monolayer: Metal intercalated dithiol multilayers and their conductance,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 75, pp. 39657–39666, 2014.
- [172] M. Gadogbe, Y. Zhou, S. Alahakoon, G. Perera, S. Zou, C. Pittman, Jr., and D. Zhang, “Structures and Conformations of Alkanedithiols on Gold and Silver Nanoparticles in Water,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 32, pp. 18414–18421, 2015.
- [173] F. Liu, K. Khan, J.-H. Liang, J.-W. Yan, D.-Y. Wu, B.-W. Mao, P. Jensen, J. Zhang, and J. Ulstrup, “On the hopping efficiency of nanoparticles in the electron transfer across self-assembled monolayers,” *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 5, pp. 952–957, 2013.
- [174] J. Shao, X. Zhang, Y. Zheng, B. Wang, and Y. Chen, “Length-dependent rectification and negative differential resistance in heterometallic n-alkanedithiol junctions,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 18, pp. 13917–13922, 2015.

-
- [175] S. Paz, M. Zoloff, C. Negre, J. Olmos-Asar, M. Mariscal, C. Sánchez, and E. Leiva, “Configurational behavior and conductance of alkanedithiol molecular wires from accelerated dynamics simulations,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 11, pp. 4539–4545, 2012.
- [176] E. Pires, J. Macdonald, and M. Elliott, “Chain length and temperature dependence of alkanedithiol molecular conductance under ultra high vacuum,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 9397–9403, 2013.
- [177] L. Jiang, L. Yuan, L. Cao, and C. Nijhuis, “Controlling leakage currents: The role of the binding group and purity of the precursors for self-assembled monolayers in the performance of molecular diodes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 5, pp. 1982–1991, 2014.
- [178] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, and S. M. Lindsay, “Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity,” *Science*, vol. 294, pp. 571–574, Oct. 2001.
- [179] S. Majumdar, J. Malen, and A. McGaughey, “Cooperative molecular behavior enhances the thermal conductance of binary self-assembled monolayer junctions,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 1, pp. 220–227, 2017.
- [180] H. Hamoudi and V. Esaulov, “Selfassembly of α,ω -dithiols on surfaces and metal dithiol heterostructures,” *Annalen der Physik*, vol. 528, no. 3-4, pp. 242–263, 2016.
- [181] M. Millone, H. Hamoudi, L. Rodríguez, A. Rubert, G. Benítez, M. Vela, R. Salvarezza, J. Gayone, E. Sánchez, O. Grizzi, C. Dablemont, and V. Esaulov, “Self-assembly of alkanedithiols on Au(111) from solution: Effect of chain length and self-assembly conditions,” *Langmuir*, vol. 25, no. 22, pp. 12945–12953, 2009.
- [182] F. Cometto, C. Calderón, E. Euti, D. Jacquelin, M. Pérez, E. Patrino, and V. Macagno, “Electrochemical study of adlayers of α,ω -alkanedithiols on Au(1 1 1): Influence of the forming solution, chain length and treatment with mild reducing agents,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 661, no. 1, pp. 90–99, 2011.
- [183] E. M. Euti, P. Vélez Romero, O. Linarez Pérez, G. Ruano, E. M. Patrino, G. Zampieri, E. P. M. Leiva, V. A. Macagno, and F. P. Cometto, “Electrochemical, HR-XPS and SERS study of the self-assembly of biphenyl 4,4'-dithiol on Au(111) from solution phase,” *Surface Science*, vol. 630, pp. 101–108, Dec. 2014.
- [184] E. M. Euti, P. Vélez-Romero, E. P. M. Leiva, V. A. Macagno, P. A. Paredes-Olivera, E. M. Patrino, and F. P. Cometto, “The Role of Tris(2-carboxyethyl)phosphine Reducing Agent in
-

- the Controlled Formation of α,ω -Alkanedithiols Monolayers on Au(111) with Monocoordinated and Bicoordinated Configurations,” *Langmuir*, vol. 32, pp. 9428–9436, Sept. 2016.
- [185] D. Grumelli, L. Cristina, F. Maza, P. Carro, J. Ferrón, K. Kern, and R. Salvarezza, “Thiol adsorption on the Au(100)-hex and Au(100)-(1 × 1) surfaces,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 25, pp. 14248–14254, 2015.
- [186] W. Haiss, Z. Van, D. Bethell, J. Ulstrup, D. Schiffrin, and R. Nichols, “Thermal gating of the single molecule conductance of alkanedithiols,” *Faraday Discussions*, vol. 131, pp. 253–264, 2006.
- [187] J. Fajín, F. Teixeira, J. Gomes, and M. Cordeiro, “Effect of van der Waals interactions in the DFT description of self-assembled monolayers of thiols on gold,” *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 134, no. 5, 2015.
- [188] I. Solano, P. Parisse, F. Gramazio, O. Cavalleri, G. Bracco, M. Castronovo, L. Casalis, and M. Canepa, “Spectroscopic ellipsometry meets AFM nanolithography: about hydration of bio-inert oligo(ethylene glycol)-terminated self assembled monolayers on gold,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 28774–28781, Oct. 2015.
- [189] M. Prato, M. Alloisio, S. A. Jadhav, A. Chincarini, T. Svaldo-Lanero, F. Bisio, O. Cavalleri, and M. Canepa, “Optical Properties of Disulfide-Functionalized Diacetylene Self-Assembled Monolayers on Gold: a Spectroscopic Ellipsometry Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 20683–20688, Dec. 2009.
- [190] H. Hamoudi, M. Prato, C. Dablemont, O. Cavalleri, M. Canepa, and V. A. Esaulov, “Self-Assembly of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 7242–7247, May 2010.
- [191] F. Bordi, M. Prato, O. Cavalleri, C. Cametti, M. Canepa, and A. Gliozzi, “Azurin Self-Assembled Monolayers Characterized by Coupling Electrical Impedance Spectroscopy and Spectroscopic Ellipsometry,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 20263–20272, Dec. 2004.
- [192] O. Neuman and R. Naaman, “New Optical Absorption Band Resulting from the Organization of Self-Assembled Monolayers of Organic Thiols on Gold,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 5163–5165, Mar. 2006.
- [193] D. K. Peng and J. Lahann, “Chemical, Electrochemical, and Structural Stability of Low-Density Self-Assembled Monolayers,” *Langmuir*, vol. 23, pp. 10184–10189, Sept. 2007.
- [194] J. Lahann, S. Mitragotri, T.-N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, and R. Langer, “A reversibly switching surface,” *Science*, vol. 299, pp. 371–374, Jan. 2003.

-
- [195] A. C. Fahrenbach, S. C. Warren, J. T. Inconvati, A.-J. Avestro, J. C. Barnes, J. F. Stoddart, and B. A. Grzybowski, “Organic switches for surfaces and devices,” *Adv. Mater. Weinheim*, vol. 25, pp. 331–348, Jan. 2013.
- [196] B. K. Pathem, S. A. Claridge, Y. B. Zheng, and P. S. Weiss, “Molecular switches and motors on surfaces,” *Annu Rev Phys Chem*, vol. 64, pp. 605–630, 2013.
- [197] P. Tegeder, “Optically and thermally induced molecular switching processes at metal surfaces,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, p. 394001, Sept. 2012.
- [198] T. C. Pijper, O. Ivashenko, M. Walko, P. Rudolf, W. R. Browne, and B. L. Feringa, “Position and Orientation Control of a Photo- and Electrochromic Dithienylethene Using a Tripodal Anchor on Gold Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 3648–3657, Feb. 2015.
- [199] T. Nguyen, K. Leung, M. Liong, C. Pentecost, J. Stoddart, and J. Zink, “Construction of a ph-driven supramolecular nanovalve,” *Organic Letters*, vol. 8, pp. 3363–3366, 7 2006.
- [200] M. G. Santonicola, G. W. de Groot, M. Memesa, A. Meszyńska, and G. J. Vancso, “Reversible pH-Controlled Switching of Poly(methacrylic acid) Grafts for Functional Biointerfaces,” *Langmuir*, vol. 26, pp. 17513–17519, Nov. 2010.
- [201] G. W. de Groot, M. G. Santonicola, K. Sugihara, T. Zambelli, E. Reimhult, J. Vörös, and G. J. Vancso, “Switching Transport through Nanopores with pH-Responsive Polymer Brushes for Controlled Ion Permeability,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 1400–1407, Feb. 2013.
- [202] S. Angelos, N. M. Khashab, Y.-W. Yang, A. Trabolsi, H. A. Khatib, J. F. Stoddart, and J. I. Zink, “pH clock-operated mechanized nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 12912–12914, Sept. 2009.
- [203] M. Luo, A. Amegashie, A. Chua, G. K. Olivier, and J. Frechette, “Role of Solution and Surface Coverage on Voltage-Induced Response of Low-Density Self-Assembled Monolayers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 13964–13971, July 2012.
- [204] M. L. Carot, V. A. Macagno, P. Paredes-Olivera, and E. M. Patrio, “Structure of Mixed Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers: Experimental and Theoretical Investigation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 4294–4304, Mar. 2007.
- [205] S. M. Mendoza, I. Arfaoui, S. Zanarini, F. Paolucci, and P. Rudolf, “Improvements in the characterization of the crystalline structure of acid-terminated alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111),” *Langmuir*, vol. 23, pp. 582–588, Jan. 2007.
-

- [206] K. E. Michael, V. N. Vernekar, B. G. Keselowsky, J. C. Meredith, R. A. Latour, and A. J. García, “Adsorption-Induced Conformational Changes in Fibronectin Due to Interactions with Well-Defined Surface Chemistries,” *Langmuir*, vol. 19, pp. 8033–8040, Sept. 2003.
- [207] H. Wang, S. Chen, L. Li, and S. Jiang, “Improved Method for the Preparation of Carboxylic Acid and Amine Terminated Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates,” *Langmuir*, vol. 21, pp. 2633–2636, Mar. 2005.
- [208] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr. 1990.
- [209] C. Ma and J. M. Harris, “Surface-enhanced Raman scattering study of the kinetics of self-assembly of carboxylate-terminated n-alkanethiols on silver,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 2628–2636, Feb. 2012.
- [210] N. D. Strekal’, A. E. German, G. A. Gachko, and S. A. Maskevich, “Spectra of surface-enhanced Raman scattering of 1-propanethiol and 3-mercaptopropionic acid chemisorbed on thin silver films,” *Opt. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 834–840, Dec. 2000.
- [211] M. Rycenga, J. M. McLellan, and Y. Xia, “A SERS study of the molecular structure of alkanethiol monolayers on Ag nanocubes in the presence of aqueous glucose,” *Chem Phys Lett*, vol. 463, pp. 166–171, Sept. 2009.
- [212] A. Ciesielski, C.-A. Palma, M. Bonini, and P. Samorì, “Towards Supramolecular Engineering of Functional Nanomaterials: Pre-Programming Multi-Component 2d Self-Assembly at Solid-Liquid Interfaces,” *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3506–3520, Aug. 2010.
- [213] T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, and S. De Feyter, “Two-dimensional supramolecular self-assembly: nanoporous networks on surfaces,” *Chem Soc Rev*, vol. 38, pp. 402–421, Feb. 2009.
- [214] Y.-T. Shen, L. Guan, X.-Y. Zhu, Q.-D. Zeng, and C. Wang, “Submolecular Observation of Photosensitive Macrocycles and Their Isomerization Effects on Host–Guest Network,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 6174–6180, May 2009.
- [215] Y.-T. Shen, K. Deng, X.-M. Zhang, W. Feng, Q.-D. Zeng, C. Wang, and J. R. Gong, “Switchable Ternary Nanoporous Supramolecular Network on Photo-Regulation,” *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 3245–3250, Aug. 2011.
- [216] J. M. Carpinelli and B. S. Swartzentruber, “Direct measurement of field effects on surface diffusion,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. R13423–R13425, Nov. 1998.

-
- [217] T. G. Gopakumar, F. Müller, and M. Hietschold, “Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy Studies of Planar and Nonplanar Naphthalocyanines on Graphite (0001). Part 1: Effect of Nonplanarity on the Adlayer Structure and Voltage-induced Flipping of Nonplanar Tin–Naphthalocyanine,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 6051–6059, Mar. 2006.
- [218] S.-L. Lee, Y.-J. Hsu, H.-J. Wu, H.-A. Lin, H.-F. Hsu, and C.-h. Chen, “Electrical pulse triggered reversible assembly of molecular adlayers,” *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 11748–11750, Nov. 2012.
- [219] Y.-L. Yang, Q.-L. Chan, X.-J. Ma, K. Deng, Y.-T. Shen, X.-Z. Feng, and C. Wang, “Electrical Conformational Bistability of Dimesogen Molecules with a Molecular Chord Structure,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, no. 41, pp. 6889–6893, 2006.
- [220] X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, “Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 196806, Nov. 2004.
- [221] K. Cui, K. S. Mali, O. Ivasenko, D. Wu, X. Feng, M. Walter, K. Müllen, S. De Feyter, and S. F. L. Mertens, “Squeezing, then stacking: from breathing pores to three-dimensional ionic self-assembly under electrochemical control,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 53, pp. 12951–12954, Nov. 2014.
- [222] F. Cometto, K. Frank, B. Stel, N. Arisnabarreta, K. Kern, and M. Lingenfelder, “The STM bias voltage-dependent polymorphism of a binary supramolecular network,” *Chemical Communications*, vol. 53, no. 83, pp. 11430–11432, 2017.
- [223] K. W. Hipps and U. Mazur, “Kinetic and Thermodynamic Control in Porphyrin and Phthalocyanine Self-Assembled Monolayers,” *Langmuir*, vol. 34, pp. 3–17, Jan. 2018.
- [224] L. Kampschulte, M. Lackinger, A.-K. Maier, R. S. K. Kishore, S. Griessl, M. Schmittl, and W. M. Heckl, “Solvent Induced Polymorphism in Supramolecular 1,3,5-Benzenetribenzoic Acid Monolayers,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 10829–10836, June 2006.
- [225] F. Silly, “Two-dimensional 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene self-assembly at the 1-phenyloctane/graphite interface revisited,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 18, pp. 10029–10032, 2012.
- [226] X. Zhang, Q. Chen, G.-J. Deng, Q.-H. Fan, and L.-J. Wan, “Structural diversity of a monodendron molecule self-assembly in different solvents investigated by scanning tunneling microscopy: From dispersant to counterpart,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 36, pp. 16193–16198, 2009.
-

- [227] S. Lei, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, and S. De Feyter, “One Building Block, Two Different Supramolecular Surface-Confined Patterns: Concentration in Control at the Solid–Liquid Interface,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 16, pp. 2964–2968, 2008.
- [228] C. Meier, M. Roos, D. Künzel, A. Breitruck, H. E. Hoster, K. Landfester, A. Gross, R. J. Behm, and U. Ziener, “Concentration and Coverage Dependent Adlayer Structures: From Two-Dimensional Networks to Rotation in a Bearing,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 1268–1277, Jan. 2010.
- [229] X. Kong, S. Lei, Y. Yang, K. Deng, G. Qi, and C. Wang, “Identification of molecular flipping of an asymmetric tris(phthalocyaninato) lutetium triple-decker complex by scanning tunneling microscopy/spectroscopy,” *Nano Res.*, vol. 2, pp. 235–241, Mar. 2009.
- [230] K. S. Mali, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, M. Van der Auweraer, and S. De Feyter, “Scanning Tunneling Microscopy-Induced Reversible Phase Transformation in the Two-Dimensional Crystal of a Positively Charged Discotic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 5686–5688, Apr. 2011.