



Universidad
Nacional
de Córdoba



Preparación y caracterización de plataformas nanoestructuradas

María Laura Para

Director de Tesis: Prof. Dr. Manuel López Teijelo

Córdoba, 2017

Glosario

AFM	Microscopía de fuerzas atómicas
DFT	Teoría del funcional de la densidad electrónica
Fcc	Face-centered cubic, estructura cúbica centrada en las caras
LbL	Layer by layer, capa por capa
MLs	Multicapas
$n(r)$	Densidad electrónica
NPs	Nanopartículas
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo
SAMs	Monocapas Autoensambladas
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SERS	Espectroscopía Raman incrementada por superficie
SPR,	Surface Plasmon Resonance. Resonancia de plasmón superficial
STM	Microscopía de efecto túnel
vdW-DFT	Teoría del funcional de la densidad electrónica considerando fuerzas de van der Waals
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Índice

Capítulo 1 Introducción

1- Introducción	3
1.1 Monocapas autoensambladas	3
1.1.1 Características de las SAMs	5
1.2 Formación de multicapas por ensamblado capa por capa (LbL)	9
1.3 Caracterización de nanoestructuras	12
1.4 Objetivos	13
1.5 Bibliografía	14

Capítulo 2 Materiales, métodos y técnicas

2. Materiales, métodos y técnicas	21
2.1 Fundamentos teóricos	21
Teoría del funcional de la densidad electrónica	22
Parámetros de los cálculos	24
Propiedades fisicoquímicas analizadas	25
2.2 Aspectos experimentales	27
2.2.1 Reactivos y Soluciones.	27
2.2.2 Sustratos de oro	28
Limpieza y preparación de los sustratos de Au	29
2.2.3 Celdas y electrodos	30
2.2.4 Preparación de SAMs	30
2.2.5 Preparación de multicapas (MLs)	31
2.2.6 Equipos	32

2.2.7 Técnicas electroquímicas	33
Voltamperometría cíclica	33
Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	35
2.2.8 Otras Técnicas	39
Raman	39
SERS	40
UV-Vis	42
Elipsometría	43
Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X	47
Microscopía electrónica de barrido	48
2.3 Bibliografía	50

Capítulo 3 – Monocapas Autoensambladas

3. MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS	55
3.1 CARACTERIZACIÓN TEÓRICA	55
3.1.1 Interacción del ácido isonicotínico con sustratos de Au	56
3.1.1.1 Modificación superficial	56
3.1.1.2 Enlace entre el grupo -COO^- y -Au (111)	67
Movilidad del adsorbato	68
Efecto del cambio de pH en la interacción de INA con Au	73
3.1.2 Conclusiones de la caracterización teórica	75
3.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES	77
3.2.1. Formación y propiedades de las monocapas de ácido isonicotínico sobre Au. Métodos electroquímicos	77
Voltamperometría cíclica	77
Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	81

Modelo físico de la interfase	85
3.2.2 Electroreducción de la SAM	90
3.2.3 Carga Superficial	93
3.2.4 Estabilidad de las monocapas	95
3.2.5 Espectroscopia Raman	97
Mapeo superficial RAMAN	101
3.2.6 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X	104
3.2.7 Conclusiones de los aspectos experimentales	107
3.3 CONCLUSIONES	109
3.4 BIBLIOGRAFÍA	111

Capítulo 4 Ensamblado en en estructuras de multicapas

4. Ensamblados en estructuras de multicapas	119
4.1 Formación y caracterización de multicapas por espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido	120
4.1.1 Adsorción de NPs sobre superficies de Au modificado con INA	120
Comportamiento de las NPs a diferentes pH	120
Inmovilización de NPs y formación de multicapas	122
Ensamblado de multicapas	126
4.2 Caracterización de multicapas	128
4.2.1 Comportamiento eléctrico de las estructuras [Au/INA/(NP-PDDA)N]	128
4.2.2 Propiedades ópticas y estructurales	130
4.2.3 Análisis estructural	145
4.3 Usos potenciales	149
4.3.1 Estabilidad de estructuras de multicapas	149
4.3.2 Plataformas de amplificación SERS	150

4.4 Conclusiones ————— 154

4.5 Bibliografía ————— 156

Capítulo 5 Conclusiones

5 Conclusiones ————— 161

Capítulo 6 Anexos

Anexos ————— 167

Anexo A2-I ————— 167

Anexo A3-I ————— 170

Anexo A3-II ————— 171

Anexo A4-I ————— 173

Bibliografía Anexo ————— 175

Capítulo 1

Introducción

1- Introducción

1.1 Monocapas autoensambladas

Las superficies de metales u óxidos metálicos tienden a adsorber espontáneamente moléculas orgánicas, disminuyendo la energía libre de la interfaz entre la superficie y el medio con el que están en contacto. Estos adsorbatos también modifican las propiedades interfaciales, por ejemplo cambiando la reactividad o las propiedades eléctricas.¹ Las superficies modificadas son interesantes en diferentes aplicaciones de la Nanociencia, como la electrónica o el área de biosensores.^{1,2}

Se pueden generar monocapas por diferentes métodos, como recubrimiento por *spray* (*spray coating*)³ donde se rocía el sustrato con una solución del adsorbato y luego se deja evaporar el solvente; por centrifugación (*spin coating*)⁴ donde se coloca un exceso de solución del adsorbato sobre el sustrato y luego se lo rota a velocidades altas para que el fluido se distribuya por fuerza centrífuga; monocapas de Langmuir-Blodgett⁵, monocapas autoensambladas (Self-Assembled Monolayers, SAMs)⁶, ya sea por un método húmedo de inmersión del sustrato en una solución con el adsorbato o por deposición en ultra alto vacío (UHV), entre otros.

Las SAMs son adecuadas para realizar estudios en nanociencia y tecnología⁷ ya que: i) son muy fáciles de preparar y no requieren equipamiento muy costoso o especializado; ii) se forman sobre sustratos de cualquier forma o tamaño, estabilizando o agregando una funcionalidad química a la superficie como ocurre en películas delgadas o coloides de nanopartículas; iii) modifican las propiedades fisicoquímicas de las estructuras modificadas.

Las monocapas autoensambladas son arreglos bidimensionales que se producen cuando las moléculas de un adsorbato se anclan a una superficie espontáneamente desde una fase vapor o solución.⁸

En la Figura 1-1 se muestra esquemáticamente un ejemplo típico de una monocapa de un alcanotiol adsorbido sobre un sustrato de Au (111). Se pueden distinguir tres zonas en las monocapas:

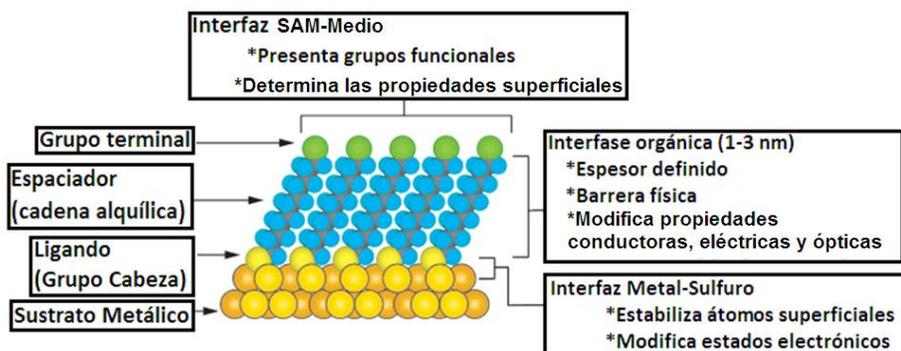


Figura 1-1: Esquema de una SAM ideal de un alcanotiol sobre Au (111). Se remarcan los distintos componentes característicos de una SAM. Adaptado de¹.

Grupo cabeza o ligando: Es el átomo o grupo de átomos a través de los cuales el adsorbato se une con el sustrato. En algunos casos el grupo cabeza tienen una alta afinidad con el sustrato, lo que previene que otros materiales orgánicos se adsorban sobre la superficie, como ocurre por ejemplo con los tioles sobre superficies de oro. Asimismo, las fuerzas intermoleculares juegan un papel muy importante en la adsorción y auto-organización de los adsorbatos. La adsorción hace que se modifiquen los estados electrónicos del sustrato y del adsorbato y se estabilicen los átomos superficiales.¹

Grupo espaciador: es la zona intermedia de la SAM. En el caso de los alcanotioles la variación de la longitud de la cadena alquílica permite modificar el espesor de la SAM. Entre moléculas adyacentes existen fuerzas intermoleculares atractivas como fuerzas de van der Waals y fuerzas hidrofóbicas que estabilizan y organizan el autoensamblado. Esta es la interfase orgánica, que funciona como una barrera física y modifica las propiedades conductoras, eléctricas y ópticas del sustrato.

Grupo terminal: es la zona del adsorbato que queda expuesta al medio. Pueden ser diferentes grupos funcionales como por ejemplo $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, constituyendo la interfaz SAM/medio. Las propiedades superficiales como hidrofobicidad, conductividad, reactividad y propiedades ópticas, se modifican variando la naturaleza del grupo terminal. A su vez, estos grupos terminales pueden emplearse para anclar diferentes biomoléculas y nanoestructuras, por enlaces covalentes, o menos específicas como interacciones electrostáticas, permitiendo el diseño de sistemas para aplicaciones como sensores químicos y

de bioreconocimiento, dispositivos de liberación controlada de fármacos, fabricación de patrones para moldes y réplicas, entre muchas otras.^{9,10}

En resumen, variando la naturaleza del adsorbato se pueden modificar superficies de forma tal de cambiar sus propiedades fisicoquímicas, como por ejemplo propiedades ópticas, eléctricas, reactividad, hidrofobicidad, entre otras, permitiendo generar superficies “a medida” con las propiedades deseadas.

1.1.1 Características de las SAMs

Crecimiento

Usualmente se pueden observar diferentes estadios en el proceso de crecimiento de las SAMs⁸:

1. Adsorción física, en la que el adsorbato es móvil, por ejemplo un alcanotiol fisisorbido que mantiene su integridad química.
2. Adsorción química, comienzan a adsorberse moléculas quimisorbidas, sin una estructura ordenada; por ejemplo los tioles quimisorbidos pierden el átomo de H del grupo -SH y se adsorben formando una unión tiolato-Au por un proceso de electroreducción. Es la etapa anterior a la nucleación y crecimiento de una fase más densa y ordenada.
3. Formación de dominios de la fase de mayor ordenamiento, en donde las moléculas se alinean con un determinado ángulo a la superficie. En este caso, comienzan a tener más importancia las fuerzas laterales, como interacciones de van der Waals.
4. Crecimiento de la monocapa hasta que la capa alcanza el cubrimiento máximo.

Defectos en las SAMs

Debido a que las monocapas se forman por autoensamblado, adoptan la estructura regida por la termodinámica del proceso de quimisorción por lo que, en teoría, se espera que contengan pocos defectos y formen estructuras altamente ordenadas. Sin embargo, las SAM son sistemas dinámicos y pueden tener diferentes tipos de defectos, ya sean propios del sustrato o del proceso de autoensamblado de los adsorbatos.^{1,11,12} Estos defectos pueden ser

bordes de grano, islas de vacancias, sitios de SAM colapsados, defectos puntuales (*pinholes*) y defectos estructurales en el sustrato metálico. En la Figura 1-2 se muestran esquemáticamente algunos de los defectos que se pueden encontrar en una SAM.¹

La presencia de defectos en las SAMs permite que tengan lugar procesos como la permeación o difusión de iones y moléculas de agua a través de la monocapa.¹³ Muchos factores influyen en las características superficiales del sustrato modificado como su pretratamiento, solvente, concentración y pureza del adsorbato, temperatura, tiempo de inmersión, entre otros. El grupo terminal y las interacciones entre adsorbato vecinos tienen un papel clave en el empaquetamiento y estructura de la SAM. Así por ejemplo, en SAMs de alcanotioles sustituidos con diferentes grupos terminales se obtienen monocapas que permiten la permeación de sondas redox.^{8,11-13}

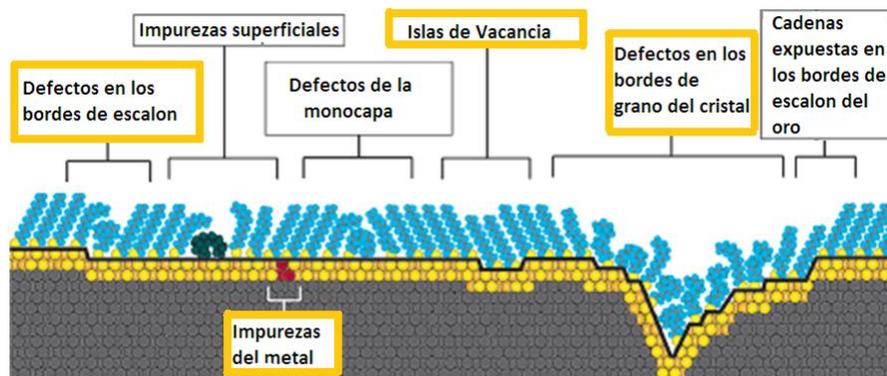


Figura 1-2: Esquema de algunos defectos encontrados en las SAMs formadas sobre un sustrato policristalino. La línea representa la interfaz metal/adsorbato para indicar el cambio de topología del sustrato. Adaptado de ¹. Los recuadros amarillos indican defectos correspondientes al sustrato metálico y los recuadros grises a los de la SAM.

Sustratos

Se han estudiado diferentes sustratos metálicos sobre los cuales se adsorben las SAMs como oro, plata, cobre, paladio, platino, mercurio, entre otros.^{1,14-16} Tradicionalmente se han empleado sustratos de oro que presentan algunas características favorables: i) es simple preparar films delgados de oro u obtenerlo en suspensión coloidal; los monocristales más comunes se obtienen comercialmente, así como también soluciones de nanopartículas (NPs) de diferentes tamaños y con diferentes agentes estabilizantes; ii) es un metal relativamente

inerte lo que permite trabajar en diferentes condiciones y no se oxida a temperaturas por debajo de su punto de fusión, no reacciona con el O_2 atmosférico; iii) las películas delgadas de oro son sustratos comunes en diferentes espectroscopías y técnicas analíticas ya establecidas, como resonancia de plasmón superficial (SPR, Surface Plasmon Resonance), microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) y elipsometría, en otras; iv) por último, el oro es compatible con las células que se pueden adherir en su superficie y permanecer activas sin mostrar signos de toxicidad.¹

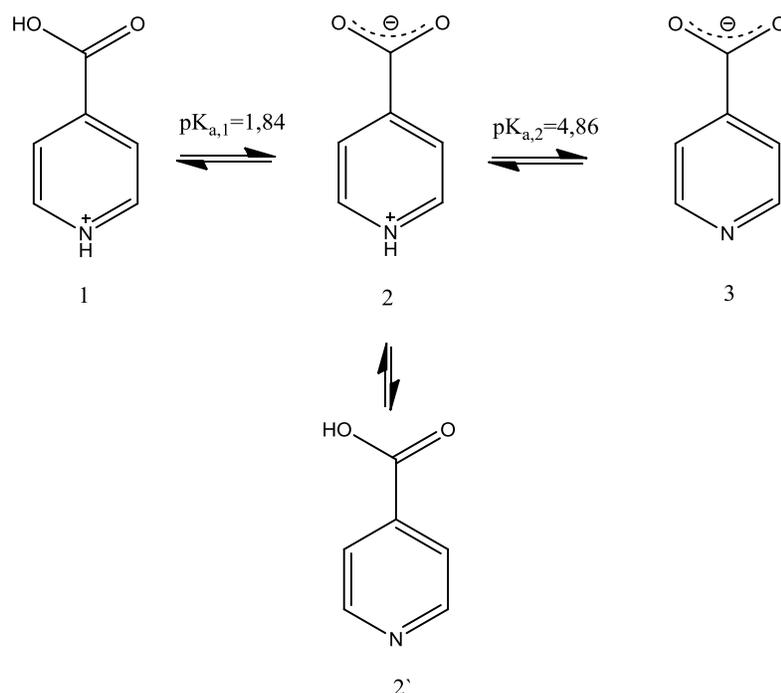
En este trabajo se utilizaron sustratos de oro policristalinos o monocristales con orientación preferencial; se dan mayores detalles en el capítulo 2, sección 2.2.2.

Adsorbatos

Los sistemas más populares han sido aquellos constituidos por alcanotioles, en los que se puede variar el largo de la cadena alquílica, que se adsorben espontáneamente sobre una diversidad de metales (Au, Ag, Cu, Pt, Ni) formando enlaces tiolato.¹ También se han utilizado alcanotioles con distintos grupos terminales (-OH, $-NH_2$ y $-COOH$) y alcanoditioles.² Más recientemente, se han utilizado tioles aromáticos para una gran diversidad de aplicaciones.¹⁷

Un campo menos estudiado que las SAMs de tioles derivatizados, lo constituye el estudio de adsorbatos aromáticos que presentan grupos funcionales diferentes como $-NH_2$, $-COOH$, anillos piridínicos, que pueden actuar como grupo cabeza. El estudio de este tipo de moléculas es de interés ya que se espera que tengan interacciones moleculares que lleven a un empaquetamiento molecular diferente y presenten mayor conductividad debido a la densidad electrónica deslocalizada del anillo aromático.² En este contexto, el ácido isonicotínico (INA) tiene propiedades químicas interesantes ya que presenta un grupo ácido carboxílico, un átomo de nitrógeno en el anillo piridínico y el sistema π en el propio anillo de piridina. Esta molécula presenta los equilibrios ácido-base y zwitteriónicos que se muestran en el Esquema 1.1.¹⁸⁻²⁰ Las constantes ácidas toman los siguientes valores $pK_{a,1} = 1,84$ y $pK_{a,2} = 4,86$.

Esquema 1-1: Equilibrios ácido-base y de zwitterion de INA en solución acuosa.



Una SAM de INA puede tener la particularidad de presentar grupos ionizables lo que, dependiendo de la geometría que adopte la molécula, puede permitir la ionización de alguno de estos grupos mediante la modificación del pH del medio, originando una carga neta en la superficie modificada. Esto permitiría la construcción de interfaces nanoestructuradas más complejas, como las que resultan del empleo de la metodología de preparación de multicapas (MLs) por ensamblado capa por capa (LbL).¹⁰ Asimismo, debido a que los grupos químicos del INA son ionizables, se podría esperar que mediante cambios de pH se pueda desorber la SAM sin dañar el sustrato metálico. Por ejemplo, las superficies modificadas que permiten un arreglo periódico de carga, tienen importancia tecnológica en la fabricación de plataformas nanoestructuradas con aplicaciones farmacológicas.²¹ Además, ya que la molécula de INA es aromática, es de interés el estudio de la transferencia de electrones de especies redox en solución a través de las monocapas de INA.^{22,23}

Xu y colaboradores²⁴ han estudiado por microscopía túnel de barrido (STM) la estructura de SAMs de INA adsorbidas sobre Ag (111) depositadas por evaporación en condiciones de ultra alto vacío (UHV). Estos autores han mostrado que el grupo ácido permanece protonado y las moléculas están adsorbidas con el plano del anillo aromático en

forma paralela a la superficie de plata. Además, esta configuración se explica teniendo en cuenta la formación de enlaces puente hidrógeno entre los grupos carboxílicos y los átomos de nitrógeno del anillo de piridina de moléculas INA vecinas, con el fin de estabilizar la monocapa.²⁴ Por el contrario, en bibliografía se encuentran estudios espectroscópicos Raman de isómeros de ácido nicotínico (NA) sobre superficies de Ag^{15,25} o suspensiones coloidales de nanopartículas de plata modificadas por inmersión en soluciones acuosas que indican que NA se adsorbe sobre la superficie de Ag como una especie aniónica y la interacción principal se establece por el grupo carboxilato. Además, dependiendo del potencial electroquímico aplicado, las moléculas de NA pueden adsorberse con el anillo aromático perpendicular o paralelamente a la superficie debido a la interacción π - π de los anillos aromáticos entre las moléculas vecinas o interacción π con la superficie de Ag, respectivamente.¹⁵ Por otra parte, Schnadt y colaboradores²⁶ han estudiado mediante XPS la adsorción de INA sobre superficies de TiO₂ (110) rutilo, encontrando que el adsorbato interactúa mediante el grupo carboxilato.

1.2 Formación de multicapas por ensamblado capa por capa (LbL)

Un área de creciente interés es la fabricación de nanomateriales compósitos bi o tridimensionales consistentes en polímeros iónicos y nanoestructuras, como nanopartículas metálicas, semiconductoras u orgánicas. Esto se debe a que estos materiales poseen estructuras particulares y propiedades fisicoquímicas diferentes de aquellas que poseen los materiales masivos y las nanopartículas individuales que los componen. La amplia variedad de aplicaciones potenciales de las nanopartículas también ha sido motivo de creciente interés en distintos ámbitos.²⁷

El ensamblado capa por capa (Layer by Layer, LbL) es una metodología poderosa ampliamente utilizada, que permite preparar nanomateriales recubiertos de una estructura de multicapas (multilayers, MLs), como partículas “core-shell”, compósitos de metales o semiconductores con polímeros, multicapas de polímeros conductores con nanopartículas, entre otros. Consiste en la adsorción secuencial de componentes sobre una superficie, que se unen por fuerzas electrostáticas, hidrofóbicas, basadas en puente hidrógeno, del tipo huésped-receptor, interacciones biológicas específicas, por formación de compuestos de coordinación o por formación de enlaces covalentes.²⁸ En la Figura 1-3 se muestra un esquema del

procedimiento del ensamblado de las MLs para una película compuesta de un polímero catiónico y otro aniónico, formada por el método de inmersión.

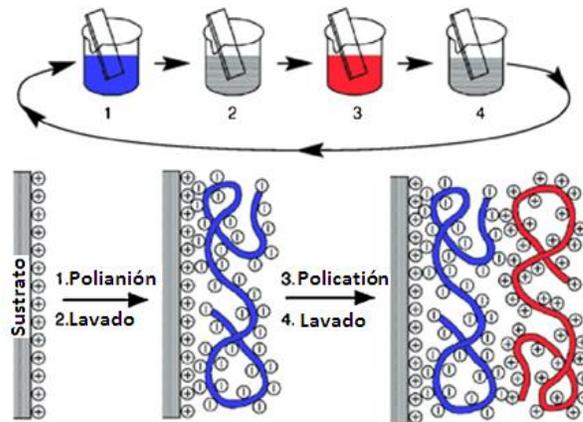


Figura 1-3: Representación esquemática del proceso de ensamblado de una película de multicapas (MLs), basado en interacciones electrostáticas. Los componentes de cada capa son polímeros cargados (aniónicos y catiónicos). El sustrato también presenta carga superficial.

Existen diferentes métodos de deposición para formar las MLs como centrifugación, spray o inmersión. Este último es uno de los más utilizados ya que permite la generación de MLs sobre sustratos de diversas geometrías y se logran arquitecturas y composición controladas. Sin embargo, es necesaria una cantidad significativa de las soluciones de los componentes en cada paso de deposición.²⁸ Además, para construir MLs reproducibles, es necesario lavar entre los pasos de deposición de cada uno de los componentes.

En bibliografía se ha informado la preparación de MLs de polielectrolitos de carga opuesta, como por ejemplo por ejemplo poliestirensulfonato de sodio, bromuro de poli(*N,N,N*-trimetil-2-metacrilil)-amonio²⁹, ácido poliacrílico (PAA), hidrocloreuro de poli(alilamina) (PAH)³⁰, entre otros.

El análisis de un segmento de un polielectrolito, indica que sus cargas se encuentran balanceadas con un contraión. En consecuencia, cuando interactúan dos polielectrolitos de carga opuesta, pueden ocurrir dos procesos para producir la electroneutralización de cargas:

i) que las dos macromoléculas se acerquen y expulsen a los contraiones, formándose la multicapa,

ii) que los contraiones se infiltren al complejo de MLs de polielectrolito, produciendo que la estructura tenga mayor espesor.

En la Figura 1-4 se esquematizan las dos posibilidades descritas, suponiendo que los contraiones son Na^+ y Cl^- . Cuando la compensación de carga se produce por acercamiento de las macromoléculas, se habla de un mecanismo intrínseco que lleva a la formación de MLs, mientras que si la compensación se produce por los contraiones, se denomina proceso de compensación extrínseco, que desestabiliza la estructura de multicapas.

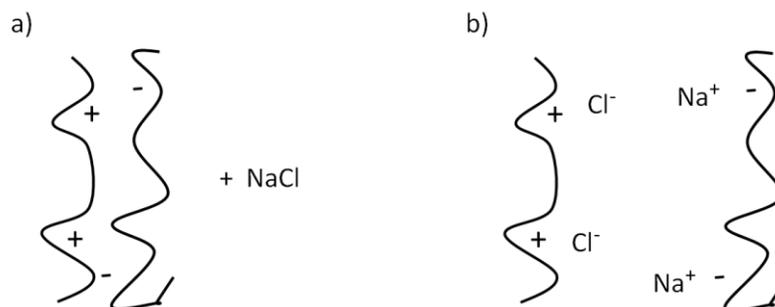


Figura 1-4: Representación esquemática de los procesos de compensación de carga intrínseco (a) y extrínseco (b), en multicapas de polielectrolitos.

La metodología descrita también posibilita la preparación de películas de multicapas de polímeros conductores con agregados de NPs metálicas o nanotubos de carbono funcionalizados (CNTs). Las fuerzas que pueden mantener unidas las diferentes capas son las fuerzas electrostáticas, donde grupos con carga opuesta se unen alternadamente.³¹ Además, si el grupo que queda expuesto es ionizable, los cambios de pH generan cargas superficiales que permiten el crecimiento en forma de multicapas.³²⁻³⁴ Para controlar características de las nanoestructuras como espesor, porosidad, propiedades ópticas y eléctricas, es necesario controlar una diversidad de parámetros experimentales como pH, temperatura, concentración y tipo de polielectrolito, fuerza iónica y solvente.

En aplicaciones en las que intervienen nanoestructuras como NPs o CNTs, resultan de primordial importancia el control de las interacciones que permiten la adherencia de dichas nanoestructuras sobre determinadas superficies o interfases, las propiedades resultantes para el transporte de carga, la permeabilidad, etc. Esta metodología es ampliamente utilizada para la preparación de sensores químicos y biosensores, ya que las películas auto-ensambladas

pueden constituir una membrana estable y permeable conteniendo moléculas activas.^{10,35,36} Se pueden anclar biomoléculas por diferentes tipos de interacciones. Por ejemplo, en el caso de enzimas (como glucosa oxidasa, peroxidasas o citocromo C oxidasa) y proteínas, es posible construir multicapas por interacciones electrostáticas (o polares) entre las enzimas y superficies derivatizadas con grupos cargados (sulfonatos, aminotioles) o poli-iones como polialilamina o poli 4-vinilpiridina, entre otros.^{27,35,37}

Finalmente, en este trabajo de Tesis, se investigó la preparación de estructuras de MLs mediante el método simple LbL sobre superficies modificadas con una SAM de INA, ya que presenta grupos que pueden ser ionizados de forma que exponga una carga superficial y de esa forma ensamblar las capas de la nanoestructura mediante fuerzas electrostáticas de interacción.

1.3 Caracterización de nanoestructuras

La caracterización de las nanoestructuras se puede llevar a cabo por diferentes métodos de análisis de superficies, ya sea para superficies modificadas con SAMs o por MLs. Se han empleado por técnicas electroquímicas y métodos sensibles a la superficie (ópticos y microbalanza a cristal de cuarzo, entre otros), complementadas por el empleo de microscopías túnel (STM) y de fuerzas atómicas (AFM) y espectroscopías aplicadas al estudio de superficies tales como Raman y XPS, que permiten conocer la composición de las superficies para las distintas configuraciones en sistemas complejos de moléculas adsorbidas. Su uso conjunto y complementario es imprescindible para estudiar la naturaleza química, estructura y propiedades fisicoquímicas de sistemas nanoestructurados, como así también para diseñar e implementar sus aplicaciones.³⁸ Por otra parte, es posible obtener información a escala microscópica mediante el modelado teórico. Se pueden emplear métodos mecanocuánticos o modelos de simulación clásicos, según la propiedad a estudiar y el tamaño del sistema. Por ejemplo si se desea estudiar la modificación de superficies metálicas debida a la adsorción de moléculas, resulta interesante conocer la naturaleza del enlace entre el adsorbato y el sustrato, la geometría más estable que adopta, entre otros. También es posible, mediante modelos cuánticos, estudiar las vibraciones de los enlaces, lo cual es de gran utilidad en la interpretación

de los espectros RAMAN teóricos³⁹⁻⁴², lo que permite correlacionar con resultados experimentales.

1.4 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es preparar y caracterizar nanoestructuras consistentes en multicapas de nanopartículas de Au y el polímero catiónico cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) sobre sustratos metálicos de Au modificados con ácido isonicotínico (INA).

Objetivos específicos

- ✓ Modificar superficies de oro (policristalinas y de estructura cristalina definida con moléculas aromáticas de ácido isonicotínico (INA) a fin de obtener monocapas autoensambladas ancladas a la superficie metálica y generar superficies funcionalizadas que posean grupos funcionales ionizables.
- ✓ Caracterizar las superficies modificadas mediante cálculos dentro de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) y experimentalmente con técnicas electroquímicas, ópticas y espectroscópicas.
- ✓ Utilizar los sustratos de Au modificados como plataformas para generar estructuras de multicapas con el polímero catiónico cloruro de poli-dialildimetilamonio (PDDA) y nanopartículas de oro (NPs), por el método de ensamblado *capa por capa*, basado en interacciones electrostáticas.
- ✓ Caracterizar las nanoestructuras consistentes en multicapas (MLs) por métodos ópticos, eléctricos y espectroscópicos.

1.5 Bibliografía

- (1) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1169.
- (2) Chen, D.; Li, J. Interfacial design and functionalization on metal electrodes through self-assembled monolayers. *Surf. Sci. Rep.* **2006**, *61* (11), 445-463.
- (3) Bulusu, A.; Paniagua, S. A.; Macleod, B. A.; Sigdel, A. K.; Berry, J. J.; Olson, D. C.; Marder, S. R.; Graham, S. Efficient modification of metal oxide surfaces with phosphonic acids by spray coating. *Langmuir* **2013**, *29* (12), 3935-3942.
- (4) Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Reports Sect. «C» Phys. Chem.* **2005**, *101* (October 2005), 174-201.
- (5) Tao, A.; Kim, F.; Hess, C.; Goldberger, J.; He, R.; Sun, Y.; Xia, Y.; Yang, P. Langmuir-Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **2003**, *3* (9), 1229-1233.
- (6) Halthur, T. J.; Eloffsson, U. M. Multilayers of charged polypeptides as studied by in situ ellipsometry and quartz crystal microbalance with dissipation. *Langmuir* **2004**, *20* (5), 1739-1745.
- (7) Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1171-1196.
- (8) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805.
- (9) Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Nart, F. C. Electrochemistry of layer-by-layer films: A review. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2006**, *1* (5), 194-214.
- (10) Iost, R. M.; Crespilho, F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics. *Biosens. Bioelectron.* **2012**, *31* (1), 1-10.
- (11) Dai, J.; Li, Z.; Jin, J.; Shi, Y.; Cheng, J.; Kong, J.; Bi, S. Some thoughts on the existence of ion and water channels in highly dense and well-ordered CH₃-terminated alkanethiol self-assembled monolayers on gold. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *24* (5), 1074-1082.
- (12) Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (15-16), 1769-1802.
- (13) Mokrani, C.; Fatisson, J.; Guérente, L.; Labbé, P. Structural characterization of (3-mercaptopropyl)sulfonate monolayer on gold surfaces. *Langmuir* **2005**, *21* (10), 4400-4409.
- (14) Zheng-Hao, W.; Zhi-Bin, H. Studies on the mechanism of electroreduction of isonicotinic

- acid and its carboxylic isomers on mercury cathode. *Electrochim. Acta* **1985**, *30* (6), 779-787.
- (15) Wen, R.; Fang, Y. Adsorption of pyridine carboxylic acids on silver surface investigated by potential-dependent SERS. *Vib. Spectrosc.* **2005**, *39* (1), 106-113.
- (16) Noda, L. K.; Sala, O. SERS effect of isonicotinic acid adsorbed on a copper electrode. *J. Mol. Struct.* **1987**, *162* (1-2), 11-17.
- (17) Pissinis, D. E.; Linarez Pérez, O. E.; Cometto, F. P.; López Teijelo, M. Preparation and characterization of self assembled monolayers of 2-mercaptonicotinic acid on Au(111). *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *712*, 167-177.
- (18) Jaffé, H. H. Tautomeric Equilibria. I. Substituted Pyridines and their 1-Oxides. *J. Am. Chem. Soc* **1954**, *4441*.
- (19) García, B.; Ibeas, S.; Leal, J. M. Zwitterionic pyridinecarboxylic acids. *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9* (August 1995), 593-597.
- (20) Nagy, P. I.; Takács-Novák, K. Theoretical and experimental studies of the zwitterion neutral form equilibrium of ampholytes in pure solvents and mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (21), 4999-5006.
- (21) Benkstein, K. D.; Martinez, C. J.; Li, G.; Meier, D. C.; Montgomery, C. B.; Semancik, S. Integration of nanostructured materials with MEMS microhotplate platforms to enhance chemical sensor performance. *J. Nanoparticle Res.* **2006**, *8* (6), 809-822.
- (22) Chazalviel, J. N.; Allongue, P. On the origin of the efficient nanoparticle mediated electron transfer across a self-assembled monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (4), 762-764.
- (23) Kissling, G. P.; Miles, D. O.; Fermín, D. J. Electrochemical charge transfer mediated by metal nanoparticles and quantum dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (48), 21175.
- (24) Li, H.; Xu, B.; Evans, D.; Reutt-Robey, J. E. Isonicotinic acid molecular films on Ag(111): I. XPS and STM studies of orientational domains. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (5), 2102-2106.
- (25) Park, S. M.; Kim, K.; Kim, M. S. Raman spectroscopy of isonicotinic acid adsorbed onto silver sol surface. *J. Mol. Struct.* **1994**, *2860* (94), 169-178.
- (26) Schnadt, J.; O'Shea, J. N.; Patthey, L.; Schiessling, J.; Krempaský, J.; Shi, M.; Mårtensson, N.; Brühwiler, P. A. Structural study of adsorption of isonicotinic acid and related molecules on rutile TiO₂(1 1 0) II: XPS. *Surf. Sci.* **2003**, *544* (1), 74-86.
- (27) Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (19), 2319-2340.
- (28) Borges, J.; Mano, J. F. Molecular interactions driving the layer-by-layer assembly of multilayers. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 8883-8942.

- (29) Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (7), 319-348.
- (30) Cranford, S. W.; Ortiz, C.; Buehler, M. J. Mechanomutable properties of a PAA/PAH polyelectrolyte complex: rate dependence and ionization effects on tunable adhesion strength. *Soft Matter* **2010**, *6* (17), 4175.
- (31) Ottakam Thotiyl, M. M.; Basit, H.; Sánchez, J. A.; Goyer, C.; Coche-Guerente, L.; Dumy, P.; Sampath, S.; Labbé, P.; Moutet, J. C. Multilayer assemblies of polyelectrolyte-gold nanoparticles for the electrocatalytic oxidation and detection of arsenic(III). *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *383* (1), 130-139.
- (32) Lee, S. W.; Kim, B.-S. S.; Chen, S.; Shao-Horn, Y.; Hammond, P. T. Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131* (2), 671-679.
- (33) Bracamonte, M. V.; Linárez Pérez, O. E.; López Teijelo, M.; Rivas, G. A.; Ferreyra, N. F. Quaternized chitosan mediated assembly of gold nanoparticles multilayers. *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 178-185.
- (34) Correa-Duarte, M. A.; Kosiorok, A.; Kandulski, W.; Giersig, M.; Liz-Marzán, L. M. Layer-by-layer assembly of multiwall carbon nanotubes on spherical colloids. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (12), 3268-3272.
- (35) Ferreyra, N. F.; Forzani, E. S.; López Teijelo, M.; Coche-Guérente, L.; Labbe, P. Unraveling the Spatial Distribution of Immunoglobulins, Enzymes, and Polyelectrolytes within Layer-by-Layer Self-Assembled Multilayers. Ellipsometric Studies. *Langmuir* **2006**, *22* (3), 8931-8938.
- (36) Forzani, E. S.; Pérez, M. A.; López Teijelo, M.; Calvo, E. J. Redox Driven Swelling of Layer-by-layer Enzyme - Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2002**, *18*, 9867-9873.
- (37) Cortez, M. L.; Marmisollé, W.; Pallarola, D.; Pietrasanta, L. I.; Murgida, D. H.; Ceolín, M.; Azzaroni, O.; Battaglini, F. Effect of Gold Nanoparticles on the Structure and Electron-Transfer Characteristics of Glucose Oxidase Redox Polyelectrolyte-Surfactant Complexes. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (41), 13366-13374.
- (38) Decher, G.; Schelenoff, J. B. *Multilayer Thin Films Sequential Assembly of Nanocomposites Materials*; Weinheim Alemania, 2003.
- (39) Yang, W.; Hu, Y.; Xie, M. Adsorption behavior of 6-Mercaptonicotinic acid on self-assembled gold nano-substrates explored by SERS combined with theoretical calculations. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *408*, 151-156.
- (40) Gao, J.; Hu, Y.; Li, S.; Zhang, Y.; Chen, X. Adsorption of benzoic acid, phthalic acid on gold substrates studied by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy and density functional theory calculations. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *104*, 41-47.
- (41) Cometto, F. P.; Patrino, E. M.; Paredes Olivera, P.; Zampieri, G.; Ascolani, H.

Electrochemical, high-resolution photoemission spectroscopy and vdW-DFT study of the thermal stability of benzenethiol and benzeneselenol monolayers on Au(111). *Langmuir* **2012**, *28* (38), 13624-13635.

- (42) O'Shea, J. N.; Luo, Y.; Schnadt, J.; Patthey, L.; Hillesheimer, H.; Krempasky, J.; Nordlund, D.; Nagasono, M.; Brühwiler, P. A.; Mårtensson, N. Hydrogen-bond induced surface core-level shift in pyridine carboxylic acids. *Surf. Sci.* **2001**, *486* (3), 157-166.

Capítulo 2

Materiales, métodos y
 técnicas

2. Materiales, métodos y técnicas

En este capítulo se describen los métodos teóricos y experimentales empleados en el desarrollo de la presente tesis. Además, se detallan los materiales, los equipos y las técnicas experimentales utilizadas.

2.1 Fundamentos teóricos

En las últimas décadas se han hechos grandes avances en el estudio teórico por modelado computacional, debido al gran aumento de la capacidad computacional y del software disponible. La mecánica clásica permite recrear o emular procesos superficiales, como la formación de una monocapa o reconstrucción superficial, mediante modelos de simulación que emplean potenciales clásicos para describir las interacciones entre los átomos. La mecánica cuántica permite estudiar fenómenos que involucran formación o rupturas de enlace o reacciones químicas de un sistema.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.1) define los estados estacionarios de un sistema cuántico,

$$E\Psi = \hat{H}\Psi \quad 2.1$$

siendo

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U_{(x,y,z)} \quad 2.2$$

\hat{H} es el operador Hamiltoniano (que da cuenta de la energía total del sistema), Ψ es un conjunto de soluciones o autoestados de dicho Hamiltoniano y $U_{(x,y,z)}$ es la energía potencial del sistema. Cada una de las soluciones, Ψ_n , tiene asociado un autovalor de energía, E_n , que es solución de la ec. 2.1. Con este análisis, se puede resolver matemáticamente el átomo de hidrógeno y obtener los niveles de energía correspondientes, ya que el sistema bajo análisis consiste solamente de dos partículas cargadas. Por el contrario, para sistemas de muchos electrones sólo se pueden encontrar las soluciones de manera aproximada debido a la complejidad que toman las ecuaciones.

En 1964 Hohenberg y Kohn probaron que la densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$, determina de manera completa y exacta las propiedades de un sistema de N electrones.^{1,2} El método “*ab initio*” (de primeros principios) más utilizado actualmente, que se usa para obtener una Ψ aproximada, es la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT), en la que se usa la densidad electrónica ($n(\mathbf{r})$) para obtener la energía del sistema.

Teoría del funcional de la densidad electrónica

Una descripción más completa de la ecuación 2.1 es la ecuación 2.3, que tiene el operador \hat{H} desarrollado explícitamente,

$$E\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} U(r_i, r_j) \right] \Psi \quad 2.3$$

El primer término del operador Hamiltoniano corresponde a la energía cinética de todos los electrones, donde $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, el segundo a la energía de interacción entre cada electrón y el conjunto de núcleos y el último término es la interacción entre los distintos electrones. Ψ describe el comportamiento electrónico y es función de las coordenadas de los átomos que componen el sistema ($\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$), m es la masa del electrón y E es la energía del estado estacionario del átomo.³

Es importante recordar que lo que tiene sentido físico es la probabilidad (P) de encontrar el electrón, dada por la ecuación 2.4

$$P = \Psi_{(r_1, \dots, r_N)}^* \Psi_{(r_1, \dots, r_N)} \quad 2.4$$

donde Ψ^* es el complejo conjugado de la función de onda Ψ . La densidad electrónica en una posición dada, $n(\mathbf{r})$, se relaciona con la probabilidad de encontrar un electrón de la siguiente manera,

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \Psi_{(r_1, \dots, r_N)}^* \Psi_{(r_1, \dots, r_N)} \quad 2.5$$

donde la sumatoria se realiza sobre todos los orbitales monoelectrónicos ocupados. Basándose en esto, Hohenberg y Kohn plantearon dos teoremas que permitieron el desarrollo de la teoría

del funcional de la densidad electrónica y, de esta forma, resolver la ecuación de Schrödinger de una manera más práctica.

El primer teorema enuncia que el estado no degenerado de energía fundamental de la ecuación de Schrödinger, es un funcional de $n(\mathbf{r})$. Además, expresa que hay una relación uno a uno entre el potencial externo que experimentan los electrones y la densidad electrónica en el estado basal. Esto significa que la resolución de la ecuación de Schrödinger pasa de ser una función de $3N$ variables a 3 variables, siendo N el número de electrones del sistema. El primer teorema no establece cómo debe ser el funcional, pero en términos matemáticos se puede expresar como:

$$E[n(\mathbf{r})] = E[\{\Psi_i\}] = E_{conocido}[\{\Psi_i\}] + E_{CI}[\{\Psi_i\}] \quad 2.6$$

El primer término incluye las contribuciones de la energía cinética de los electrones además de la interacción coulombica entre los electrones con los núcleos, las interacciones coulombicas entre los pares de electrones y las que se dan entre pares de núcleos, teniendo todos estos potenciales una expresión matemática conocida, $E_{conocido}$. El segundo término (E_{CI}) es la energía de correlación e intercambio, e incluye los otros efectos cuánticos que no están contemplados en el primer término.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn, define que la verdadera densidad electrónica (la que minimiza la energía de la función de onda) corresponde a la solución completa de la ecuación de Schrödinger. Entonces, si se conociera el funcional verdadero se podría variar la densidad electrónica hasta minimizar la energía. En la práctica se utilizan funcionales aproximados. Kohn y Sham⁴ han definido un conjunto de ecuaciones para encontrar la densidad electrónica correcta, donde cada una involucra en principio un solo electrón, que tienen la forma dada en la ecuación 2.7:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{CI}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = e_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad 2.7$$

La diferencia que presenta esta ecuación respecto de la 2.3, es que no tiene las sumatorias sobre todas las coordenadas ya que son funciones de onda para un único electrón (orbital) y dependen únicamente de tres variables espaciales. Los diferentes términos representan: $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ la energía cinética del electrón, $V(\mathbf{r})$ el potencial de interacción entre los

electrones y un campo externo (como puede ser la presencia del conjunto de núcleos), $V_{H(r)}$ el potencial de Hartree (que considera la repulsión electrostática entre el electrón y la densidad electrónica total dada por todos los electrones del sistema) y, por último, $V_{CI(r)}$ el potencial de correlación e intercambio, que es en realidad una diferencia de $E_0[n]$ con los otros términos.

El problema en este punto consiste en que no se conoce $V_{CI(r)}$, por lo que se usan diferentes aproximaciones para este potencial, como por ejemplo la aproximación de la densidad local (LDA) o la aproximación de gradiente generalizado (GGA), existiendo además muchas otras versiones para estas aproximaciones. En el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral se utiliza un funcional GGA desarrollado por Perdew, Burke y Enzerhof (PBE).⁵ Por otra parte, existen numerosos códigos que realizan los cálculos DFT. Los cálculos de energía de adsorción, optimización de geometría y determinación de caminos de reacción, se realizaron con la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) utilizando el código SIESTA, versión 4.0.⁶

Parámetros de los cálculos

Para representar el núcleo y los electrones internos de cada especie atómica considerada, se reemplazaron los electrones internos por pseudopotenciales que conservan la norma, contruidos con el método Troullier-Martins.^{7,8} En la descripción de los pseudopotenciales de los átomos, sólo se consideraron los estados electrónicos de valencia. El conjunto de bases utilizadas para la expansión de los autoestados consistió en orbitales atómicos numéricos (NAOs) doble z-polarizados, que son soluciones del Hamiltoniano de Kohn-Sham para pseudoátomos aislados. La energía de confinamiento (Energy-Shift) elegida fue 50 meV, seleccionada como un compromiso entre la precisión y la eficiencia computacional. La energía de corte (Mesh-Cut-Off) fue de 150 Ry.

Todos los cálculos se realizaron con polarización de espín (sp). En una primera aproximación, se trabajó sin considerar las interacciones de van der Waals y luego, en una segunda etapa de cálculo, fueron consideradas tomando los siguientes coeficientes C_6 (en eV Å⁶): Au: 220; H: 2,21; C: 15,19; O: 6,08; N: 10,68; y los radios de van der Waals (en Å) fueron: Au: 1,48; H: 1,00; C: 1,46; O: 1,34; N: 1,45.⁹⁻¹¹

Propiedades fisicoquímicas analizadas

La configuración de mínima energía se determinó mediante el algoritmo de gradientes conjugados,¹² que minimiza la energía del sistema a partir de una configuración inicial con respecto a las coordenadas atómicas hasta que la fuerza en cada átomo es menor que 0,04 eV/Å.

Los cálculos de E_{ads} de la molécula de ácido isonicotínico (INA) sobre un sustrato de Au(111) fueron llevados a cabo empleando una celda unidad tetraédrica con una lámina compuesta por 4 planos de oro con apilamiento (ABC), como se muestra en la Figura 2-1a, utilizando condiciones periódicas de contorno en x, y, z (ver Figura 2-1b). La constante de red (a) optimizada para oro con estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) es $a = 4,19$ Å. Las dimensiones de cada supercelda (slab) en Å³, son 11,85 x 10,26 x 30,00 para la estructura ordenada p (4×4). En el anexo A2-I se explica detalladamente la construcción y optimización de las superficies de Au y de la SAM. Se analiza la adsorción sobre diferentes sitios del sustrato: por encima de un átomo de Au (*top*), entre dos átomos de Au (*bridge*) y en el sitio hueco que se forma entre tres átomos de oro (*hollow*), que pueden ser *hcp* si en esa posición hay un átomo de oro en *top* del segundo plano, o *fcc* si es del tercer plano (Figura 2-2).

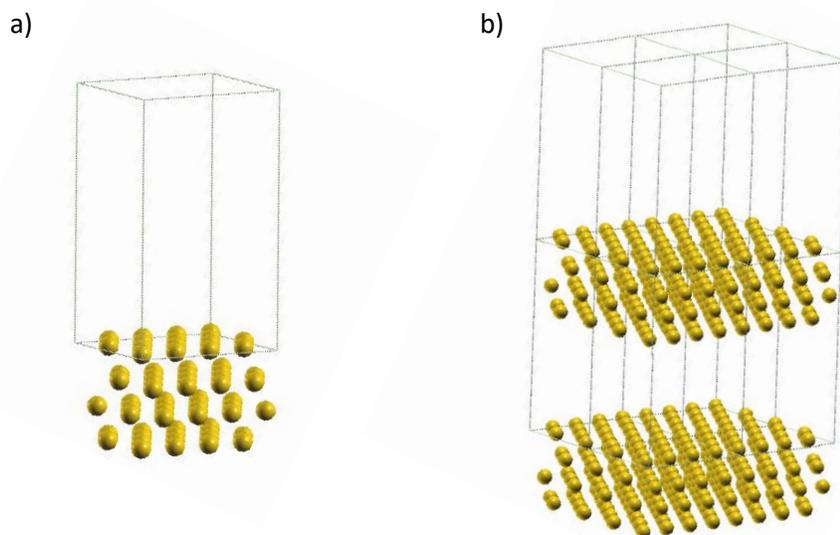


Figura 2-1: Vista lateral de una supercelda de Au (a) y vista axonométrica de ocho superceldas de Au (b). Ambas tienen una estructura ordenada p (4×4).

Debido a que se colocó una única molécula de INA por super-celda, para el análisis de diferentes grados de cubrimiento, además de la estructura p (4×4) se utilizaron otras estructuras

ordenadas como: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R 19,1^\circ$, $p (2 \times 2)$ y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$, manteniendo los mismos valores del parámetro de red y del espacio vacío (4,19 Å y 30 Å, respectivamente).

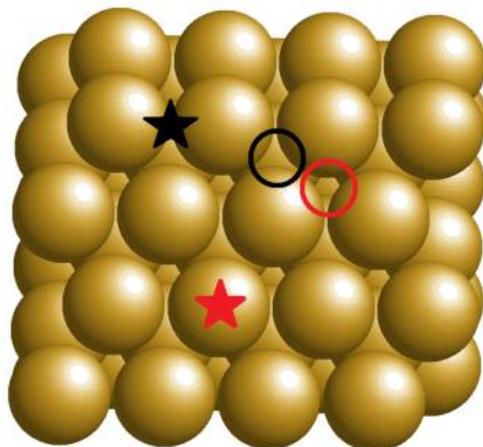


Figura 2-2: Sitios de adsorción *bridge* (★), *hollow hcp* (○), *hollow fcc* (○) y *top* (★).

La densidad de estados (*Density Of States*; DOS) es el número de estados electrónicos en un intervalo de energía $E + dE$, que están permitidos en un sistema. Asimismo, la densidad parcial de estados (PDOS) representa la contribución de los diferentes átomos a la densidad de estados total en una molécula o especie química. Para el análisis de la estructura electrónica, es posible obtener información a partir de la comparación de los valores de PDOS de un átomo para una especie libre en el vacío con respecto a la misma especie adsorbida. Los cambios resultantes se asocian al proceso de adsorción, permitiendo identificar los orbitales involucrados en dicho proceso.

El camino de mínima energía (*Minimum Energy Path*; MEP) se optimizó mediante el método de la banda elástica (*Nudged Elastic Band*; NEB),^{13,14} un algoritmo de cálculo útil que permite optimizar el camino de mínima energía entre dos estados que corresponden a geometrías estables que corresponden a mínimos locales en la superficie de energía potencial.

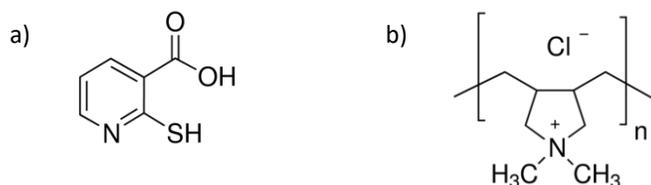
Los valores de la carga en los diferentes átomos fueron evaluados por medio del análisis de la población Mulliken,¹⁵ para determinar si existe transferencia electrónica entre la superficie metálica y la molécula adsorbida.

2.2 Aspectos experimentales

2.2.1 Reactivos y Soluciones.

Se utilizaron los siguientes productos químicos, ácido isonicotínico (ácido 4-piridincarboxílico; Sigma Aldrich, +98 % de pureza), ácido sulfúrico (Baker, 98 %), hidróxido de sodio (Baker, 98,2 %), Na_2SO_4 (Baker, 100%), ácido fosfórico (Merck, 85 %), etanol (Biopack, 99,5 %), ácido 2-mercaptonicotínico (2-MNA, Alfa Aesar, +98 % de pureza) y las sales fosfato monoácido y diácido de sodio para la preparación de las soluciones reguladoras de pH, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99 %) y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99 %). Para las sondas redox utilizadas ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), se empleó $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99 %), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99 %), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Tetrahedron, 99 %) y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Sigma Aldrich, 99%), H_2O_2 (Cicarelli, 100 Vol) y H_2O milli Q. Como abrasivos para pulido, se empleó Alúmina Buehler de 1, 0,3 y 0,05 μm . Para la formación de multicapas se utilizó el polímero cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA, $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN})_n$, Sigma Aldrich, 20 %, (peso molecular promedio 200.000 – 350.000); nanopartículas de Au (NPs) de 10 nm de diámetro estabilizadas con citrato (Sigma Aldrich) y ácido cítrico (polvo anhidro, Baker, 99,8 %). Todos los reactivos comerciales se utilizaron como fueron recibidos, sin purificación adicional. En el Esquema 2.1 se muestran las estructuras desarrolladas de 2-MNA y PDDA.

Esquema 2.1: Estructuras desarrolladas de a) 2-MNA y b) PDDA.



Para la caracterización electroquímica de las monocapas, como electrolito se emplearon soluciones de H_2SO_4 1 M o NaOH 0,1 M previamente desoxigenadas por burbujeo con nitrógeno (5.0) durante 30 minutos. Las sondas redox utilizadas $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, fueron soluciones de concentración 5 mM de cada especie en H_2SO_4 1 M (pH 0,5), NaOH 0,1 M (pH 13), o ajustando el pH deseado con agregados de NaOH , en algunos casos utilizando Na_2SO_4 como electrolito soporte.

Para la preparación de multicapas, se utilizaron soluciones de PDDA al 1 % P/V (en buffer fosfato 5 mM, pH 3, 4 y 6) y suspensiones comerciales de NPs de Aude 10 nm (Sigma Aldrich) estabilizadas con citrato de sodio (pH \approx 5,5), el comerciante informa una concentración de $6,0 \pm 0,6 \times 10^{12}$ partículas/ml. Además se trabajó con suspensiones de NPs a pH 3 y 4, para ello se disminuyó el pH de dos alícuotas de 500 μ L de la suspensión comercial de NPs adicionando 15,8 μ L y 8 μ L de una solución de ácido cítrico 0,15 M, respectivamente.

2.2.2 Sustratos de oro

Se emplearon sustratos de oro policristalino (Goodfellow, pureza 99,999%) o películas delgadas de oro (de 250 nm de espesor) preparadas por evaporación sobre sustratos de vidrio (placas Robax, Arrandee Alemania, 11 x 11 mm).

Los cristales son sólidos cuyas unidades constituyentes (átomos, moléculas o iones) se ordenan en un arreglo que se repite en las tres direcciones en el espacio. El Au tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*fcc*), con una constante de red de 4,08 Å. Dependiendo del corte que se haga en el cristal se obtiene diferentes caras cristalinas expuestas que tienen características superficiales diferentes, como por ejemplo la densidad de átomos superficiales, densidad de escalones o reactividad, entre otras.¹⁶ Los planos más comunes en una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) son (100), (110) y (111) (Ver figura 2-3), que exponen estructuras ordenadas cuadradas, rectangulares y hexagonales, respectivamente. En el caso de un monocristal se tiene una sola cara cristalina expuesta, mientras que en un policristal están presentes varias caras cristalinas, por lo que un sustrato policristalino muestra una respuesta promedio de las diferentes caras cristalinas presentes. Además, como se discutió en la introducción, los cristales no son superficies perfectas sino que contienen defectos como bordes de grano, islas de vacancias, huecos o escalones.

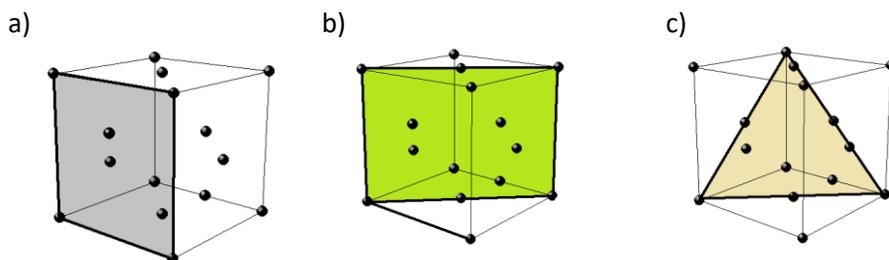


Figura 2-3: Planos de corte a) (100), b) (110) y c) (111) para una estructura cúbica *fcc*.

Las mediciones electroquímicas se realizaron con ^{sustratos} de Au policristalinos que consistían en cilindros de 3 o 7 mm de diámetro embutidos en soportes de Teflón que dejan expuesta un área geométrica de 0,07 o 0,35 cm², respectivamente, y con películas delgadas de oro con orientación cristalina preferencial (111).

Las mediciones de espectroscopía Raman aumentada por superficie (SERS) fueron llevadas a cabo sobre un disco de Au policristalino (Goodfellow, pureza 99,999%) o sobre las películas delgadas de Au, previamente tratados para que adquieran una estructura altamente rugosa. También se realizaron mediciones SERS con placas de Au Robax sobre las cuales se prepararon estructuras de multicapas conteniendo NPs de oro y PDDA. Las mediciones elipsométricas se realizaron con sustratos policristalinos de oro pulidos a espejo. Los experimentos de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron en ultra alto vacío, sobre las películas delgadas de Au depositadas sobre vidrio.

Limpieza y preparación de los sustratos de Au

Los electrodos policristalinos fueron pulidos mecánicamente con lijas al agua con tamaño de abrasivo decreciente (400, 1000 y 2500) y luego con suspensiones de alúmina de 1; 0,3 y 0,05 μm de diámetro sobre paños Microcloth (Buehler) hasta obtener superficies altamente reflectantes. Posteriormente las superficies de Au policristalinas se limpiaron electroquímicamente aplicando ciclos de potencial entre -1,2 V y 0,7 V a 1 V s⁻¹ por 10 minutos en una solución 0,1 M de NaOH. Las películas de Au depositadas, se ciclaron en las mismas condiciones (30 ciclos) hasta obtener voltamperogramas reproducibles. Luego los sustratos de Au se sumergieron en solución "piraña" (mezcla 3:1 de ácido sulfúrico concentrado 98 % y solución de peróxido de hidrógeno al 30%) durante 1 min y se lavaron repetidas veces con agua milli Q. Para exponer la cara (111) en las placas de Au, los electrodos tratados con el procedimiento descrito fueron calentados en una llama de butano durante 2 min (hasta obtención un color rojizo), se enfriaron en atmósfera de N₂ y, por último, se colocaron inmediatamente en contacto con la solución de inmersión o medición.

Con el fin de realizar mediciones SERS, se generaron electroquímicamente una superficie de Au altamente rugosa aplicando un pulso de potencial a 2,4 V durante 10 min a superficies de

oro policristalino o, 1 minuto para placas Robax, seguido de un barrido de potencial lineal desde 2,4 a -0,6 V a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ en una solución de H_2SO_4 0,5 M.¹⁷ Por último, la superficie de oro rugosa se lavó con agua milli Q y se sumergió en la solución de inmersión conteniendo el adsorbato (generalmente ácido isonicotínico), para la formación de las SAMs.

Para generar las estructuras de multicapas (MLs) se utilizaron sustratos de Au policristalino o placas delgadas de Au con orientación preferencial (111). En ambos casos las superficies fueron modificadas con SAMs de INA preparadas por inmersión del sustrato en soluciones acuosas 10 mM de INA a diferentes pH durante 16 horas.

2.2.3 Celdas y electrodos

Para las mediciones electroquímicas se empleó una celda convencional de tres electrodos, utilizando un Electrodo de Calomel Saturado, ECS ($E = 0,245 \text{ V}$ vs. electrodo normal de hidrógeno) como electrodo de referencia y una lámina de Pt de gran área como electrodo auxiliar. Como electrodos de trabajo se usaron dos tipos de sustratos de oro, las barras de Au policristalino y las placas con depósitos de Au con orientación preferencial (111) descritas anteriormente. El electrolito fue desoxigenado por burbujeo con nitrógeno antes de cada experimento. Las mediciones de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

2.2.4 Preparación de SAMs

Las monocapas autoensambladas se prepararon mediante la inmersión de los sustratos de oro en soluciones de INA 10 mM + NaOH 0,1 M (pH 13), 10 mM INA + H_2SO_4 1 M (pH 0,3) o en soluciones de INA 10 mM + buffer fosfato 5 mM a distintos valores de pH, según el experimento. Los tiempos de inmersión se variaron desde 10 min a 38 h. Después de la modificación superficial, las muestras se retiraron de la solución de inmersión y se lavaron con soluciones acuosas del mismo pH que las empleadas en la inmersión.

2.2.5 Preparación de multicapas (MLs)

Se generaron estructuras de multicapas sobre los siguientes sustratos: Au con orientación preferencial (111) para el análisis por la técnica SERS; Au policristalino para los estudios de elipsometría o sobre cuarzo para experimentos de espectroscopía UV-Vis.

Luego de la limpieza y el pretratamiento correspondiente, los sustratos de Au se sumergieron en INA 10 mM para formar la SAM durante 16 h, en diferentes condiciones de pH. Por otra parte, la celda de cuarzo se limpió con solución "piraña" (H_2SO_4 95% / H_2O_2 30 % en relación 7/3 en volumen) y seguidamente la superficie de cuarzo se activó mediante sonicatedo en una solución de NaOH 0,1 M en etanol durante 20 minutos, tratamiento que le confiere una carga superficial negativa.

Las multicapas se formaron por el método de autoensamblado electrostático capa por capa (LbL), que se basa en la adsorción alternada de componentes que tienen cargas opuestas. A los sustratos de Au modificados con una SAM de INA (de ahora en más representados como Au/INA) se les coloca una gota de la suspensión NPs al pH seleccionado durante distintos tiempos y luego se lava con el disolvente apropiado, obteniéndose la primera semicapa (Au/INA/NP). Posteriormente, a la superficie así modificada se le agrega una gota de la solución de polímero PDDA al 1% en buffer fosfato 5 mM, durante 30 minutos, al pH que corresponda y se lava nuevamente. De esta forma, se obtiene la primera bicapa completa $[\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP}-\text{PDDA})_1]$. Ese procedimiento se repite hasta obtener una cantidad N de bicapas $[\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP}-\text{PDDA})_N]$. Entre cada etapa de formación de una semicapa, se siguió un protocolo de lavado consistente en sumergir el sustrato modificado en la solución del electrolito durante 2 minutos, repitiendo esta operación tres veces con una alícuota nueva de solvente. Por otra parte, es importante remarcar que para el caso del sustrato de cuarzo (Q) que tiene una densidad de carga negativa por la modificación química detallada anteriormente, la primera semicapa formada es del polímero (PDDA) ya que éste tiene carga positiva, obteniéndose entonces estructuras de multicapas representadas como $\text{Q}/(\text{PDDA}-\text{NP})_N$.

2.2.6 Equipos

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo con un potencióstato Autolab PGSTAT100 con módulo analizador de frecuencias FRA2, utilizando el paquete de software NOVA.

Los experimentos RAMAN de todas las soluciones utilizadas de INA o 2-MNA y, los experimentos SERS de las superficies modificadas, se realizaron en un espectrómetro RAMAN (LABRAM-HR, Horiba Jobin-Yvon), empleando un láser de He / Ne (632,8 nm longitud de onda). En el caso del mapeo RAMAN de superficies modificadas, la muestra se colocó sobre un soporte piezoeléctrico (Nanonics Multiview 2000) acoplado al espectrómetro Raman lo que permite posicionar la muestra y obtener una resolución espacial en x-y de aproximadamente 1 μm . Este equipamiento se encuentra disponible en Laboratorio de Nanoscopia y Nanofotónica (LANN), UNC, INFIQC/CONICET y Dpto. de Físicoquímica, Fac. de Ciencias Químicas, UNC.

Las mediciones de XPS se llevaron a cabo con un equipo PHI 548 ESCA/Auger con analizador cilíndrico de doble pasada (DPCMA), usando como fuente la emisión $K\alpha$ del Al a 250 W y 20 mA. La presión del analizador fue menor que 5×10^{-10} Torr y los espectros fueron obtenidos con una resolución espectral de 50 meV. Los experimentos se realizaron en la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca.

Los espectros UV-Vis fueron adquiridos en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 1601, en el intervalo de 300 a 1000 nm, empleando cubetas de cuarzo de 1 y 0,1 cm de paso óptico.

Los experimentos elipsométricos se realizaron con un elipsómetro automático Rudolf Research con analizador rotante (tipo vertical, modelo 2000FT), equipado con una lámpara de tungsteno de 75 W como fuente de luz y filtros para la selección de la longitud de onda empleada (632,8 y 546,1 nm). Todas las mediciones se realizaron con un ángulo de incidencia de $70,00^\circ$. Como sustrato se utilizó un electrodo de oro de 7 mm de diámetro embutido en un cilindro de Teflón, montado horizontalmente en la celda electroquímica y alineado antes de cada experimento. La formación de las multicapas se llevó a cabo sin variar la posición del sustrato para mantener la alineación del sistema. Después de cada etapa de adsorción, se registraron los valores de los ángulos elipsométricos (Ψ y Δ) en una solución buffer de fosfato 5 mM al pH seleccionado en cada experimento.

Las imágenes SEM fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido con un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky (FE-SEM) Carl Zeiss modelo Sigma, en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), FAMAF, UNC.

2.2.7 Técnicas electroquímicas

Voltamperometría cíclica

En la voltamperometría cíclica se aplica un barrido triangular de potencial al electrodo en estudio (Figura 2-4.a), registrándose la respuesta de corriente en función del potencial. El barrido comienza desde un potencial inicial (E_{in}) hasta alcanzar un potencial final (E_f) a partir del cual se invierte el sentido del barrido. Los valores de E_{in} , E_f , la velocidad de barrido de potencial ($v = \frac{dE}{dt}$) y la cantidad de ciclos que se apliquen, se seleccionan dependiendo del sistema con el que se trabaja y los estudios que se quieran realizar.

Teóricamente, una reacción reversible de transferencia de electrones entre especies solubles (O , R) que difunden desde el seno del electrolito hacia la superficie del electrodo, puede ser esquematizada como:



donde O es la especie oxidada y R la reducida, la dependencia entre la corriente de reducción (i) con el potencial (E) sigue la relación:¹⁸

$$i = nFAC_0^\circ(\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad 2.9$$

El parámetro $\sigma = \frac{nFv}{RT}$, está directamente relacionado con la velocidad de barrido, n es el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A es el área del electrodo, C_0° (C_R°) es la concentración de la especie O (R) en la solución, D_O (D_R) es el coeficiente de difusión de la especie O (R). $\chi(\sigma t)$ es la función corriente, un valor numérico que se obtiene como solución de la ecuación integral:¹⁸

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z) dz}{(\sigma t - z)^{1/2}} = \left[1 + \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} e^{\frac{RT}{nF}(E - E^\circ)} \right]^{-1} \quad 2.10$$

Asimismo, el producto σt resulta:

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} vt = \left[\frac{nF}{RT} \right] (E_i - E) \quad 2.11$$

y está relacionado con el valor de potencial.

La ecuación integral 2.10 se resuelve para distintos valores de sobrepotencial ($E_i - E$), obteniéndose los valores de la función corriente $\chi(\sigma t)$ necesarios para el cálculo de la corriente a cada valor de potencial de acuerdo a la ecuación 2.9.

En la Figura 2-4b se muestra la respuesta (voltamperograma) típica de corriente en función del potencial para una transferencia de carga reversible de especies solubles con control por difusión semi-infinita. Se obtiene un pico de corriente anódica y otro de corriente catódica, que corresponden a los procesos de oxidación (de **R**) y reducción (de **O**), respectivamente. Para este tipo de transferencia electrónica, la separación entre los picos anódico y catódico es de $\frac{0,059 \text{ V}}{n}$ y la relación de las corrientes de pico es $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$ (para $D_O = D_R$). Los valores de los potenciales de pico anódico y catódico, $E_{p,a}$ y $E_{p,c}$, son independientes de la velocidad de barrido de potencial y de la concentración de las especie **R** y **O** en solución.

En el presente trabajo de Tesis, se emplearon cuplas redox de cinética conocida: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en diferentes condiciones de pH, aplicando barridos de potencial a distintas velocidades de barrido en la región de oxidación/reducción de las especies correspondientes.

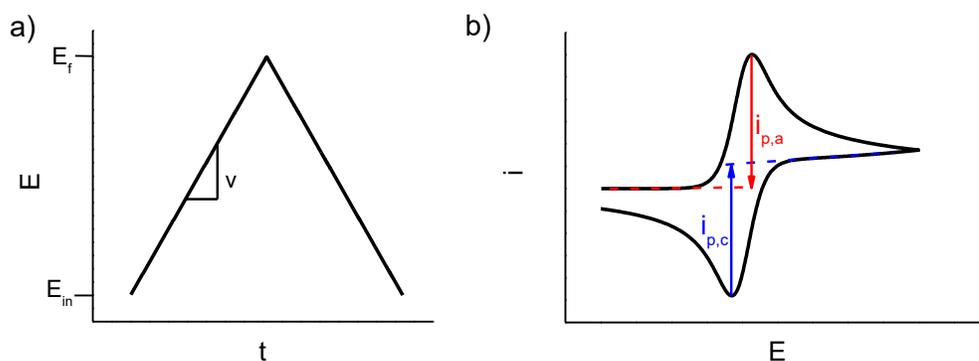


Figura 2-4: a) Programa de potencial en función del tiempo empleado en la VC; b) respuesta i/E potenciodinámica de una cupla reversible de especies solubles controlada por difusión.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se aplica una perturbación de potencial periódica de amplitud pequeña, obteniéndose la respuesta de corriente del sistema en estado estacionario. Por este motivo, el sistema debe cumplir ciertos requisitos.¹⁹

Causalidad, que la respuesta sólo sea producto de la perturbación.

Linealidad, que las ecuaciones que describen la relación perturbación/respuesta sean ecuaciones diferenciales lineales, lo que implica que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.

Estabilidad, es decir que el estado del sistema sea constante durante el tiempo del experimento.

La perturbación del potencial en función del tiempo ($E_{(t)}$) se expresa como:

$$E_{(t)} = E_m \text{sen}(\omega t) \quad 2.12$$

donde E_m es el valor máximo del potencial y $\omega = \frac{f}{2\pi}$ es la frecuencia en radianes/s. Ya que la perturbación de potencial es periódica, la respuesta de corriente ($i_{(t)}$) también es periódica y se puede escribir como:

$$i_{(t)} = I_m \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad \text{ec. 2.13}$$

donde I_m es la amplitud máxima de corriente producida y φ es el ángulo de fase, que da cuenta de la diferencia de fase entre las dos señales periódicas (perturbación, E , y respuesta, i) (ver esquema de la Figura 2-5). En esta técnica se varía la frecuencia de la perturbación y de esta forma se pueden detectar los diferentes fenómenos físicos que tienen lugar a diferentes tiempos en el sistema electroquímico, tales como difusión de especies, cargado de la doble capa eléctrica, transferencia de carga, etc.

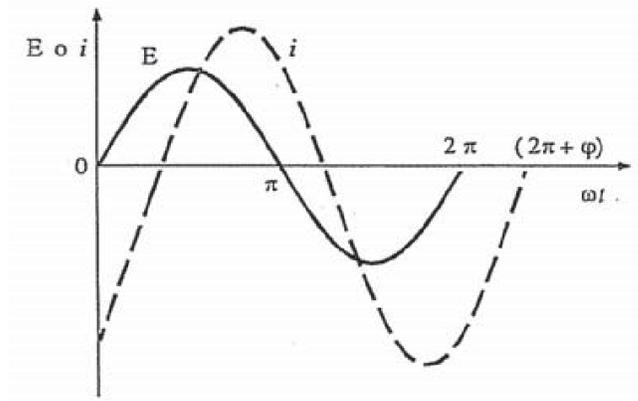


Figura 2-5: Señales periódicas de potencial y corriente. El ángulo de fase, ϕ , mide la diferencia de fase entre ambas señales.

El cociente entre el potencial y la corriente es la impedancia, $Z(\omega)$, que es función de la frecuencia de perturbación, ω :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{i(t)} \quad 2.14$$

y su módulo es

$$|Z(\omega)| = \frac{E_m}{I_m}(\omega) \quad 2.15$$

La impedancia $Z(\omega)$ también se puede expresar como un número complejo, $Z(i\omega)$:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad 2.16$$

o

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\phi} \quad 2.17$$

donde $i = \sqrt{-1}$, Z' es la componente real y Z'' la imaginaria.

Los valores de $Z(\omega)$ a las distintas frecuencias se pueden representar en coordenadas rectangulares o polares. La representación en el plano complejo (Z'' vs Z') se conoce como gráfico de Nyquist, mientras que la representación de $\log|Z|$ y ϕ en función de $\log \omega$, se denomina gráfico de Bode.^{19,20}

En la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, usualmente se aplican perturbaciones de diferente frecuencia, desde 10^{-3} a 10^6 Hz, lo que permite el estudio de las propiedades eléctricas de un sistema dado. A partir del análisis de los espectros de EIE, se derivan parámetros que se pueden dividir en dos categorías: los que son propiedades del material masivo en sí (conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentración de equilibrio de especies cargadas, velocidades de generación/combinación, etc.) y aquellas que responden a las propiedades de la interfaz electrodo/electrolito (constantes de velocidad de reacción, procesos de adsorción, capacitancias interfaciales, coeficientes de difusión, etc).

Los espectros de impedancia de un sistema se pueden analizar planteando todas las ecuaciones diferenciales para el transporte de masa y para la transferencia de carga, según cada mecanismo de reacción. De esta forma, la función queda expresada en términos de diferentes parámetros como: constantes de velocidad, grado de cubrimiento, coeficientes de difusión, etc. Este método es complejo, por lo que usualmente los espectros de EIE también se pueden analizar empíricamente (aunque sobre bases físicas) en términos de un número finito de análogos eléctricos, ya que las leyes fundamentales que relacionan la carga y el potencial son las mismas que para conductores electrónicos, iónicos o iónico-electrónico que representan físicamente las propiedades del electrodo de trabajo. Los análogos eléctricos como capacitores, resistencias, inductancias, etc., se conectan de forma que representen físicamente el sistema experimental, lo que se conoce como circuito eléctrico equivalente. Este último método fue el utilizado para analizar los espectros de impedancia en esta Tesis Doctoral. El método presenta ciertas limitaciones, ya que en procesos complejos es difícil relacionar circuitos simples con parámetros como constantes de velocidad o propiedades de la cinética de transferencia de carga de reacciones electroquímicas. Si el número de elementos que componen un circuito es elevado (habrá un número significativo de parámetros en el modelo), puede ocurrir que dos o más circuitos equivalentes diferentes sean compatibles con la respuesta obtenida experimentalmente, es decir que originen la misma respuesta.

Los procesos que ocurren en una celda electroquímica se pueden representar combinando adecuadamente distintos análogos eléctricos como capacitores, resistencias, etc. Así por ejemplo, para una reacción de transferencia de carga a través de la doble capa de un metal cuando las especies son solubles y existe transporte de materia por la difusión, se representa usualmente por medio del circuito de Randles, mostrado en la Figura 2-6a. C_{dc}

representa la capacidad de la doble capa, R_{tc} la resistencia de transferencia de carga, R_s la resistencia de la solución y Z_w la impedancia de Warburg que da cuenta de la difusión.¹⁹ En la Figura 2-6 b-d se muestra que los distintos elementos eléctricos tienen pesos relativos diferentes según la frecuencia. El diagrama de Nyquist (Figura 2-6b) muestra que a frecuencias altas (que se corresponde con tiempos cortos) predominan el cargado de la doble capa y la transferencia de carga mientras que el proceso de difusión es despreciable, obteniéndose un semicírculo, mientras que a frecuencias bajas (tiempos largos) predomina el proceso difusional obteniéndose una línea recta con pendiente de 45°.

Las superficies modificadas por monocapas autoensambladas en muchos casos presentan comportamientos más complejos debido a que el cubrimiento no es completo, son no homogéneas y presentando defectos o poros que pueden exhibir fenómenos de permeación de especies electroactivas, permitiendo la transferencia de carga por distintos mecanismos que ocurren en paralelo. En el capítulo 3 se profundizará el análisis de los modelos que describen estos fenómenos.

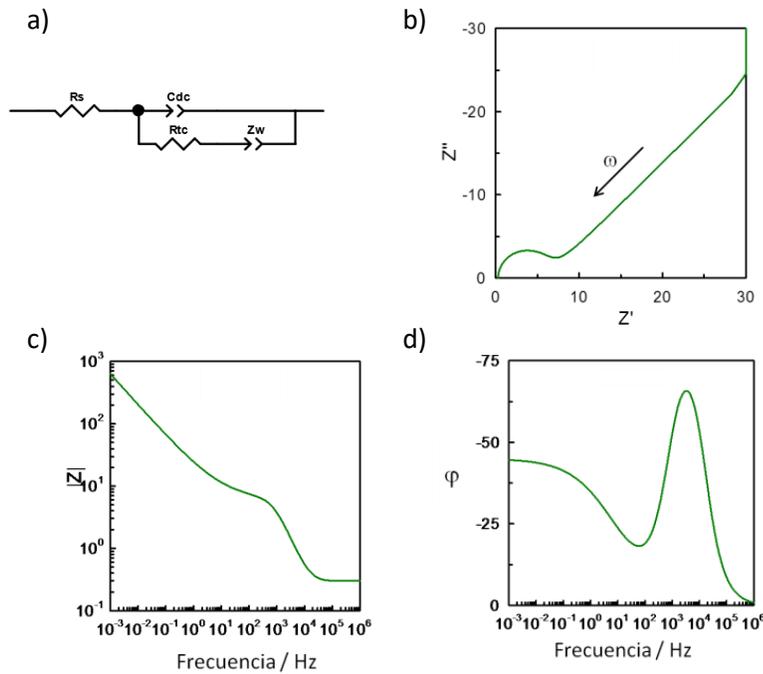


Figura 2-6: Circuito de Randles (a); Diagrama de Nyquist (b); Diagramas de Bode mostrando el módulo de la impedancia (c) o el ángulo de fase (d). Las simulaciones se llevaron a cabo empleando los siguientes valores: $R_s = 0,3 \Omega \text{ cm}^2$, $C_{dc} = 35 \mu\text{F cm}^{-2}$, $R_{tc} = 6 \Omega \text{ cm}^2$ y $Z_w = 0,02 \Omega \text{ cm}^2$.

Con el fin de caracterizar las monocapas de INA sobre sustratos de Au, los experimentos de EIE se llevaron a cabo empleando la sonda redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en H_2SO_4 1M (pH 0,5), mientras que a fin de analizar la respuesta a distintos valores de pH (0,5 a 13) se empleó la cupla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. En ambos casos, la perturbación sinusoidal de potencial es aplicada al potencial formal de cada cupla.

2.2.8 Otras Técnicas

Raman

El efecto Raman se origina cuando una molécula es irradiada con un haz de luz monocromático intenso (como un laser) de frecuencia ν . El haz interactúa con la nube electrónica, excitándola a un estado virtual (que no corresponde a la diferencia de energía entre dos estados electrónicos estacionarios), y seguidamente la molécula se relaja emitiendo fotones en todas direcciones. Se puede producir una dispersión elástica en la que el fotón emitido tiene la misma frecuencia que el haz incidente (ν_0 , dispersión de Rayleigh), que representa la gran mayoría de los fotones dispersados. También puede suceder que el fotón interactúe con la molécula transfiriendo parte de su energía o viceversa (dispersión elástica y superelástica, respectivamente), lo que genera que la molécula decaiga a un estado vibro-rotacional distinto del inicial. La diferencia de energía entre el fotón incidente y el emitido $\nu_0 \pm \nu_i$ produce el efecto Raman. Si los fotones dispersados corresponden a frecuencias $\nu_0 + \nu_i$ se habla de dispersión Raman anti-Stokes, mientras que si corresponden a $\nu_0 - \nu_i$ se habla de dispersión Stokes, donde ν_i representa las distintas frecuencias de vibración de la molécula en estudio. Estos procesos se esquematizan en la Figura 2-7.²¹

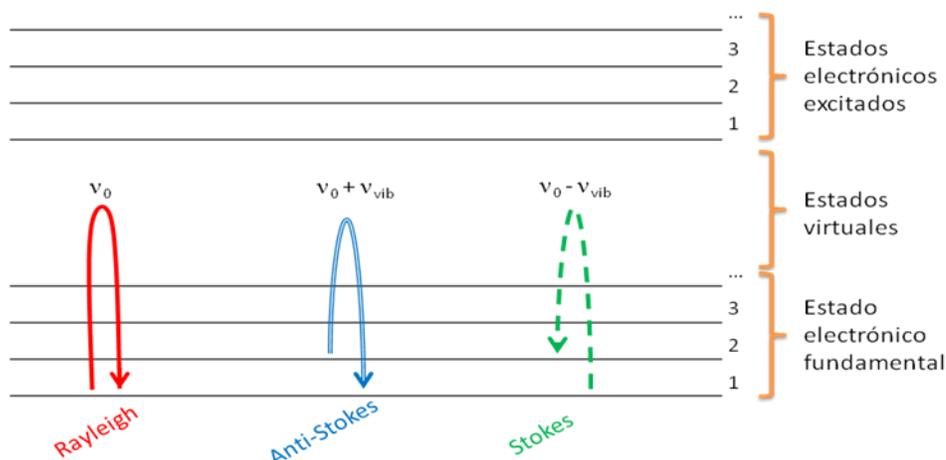


Figura 2-7: Representación de diferentes estados electrónicos con sus correspondientes estados vibracionales y las diferentes señales Raman obtenidas.

Se pueden obtener espectros Raman con fuentes de radiación de cualquier longitud de onda debido a que en el efecto Raman se registran los cambios de frecuencia respecto del haz incidente. Sin embargo, tradicionalmente se trabaja con luz, visible o en el infrarrojo cercano para evitar la descomposición térmica de la muestra. Los espectros Raman se registran en función del “corrimiento Raman” ($\Delta\nu_i$), usualmente con las señales Stokes ya que son las más intensas. Las señales dan cuenta de modos de vibración activos, que son los que tienen un cambio de la polarizabilidad durante la vibración.²¹

Los espectros Raman de INA en solución se obtuvieron a una concentración 0,5 M en medio ácido (pH 0,5) y medio básico (pH 13) utilizando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

SERS

Un caso particular de la espectroscopía Raman se origina cuando se intensifican las señales Raman de moléculas que están adsorbidas sobre metales debido al efecto de la superficie, lo que se conoce como espectroscopía Raman aumentada por efectos de superficie (SERS). En este caso, es posible obtener información de la estructura química, particularmente de los modos vibracionales activos que son intensificados, que puede relacionarse con la geometría que adopta el adsorbato sobre la superficie.

El incremento que se obtiene en SERS puede explicarse por dos mecanismos, el incremento por el campo electromagnético (IEM) y el Incremento Químico (IQ). El IEM representa la mayor contribución al incremento SERS, llegando a factores de hasta 10^{11} . Proviene de la excitación de los plasmones superficiales localizados en nanopartículas (para tamaños que varían de 10 a 100 nm) o en superficies metálicas con un cierto grado de rugosidad, produciéndose el incremento cuando se ilumina con un láser de longitud de onda apropiada. Los mayores incrementos de las señales se obtienen cuando la longitud de onda de excitación es similar a la frecuencia de resonancia del plasmón superficial del metal, lo que produce que el campo electromagnético se incremente en la superficie. El segundo mecanismo, IQ, representa un aporte mucho menor que IEM. Para que ocurra este tipo de incremento, la molécula se debe encontrar en contacto íntimo con la superficie, en el que debe existir una interacción entre los orbitales moleculares del adsorbato y el nivel de Fermi del sustrato metálico. De esta manera, se produce un incremento Raman Resonante. El IQ ocurre solamente en las superficies metálicas en las que la rugosidad de la superficie no es un factor significativo.

Cabe aclarar que, en general, los espectros Raman y SERS son muy similares, aunque puede haber algunas diferencias debidas a la orientación particular de la molécula del adsorbato en la superficie (conocido como reglas de selección de superficie). Esto puede llevar a que haya diferencias en las intensidades relativas, o ligeros ensanchamientos o corrimientos en la frecuencia de las señales. En el caso extremo, hay modos de vibración que pueden desaparecer o aparecer, debido a los diferentes incrementos químicos o electrónicos.

En este trabajo, para generar sustratos de Au altamente rugosos se aplicó un pulso de potencial de $E = 2,4$ V durante 10 min, seguido de un barrido de potencial hasta alcanzar $-0,6$ V a $0,02$ V/s. Este procedimiento fue aplicado tanto a discos de Au policristalino como a los depósitos de Au sobre vidrio. Para formar las SAMs, los sustratos de oro pretratados se sumergieron en soluciones ácidas o alcalinas de INA durante 36 h y seguidamente se lavaron con una solución del mismo pH para evitar cualquier efecto de la concentración de protones. Con este procedimiento, fue es posible obtener espectros SERS en distintos puntos al azar en la superficie o, incluso, hacer un barrido de una zona de la superficie modificada (*Mapeo Raman*).

UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis consiste en irradiar una muestra con un haz de luz de longitudes de onda que van desde el UV al visible, ubicando un detector alineado con el haz incidente luego de la muestra, para conocer las longitudes de onda que fueron absorbidas o dispersadas.

La interacción de la luz visible con las NPs de oro produce oscilaciones coherentes de la nube de electrones libres del metal en la interfaz metal-dieléctrico, (estas oscilaciones se denominan de plasmón superficial).²² El proceso tiene lugar cuando la longitud de onda incidente es mayor que el tamaño de las NPs de Au, lo que genera una polarización de la superficie del material debido a una oscilación de la nube electrónica que entra en resonancia con el campo electromagnético de la luz (Figura 2-8).²³ Como consecuencia de la interacción con la luz, se observa una banda de extinción, denominada banda de plasmón superficial. En la Figura 2-9 se muestra el espectro de extinción para una dispersión de NPs de Au de 10 nm, observándose que presenta un máximo a ~ 524 nm. Estos espectros de extinción son equivalentes a los espectros de absorción ya que la absorción es la contribución mayoritaria al espectro de extinción para las NPs de 10 nm.²⁴ La posición de la banda de plasmón depende del tamaño de las NPs, de su forma, de la naturaleza del ligando estabilizante que se encuentra en su superficie, de la distancia inter-partícula, del índice de refracción y de la constante dieléctrica del medio.^{25,26}

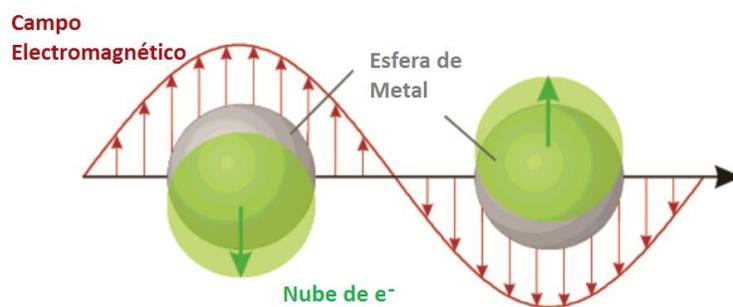


Figura 2-8: Representación esquemática de la oscilación del plasmón para una esfera.

Los espectros de extinción para muestras de nanopartículas en suspensión, ofrecen información valiosa sobre las propiedades ópticas de estos sistemas. Así por ejemplo, el desplazamiento de esta banda hacia el rojo (mayores longitudes de onda) se interpreta como un efecto del acoplamiento en la resonancia del plasmón entre partículas que experimentan fenómenos de agregación.

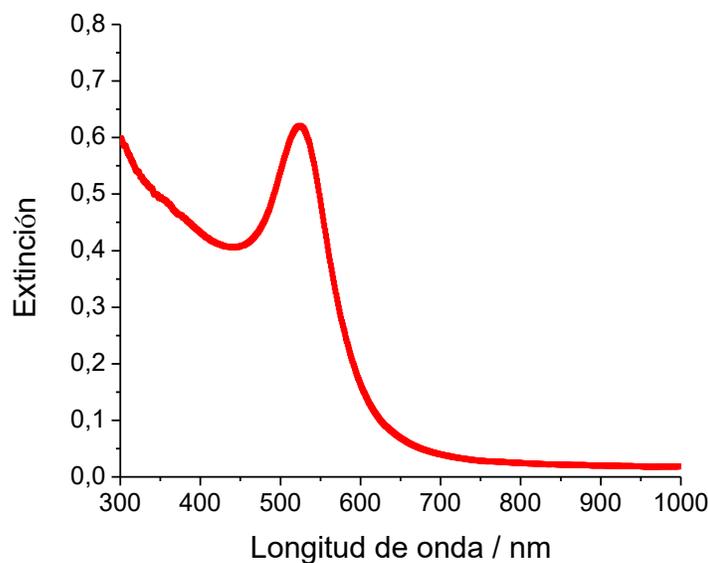


Figura 2-9: Espectros de extinción de una suspensión de NPs de Au de 10 nm de diámetro estabilizadas con citrato.

Elipsometría

La elipsometría es una técnica no destructiva que permite monitorear *in situ* fenómenos que tienen lugar en una interfaz electroquímica, tales como procesos de adsorción, oxidación, etc. Esta técnica se basa en la obtención de los cambios del estado de polarización de un haz de luz polarizada que se refleja sobre una superficie plana que refleja especularmente.²⁷

En la Figura 2-10 se muestran esquemáticamente los cambios que se producen cuando un haz de luz monocromática polarizada plana incide sobre una muestra reflectante con un ángulo de incidencia θ_i . Parte del haz es refractado en la superficie y parcialmente absorbido en el interior de la muestra y la otra parte es reflejada. Los haces incidente y reflejado se propagan en un medio semi-infinito isotrópico, como por ejemplo aire o electrolito.

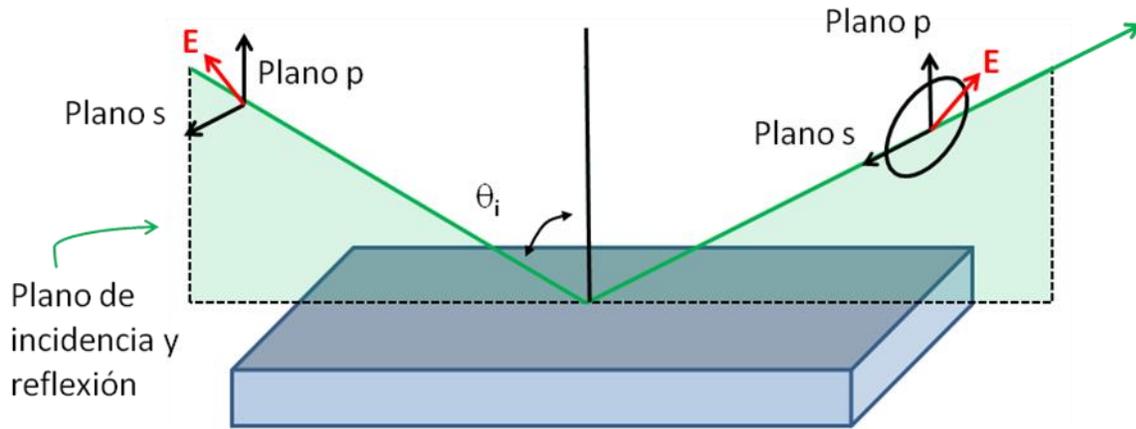


Figura 2-10: Esquema de la reflexión de un haz de luz linealmente polarizado, con un vector campo eléctrico E , que incide sobre una muestra con un ángulo de incidencia θ_i y que cuando es reflejado resulta elípticamente polarizado.

La muestra puede estar constituida por otro material isotrópico o anisotrópico en sus propiedades ópticas, o por distintas capas sobre un sustrato con propiedades ópticas diferentes. Las reflexiones y refracciones múltiples en las distintas interfaces se superponen y, finalmente, el haz reflejado resultante posee un estado de polarización diferente. El cambio observado en el estado de polarización, es una medida de las propiedades ópticas de la interfase combinada. Generalmente los cambios de polarización obtenidos se expresan en función de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , que están relacionados con los cambios de intensidad y de fase de los vectores campo eléctrico de los haces incidente y reflejado, ya sea en la dirección perpendicular, s (senhrecht), o paralela, p (parallel), respecto del plano de incidencia ($E_{p,s}^{\text{reflejado}}$ y $E_{p,s}^{\text{incidente}}$, respectivamente). Ψ y Δ se pueden expresar en términos de los coeficientes de reflexión de Fresnel en las direcciones p y s , R_p y R_s , dados por:

$$R_{p,s} = \frac{E_{p,s}^{\text{reflejado}}}{E_{p,s}^{\text{incidente}}} \quad 2.18$$

y Ψ y Δ están relacionados de acuerdo a la expresión:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad 2.19$$

donde $i = \sqrt{-1}$.

La técnica no permite obtener información estructural directa, aunque a través de un proceso de ajuste de los datos utilizando modelos de la estructura de la interfase, se puede extraer información sobre las propiedades ópticas (índice de refracción, n , y coeficiente de extinción, k) y sobre los espesores de las distintas capas de la interfase y, eventualmente, sobre la micro/nanoestructura. Los coeficientes de Fresnel usualmente se presentan como números complejos, lo que físicamente significa que el campo eléctrico del haz incidente se encuentra atenuado y desfasado por la reflexión en la muestra. A su vez, la atenuación en amplitud y fase es diferente en magnitud para las direcciones s y p . Las propiedades ópticas resultan entonces descritas por un índice de refracción complejo, \tilde{n} ,

$$\tilde{n} = n - ik \quad 2.20$$

donde n es la componente real del índice de refracción, k es el coeficiente de extinción y $i = \sqrt{-1}$.¹⁸

El modelo más sencillo que se emplea para describir el crecimiento de una película es el *Modelo de película simple*.²⁸ En este modelo, se hace la aproximación consistente en que el crecimiento de la película sólo conlleva un cambio en el espesor, manteniéndose constantes las propiedades ópticas. También es frecuente que las películas tengan propiedades anisotrópicas, es decir, distintos valores de n y k en las direcciones perpendicular y paralela a la superficie (película simple anisotrópica).

En la Figura 2-11 se muestra el esquema de una película simple, donde la película posee inicialmente un espesor d y está en contacto con dos medios semi-infinitos, que en este caso representan el sustrato de Au policristalino (modificado con la SAM) y el electrolito, que es *buffer* fosfato, desde el cual incide el haz de luz polarizada y se registra el haz reflejado. En el caso que no exista ninguna película sobre el sustrato, los cambios en el estado de polarización del haz reflejado se traducen en un único punto en el plano Δ - Ψ , que permite obtener las propiedades ópticas del sustrato (n_s ; k_s) si se conocen las del electrolito (en el caso del agua, $n_o = 1,333$; $k_o = 0$). Por otra parte, cuando se forma una película sobre el sustrato, a medida que el espesor de la película (d) incrementa se obtienen cambios progresivos en el estado de polarización de la luz que se traducen en puntos sucesivos en el plano Δ - Ψ que corresponden a los distintos espesores de la película. Los valores de Δ - Ψ a su vez, dependen del espesor de la película (d), de las propiedades ópticas (n y k) de los diferentes medios, electrolito (n_o , k_o), película (n_p , k_p) y sustrato

(n_s, k_s) , como así también del ángulo de incidencia (ϕ) y de la longitud de onda (λ) de la radiación monocromática utilizada.

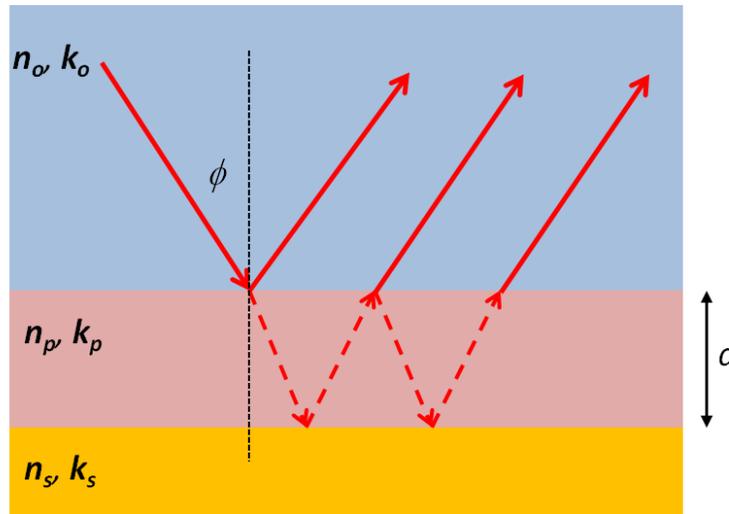


Figura 2-11: Esquema de la reflexión de un haz de luz linealmente polarizado sobre la interfase electrolito/película/sustrato, de una película simple de espesor (d), las constantes ópticas son (n_o, k_o) , (n_p, k_p) y (n_s, k_s) , para el electrolito, la película y el sustrato, respectivamente.

Los experimentos elipsométricos se llevaron a cabo en una celda que posee dos ventanas ópticas que permiten la entrada del haz de luz polarizada y la salida del haz reflejado, que pueden ser posicionadas de modo tal que ambos haces son perpendiculares a las ventanas; el sustrato de Au se encuentra en la base de la celda colocado horizontalmente y todo el conjunto debe mantener alineación durante el experimento.

Los resultados fueron interpretados en función de un modelo físico de película simple isotrópica o anisotrópica, a partir de los cuales se obtienen las propiedades ópticas y espesores de las películas formadas, como así también información acerca de las características estructurales de las multicapas. Las mediciones se realizaron a dos longitudes de onda diferentes, ya que los espesores obtenidos por ajuste deben ser independientes de λ .

En este trabajo, la técnica se utilizó para monitorear el crecimiento de multicapas de un polímero catiónico y nanopartículas de Au sobre un sustrato de Au modificado con una SAM de INA preparada por inmersión en una solución de INA 10 mM (pH 4) durante 16 h. A partir de los datos Ψ y Δ , se determinaron las propiedades ópticas y espesores de las distintas capas de las nanoestructuras obtenidas bajo diferentes condiciones de preparación. Para cada condición de

medición, se registraron diez puntos de los ángulos elipsométricos $\Delta - \Psi$, informándose el valor promedio.

Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial basada en el efecto fotoeléctrico, que permite identificar y cuantificar la composición elemental superficial como así también el estado de oxidación de los átomos presentes.²⁹

La muestra, que se encuentra en una cámara de ultra alto vacío (UHV), es bombardeada con un haz monocromático de fotones, los cuales remueven electrones de las capas internas de los átomos superficiales. Los electrones fotoemitidos se detectan y se obtiene la energía cinética con que son eyectados de la muestra.

Cada átomo de la superficie tiene electrones de capa interna con una energía de enlace (E_B) característica de esa especie química, así como del entorno químico en el que se encuentra dicha especie. La energía de enlace se puede considerar como la diferencia de energía entre el estado inicial y final después que el fotoelectrón se ha emitido. Debido a que hay una gran cantidad de estados finales posibles para los iones de cada tipo de átomo, E_B es considerada como una huella digital para esa especie.

Cuando el haz de rayos X impacta sobre la superficie de la muestra, los fotones son captados por los electrones internos de cada átomo. Si la energía del fotón, $h\nu$, es lo suficientemente elevada, el electrón de la capa interna puede emitirse del átomo (fotoelectrón) con una determinada energía cinética (E_C) (esquema de la Figura 2-12). La energía de enlace, E_B , se puede obtener a partir de la siguiente relación:

$$E_B = h\nu - E_C - W \quad 2.21$$

donde W es la función trabajo del analizador del espectrómetro, que es conocida. Cuanto menor es E_B , mayor es la energía cinética. Los fotoelectrones son detectados en un espectrómetro de acuerdo a su valor de E_C . Para cada elemento presente hay un valor de E_B característico asociado con cada orbital atómico del *core*, por lo que se obtiene un espectro con una serie de picos que muestran la cantidad de cuentas en función de E_B .

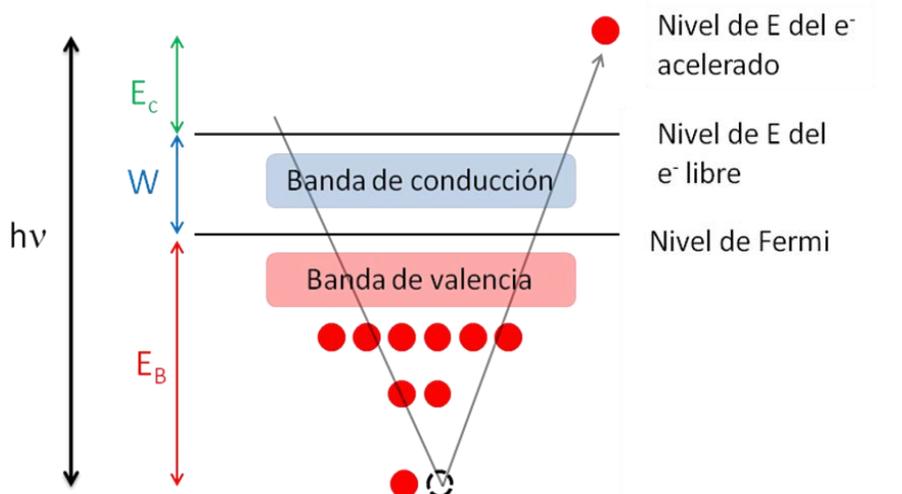


Figura 2-12: Esquema de emisión de fotoelectrones.

La energía de enlace de C1s adventicio, que se toma como referencia; fue fijada en 284,5 eV. La señal obtenida, se deconvolucionó restando un "background" tipo Shirley empleando una suma de funciones asimétricas Gaussianas y Lorentzianas para las señales. Los valores de E_B obtenidos se determinaron con una precisión de 0,05 eV. La estimación de las fracciones atómicas se hicieron relacionando la áreas de los picos luego de la sustracción del background y corregidas por el ancho medio de pico y los factores de sensibilidad atómica correspondientes, obtenidos de tablas.²⁹

Microscopía electrónica de barrido

La utilidad de la microscopía óptica en nanotecnología está severamente limitada por su resolución (del orden de 150 nm) dada por el límite de difracción de la luz. Por otra parte, la microscopía electrónica no presenta este problema ya que la longitud de onda de los e^- (del orden de 10^{-2} a 10^{-3} nm) es mucho menor que la luz visible o ultravioleta. La resolución (R) viene dada por la ecuación 2.22^{30,31}:

$$R = \frac{\lambda}{2 NA} \quad 2.22$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones utilizados y NA es la apertura numérica, que depende de cada objetivo y del sistema de lentes condensadoras.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Así, disponen de un cañón de electrones y una serie de lentes magnéticas que crean campos que dirigen y enfocan el haz de electrones hacia la muestra irradiando un punto (spot) de tamaño muy pequeño, ~10 nm. Existen dos tipos de cañones de electrones, los termoiónicos y los de emisión de campo. Estos últimos producen corrientes mayores, más estables y haces más monocromáticos, por lo que presentan una mejor resolución. Además, una parte esencial de un microscopio electrónico es el sistema de vacío, necesario para que los electrones no sean desviados por colisión con moléculas en la fase vapor dentro de la cámara. Finalmente, el equipo consta de un sistema para registrar las imágenes que, en el caso de SEM, producen los electrones secundarios emitidos que se producen en la interacción con la muestra.³²

A medida que los electrones chocan y penetran en la superficie, se producen una serie de interacciones que conducen a la dispersión de los electrones incidentes (electrones retrodispersados), o bien, provocan la emisión de electrones secundarios generados por colisiones elásticas dentro de la muestra. Los electrones secundarios son recogidos en cada punto de la muestra, esto corresponde a un píxel de la imagen que se genera (a medida que se barre la muestra). Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la imagen, obteniéndose así la imagen topográfica de la superficie. La emisión de los electrones secundarios permite obtener imágenes topográficas con magnificaciones que van desde 12X hasta 900.000X.

Para el procesamiento de las imágenes SEM de las estructuras de multicapas (MLs) se utilizó el software libre Gwyddion 2.40, con el cual se puede diferenciar el área cubierta con NPs y su distribución de radios. Para esto, se superpone una máscara de color en las zonas más brillantes de la imagen (que en este trabajo corresponden a las NPs de Au), lo que permite obtener información de la zona cubierta por la máscara, como por ejemplo el área que posee y el radio de cada zona marcada. Para esto, el programa genera un círculo de radio tal que tenga la misma área proyectada que cada zona brillante marcada. Adicionalmente, es posible obtener la distribución de radios en las imágenes.

2.3 Bibliografía

- (1) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1964**, *136* (3B), 864-871.
- (2) Becke, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*.
- (3) Sholl, D. S.; Steckel, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*; John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, 2009.
- (4) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), 1133-1138.
- (5) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865-3868.
- (6) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Physics. Condens. matter* **2002**, *14* (11), 2745.
- (7) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B* **1991**, *43* (11), 8861-8869.
- (8) Kleinman, L.; Bylander, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48* (20), 1425-1428.
- (9) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *31*, 1789-1799.
- (10) Tonigold, K.; Groß, A. Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (22).
- (11) Göttl, F.; Grüneis, A.; Bučko, T.; Hafner, J. Van der Waals interactions between hydrocarbon molecules and zeolites: Periodic calculations at different levels of theory, from density functional theory to the random phase approximation and Moller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (11).
- (12) Press, W. H.; Flannery, B.; Teukolsky, S.; Vetterling, W. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 3er Ed.; Cambridge University Press, 2007.
- (13) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9901-9904.
- (14) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9978-9985.

- (15) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; McGraw-Hill: New York, 1989.
- (16) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Harcourt College 1976.
- (17) Tognalli, N. G.; Fainstein, A.; Vericat, C.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Exploring three-dimensional nanosystems with Raman spectroscopy: Methylene blue adsorbed on thiol and sulfur monolayers on gold. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (1), 354-360.
- (18) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Austin, 1994.
- (19) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Ed.; Wiley-Interscience, 2005.
- (20) Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A.; Macagno, V. A.; González, E. R. *Electroquímica fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*; Universidad Nacional de Córdoba: Córdoba, 2000.
- (21) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and applications in inorganic chemistry*, 6th Ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2009.
- (22) Link, S.; El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (21), 4212-4217.
- (23) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *Chem Rev* **2003**, *103*, 668-677.
- (24) Fraire, J. C. *Tesis Doctoral: Diseño de nanoestructuras plasmónicas generadas por bioconjugación y puentes moleculares: estrategias de funcionalización y aplicaciones*; Facultad de Ciencias Químicas Universidad Nacional de Córdoba: Córdoba, 2016.
- (25) Coronado, E. A.; Encina, E. R.; Stefani, F. D. Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4042-4059.
- (26) Link, S.; El-Sayed, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19* (3), 409-453.
- (27) Bashara, N. M.; Azzam, R. M. A. *Ellipsometry and Polarized Light* Bashara,; North-Holland Publishing Co., Ed.; Amsterdam, 1977.
- (28) Linarez Pérez, O. E. *Tesis Doctoral: Electroformación de películas de óxidos. Aplicaciones como materiales para capacitores electroquímicos*; Facultad de Ciencias Químicas Universidad Nacional de Córdoba: Córdoba, 2006.
- (29) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Perkin – Elmer Corp: USA, 1992.
- (30) Viudez Navarro, A. J. *Tesis Doctoral: Síntesis , caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares*; Servicio de Publicaciones

de la Universidad de Córdoba: Córdoba, España, 2011.

- (31) Tagliazucchi, M. E. *Tesis Doctoral: Estudio de films nanoestructurados obtenidos mediante técnicas de autoensamblado capa por capa*; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad de Buenos Aires: Buenos Aires, 2009.
- (32) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Achlin, P.; Joy, D. C.; Jr. Roring, A. D.; Lyman, C. E.; Charles, F.; Lifshin, E. *Microscopy and Scanning Electron Microscopy and A Text for Biologists, and Geologists*, 2nd Ed.; Plenum Publishing Corporation: New York, 1992.

Capítulo 3

Monocapas

Autoensambladas

3. Monocapas autoensambladas

Las monocapas autoensambladas (SAMs) son estructuras bidimensionales formadas por la adsorción de constituyentes moleculares desde una disolución o fase gaseosa en la superficie de un sustrato sólido. Los adsorbatos se organizan espontáneamente dando origen a una estructura ordenada, siendo las interacciones entre las subunidades la principal fuerza impulsora de dicho proceso.¹⁻⁵

En este trabajo de Tesis Doctoral se estudian monocapas de ácido isonicotínico (INA) sobre sustratos de Au de diferente cristalinidad. La caracterización se llevó a cabo empleando métodos teóricos y experimentales, con el propósito de obtener información respecto de la interacción entre el adsorbato y distintas superficies de Au, además de la estabilidad, comportamiento y características de las SAMs.

En la primera parte de este capítulo se muestran los resultados que permiten el análisis y dilucidación del sistema desde un punto de vista molecular. Se analizan la geometría de adsorción, el grupo de anclaje y la energía de adsorción de INA en diferentes sitios de adsorción de sustratos de Au (111). Adicionalmente, se describen el tipo enlace que se forma entre las especies de INA con la superficie de Au y los orbitales atómicos involucrados en dicho enlace. También se estudia la movilidad del adsorbato en relación a la difusión superficial y al cambio de orientación de las especies adsorbidas sobre Au (111).

En la segunda parte, se presentan los resultados que permiten construir un modelo físico que describe la formación, comportamiento y características de las SAMs formadas en diferentes condiciones experimentales.

3.1 Caracterización Teórica

Los cálculos teóricos se desarrollaron dentro de la teoría del funcional de la densidad electrónica con el código SIESTA, empleando coeficientes empíricos (Ver sección 2.1) para considerar las interacciones de van der Waals.

3.1.1 Interacción del ácido isonicotínico con sustratos de Au

Se exploran la estructura, orientación y estabilidad en función del cubrimiento, como así también se describen las propiedades y la estabilidad de INA adsorbido sobre superficies de Au (111) empleando cálculos DFT teniendo en cuenta interacciones de van der Waals (vdW-DFT).

La configuración de mínima energía se determinó mediante el algoritmo de gradientes conjugados,⁶ que minimiza la energía del sistema a partir de una configuración inicial con respecto a las coordenadas atómicas. El camino de mínima energía, MEP (del inglés Minimum Energy Path) se optimizó mediante el método de la banda elástica, NEB (Nudged Elastic Band).^{7,8} Todos los cálculos se realizaron con polarización de espín (sp). En una primera etapa de cálculo no se consideraron las interacciones de van der Waals, mientras que en una segunda etapa, fueron tenidas en cuenta empleando coeficientes semiempíricos⁹⁻¹¹ (ver sección 2.1, Capítulo 2).

Las cargas sobre los diferentes átomos fueron evaluadas por medio del análisis de la población de Mulliken.¹² La adsorción de la molécula de ácido isonicotínico sobre Au (111) se calculó empleando una celda unidad tetraédrica con una lámina compuesta por cuatro planos de oro, con apilamiento (ABC) y condiciones periódicas de contorno en x, y, z. La constante de red optimizada para oro con estructura *fcc* resultó $a = 4,19 \text{ \AA}$.

3.1.1.1 Modificación superficial

La adsorción de derivados de la piridina sobre sustratos de oro, le confiere propiedades interesantes a la superficie modificada debido a la presencia de un átomo de nitrógeno en el anillo aromático y de los otros grupos químicos adicionales que posea la molécula¹³⁻¹⁸. Se ha demostrado que las SAMs de tioles aromáticos rara vez son perfectas y que las estructuras obtenidas presentan mayor número de defectos que las formadas por alcanotioles de cadena larga.^{13,14,19-23} Adicionalmente, Janek et al.¹⁹ han mostrado que SAMs de 4'-hidroxi-4-mercaptobifenilo se comportan como películas dieléctricas y pueden presentar una reorientación de su estructura, además de presentar permeación del solvente o iones.

La molécula de ácido isonicotínico tiene tres regiones que pueden interactuar con un sustrato metálico: el grupo carboxílico, el átomo de nitrógeno del anillo piridínico y el sistema π del propio anillo aromático. En soluciones acuosas, dependiendo del pH, están presentes

diferentes especies de INA según los equilibrios químicos mostrados en el Esquema 1-1 (Capítulo 1).¹⁷

Para obtener información de la adsorción de ácido isonicotínico sobre Au (111) se realizaron cálculos DFT para una orientación perpendicular o paralela de la molécula respecto del sustrato metálico, analizándose además las diferentes zonas de interacción de la molécula. En la Figura 3-1 se muestran las geometrías optimizadas determinadas por la técnica de gradientes conjugados para bajos cubrimientos ($\Theta = 0,0625$).⁶ Es importante destacar que dichas geometrías corresponden a geometrías estables, ya que representan mínimos en la superficie de energía potencial.

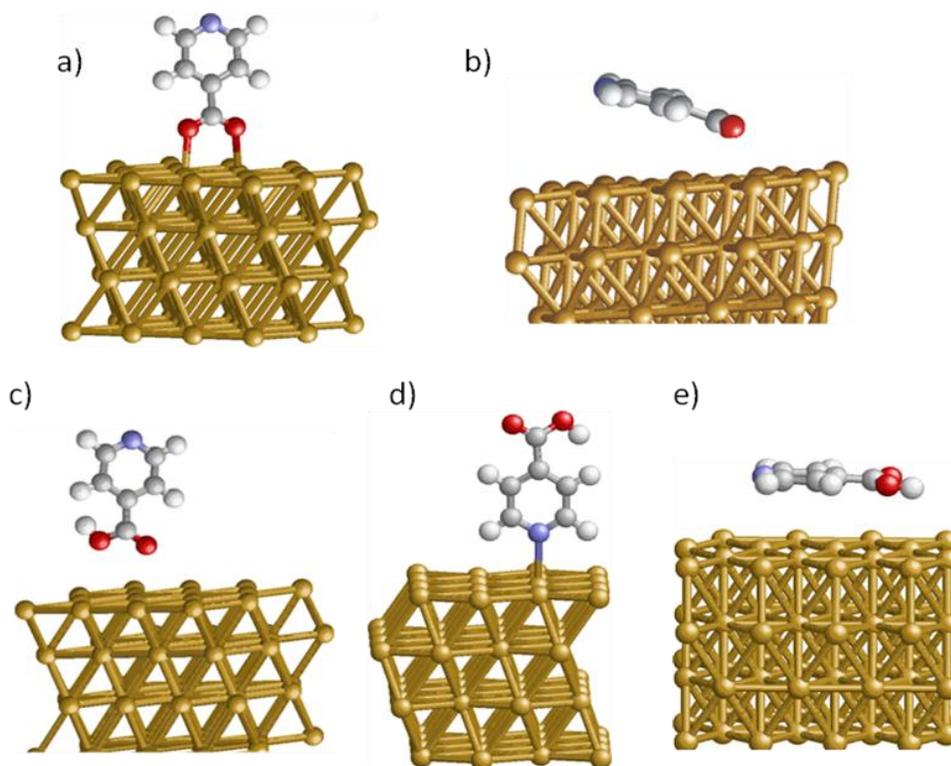


Figura 3-1: Geometrías optimizadas de especies de INA adsorbidas sobre Au (111) para un cubrimiento $\Theta = 0,0625$. Interacción del anión de INA de forma perpendicular a través del grupo $-\text{COO}^-$ en posición bridge (a) y de forma paralela a la superficie (b). Interacción de INA neutro perpendicular a la superficie a través del grupo $-\text{COOH}$ (c), del N piridínico en posición top (d) y de forma paralela a la superficie (e).

En la Tabla 3.1 se resumen las energías de adsorción (E_{ads}) y cargas de Mulliken (Q_{total}) para las geometrías de adsorción antes calculadas, para los dos niveles de cálculo empleados. Para las diferentes configuraciones, la energía de adsorción, E_{ads} , se calcula según

$$E_{ads} = E_{A/Au(111)} - E_A - E_{Au(111)} \quad 3.1$$

donde $E_{A/Au(111)}$ es la energía de las especies adsorbidas (aniones o moléculas neutras), E_A y $E_{Au(111)}$ son las energías del adsorbato y de la superficie de Au (111), respectivamente. En el caso de las especies aniónicas, se considera como referencia el estado disociado de INA, con el fin de obtener una representación adecuada de la adsorción de especies cargadas. La carga total, Q_{total} , expresada en unidades atómicas (u. a.), se calcula como

$$Q_{total} = \sum q_i \quad 3.2$$

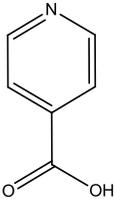
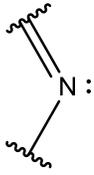
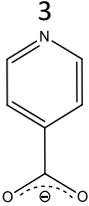
donde q_i es la carga atómica de Mulliken de todos los átomos en la especie analizada.

Según Kučera y Gross,²⁴ quienes han estudiado la adsorción de mercaptopiridina sobre Au (111), la interacción entre las especies del adsorbato (E_{A-A}) se torna insignificante cuando las SAMs tienen cubrimientos menores que $\Theta = 0,111$, es decir para estructuras más abiertas que p (3×3). En consecuencia, para el estudio de la adsorción de especies de INA sobre Au (111) sin que las fuerzas intermoleculares resulten significativas, se trabajó con una estructura ordenada aún más abierta, p (4×4). Para ello, la determinación de E_{ads} y de Q_{total} se llevó a cabo ubicando una especie de INA por cada 16 átomos de Au superficiales (del primer plano), que corresponde a un cubrimiento $\Theta = 0,0625$. Para este cubrimiento, la distancia entre las especies adsorbidas es lo suficientemente grande como para que no haya interacciones relevantes entre ellas.

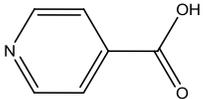
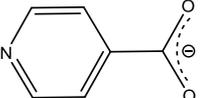
En la Tabla 3.1a se muestran los valores calculados de E_{ads} y Q_{total} para la adsorción de la molécula de INA con una orientación perpendicular respecto de la superficie, tanto en su forma neutra (especie 2') como aniónica (especie 3). Se estudió el anclaje por el grupo ácido (ya sea protonado o desprotonado) y por el N del anillo piridínico sobre diferentes sitios de adsorción del sustrato. Por otra parte, la Tabla 3.1b muestra los resultados obtenidos para una orientación paralela a la superficie de las especies 2' y 3 de INA. Cabe aclarar que para esta orientación, no es posible especificar un único sitio del sustrato con el cual interactúe el adsorbato ya que la superficie de la molécula abarca varios átomos de Au del sustrato.

Tabla 3.1: Energías de adsorción y cargas de Mulliken para diferentes configuraciones de adsorción, $\Theta = 0,0625$.

a) Configuración perpendicular

Especie de INA (*)	Grupo Involucrado	Sito del sustrato	E_{ads}/eV		$Q_{total}/u.a.$	
			1ª Aprox.	vdW	1ª Aprox.	vdW
2` 	-COOH	<i>top</i>	-0,24	-0,47	0,10	0,09
		<i>Bridge</i>	-0,37	---	0,02	---
		<i>hollow-fcc</i>	-0,31	---	0,02	---
		<i>hollow-hcp</i>	-0,45	---	-0,04	---
		<i>top</i>	-0,47	-0,81	0,04	0,03
3 	-COO ⁻	<i>top</i>	-1,72	---	-0,43	---
		<i>Bridge</i>	-2,09	-2,26	-0,39	-0,39

b) Configuración paralela

Especie de INA (*)					
2`		-0,60	-1,11	-0,02	-0,02
3		-1,71	-2,11	-0,46	-0,46

(*) Denominación de especies de INA según el esquema 1.1.

Los cálculos realizados indican que, aún cuando no se tengan en cuenta las interacciones de van der Waals (primera aproximación), E_{ads} toma valores negativos, lo que significa que la molécula se adsorbe sobre la superficie de Au. Para la interacción de la especie neutra (2', Esquema 1.1) con el sustrato de Au, en las tres orientaciones estudiadas, ya sea de forma perpendicular por el grupo ácido o por el N piridínico, o de forma paralela a la superficie, se obtienen valores de E_{ads} relativamente bajos ($|E_{\text{ads}}| < 0,6$ eV), indicando una interacción débil de la molécula con la superficie (de tipo adsorción física).²⁵ Para la especie neutra (2') que interactúa con una orientación con el plano del anillo perpendicular por el grupo ácido protonado (-COOH) se obtiene un valor de $|E_{\text{ads}}|$ de 0,24 eV, el más bajo de los informados en la tabla 3.1a, por lo que este tipo de configuración es la menos estable de todas las estudiadas. En cambio, cuando la adsorción se produce de forma perpendicular a través del N del anillo piridínico, los valores oscilan alrededor de 0,4 eV con una leve preferencia de la unión en un sitio *top* de un átomo de Au. Por otra parte, si la orientación de la molécula es paralela a la superficie, $|E_{\text{ads}}|$ toma un valor de 0,60 eV, que es aproximadamente igual a la suma de las energías de adsorción de las interacciones por los grupos -COOH y N piridínico, indicando que para esta orientación los dos grupos funcionales contribuyen a la energía de adsorción.

Por el contrario, la adsorción del anión (3) presenta valores de $|E_{\text{ads}}|$ mayores para ambas configuraciones, paralela o perpendicular a la superficie, lo que indica una interacción más fuerte con los átomos de oro (enlace químico).²⁶ Además, la energía de adsorción en sitios *bridge* es energéticamente más favorable (-2,09 eV). Este valor puede estar relacionado con el hecho que cuando la especie aniónica se adsorbe en un sitio *bridge*, cada átomo de oxígeno interactúa con uno de dos átomos de Au vecinos (ver Figura 3-1a), estableciéndose una unión bidentada más fuerte.

Por otra parte, cuando los cálculos DFT de E_{ads} se realizan considerando las interacciones de van der Waals (columna "vdW" en Tabla 3.1), para todas las orientaciones estudiadas se obtienen valores mayores de E_{ads} (en valor absoluto), indicando que estas interacciones juegan un papel importante en la adsorción de moléculas aromáticas.^{9,11} Las diferencias más importantes se observan en las orientaciones paralelas a la superficie, debido a la contribución del anillo aromático del INA. Para este nivel de cálculo, los resultados muestran la misma tendencia que en los de la primera aproximación (sin considerar interacciones de van der Waals). La geometría menos estable es la que se obtiene cuando la molécula neutra (2') interactúa en un

sitio *top* del sustrato de Au, mientras que la orientación más estable se obtiene cuando el anión (3) se adsorbe en una posición *bridge* formando una unión bidentada mediante el grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), con $E_{\text{ads}} = -2,26$ eV. Es importante notar que en el caso de la interacción por el N del anillo piridínico, el único mínimo local encontrado es cuando la molécula neutra (2') se adsorbe en un sitio *top* del sustrato de Au, obteniéndose un valor $E_{\text{ads}} = -0,81$ eV.

Otro fenómeno a tener en cuenta en la adsorción de moléculas en superficies metálicas, es que se puede presentar una transferencia de densidad electrónica entre el adsorbato y el metal, generándose una carga neta sobre la molécula y una carga opuesta en el metal. Para cuantificar esta transferencia de carga, se calcularon las cargas totales de las distintas especies de INA en las diferentes orientaciones y sitios de adsorción (Q_{total}). Para la especie neutra (2') la carga total es muy baja en todas las formas de adsorción estudiadas (toma valores menores a 0,1 u.a. en valor absoluto para los dos niveles de cálculo), lo que confirma una interacción prácticamente nula entre la especie 2' y la superficie de Au. Por el contrario, para la especie aniónica 3 Q_{total} tiene un valor promedio del orden de -0,4 u.a., lo que evidencia una transferencia de densidad electrónica parcial de la superficie de Au a la especie de INA mucho mayor que para la especie neutra (2'), adquiriendo dicha especie una carga negativa.

En resumen, la geometría de adsorción más estable se obtiene cuando cada uno de los dos átomos de O del grupo carboxilato de la especie aniónica (3) interactúa con dos átomos de Au de un sitio *bridge* por medio de una unión bidentada. En esta geometría, la especie de INA adquiere una orientación con el plano del anillo prácticamente perpendicular a la superficie.

Experimentalmente, en las SAMs obtenidas por el método de inmersión a distintos tiempos, se pueden alcanzar diferentes grados de cubrimiento. Para estudiar el efecto del cubrimiento sobre E_{ads} , se seleccionó la configuración más estable en la que el anión forma una unión bidentada en una posición *bridge* (Figura 3-1a) y se varió el tamaño de las estructuras ordenadas de Au para obtener valores crecientes de cubrimiento: 0,143, 0,25 y 0,33, que corresponden a las estructuras ordenadas $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$; $p(2 \times 2)$ y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, respectivamente.

En la Tabla 3.2 se muestran valores de E_{ads} , la carga de Mulliken (Q_{total}) para la especie 3 de INA, la carga superficial (Q_{sup}) del Au, el ángulo de inclinación del anión respecto del vector normal a la superficie (β), la distancia entre el átomo de oxígeno y la superficie ($d_{\text{O-Au}(111)}$) y, por

último, el ángulo de torsión entre del grupo $-\text{COO}^-$ respecto del plano del anillo, para el anión adsorbido en un sitio *bridge*, para los diferentes grados de cubrimiento (Θ) estudiados. La carga superficial se calcula a partir de Q_{total} de la siguiente manera:

$$Q_{sup} = - \frac{Q_{total}}{A} \quad 3.3$$

donde A es el área total del sustrato por especie adsorbida. En la parte a) de la tabla, se informan los valores obtenidos sin considerar las interacciones de van der Waals (primera aproximación) mientras que la parte b), presenta los valores correspondientes teniendo en cuenta dichas interacciones.

Para el cubrimiento más bajo ($\Theta = 0,0625$) $|E_{ads}| = 2,09$ eV, mientras que cuando el cubrimiento aumenta la adsorción se hace más fuerte alcanzándose un valor de $|E_{ads}|$ de aproximadamente 2,17 eV y no se distinguen diferencias significativas para cubrimientos que van desde 0,14 a 0,33. Por otra parte, para el cálculo más preciso que incluye las interacciones de van der Waals, se encuentran diferencias significativas de E_{ads} para estos cubrimientos (Tabla 3-2 b), obteniéndose la mayor energía de adsorción para $\Theta = 0,143$, correspondiente a la estructura ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R 19,1° con $|E_{ads}| = 2,55$ eV.

Los valores de la carga de Mulliken, Q_{total} , obtenidos para todos los cubrimientos estudiados (Tabla 3-2), indican que las especies adsorbidas toman densidad electrónica del metal y quedan cargadas negativamente, por lo que el metal adquiere la misma carga pero de signo opuesto (Q_{sup}). En la Tabla 3-2, Q_{total} está expresada en unidades atómicas (u.a.). Nuevamente, en el primer nivel de cálculo realizado no es posible distinguir una tendencia clara de los valores de Q_{total} con el cubrimiento, mientras que cuando se tienen en cuenta las interacciones de van der Waals, a medida que el cubrimiento aumenta, Q_{total} sobre la especie de INA disminuye ligeramente. Esto se puede interpretar teniendo en cuenta que para altos cubrimientos ($\Theta = 0,33$) las especies moleculares cargadas negativamente están más próximas, por lo que la carga que pueden adquirir debe ser menor para minimizar las repulsiones de tipo coulómbicas (entre especies de igual carga). La distancia entre las especies aniónicas (en Å) disminuye en el orden 11,85; 7,84; 5,92 y 5,13, para los cubrimientos crecientes de 0,0625; 0,143; 0,25 y 0,33, respectivamente. Por otra parte, los valores de Q_{sup} (la carga de signo positivo que adquiere el

metal), aumenta continuamente como resultado del aumento de la relación nº de moléculas adsorbidas/nº de átomos de Au de la superficie.

Tabla 3.2: Energía de adsorción (E_{ads}), carga de Mulliken (Q_{total}) para la especie 3 de INA y carga superficial (Q_{sup}) de Au, ángulo de inclinación β del anión respecto del vector normal a la superficie, distancia entre el átomo de Oxígeno y la superficie ($d_{O-Au(111)}$) y ángulo de torsión (γ) entre el grupo $-COO^-$ y el plano del anillo piridínico, para el anión adsorbido en un sitio *bridge*, para los diferentes grados de cubrimiento estudiados (Θ). **a)** Primera aproximación, **b)** considerando interacciones de van der Waals.

a) Primera aproximación

Estructura ordenada	Θ	E_{ads} / eV	$Q_{total} / u.a.$	$Q_{sup} / mC cm^{-2}$	$\beta / ^\circ$	$d_{O-Au(111)} / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$
$p(4 \times 4)$	0,0625	-2,09	-0,39	5,14	2,87	2,32	10,14
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$	0,14	-2,17	-0,39	11,7	7,37	2,33	2,36
$p(2 \times 2)$	0,25	-2,16	-0,35	18,4	4,5	2,30	18,86
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	0,33	-2,17	-0,37	24	4,85	2,33	1,96

b) Considerando interacciones de van der Waals

Estructura ordenada	Θ	E_{ads} / eV	$Q_{total} / u.a.$	$Q_{sup} / mC cm^{-2}$	$\beta / ^\circ$	$d_{O-Au(111)} / \text{Å}$	$\gamma / ^\circ$
$p(4 \times 4)$	0,0625	-2,26	-0,39	5,14	3,48	2,29	14,18
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$	0,14	-2,55	-0,38	11,44	6,33	2,30	4,99
$p(2 \times 2)$	0,25	-2,18	-0,36	18,97	3,57	2,28	17,81
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	0,33	-2,20	-0,35	24,56	4,43	2,31	0,61

Además de los valores de E_{ads} y Q_{total} analizados previamente, es relevante conocer la geometría que adopta la molécula con respecto a la superficie. Con este propósito, se calcularon diferentes parámetros geométricos: el ángulo de inclinación del anión respecto de la normal de

la superficie (β) tomando el eje de la molécula como la línea que une el átomo de C del grupo COO^- y el N del anillo piridínico; la distancia promedio de las uniones O-Au ($d_{\text{O-Au}(111)}$) y, por último, el ángulo de torsión (γ) entre el grupo COO^- y el anillo piridínico. En la Tabla 3-2 a y b, se observa que para los dos niveles de cálculo realizados el ángulo β es muy pequeño, es decir que la molécula se encuentra prácticamente de forma perpendicular respecto de la superficie. La distancia entre los átomos de O y la superficie es aproximadamente constante $d_{\text{O-Au}(111)} \sim 2,31 \text{ \AA}$ para todos los cubrimientos analizados, en los dos niveles de cálculo. Es importante notar que otras geometrías de adsorción, por ejemplo cuando el adsorbato se une por el átomo de N al Au (111) la distancia entre el átomo de N y la superficie es mayor (aproximadamente $2,6 \text{ \AA}$, Tabla A3-1 del Anexo A3-I), lo que se correlaciona con una adsorción más débil ($|E_{\text{ads}}|$ menores; Tabla 3-1a).

El ángulo γ del COO^- respecto del anillo depende del grado de cubrimiento, resultando el valor más grande para la estructura ordenada p (2×2). Para este parámetro geométrico no se observa ninguna tendencia definida con Θ , ya que toma el valor más favorable energéticamente para cada empaquetamiento.

En resumen, a partir de los valores calculados de E_{ads} para diferentes configuraciones de INA sobre Au (111) considerando un cubrimiento lo suficientemente bajo ($\Theta = 0,0625$) para despreciar las interacciones intermoleculares, se obtuvo que la geometría de adsorción más estable corresponde a la configuración donde la especie aniónica del ácido isonicotínico se adsorbe sobre la superficie de Au en un sitio *bridge* mediante una unión bidentada, quedando prácticamente con el plano del anillo perpendicular respecto a la superficie. El mismo resultado fue obtenido mediante cálculos de DFT para los dos niveles de aproximación empleados (sin considerar y considerando las interacciones de van der Waals). Asimismo, como consecuencia de la formación de esta unión, la especie 3 adquiere una carga de $-0,39$ u.a. La tendencia de E_{ads} con Θ se relaciona con las fuerzas de atracción entre el anión del INA y la superficie de Au (111), como así también con las fuerzas de interacción (atractivas y repulsivas) entre las especies del adsorbato, resultando el mayor valor de $|E_{\text{ads}}|$ cuando se minimizan las fuerzas repulsivas y se maximizan las atractivas. Cuando el cálculo de E_{ads} se realiza sin tener en cuenta las interacciones de van der Waals, se observa que la adsorción se hace más fuerte cuando el cubrimiento aumenta de $0,0625$ a $0,14$, indicando que hay un mayor solapamiento al disminuir la distancia

entre los aniones. A valores mayores de cubrimiento, la E_{ads} permanece aproximadamente constante. Por el contrario, al tener en cuenta las interacciones de van der Waals se obtiene que el cubrimiento más estable en el que se minimizan las interacciones repulsivas y se maximizan las atractivas, es 0,14 (estructura ordenada $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R 19,1^\circ$). En este caso, la especie adquiere una carga negativa similar, se adsorbe a una distancia óptima de 2,30 Å y queda prácticamente perpendicular respecto de la superficie.

Por otra parte, el análisis de la densidad parcial de estados (Partial Density of States, PDOS) de los átomos de C del anillo piridínico proporciona información importante acerca de la interacción π - π entre los aniones INA, que se puede correlacionar con los valores de E_{ads} . La Figura 3-2 muestra el análisis de la densidad de estados total y parcial para los electrones de valencia de un átomo de carbono del anillo aromático, para los valores de cubrimiento más bajo y más alto analizados ($\Theta = 0,0625$ y $0,33$, respectivamente). Debido a que para $\Theta = 0,0625$ las moléculas están lo suficientemente alejadas, no hay interacción entre los átomos de carbono de los anillos aromáticos adyacentes. Asimismo puede observarse que los orbitales 2p contribuyen en mayor medida que el orbital 2s. Los cambios más significativos con el aumento del cubrimiento, son la desaparición del orbital $2p_x$ en el entorno de -2 eV (Figura 3-2) y el aumento del ancho del pico en la misma región de energía para el orbital $2p_y$. Además, los cambios más marcados se observan en los orbitales que tienen componentes en los ejes perpendiculares al eje de la molécula y no en el eje longitudinal (ver Figura 3-3, orbital $2p_z$). Estos cambios son una clara evidencia de interacciones π - π entre los anillos aromáticos vecinos. En conclusión, la suma de la repulsión electrostática y las interacciones π - π conducen a que entre los cubrimientos estudiados, el más estable es $\Theta = 0,143$, correspondiente a la estructura ordenada $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R 19,1^\circ$. El anión de INA, en general, presenta un ángulo de inclinación de 3° a 6° , es decir que la especie INA está adsorbida prácticamente de forma perpendicular a la superficie de Au (111).

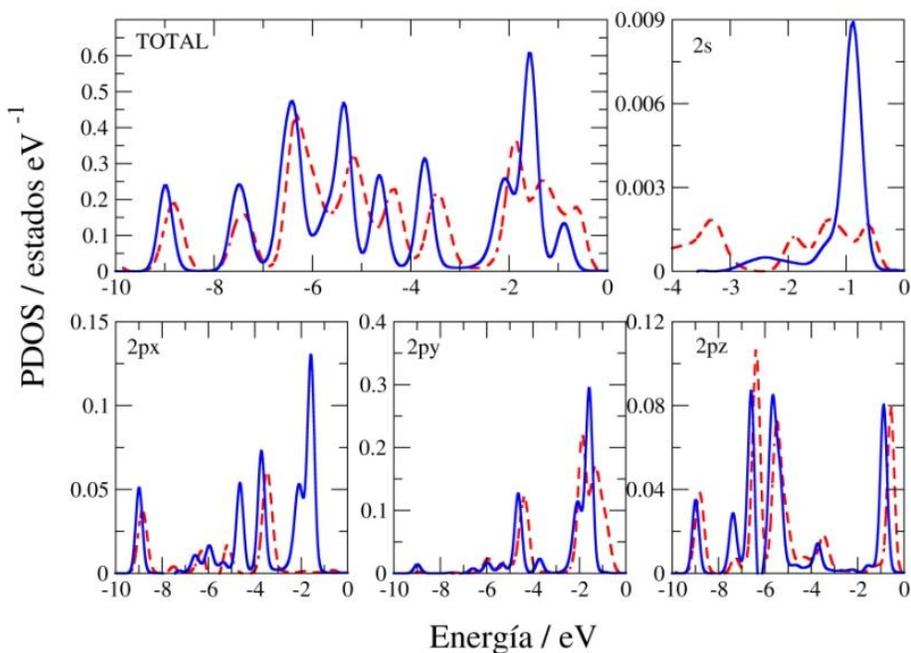


Figura 3-2: PDOS Total e individual de los electrones de valencia para un átomo de C del anillo aromático piridínico a bajos y altos cubrimientos Θ : 0,0625 (—) y 0,33 (---). El cero en energía corresponde al nivel de Fermi.

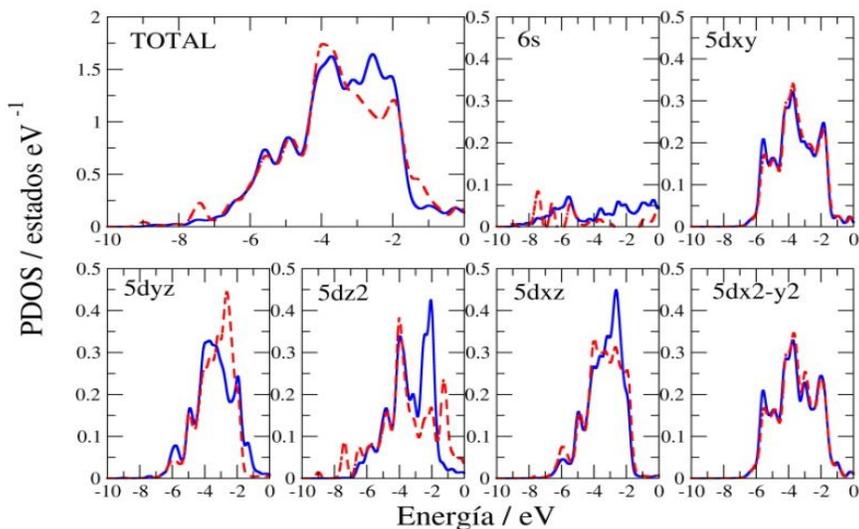


Figura 3-3: PDOS Total e individual de los electrones de valencia para un átomo de Au involucrados en el enlace con el anión de INA de un sitio *bridge* a $\Theta = 0,0625$ (---) y un átomo de Au de la superficie no modificada (—). El cero en energía corresponde al nivel de Fermi.

3.1.1.2 Enlace entre el grupo -COO^- y -Au (111)

Con el fin obtener información adicional del enlace químico entre el ácido isonicotínico como anión adsorbido en un sitio *bridge*, se analizó la densidad parcial de estados (PDOS) para el átomo de oro involucrado en el enlace con el anión de INA. Este análisis proporciona información sobre los orbitales atómicos del adsorbato (INA) y de los átomos de la superficie (Au) que forman parte del enlace químico.²⁷

Debido a que la configuración electrónica de valencia más estable para el Au es $6s^1 5d^{10}$, en la Figura 3-3 se muestran la densidad de estados total y parcial para las contribuciones atómicas 6s y 5d para un átomo de oro involucrado en la unión con INA (para un valor $\Theta = 0,0625$) comparada con un átomo de oro libre en una superficie de Au (111) no modificada. Los átomos de Au enlazados con el anión de INA muestran las modificaciones más importantes para los orbitales 6s, $5d_{yz}$, $5d_{xz}$ y $5d_z^2$, mientras que para las contribuciones de los orbitales $5d_{xy}$ y $5d_{x^2-y^2}$ no hay cambios significativos. Las curvas calculadas indican que el solapamiento principal se lleva a cabo con la participación de los orbitales atómicos 5d con simetría en el eje z, mientras que el orbital 6s presenta una menor contribución. Por otro lado, los orbitales en el plano xy sólo participan en los enlaces entre los átomos de Au vecinos del sustrato metálico.

Adicionalmente, en la Figura 3-4 se muestra la densidad de estados total e individual de los orbitales de valencia 2s y 2p, para los átomos de oxígeno de la especie aniónica de INA adsorbida a un cubrimiento $\Theta = 0,0625$ (lo que permite el análisis en un régimen de comportamiento de molécula aislada), comparada con los correspondientes valores para el átomo de oxígeno de dicha especie en el vacío. Para los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, se observan modificaciones importantes en las contribuciones de PDOS, indicando que todos los orbitales de valencia del oxígeno están involucrados en la unión con los orbitales 5d con simetría z del átomo de Au de la superficie (véase la Figura 3-3), mientras que, la contribución de los orbitales 2s del oxígeno es menor. El análisis de la modificación de PDOS total y parcial de los orbitales de los átomos de Au y de los átomos de O del adsorbato, indica entonces que los principales orbitales involucrados en el enlace adsorbato/sustrato son los orbitales que tienen componentes en el eje z y los orbitales 2p del átomo de O.

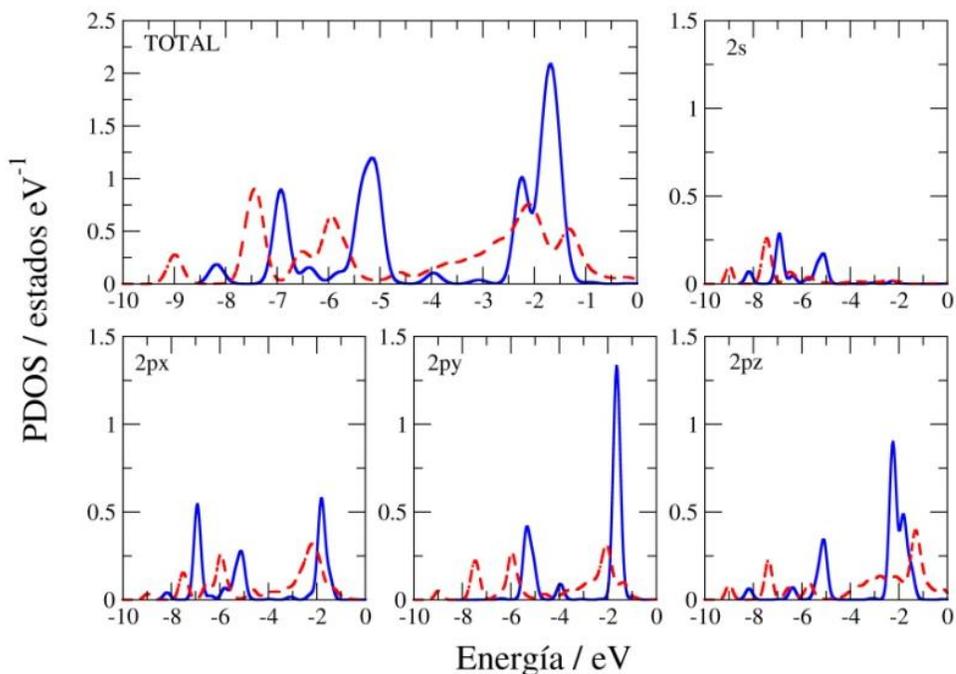


Figura 3-4: PDOS Total e individual de los electrones de valencia para un átomo de O de un anión de INA adsorbido a un cubrimiento $\Theta = 0,0625$ (---) y un átomo de O del anión en el vacío (—). El cero en energía corresponde al nivel de Fermi.

En resumen, los cálculos vdW-DFT de PDOS permiten concluir que las monocapas de INA formadas por las especies aniónicas de INA, interactúan mediante el grupo carboxilato con los átomos de oro de la superficie mediante un enlace bidentado por los orbitales 2s y 2p del oxígeno, con los orbitales que tienen componente en z de los átomos de oro. De esta manera el adsorbato se orienta perpendicularmente a la superficie, dejando expuesto el nitrógeno del anillo piridínico.

Movilidad del adsorbato

A partir de los cálculos teóricos se determinó que la adsorción que se establece entre INA y la superficie de Au (111) constituye una unión bidentada fuerte, por lo que resulta de interés el análisis en relación a si este enlace permite la movilidad del adsorbato.

A pesar de que las moléculas de INA se adsorben sobre la superficie de Au (111) por un enlace químico, pueden cambiar su orientación durante el aumento o disminución del cubrimiento, moverse en terrazas, saltar entre sitios vecinos, etc. Con el fin de obtener una mayor comprensión de las características de la formación de SAMs de INA sobre substratos de

oro monocristalino, mediante cálculos se analizó el cambio de orientación y la difusión del adsorbato sobre la superficie del sustrato. La optimización del camino de mínima energía entre los estados inicial y final se realizó mediante el método NEB (Ver Capítulo 2.1).

La barrera de energía para el cambio de orientación, permite estimar la frecuencia de saltos de acuerdo con la ecuación siguiente²⁷

$$v = v_0 \exp[-E^\#/(k_B T)] \quad 3.4$$

donde v_0 , $E^\#$, k_B y T son la frecuencia de intentos, la energía de activación, la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta (300 K en este caso), respectivamente. Para el cálculo, se utilizó un valor típico de bibliografía para el factor pre-exponencial $v_0 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.⁸

La Figura 3-5 muestra el camino de mínima energía (MEP) para el cambio de orientación desde una configuración paralela a perpendicular en un sitio *bridge*, para el cubrimiento más bajo estudiado ($\Theta = 0,0625$), a partir del cual se estima una energía de activación de 0,12 eV. La frecuencia de salto de una configuración paralela a perpendicular empleando la ecuación 3.4, resulta $v_{\parallel \rightarrow \perp} = 9,64 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. A partir del perfil de energía (Figura 3-5), se concluye fácilmente que la configuración perpendicular es el estado más estable. Por otra parte, la barrera de energía para el camino opuesto es mayor (0,27 eV, con $v_{\perp \rightarrow \parallel} = 2,91 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$), indicando que este proceso no es cinética ni termodinámicamente favorable. Además, la relación de frecuencias $v_{\parallel \rightarrow \perp}/v_{\perp \rightarrow \parallel}$ es una medida de la cantidad de aniones INA que cambian desde una configuración paralela a una perpendicular. El valor estimado $v_{\parallel \rightarrow \perp}/v_{\perp \rightarrow \parallel} = 3,3 \times 10^2$, indica que si un anión de INA se adsorbe paralelamente a la superficie de oro, existe una alta probabilidad que cambie su orientación a una configuración perpendicular.

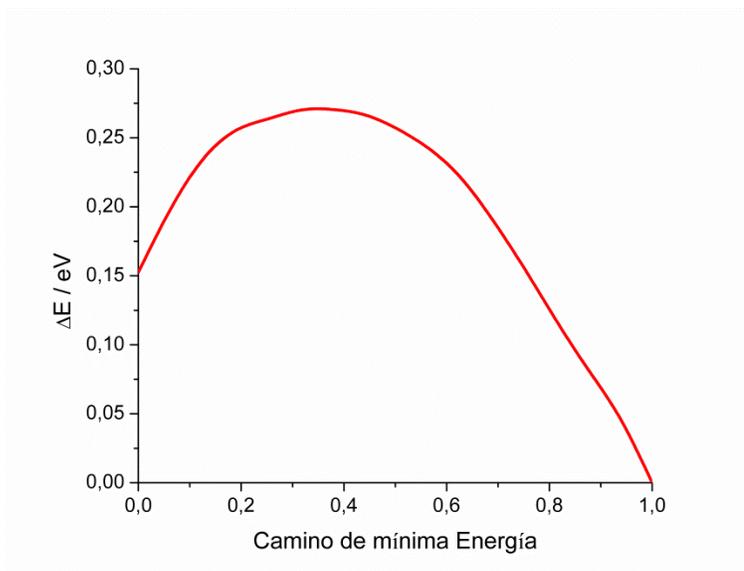


Figura 3-5: Perfil del cambio de energía (MEP) para el cambio de orientación de un anión de INA, desde una configuración paralela a una perpendicular, en un sitio *bridge*.

Además del cambio de configuración que puede adoptar la especie de INA, también es importante conocer la movilidad del anión en la superficie debido a que: (i) podría evitar que una sonda electroquímica se acerque a la superficie, (ii) la difusión superficial favorezca el agregado o nucleación de islas y los procesos de maduración, especialmente en las terrazas, durante el proceso de formación y estabilización de la monocapa. Consecuentemente, se analizó la modificación de la energía (ΔE) involucrada en la difusión superficial de un anión de INA unido a través del grupo carboxilato entre dos sitios *bridge* vecinos. La proyección del camino de mínima energía (MEP) en la superficie de Au (111) se muestra en la Figura 3-6a, en la que la flecha continua indica el sentido de la trayectoria. El átomo de C del grupo carboxilato (marcado con \times), describe una ruta lineal cuando el anión pasa de un sitio *bridge* a otro adyacente. En su recorrido, pasa cerca de un sitio *top* de la tercera capa de oro de la "superelda (slab)" (sitio *hcp*, marcado con \otimes) y luego cerca de un sitio *top* de la segunda capa de oro (sitio *fcc*, marcado con \blacktriangledown) hasta llegar al sitio *bridge* vecino. Los átomos de O del grupo carboxilato (marcados con \blacklozenge) interactúan directamente con la superficie, sufriendo cambios mayores en su geometría que se relacionan con los cambios de energía.

El perfil de energía (MEP) obtenido desde la posición inicial a la posición final, presenta un máximo ($\#1$) con un hombro ($\#2$) (Figura 3-6b). El máximo ($\#1$) se corresponde con el cruce

en el sitio *fcc*, mientras que el hombro (\ddagger 2) con el cruce por el sitio *hcp*. En ambos casos, la proyección del grupo -COO^- está marcada en la Figura 3-6a, con una línea continua o punteada, respectivamente. La barrera más alta energía (\ddagger 1) es aproximadamente de 0,27 eV y, de acuerdo a la ecuación 3.4, permite obtener una frecuencia de saltos de $2,91 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ a 300 K. A partir de esta frecuencia, se puede estimar un coeficiente de difusión (D) superficial²⁸ de acuerdo a:

$$D = \nu d^2 / z \quad 3.5$$

donde d es la distancia entre dos sitios *bridge* vecinos (2,96 Å) y z es el número de sitios más cercanos ($z = 4$), obteniéndose un valor $D = 4,80 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La difusión de una molécula sobre una superficie es un proceso complejo que depende de la torsión de la configuración del adsorbato y de los grados de libertad. Los presentes resultados muestran que la barrera de difusión es relativamente baja, permitiendo así la difusión de los aniones INA sobre la superficie de oro a temperatura ambiente. A modo de comparación, Garrison y colaboradores²⁹ utilizando dinámica molecular encontraron una barrera de difusión de 0,04 eV para la difusión del butanotiol sobre Au(111), a temperatura ambiente. Este valor es del orden de la barrera calculada para la difusión de INA sobre Au(111), que es lo esperado ya que ambas son moléculas pequeñas. Es importante destacar que las diferencias en los valores de la barrera de difusión se deben al método de cálculo utilizado en ambos casos.

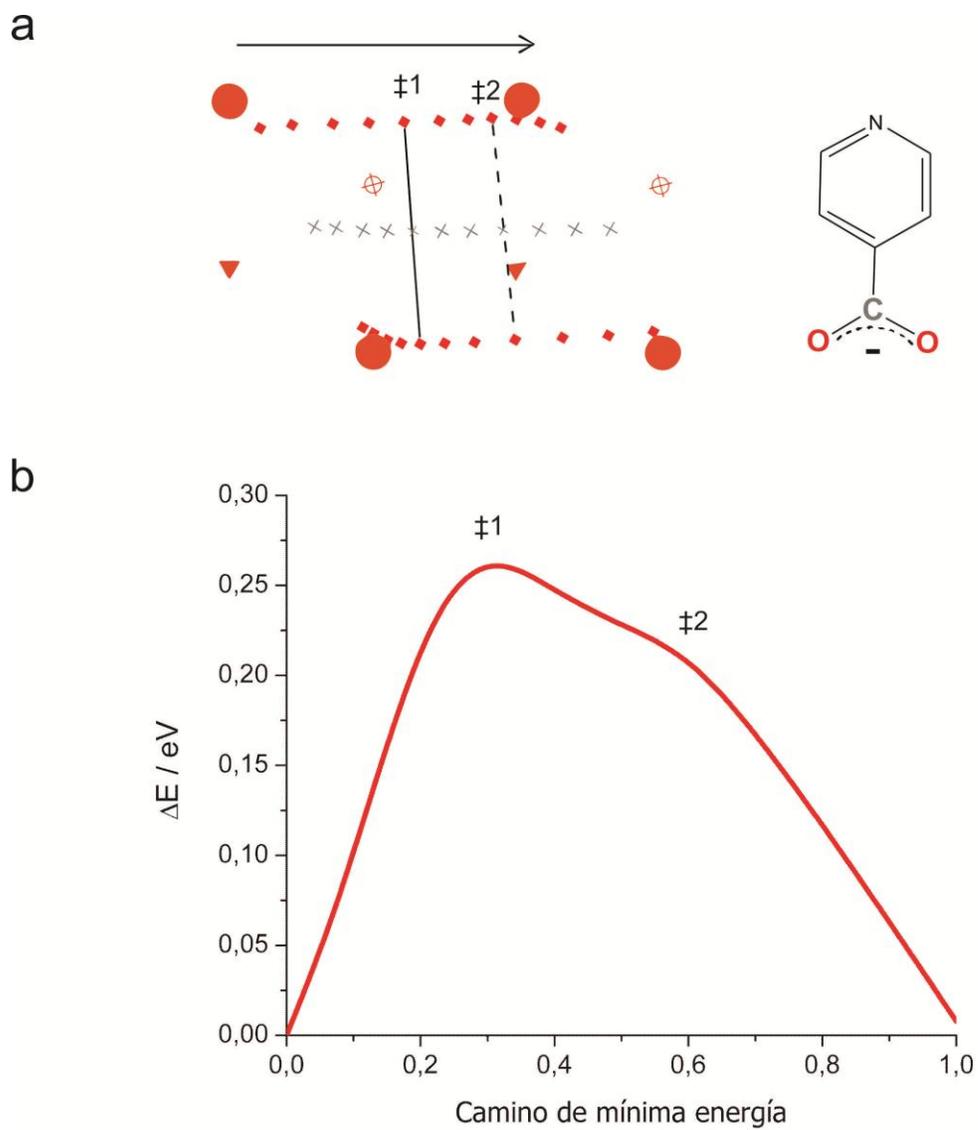


Figura 3-6: Perfil de energía para la difusión de un anión de INA adsorbido entre dos sitios *bridge* vecinos equivalentes. a) Proyección y b) perfil de energía (MEP). (●) átomo de Au de la superficie, (▼) átomo de Au del segundo plano, (⊗) átomo de Au del tercer plano, (×) átomo de C del grupo carboxilato, (◆) átomo de O del grupo carboxilato. Ver en el texto el significado de #1 y #2.

Efecto del cambio de pH en la interacción de INA con Au

Como se describió anteriormente, la configuración más estable se obtiene cuando el grupo -COO^- interactúa en posición bridge. Ya que para la molécula en solución dicho grupo es ionizable ($\text{pK}_{a,1} = 1,84$), resulta de interés analizar el comportamiento de la monocapa cuando se cambia el pH del medio. Por ello, se estudió la interacción entre un catión hidronio y el anión de INA adsorbido en un sitio bridge, por medio de una optimización de la geometría más estable, empleando el algoritmo de gradientes conjugados (CG), considerando un cubrimiento bajo ($\Theta = 0,0625$) de la monocapa de INA sobre Au (111). El nuevo sistema de estudio consiste entonces de la lámina de Au (111) con una estructura ordenada p (4×4), el anión de INA adsorbido en su geometría más estable y un catión hidronio. En la Figura 3-7a se muestra el cambio de la energía en función del número de pasos (iteraciones) durante la optimización de geometría de este nuevo sistema. Para una mejor comprensión, en la figura se remarcán esquemáticamente cuatro configuraciones del conjunto de pasos de optimización de geometría en los que se obtienen los cambios más importantes de energía y que corresponden a las configuraciones marcadas como I, II, III y IV. El estado inicial (I) en la Figura 3-7b corresponde a un ión hidronio (protón solvatado) en las cercanías del anión INA adsorbido en un sitio bridge de la superficie de Au (111). Durante la optimización, el ion hidronio interactúa con la superficie de oro en las cercanías del grupo carboxilato del anión de INA (II), formándose un nuevo enlace entre un átomo de H del ión hidronio y un átomo de Au. Seguidamente, un átomo de H del ión hidronio se enlaza con uno de los átomos de O del grupo carboxilato vecino. Durante esta etapa, se rompe la unión de ese átomo de O con la superficie de Au y también se produce la ruptura del enlace del H y la superficie de Au (111). Por último, se desorben la molécula de INA protonada junto con una molécula de agua (IV) alejándose ambas de la superficie. El cambio en la energía del proceso general es de $-2,4 \text{ eV}$, indicando una alta estabilización del sistema representado por el estado IV con respecto al inicial (I). Asimismo, es importante remarcar que el cálculo de gradientes conjugados descrito anteriormente no presenta ninguna barrera de energía, lo que significa que un catión hidronio puede desorber espontáneamente a la monocapa de INA. Las monocapas de INA resultan entonces inestables frente a una disminución del pH. En las secciones siguientes se estudia experimentalmente este proceso.

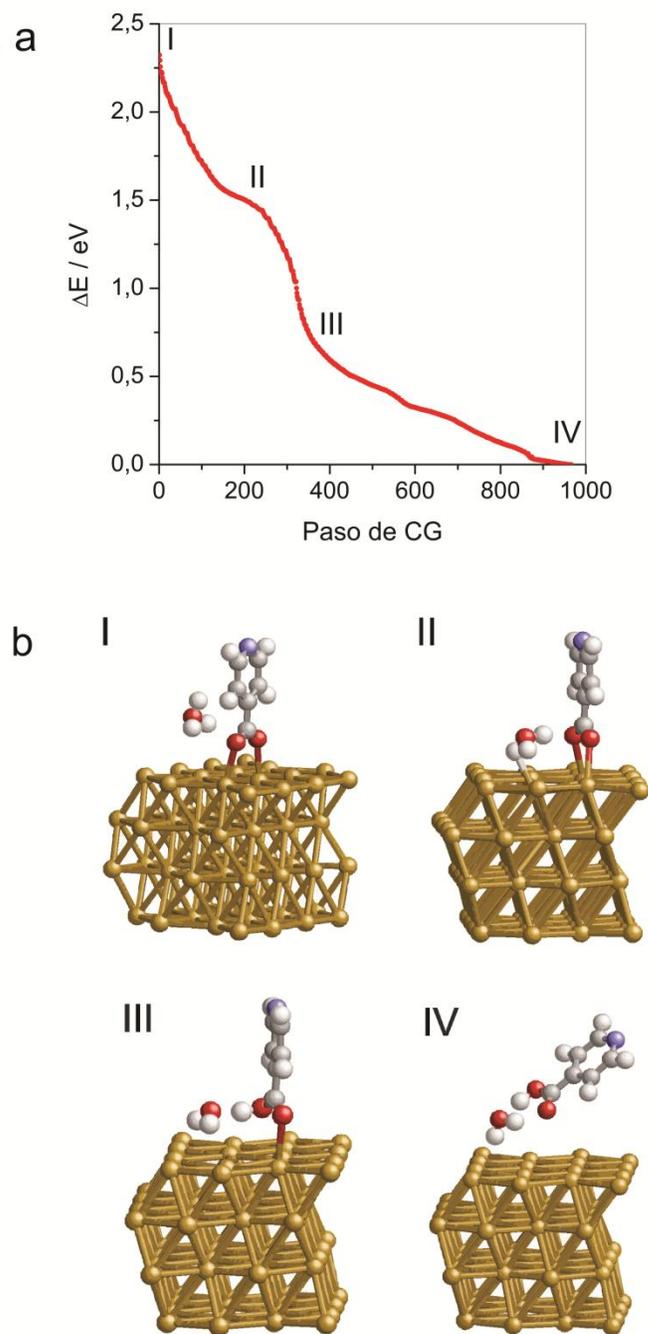


Figura 3-7: a) Perfil de energía de la optimización de geometría (GC) en función del número de pasos para la interacción del anión de INA adsorbido en un sitio *bridge* con un ión hidronio, para $\Theta = 0,0625$. b) I a IV: representaciones esquemáticas de las configuraciones seleccionadas (ver texto).

3.1.2 Conclusiones de la caracterización teórica

En esta sección se estudió teóricamente la interacción del INA con sustratos de Au (111) dentro de la teoría del funcional de la densidad electrónica, empleando el código SIESTA, analizando el efecto de las interacciones de van de Waals.

Mediante cálculos se obtuvo que la geometría de adsorción más estable se obtiene cuando cada uno de los dos átomos de O del grupo carboxilato interactúa con dos átomos de Au de un sitio *bridge*, formándose una unión bidentada. En esta geometría, la especie de INA aniónica adquiere una orientación prácticamente perpendicular a la superficie para todos los valores de cubrimiento estudiados. Estos datos se corroboran mediante cálculos de DFT, en los dos niveles de aproximación (sin considerar y considerando las interacciones de van der Waals).

Los cálculos que consideran las interacciones de van der Waals, predicen que el grado de cubrimiento óptimo es $\Theta = 0,143$, mientras que cuando se desestiman estas interacciones intermoleculares, los cálculos no pueden discriminar diferencias para el intervalo de $\Theta = 0,143$ a $\Theta = 0,33$. Para los cálculos vdW-DFT, se obtuvo que el cubrimiento donde se minimizan las interacciones repulsivas (entre los aniones de INA) y se maximizan las atractivas, es decir el cubrimiento que tiene mayor E_{ads} , se da para una estructura ordenada de $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R 19,1^\circ$ ($\Theta = 0,143$). Debido a esta interacción el adsorbato adquiere una carga negativa y se ubica a una distancia óptima de 2,30 Å con respecto a superficie de Au (111). A este cubrimiento las especies aniónicas se encuentran a una distancia de 7,84 Å.

Con respecto a la interacción entre los orbitales de las especies de INA y los átomos de Au de la superficie de Au (111), el análisis de densidad de estados total y parcial, de los orbitales de los átomos de Au y átomos de O del adsorbato, indica que los principales orbitales involucrados en este enlace son los orbitales 5d de los átomos de Au que tienen componente en el eje z y los orbitales 2p de los átomos de oxígeno del carboxilato.

Se espera que en las primeras etapas de la formación de la monocapa, cuando los cubrimientos son bajos, las moléculas de INA puedan adsorberse tanto con el anillo aromático paralelo como perpendicular a la superficie. En cualquier caso, los cálculos indican que existe una alta probabilidad de que cambie su orientación a una configuración perpendicular, ya que dicho cambio de orientación es un proceso cinética y termodinámicamente favorable a temperatura

ambiente. También, aunque el anión de INA se adsorbe a la superficie por un enlace químico bidentado fuerte, los presentes resultados muestran que la barrera de difusión es relativamente baja, permitiendo así la difusión de los aniones de INA sobre la superficie de Au(111), lo que favorece la nucleación de los adsorbatos, llevando inicialmente a la aparición de islas y a estructuras bidimensionales ordenadas hasta alcanzar el cubrimiento de equilibrio.

Por otra parte, el análisis mediante cálculos de la interacción de una SAM de INA previamente formada sobre una superficie de Au (111) con un catión hidronio, permite predecir que este catión desorbe espontáneamente al anión de INA ($\Theta = 0,0625$), por lo que las monocapas de INA resultan inestables frente a una disminución de pH. Esto indica que el grupo $-\text{COO}^-$ involucrado en la adsorción bidentada INA-Au (111), es sensible a los cambios de pH del medio alrededor del valor de $\text{pK}_{a,1} = 1,84$ (esquema 1.1).

3.2 Aspectos experimentales

En la sección 3.1 se estudió la interacción entre el ácido isonicotínico y la superficie de Au mediante cálculos DFT. Se analizaron los aspectos geométricos de las orientaciones más estables para la adsorción, la movilidad y difusión superficial que puede presentarse, además de la estabilidad de la unión frente a la modificación del pH.

En esta sección, se describe y caracteriza la formación de las SAMs y su comportamiento electroquímico. Se preparan SAMs de INA sobre superficies de Au y se estudian el proceso de adsorción, el cubrimiento molecular, las propiedades de bloqueo frente a cuplas redox y la carga superficial que puede obtenerse por ionización del grupo terminal, por medio de mediciones electroquímicas (VC y EIE) y espectroscópicas (SERS, mapeo Raman 2D y XPS). Con el fin de analizar el proceso de adsorción y las propiedades electroquímicas, se postula un modelo físico que tiene en cuenta la presencia de defectos y las características de permeación de las SAMs de INA.

3.2.1. Formación y propiedades de las monocapas de ácido isonicotínico sobre Au. Métodos electroquímicos

Voltamperometría cíclica

En general las moléculas de tioles alifáticos o aromáticos en contacto con un sustrato metálico, forman espontáneamente monocapas autoensambladas que pueden suprimir reacciones de transferencia de electrones con las especies de una cupla redox presente en la solución. Sin embargo, las propiedades de bloqueo de las SAMs rara vez son perfectas y las capas pueden tener defectos como por ejemplo huecos o "pinholes", ser permeables a los iones, entre otros, debido a una adsorción imperfecta durante la etapa de formación o la pérdida subsiguiente de las moléculas durante el lavado, almacenamiento o uso^{14,18-23}. Las especies en solución tienen acceso al sustrato metálico a través de dichos defectos y pueden experimentar reacciones de transferencia de electrones, por lo que la respuesta electroquímica observada depende del tamaño, cantidad y distribución de defectos. A partir de la respuesta electroquímica es posible entonces evaluar las características de los defectos o el cubrimiento superficial del

adsorbato, entre otras propiedades de las monocapas. Usualmente se emplean cuplas redox de esfera externa, de cinética conocida, para poner en evidencia la modificación de la superficie y evaluar las propiedades de bloqueo de superficies de electrodos cubiertos por SAMS, ya que el cambio de la cinética de la reacción de transferencia electrónica provee información estructural de la monocapa.

Con el fin de caracterizar las monocapas autoensambladas de INA sobre sustratos de Au y obtener las propiedades de bloqueo así como las características del proceso de adsorción, se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica (VC) y de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) utilizando la cupla redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ como sonda, los contraiones de esta sal son NH_4^+ y $(\text{SO}_4)^{2-}$, ver sección 2.2.1.

La voltamperometría cíclica empleando la cupla redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ como sonda (las reacciones de oxidación/reducción están controladas por la difusión de especies), es una técnica que proporciona información útil para evaluar las propiedades de bloqueo de una monocapa formada por un adsorbato sobre un metal. La Figura 3-8 muestra la respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ de sustratos de Au policristalino y Au (111) sin modificar o modificados por inmersión en una solución acuosa 10 mM de INA (pH 0,3) durante diferentes tiempos de inmersión, utilizando la cupla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en H_2SO_4 (pH 0,3) como sonda redox. Para ambos sustratos de oro sin modificar, los perfiles de corriente muestran la respuesta típica de una reacción cuasi-reversible de transferencia de un electrón controlada por difusión lineal semi-infinita, con una diferencia de potencial entre los picos anódico y catódico $\Delta E_p \approx 60 \text{ mV}$.

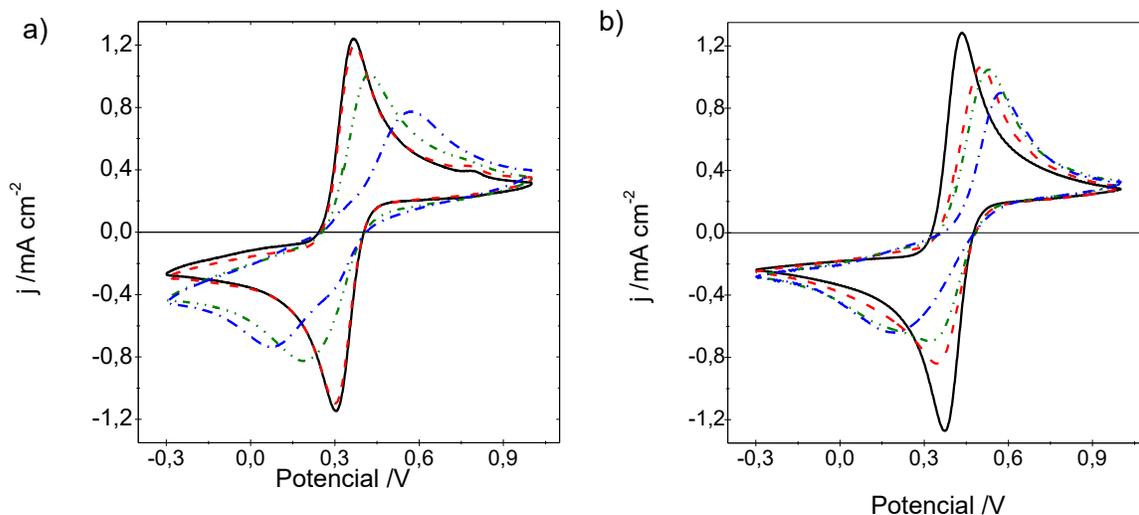


Figura 3-8: Perfiles j/E potenciodinámicos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en solución a $5 \text{ mM Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (pH 0,3), para superficies sin modificar de Au (—) policristalino (a) y Au(111) (b) y superficies modificadas por diferentes tiempos de inmersión en solución acuosa 10 mM de INA (pH 0,3): 15 min (- - -); 60 min (· · · · ·); 36 h (- · - · -).

Por otro lado, en los sustratos con cristalinidades diferentes, modificados por la monocapa de INA, se observa que a medida que aumenta el tiempo de inmersión se evidencia una disminución progresiva en las corrientes de pico y un marcado aumento de la separación entre ellos (ΔE_p), indicando un aumento de la irreversibilidad de la reacción redox. Además, para tiempos cortos (15 min), la superficie de Au (111) modificada con INA muestra cambios evidentes en los perfiles de corriente ($\Delta E_p \approx 168 \text{ mV}$, Fig. 3-8b) mientras que para la superficie policristalina modificada (Fig. 3-8a) no se observan cambios importantes, mientras que para 60 minutos de inmersión, se obtienen valores ΔE_p similares ($\sim 220 \text{ mV}$) para ambos sustratos. Adicionalmente, después de la inmersión por 36 h, se obtienen valores de $\Delta E_p \approx 480 \text{ mV}$ y 380 mV para los sustratos de oro policristalinos y monocristalino, respectivamente. Por otra parte, para sustratos policristalinos se observa un par de picos adicionales no muy definidos, alrededor del potencial formal de la sonda redox (Fig. 3-8a), mientras que para la superficie de Au(111) la corriente está cada vez más distribuida en el intervalo de potencial y las corrientes anódica y catódica no son simétricas. Este comportamiento de bloqueo imperfecto de la transferencia electrónica de la monocapa de INA y la respuesta particular de las diferentes superficies de Au, indican claramente que la monocapa presenta distintos caminos paralelos de conducción para los sustratos de oro modificados con SAMs de INA, representados en la Figura 3-9. Entre los defectos que usualmente han sido considerados, los huecos o pinholes (ya sean macroscópicos o de dimensión

microscópica) son *zonas descubiertas de la superficie* (fracción $1 - \theta_{SAM}$) y usualmente presentan un comportamiento de un arreglo de microelectrodos³⁰ con contribuciones de corriente debidas a difusión lineal semi-infinita y/o difusión radial de la sonda redox. Por el contrario, aquellos que corresponden a poros o canales (de menor dimensión)³¹ dentro de los que ocurren fenómenos de difusión/transporte, se describen usualmente como una "membrana" donde se produce la permeación de las especies electroactivas en *zonas cubiertas de la superficie* (fracción θ_{SAM}) por la SAM. Entonces, la reacción de transferencia de electrones puede tener lugar por cualquiera de los dos caminos paralelos descritos en las distintas fracciones de superficie (ya sea cubierta o descubierta). Adicionalmente, y especialmente en el caso de monocapas de espesor significativo como en los alcanotioles de cadena larga, que sean muy ordenadas y libres de defectos ($\theta_{SAM} \rightarrow 1$), la transferencia electrónica puede ocurrir también por efecto túnel a través de la capa, aunque en el caso de monocapas con muchos defectos, esta contribución es muy pequeña en relación a la que tiene lugar en los defectos. La reacción de transferencia electrónica tiene lugar entonces en la superficie no cubierta (macroscópica o microscópica), o en la interfaz metal/SAM debido a la permeación de la sonda en la SAM. En la Figura 3-9 se muestran esquemáticamente los distintos mecanismos de transferencia electrónica que pueden ocurrir en una superficie cubierta por una monocapa, adaptado de Mokrani y colaboradores.²³ Las particularidades de los distintos modelos, serán retomadas más adelante en relación a los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

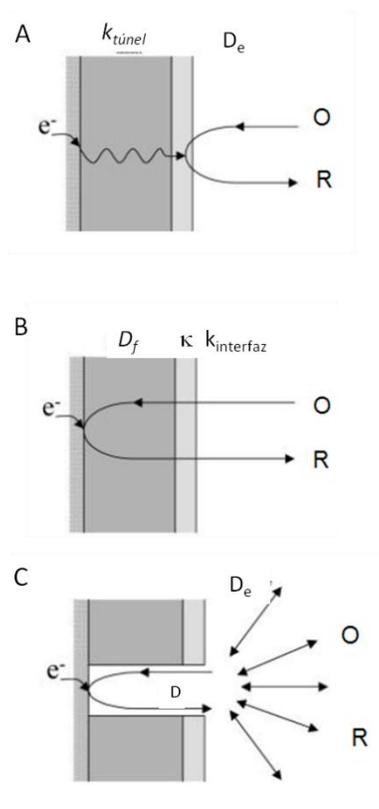


Figura 3-9: Representación esquemática de procesos de transferencia electrónica sobre un electrodo modificado con una monocapa; O es la especie oxidada y R la especie reducida.

A) modelo de túnel electrónico, D_e representa el coeficiente de difusión de la sonda redox en el seno de la solución y $k_{túnel}$ es la constante túnel de transferencia electrónica a través de la monocapa. B) modelo de membrana, D_f es el coeficiente de permeación/difusión a través de la monocapa, κ es el coeficiente de partición de la especie electroactiva entre el film y el seno de la solución y $k_{interfaz}$ es la constante de velocidad cinética para el cruce de la interfaz monocapa/solución. C) modelo de pinhole que considera una difusión radial desde la solución a la superficie del electrodo a través de los defectos (pinholes), D es el coeficiente de difusión dentro del defecto.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

A pesar de que la formación de monocapas de INA sobre sustratos de oro puede ser evidenciada por VC sobre la base del cambio en la cinética de la reacción de transferencia electrónica de la sonda redox Fe^{2+}/Fe^{3+} , las propiedades de las monocapas tales como cubrimiento superficial, θ_{SAM} , o distribución de pinholes y defectos pueden ser obtenidas con más facilidad a partir de un análisis de impedancia electroquímica. La EIE es también una técnica poderosa para el análisis de superficies modificadas, ya que provee información sobre la

capacidad de la doble capa eléctrica así como de procesos de difusión y de transferencia de carga que ocurren sobre SAMs en escalas de tiempo muy diferentes debido a que puede modificarse la frecuencia de la perturbación y así separar distintos procesos físicos que ocurren en la interfaz con diferentes constantes de tiempo.

Las Figuras 3-10 y 3-11 muestran los diagramas de Bode y de Nyquist, respectivamente, de los espectros de impedancia obtenidos en una solución conteniendo la cupla redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mM (pH 0,3). Se muestran las respuestas para superficies de Au policristalino (a) y Au (111) (b) sin modificar y modificadas en una solución acuosa de INA 10 mM (pH 0,3) para diferentes tiempos de inmersión. En la Fig 3-10 a y b, en las ampliaciones de la parte superior derecha de cada figura se observa, para los sustratos sin modificar, un semicírculo de diámetro pequeño a frecuencias altas, seguido de una línea recta de pendiente aproximadamente 1 a bajas frecuencias. Por otra parte, en los diagramas de Bode (Fig. 3-11), para los mismos sustratos se observan máximos en el ángulo de fase ($\alpha \sim 10^3$ Hz), seguido de un comportamiento resistivo (10^2 Hz). A frecuencias más bajas el ángulo de fase tiende a -45° a medida que se disminuye en frecuencia. Este comportamiento, conocido en la literatura, está asociado con la reacción de transferencia de carga controlada por difusión lineal semi-infinita y se interpreta en términos del circuito eléctrico equivalente de Randles (ver Figura 2-6a).²³

Por otro lado, para las superficies modificadas, en los gráficos del módulo de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia (Figura 3-11), se ve un desplazamiento en la región capacitiva (zona lineal a altas frecuencias) hacia frecuencias más altas y un aumento en los valores de resistencia (Z aproximadamente constante) a frecuencias intermedias con el aumento del tiempo de inmersión. Además, se observa la presencia de una constante de tiempo adicional (máximo en el ángulo de fase) en el intervalo de frecuencias comprendidas entre 10^{-1} - 10^1 Hz y 10^1 - 10^2 Hz para superficies modificadas de Au policristalino y monocristalino, respectivamente, que depende del tiempo de inmersión (Fig 3-11). En los diagramas de Nyquist (Fig. 3-10), este comportamiento se ve como un aumento de hasta $\sim 80 \Omega \text{ cm}^2$ en el diámetro del semicírculo a altas frecuencias y un semicírculo adicional, que está superpuesto a frecuencias más bajas, con diámetro creciente a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Además, para las superficies policristalinas modificadas a 36 h de inmersión, la línea recta de pendiente 1 a frecuencias muy bajas (impedancia difusional de Warburg), no es detectada en el intervalo de frecuencias empleado.²³

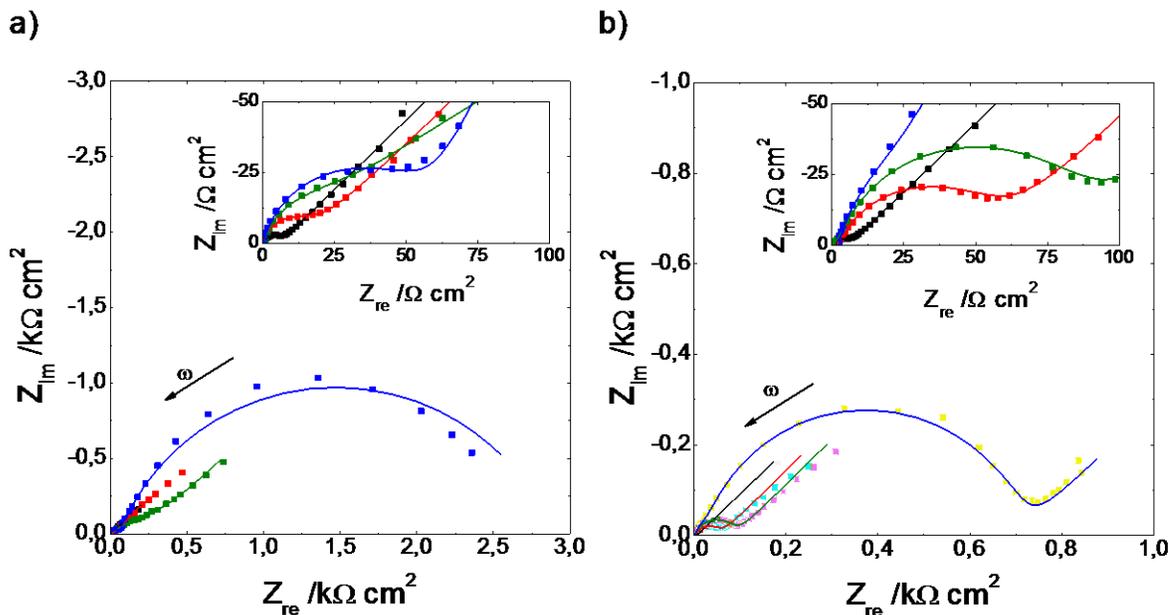


Figura 3-10: Diagrama de Nyquist en solución de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mM (pH 0,3) para superficies de Au (■), policristalino (a) y Au(111) (b) sin modificar, y superficies modificadas en solución acuosa de INA 10 mM (pH 0,3) a diferentes tiempos de inmersión: 15 min (●); 60 min (▲) 36 h (▼). Las líneas representan los mejores ajustes (ver texto). La frecuencia aumenta en dirección de la flecha.

La aparición de contribuciones adicionales (dos constantes de tiempo) en la respuesta de impedancia para las superficies modificadas, indica que la transferencia electrónica se produce por distintos caminos alternativos, que prevalecen en distintas zonas de frecuencia. Esto se complementa con la evidencia electroquímica obtenida por VC en presencia de la sonda redox (Fig. 3-8) que muestra una inhibición creciente de las propiedades de conducción de las superficies de Au modificadas con INA con el tiempo de inmersión durante la formación de la monocapa. Entonces, las modificaciones observadas pueden estar asociadas a la distribución local de las moléculas de INA y a las propiedades conductoras de la SAM. Más adelante se presentará información adicional acerca de la distribución de moléculas de INA durante el proceso de adsorción en las superficies de oro, obtenida por mediciones de imágenes Raman en dos dimensiones (2D).

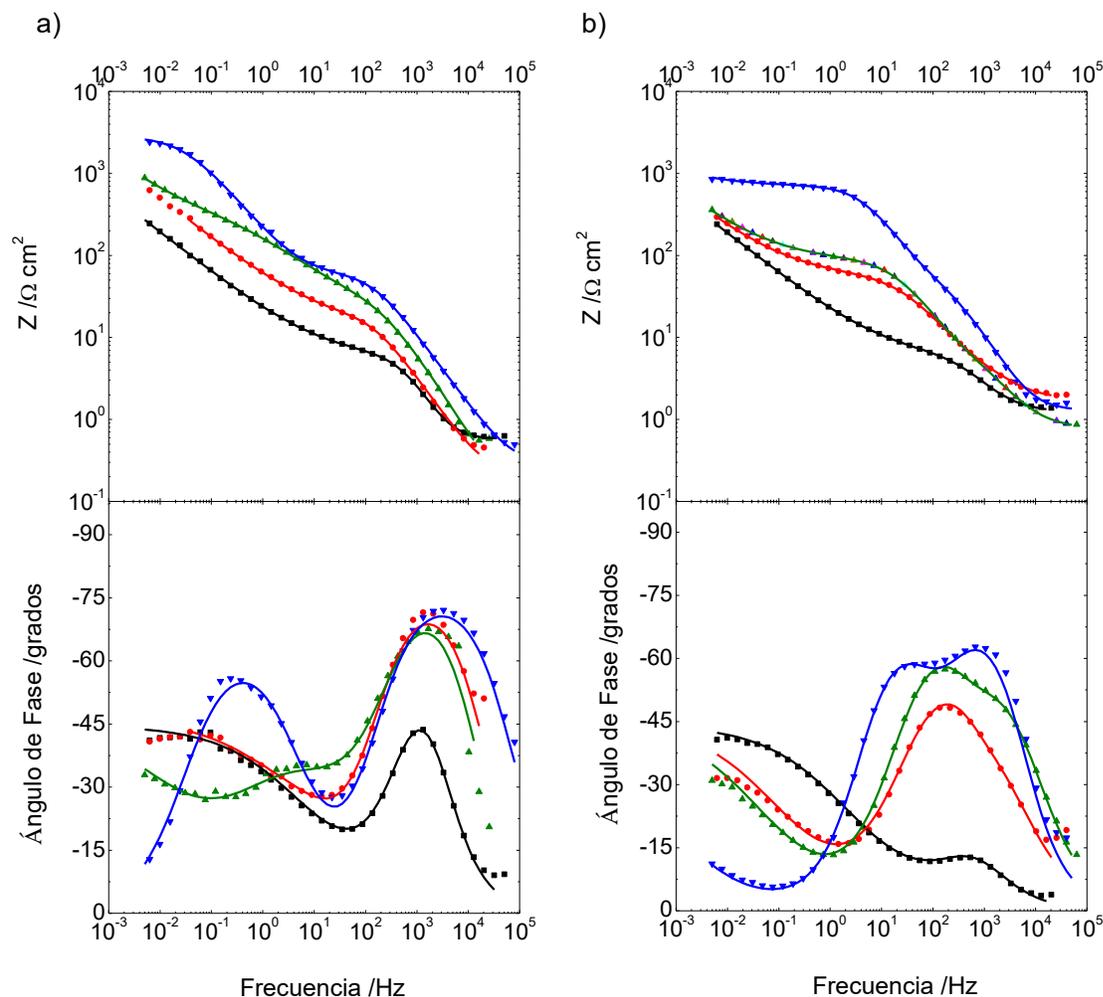


Figura 3-11: Diagramas de Bode en solución de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mM (pH 0,3) para superficies de Au (■), policristalino (a) y Au(111) (b) sin modificar y superficies modificadas en solución acuosa de INA 10 mM (pH 0,3) a diferentes tiempos de inmersión: 15 min (●); 60 min (▲) 36 h (▼). Las líneas continuas representan los mejores ajustes (ver texto).

En conclusión, como se discutió más arriba, los resultados electroquímicos indican que las monocapas de INA sobre Au presentan defectos y son no homogéneas, lo que permite que la transferencia electrónica tenga lugar en las zonas de la superficie no cubiertas (mecanismo de pinholes) y en las zonas cubiertas y no homogéneas (mecanismo de permeación). Teniendo en cuenta estas consideraciones, y con el fin de explicar los resultados de EIE, se propone un modelo físico que representa la interfase Au/INA(SAM)/electrolito.

Modelo físico de la interfase

En muchos casos, una superficie cubierta por una monocapa que presenta huecos o defectos, muestra un comportamiento similar a un arreglo de microelectrodos,³⁰ que puede ser representado con un modelo geométrico que contiene sitios activos distribuidos hexagonalmente e identificados como "pinholes", rodeados de sitios inactivos de mayor tamaño (Figura 3-12). Tanto el electrolito como las especies de la sonda redox tienen acceso a la parte no cubierta del sustrato a través de los pinholes y el transporte de materia presenta contribuciones de difusión radial, que dependen del tiempo/frecuencia. Sobre la base de consideraciones geométricas (ver Fig. 3-12) la fracción de superficie descubierta, $(1 - \theta_{SAM})$, está relacionada con el tamaño de los huecos (radio r_a) y su separación $(2(r_o - r_a))$ por la ecuación:

$$1 - \theta_{SAM} = r_a^2 / r_o^2 \quad 3.6$$

Y con la constante aparente de la transferencia de carga, k_{ap} , sobre la superficie parcialmente activa y con la constante heterogénea de transferencia de carga k° , según:

$$k_{ap} = k^\circ (1 - \theta_{SAM}) \quad 3.7$$

Entonces, la respuesta de impedancia, para la transferencia de carga dentro de los *pinholes* se representa con una resistencia, R_h , que está relacionada con la resistencia de transferencia de carga sobre la superficie sin modificar (R_{ct}°) y el área no cubierta del electrodo, de acuerdo con:

$$R_h = R_{ct}^\circ / (1 - \theta_{SAM}) \quad 3.8$$

En la fracción de área no cubierta, la sonda redox debe llegar desde el seno de la solución a la superficie metálica por difusión, y luego se lleva a cabo la reacción de transferencia de carga. Las impedancias faradaicas que describen la difusión lineal semi-infinita (impedancia de Warburg, Z_w) y las contribuciones de difusión radial (impedancia de Gerischer, Z_G) en el seno del electrolito, han sido descritas en la literatura y sus expresiones pueden encontrarse en el bibliografía especializada.³²

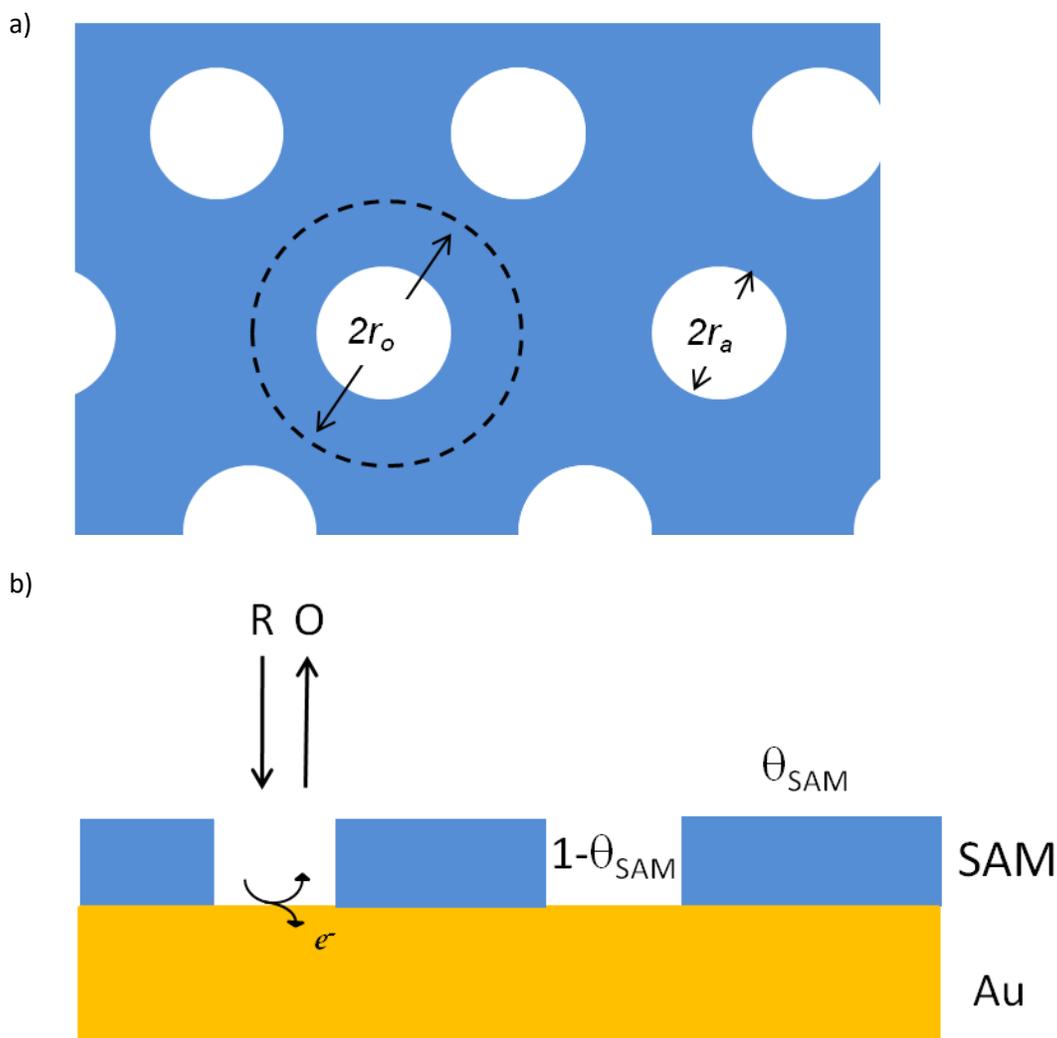


Figura 3-12: a) Esquema del modelo geométrico de arreglo de microelectrodos, constituido por *pinholes* de radio r_a y zona cubierta de radio r_o . b) Esquema de la transferencia de carga en los *pinholes* sobre una superficie modificada. Fracción de superficie cubierta (θ_{SAM}) y descubierta ($1 - \theta_{SAM}$).

Por otro parte, en la zona cubierta (θ_{SAM}) y debido a un cubrimiento molecular no homogéneo, los iones del electrolito (como por ejemplo, la sonda redox y los protones) pueden penetrar y permear a través de la SAM y luego, acumularse o reaccionar en la interfaz de Au / SAM. El proceso de permeación ha sido modelado en la literatura por medio de un circuito $R_{SAM}(R_p C_p)$,^{19,21,33,34} donde R_{SAM} representa la resistencia de permeabilidad de los iones dentro de la SAM, C_p y R_p la capacidad y la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz Au / SAM, respectivamente. Para SAMs muy bien empaquetadas, como es el caso de alcanotioles de cadena larga, la permeación de iones está completamente impedida por lo que se esperan valores muy altos para R_{SAM} ($R_{SAM} \rightarrow \infty$). Por el contrario, cuando la permeación está presente, R_{SAM} tiene un

valor finito y bajo y, entonces, si la transferencia de carga en la interfaz Au / SAM es muy lenta (es decir $R_p \rightarrow \infty$), se puede producir una acumulación de los iones y por lo tanto se obtienen valores altos de C_p .

La Figura 3-13 muestra la representación esquemática y el circuito eléctrico equivalente propuesto para describir las superficies de Au modificadas con INA. El modelo considera que la SAM de INA cubre parcialmente la superficie del electrodo de Au (fracción de área cubierta θ_{SAM}) y es permeable a las especies de la sonda redox, mientras que los defectos dejan una fracción de área no cubierta ($1-\theta_{SAM}$) en la que la sonda redox alcanza la superficie sin modificar por difusión (lineal semi-infinita y radial) y en esta zona la transferencia electrónica ocurre a la misma velocidad que sobre una superficie macroscópica no modificada. Estos dos caminos paralelos de conducción, permiten que la sonda redox reaccione en las distintas regiones de la superficie del Au, pero las velocidades individuales dependerán de diferentes parámetros físicos.

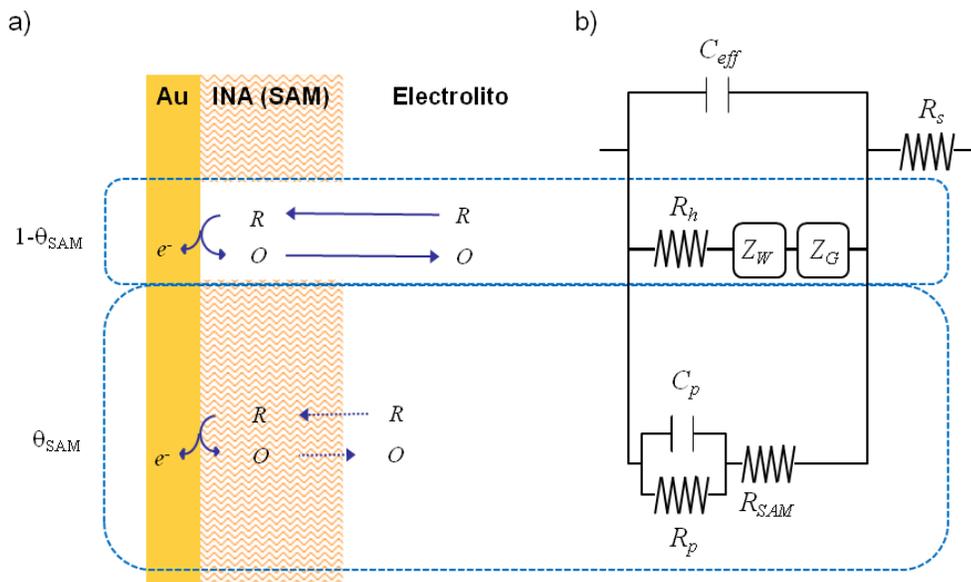


Figura 3-13: Representación esquemática y circuito eléctrico equivalente para describir la interfase Au/INA(SAM)/electrolito.

Las líneas continuas en las Figuras 3-10 y 3-11 representan los ajustes de los datos experimentales, utilizando el circuito eléctrico equivalente de la Figura 3-13b, que además toma en cuenta la resistencia óhmica no compensada del electrolito (R_s) y la capacitancia efectiva de la doble capa (C_{eff}) que resulta de la combinación en paralelo de la capacidad de la doble capa en la zona no cubierta ($C_{dl} \cdot \theta_{SAM}$) y la capacidad de la SAM en la zona cubierta ($C_{SAM} \cdot (1-\theta_{SAM})$)¹⁹.

Asimismo, la contribución en el circuito de la impedancia de Gerischer es despreciable, ya que no se pone de manifiesto aún a las frecuencias más bajas empleadas. Tanto para electrodos modificados de Au policristalino y monocristalino, se obtiene una correlación satisfactoria entre los ajustes y los datos experimentales para todos los tiempo de inmersión empleados. Para todas las condiciones experimentales estudiadas, se obtienen valores de C_p y R_{SAM} prácticamente constantes e independientes del tiempo de inmersión (Figura 3-14), así como también valores muy altos de R_p . Para sustratos de oro policristalino y monocristalino se obtuvieron valores bajos de R_{SAM} , que van desde 20 a 80 $\Omega \text{ cm}^2$ y los valores de C_p van de 1 a 2 mF cm^{-2} para superficies policristalinas y de 30 a 90 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para oro monocristalino. Estos resultados indican que las SAMs de INA preparadas en medio acuoso ácido son permeables a los iones, incluso para tiempos de inmersión largos y que la reacción de transferencia de carga en esta zona es despreciable ya que se obtienen valores altos de de C_p y bajos de R_{SAM} .

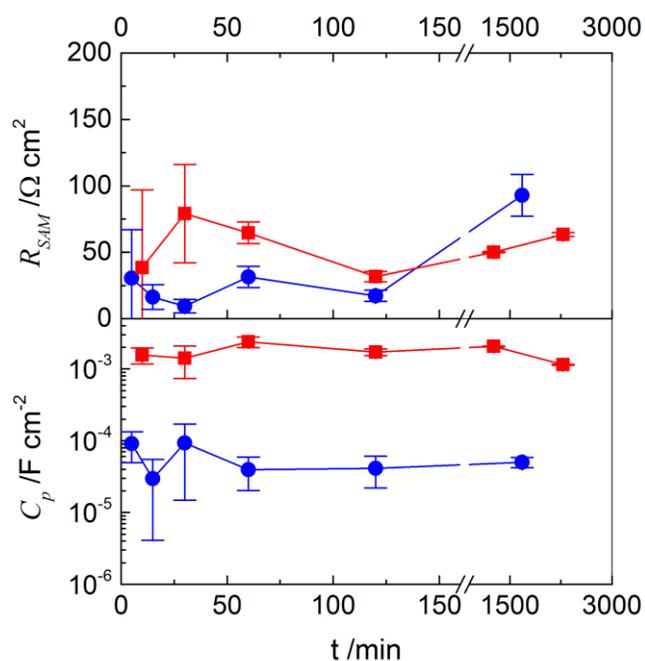


Figura 3-14: Dependencia temporal para R_{SAM} y C_p , los valores fueron extraídos de los ajustes de EIE, para SAM preparadas a diferentes tiempos de inmersión en solución acuosa de INA 10 mM sobre Au policristalino (●) y monocristalino (■).

Por otro lado, a partir de los valores de R_h obtenidos de los ajustes para los distintos tiempos de inmersión, se calculó la fracción de superficie cubierta (θ_{SAM}) para las diferentes

condiciones de preparación usando la Ec. 3-8. En la Figura 3-15 se muestra la dependencia de θ_{SAM} con el tiempo de inmersión para ambas superficies de oro. En ambos casos, se obtiene un aumento inicial de θ_{SAM} , hasta alcanzar un valor máximo próximo a uno. Las líneas en la Figura 3-15 representan las curvas simuladas suponiendo una adsorción de Langmuir, dada por la expresión³⁵ :

$$\theta_{SAM}(t) = \theta_{SAM,max}[1-\exp(-k_m t)] \quad 3.9$$

donde $\theta_{SAM,max}$ es el máximo cubrimiento que puede alcanzar la SAM y k_m es la constante de velocidad para la adsorción de INA sobre los sustratos de oro.

Para ambas superficies de oro, θ_{SAM} toma valores máximos similares ($0,99 \pm 0,01$ y $0,98 \pm 0,01$ para electrodos de Au policristalino y monocristalino, respectivamente). Cabe destacar que el cubrimiento máximo corresponde a $\theta_{SAM} \rightarrow 1$, que indica que la transferencia de carga sobre el electrodo modificado se bloquea completamente.

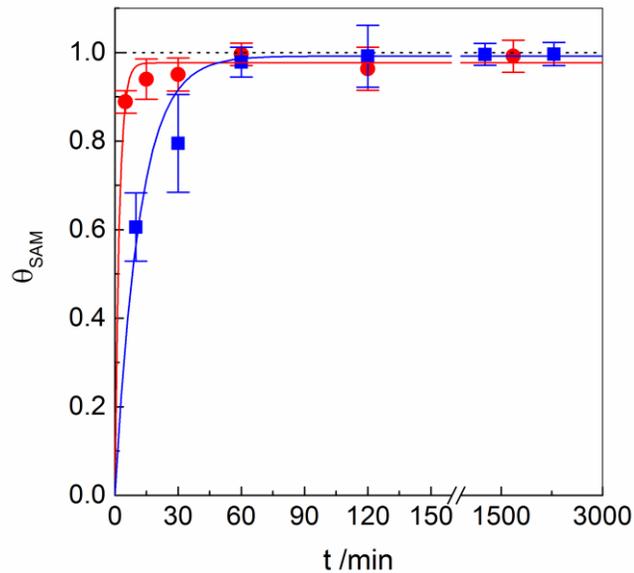


Figura 3-15: Fracción cubierta de la SAM de INA (θ_{SAM}) en función del tiempo de inmersión, estimado a partir de los ajustes de la espectroscopía de impedancia electroquímica mostrados en las Figs. 3-11 y 3-10 para superficies de Au policristalinas (■) y monocristalinas (●) modificadas. Las líneas continuas representan los mejores ajustes usando la Ec. 3-9.

Además, es importante aclarar que esta forma de calcular el grado de cubrimiento está basado en consideraciones de tipo geométricas, en contraposición al cubrimiento calculado en la primera parte de este capítulo (Θ), donde se hacen consideraciones atómicas (por ejemplo, el grado de cubrimiento obtenido por XPS ($\Theta = 0,25$; ver más adelante) corresponde a una molécula de INA adsorbida por cada 4 átomos de Au.^{30,36}

Por otra parte, la velocidad de adsorción, k_m , resultó más alta para los sustratos de Au(111) ($k_m = 0,48 \pm 0,05 \text{ min}^{-1}$) en relación a los valores encontrados para las superficies de Au policristalino ($k_m = 0,09 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$). Los resultados obtenidos indican que es necesario un tiempo de inmersión de 30 a 60 minutos para obtener el máximo cubrimiento de moléculas INA sobre los sustratos de oro. Los valores de k_m son menores que los informados para la adsorción de alcanotioles de diferente longitud de la cadena alquílica (8 a 18 átomos de carbono), estimados a partir de mediciones de capacitancia in situ en soluciones etanólicas del adsorbato ($k_m \approx 3 \text{ min}^{-1}$); donde estas moléculas forman capas altamente empaquetadas³⁵.

En resumen, los resultados de voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica muestran que las SAMs de INA sobre Au bloquean parcialmente la reacción de transferencia de carga de la sonda redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. A medida que el tiempo de inmersión aumenta, los cambios que se encuentran en la respuesta electroquímica se relacionan con el incremento del cubrimiento de la SAM de INA y la capa formada es no homogénea. Para ambas superficies de Au, se estima un cubrimiento máximo de INA de 0,99. Además, el análisis de los resultados de impedancia indica que las SAMs de INA preparadas en medio acuoso ácido son permeables a los iones, incluso para tiempos de inmersión grandes y la reacción de transferencia de carga en la fracción cubierta es prácticamente despreciable.

3.2.2 Electroreducción de la SAM

Los estudios de desorción reductiva se emplean generalmente para la determinación del cubrimiento de adsorbatos como tioles en una superficie de Au, ya que se supone que durante dicho proceso se rompe la unión Au-tiolato (Au-SR) a través de una transferencia de un electrón por molécula de tiol adsorbido.³⁷ Con el fin de aplicar esta metodología para el estudio de la

adsorción de INA en la superficie de Au (111), se realizó un barrido catódico para un electrodo modificado en medio alcalino.

La Figura 3-16 muestra la respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en NaOH 0,1 M, cuando se aplica un barrido catódico de potencial desde -0,2 V a -1,3 V, a un electrodo de Au (111) modificado con una SAM de INA preparada por inmersión de 20 h en una solución acuosa de INA 10 mM (pH 13). Se obtiene una respuesta de corriente compleja que presenta al menos tres picos catódicos anchos. A partir de la deconvolución empleando funciones gaussianas, se obtiene una serie picos de corriente negativa a -0,48 V (pico I), -0,64 V (pico II) y -0,93 V (pico III). Se conoce por bibliografía^{38,39} que las moléculas de INA en solución acuosa se pueden reducir en un cátodo de mercurio, conduciendo a la dimerización y deshidratación en pasos sucesivos en los cuales se intercambian uno, dos o cuatro electrones. Este comportamiento se diferencia de los resultados habituales para tioles, que se electrodesorben del sustrato por la ruptura del enlace Au-SR por medio de una única transferencia monoeléctrica y forman, en algunos casos, especies solubles. En el presente caso, el pico catódico I se asocia a la reducción de las moléculas de INA adsorbidas en la superficie de Au(111), generando como producto reducido una especie que queda también adsorbida en la superficie del electrodo. A esta transferencia electrónica le siguen al menos dos etapas adicionales de reducción subsiguientes (picos II y III) para formar especies que también permanecen adsorbidas sobre el sustrato de oro.

Los valores de carga catódica (Q_c) obtenidos para los picos II y III son similares entre sí ($Q_{c_{\text{pico II}}} \approx Q_{c_{\text{pico III}}}$) y aproximadamente el doble que el valor de $Q_{c_{\text{pico I}}}$, lo que indica que estos procesos requieren el doble de electrones que los del primer paso. La deconvolución de picos da como resultado que $Q_{c_{\text{pico I}}} = 43 \mu\text{C cm}^{-2}$, que es similar a los valores reportados para la carga de desorción de SAMs de tioles aromáticos cuando tienen el cubrimiento máximo^{14,40}.

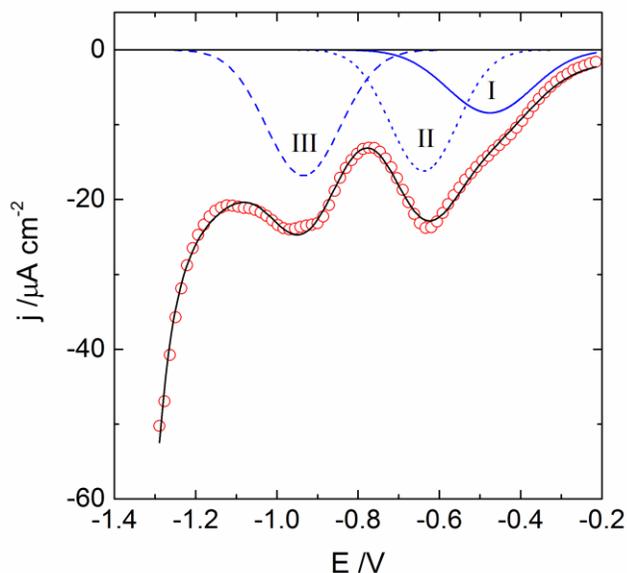


Figura 3-16: Respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, aplicando un barrido de potencial desde $-0,2$ a $-1,34 \text{ V}$ en una solución de NaOH $0,1 \text{ M}$, para una superficie de $\text{Au}(111)$ modificada (\circ) por 20 h de inmersión en una solución acuosa de INA 10 mM (pH 13). Las líneas representan la corriente total y las contribuciones individuales (picos I a III) obtenidas de la deconvolución de la curva experimental.

Se conoce que la carga de la desorción reductiva de una SAM de alcanotioles de cadena larga bien compacta, que tenga una estructura ordenada ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$, tiene un valor que va desde 75 a $85 \mu\text{C cm}^{-2}$.¹³ A esta estructura le corresponde un cubrimiento de tipo atómico de $0,33$. Usando esta analogía, para una carga de $43 \mu\text{C cm}^{-2}$ y suponiendo una transferencia de un electrón para el proceso del pico I, se estima un cubrimiento de $0,18$, que es un valor intermedio entre las estructuras $p(2 \times 2)$ y $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$, estudiadas en la primera parte de este capítulo. Este grado de cubrimiento es ligeramente menor que el obtenido por XPS (mostrado más adelante), donde se estima un cubrimiento de la superficie de $0,25 \pm 0,04$. Por otra parte, los cálculos vdW-DFT mostrado en la sección 3.1⁴¹ indican que la estructura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ es la más estable energéticamente (cubrimiento máximo de $0,143$). La diferencia entre los cálculos y los valores obtenidos de mediciones experimentales por distintos métodos se puede relacionar con la formación de puentes H entre los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina de moléculas vecinas de INA y con moléculas de agua. Por resultados de XPS se ha encontrado que estas interacciones tienen lugar en el ensamblado y contribuyen además a la estabilidad de las SAMs^{40,42-46}, que no han sido tomadas en cuenta en los cálculos.

3.2.3 Carga Superficial

Los resultados mostrados en la sección 3.1, indican que para condiciones de inmersión tanto ácidas como básicas, las moléculas de INA adoptan una alineación perpendicular o ligeramente inclinada con respecto a la superficie de oro y se adsorben mediante el grupo carboxilato dejando los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina expuestos al medio como grupo terminal de la SAM. Resulta entonces de interés analizar si es posible formar una carga superficial positiva sobre el electrodo modificado con INA por ionización del grupo terminal de la SAM.

La titulación de espectroscopía de impedancia electroquímica, es una metodología habitual para la determinación de los pK_a superficiales de SAMs compuestas por adsorbatos que tienen grupos terminales ionizables.^{14,15,47} Se puede titular la SAM siguiendo las modificaciones de la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) de una sonda redox de comportamiento conocido, en función del pH. Los cambios en R_{tc} , se relacionan entonces con la modificación de la densidad de carga superficial de la monocapa. A fin de obtener información sobre la dependencia de la carga superficial de SAMs de INA con el pH, se llevaron a cabo mediciones de impedancia utilizando la sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en el rango de pH desde 11 a 1. Para todas las condiciones empleadas, la respuesta de impedancia muestra la forma típica para una reacción de transferencia de carga controlada por la difusión lineal semi-infinita y se analizaron en términos del circuito de Randles.²³

La Figura 3-17 muestra la dependencia de los valores de R_{tc} obtenidos a partir de los ajustes cuando se disminuye el pH desde 11 a 1, para superficies de Au (111) sin modificar y modificadas por inmersión de 20 h en solución acuosa de INA 10 mM (pH 13). Para la superficie de Au sin modificar, los valores de R_{tc} permanecen relativamente constantes, alrededor de $45 \Omega \text{ cm}^2$, cuando el pH del medio varía desde pH 11 a 4,5. Para valores menores de pH, R_{tc} aumenta hasta llegar a $325 \Omega \text{ cm}^2$ a pH 2. Este efecto se debe a que la cupla redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se protona a valores de pH por debajo de 5, generándose las especies $\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ que producen la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como único producto de oxidación.⁴⁸ Debido a que hay un paso de desprotonación previo, la velocidad de transferencia de carga disminuye cuando disminuye el pH por debajo de pH 5 (R_{tc} aumenta), por lo que dicha modificación no es tenida en cuenta para el análisis. Para el rango de pH considerado en el análisis (11 a 4,5), los valores de R_{tc} obtenidos para la descarga sobre la superficie de Au

modificada con INA muestran una dependencia compleja con el pH, aunque son siempre ligeramente más altos que para el sustrato sin modificar. Esto se interpreta en función del bloqueo que produce la SAM de INA aumentando los valores aparentes de R_{tc} . A valores de pH alcalinos, R_{tc} sobre el electrodo modificado se mantiene prácticamente constante, desde pH 11 hasta 6. Luego se observa una pequeña disminución de R_{tc} cuando se reduce el pH desde 6 hasta 4, lo que se asocia a una disminución de la repulsión electrostática entre la cupla cargada negativamente y la monocapa y que se atribuye a la protonación del nitrógeno de los anillos de piridina de la SAM.¹⁴ Es decir, que la sonda redox muestra indirectamente un cambio del estado de carga superficial, desde un estado de carga mayoritariamente neutro a positivo, alrededor de $pH \approx 5$.

Por consiguiente, se estima un valor de pK_a de la molécula adsorbida de aproximadamente 5 ($pK_{a,ads} \approx 5$). Para $pH > pK_{a,2}$ el N del anillo piridínico se encuentra desprotonado, mientras que para $pH < pK_{a,2}$ la SAM adquiere una mayor densidad de carga positiva (ver esquema 1.1). Es importante destacar que el grupo de anclaje del adsorbato es el grupo $-COO^-$ que tiene una densidad de carga negativa, por lo que la carga neta que presenta la SAM es una sumatoria de las cargas de los grupos terminales y de anclaje que presenta la molécula de INA adsorbida. En el capítulo 4 se continúa caracterizando el desarrollo de la carga superficial con el pH y su conexión con las propiedades de las estructuras de multicapas en estudio.

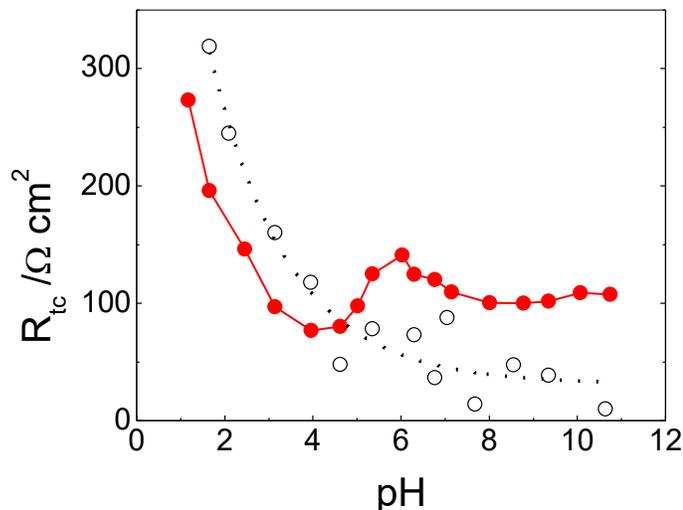


Figura 3-17: Titulación de EIE empleando la sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, en un rango de pH comprendido entre 11 y 1, sobre superficies de Au(111) sin modificar (- -○- -) y modificadas (—●—) por inmersión durante 20 h en una solución acuosa de INA 10 mM (pH 13).

3.2.4 Estabilidad de las monocapas

Una forma indirecta de corroborar por métodos electroquímicos la presencia de la SAM, consiste en analizar la modificación de la cinética de la transferencia de carga de una sonda conocida ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) ya que los cambios detectados se deben a la presencia de la SAM. En la Figura 3-18 se muestra la respuesta j/E potenciodinámica obtenida en una solución 10 mM de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (pH 0,3), para un electrodo de Au policristalino sin modificar, modificado por inmersión de 28 h en una solución de INA a pH 0,3 y otro electrodo de Au modificado por una inmersión en una solución básica por 28 h (Figura 3-18b) y luego llevado nuevamente a una celda que contiene la cupla 10 mM de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (pH 0,3).

Sobre la superficie de oro sin modificar, la cupla redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ muestra la respuesta j/E cuasi-reversible descrita previamente para un proceso de transferencia electrónica controlado por difusión lineal semi-infinita.⁴⁹ Por otro lado, la respuesta j/E potenciodinámica para la superficie de Au modificada por inmersión en una solución ácida de INA durante 28 h, muestra un aumento pronunciado de ΔE_p hasta alcanzar aproximadamente 500 mV, además de la disminución de las corrientes de pico anódica y catódica que evidencian la presencia de la monocapa. Por otra parte, en la Figura 3-11b se muestra la respuesta de un electrodo de Au

modificado por una inmersión en una solución básica de INA (pH 13) y luego llevado nuevamente a la celda que contiene la cupla 10 mM de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en medio ácido, que presenta una respuesta prácticamente igual a la del electrodo sin modificar, poniendo en evidencia una adsorción casi nula. A partir de los espectros SERS (ver más adelante) se pudo comprobar que la adsorción de INA se produce por inmersión de los sustratos de Au tanto en soluciones ácidas como básicas y que en ambos casos la interacción de la molécula se da por el grupo carboxilato. Cuando la inmersión se realiza en medio ácido, los resultados de voltamperometría cíclica, corroboran la presencia de moléculas adsorbidas, sin embargo cuando la inmersión se lleva a cabo en medio básico y luego se lleva el sustrato modificado a la solución de medida (pH 0,3) no hay evidencias de la presencia de la SAM, indicando que la SAM es inestable a este cambio drástico de pH. De esta forma, se confirma también la información obtenida mediante el cálculo de optimización de gradientes conjugados de la inestabilidad en medios fuertemente ácidos (descrito en la sección 3.1.1.2). Esto es debido a que en la adsorción del INA sobre Au está involucrado el grupo ionizable carboxilato y los cambios de pH alrededor del valor de $\text{pK}_{a,1}$ (ver esquema 1.1) afectan la estabilidad de la monocapa.

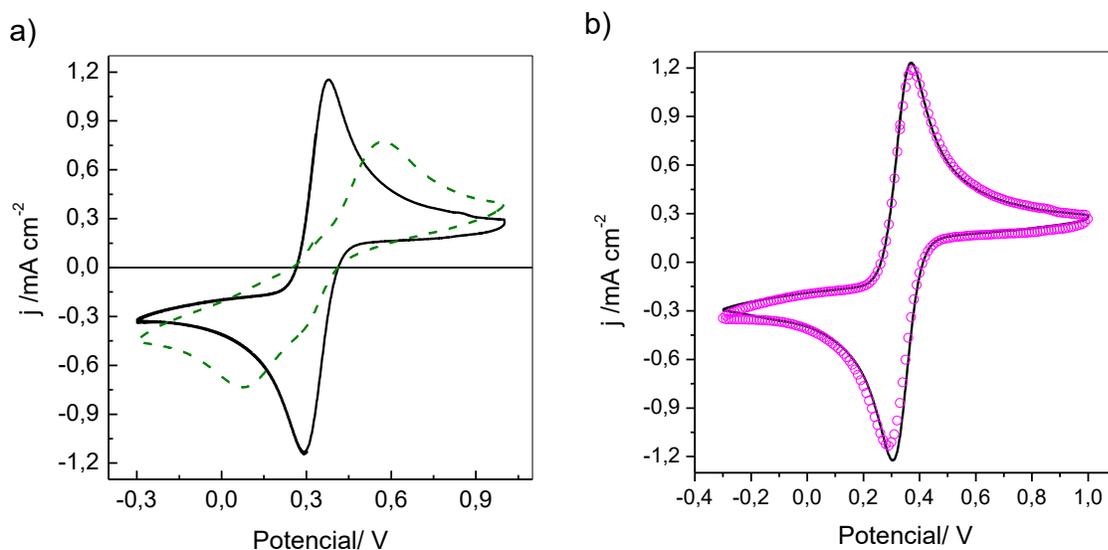


Figura 3-18: Respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en solución empleando la sonda redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mM (pH 0,3) para Au policristalino no modificado (—) o modificado por una inmersión durante 28 h en una solución de INA 10 mM a: a) pH 0,3 (---) y b) pH 13 (···).

3.2.5 Espectroscopia Raman

La información a nivel molecular puede ser corroborada por SERS, técnica ampliamente utilizada para la investigación de las interacciones de adsorbatos moleculares sobre metales^{14,16,17,50-54}. Con el fin de comprobar la orientación de las especies de INA adsorbidas sobre Au, se realizaron mediciones SERS (Ver Cap 2, Sección 2.2.8) en diferentes condiciones.

La Figura 3-19 muestra los espectros SERS obtenidos para SAMs de ácido isonicotínico preparadas por inmersión durante 36 h en soluciones de INA en medio ácido (Figura 3-19c) y alcalino (Figura 3-19e). A modo comparativo, se incluyen además los espectros Raman de INA sólido (Figura 3-19a) y de soluciones acuosas de INA en medio ácido y alcalino (Figuras 3-19b, d). Usualmente, los modos de vibración de anillos bencénicos sustituidos se nombran usando la nomenclatura común, donde δ representa la flexión, ν al estiramiento y τ a la torsión de modos simétricos (sin subíndice indicado) y antisimétricos (con subíndice *as*). A su vez, entre paréntesis se indican los modos vibracionales propuestos por Wilson y Lord^{53,55}. En la Figura A3-5 del anexo se esquematizan los modos de vibración en el plano y fuera del plano.

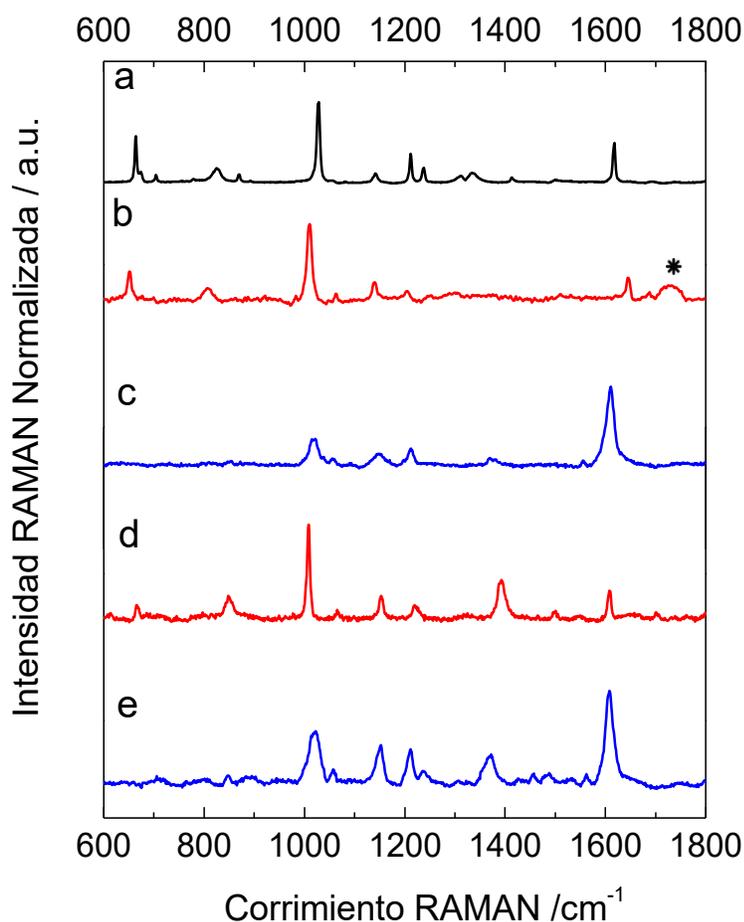


Figura 3-19: Espectro RAMAN para $\text{INA}_{(s)}$ (a), soluciones acuosas de 0,1 M INA pH 0,3 (b) y 0,1 M INA pH 13 (d). Espectros SERS para SAMs de INA preparadas por inmersión durante 36 h en soluciones 10 mM en medio ácido (c) y alcalino (e).

En los espectros SERS de las monocapas y Raman en solución para la misma condición de pH, se puede observar un desplazamiento de 5 a 20 cm^{-1} en las señales de los modos de vibración, que están directamente involucrados con la interacción adsorbato / sustrato, así como también se observan cambios en sus intensidades relativas. Los espectros obtenidos indican que para SAMs de INA, tanto en condiciones de pH de formación ácidas o alcalinas, están presentes los modos de vibración "en el plano" del anillo (Figura 3-19c, e)^{16,17,51}: $1008\text{-}1019 \text{ cm}^{-1}$ δCH (1), $1646\text{-}1606 \text{ cm}^{-1}$ νCC (8a), y $1207\text{-}1211 \text{ cm}^{-1}$ νCH (9a). Además, de la comparación con el espectro Raman del INA sólido (Figura 3-19a), se puede concluir que los modos de vibración "fuera del plano" τCCCC (4) a 462 cm^{-1} y τCCCC (10a) a 778 cm^{-1} están ausentes, indicando que las

moléculas adsorbidas de INA adoptan una orientación perpendicular o ligeramente inclinada con respecto a la superficie de oro. Por otra parte cuando se analizan las señales que corresponden al grupo ácido, para monocapas obtenidas en ambas condiciones de pH de inmersión (3-19c y e), se observa claramente un aumento de la señal ν_{OCO} a 1372 cm^{-1} y la ausencia de $\nu_{\text{C=O}}$ a 1726 cm^{-1} (marcada con un asterisco, en el espectro 3-19b), es importante remarcar que en solución se detectan más fácilmente las señales del grupo ácido, espectros 3-19b y d. Estos resultados muestran que, aún para $\text{pH}_{\text{inmersión}} < \text{pK}_{\text{a},1}$, las moléculas de INA interactúan con los átomos de oro a través del grupo ácido carboxílico desprotonado. Un comportamiento similar ha sido descrito en la literatura para INA adsorbido sobre $\text{Ag}^{16,17,51}$ o ácido 2-mercaptotónico sobre $\text{Au}(111)^{14}$.

En síntesis, la presencia de las señales de los modos de vibración en el plano conjuntamente con la ausencia de las señales fuera del plano y la presencia de la señal del grupo carboxilato, concuerdan con los resultados de los cálculos teóricos que predicen que la geometría de adsorción más estable se produce por la interacción del grupo ácido desprotonado en una orientación prácticamente perpendicular a la superficie del sustrato. Además, independientemente de que la adsorción se lleve a cabo en medio ácido ($\text{pH} < \text{pK}_{\text{a},1}$) o en condiciones alcalinas ($\text{pH} > \text{pK}_{\text{a},2}$), las especies de INA interactúan perpendicularmente con la superficie de oro a través del grupo carboxílico desprotonado. Este comportamiento está asociado con el desplazamiento del equilibrio ácido-base, debido a que se establece la interacción más favorable entre el adsorbato y el sustrato metálico y en la que se optimizan las interacciones laterales entre moléculas vecinas de adsorbato.

Una característica interesante de la señal ν_{CN} ($1606\text{-}1609 \text{ cm}^{-1}$), es que se corre ligeramente en energía cuando se protona el N piridínico, ya que existe una variación de la energía de vibración en función del pH de la solución de inmersión (véase la Figura 3-19b). Existen informes anteriores⁴⁰ que indican que ocurre un corrimiento de la frecuencia de la ν_{CN} hacia energías más altas (de unos pocos cm^{-1}) al bajar el pH desde 11 a 0,3 tanto para la molécula en solución acuosa como adsorbida sobre superficies, debido a que se protona el nitrógeno del anillo de piridina.

En consecuencia, se realizaron una serie de mediciones SERS para SAMs de INA, en soluciones acuosas de INA a diferentes valores de pH. En la Figura 3-20a y b se muestran los espectros SERS a los pH extremos (pH 0,5 y 11), mientras que en la Figura 3-20c se muestra la

energía de la señal que corresponde a la vibración ν_{CN} para SAMs preparadas en ese intervalo de pH. Se obtiene una curva sigmoidea con un cambio neto de aproximadamente $2,5 \text{ cm}^{-1}$ para el corrimiento Raman en el intervalo de pH desde 7 a 4. Se conoce que $pK_{a,2} = 4,86$, protonación del átomo de nitrógeno del INA en solución acuosa⁴¹, por lo que la inflexión observada, permite estimar un valor de $pK_{a2,SAM} \approx 5,2$, en concordancia con los experimentos de titulación EIE discutidos anteriormente (Fig.3-17c y e).

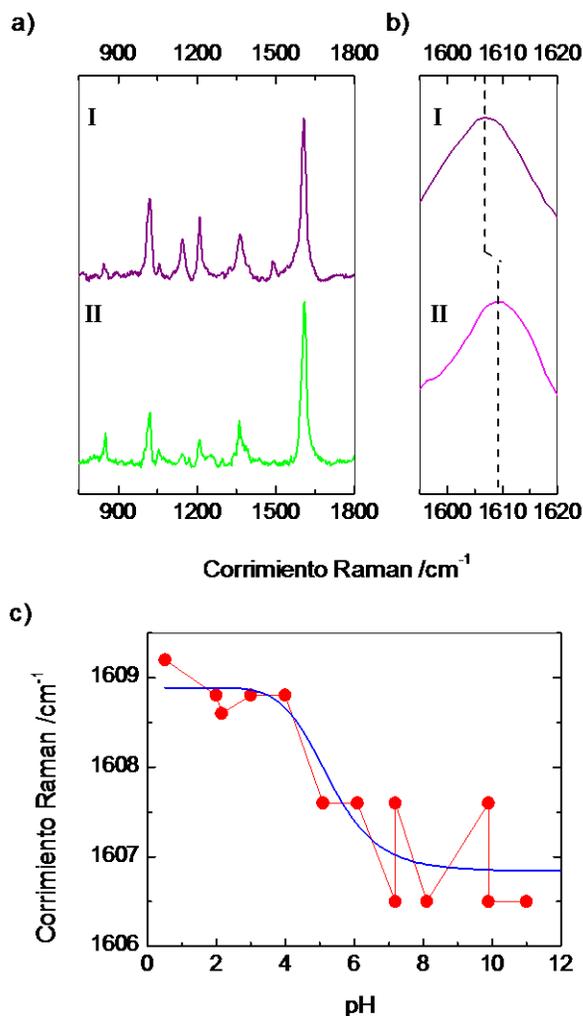


Figura 3-20: a) Espectros SERS para SAMs de INA preparadas por inmersión durante 1 h en soluciones acuosas de INA 10 mM pH = 11 (I) y 0,5 (II). b) Espectros SERS en la región alrededor de la banda ν_{CN} ($1606\text{-}1609 \text{ cm}^{-1}$) para los electrodos modificados I y II. c) Dependencia del corrimiento Raman de la señal ν_{CN} con el pH de formación de la SAM (—●—) y ajuste sigmoideo (—).

En relación a la estabilidad de las monocapas con el pH, la espectroscopia SERS proporciona información directa sobre este aspecto. Para estudiar la estabilidad de una SAM

preparada por inmersión en una solución alcalina de INA frente a una disminución drástica de pH, se sumergió un sustrato de Au rugoso durante 18 h en una solución de INA básica y a continuación fue sumergida en una solución acuosa ácida durante 10 min, similar a lo estudiado por VC (Fig. 3-18). La Figura 3-21 muestra los espectros SERS para un sustrato de Au modificado con una SAM de INA preparada por inmersión en medio alcalino (Figura 3-21a) y luego de sumergir este mismo sustrato modificado en medio ácido por 10 min. (Figura 3-21b). En la Figura 3-21a, se observa que están presentes las señales de vibración que corresponden al plano del anillo ($1008\text{-}1019\text{ cm}^{-1}$, $1606\text{-}1646\text{ cm}^{-1}$, $1207\text{-}1211\text{ cm}^{-1}$) y las del grupo -COO^- (1372 cm^{-1}). Por otra parte, no se observa ninguna señal que pertenezca a la molécula luego de sumergirla en medio ácido ($\text{pH}=0,5$). Esto indica que el grupo -COO^- que está involucrado en la adsorción de la SAM de INA, es sensible a los cambios de pH del medio, en excelente acuerdo con los cálculos teóricos y experimentos de VC con la cupla redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (ver sección 3.2.4 Figura 3-18), donde una SAM formada a pH alcalinos se inestabiliza cuando se disminuye el pH del medio por debajo del $\text{pK}_{a,1}$.

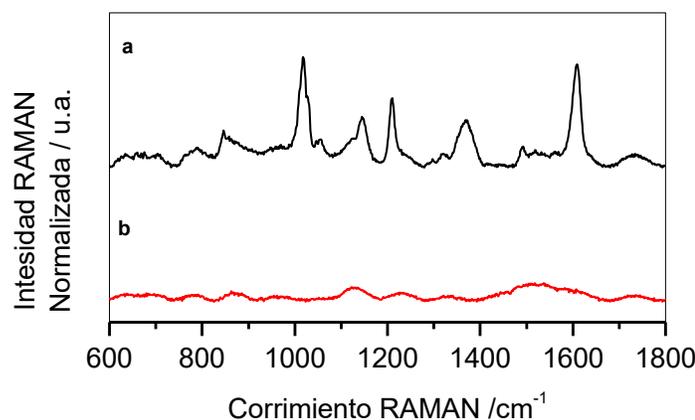


Figura 3-21: a) Espectros SERS para SAM de INA preparadas por inmersión durante 18 h en soluciones 10 mM en medio alcalino (a) y luego de sumergirla por 10 min en medio ácido (b).

Mapeo superficial RAMAN

En relación a la distribución local de las moléculas de INA y a las propiedades conductoras de la SAM, sobre la base de los resultados electroquímicos se concluyó que las monocapas de INA sobre Au presentan defectos y son no homogéneas. Información adicional

acerca de la distribución de moléculas de INA durante el proceso de adsorción en las superficies de oro, fue obtenida por mediciones de imágenes Raman en dos dimensiones (2D).

La Figura 3-22 muestra la intensidad para la banda de respiración del anillo de piridina (1019 cm^{-1} , véase anexo A3-II) barriendo una región de $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$ para los electrodos modificados después de diferentes tiempos de inmersión. Los puntos brillantes representan regiones en el sustrato de oro cubiertas con INA, mientras que las zonas oscuras corresponden a zonas donde las moléculas de INA están ausentes. Para 15 min, se observan una distribución no homogénea y bajas intensidades de la señal. A medida que el tiempo de inmersión aumenta, se incrementan las zonas brillantes y la intensidad de esta señal, indicando un crecimiento del cubrimiento de INA. Para el tiempo mayor de inmersión, también se observan algunas regiones no cubiertas y una distribución no completamente homogénea. Se obtiene un comportamiento similar cuando se analiza la banda 1606 cm^{-1} (8a) de vibración "en el plano" del anillo piridínico del INA (no mostrado).

En conclusión, estos resultados confirman que las monocapas de INA sobre Au presentan defectos y son no homogéneas, reforzando los cálculos obtenidos por técnicas electroquímicas (sección 3.2.1).

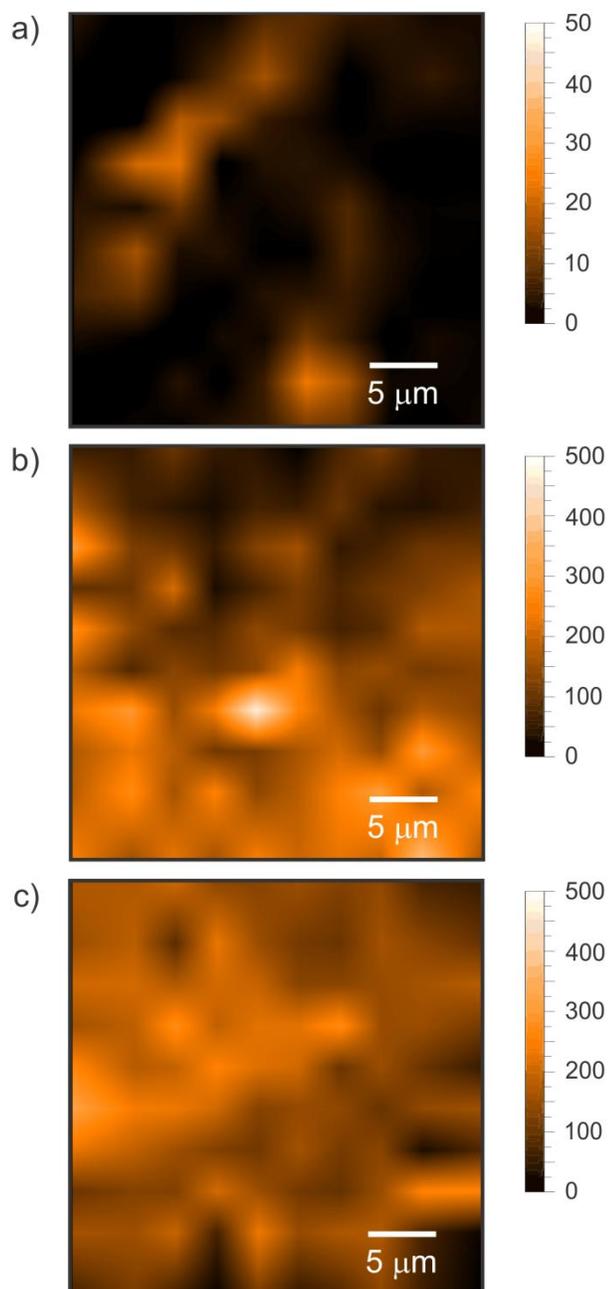


Figura 3-22: Imágenes de intensidad Raman 2D, de la señal de 1019 cm^{-1} , respiración del anillo piridínico, para SAMs de INA preparadas por inmersión durante 15 min (a); 30 min (b) y 60 min (c) en soluciones acuosas de INA 10 mM (pH 0,3). La escala indica la intensidad Raman normalizada de la señal (unidades arbitrarias). Área escaneada $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$

3.2.6 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X

Las mediciones de XPS proporcionan información promediada espacialmente de los estados de unión químicos de los adsorbatos de una SAM con el sustrato, lo que permite comprender las interacciones que se dan entre las moléculas y la configuración que adquiere el adsorbato.

En la Figura 3-23 se muestran los espectros de fotoemisión de electrones de los niveles internos C1s, N1s y O1s de superficies de SAMs presentes en Au (111) modificadas por 36 h de inmersión en solución acuosa de INA 10 mM (pH 6). El espectro de C1s (Fig. 3-23a) se deconvolucionó utilizando tres contribuciones de energía: C1s (I) a 285,7 eV (73,6 % del área); C1s (II) a 287,2 eV (18 %) y C1s (III) a 289,9 eV (8,4 %) ⁴⁴. El pico C1s (III), se asigna al carbono del grupo carboxilato. La señal C1s (II) se puede atribuir a la emisión de los dos átomos de carbono equivalentes del anillo piridínico que están unidos directamente al átomo de nitrógeno. Finalmente, la señal C1s (I) se asigna a los tres átomos de carbono restantes del anillo aromático ⁴²⁻⁴⁴. Asimismo, se espera que la señal de emisión C1s (I) pueda presentar contribuciones debidas a contaminación o al medio ambiente, ya que la muestra se prepara ex situ.

La señal de N1s se ajustó empleando dos contribuciones, N1s(I) y N1s(II), como se muestra en la Figura 3-23b. Debido a que el átomo de nitrógeno es un aceptor de protones y/o donador fuerte de electrones, las contribuciones N1s(I) y N1s(II) a 400,4 eV (59%) y 401,8 eV (41%) se asocian al nitrógeno no enlazado a H y al nitrógeno enlazado a H, respectivamente ⁴²⁻⁴⁶. La relación de áreas N1s(I)/N1s(II) indica que hay aproximadamente la misma cantidad de moléculas de INA con el átomo de N protonado y desprotonado ⁴²⁻⁴⁶, mejorando el empaquetamiento y la estabilidad de la monocapa debido a los enlaces puente hidrógeno que se forman entre las moléculas. La relación N1s(I)/N1s(II) calculada para SAMs preparadas en medio acuoso, pareciera entonces depender de la fracción de átomos de N protonados presentes y, por lo tanto, del pH de inmersión.

Finalmente, el espectro de la señal de O1s (Fig. 3-23c) fue deconvolucionado empleando dos componentes: O1s(I) y O1s(II), asignados a O_{OCO} (532,6 eV) y O_{HOH} (533,8 eV), respectivamente. La contribución O1s(I) (28,4 %) se asocia a los dos átomos de oxígeno equivalentes del grupo carboxilato, que interactúan directamente con la superficie de Au a través

de una unión bidentada⁴⁴. Es importante remarcar este resultado, ya que concuerda completamente con la geometría obtenida mediante los cálculos vdW-DFT realizados (ver sección 3.1.1). Por otro lado, a pesar de las condiciones de ultra-alto vacío en las que se realiza el experimento, permanecen moléculas de H₂O en la superficie de la SAM debido a su participación en los enlaces puente hidrógeno entre moléculas vecinas de INA (señal O1s(II))^{42,45,46}. Esta evidencia refuerza lo encontrado con cálculos teóricos y SERS, en el sentido de que los átomos de N de los anillos piridínicos quedan expuestos hacia la solución. Además, el alto porcentaje de la señal O1s(II) (71,6 %) indica que están presentes contribuciones de especies de oxígeno contaminantes.

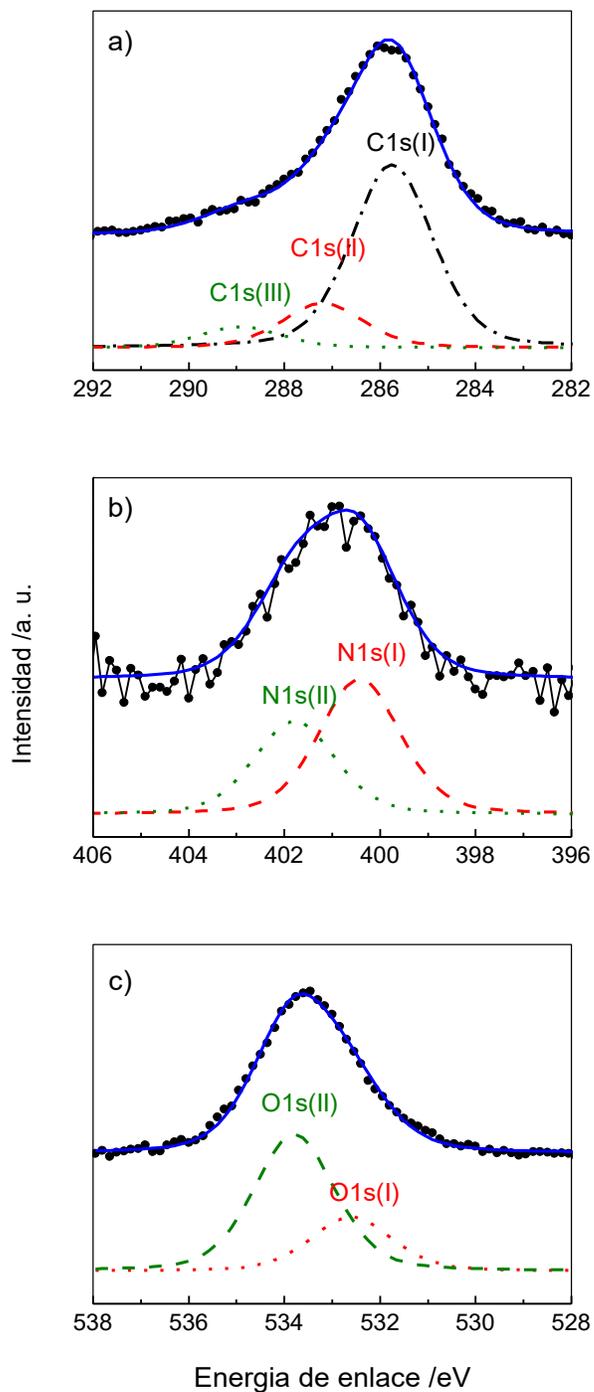


Figura 3-23: Espectros XPS de los niveles internos (core) de C1s (a), N1s (b) and O1s (c) para superficies de Au modificadas por inmersión durante 36 h en solución acuosa de INA 10 mM (pH 6). Se muestran los espectros experimentales (●) y las diferentes contribuciones obtenidas de los ajustes (líneas incompletas).

Por otra parte, usando una metodología descrita por Park y col.⁵⁶ para datos de XPS, la atenuación del nivel de núcleo Au4f (no mostrado) producido mediante la modificación de la superficie y la relaciones de intensidad N1s (total) / Au4f, O1s (I) / Au4f o C1s (III) / Au4f (ver Fig. 3-23), se estima un cubrimiento de la superficie de $0,25 \pm 0,04$. Este cubrimiento está en ligero acuerdo con el obtenido a partir de la carga de reducción del pico catódico I (Figura 3-16) y es mayor que el obtenido en los cálculos vdW-DFT⁴¹ que indican que la estructura ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19,1° es la más estable energéticamente (cubrimiento máximo de 0,143). Es posible que la diferencia se deba a que en el modelado teórico no se incluye el solvente, si se tomara en cuenta las interacciones puente hidrógeno darían lugar a un capa más compacta de mayor cubrimiento, como se observa en los experimentos.^{40,42-46}

3.2.7 Conclusiones de los aspectos experimentales

A partir de las técnicas electroquímicas (VC y EIE), en presencia de la sonda redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, se caracterizaron las SAMs de INA en función del tiempo de inmersión, observándose una inhibición creciente de las propiedades de conducción de las superficies. Para interpretar estos resultados, se propuso un modelo que considera diferentes caminos para la transferencia de carga en una monocapa heterogénea que presenta defectos y zonas de la superficie no cubiertas por moléculas de INA, como así también considera la permeación de iones en las zonas cubiertas. A partir de consideraciones geométricas, este modelo permite estimar un cubrimiento máximo de INA de 0,99 para todas las superficies de Au estudiadas. Además, se determina que las SAMs de INA preparadas en medio acuoso ácido son permeables a los iones, incluso para tiempos de inmersión grandes, y que la reacción de transferencia de carga en la fracción cubierta es prácticamente despreciable.

En concordancia con los resultados electroquímicos, las imágenes Raman en dos dimensiones, muestran que a medida que se incrementa el tiempo de inmersión, se van formando islas de moléculas de INA que crecen durante el proceso de adsorción. Sin embargo, para tiempos en los que ya se alcanzó el cubrimiento máximo se observa que la monocapa no es homogénea y presenta defectos, corroborando así el modelo de superficie propuesto.

La exploración catódica del comportamiento electroquímico de superficies de Au (111) modificadas, muestra una respuesta de corriente compleja que se asocia a la reducción de las moléculas de INA adsorbidas en la superficie de Au (111). Este producto intermediario reducido queda adsorbido en la superficie del electrodo y le siguen, al menos, dos etapas de reducción posteriores. A partir de la carga de desorción se calcula un cubrimiento molecular máximo de 0,18, que es ligeramente menor que el obtenido por XPS ($0,25 \pm 0,04$).

Con respecto a la estabilidad de la monocapa, mediante experimentos de voltamperometría cíclica, se detecta que la SAM formada a pH alcalinos ($\text{pH} > \text{pK}_{a,2}$) se desorbe en un medio fuertemente ácido ($\text{pH} > \text{pK}_{a,1}$), indicando que es inestable a este cambio drástico de pH. Esto se debe a que en la adsorción del INA sobre Au está involucrado el grupo ionizable carboxilato y los cambios de pH alrededor del valor de $\text{pK}_{a,1}$ (ver esquema 1.1) afectan la estabilidad de la monocapa, este mismo comportamiento se detectó mediante espectroscopía SERS.

Por otra parte, se logró obtener la geometría de adsorción mediante espectroscopía RAMAN incrementada por superficie. La presencia de las señales de los modos de vibración en el plano y la ausencia de las señales fuera del plano, junto con la presencia de la señal del grupo carboxilato, muestran que la geometría de adsorción más estable para cualquier pH es a través de la interacción del grupo ácido desprotonado con el plano del anillo prácticamente perpendicular a la superficie del sustrato. Asimismo los estudios de XPS refuerzan esta información mostrando evidencias de que la molécula de INA se adsorbe por el grupo carboxilato a través de una unión bidentada. Por otra parte, los resultados de XPS muestran que existe una fracción de nitrógeno protonado y que hay moléculas de agua adsorbidas en la superficie de la SAM.

Además, a pesar que el cambio en la energía de vibración de la señal $\nu_{\text{CN}} \approx 1610 \text{ cm}^{-1}$ es muy pequeño, por titulación SERS se estimó un valor de $\text{pK}_{a2,\text{ads}} \approx 5$, que resultó significativo para mostrar el cambio en el estado de carga superficial con el pH. Asimismo, los experimentos de titulación EIE permiten estimar el mismo valor de $\text{pK}_{a2,\text{SAM}}$. Por lo tanto, para $\text{pH} > \text{pK}_{a,2}$ el N del anillo piridínico se encuentra desprotonado, mientras que para $\text{pH} < \text{pK}_{a,2}$ la SAM adquiere una mayor densidad de carga positiva. Es importante destacar que el grupo de anclaje es el

grupo -COO^- que tiene una densidad de carga negativa, por lo que la carga neta que presenta la SAM es una sumatoria de las cargas de los grupos terminales y de anclaje que presenta INA.

3.3 Conclusiones

En resumen, tanto los resultados de voltamperometría cíclica y de impedancia electroquímica, muestran que las SAMs sobre los electrodos de Au modificados bloquean parcialmente la reacción de transferencia de carga de la sonda redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a pH 0,3. A medida que el tiempo de inmersión aumenta, los cambios que se encuentran en la respuesta electroquímica se relacionan con el incremento del cubrimiento de la monocapa de INA. Para superficies de Au policristalino y monocristalino, empleando el modelo físico propuesto se estima un cubrimiento máximo de INA de aproximadamente 0,99. Además, el análisis de los resultados de impedancia electroquímica indica que las SAMs de INA preparadas en medios acuosos ácidos son permeables a los iones, incluso para tiempos de inmersión grandes (~36 h), y es despreciable la reacción de transferencia de carga en la fracción cubierta.

Por otra parte, los estudios de electroreducción de superficies de Au modificadas con INA muestran una respuesta compleja y a partir de la carga del primer pico de reducción se estima un cubrimiento molecular de 0,18. Este cubrimiento está en acuerdo razonable con los obtenidos a partir de la atenuación de las señales de XPS (0,25), y por cálculos vdW-DFT (0,143). Las diferencias pueden deberse a que se han despreciado algunos "efectos", como por ejemplo la formación de puente H entre los átomos de nitrógeno en los anillos de piridina y moléculas de INA vecinas.

En la primera parte de este capítulo, se concluyó que las moléculas de INA se adsorben sobre la superficie de oro en un sitio *bridge* a través de una unión bidentada del grupo carboxilato desprotonado adquiriendo una configuración perpendicular a la superficie, con una energía de adsorción de -2,26 eV, cuando se consideran las fuerzas de van de Waals. Esta configuración es completamente coherente con la determinada mediante espectroscopías SERS y XPS.

Conjuntamente, se determinaron las barreras energéticas para el cambio de configuración, desde una orientación con el plano del anillo aromático paralelo a la superficie de oro a perpendicular, además de la barrera de difusión entre sitios vecinos de un anión de INA adsorbido en la configuración más estable. Para ambos casos de movilidad, se determinó una barrera energética relativamente baja (0,12 eV) que puede superarse a temperatura ambiente. Este hecho puede relacionarse con los resultados experimentales, donde se ve que en las primeras etapas de formación de la monocapa, las moléculas que se adsorben en configuraciones menos estables pueden cambiar de orientación e ir agrupándose para formar dominios cubiertos sobre la superficie de oro. Este proceso se evidencia claramente en las imágenes Raman en 2D, donde se incrementan las zonas cubiertas con el tiempo de inmersión.

Por otra parte, tanto los cálculos teóricos como los resultados experimentales obtenidos por diferentes técnicas, indican que las SAMs de INA son inestables en medio ácido. Se observa que las SAMs preparadas en medio alcalino se desorben al disminuir el pH por debajo del $pK_{a,1}$, debido a que el grupo ácido está involucrado directamente en la unión al Au. Sin embargo las SAMs de INA preparadas en medios de $pH < pK_{a,1}$ son estables.

Adicionalmente, tanto los resultados teóricos como experimentales indican que las moléculas de INA adsorbidas dejan expuesto el nitrógeno piridínico hacia el medio, determinándose un valor de $pK_{a2,SAM} \approx 5$ para la especie adsorbida. De esta manera se concluye que una modulación del pH del medio permite inducir un estado de carga superficial positivo para $pH < pK_{a2,ads}$. En consecuencia, las superficies de Au modificadas con monocapas de INA forman una plataforma novedosa que permitiría la construcción de estructuras de multicapas, mediante fuerzas electrostáticas ya que, modificando el pH de inmersión se logran diferentes estados de carga superficial.

3.4 Bibliografía

- (1) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805.
- (2) Pensa, E.; Vericat, C.; Grumelli, D.; Salvarezza, R. C.; Park, S. H.; Longo, G. S.; Szleifer, I.; Méndez De Leo, L. P. New insight into the electrochemical desorption of alkanethiol SAMs on gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (35), 12355-12367.
- (3) Imabayashi, S.; Hobara, D.; Kakiuchi, T.; Knoll, W.; Plank-institut, M. Selective replacement of adsorbed alkanethiols in phase-separated binary self-assembled monolayers by electrochemical partial desorption. *Langmuir* **1997**, *7463* (14), 4502-4504.
- (4) Uehara, T. M.; de Aguiar, H. B.; Bergamaski, K.; Miranda, P. B. Adsorption of Alkylthiol Self-Assembled Monolayers on Gold and the Effect of Substrate Roughness: A Comparative Study Using Scanning Tunneling Microscopy, Cyclic Voltammetry, Second-Harmonic Generation, and Sum-Frequency Generation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (35), 20374-20382.
- (5) Karimi Shervedani, R.; Samiei Foroushani, M. Comparative Electrochemical Behavior of Proteins; Cytochrome c, Agaricus Bisporus Laccase, and Glucose Oxidase, Immobilized onto Gold-Thiol Self-Assembled Monolayer via Electrostatic, Covalent, and Covalent Coordinate Bond Methods. *Electrochim. Acta* **2016**, *187*, 646-654.
- (6) Press, W. H.; Flannery, B.; Teukolsky, S.; Vetterling, W. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 3er Ed.; Cambridge University Press, 2007.
- (7) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9901-9904.
- (8) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9978-9985.
- (9) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *31*, 1789-1799.
- (10) Tonigold, K.; Groß, A. Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (22).
- (11) Göltl, F.; Grüneis, A.; Bučko, T.; Hafner, J. Van der Waals interactions between hydrocarbon molecules and zeolites: Periodic calculations at different levels of theory, from density functional theory to the random phase approximation and Moller-Plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (11).
- (12) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic*

Structure Theory; McGraw-Hill: New York, 1989.

- (13) Pensa, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G.; Carro, P.; Orive, A. G.; Creus, A. H.; Salvarezza, R. C.; Vericat, C. Are 4-mercaptobenzoic acid self assembled monolayers on Au(111) a suitable system to test atom models? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (49), 25765-25771.
- (14) Pissinis, D. E.; Linarez Pérez, O. E.; Cometto, F. P.; López Teijelo, M. Preparation and characterization of self assembled monolayers of 2-mercaptocotinic acid on Au(111). *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *712*, 167-177.
- (15) De F. Paulo, T.; Abruña, H. D.; Diógenes, I. C. N. Thermodynamic, kinetic, surface pKa, and structural aspects of self-assembled monolayers of thio compounds on gold. *Langmuir* **2012**, *28* (51), 17825-17831.
- (16) Wen, R.; Fang, Y. Adsorption of pyridine carboxylic acids on silver surface investigated by potential-dependent SERS. *Vib. Spectrosc.* **2005**, *39* (1), 106-113.
- (17) Barthelmes, J.; Plieth, W. SERS investigations on the adsorption of pyridine carboxylic acids on silver-influence of pH and supporting electrolyte. *Electrochim. Acta* **1995**, *40* (15), 2487-2490.
- (18) Andreasen, G.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. Influence of the electric potential on the structure of pyridine adlayers on Au(111) terraces from in-situ scanning tunnelling microscopy imaging. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467* (1), 230-237.
- (19) Janek, R. P.; Fawcett, W. R.; Ulman, A. Impedance Spectroscopy of Self-Assembled Monolayers on Au(111): Evidence for Complex Double-Layer Structure in Aqueous NaClO₄ at the Potential of Zero Charge. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (42), 8550-8558.
- (20) Janek, R. P.; Fawcett, W. R.; Ulman, A. Impedance Spectroscopy of Self-Assembled Monolayers on Au(111): Sodium Ferrocyanide Charge Transfer at Modified Electrodes. *Langmuir* **1998**, *14* (111), 3011-3018.
- (21) Boubour, E.; Lennox, R. B. Potential-induced defects in n-alkanethiol self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (38), 9004-9010.
- (22) Finklea, H. O.; Avery, S.; Lynch, M. Blocking oriented monolayers of alkyl mercaptans on gold electrodes. *Langmuir* **1987**, *3* (3), 409-413.
- (23) Mokrani, C.; Fatissou, J.; Guérente, L.; Labbé, P. Structural characterization of (3-mercaptopropyl)sulfonate monolayer on gold surfaces. *Langmuir* **2005**, *21* (10), 4400-4409.
- (24) Kucera, J.; Gross, A. Adsorption of 4-mercaptopyridine on Au(111): a periodic DFT study. *Langmuir* **2008**, *24*, 13985-13992.
- (25) Andersson, M. P. Density functional theory with modified dispersion correction for metals applied to self-assembled monolayers of thiols on Au(111). *J. Theor. Chem.* **2013**, 1-9.
- (26) Lustemberg, P. G.; Abufager, P. N.; Martiarena, M. L.; Busnengo, H. F. Adsorption of

- methanethiol on au(1 1 1): Role of hydrogen bonds. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 610-611, 381-387.
- (27) Martin, R. M. *Periodic solids and electron bands. In Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- (28) Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley Publishing Co.: Boston 1960.
- (29) Mahaffy, R.; Bhatia, R.; Garrison, B. J. Diffusion of a Butanethiolate Molecule on a Au{111} Surface. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (5), 771-773.
- (30) Finklea, H. O. O; Snider, D. a; Fedyk, J.; Sabatani, E.; Gafni, Y.; Rubinstein, I. Characterization of Octadecanethiol-Coated Gold Electrodes as Microarray Electrodes by Cyclic Voltammetry and Ac-Impedance Spectroscopy. *Langmuir* **1993**, 9 (12), 3660-3667.
- (31) Dai, J.; Li, Z.; Jin, J.; Shi, Y.; Cheng, J.; Kong, J.; Bi, S. Some thoughts on the existence of ion and water channels in highly dense and well-ordered CH₃-terminated alkanethiol self-assembled monolayers on gold. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, 24 (5), 1074-1082.
- (32) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Ed.; Wiley-Interscience, 2005.
- (33) Boubour, E.; Lennox, R. B. Stability of ω -Functionalized Self-Assembled Monolayers as a Function of Applied Potential. *Langmuir* **2000**, 16 (19), 7464-7470.
- (34) Boubour, E.; Lennox, R. B. Insulating properties of self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy. *Langmuir* **2000**, 16 (9), 4222-4228.
- (35) Subramanian, R.; Lakshminarayanan, V. A Study of Kinetics of Adsorption of Alkanethiols on Gold using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4501-4509.
- (36) Ganesh, V.; Pandey, R. R.; Malhotra, B. D.; Lakshminarayanan, V. Electrochemical characterization of self-assembled monolayers (SAMs) of thiophenol and aminothiophenols on polycrystalline Au: Effects of potential cycling and mixed SAM formation. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 619-620 (1-2), 87-97.
- (37) Walczak, M.; Popenoe, D. D.; Deinhammer, R. S.; Lamp, B. D.; Chung, C.; Porter, M. D. Reductive Desorption of Alkanethiolate Monolayers at Gold: A Measure of Surface Coverage. *Langmuir* **1991**, 7, 2687-2693.
- (38) Zheng-Hao, W.; Zhi-Bin, H. Studies on the mechanism of electroreduction of isonicotinic acid and its carboxylic isomers on mercury cathode. *Electrochim. Acta* **1985**, 30 (6), 779-787.
- (39) Rodriguez-Amaro, R.; Pérez, R.; Camacho, L.; Ruiz, J. J. Study of the electrochemical reduction of nicotinic acid at a mercury electrode. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 324, 269-289.
- (40) Ramírez, E. A.; Cortés, E.; Rubert, A. A.; Carro, P.; Benítez, G.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.

- Complex surface chemistry of 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers on Au(111). *Langmuir* **2012**, *28* (17), 6839-6847.
- (41) Para, M. L.; Linarez Pérez, O. E.; Rojas, M. I.; López Teijelo, M. Experimental and vdW-DFT Study of the Structure, Properties, and Stability of Isonicotinic Acid Self-Assembled Monolayers on Gold. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4364-4372.
- (42) Xu, B.; Varughese, B.; Evans, D.; Reutt-Robey, J. Morphology selected molecular architecture: Acridine carboxylic acid monolayers on Ag (111). *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (3), 1271-1276.
- (43) Li, H.; Xu, B.; Evans, D.; Reutt-Robey, J. E. Isonicotinic acid molecular films on Ag(111): I. XPS and STM studies of orientational domains. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (5), 2102-2106.
- (44) Schnadt, J.; O'Shea, J. N.; Patthey, L.; Schiessling, J.; Krempaský, J.; Shi, M.; Mårtensson, N.; Brühwiler, P. A. Structural study of adsorption of isonicotinic acid and related molecules on rutile TiO₂(1 1 0) II: XPS. *Surf. Sci.* **2003**, *544* (1), 74-86.
- (45) Silien, C.; Buck, M.; Goretzki, G.; Lahaye, D.; Champness, N. R.; Weidner, T.; Zharnikov, M. Self-assembly of a pyridine-terminated thiol monolayer on Au(111). *Langmuir* **2009**, *25* (2), 959-967.
- (46) Zubavichus, Y.; Zharnikov, M.; Yang, Y. J.; Fuchs, O.; Umbach, E.; Heske, C.; Ulman, A.; Grunze, M. X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure study of water adsorption on pyridine-terminated thiolate self-assembled monolayers. *Langmuir* **2004**, *20* (25), 11022-11029.
- (47) Marmisolle, W. a; Capdevila, D. a; Llave, E. De; Williams, F. J.; Murgida, D. H. Self-Assembled Monolayers of NH₂ - Terminated Thiolates: Order, pKa, and Specific Adsorption. *Langmuir* **2013**, *29*, 351-359.
- (48) Bruhn, H.; Nigam, S.; Holzwarth, J. H. Catalytic Influence of the Environment on Outer-sphere Electron-transfer Reactions in Aqueous Solutions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 129-140.
- (49) Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36* (4), 706-723.
- (50) Euti, E. M.; Vélez Romero, P.; Linarez Pérez, O.; Ruano, G.; Patrino, E. M.; Zampieri, G.; Leiva, E. P. M.; Macagno, V. A.; Cometto, F. P. Electrochemical, HR-XPS and SERS study of the self-assembly of biphenyl 4,4'-dithiol on Au(111) from solution phase. *Surf. Sci.* **2014**, *630*, 101-108.
- (51) Park, S. M.; Kim, K.; Kim, M. S. Raman spectroscopy of isonicotinic acid adsorbed onto silver sol surface. *J. Mol. Struct.* **1994**, *2860* (94), 169-178.
- (52) Nogueira, H. I. . Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 3-aminosalicylic and 2-mercaptopyridinic acids in silver colloids. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1998**, *54*, 1461-1470.

- (53) Lord, R. C.; Marston, A. L.; Miller, F. A. Infra-red and Raman spectra of the diazines. *Spectrochim. Acta* **1957**, *9*, 113-125.
- (54) Gao, J.; Hu, Y.; Li, S.; Zhang, Y.; Chen, X. Adsorption of benzoic acid, phthalic acid on gold substrates studied by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy and density functional theory calculations. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *104*, 41-47.
- (55) Wilson, E. B. The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule. *Phys. Rev.* **1934**, *45* (10), 706-714.
- (56) Park, J. S.; Vo, A. N.; Barriet, D.; Shon, Y. S.; Lee, T. R. Systematic control of the packing density of self-assembled monolayers using bidentate and tridentate chelating alkanethiols. *Langmuir* **2005**, *21* (7), 2902-2911.

Capítulo 4

Ensamblados en estructuras de multicapas

4. Ensamblados en estructuras de multicapas

Una metodología importante en la fabricación de plataformas nanoestructuradas consiste en la obtención de multicapas ensambladas capa por capa (Layer by Layer, LbL),¹ que interactúan entre sí por distintos tipos de interacciones (electrostáticas, covalentes, bioreconocimiento entre otras).^{2,3} El método LbL es muy versátil y permite trabajar con diferentes materiales como polielectrolitos, dendrímeros, materiales carbonosos y nanopartículas metálicas, entre otros.¹

Se han estudiados numerosas nanoestructuras consistentes en multicapas (MLs), que son de preparación simple y se aplican en diferentes áreas, como por ejemplo en aplicaciones en el desarrollo de biosensores, fotocatalisis, conversión de energía solar, entre otros.^{2,3} Los componentes constituyentes de las MLs y las condiciones de preparación, determinan sus propiedades. Se han preparado MLs de diferentes componentes como por ejemplo polímeros catiónicos y aniónicos, como así también capas con otras nanoestructuras como NPs metálicas o nanotubos de carbono funcionalizados (CNTs)^{4,5}. Por ejemplo, se ha informado la preparación de materiales compósitos con CNTs funcionalizados que presentan una conductividad electrónica alta y tienen una estructura de canales que facilitan el transporte de iones por difusión.⁵

Además, se han estudiado diferentes ensamblados de MLs con moléculas biológicas para aplicaciones potenciales en el área de biosensores electroquímicos. Uno de los desafíos más grandes es lograr una alta sensibilidad y selectividad a un analito específico, para lo cual es necesario mantener la integridad de la molécula biológica para preservar su actividad y, de esta forma, maximizar la señal electroquímica. Se han empleado superficies modificadas con tioles alifáticos o aromáticos funcionalizados con grupos que pueden generar cargas, como así también otras superficies (por ejemplo de óxidos) sobre los cuales es posible adsorber componentes cargados por distintos métodos.

En el capítulo 3 se ha mostrado que el ácido isonicotínico se adsorbe sobre las superficies de oro mediante una interacción fuerte del grupo carboxilato (ácido carboxílico desprotonado), lo que proporciona una plataforma novedosa y no explorada que puede tener diferentes aplicaciones en el campo de la nanociencia. Asimismo, se ha mostrado que las SAMs de INA exponen el N del anillo piridínico a la solución, lo que permite generar una densidad de carga superficial positiva a $\text{pH} < 5$, ya que el $\text{pK}_{a,2}$ de INA en solución es 4,86. Estas características

servirán para una unión robusta con otros materiales nanoestructurados generados por el método LbL para el desarrollo de nuevos materiales "compósitos",

En este capítulo se plantean como objetivos la preparación y caracterización de nuevos materiales compósitos con estructura de multicapa, empleando como componentes cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) y nanopartículas (NPs) de Au estabilizadas con citrato sobre las superficies de Au modificadas con SAMs de INA, empleando el método capa por capa (LbL) basado en interacciones electrostáticas. Asimismo, se estudian el crecimiento de las multicapas, su espesor, la estructura que adquieren los componentes en cada capa (si forman agregados o se distribuyen homogéneamente). Por último, se analizan el comportamiento óptico y eléctrico, como así también la estabilidad de las estructuras de MLs frente a cambios de pH.

4.1 Formación y caracterización de multicapas por espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de barrido

4.1.1 Adsorción de NPs sobre superficies de Au modificado con INA

El sustrato de partida para ensamblar nanoestructuras consistentes en multicapas, es la superficie de Au modificada con una monocapa de INA. Como componentes de las multicapas se utilizaron: PDDA (que es un polímero que tiene una carga positiva permanente) y NPs comerciales de Au estabilizadas con citrato de sodio (que tienen una carga negativa) preparadas por el método de Turkevich⁶. Para generar la primera capa es necesario que el Au modificado presente una carga superficial, por lo que se comenzó trabajando en condiciones de pH menores que el $pK_{a,2}$ del INA (que corresponde al N del anillo piridíco) para que dicho grupo se encuentre protonado. El pH de la suspensión de NPs comerciales de Au de 10 nm es $pH \approx 5,5$, por lo que fue necesario conocer la estabilidad de las NPs frente a una disminución de pH ya que se trabaja a pH menores que el pK_a de INA adsorbido ($pK_{a2,ads} \sim 5$).

Comportamiento de las NPs a diferentes pH

La estabilidad de las suspensiones de NP a pH 3 y 4 se analiza tomando espectros UV-Vis a diferentes tiempos. Se disminuyó el pH de dos alícuotas de la suspensión comercial de NPs

empleando una solución de ácido cítrico 0,15 M hasta alcanzar a pH 3 en la primera alícuota y pH 4 en la segunda.

En la Figura 4-1 se muestran los espectros UV-Vis a distintos tiempos a partir de la modificación del pH, de suspensiones de NPs a pH = 3 (Figura 4-1.a) y pH = 4 (Figura 4-1.b), comparados con el correspondiente a las NPs comerciales (pH ~ 5,5). En el extremo superior derecho, se muestran los espectros normalizados respecto a la intensidad de la señal a $\lambda_{\text{máx}}$, que permiten detectar más fácilmente el corrimiento y ensanchamiento de las señales.

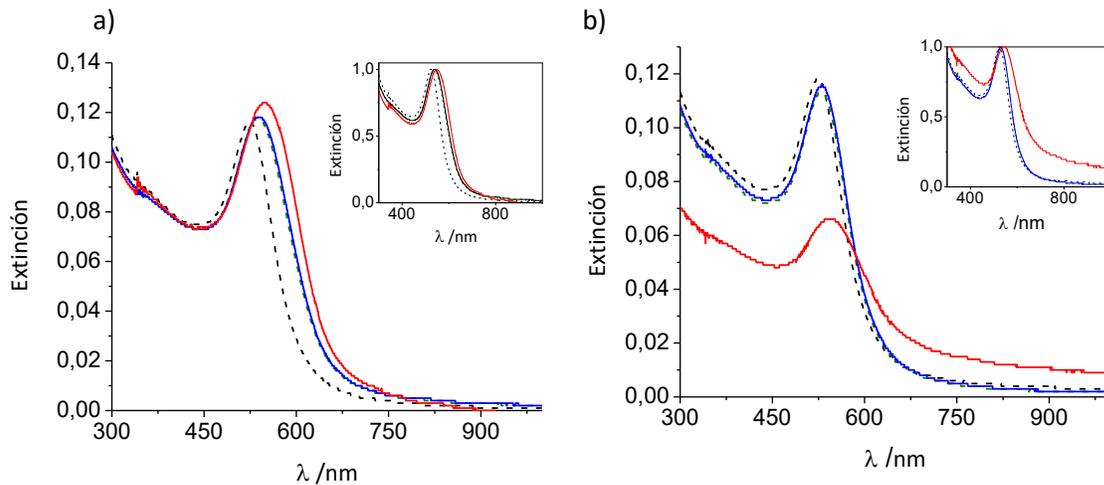
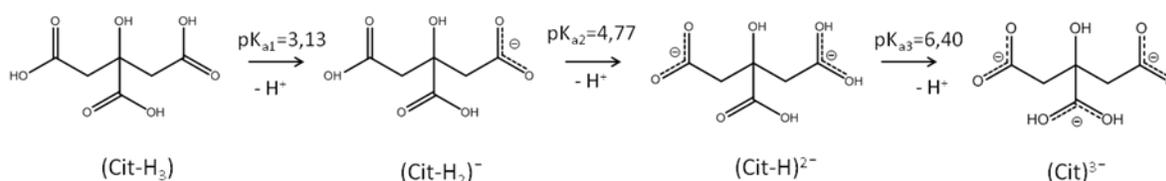


Figura 4-1: Espectros UV-Vis de suspensiones de NPs de 10 nm, a diferentes tiempos luego de la modificación del pH: 1 hora (---), 2 horas (—), 16 horas (—) Figura 4-1.a) y 48 horas (—) Figura 4-1.b); a pH 3 (a) y pH 4 (b). Se muestran los espectros UV-Vis normalizados en los recuadrados. Se muestra el espectro de las NP comerciales (---).

Para ambas suspensiones se observa, a tiempos menores que 2 h, corrimientos muy pequeños hacia el rojo del máximo del plasmón de las NPs (de 14 y 6 nm para pH 3 y pH 4, respectivamente) y un ligero aumento del ancho de la banda que corresponde al plasmón de las NPs, estos efectos que están ligeramente más marcados en la suspensión a pH 3. El análisis de los espectros normalizados para los tiempos mayores, permite observar ensanchamientos en la resonancia del plasmón superficial (SPR). Para la suspensión a pH 3 se observa un ligero aumento a 16 hs, mientras que a pH 4, a 48 hs se obtiene un ensanchamiento más marcado y corrimiento del SPR de las NPs hacia el rojo, que pueden atribuirse a cambios ópticos en el medio dieléctrico y una mayor interacción lateral entre las NP.^{7,8}

En el Esquema 4-1 se muestra una representación simplificada de los equilibrios ácido-base del ácido cítrico (Cit-H₃) en solución. Las constantes ácidas toman los siguientes valores $pK_{a1} = 3,13$; $pK_{a2} = 4,77$ y $pK_{a3} = 6,40$. En la solución comercial ($pH \approx 5,5$) los ligandos se encuentran mayoritariamente como aniones (Cit-H)²⁻ y la disminución de pH favorece la presencia de especies (Cit-H₂)⁻, lo que puede llevar a una protonación de los ligandos que estabilizan las NPs de Au. La modificación de los ligandos que estabilizan las NPs de Au y el medio dieléctrico en el que están dispersas las nanopartículas, podría llevar a una desestabilización de las mismas. A tiempos menores que 2 horas este proceso no se evidencia de manera marcada, concluyéndose que se puede trabajar con las suspensiones comerciales de NP a pHs menores que 5,5 dentro de las primeras 2 horas sin que se presenten indicios de cambios importantes en la agregación de las NPs.

Esquema 4-1: Equilibrios ácido-base del ácido cítrico en solución.



Inmovilización de NPs y formación de multicapas

La inmovilización de NPs por interacciones electrostáticas se estudió inicialmente sobre superficies de cuarzo (Q) mediante espectroscopía UV-Vis. Para generar la primera capa de NPs sobre cuarzo pretratado (que tiene una carga superficial negativa), se comienza adsorbiendo una capa del polímero catiónico (PDDA), que deja expuesta una carga superficial positiva y en una etapa posterior, se adsorben las NPs. Las multicapas formadas se representan como Q/(PDDA-NP)_N. La celda de cuarzo fue pretratada como se indica en el Capítulo 2 sección, 2.2.5, y seguidamente se puso en contacto con una solución de PDDA al 1% en buffer pH 4, durante un tiempo fijado en 30 minutos. A continuación, la capa de NPs fue formada por contacto a tiempos crecientes con la suspensión de NPs a pH 4. Entre cada período de contacto (t_{contacto}), la superficie se lava con *buffer* fosfato 5 mM (pH 4) y a continuación se registran los espectros UV-Vis.

En la Figura 4-2a se muestran los espectros UV-Vis de una bicapa de NP sobre cuarzo [Q/(PDDA-NP)₁] a distintos tiempos de contacto con la suspensión de NPs, además en el extremo

superior derecho se muestran también los espectros normalizados. Una bicapa corresponde a una capa de PDDA seguida de una de NPs. El espectro UV-Vis para Q/(PDDA) no muestra picos de absorción, indicando que el polímero no absorbe en el UV-Vis. Las líneas continuas corresponden a la bicapa Q/(PDDA-NP)₁, para distintos valores de t_{contacto} con la solución de NPs. Es importante remarcar que λ_{max} de las NPs en la suspensión comercial a pH 5,5 es 524 nm, mientras que cuando se adsorben la banda SPR muestra corrimientos progresivos hacia el rojo, desde 553 nm (20 min) a 565 nm (180 min). Se conoce de bibliografía que cambios en la forma, tamaño, distancia interpartícula, así como cambios en el ambiente y nivel de agregación, modifican las propiedades ópticas de las NPs.⁹ Se han obtenidos corrimientos similares hacia el rojo para NPs de aproximadamente 20 nm, cuando las NPs de Au se recubren de polímeros o se cambia el solvente, ya que se modifica el medio dieléctrico.⁸ Se destaca adicionalmente que únicamente se observa la banda de SPR que corresponde a NPs individuales mientras que, en otros sistemas se observa además una banda que corresponde a la resonancia colectiva de las NPs, que se produce cuando los cubrimientos superficiales de NPs son significativos (se observa en el intervalo de 615 a 660 nm).^{9,10} En los espectros normalizados no se evidencia la banda de la resonancia colectiva, ni aún como ensanchamiento de pico (hasta las 3 horas) indicando que no hay cambios significativos en las interacciones entre las partículas.

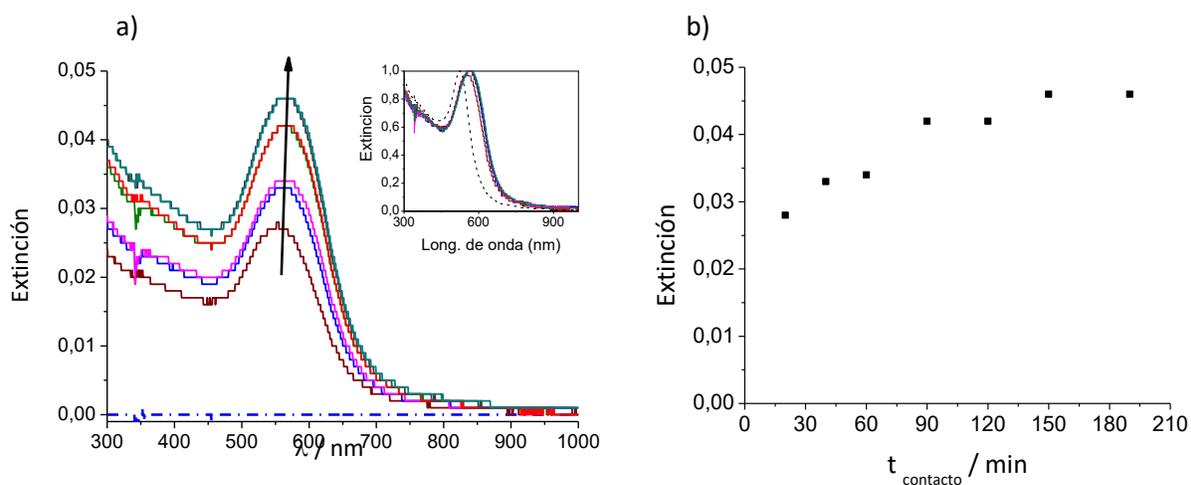


Figura 4-2: a) Espectros UV-Vis de una bicapa sobre cuarzo [Q/(PDDA-NP)₁] en función del tiempo de contacto con la suspensión de NPs (pH 4), tiempos crecientes según la flecha desde 20 a 180 min. En el recuadro se muestra los espectros normalizados. b) Extinción del máximo en función de t_{contacto} . Los espectros fueron realizados en *buffer* fosfato 10 mM pH 4 sobre cuarzo modificado en contacto por 30 min en una solución de PDDA al 1% (pH 4).

La intensidad del máximo aumenta con el t_{contacto} , lo que indica que aumenta la cantidad de NPs adsorbidas hasta alcanzar una saturación para 3 horas (Figura 4-2.b), mostrando que se revirtió toda la carga positiva superficial de la capa de PDDA. Debido a que el volumen de suspensión de NPs utilizado es 250 μl y se renueva en cada nueva etapa de adsorción, existe una cantidad en exceso de NPs en suspensión, lo que asegura que la saturación se debe a la compensación de carga y no a una disminución en la concentración de NPs. Por esta razón, si se deseara incrementar el número de NPs es necesario agregar una segunda capa de PDDA para que se invierta la carga superficial y permitir la adsorción de una nueva capa de NPs.

En síntesis, se observa que la longitud de onda del máximo de la banda SPR no presenta cambios significativos con el tiempo de contacto, indicando que se trata de una fase diluida de NP, donde no hay interacciones o acoplamientos importantes entre las NPs. Para la formación de la primera capa de NPs, tampoco hay evidencias que las NPs se aglomeren al menos hasta un tiempo de contacto de 3 horas.

Para hacer una estimación directa del número de NPs y del cubrimiento que se alcanza, la adsorción de NPs se estudia sobre un sustrato de Au modificado con una SAM de INA, utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). En este caso, para generar la primera capa de NPs de Au se utilizó un sustrato de Au con orientación preferencial (111) modificado con una monocapa de INA formada por inmersión en una solución 10 mM de INA a pH 4 durante 16 horas, variando t_{contacto} con la suspensión de NPs (pH 4). Los valores de pH de la solución de INA durante la preparación de la SAM, fueron seleccionados de forma tal que el átomo de N expuesto del INA adsorbido esté protonado y que se obtenga el máximo cubrimiento y ordenamiento de la SAM.

En la Figura 4-3 se muestran las imágenes para la primera capa de NPs formada [Au/INA/(NP)] para tiempos de contacto de 20 y 60 minutos. Se observa que para $t_{\text{contacto}} = 20$ min no se forman agregados de NPs, mientras que a $t_{\text{contacto}} = 60$ min aumentan los depósitos de NPs con una pequeña preferencia por los bordes de grano presentes en la superficie de Au (111). Aún a $t_{\text{contacto}} = 60$ min se obtiene un cubrimiento muy bajo (aproximadamente el 1 %), como se observa en la Figura 4-4, que muestra la dependencia del porcentaje de área cubierta por NPs en función del tiempo de contacto con la suspensión de NPs, a pH 4. Los cubrimientos se determinan procesando las imágenes SEM siguiendo el método descrito en el Capítulo 2, sección 2.2.9, en el anexo A4 se muestran algunas imágenes sin procesar.

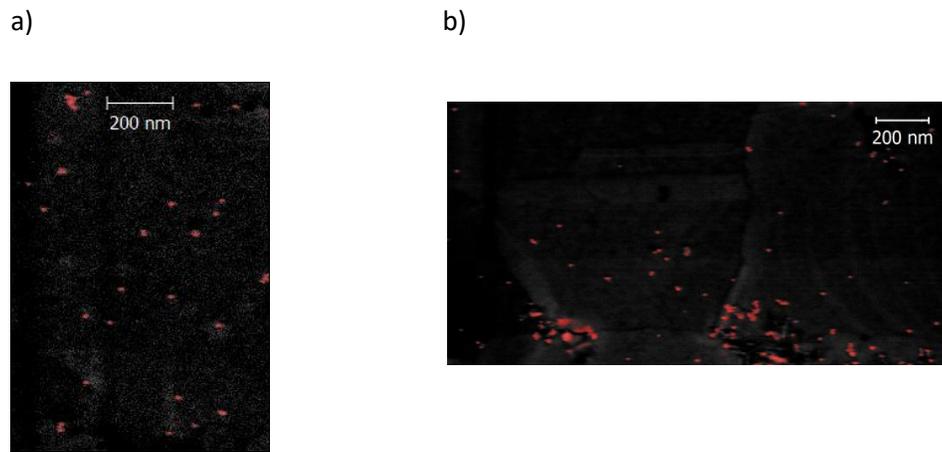


Figura 4-3: Imágenes SEM de Au/INA/(NP) para t_{contacto} con la suspensión de NP (pH 4) de 20 min (a) y 60 min (b). (Imágenes procesadas como se detalló en el Capítulo 2, sección 2.2.9).

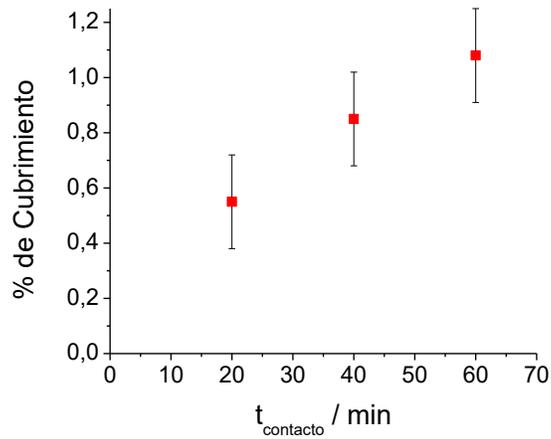


Figura 4-4: Porcentaje de cubrimiento con NPs, para una superficie de Au/INA/(NP)₁ a diferentes t_{contacto} con la suspensión de NPs (pH 4).

Para formar las estructuras de multicapas, por razones prácticas se eligió un tiempo de contacto con la suspensión de NP de 20 min, como un compromiso entre el tiempo que demora el experimento y la cantidad de NPs depositadas.

Es importante tener presente que los sustratos de partida que se emplean en los experimentos de espectroscopía UV-Vis y SEM, son diferentes. En el primer caso se parte de un sustrato con carga negativa por el pretratamiento del cuarzo, sobre el cual se genera la primera bicapa (PDDA-NP), mientras que para SEM se parte del sustrato de Au modificado con INA (Au-INA) que tiene una carga superficial positiva por protonación del N de los anillos piridínicos. Ambos sustratos pueden presentar valores iniciales de densidad de carga superficial diferentes, lo que influye en los posteriores pasos de formación de capas sucesivas y en las propiedades de las nanoestructuras obtenidas.

Ensamblado de multicapas

La capacidad de formar estructuras consistentes en multicapas de PDDA y NPs de Au de 10 nm se estudió inicialmente por espectroscopía UV-Vis. Se formaron multicapas sobre el sustrato de cuarzo pretratado, dejando en contacto la celda de cuarzo con una solución de PDDA al 1% (pH 4) y una suspensión de NP de 10 nm (pH 4), durante t_{contacto} de 30 y 20 minutos, respectivamente. Se formaron 8 bicapas ($N = 8$) comenzando en este caso por una capa de PDDA ya que el cuarzo está cargado negativamente. Los espectros UV-Vis se tomaron en *buffer* fosfato 10 mM pH 4 luego de formar cada semicapa $[Q/(PDDA-NP)_8]$.

En la Figura 4-5a se presentan los espectros UV-Vis para las distintas etapas de formación de cada capa. Las líneas continuas representan los espectros para las estructuras terminadas en NPs, $[Q/(PDDA-NP)_N]$, y las líneas cortadas para el sustrato modificado que expone PDDA, $[Q/(PDDA-NP)_{N-1}-PDDA]$. Se observa que la longitud de onda del máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) no presenta corrimientos significativos en función del aumento del número de capas, es decir que no hay cambios importantes en las interacciones entre las NPs a medida que se forman las capas sucesivas. Es importante notar que el PDDA no absorbe en el rango de longitudes de onda analizado (espectro rojo de línea punteada), pero produce cambios ligeros en los espectros de absorción.¹⁰ Cuando se forma una semicapa terminada en PDDA, el espectro presenta una menor intensidad en $\lambda_{\text{máx}}$, lo que se asocia a modificaciones del medio dieléctrico de las NPs, compuesto

por el polímero, solvente y contraiones. Se debe remarcar que no se pierden NPs en este paso, ya que la intensidad en $\lambda_{\text{máx}}$ se recupera en el paso siguiente de adsorción de NPs. Además los espectros no presentan el pico de resonancia colectivo alrededor de 640 nm^{9-11} que se asocia con acoplamientos o aglomerados dentro de una misma capa (intracapa) o entre capas de NPs sucesivas (intercapa), indicando que la concentración superficial de NPs no es suficiente para generar la resonancia colectiva. En experimentos realizados por Tsukruk y colaboradores⁹, la banda de resonancia colectiva es significativa para cubrimientos superficiales de NPs mayores al 10 % y este hecho se asocia al acoplamiento de la resonancia colectiva dentro de una misma capa de NPs. Los cambios de la intensidad en $\lambda_{\text{máx}}$ se muestran en la Figura 4-5b donde se observa un aumento prácticamente lineal de la extinción para las estructuras de MLs terminadas en NPs, indicando que se adsorbe aproximadamente la misma cantidad de NPs en cada paso sucesivo de adsorción. La intensidad en $\lambda_{\text{máx}}$ para las estructuras terminadas en PDDA muestra un comportamiento similar, aunque con valores de intensidad ligeramente menores, atribuidos a la modificación de las propiedades dieléctricas. Este tipo de comportamiento se diferencia de otros informados en bibliografía¹⁰ donde la adsorción de la capa de polímero no produce una disminución de la intensidad en $\lambda_{\text{máx}}$, es decir se obtiene un perfil tipo “escalera”. En el trabajo citado¹⁰ se forman estructuras de MLs con NPs de Au y quitosano cuaternizado, obteniéndose que en la etapa de adsorción del polímero el espectro UV-Vis prácticamente no se modifica. Es importante destacar en este punto que una polimerización diferente puede generar cargas superficiales diferentes, lo que influye en el cubrimiento superficial de NPs y conjuntamente con los contraiones y solventes, pueden producir cambios importantes en el medio dieléctrico.

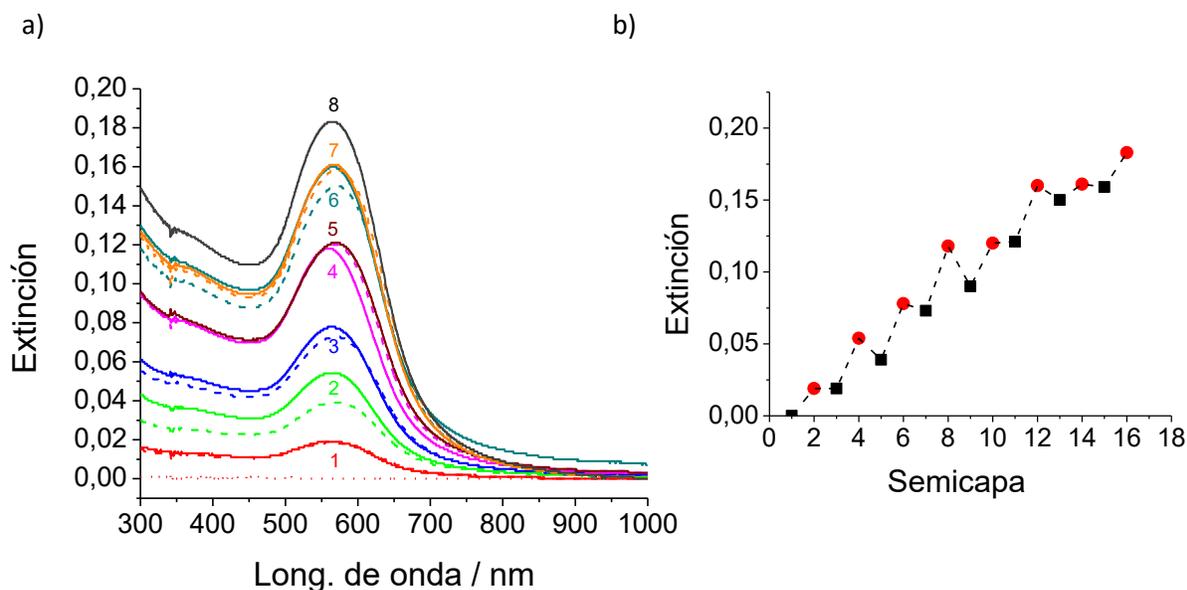


Figura 4-5: a) Espectros UV-Vis de multicapas $Q/(PDDA-NP)_N$ desde $N = 0$ a $N = 8$; los números en cada espectro indican el número de bicapas (N), indicado sobre cada espectro. En líneas discontinuas se muestran los espectros para las estructuras terminadas en PDDA y en líneas continuas para las terminadas en NPs. b) Absorbancia máxima en función del número de semicapas formadas para estructuras de MLs terminadas en PDDA (\blacksquare) y en NPs (\bullet).

En síntesis, se pueden obtener estructuras de multicapas con PDDA y NPs de Au como constituyentes, mediante la técnica de ensamblado LbL. Cada nueva etapa de adsorción de PDDA revierte la carga superficial, llevando a que se adsorba aproximadamente la misma cantidad de NPs en cada paso. Esta inversión de carga posibilita la formación de estructuras de multicapas con PDDA y NPs, por interacciones electrostáticas.

4.2 Caracterización de multicapas

4.2.1 Comportamiento eléctrico de las estructuras $[Au/INA/(NP-PDDA)_N]$

Para analizar el comportamiento eléctrico de las nanoestructuras, se realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) utilizando una sonda redox de propiedades conocidas (cupla $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$). Se analizaron superficies de Au policristalino modificadas con una SAM de INA (pH 4) formada por inmersión durante 16 horas. Las semicapas de NP fueron formadas dejando en contacto este sustrato modificado en una suspensión de NPs (pH 4) durante $t_{\text{contacto}} = 20$ min y las semicapas del polímero, en contacto con PDDA (pH 4) al 1%, para

$t_{\text{contacto}} = 30$ min. Todos los espectros se realizaron en *buffer* fosfato 5 mM a pH 4 en presencia de la cupla redox. Los espectros de EIE fueron registrados para las estructuras $[\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP}-\text{PDDA})_N]$, con N de 0 a 3.

En la Figura 4-6a se muestra la representación de Nyquist de los espectros de impedancia para la superficie de Au sin modificar, para la superficie modificada con la SAM de INA y para la estructura $\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP})_1$. La superficie modificada con la monocapa de INA muestra un aumento del tamaño del semicírculo obtenido a altas frecuencias, indicando que la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) de la cupla es mayor ya que la transferencia eléctrica está inhibida por la presencia de la SAM. Para la primera capa de NPs, se observa que R_{tc} sigue aumentando, hecho que se interpreta en función de las cargas superficiales expuestas. La estructura $\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP})_1$ deja expuestas cargas negativas (NPs), por lo que la transferencia de carga de la cupla está aún más inhibida ya que la sonda redox está compuesta por especies complejas aniónicas.

En la Figura 4-6b se muestran los espectros de impedancia para el electrodo sobre el cual se van generando capas sucesivas de NPs y PDDA, hasta formar 3 bicapas de NPs. Con puntos llenos se muestran los resultados del sustrato modificado cuando termina en NPs y con cruces en PDDA. En la Figura 4-6c (parte superior) se muestran los valores de R_{tc} obtenidos mediante ajuste de los espectros con el circuito eléctrico de Randles¹² y en la zona inferior se muestra una zona ampliada (en el rango de R_{tc} desde 1,2 a 1,5 $\Omega \text{ cm}^2$). En círculos rojos llenos (\bullet) se muestran los valores de R_{tc} que corresponden a estructuras que dejan expuestas NP, mientras que con cuadrados negros (\blacksquare) las que exponen polímero. Cuando se forma la primera capa de PDDA sobre la superficie modificada $[\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP}-\text{PDDA})]$, se observa que R_{tc} disminuye notoriamente debido a que queda expuesta la carga positiva del polímero. Para esta estructura, R_{tc} toma valores similares a los del electrodo de Au policristalino sin modificar. Otros sistemas estudiados han mostrado un comportamiento similar, es decir, se recupera el comportamiento electroquímico del sustrato de Au sin modificar. Por ejemplo, Zhang y colaboradores¹³ mostraron que NPs adsorbidas sobre un electrodo de Au recubierto por 11-amino-1-undecanotiol (que funciona como una SAM aislante) se comporta como un nanoelectrodo facilitando la transferencia de carga a través de la SAM. Posteriormente, a partir de la segunda bicapa, R_{tc} toma valores similares a los del electrodo de Au sin modificar y las capas sucesivas muestran un comportamiento de R_{tc} en zig-zag, que se corresponde con la carga superficial de la capa expuesta (positiva o negativa), si se

expone PDDA (carga superficial positiva) se obtienen valores de R_{tc} menores que cuando quedan expuestas las NPs.

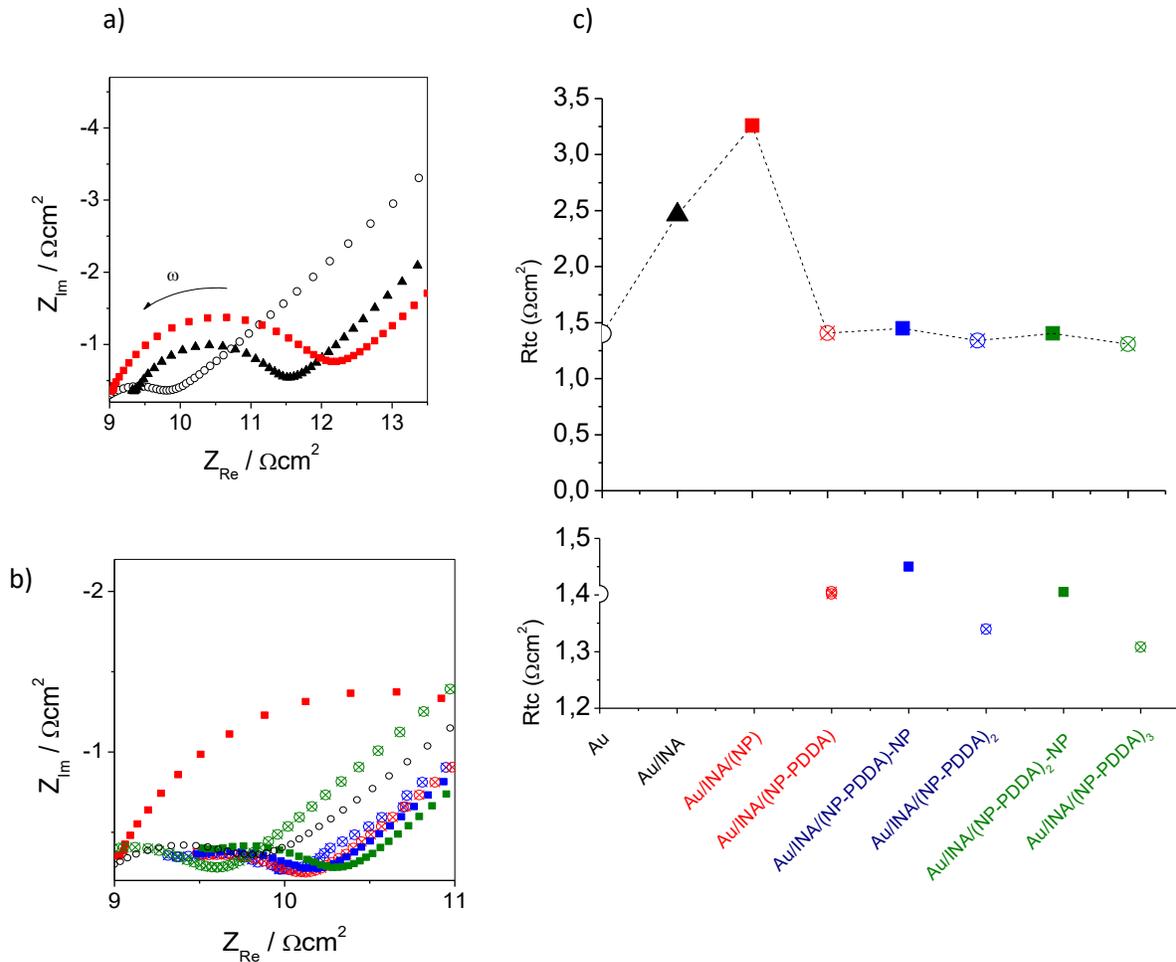


Figura 4-6: a-b) Espectros de EIE empleando la sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 5 mM, en buffer fosfato 5 mM (pH 4), para: (o) sustrato de Au policristalino no modificado, (▲) Au/INA, (■) estructuras de ML terminadas en NPs $[\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP-PDDA})_{N-1}\text{-NP}]$ y (◻) terminadas en polímero $[\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP-PDDA})_N]$. Se muestran los espectros para N=1 (rojo), N=2 (azul) y N=3 (verde). c) Valores de R_{tc} obtenidos a partir del ajuste empleando el circuito de Randles para cada paso de adsorción (escala magnificada en la parte inferior).

4.2.2 Propiedades ópticas y estructurales

La técnica de elipsometría permite obtener información de las propiedades ópticas de ensamblados de MLs como así también información estructural durante el crecimiento de la estructura (desarrollo en forma estratificada o con interpenetración entre los componentes de

cada capa). Para ello es necesario registrar los cambios del estado de polarización de un haz reflejado sobre la estructura que permiten obtener los valores de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , como se desarrolló en el Capítulo 2, sección 2.2.8.

Para formar las multicapas de NPs y PDDA se comienza colocando una gota de la suspensión de NPs (pH 4) durante 20 min, sobre el sustrato de Au/INA (SAM formada por inmersión durante 16 h en una solución 10 mM de INA pH 4), luego se lava y se registran los valores de Ψ y Δ resultantes. Para la semicapa siguiente se coloca una gota de la solución de PDDA al 1% (pH 4) durante 30 minutos, se lava nuevamente y se obtienen los valores de Ψ y Δ para cada semicapa. El procedimiento se repite para las capas sucesivas, siempre registrando Ψ - Δ en contacto con solución *buffer* fosfato.

En la Figura 4-7 se muestra la variación de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ obtenidos para el ensamblado de MLs en una solución *buffer* fosfato 10 mM pH 4, partiendo del sustrato de Au policristalino modificado con INA, (13 bicapas [Au/INA/(NP-PDDA)₁₃]) a dos longitudes de onda diferentes del haz de luz monocromática empleado (632,8 nm y 546,1 nm). En ambos casos, en la primera región ($N < 6$) se observa una disminución de Δ y un aumento de Ψ , mientras que para $N \geq 7$, Δ comienza a aumentar conjuntamente con Ψ . A ambas longitudes de onda, para la bicapa $N = 9$ se observa una discontinuidad importante en la tendencia de los cambios de Δ y Ψ . Se debe aclarar en este punto que para el experimento de la Fig. 4-7 se preparó un stock de solución de NP a pH 4 cuyo pH fue ajustado a 4, con el que se prepararon las primeras 9 bicapas y seguidamente se empleó solución fresca de NP a pH 4 a partir de la bicapa $N=10$. Consecuentemente, la discontinuidad obtenida en los gráficos Ψ - Δ se atribuye a cambios de las propiedades ópticas de las NPs utilizadas (y no solo a cambios en el espesor) ya que el experimento elipsométrico es muy laborioso e insume del orden de 20 horas continuadas para la preparación de 12 bicapas.

A pesar de lo dicho anteriormente y con el fin de adquirir una descripción, al menos arbitraria, del comportamiento óptico de las MLs, se intentó realizar un ajuste con los datos Δ - Ψ de las primeras bicapas para disminuir el efecto de envejecimiento de las NPs por el cambio de pH, tomando además la bicapa $N = 10$. En la Figura 4-7, en líneas continuas se muestran los mejores ajustes obtenidos para cada longitud de onda y el conjunto de datos seleccionados para realizar los ajustes (marcados con \square). Para los ajustes se consideró un modelo de película simple (isotrópica o anisotrópica) que supone que las propiedades ópticas de las últimas capas formadas

son las mismas que las de las primeras capas, es decir que las propiedades son constantes en el tiempo y los cambios Ψ - Δ resultan solamente debido a cambios de espesor. Si además se consideran propiedades ópticas diferentes en las direcciones normal (ordinaria) y paralela (extraordinaria) a la superficie del sustrato, el modelo corresponde al de película simple anisotrópica. No fue posible ajustar adecuadamente el comportamiento Ψ - Δ con los valores propuestos, aunque de la comparación surge que las MLs se comportan como películas anisotrópicas, como ha sido encontrado para otros casos de MLs de NPs y polímeros que crecen de manera estratificada.¹⁰

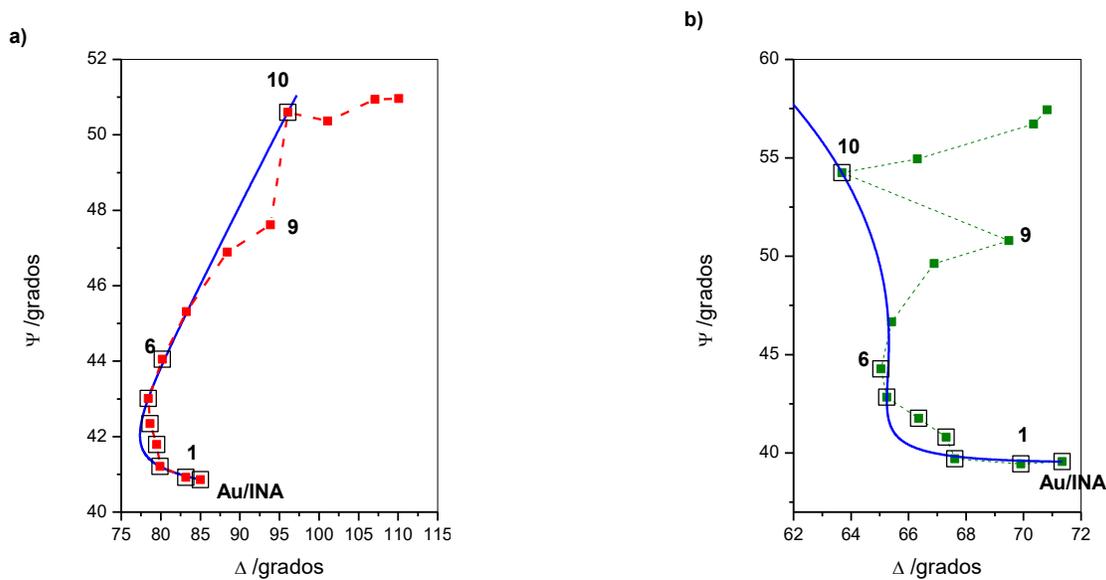


Figura 4-7: Respuesta Ψ - Δ para el crecimiento de multicapas (13 bicapas, $N = 13$) sobre Au policristalino modificado con INA, para un haz de luz monocromática de 632,8 nm (a) y 546,1 nm (b). Los datos experimentales para bicapas terminadas en NPs se representan con (-■-), los datos seleccionados para realizar los ajustes con (□) y los ajustes (modelo de película simple anisotrópica) con líneas continuas (—). Se registraron las medidas en una solución *buffer* 10 mM de fosfato pH = 4, las capas de PDDA se formaron con un t_{contacto} de 30 min en solución de PDDA al 1% a pH = 4 y las capas de NPs con un t_{contacto} de 20 min con la suspensión de NPs a pH = 4.

A pesar que por espectroscopía UV-Vis se encontró que la solución de NP a pH = 4 era estable durante las primeras horas o bien muestra cambios mínimos, se debe concluir que para las condiciones requeridas en los experimentos de elipsometría del orden de 20 horas, las propiedades ópticas durante el crecimiento de la nanoestructura no son constantes. Este es

consecuencia que se debe generar un número importante de bicapas de NP/PDDA para obtener cambios significativos en los ángulos elipsométricos (Δ , Ψ) y hacer un ajuste de datos Δ - Ψ preciso.

El objetivo de formar la SAM de INA y las multicapas de NP/PDDA a pH 4, es conseguir un estado de carga superficial positivo en el sustrato modificado Au/INA, debido a que el $pK_{a,2}$ del N del anillo piridínico del INA adsorbido es $pK_{a,2,ads} \approx 5$. Ya que las propiedades ópticas de las NPs (a un pH sustancialmente diferente de la suspensión comercial) cambian en el tiempo que insume el experimento (sección 4.1.1), se eligió una estrategia alternativa de ensamblado para obtener las MLs, como se describe a continuación. La monocapa de INA sobre el sustrato de Au y la primera bicapa NP/PDDA se prepararon a pH 4, mientras que las capas siguientes fueron formadas a pH = 6, cercano al pH de la suspensión de NPs (pH = 5,5). Además, para generar un sustrato modificado (Au/INA) con una carga superficial positiva aún mayor, la SAM y primera bicapa fueron formadas a pH = 3 y las capas subsiguientes a pH = 6. Adicionalmente también, se trabajó en condiciones donde el N del anillo piridínico del INA no está protonado (pH 6). En este último caso, tanto las SAM como las bicapas siguientes fueron preparadas a ese mismo pH.

En la Figura 4-8 se muestra la variación de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ a las dos longitudes de onda empleadas, para el ensamblado de MLs en una solución *buffer* 10 mM de fosfato a pH 5,5, partiendo desde el sustrato de Au policristalino modificado con INA a pH 4, formando la primera bicapa también a pH 4 y todas las subsiguientes a pH 6. En la figura 4-8, los datos simbolizados con cuadrados llenos representan las estructuras terminadas en NPs y los cuadrados vacíos a las terminadas en PDDA. La estrella representa el sustrato de partida de Au policristalino modificado con INA (pH 4). Para las condiciones del experimento (y también para las de pH = 3 y pH = 6, Figuras 4-9 y 4-10), las curvas Ψ - Δ obtenidas muestran tendencias más regulares y no presentan las discontinuidades presentadas en la Figura 4-7, atribuidas a cambios significativos de las propiedades ópticas de las NPs con el tiempo como consecuencia del cambio de pH. En líneas continuas y cortadas se observan los ajustes obtenidos con el modelo de película simple anisotrópica para las capas terminadas en NPs y en PDDA, respectivamente. Se observa que en estas condiciones se obtienen errores bajos y los ajustes reproducen satisfactoriamente el comportamiento experimental en todo el intervalo de espesores de las multicapas estudiadas (hasta $N = 12$). En las Figuras 4-9 y 4-10 se muestran los resultados de Ψ - Δ para el crecimiento de multicapas en los que la SAM de INA y la primera bicapa de NP-PDDA fueron preparadas a pH 3 y pH 6, respectivamente. Para estos experimentos también fue posible ajustar satisfactoriamente

los resultados con un modelo de película simple anisotrópica. Es importante notar que las propiedades ópticas de las estructuras terminadas en NPs son diferentes de las terminadas en PDDA, para los tres valores de pH de formación de la SAM sobre Au y la primera bicapa NP-PDDA. Este mismo efecto se observó en la espectroscopía UV-Vis (ver Figura 4-5b) en donde la intensidad a $\lambda_{\text{máx}}$ del SPR disminuye cuando se adsorbe el polímero, ya que cambia el medio dieléctrico.

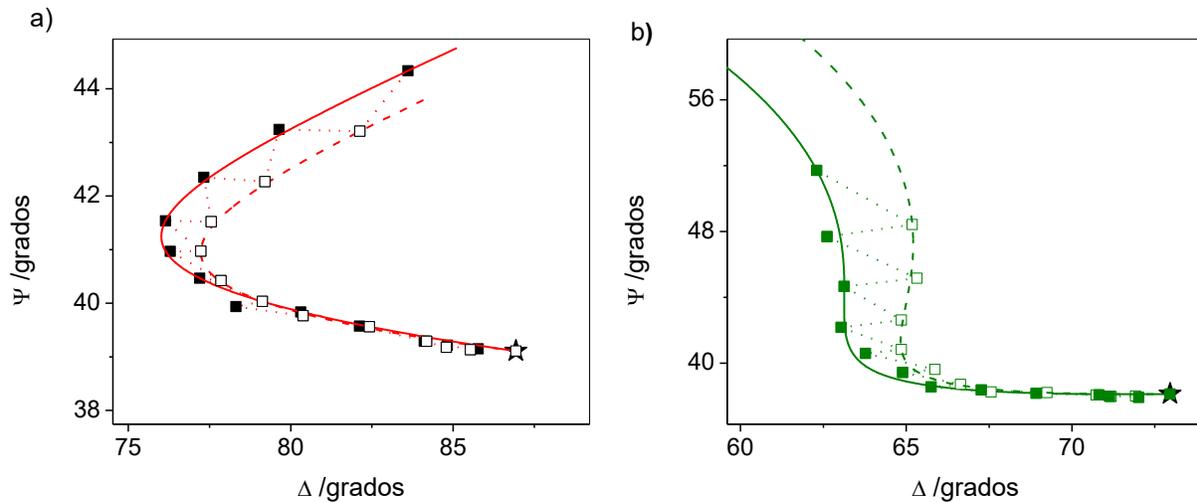


Figura 4-8: Respuesta Ψ - Δ para el crecimiento de multicapas ($N = 12$) sobre Au policristalino modificado con INA pH 4, formando la primera bicapa NP-PDDA a pH 4 y a pH 6 para $N > 1$. $\lambda = 632,8$ nm (a) y $\lambda = 546,1$ nm (b). \star corresponde a la superficie de partida de Au modificada con INA (Au/INA) a pH = 4. Los datos experimentales de nanoestructuras terminadas en NPs se representan con \blacksquare y las terminadas en PDDA con \square . En líneas se muestran los ajustes (con un modelo de película simple anisotrópica) para los datos terminados en NPs, en líneas cortadas los ajustes para los datos terminados en PDDA.

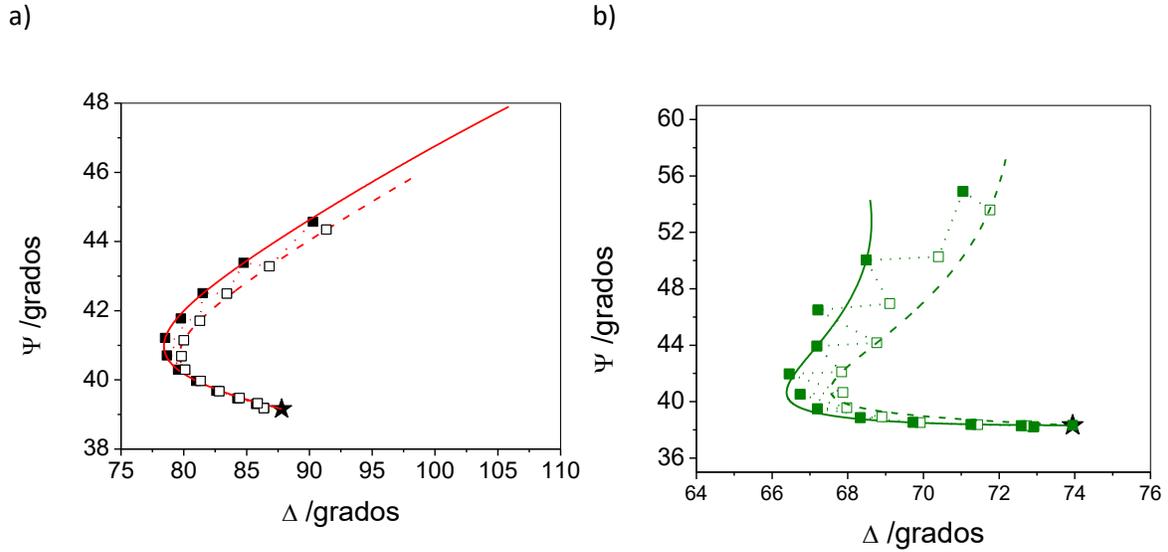


Figura 4-9: Respuesta Ψ - Δ para el crecimiento de multicapas ($N = 12$) sobre Au policristalino modificado con INA pH 3, formando la primera bicapa NP-PDDA a pH 3 y a pH 6 para $N > 1$. $\lambda = 632,8$ nm (a) y $\lambda = 546,1$ nm (b). \star corresponde a la superficie de partida de Au modificada con INA (Au/INA) a pH = 3. Los datos experimentales de nanoestructuras terminadas en NPs se representan con \blacksquare y las terminadas en PDDA con \square . En líneas se muestran los ajustes (con un modelo de película simple anisotrópica) para los datos terminados en NPs, en líneas cortadas los ajustes para los datos terminados en PDDA.

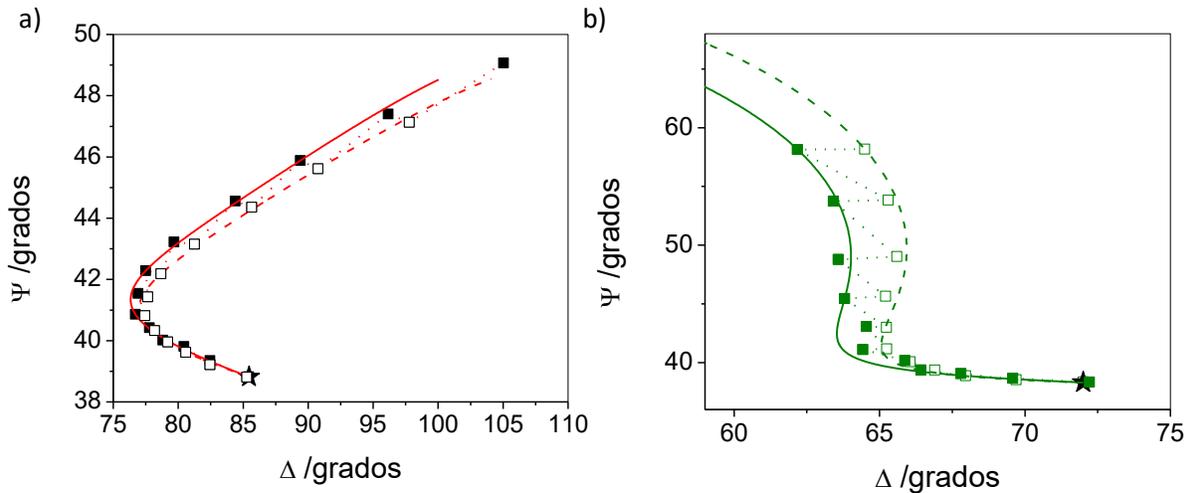


Figura 4-10: Respuesta Ψ - Δ para el crecimiento de multicapas ($N = 12$) sobre Au policristalino modificado con INA pH 6, formando todas las bicapas a pH 6. $\lambda = 632,8$ nm (a) y $\lambda = 546,1$ nm (b). \star corresponde a la superficie de partida de Au modificada con INA (Au/INA) a pH = 6. Los datos experimentales de nanoestructuras terminadas en NPs se representan con \blacksquare y las terminadas en PDDA con \square . En líneas se muestran los ajustes (con un modelo de película simple anisotrópica) para los datos terminados en NPs, en líneas cortadas los ajustes para los datos terminados en PDDA.

Debido a que los puntos Ψ - Δ iniciales, correspondientes en este caso al sustrato de Au modificado con la SAM de INA (Au/INA), son usualmente diferentes en experimentos distintos debido al tratamiento mecánico y alineado inicial de la muestra, entre otros factores, por conveniencia y para comparar más fácilmente los distintos experimentos, los resultados de elipsometría se presentan en función de los cambios en Ψ - Δ , respecto de los valores del sustrato inicial de Au modificado con INA. En la Figura 4-11 se muestran los cambios en los ángulos elipsométricos ($\Delta(\Psi)$ y $\Delta(\Delta)$), para los experimentos realizados con la primera bicapa a distintos pH; el punto (0; 0) corresponde a Au/INA. Para simplificar la interpretación del gráfico, solo se muestran los resultados correspondientes a las nanoestructuras terminadas en NPs. En líneas continuas se muestran los ajustes con el modelo de película simple anisotrópica para cada serie de experimentos a $\lambda = 632,8$ nm (a) y $\lambda = 546,1$ nm (b). Se observa que en todos los casos los ajustes son razonables y reproducen adecuadamente los puntos experimentales, y que las propiedades ópticas de las MLs son diferentes para las distintas condiciones experimentales.

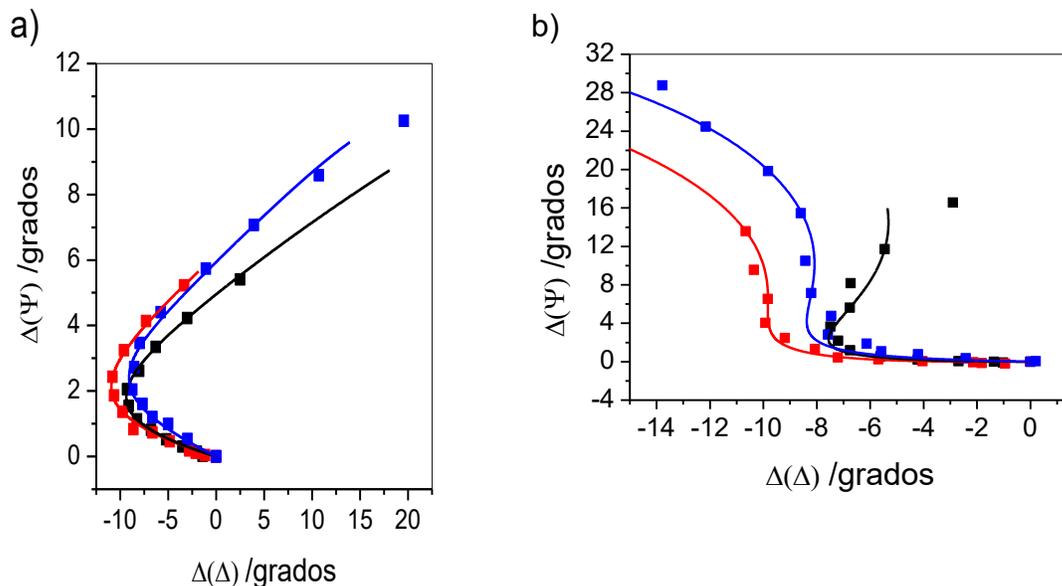


Figura 4-11: Respuesta comparativa $\Delta(\Psi)$ vs $\Delta(\Delta)$ para el crecimiento de multicapas ($N = 12$) sobre Au policristalino modificado con INA. $\lambda = 632,8$ nm (a) y $\lambda = 546,1$ nm (b). Se muestran las tres series de experimentos donde la SAM de INA sobre Au y la primera bicapa (NP-PDDA) se preparan a pH 3 (negro), pH 4 (rojo) y pH 6 (azul.)

Se concluye entonces, que en estas condiciones, las nanoestructuras de multicapas se comportan como una película simple anisotrópica, donde las propiedades ópticas no cambian con el número de capas (espesor), al menos dentro del tiempo del experimento.

A partir de los ajustes anteriores se pueden calcular los valores de las constantes ópticas, índice de refracción y coeficiente de extinción (n y k), en las direcciones ordinaria (ord) y extraordinaria (ex). En la Tabla 4-1 se muestran los valores para los ajustes obtenidos para capas terminadas en NP para 546,1 nm (a) y 632,8 nm (b). Los valores del índice de refracción n_{ord} y n_{ex} son ligeramente diferentes, como resultado de que las películas presentan un cierto grado de anisotropía, es decir, en sentido perpendicular y paralelo a la superficie presentan propiedades diferentes. Es importantes destacar el k_{ord} siempre es mayor que k_{ex} , indicando una densidad de NPs en sentido vertical diferente que en sentido lateral, lo que lleva a la anisotropía, tal como ya ha sido reportado para películas de MLs de NPs.¹⁰ Por otra parte, los valores de los coeficientes de extinción son bajos, indicando que son películas ligeramente absorbentes.¹⁴

Tabla 4-1: Índices de refracción y coeficientes de extinción (n y k) en las direcciones ordinaria y extraordinaria (n_{ord} , k_{ord} , n_{ex} y k_{ex}), extraídos de los ajustes a $\lambda = 546,1$ nm (a) y 632,8 nm (b)

a)

VERDE-NP	n_{ord}	k_{ord}	n_{ex}	k_{ex}
pH: 3	1.440	0.115	1.582	0.087
pH: 4	1.536	0.168	1.582	0.133
pH: 6	1.600	0.172	1.671	0

b)

ROJO-NP	n_{ord}	k_{ord}	n_{ex}	k_{ex}
pH: 3	1.531	0.029	1.494	0.007
pH: 4	1.441	0.033	1.542	0.029
pH: 6	1.405	0.027	1.518	0

A partir de los ajustes mostrados en las Figuras 4-8 a 4-10, es posible estimar el espesor de las estructuras de MLs en función del número de bicapas, N , para bicapas terminadas en NPs a los distintos pH empleados. En la Figura 4-12a se muestran los espesores calculados en función de N para el crecimiento capa por capa extraídos para experimentos en los que tanto la SAM y las bicapas se forman a pH 6. Se observa que la primera bicapa tiene un espesor virtualmente de cero, mientras que para $N > 1$ y hasta $N = 5$ se obtiene un crecimiento lineal del espesor de aproximadamente 10 nm/bicapa (esta pendiente se muestra en línea punteada). Este resultado puede inducir a considerar que en la primera etapa de adsorción de NPs sobre el sustrato de

Au/INA, no se ha generado una capa estable de NPs. Cabe recordar que a pH 6 el átomo de N del anillo piridínico no se encuentra protonado por lo que la superficie modificada Au/INA no presentaría carga superficial (positiva) para formar una semicapa estable de NPs por interacciones electrostáticas. También en la Figura 4-12a puede observarse que para $N > 5$ el espesor aumenta con una pendiente que va incrementándose paulatinamente con el aumento de N , mostrando un régimen de crecimiento mixto (no lineal)¹⁵⁻¹⁷. Se conoce de bibliografía que es posible pasar de regímenes de crecimiento lineal a exponencial, dependiendo de las condiciones de preparación de las MLs, ajustando parámetros como pH, fuerza iónica, especies del electrolito y temperatura, entre otras,^{3,18-21} que influyen finalmente en la hidratación y en el mecanismo de compensación de cargas, y por ende, en la estructura de la multicapa.

En la Figura 4-12b se muestran los espesores calculados para las estructuras de MLs en función del número de bicapas cuando la SAM y la primera bicapa se forman a pH 3 y 4, mientras que el resto de las bicapas se preparan a pH 6. Los espesores, d , son muy similares para ambos valores de pH y se observa que se alcanza un valor de 10 nm para $N = 3$. Aún cuando esto no tiene sentido físico, ya que las NPs que se adsorben tienen 10 nm de diámetro, esta inconsistencia puede deberse a que los primeros puntos de espesores bajos están afectados de mucho error en su determinación, a que existe interpenetración entre las primeras capas, o a que el modelo no pueda discriminar un cubrimiento muy bajo de NPs. Para $N \geq 3$, se distingue una región de crecimiento lineal con pendiente de 10 nm/bicapa, (para $4 \leq N \leq 8$) es decir un crecimiento estratificado. Por último, para $N > 8$ se observa que la pendiente de crecimiento es mayor que 10 nm/bicapa, similar a lo obtenido a pH = 6 (Fig. 4-12a). Más adelante se retomará la discusión de los aspectos estructurales de las MLs, en relación a los distintos perfiles de crecimiento hasta alcanzar una región en la que el aumento de espesor se asemeja a un crecimiento exponencial.

Este tipo de crecimiento depende del estado de hidratación y del proceso de compensación de cargas entre las capas. Los procesos de compensación de carga se pueden deber a la formación de una nueva capa de un componente de carga opuesta, que es lo que conduce a la formación de las estructuras en multicapas, o por la incorporación de contraiones que se transportan o difunden en la película desde el medio.²²⁻²⁴

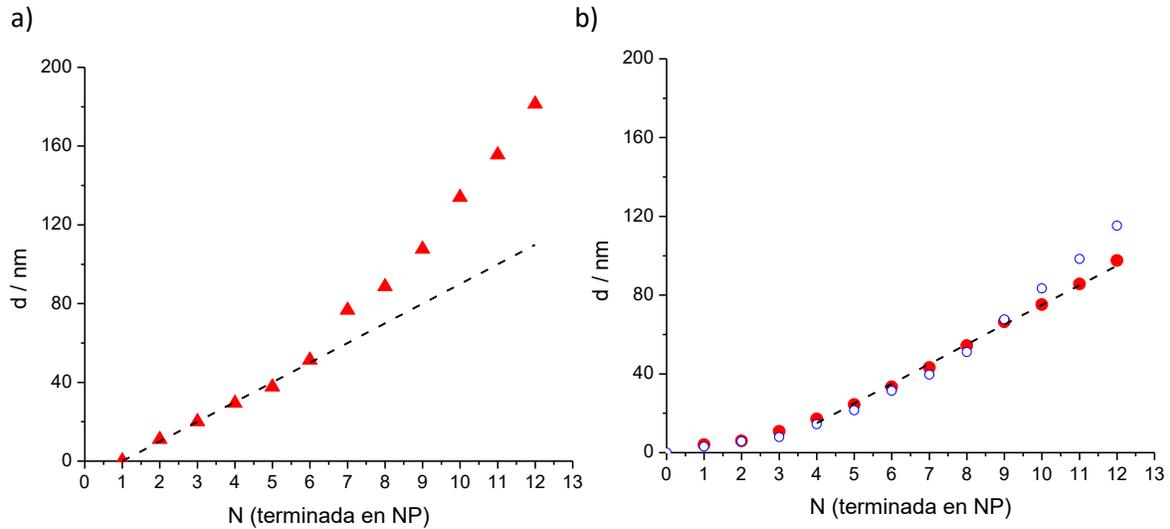


Figura 4-12: Espesor en función del número de bicapa completa (N), a) $N = 1$ a pH 6, b) $N = 1$ a pH 3 (●) y 4 (○). En todos los casos para $N > 1$ se trabajó a pH = 6. $\lambda = 632,8$ nm.

En resumen, la elipsometría proporciona información útil de las propiedades ópticas de las MLs formadas, a partir de las cuales se pueden calcular los espesores en distintos estadios de formación de la multicapa y deducir aspectos estructurales de la película.

Para obtener información complementaria del ordenamiento de las NPs y la estructuración durante el crecimiento de las capas, se obtuvieron imágenes empleando microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se prepararon MLs sobre un sustrato de Au (111) modificado con una SAM de INA formada a diferentes pH (3, 4 y 6) y la primera bicapa de NP-PDDA se preparó al mismo pH de formación de la monocapa. Las bicapas siguientes fueron preparadas a pH = 6, similar al de la suspensión de NPs (pH \approx 5,5). Se prepararon de 1 a 4 bicapas en cada condición de pH inicial y se tomaron las imágenes SEM para las multicapas terminadas en NPs.

En las Figuras 4-13 y 4-14 se muestran las imágenes SEM obtenidas para distinto número de bicapas formadas, siendo la primera ($N = 1$) a pH 4 y pH 3, respectivamente. En la Figura 4-13a ($N = 1$) se observa una baja cantidad de NPs, que se distribuyen al azar y que no presentan aglomeración, mientras que en la Figura 4-13b ($N = 4$), se observa un aumento en el número de NP y continúa sin evidenciarse una aglomeración importante. En la Figura 4-14 (pH = 3) se observa la misma tendencia, es decir un aumento del número de NPs con el número de bicapas, alcanzando para $N = 3$ (Fig 4-14b) un número de NPs significativamente mayor. Adicionalmente, el análisis de

la cantidad de NPs depositadas (para $N = 1$ a pH 4 y pH 3, Fig. 4-13a y Fig. 4-14a), permite distinguir que a pH = 3 se adsorbe una mayor cantidad de NPs, debido a que en las condiciones de formación de la SAM/Au y la primera capa de NP (pH 3), la superficie presenta una mayor carga superficial positiva que a pH = 4, permitiendo la adsorción de un mayor número de NPs. En estas condiciones de preparación (pH 3 o 4), el cubrimiento aumenta con el número de capas y no se detectan signos importantes de aglomeración.

a)



b)

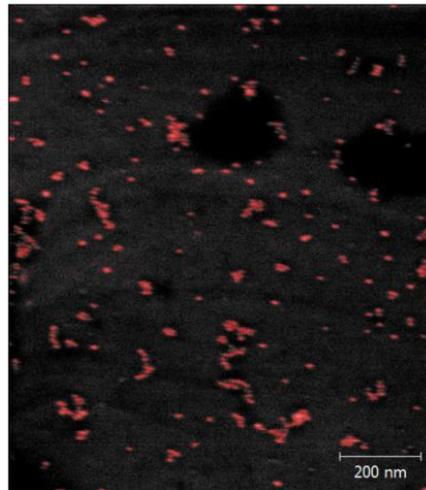
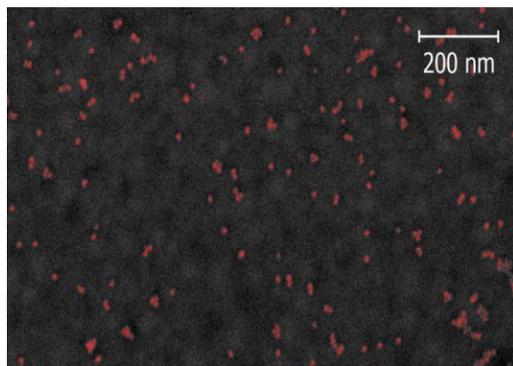


Figura 4-13: Imágenes SEM de Au/INA/(NP-PDDA)_N con N=1 (a) y N=4 (b). Primera capa (N= 1) formada a pH = 4.

a)



b)

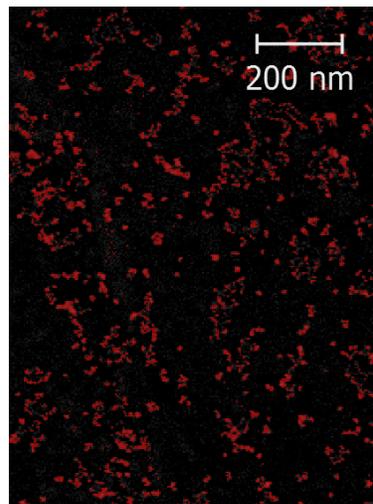
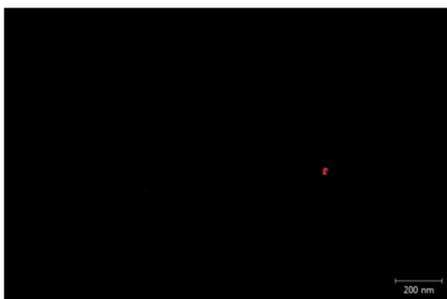


Figura 4-14: Imágenes SEM de Au/INA/(NP-PDDA)_N con N=1 (a) y N=3 (b). Primera capa (N= 1) formada a pH = 3.

En la Figura 4-15 se muestran las imágenes SEM para un sustrato de Au (111) modificado con una SAM de INA a pH 6 sobre el que se generaron estructuras de MLs con diferente número de bicapas (N = 1, 2 y 4) al mismo pH. Se observa que en la primera etapa de contacto, prácticamente no se adsorben NPs. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que a pH = 6 no hay carga superficial positiva suficiente para atraer NP, ya que a este pH el N piridínico se encuentra principalmente desprotonado. Luego de poner en contacto con la solución de PDDA y luego nuevamente con NPs, (N = 2, Fig 4-15b) se observa un aumento muy significativo de la cantidad de NPs en relación a N = 1. Para que esto haya ocurrido, debe haber habido una carga superficial positiva elevada dada por la adsorción de PDDA, para que se pudiera adsorber un número significativo de NPs y así revertir la carga superficial. Este efecto, que se produce cuando se genera la primera capa de polímero, es atribuido a la presencia de una carga superficial negativa dada por el grupo carboxilato de la molécula de INA de la SAM adsorbida sobre el sustrato de Au, permitiendo la adsorción de una gran cantidad de PDDA sobre toda la superficie, ya que el N del anillo piridínico no se encuentra protonado. De esta manera, se genera la carga superficial positiva necesaria para que en la segunda capa de NP se adsorba un gran número de NPs. Este resultado, conjuntamente con los obtenidos a pH 3 o 4, indican que la cantidad de NPs y PDDA que se adsorben en cada paso es muy sensible al estado de carga superficial (positiva o negativa de acuerdo al pH de preparación).

a)



b)



c)

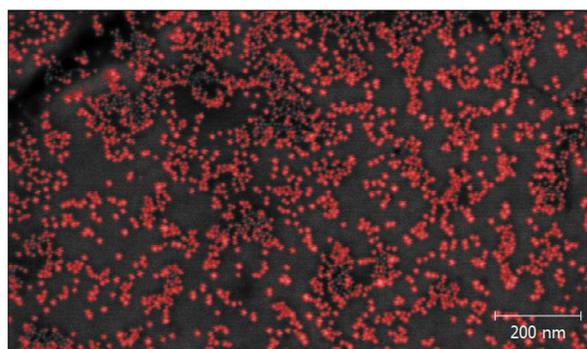


Figura 4-15: Imágenes SEM de $\text{Au}/\text{INA}/(\text{NP-PDDA})_N$ con $N=1$ (a), $N=2$ (b) y $N=4$ (c). El ensamblado se realiza a $\text{pH} = 6$.

A partir de un análisis estadístico de las imágenes SEM, se puede calcular el porcentaje del área cubierto por NPs. Para esto, para las distintas condiciones se enmascaran las regiones que corresponden a NP (regiones de color rojo) y el software permite obtener las áreas cubiertas, como así también la distribución de tamaños de las regiones que representan las NPs. En la Figura 4-16 se muestran los cubrimientos obtenidos para las tres condiciones de preparación de la primera bicapa ($\text{pH} 3, 4$ y 6) en función de número de bicapas. Para analizar el efecto del estado de carga superficial del Au modificado con la monocapa de INA y su influencia en la adsorción de las capas siguientes, se analizan primero las dos condiciones que permiten una carga superficial positiva sobre el sustrato modificado (Au/INA). En la Figura 4-16 se observa que el cubrimiento obtenido para la primera bicapa formada a $\text{pH} 3$, es mayor que a $\text{pH} 4$. Este efecto se debe a que para $\text{pH} 3$ la SAM presenta la máxima carga superficial positiva ya que están protonados todos los N de los anillos piridínicos, mientras que a $\text{pH} 4$ la fracción de N protonados es menor, por lo que la carga superficial positiva es menor. Esto se traduce en que el cubrimiento ($N = 1$) a $\text{pH} 3$ sea mayor que a $\text{pH} 4$. De todas maneras, en estas dos condiciones se generan capas de NPs con

cubrimientos relativamente bajos, formando “fases diluidas” de NPs inmersas en el electrolito/polímero catiónico, en las que la distancia lateral (interpartícula) es más importante que el diámetro de las NPs. Esto es coherente con lo obtenido en los resultados de espesores calculados por elipsometría (Fig 4-12b), donde se observa que en las primeras 3 bicapas no hay cambios importantes en el espesor.

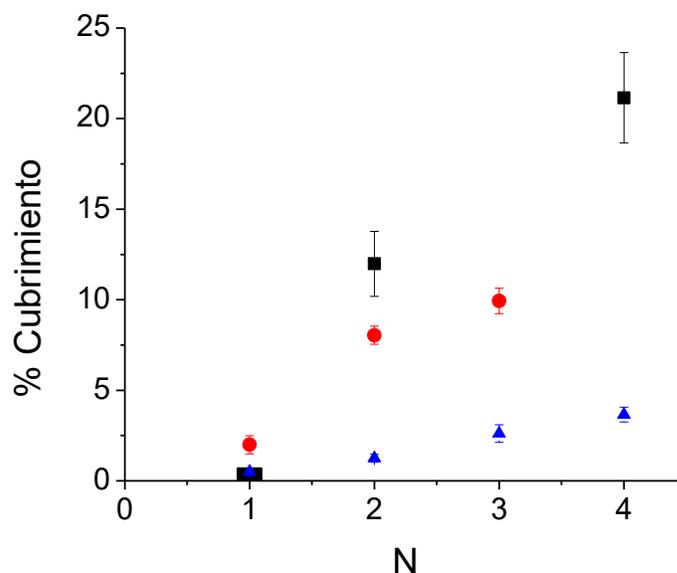


Figura 4-16: Porcentaje de área cubierta en función del número de bicapas, formando la primera bicapa a pH 3 (●), 4 (▲) o 6 (■), y las siguientes bicapas a pH 6.

Por otra parte, a pH 6 el N piridínico está principalmente desprotonado y la monocapa de INA tiene una densidad de carga negativa debida a que la especie que se adsorbe es un anión (con el grupo carboxilato), como se discutió en el Capítulo 3. Por este motivo, en el primer paso de adsorción las NPs no se ensamblan ya que también tienen carga negativa. Esto explica porqué en la Figura 4-15a prácticamente no se observan NPs, mientras que para la bicapa siguiente el cubrimiento aumenta significativamente. Esto explica también los resultados obtenidos en elipsometría, donde el espesor calculado para $N = 1$ (Figura 4-12a) es cero y para $N = 2$ es del orden de 10 nm, valor a partir del cual el espesor crece a razón de 10 nm/bicapa hasta $N = 5$ y la dependencia lineal está desplazada una unidad (bicapa) hacia la derecha respecto del cero.

En la Tabla 4-2 se muestran los valores de cubrimiento de NPs para la primera bicapa ($N=1$), resultados que se asocian directamente a la carga superficial que presenta la monocapa de INA y al pH de inmersión. Para pH = 3 se obtiene el mayor cubrimiento (~2 %) debido a que la SAM presenta la máxima carga superficial positiva; a pH = 4 el cubrimiento es menor ya que la fracción

de N protonados también es menor (en esta condición se tiene una densidad de carga positiva más baja) y, por último, a pH 6 el cubrimiento es el más bajo (virtualmente cero), ya que la superficie tiene una densidad da carga negativa.

Tabla 4-2: Valores de cubrimiento para la primera semicapa a diferentes pH.

pH	% Cubrimiento
3	$2,0 \pm 0,5$
4	$0,54 \pm 0,01$
6	$< 0,02$

Por otra parte, también se puede analizar la distribución de tamaños de las zonas marcadas en rojo en las imágenes SEM (Figuras 4-13, 14 y 15) que representan las NPs, obteniéndose un radio promedio y la desviación estándar. Es importante recordar que las imágenes SEM se toman desde una vista superior, por lo que en la imagen se ven las NPs de todas las bicapas de la ML. En la Figura 4-17 se muestran con fines comparativos los histogramas obtenidos para las nanoestructura Au/INA/(NP-PDDA)₂ con la primera bicapa formada a pH 3 (a) y pH 6 (b), y para Au/INA/(NP-PDDA)₄ con la primera bicapa formada a pH 6 (c). Los radios promedio obtenidos para los histogramas a y b (2 bicapas) son muy similares, $4,47 \pm 0,07$ nm y $4,6 \pm 0,2$ nm. La diferencia más importante se observa cuando la SAM y la primera bicapa se formaron a pH 6 (Figura 4-17b) en cuya distribución se observa un aumento del tamaño de las zonas marcadas (que corresponden a las NPs), debido a que en esta condición de preparación se adsorben muchas más NPs (12 % de cubrimiento para la primer bicapa a pH = 6 y ~ 8% a pH = 3). Por otra parte, el análisis de los histogramas b y c (N = 2 y N = 4, a pH = 6) indica que el radio promedio aumenta de 4,6 (N = 2) a $6,7 \pm 0,2$ nm para N = 4 bicapas (Figura 4-17c). Asimismo también, aparecen granos de tamaño aún más grande (hasta 32 nm), debido a que, en esta condición de preparación, al aumentar el número de bicapas crece significativamente la densidad superficial de NPs y en la imagen se detectan NPs de las cuatro bicapas.

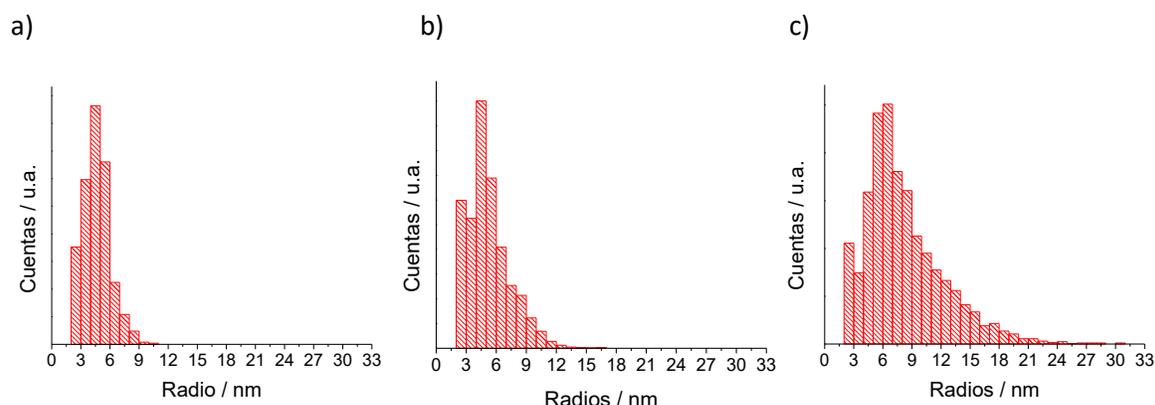


Figura 4-17: Histogramas obtenidos de las imágenes SEM para las nanoestructuras Au/INA/(NP-PDDA)₂ con la primera capa formada a pH 3 (a) y pH 6 (b), y para Au/INA/(NP-PDDA)₄ con la primera capa formada a pH 6 (c).

En resumen, el sustrato de Au modificado con una SAM de INA a pH 3 y 4, proporciona un sustrato con carga superficial positiva, permitiendo el anclaje de NPs que poseen carga negativa. Por el contrario, a pH 6 se tiene un sustrato de Au modificado que presenta carga superficial negativa que favorece el anclaje del polímero catiónico, que al revertir la carga superficial proporciona la plataforma en la que se alcanza mayor cubrimiento de NPs para las capas subsiguientes. Debido a que el ácido isonicotínico contiene dos grupos ionizables, genera una monocapa que permite desarrollar una carga superficial positiva o negativa, según las condiciones de preparación. Cuando la monocapa se forma a $\text{pH} < 5$, el N piridínico se protona y se obtiene una carga superficial positiva, mientras que si se forma a $\text{pH} \geq 6$ el N piridínico no se encuentra protonado y la carga superficial que prevalece se debe al grupo $-\text{COO}^-$ que interactúa directamente con la superficie de Au.

4.2.3 Análisis estructural

A partir de la información obtenida por elipsometría y SEM, se puede presentar un análisis estructural de las multicapas y de su crecimiento y propiedades en función de las condiciones de preparación de la SAM y de la primera bicapa. El aumento del espesor está dado principalmente por la adsorción de las NPs, por lo que se espera que la multicapa crezca a razón de 10 nm/bicapa. Sin embargo, la variación del espesor con el número de capas (Figura 4-12) muestra comportamientos más complejos que dependen de las condiciones de formación de la SAM y de la primera bicapa.

En la Figura 4-18 se muestra un esquema que representa la estructuración de las multicapas cuando la SAM de INA y la primera bicapa se forman a pH 6, para $N = 1, 2, 4$ y 6. Para $N = 1$, el espesor calculado por elipsometría es virtualmente cero y las imágenes SEM indican un cubrimiento muy bajo ($\sim 0,02\%$), por lo que en la primera bicapa prácticamente no se adsorben NPs ya que la superficie tiene una densidad de carga negativa. Por otra parte, en el paso siguiente se adsorbe una cantidad importante de PDDA, permitiendo que en la segunda bicapa se adsorba una cantidad importante de NP, alcanzando un cubrimiento del 12 % y un espesor de 10 nm. A partir de este punto, la multicapa aumenta su espesor a razón de 10 nm/bicapa hasta la bicapa $N = 5$. Luego aumenta la pendiente del crecimiento (comportamiento mixto o tipo exponencial), lo que indica que en cada etapa se adsorbe mayor cantidad de polímero y por ende de NPs. Este fenómeno se debe a procesos de (sobre)compensación de carga, hidratación de la película y difusión de contraiones en la multicapa.

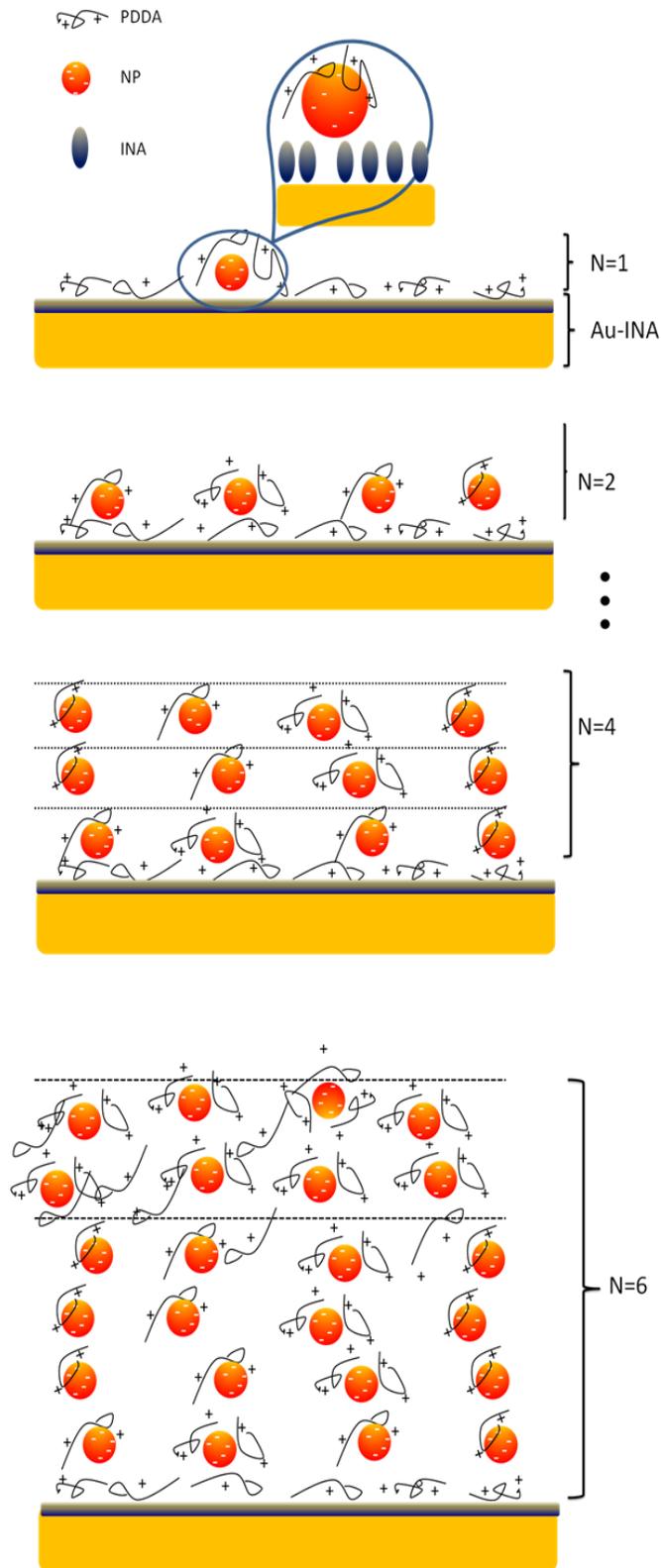


Figura 4-18: Esquema de la estructuración de las MLs, para $N = 1, 2, 4$ y 6 , cuando la SAM de INA y la primera bicapa se forman a pH 6.

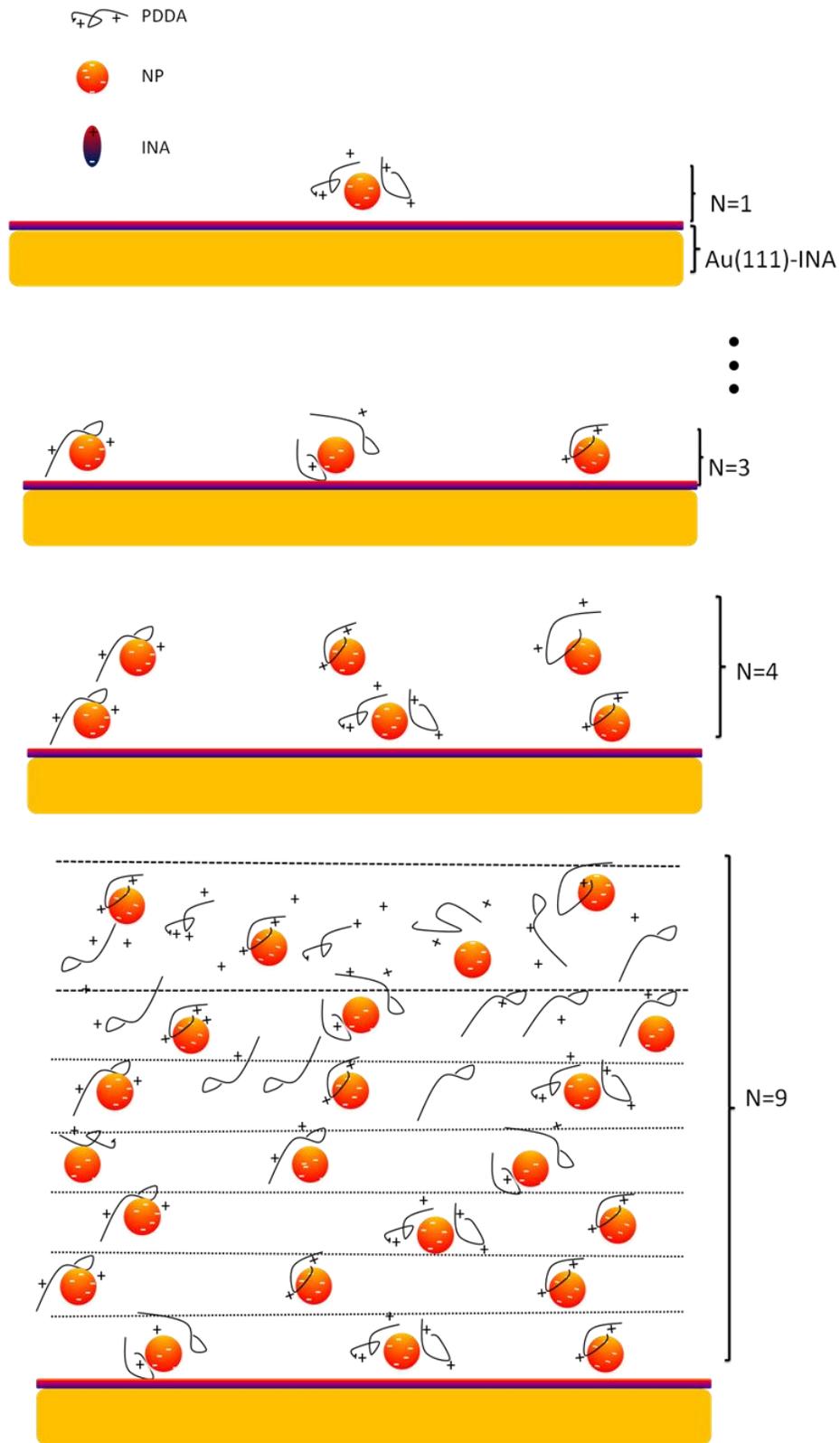


Figura 4-19: Esquema de la estructuración de las MLs, para $N = 1, 3, 4$ y 9 , cuando la SAM de INA y la primera bicapa se forman a pH 3 o 4.

Por otra parte, en la Figura 4-19 se muestra un esquema que representa la estructuración de la multicapa cuando la SAM de INA y la primera bicapa se forman a pH 3 o 4, para $N = 1, 3, 4$ y 9. Para estas condiciones, en la primera bicapa se adsorbe una cantidad mayor de NPs alcanzando un cubrimiento de 2 % a pH = 3, o 0,5 % a pH = 4 ($N = 1$ formada a pH 3, Tabla 4-2, Figura 4-13). Sin embargo, recién para $N = 3$ solo se alcanza un espesor de 10 nm (Figura 4-12b). Esto se interpreta en función de una interpenetración muy importante en las primeras 3 bicapas ya que el cubrimiento superficial inicial de NPs es relativamente bajo, o a errores en la aplicación de “teorías de medio efectivo”,²⁵ con las que se interpreta el material compuesto de NPs y polímero/solvente como una fase de propiedades homogéneas y de espesor definido, resultante de los porcentajes de cada componente, aunque para las dos o tres primeras bicapas el porcentaje (o fracción de volumen) de NPs es muy bajo. Entre las bicapas 4 y 8, la multicapa crece linealmente a razón de 10 nm/bicapa y, a partir de $N = 9$, en cada paso se adsorbe una mayor cantidad de PDDA y NPs, por lo que el espesor aumenta en mayor medida (régimen mixto).

Es importante destacar que las multicapas, para todas las condiciones de preparación, tienen un comportamiento de película simple anisotrópica lo que significa que las propiedades ópticas de cada capa son iguales entre sí y no se modifican sustancialmente con el aumento de espesor.

4.3 Usos potenciales

A continuación se muestra el estudio de algunas características de las estructuras de multicapas generadas, que son útiles en algunas aplicaciones como en el área de biosensores y espectroscopía, analizándose su estabilidad y su capacidad como plataformas SERS.

4.3.1 Estabilidad de estructuras de multicapas

En aplicaciones donde se adsoben biomoléculas es frecuente trabajar a pH = 7, por lo que es crucial conocer la estabilidad de las estructuras de multicapas frente a cambios de pH.^{24,26} Para analizar la estabilidad de multicapas a pH 7, se siguió por espectroscopía UV-Vis el crecimiento de una estructura de multicapas desde 1 a 3 bicapas, formadas a pH = 4. En la Figura 4-20 se muestran los espectros UV-Vis para las primeras tres bicapas, formadas a pH 4. Una vez formada

esta estructura de multicapas se puso en contacto con una solución *buffer* fosfato a pH 7 durante 24 horas. Posteriormente se cambió normalmente a la solución de medida (*buffer* fosfato a pH 4) y se tomó nuevamente el espectro (línea negra cortada). Se observa un comportamiento similar al descrito en la Fig 4-5, en donde en cada etapa de adsorción de NPs se incrementa la intensidad del máximo de la banda SPR. Por otra parte cuando se comparan los espectros que corresponden a $[Q/(PDDA-NP)_3]$ medido a pH 4, y luego de haber estado en contacto con la solución a pH 7, no se observan cambios significativos en $\lambda_{m\acute{a}x}$ ni en la intensidad, por lo que se concluye que las estructuras de multicapas preparadas a pH 4, son estables en un medio de pH 7. Es importante destacar que este experimento se llevó a cabo para el sistema $Q/(PDDA-NP)_N$, que es diferente del sistema $Au/INA/(NP-PDDA)_N$.

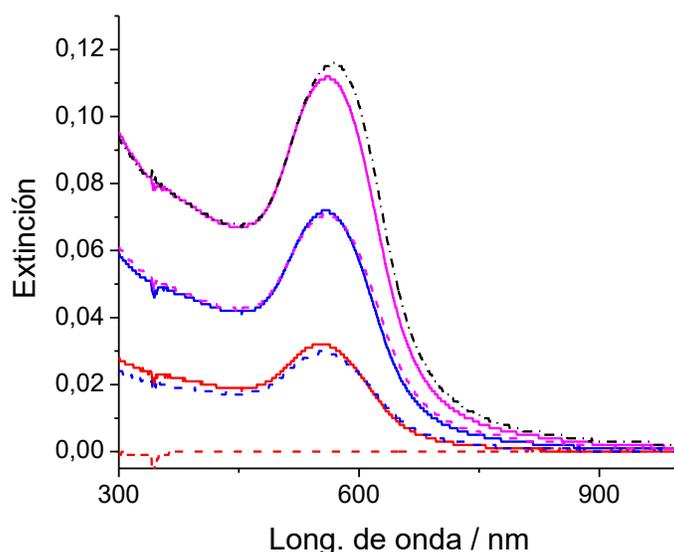


Figura 4-20: Espectros UV-Vis de la estructura $Q/(PDDA-NP)_N$, para $N = 1$ (—), $N = 2$ (—), $N = 3$ (—) y luego de mantener esta ML a pH 7 durante 24 horas (- . - .). En líneas continuas se muestra los espectros para las MLs terminadas en NP y en líneas punteadas las estructuras terminadas en PDDA. Nanoestructura formada por contacto en solución de PDDA al 1% (pH 4) durante 30 min y en la suspensión de NP (pH 4) durante 20 min.

4.3.2 Plataformas de amplificación SERS

En bibliografía se encuentran estudios de plataformas nanoestructuradas en multicapas que presentan actividad SERS, consistentes en polímeros y NPs.^{27,28} En este trabajo se analizó la capacidad de incremento de las señales SERS de la nanoestructura de multicapas $Au/INA/(NP-$

PDDA)_N (N de 1 a 3) utilizando como molécula de prueba el ácido 2-mercaptónico (2-MNA)²⁹, ver esquema 2.1.

En la Figura 4-21 se muestran los espectros SERS para las superficies de Au/INA (sin ninguna capa de NPs, N = 0) y modificadas con (NP-PDDA)_N-NP, hasta N = 3 bicapas, modificando las distintas nanoestructuras por contacto con una solución de 2-MNA a pH 6 durante 1 hora. En la figura se muestran las mediciones realizadas para las tres condiciones de preparación de la primera bicapa a: pH 3 (a), pH 4 (b) y pH 6 (c) y todas las bicapas de PDDA y NP subsiguientes (N > 1) se prepararon a pH = 6. En las tres condiciones de pH de preparación, se observa que para N = 0 las señales del 2-MNA son muy débiles. En la Figura 4-21d se muestra el espectro del 2-MNA adsorbido sobre Au altamente rugoso (Au/2-MNA), modificado por inmersión en una solución acuosa a pH 6.

El espectro SERS del 2-MNA (Figura 4-21d) muestra las señales de la mayoría de los modos de vibración “en el plano del anillo”, δ_{CH} (18b) a 1059-1053 cm^{-1} ; ν_{CC} (19b) a 1443-1450 cm^{-1} ; ν_{asCH} (13) a 1118-1123 cm^{-1} ; $\nu_{CC(1)}$ a 1077-1080 cm^{-1} y δ_{CC} (6a) 625-646 cm^{-1} ; la señal ν_{CC} (8a) a 1591-1600 cm^{-1} no muestran incrementos SERS marcados. Adicionalmente, están ausentes los modos de vibración “fuera del plano del anillo”, τ_{CCCC} (16b) a 431-477 cm^{-1} y τ_{CCCC} (4) a 733 cm^{-1} .²⁹ Para las estructuras donde N = 1 formadas a pH 3 o 4 (Figuras 4-21 a y b) se observan las señales correspondientes a la molécula 2-MNA a partir de la primera capa de NPs: para N = 1 se observa un pequeño incremento, para N = 2 el aumento de las señales es muy marcado y se mantiene para N = 3. Debido a este gran incremento, la intensidad de las señales se dividió por un factor de 5 los espectros de N = 2 y 3. Para la película preparando N = 1 a pH 4, recién solo para N = 3 fue necesario dividir la intensidad del espectro por 2. Por otra parte, cuando se forma la primera bicapa de NPs a pH 6, no se detectan aumentos significativos en las señales SERS, mientras que para la segunda y tercera bicapas, se obtienen aumentos importantes. Es importante remarcar que para los espectros SERS con N > 1 no se observan las señales que corresponden a la monocapa de INA, ya que la molécula de 2-MNA es la que se encuentra en la superficie de la nanoestructura de MLs y se incrementan sus señales Raman por efecto de un aumento de la rugosidad debido a la presencia de las NPs, mientras que el INA se encuentra más internamente.

Anteriormente se discutió que hay una mayor densidad de carga superficial positiva cuando la primera capa se forma a pH 3 que cuando se forma a pH 4 (debido a la fracción de N piridínicos protonado) por lo que, en el primer caso, se adsorbe una mayor cantidad de NPs. Este

efecto incrementa la intensidad de los espectros SERS tomados en esta condición respecto de cuando la primera capa se forma a pH 4 (Figuras 4-21 a y b). Por el contrario, a pH 6 se adsorben muy pocas NPs en el primer paso de adsorción (Figura 4-21c) ya que la superficie presenta una carga negativa. Por esta razón, los espectros con $N= 0$ y $N= 1$ son muy similares entre sí y prácticamente no se detectan las señales del 2-MNA. Luego, en la segunda bicapa se adsorbe una cantidad mucho mayor de NPs porque la superficie se encuentra cargada positivamente por el polímero, razón por la cual en la Figura 4-21c se observan claramente las señales de la molécula en los espectros con $N = 2$ y 3.

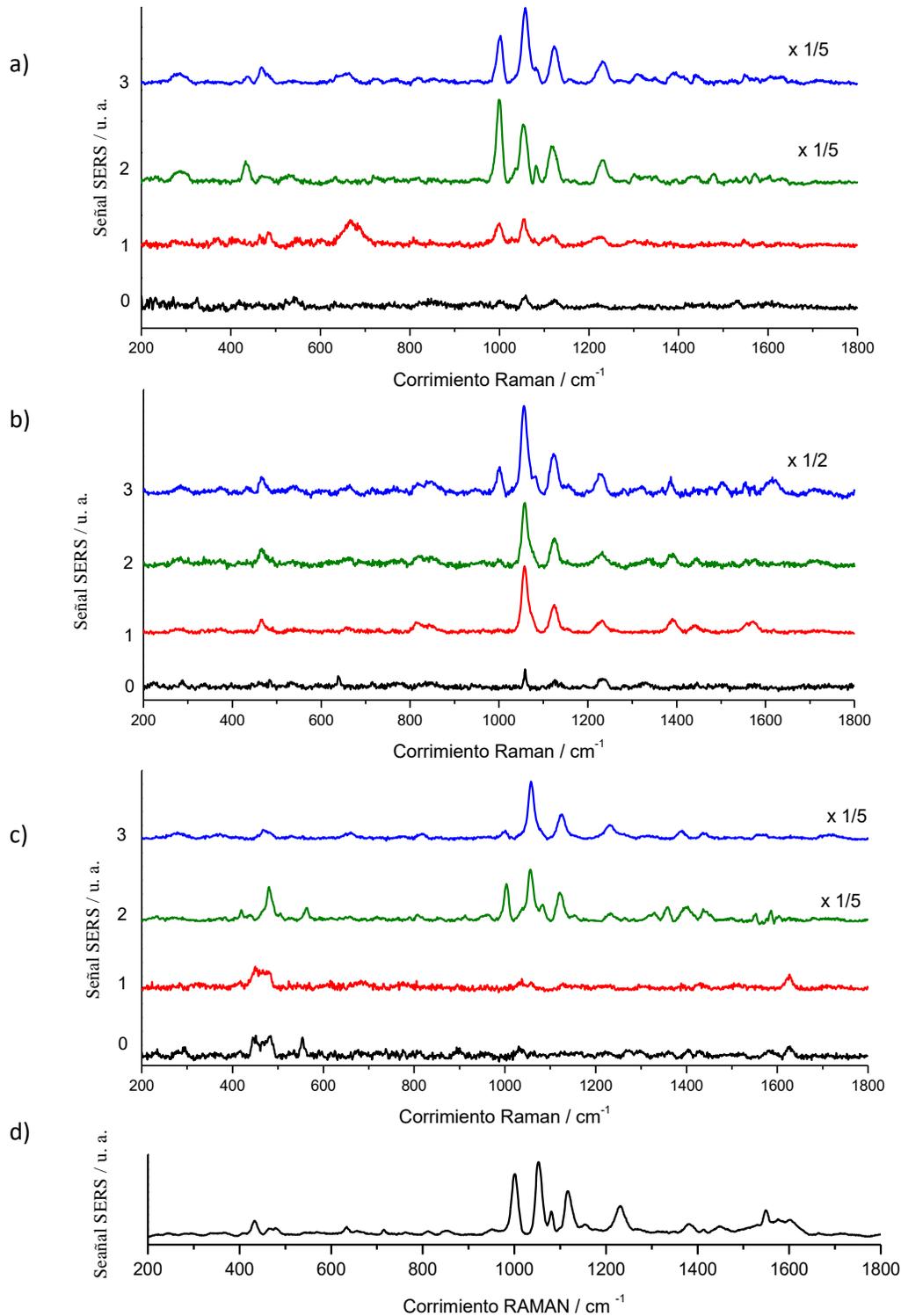


Figura 4-21: Espectros SERS de MLs, los números indican la cantidad de bicapas, 0 corresponde a la adsorción de 2MNA sobre el sustrato de Au (111) modificado con INA. Se muestra el factor por el que se multiplicaron algunos espectros para que se visualicen correctamente. La primera capa se realizó a pH 3 (a), pH 4 (b) y pH 6 (c). Espectro SERS de 2-MNA a pH 4 (d).

En síntesis, las estructuras de MLs funcionan como una plataforma SERS incrementando las señales de vibración del adsorbato 2-MNA. El aumento observado se correlaciona de manera coherente con los cubrimientos de NPs obtenidos de las imágenes SEM.

4.4 Conclusiones

La técnica de ensamblado capa por capa fue utilizada exitosamente para generar películas nanoestructuradas en multicapas con el polímero catiónico PDDA y nanopartículas comerciales de Au estabilizadas con citrato, utilizando como sustrato de partida superficies de Au policristalino y con orientación preferencial (111) modificadas con una monocapa de ácido isonicotínico. Fue necesario diseñar una estrategia experimental que, finalmente, permitió trabajar con las suspensiones de NPs a pH menores que el de la suspensión comercial (pH 5,5). Esta estrategia consistió en cambiar solamente el pH de formación de la SAM y la primera bicapa de la nanoestructura y posteriormente las bicapas siguientes se ensamblaron al pH de la suspensión de las NPs comerciales. De esta manera, se logró formar MLs en tres condiciones de pH diferentes.

La regulación del pH de inmersión en la etapa de formación de la monocapa de INA sobre sustratos de Au permite obtener diferentes estados de carga superficial, por lo que posteriormente se obtienen multicapas de diferentes características y propiedades. Así, resulta posible obtener películas de MLs de diferente concentración de NPs, que a su vez determina sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. Se puede obtener una densidad de carga superficial positiva cuando la SAM se ensambla a $\text{pH} \leq 5$, logrando obtenerse diferentes densidades de carga positiva según el pH ya que en estas condiciones se tienen diferentes fracciones del N del anillo piridínico protonado. Además, también puede obtenerse una densidad de carga superficial negativa cuando las SAM de INA se adsorbe a $\text{pH} > 6$, ya que en estas condiciones el nitrógeno piridínico está desprotonado y la carga superficial viene dada por la presencia del grupo carboxilato que interactúa directamente con la superficie de Au en la formación de la SAM de INA.

Se pudo obtener el aumento del espesor de las multicapas en función del número de bicapas. El régimen de crecimiento depende de las condiciones de pH iniciales que determinan la carga superficial expuesta, lo que influye directamente en la cantidad de material necesario para revertir esta carga (ya sea PDDA o NPs). Además, conjuntamente con imágenes topográficas fue

posible proponer esquemas de la estructuración de las bicapas a medida que crece la estructura para las diferentes condiciones de trabajo empleadas.

Por último, las plataformas de MLs presentan características que las hacen interesantes a la hora de planificar diferentes aplicaciones, como por ejemplo en el campo de los biosensores, ya que son estables al cambio de pH, lo que permitiría la manipulación de estas estructuras en medios biológicos y permitiría la adsorción de biomoléculas. Asimismo, las estructuras de MLs presentan una actividad SERS muy importante, como se pone de manifiesto con la molécula de prueba utilizada (2-MNA). La plataforma es de fácil construcción y, regulando las condiciones de preparación, se logra la obtención de diferentes incrementos.

4.5 Bibliografía

- (1) Iost, R. M.; Crespihlo, F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics. *Biosens. Bioelectron.* **2012**, *31* (1), 1-10.
- (2) Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (7), 319-348.
- (3) Borges, J.; Mano, J. F. Molecular interactions driving the layer-by-layer assembly of multilayers. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (18), 8883-8942.
- (4) Ariga, K.; Hill, J. P.; Ji, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (19), 2319-2340.
- (5) Lee, S. W.; Kim, B.-S. S.; Chen, S.; Shao-Horn, Y.; Hammond, P. T. Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131* (2), 671-679.
- (6) Enustun, B. V.; Turkevich, J. Coagulation of Colloidal Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (21), 3317-3328.
- (7) Encina, E. R.; Coronado, E. A. Plasmon coupling in silver nanosphere pairs. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (9), 3918-3923.
- (8) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 668-677.
- (9) Jiang, C.; Markutsya, S.; Tsukruk, V. V. Collective and individual plasmon resonances in nanoparticle films obtained by spin-assisted layer-by-layer assembly. *Langmuir* **2004**, *20* (3), 882-890.
- (10) Bracamonte, M. V.; Linárez Pérez, O. E.; López Teijelo, M.; Rivas, G. A.; Ferreyra, N. F. Quaternized chitosan mediated assembly of gold nanoparticles multilayers. *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 178-185.
- (11) Schmitt, J.; Mächtle, P.; Eck, D.; Möhwald, H.; Helm, C. A. Preparation and optical properties of colloidal gold monolayers. *Langmuir* **1999**, *15* (9), 3256-3266.
- (12) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Ed.; Wiley-Interscience, 2005.
- (13) Diao, P.; Guo, M.; Zhang, Q. How does the particle density affect the electrochemical behavior of gold nanoparticle assembly? *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (17), 7036-7046.
- (14) Qi, Z. M.; Honma, I.; Ichihara, M.; Zhou, H. Layer-by-layer fabrication and characterization of gold-nanoparticle/myoglobin nanocomposite films. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (3), 377-386.

- (15) Forzani, E. S.; Otero, M.; Pérez, M. A.; López Teijelo, M.; Calvo, E. J. The structure of layer-by-layer self-assembled glucose oxidase and Os(Bpy)₂ClPyCH₂NH-poly(allylamine) multilayers: Ellipsometric and quartz crystal microbalance studies. *Langmuir* **2002**, *18* (10), 4020-4029.
- (16) Ferreyra, N. F.; Forzani, E. S.; López Teijelo, M.; Coche-Guérente, L.; Labbe, P. Unraveling the Spatial Distribution of Immunoglobulins, Enzymes, and Polyelectrolytes within Layer-by-Layer Self-Assembled Multilayers. Ellipsometric Studies. *Langmuir* **2006**, *22* (3), 8931-8938.
- (17) Ferreyra, N.; Coche-Guérente, L.; Fatisson, J.; López Teijelo, M.; Labbé, P. Layer-by-layer self-assembled multilayers of redox polyelectrolytes and gold nanoparticles. *Chem. Commun.* **2003**, *6*, 2056-2057.
- (18) Tang, K.; Besseling, N. A. M. Formation of polyelectrolyte multilayers: ionic strengths and growth regimes. *Soft Matter* **2016**, *12* (4), 1032-1040.
- (19) Cranford, S. W.; Ortiz, C.; Buehler, M. J. Mechanomutable properties of a PAA/PAH polyelectrolyte complex: rate dependence and ionization effects on tunable adhesion strength. *Soft Matter* **2010**, *6* (17), 4175.
- (20) Itano, K.; Choi, J.; Rubner, M. F. Mechanism of the pH-Induced Discontinuous Swelling / Deswelling Transitions of Poly (allylamine hydrochloride) -Containing Polyelectrolyte Multilayer Films. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3450-3460.
- (21) Ghostine, R. A.; Markarian, M. Z.; Schlenoff, J. B. Asymmetric growth in polyelectrolyte multilayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (20), 7636-7646.
- (22) Decher, G.; Schelenoff, J. B. *Multilayer Thin Films Sequential Assembly of Nanocomposites Materials*; Weinheim Alemania, 2003.
- (23) Forzani, E. S.; López Teijelo, M.; Nart, F.; Calvo, E. J.; Solís, V. M. Effect of the polycation nature on the structure of layer-by-layer electrostatically self-assembled multilayers of polyphenol oxidase. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (4), 869-879.
- (24) Forzani, E. S.; Pérez, M. A.; López Teijelo, M.; Calvo, E. J. Redox Driven Swelling of Layer-by-layer Enzyme - Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2002**, *18*, 9867-9873.
- (25) Bashara, N. M.; Azzam, R. M. A. *Ellipsometry and Polarized Light Bashara*; North-Holland Publishing Co., Ed.; Amsterdam, 1977.
- (26) Karimi Shervedani, R.; Samiei Foroushani, M. Comparative Electrochemical Behavior of Proteins; Cytochrome c, Agaricus Bisporus Laccase, and Glucose Oxidase, Immobilized onto Gold-Thiol Self-Assembled Monolayer via Electrostatic, Covalent, and Covalent Coordinate Bond Methods. *Electrochim. Acta* **2016**, *187*, 646-654.
- (27) Mühlig, S.; Cialla, D.; Cunningham, A.; März, A.; Weber, K.; Bürgi, T.; Lederer, F.; Rockstuhl, C. Stacked and tunable large-scale plasmonic nanoparticle arrays for surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (19), 10230-10237.
- (28) Abalde-Cela, S.; Ho, S.; Rodríguez-González, B.; Correa-Duarte, M. A.; Álvarez-Puebla, R. A.;

Liz-Marzán, L. M.; Kotov, N. A. Loading of exponentially grown LBL films with silver nanoparticles and their application to generalized SERS detection. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (29), 5326-5329.

- (29) Pissinis, D. E.; Linarez Pérez, O. E.; Cometto, F. P.; López Teijelo, M. Preparation and characterization of self assembled monolayers of 2-mercaptosuccinic acid on Au(111). *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *712*, 167-177.

Capítulo 5

Conclusiones

5 Conclusiones

A lo largo del presente trabajo de Tesis Doctoral se modificaron superficies de Au policristalino y monocristalino con orientación preferencial (111), por formación de monocapas autoensambladas de ácido isonicotínico. Las SAMs de INA sobre Au (111), se estudiaron teóricamente dentro de la teoría del funcional de la densidad electrónica, analizándose la influencia de las interacciones de van der Waals y, además experimentalmente con diferentes técnicas electroquímicas y espectroscópicas.

A partir de los resultados teóricos se determinó que la geometría más estable se produce cuando el anión de INA interactúa a través del grupo carboxilato con la superficie de Au, estableciéndose una unión bidentada entre cada átomo de oxígeno del carboxilato y dos átomos de oro en posición *bridge*, generándose una SAM con densidad de carga negativa. En esta configuración, la especie de INA adquiere una orientación prácticamente perpendicular con respecto a la superficie de Au. Estas conclusiones resultaron enteramente concordantes con los resultados experimentales, ya que por espectroscopía SERS se determinó que, sin importar el pH de la solución de inmersión, (pH mayores o menores que $pK_{a,1}$), las moléculas de INA interactúan perpendicularmente con la superficie de oro a través del grupo carboxílico desprotonado. Además, a través del análisis de densidad de estados total y parcial de los orbitales de los átomos de Au de la superficie y átomos de O del adsorbato, se determinó que los principales orbitales involucrados en este enlace son los orbitales 5d de los átomos de Au que tienen componente en el eje z y los orbitales 2p de los átomos de oxígeno del carboxilato.

Por otra parte se logró estimar el cubrimiento más estable mediante cálculos y por técnicas experimentales como el análisis del comportamiento catódico y XPS de SAMs de INA. Los resultados teóricos, considerando las interacciones de van der Waals, predicen un cubrimiento de $\Theta = 0,143$, que corresponde a una estructura ordenada $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R 19,1^\circ$. La respuesta catódica compleja de una monocapa de INA sobre Au (111), se asocia a la reducción de las especies de INA adsorbidas en la superficie de Au (111), donde el producto reducido queda adsorbido en la superficie del electrodo y le siguen, al menos, dos etapas de reducción posteriores. A partir de la carga de electroreducción se calcula un cubrimiento molecular máximo de $\sim 0,18$. Por otra parte, a partir de la atenuación de las señales de XPS, se estimó un cubrimiento de 0,25. Los diferentes

métodos de cálculo de cubrimiento, están razonablemente de acuerdo entre sí, aunque es importante notar que el cubrimiento calculado a partir de XPS tiene un error relativamente alto. Además, en los cálculos teóricos se desprecian procesos importantes como por ejemplo la formación de puentes hidrógeno entre los átomos de nitrógeno en los anillos de piridina con moléculas de INA vecinas o con moléculas de agua, que pueden llevar a diferencias en el cubrimiento teórico y experimental.

En las primeras etapas de formación de las SAMs, cuando los cubrimientos son bajos, es posible que el anión se adsorba con otras geometrías menos estables, como por ejemplo con el plano del anillo paralelo a la superficie de Au. En esta condición, existe una alta probabilidad de que cambie su orientación a la configuración más estable (con el plano del anillo perpendicular a la superficie de oro), ya que la barrera de energía para dicho proceso se supera fácilmente a temperatura ambiente.

Otro proceso que puede tener lugar a medida que aumenta el cubrimiento de la SAM es la nucleación de los adsorbatos, llevando a la aparición de islas que luego crecen y se fusionan hasta alcanzar el cubrimiento máximo de equilibrio. Los resultados teóricos muestran que la barrera de difusión para un anión de INA adsorbido en una posición *bridge*, es relativamente baja, permitiendo la difusión de especies sobre la superficie del Au (111). El proceso de crecimiento de islas pudo observarse mediante la obtención de imágenes por mapeo SERS de superficies de Au con diferente grado de cubrimiento, donde a partir de una hora de inmersión se alcanza el cubrimiento máximo.

Se demostró que, a pesar que el anión de INA forma un enlace bidentado fuerte con la superficie de Au, esta unión es inestable al cambio de pH cuando el pH es menor que $pK_{a,1}$. Teóricamente pudo observarse que cuando una SAM de INA a bajo cubrimiento ($\Theta = 0,0625$) interactúa con un catión hidronio, se desorbe espontáneamente al protonarse el grupo ácido que está involucrado en la unión con la superficie. Experimentalmente, fue posible observar el mismo fenómeno por técnicas como voltametría cíclica (VC) y SERS. Cuando la formación de la SAM se realiza en medio ácido, se corrobora la presencia de moléculas adsorbidas, sin embargo cuando se sumerge este sustrato modificado en medio básico se pierden las señales pertenecientes a la SAM, esto indica que la monocapa es inestable a este cambio drástico de pH (por debajo de pH 2), debido a que el grupo de anclaje del INA sobre Au (grupo carboxilato) es sensible a los cambios de pH alrededor del $pK_{a,1}$, lo que afecta la integridad de la monocapa.

A través del estudio de la modificación de la cinética de transferencia de carga de la cupla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a pH 0,5, se logró establecer el perfil de crecimiento en función del tiempo de inmersión del sustrato en la solución de INA. A partir de un modelo de consideraciones geométricas se logró estimar un cubrimiento máximo de INA de 0,99 para las superficies de Au policristalinas y monocristalinas. Además, se concluyó que las SAMs de INA preparadas en medio acuoso ácido son permeables a los iones, incluso para tiempos de inmersión grandes (~36 h), siendo además despreciable la reacción de transferencia de carga en la fracción cubierta con la monocapa.

Una característica muy importante de las monocapas de INA es que dejan expuesto al medio un grupo ionizable, el N del anillo pirídico. A partir del seguimiento de la señal $\nu\text{CN} \approx 1610 \text{ cm}^{-1}$ o de la modificación de la resistencia de la transferencia de carga para la sonda redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ a diferentes pHs, se pudo estimar un pK_a del N piridínico para la especie de INA adsorbida, resultando $\text{pK}_{a2,\text{ads}} \approx 5$. Esto significa que las SAMs adquieren un estado de carga positivo a $\text{pH} < 5$, debido a la protonación del átomo de nitrógeno en el anillo de piridina. Es importante remarcar que el valor del pK_a para la molécula adsorbida respecto al pK_a de la molécula en solución no cambia significativamente. Debido a que la especie adsorbida es un anión, a un determinado pH la carga superficial total de la SAM, es la sumatoria de las cargas de los grupos terminal y de anclaje que presenta el INA.

En la última etapa de esta tesis, se utilizó la plataforma Au/INA como base para generar estructuras de multicapas mediante la técnica de ensamblado capa por capa. Para esto, se utilizó un polímero catiónico PDDA y nanopartículas comerciales de Au estabilizadas con citrato. Se lograron generar películas nanoestructuradas ópticamente estables, empleando solamente la primera bicapa de la estructura en una condición de pH y luego, ensamblando las bicapas siguientes al pH de la suspensión de las NPs comerciales. De esta manera, se logró formar y caracterizar MLs en tres condiciones de pH diferentes, pH 3, 4 y 6.

Se determinó que las plataformas Au/INA permiten obtener diferentes cargas superficiales. Se pueden obtener diferentes densidades de carga superficial positiva cuando se tienen diferentes fracciones del N del anillo piridínico protonado ($\text{pH} \leq 5$). Por otra parte, puede obtenerse una densidad de carga superficial negativa cuando las SAM de INA se forma a $\text{pH} \geq 6$, ya que en estas condiciones el nitrógeno piridínico está desprotonado y la carga superficial viene dada por la presencia del grupo carboxilato que interactúa directamente con la superficie de Au.

A partir de la caracterización de las multicapas por elipsometría y SEM, se propuso un esquema de crecimiento que considera las características ópticas y estructurales para las diferentes condiciones de preparación de las películas. Además, se explicó el régimen de crecimiento en función de las condiciones de pH iniciales, ya que determinan la carga superficial expuesta, influyendo directamente en la concentración de NPs o PDDA que se adsorben en cada capa sucesiva. Se concluyó que cuando la densidad de carga es negativa, se generan películas con mayor concentración de NPs y espesores, que en condiciones de pH donde la SAM presenta una densidad de carga positiva. Esto se debe a que la densidad de carga superficial negativa permite que se adsorba una mayor cantidad de polímero catiónico, y por lo tanto una mayor cantidad de NPs se adsorben en la capa sucesiva para compensar la carga positiva de la capa de PDDA.

Por último, las plataformas de MLs presentaron características de estabilidad a pH 7, que las hacen interesantes en el campo de los biosensores ya que permiten el trabajo en esta condición de pH, similar a medios biológicos y permitiría la adsorción de biomoléculas. Además, las estructuras de MLs funcionan como plataformas SERS incrementando las señales de la molécula de prueba utilizada (2-MNA).

En síntesis, los métodos de preparación de autoensamblado molecular y capa por capa, permitieron generar SAMs de INA y MLs con PDDA y NPs de Au sobre sustratos de Au, que presentaron características únicas como la capacidad de sintonizar el signo de la carga superficial de la SAM con cambios de pH, debido a que el INA puede actuar como zwitterion. Además, las plataformas de MLs son muy fáciles de construir y, regulando las condiciones de preparación, se pueden obtener diferentes tipos de películas con propiedades diferentes (concentración de NPs y estructuración de las capas).

Capítulo 6

Anexos

Anexos

Anexo A2-I

Para construir una lámina de Au, primero se debe optimizar el parámetro de red dentro del nivel de cálculo con el que se trabaja y a partir de este parámetro, se construye una superficie que no esté tensionada. En la Figura A3-1 se muestra la variación de la energía (ΔE) en función del valor del parámetro de red para Au masivo. El valor mínimo para Au es de 4,19 Å. Este cálculo se realizó con un funcional GGA (del inglés Generalized Gradient Approximation) desarrollado por Perdew, Burke y Enzerhof (PBE)¹, sin tener en cuenta las fuerzas de van der Waals.

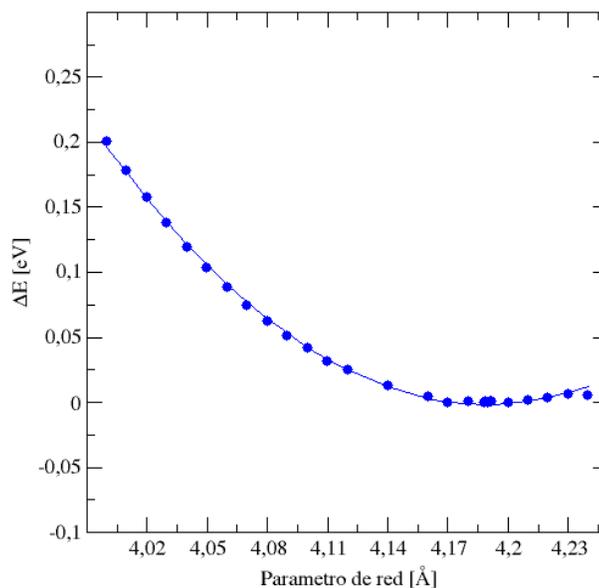


Figura A3-1: Optimización parámetro de red para Au.

Una vez obtenido este parámetro, de red se construye la celda unidad que luego se replica para construir un cristal en tres dimensiones. Para obtener una superficie de Au(111) se realiza un corte de ese cristal. Para generar la lámina de Au(111), se tomaron cuatro planos de átomos de Au. En la Figura A3-2 se muestra la estructura ordenada p (4×4) obtenida, que se dejó relajar para simular la superficie de Au(111) que consta de 64 átomos de Au (4 planos de 16 átomos).



Figura A3-2: Estructura ordenada $p(4 \times 4)$.

Para la optimización de la superficie se dejan libres las posiciones de los átomos de los dos primeros planos y se fijan las del tercer y cuarto planos (ver Figura A3-2), con lo cual se permite el cambio de las distancias entre los planos. Los resultados obtenidos muestran que hubo cambios de las distancias interplanares: la distancia entre el primer y segundo planos (d_{12}) aumentó 0,018 Å respecto de la distancia del Au masivo (d_{34}), mientras que la distancia entre el segundo y tercer planos (d_{23}), disminuyó 0,010 Å.

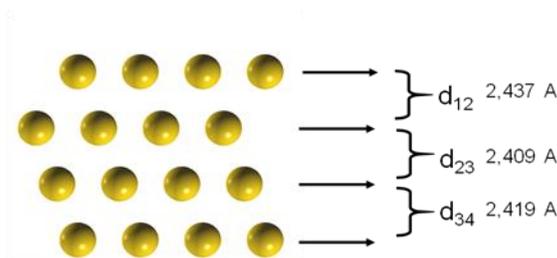


Figura A3-3: Distancias entre los planos de la superficie optimizada de Au (111) en la estructura ordenada $p(4 \times 4)$.

Para realizar el cálculo de E_{ads} , se parte de un nuevo sistema que consiste en la superficie optimizada de Au (111) a la que se agrega el adsorbato. A modo de ejemplo, en la Figura A3-4b se muestra el perfil de cambio de energía (ΔE) para la molécula de INA ubicado en una posición *top*, interactuando por el N del anillo piridínico (Figura A3-4a). El cálculo finaliza cuando el cambio de energía es menor a 0,04 eV.

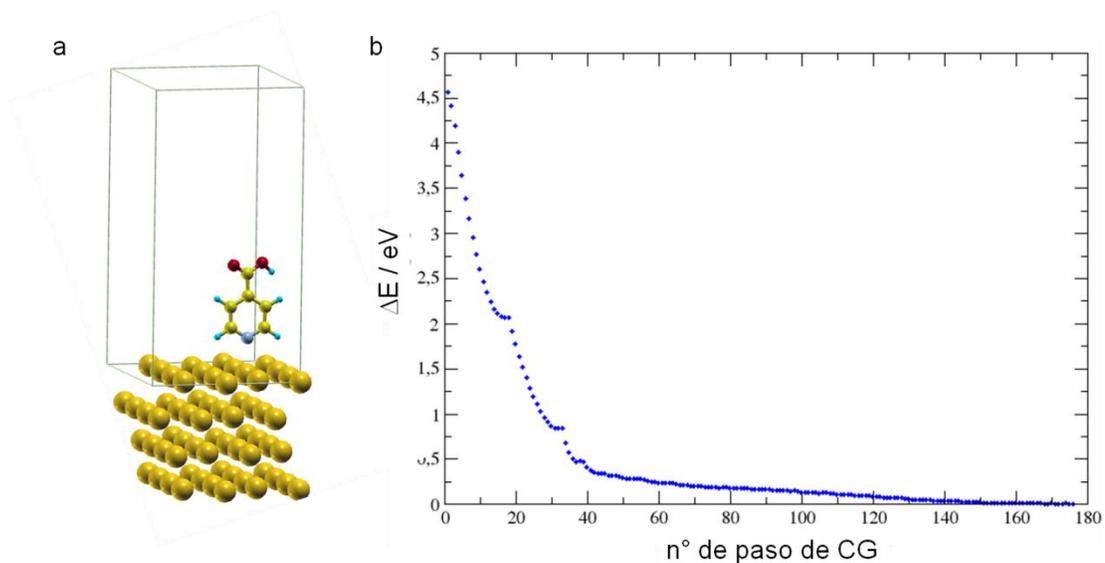


Figura A3-4: Imagen de la supercelda de INA interactuando por el N de forma perpendicular con un átomo de Au en posición *top* (a). Energía en función de los pasos de gradiente conjugado para la optimización de geometría (b).

En la Figura A3-5 se muestran las diferentes estructuras ordenadas analizadas, p (4×4), ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R 19,1^\circ$, p (2×2) y ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R 30^\circ$, de esta forma se construyen monocapas de INA con diferentes grados de cubrimiento.

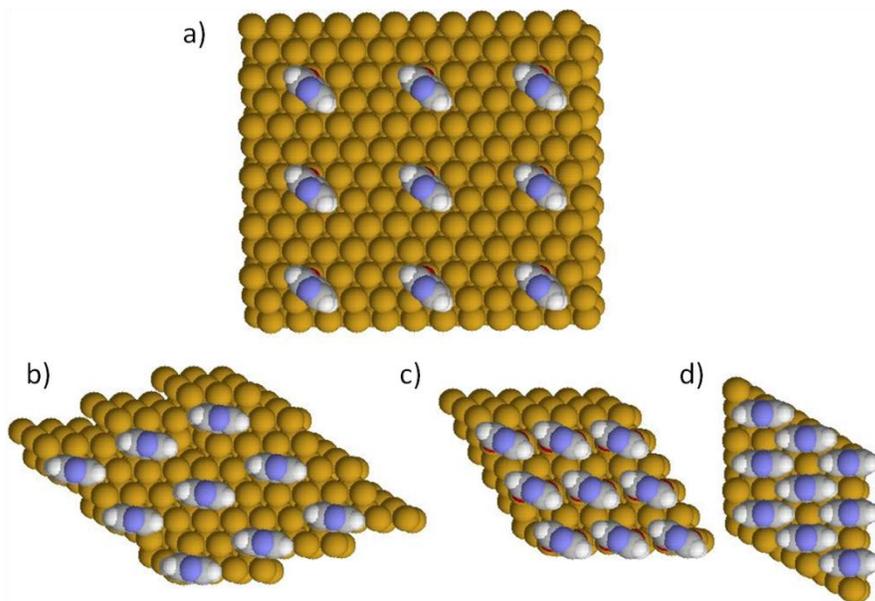
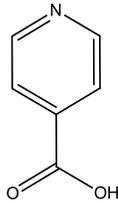
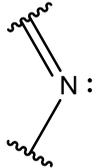


Figura A3-5: SAMs de INA sobre Au(111), con estructura ordenada: a) p (4×4), b) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R 19,1^\circ$, c) p (2×2) y d) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R 30^\circ$.

Anexo A3-I

En la Tabla A3-1 se muestran las distancias entre el N del anillo piridínico ($d_{N-Au(111)}$) y la superficie de Au (111), para la molécula interactuando de forma perpendicular en diferentes sitios del sustrato.

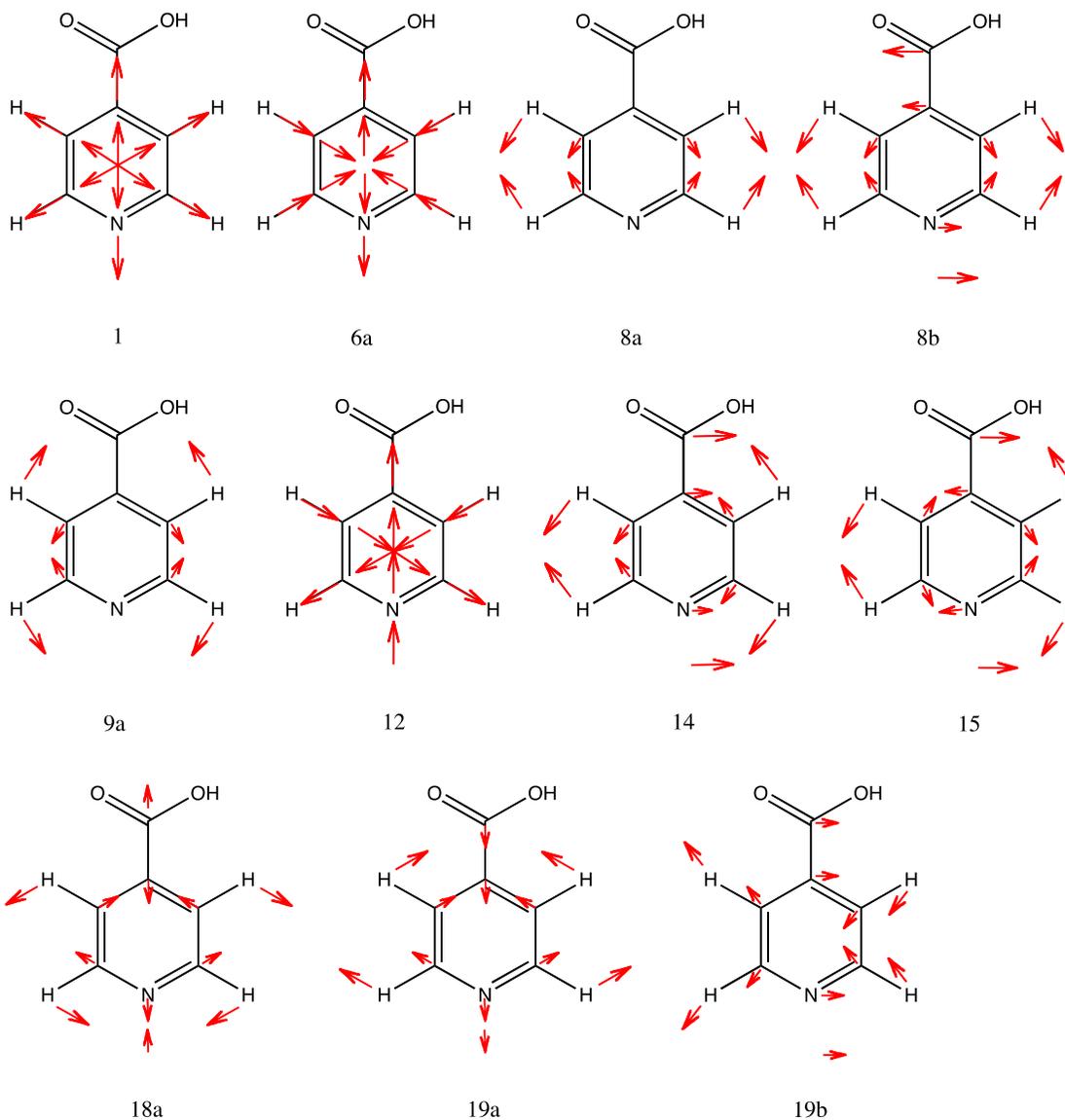
Tabla A3-1: Distancia entre el átomo de N y la superficie de Au.

Especie de INA	Grupo Involucrado	Sito del sustrato	$d_{N-Au(111)} / \text{Å}$
		<i>bridge</i>	2,74
		<i>hollow-fcc</i>	2,46
		<i>hollow-hcp</i>	2,78
		<i>top</i>	2,55

Anexo A3-II

A continuación se muestran esquemáticamente las diferentes vibraciones posibles del anillo aromático. Los modos de vibración del anillo son esencialmente los mismos que para el benceno, los bencenos sustituidos y las piridinas (o ion piridinio). Para todos ellos, usualmente se emplea la nomenclatura de Wilson² para numerar dichas vibraciones.

a) Vibraciones en el plano (#a: simétrico, #b: anti simétrico)



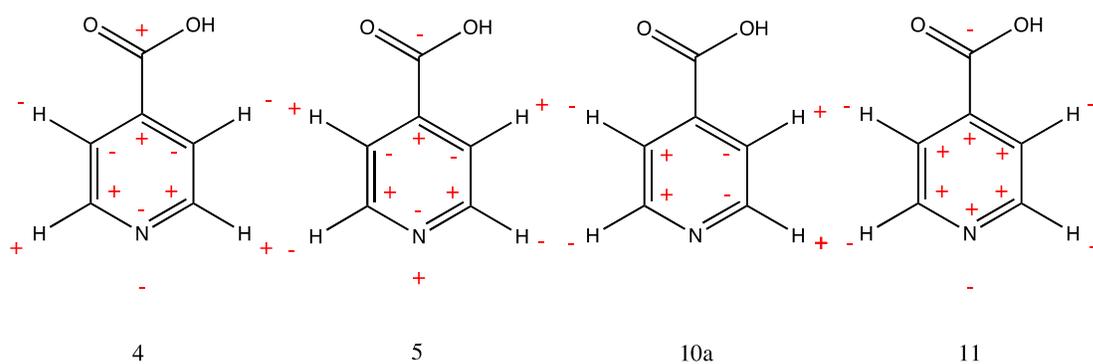
b) Vibraciones fuera del plano (+ y - movimientos perpendiculares al plano del papel)

Figura A3-5: Esquema de las vibraciones del anillo aromático de INA.²

Anexo A4-I

A continuación se muestran algunas imágenes SEM sin procesar.

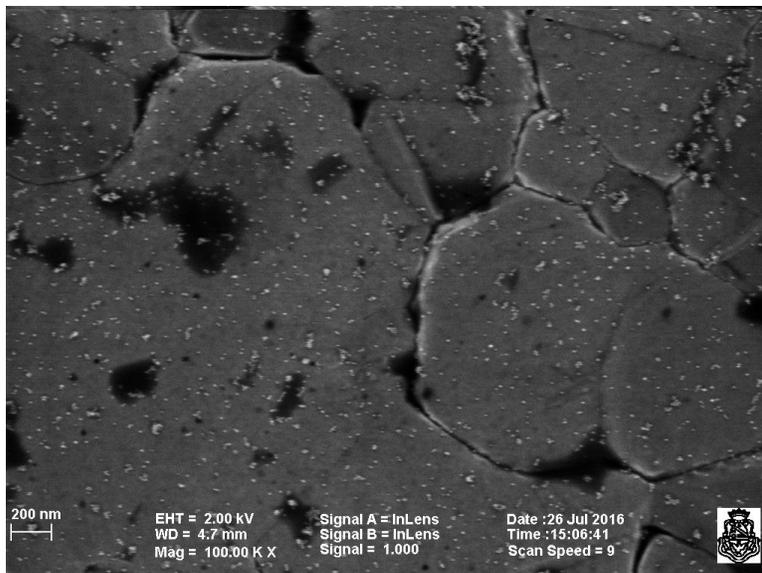


Figura A4-1: Imágenes SEM de Au/INA/(NP-PDDA)₂-NP, SAM y primera bicapa (NP-PDDA) preparada a pH 4.



Figura A4-1: Imágenes SEM de Au-INA-(NP), SAM y primera capa de NP preparada a pH 6 (misma zona que Fig. 4-15a).

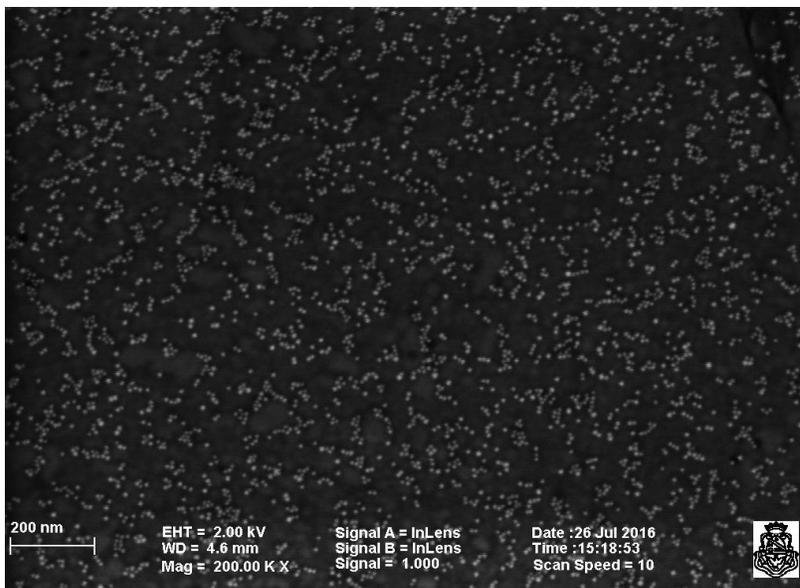


Figura A4-1: Imágenes SEM de Au/INA/(NP-PDDA)-NP, SAM y primera capa de NP preparada a pH 6.

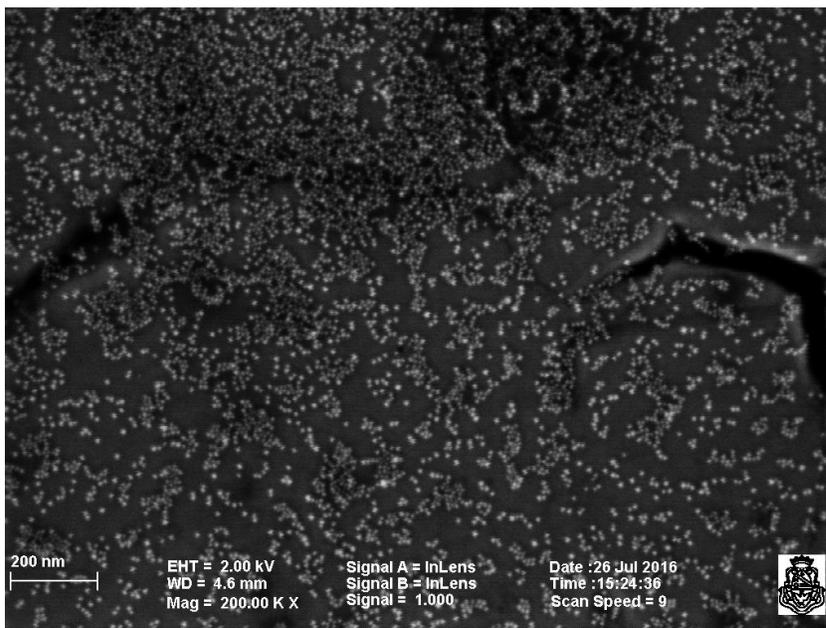


Figura A4-1: Imágenes SEM de Au/INA/(NP-PDDA)₃-NP, SAM y primera capa de NP preparada a pH 6 (misma zona que Fig. 4-15c).

Bibliografía Anexo

- (1) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (2) Wilson, E. B. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. *Phys. Rev.* **1934**, 45 (10), 706–714.

