



**ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS DE
SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN
ESTRUCTURAS METÁLICAS Y SISTEMAS MOLECULARES**

TESIS DOCTORAL
Esteban Matías Euti

2016

Tesis Doctoral

**“Estudios experimentales y teóricos
de sistemas nanoestructurados
basados en estructuras metálicas y
sistemas moleculares”**

Esteban Matías Euti



INFIQC – CONICET
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
Córdoba, Argentina

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Departamento de Físicoquímica, INFIQC, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Fernando P. Cometto y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Fernando Cometto

Comisión Evaluadora:

Dr. Ezequiel P.M. Leiva
(Co-Director)

Dr. Guillermo G. Montich

Dr. Raúl E. Carbonio

Dr. Damian A. Scherlis Perel
(Evaluador Externo)

A mi madre, María Victoria

A mis hermanos, Gabriel y Ariel

A toda mi familia

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Córdoba, a la Facultad de Ciencias Químicas, al departamento de Físico Química y al INFIQC por brindarme el espacio y los recursos para el desarrollo de mi formación académica.

A los organismos que financiaron mi Tesis doctoral. CONICET y SECyT-UNC.

A CONICET por las becas otorgadas para la realización de este trabajo de Tesis.

A mi director de Tesis Dr. Fernando Cometto, por confiar en mi trabajo, por compartir sus ideas, por la guía, por la formación, por el aguante y por sobre todo, por contagiar esas energías infinitas.

Al Dr. Vicente A. Macagno por darme guía en un momento donde estaba perdido, por conectarme con al mundo de la electroquímica y abrirme las puertas a su grupo de investigación.

A los miembros del tribunal de tesis, Dr. Ezequiel Leiva, Dr. Raúl Carbonio, Dr. Guillermo Montich y Damián Scherlis Perel (evaluador externo) por invertir tiempo en mi formación académica.

A los Dres. Gustavo Pino, Manuel Pérez y Matías Berdakín por proveer las nanopartículas metálicas.

A los Dres. Martín Patrino y Patricia Paredes-Olivera por los cálculos teóricos aportados al capítulo 4 de esta Tesis.

Al Dr. Ezequiel Leiva y al Dr. Patricio Vélez por su guía a lo largo del desarrollo de la Tesis, tanto en los cálculos de DFT como en lo personal.

Al Dr. Guillermo Zampieri del Centro Atómico Bariloche por su paciencia para introducirme en el mundo del XPS y el tiempo invertido en mi formación y con el grupo de investigación.

A mi mamá y mis hermanos, por estar siempre ahí, mi familia reducida. También a mi abuela Lidia, uno de mis grandes referentes académicos desde la infancia. A todo el resto de mi gran familia, partes esenciales, fuente de energía.

A Naty, por acompañarme este último año y haber cargado con la etapa de escritura, por brindarme su compañía, amor y apoyo en todo.

A todos mis exalumnos por haberme permitido desempeñar la docencia y aprender juntos con ellos el arte de educar.

A Naty y Laura por estar ahí, siempre dispuestas para nuestras charlas.

Al grupo de los olímpicos, conglomerado de colegas y amigos de toda la facultad, gran compañía, gracias por todo lo compartido.

Y a todas las personas que pasaron por mi vida en estos últimos cinco años, académicamente y por fuera de la academia. Por haber aportado, a su manera, algo nuevo a mi vida y a mi persona.

¡Gracias a todos!

Esteban M. Euti

Índice

Glosario de siglas.....	1
Resumen.....	3
1. Capítulo I: Introducción general y objetivos.....	5
1.1 Introducción general.....	7
1.2 Objetivos.....	9
1.3 Bibliografía.....	11
2. Capítulo II: Materiales y técnicas.....	13
2.1 Sustratos.....	15
2.1.1 Superficies de oro.....	15
2.1.2 Preparación de superficies de oro.....	19
2.2 Monocapas autoensambladas de tioles sobre Au(111).....	22
2.3 Técnicas electroquímicas.....	25
2.3.1 Voltamperometría cíclica (VC).....	26
2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	28
2.3.3 Parámetros utilizados en los experimentos de VC y EIS en este trabajo.....	31
2.4 Técnicas microscópicas de sonda de barrido (SPM).....	32
2.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	33
2.5 Técnicas espectroscópicas.....	36
2.5.1 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).....	36
2.5.2 Espectroscopia Raman.....	38
2.5.3 Espectroscopia Raman incrementada por superficie (SERS).....	40
2.6 Modelado computacional.....	42
2.6.1 Minimización de la energía.....	48
2.6.2 El camino de menor energía (MEP).....	49
2.6.3 Herramienta de cálculo.....	50
2.6.4 Programa utilizado.....	51
2.7 Bibliografía.....	55

3. Capitulo III: Ditioles alifáticos.....	59
3.1 Introducción.....	61
3.2 Formación y caracterización de SAMs.....	63
3.2.1 Método de preparación de SAMs.....	63
3.2.2 Interpretación de sistemas tipo.....	65
3.2.3 Resultados y discusiones.....	69
3.2.3.1 Desorción reductiva electroquímica.....	69
3.2.3.2 Medidas de Impedancia (EIS).....	76
3.2.3.3 Voltamperometrías cíclicas en cuplas redox.....	79
3.2.3.4 Efecto de largo de cadena.....	81
3.3 Mecanismo de formación.....	85
3.3.1 Detalles computacionales.....	85
3.3.2 Resultados y discusiones.....	86
3.3.2.1 Desorción reductiva electroquímica.....	86
3.3.2.2 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X.....	89
3.3.2.3 Cálculos teóricos.....	92
3.4 Conclusiones.....	96
3.5 Bibliografía.....	98
4. Capitulo IV: Ditioles aromáticos.....	103
4.1 Introducción.....	105
4.2 Detalles experimentales.....	105
4.3 Resultados y discusiones.....	106
4.3.1 Caracterización electroquímica.....	106
4.3.1.1 Desorción reductiva.....	106
4.3.1.2 Espectroscopía de impedancia (EIS).....	109
4.3.1.3 Voltamperometrías cíclicas en cuplas redox.....	111
4.3.2 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X.....	112
4.3.3 Dinámica de crecimiento.....	114
4.3.4 Cálculos teóricos.....	117
4.4 Conclusiones.....	120
4.5 Bibliografía.....	121

5. Capítulo V: Ditiolos como puentes moleculares.....	123
5.1 Introducción.....	125
5.2 Síntesis de nanopartículas y caracterización.....	126
5.3 Ditiolos aromáticos (BPhDT).....	133
5.3.1 Caracterización del sistema.....	133
5.3.2 Actividad SERS.....	137
5.3.3 Comportamiento electroquímico.....	140
5.4 Ditiolos alifáticos (1,9-nonanoditiol).....	149
5.4.1 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X.....	150
5.5 Conclusiones.....	157
5.6 Bibliografía.....	159
6. Capítulo VI: Conclusiones finales.....	167
7. Trabajos publicados.....	173
8. Presentaciones a congresos.....	175

Glosario de siglas

- AFM:** Microscopía de Fuerza Atómica.
- APTES:** 3-aminopropiltriétoxosilano.
- AT:** Alcanotiol.
- BE:** Energía de enlace.
- β -ME:** β -mercaptoetanol.
- BPhDT:** 4,4'-bifenilditiol.
- C2DT:** 1,2-etanoditiol.
- C2T:** 1-etanotiol.
- C6DT:** 1,6-hexanoditiol.
- C7DT:** 1,7-heptanoditiol.
- C8DT:** 1,8-octanoditiol.
- C8T:** 1-octanotiol.
- C9DT:** 1,9-nonanoditiol.
- C9T:** 1-nonanotiol.
- DFT:** Teoría del Funcional de Densidad electrónica.
- DLS:** Dispersión dinámica de luz.
- DT:** α,ω -alcanoditioles.
- DTT:** D-L-ditiotreitol.
- EIS:** Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
- FWHM:** Ancho medio de pico.
- GGA:** Aproximación de gradiente generalizado.
- LASiS:** Síntesis por Ablación Laser en Solución.
- LD:** Capas de moléculas acostadas.
- LDA:** Aproximación de densidad local.
- MEP:** Camino de menor energía.
- MNP:** Nanopartícula metálica.
- NEB:** Método de la banda elástica.
- NP:** Nanopartícula.
- SAM:** Monocapa autoensamblada.
- SERS:** Dispersión Raman incrementada por superficie.
- SPM:** Microscopía de Sonda de Barrido.

SU: Capas de moléculas paradas.

TCEP: Tris(2-carboxyetil)fosfina.

UHV: Ultra alto vacío.

UV-vis: Espectroscopía UV-visible.

VC: Voltamperometría Cíclica.

vdW: Van der Waals.

XPS: Espectroscopía de fotoemisión de rayos X.

Resumen

En esta tesis doctoral se desarrolló un estudio detallado sobre la influencia de las diferentes variables de síntesis de monocapas autoensambladas de α,ω -alcanoditioles y 4,4'-bifenilditiol (BPhDT), en cuanto al tipo de estructura adoptada y su estabilidad. Para ello se emplearon métodos espectroscópicos, electroquímicos y cálculos computacionales. Por otro lado, una vez caracterizadas las estructuras de ditioles alifáticos y aromáticos, se realizó un estudio comparativo de reactividad mediante el anclaje de nanopartículas de Ag, Pd y Au sintetizadas mediante diferentes metodologías. En particular, se investigó el efecto de largo de cadena alifática, la polaridad del solvente de inmersión utilizado, y la utilización de agentes reductores como principal herramienta para el control de formación de enlaces disulfuros indeseados. Esta última variable de síntesis (el uso de agentes reductores), no sólo afectaría la estructura de las SAMs, sino que también participaría activamente en el mecanismo de formación de las mismas, posibilitando la formación de capas acostadas (LD) de alcanoditioles.

En primer lugar, se verificó que las mejores SAMs de ditioles alifáticos de cadena corta pueden obtenerse mediante la utilización de solventes de baja polaridad y bajo atmosfera controlada de N_2 . Además, el uso de agentes reductores como TCEP mejoraría notablemente la calidad del autoensamblado. Para el caso de las SAMs de BPhDT, se encontró que el uso de TCEP como regulador de los enlaces disulfuros resultaría de vital importancia.

Por otro lado, se encontró evidencia teórica sobre la posible influencia del TCEP en el mecanismo de levantado de los ditioles en etapas tempranas de la síntesis de SAMs. También se desarrollaron cálculos teóricos sobre la factibilidad de formación de enlaces disulfuro en los grupos cabeza de una capa compacta de BPhDT. Se encontraron altos valores de energías de activación mediante NEB, indicando que se trataría de procesos impedidos.

Finalmente, se encontró que la naturaleza de las nanopartículas utilizadas modificaba notablemente el comportamiento electroquímico y espectroscópico de los sistemas formados. Particularmente, las NPs sintetizadas por ablación laser resultaron ser un sustrato SERS activo, incrementando en varios ordenes de magnitud la intensidad de las señales características del BPhDT. El particular perfil voltamperométrico encontrado para los sistemas del tipo Au-SAM-AgNPsAb involucraría la formación de especies de plata con la cupla redox y se vería afectado por la naturaleza del grupo espaciador utilizado, observando retención de las especies generadas al utilizar capas de BPhDT, las cuales resultan mucho más permeables que las compactas capas de C9DT.

El conjunto de los resultados obtenidos sugiere que el proceso de formación de SAMs es muy sensible a las diversas variables de síntesis mencionadas. De la misma forma, el comportamiento electroquímico de sistemas combinados SAM-NPs se vería afectado en gran medida por el tipo de NP utilizado.

Capítulo I:

Introducción general y objetivos



1.1 Introducción General

Uno de los grandes desafíos en el desarrollo de sistemas nanoscópicos lo constituye la manipulación de objetos en esa escala. La principal inquietud en el área de la electrónica molecular, es demostrar que los dispositivos eléctricos (cables, rectificadores, transistores, sensores, etc.) pueden ser fabricados a escala nanoscópica, con la utilización de moléculas simples o por razones prácticas, con monocapas auto-ensambladas (SAMs).¹ Las SAMs sobre superficies sólidas han sido extensamente estudiadas debido a sus potenciales aplicaciones en el campo de la inhibición de la corrosión, reconocimiento molecular, nanoelectrónica, biosensores, etc.²⁻⁶

Una SAM se construye con moléculas que poseen tres partes bien diferenciadas: un grupo cabeza unido a la superficie, un grupo espaciador responsable de las interacciones intermoleculares, y un grupo terminal que confiere la nueva identidad química a la superficie modificada. En ocasiones, a los grupos cabeza se los denomina “fichas cocodrilo” (*alligator clips*) ya que posibilitan el enlace del puente molecular con una fuente y un sumidero de electrones. La naturaleza del enlace de los grupos cabeza es de crucial importancia para la conducción y estabilidad del cable molecular.

La habilidad de controlar el grosor y la estructura de éstas películas ha posibilitado un gran progreso en el desarrollo de revestimientos, dispositivos ópticos y electrónicos. Algunos *reviews*⁵⁻⁷ proporcionan una introducción completa en este campo, mientras que un *review* más reciente⁸ muestra el desarrollo científico y las aplicaciones de las SAMs.

En los últimos años se ha investigado intensamente la estructura de SAMs conformadas por ditioles.⁹ Esto se debe a la posibilidad que ofrecen de generar superficies con propiedades físicas y químicas particulares en función del largo de cadena y del grupo funcional expuesto. Nuzzo y Allara publicaron el primer trabajo sobre estos sistemas en 1983, donde muestran que los ditioles alifáticos forman

monocapas ordenadas sobre superficies de oro.¹⁰ La razón por la que tioles, sulfuros y disulfuros se adsorben preferentemente sobre sustratos de oro se basa en dos consideraciones¹¹: primero, el oro es un metal relativamente inerte y no forma óxidos estables en su superficie. Segundo, posee una fuerte interacción específica con sulfuros, permitiendo la formación de monocapas estables.

Los grupos terminales activos determinan las propiedades químicas y físicas de la superficie y proporcionan puntos de anclaje para un amplio rango de moléculas para su uso en reconocimiento molecular, electrocatálisis, biocompatibilidad, etc.¹²⁻¹⁷ Es por esto que resulta necesario discriminar los tipos de estructuras generadas y lograr sintetizar superficies con grupos -SH terminales libres (grupos activos base). A pesar del gran volumen de publicaciones en la materia, las SAMs de ditiolos continúan siendo tema de grandes debates debido a las diferentes controversias acerca de la configuración estructural del autoensamblado sobre la superficie.¹⁸ Es por ello que aún se continúan investigando en pos de comprender los factores que afectan la formación y la estabilidad de las SAMs. Se pueden encontrar más detalles sobre los principios que gobiernan la estructura y el crecimiento de monocapas auto-ensambladas en el *review* de Schreiber.¹⁹

Una propiedad crucial para muchas aplicaciones, particularmente en el área de electrónica molecular, es la facilidad o dificultad con que cargas eléctricas inyectadas en un extremo pueden moverse a través de las moléculas de la monocapa. La teoría de Marcus predice que la velocidad de transferencia de carga entre especies en solución y una superficie es función de la distancia entre ellas sumada a otras variables.²⁰ Las SAMs de alcanotioles sobre una superficie metálica actúan como barreras que bloquean los procesos faradaicos que de otra forma ocurrirían en la superficie.²¹⁻²³ Sin embargo, estos procesos no son bloqueados completamente por la modificación de la superficie con un puente molecular. Se considera que la corriente observada que atraviesa la SAM es debida a un efecto túnel.²⁴⁻²⁶ Para el caso de

ditioles aromáticos se debe considerar una sumatoria de efectos. Los ditioles con estructuras conjugadas, permiten la conducción a través de la molécula y son utilizados como prototipo de nanocables en la electrónica molecular.^{27,28}

Por otra parte, numerosas investigaciones están orientadas a la manipulación post-síntesis de NPs para aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, sistemas ópticos, dispositivos electrónicos y sensores. La utilización eficiente de NPs para estas aplicaciones requiere la habilidad de procesar y manipular las NPs sobre superficies. Se han empleado diversos métodos para ensamblar NPs en estructuras bidimensionales, y una de ellas es la inmovilización a la superficie por formación de enlaces covalentes sobre una SAM.^{29,30} Se ha investigado el ensamblado de NPs utilizando puentes moleculares con posibles aplicaciones como interconectores entre moléculas orgánicas y contactos eléctricos macroscópicos.³¹ También se ha utilizado la adsorción de hebras de ADN sobre una superficie, para luego ser utilizadas como guías para la deposición de NPs. De esta forma puede obtenerse un nanocable por aglomeración de NPs.³² Un método muy utilizado para la generación de estructuras tridimensionales es el autoensamblado capa por capa de NPs y polielectrolitos de cargas opuestas por el método de inmersiones sucesivas.³³ Sin embargo, esta metodología produce arreglos desordenados y de baja densidad de NPs. De allí la ventaja de utilizar puentes moleculares (SAMs) para unir las NPs entre sí y de esta forma obtener un mayor control sobre la estructura.

1.2 Objetivos

El objetivo general de esta tesis es el diseño, la construcción y la caracterización de nanoestructuras sobre superficies metálicas modificadas con la utilización de nanopartículas (NPs) metálicas entrelazadas con puentes moleculares. Para esto se dispondrá de diversas metodologías experimentales y teóricas. Como puentes moleculares se utilizarán diferentes moléculas que poseen grupos de

anclaje específicos (como tioles) de naturaleza alifática y aromática, entre otros. Se pretende lograr un control de las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales de las diversas nanoestructuras en función de variables tales como (entre otras): a) la superficie metálica empleada, b) el tipo de modificación superficial, c) la naturaleza química del puente molecular. Específicamente los objetivos son:

- Encontrar un método reproducible y confiable para la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) de los puentes moleculares planteados antes sobre diferentes superficies metálicas.
- Estudiar la estabilidad de las SAMs formadas.
- Sintetizar “cables moleculares” contruidos por NPs entrelazadas por puentes moleculares.
- Investigar las características estructurales y electrónicas de las nanoestructuras formadas por diferentes puentes moleculares y analizar su potencialidad como sustratos en Espectroscopía Raman Incrementada por Superficie (SERS).

A pesar de que los objetivos planteados arriba son de gran relevancia en el área de la nanotecnología y de la fisicoquímica general, se considera fundamental en este trabajo poder entrelazar satisfactoriamente las actividades experimentales con los fundamentos teóricos a emplear para describirlas.

Las actividades y metodologías que se presentan en esta tesis constan de dos partes bien definidas: actividades experimentales y actividades teóricas. Estas actividades se desarrollaran de manera simultánea con el objeto de realizar un trabajo interdisciplinario complementar las observaciones experimentales.

1.3. Bibliografía

- (1) Ratner, M. A. Molecular Electronics. *Mater. Today* **2002**, 5, 20–27.
- (2) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Society* **1996**, 96, 1533–1554.
- (3) Schreiber, F. Self-Assembled Monolayers: From Simple Model Systems to Biofunctionalized Interfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, 881–900.
- (4) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Review: Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103–1169.
- (5) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: San Diego, CA, 2000.
- (6) Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 437–463.
- (7) Finklea, H. O. *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*; Bard, A. J.; Rubinstein, I., Eds.; vol 19.; Marcel Dekker, NY, 1996.
- (8) 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.
- (9) Esplandiu, M. J.; Carot, M. L.; Cometto, F. P.; Macagno, V. A.; Patrio, E. M. Electrochemical STM Investigation of 1,8-Ocatanodithiol Monolayers on Au(111). Experimental and Theoretical Study. *Surf. Sci.* **2006**, 600, 155–172.
- (10) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481–4483.
- (11) Bain, C. D.; Troughtoyt, E. B.; Tao, Y.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold'. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 335, 321–335.
- (12) Chaki, N. K.; Vijayamohanan, K. Self-Assembled Monolayers as a Tunable Platform for Biosensor Applications. *Biosens. Bioelectron.* **2002**, 17, 1–12.
- (13) Wink, T.; Zuilen, S. J. Van; Bult, A.; Bennekomp, W. P. Van. Tutorial Review Self-Assembled Monolayers for Biosensors. *Analyst* **1997**, 122, 43–50.
- (14) Jurow, M.; Schuckman, A. E.; Bateas, J. D.; Michael, C. Porphyrins as Molecular Electronic Components of Functional Devices. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2297–2310.
- (15) Cui, X. D.; Primak, a; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, a L.; Moore, T. a; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. *Science* **2001**, 294, 571–574.
- (16) Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A. M.; Nagahara, L. a; Primak, A.; Lindsay, S. M. A Bond-Fluctuation Mechanism for Stochastic Switching in Wired Molecules. *Science* **2003**, 300, 1413–1416.
- (17) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1881–1890.
- (18) Kasibhatla, B. S. T.; Labonte, P.; Zahid, F.; Reifenberger, R. G.; Datta, S.; Kubiak, C. P. Reversibly Altering Electronic Conduction through a Single Molecule by a Chemical Binding Event. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 1, 12378–12382.
- (19) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151–256.

- (20) Marcus, R. a.; Sutin, N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- (21) Becka, A. M.; Miller, C. J. Voltage Independence of the Electron Tunneling Barrier and Measurements of Redox Kinetics at Large Overpotentials. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2657–2668.
- (22) Miller, C.; Cuendet, P.; Gratzel, M. Adsorbed ω -Hydroxy Thiol Monolayers on Gold Electrodes: Evidence for Electron Tunneling to Redox Species in Solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877–886.
- (23) Finklea, H. O. Consequences of a Potential-Dependent Transfer Coefficient in Ac Voltammetry and in Coupled Electron-Proton Transfer for Attached Redox Couples. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 79–86.
- (24) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of N-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *Jacs* **1987**, *109*, 3559–3568.
- (25) Nahir, T. A. L. M.; Bowden, E. F. IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF ELECTROINACTIVE THIOLATE FILMS ADSORBED ON GOLD. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2347–2352.
- (26) Sabatini, E.; Rubinstein, I.; Maoz, R.; Sagiv, J. Organized Self-Assembling Monolayers on Electrodes, PART I. Octadecyl Derivatives on Gold. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *219*, 365–371.
- (27) Sastry, M.; Rao, M.; Ganesh, K. N. Electrostatic Assembly of Nanoparticles and Biomacromolecules. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 847–855.
- (28) Metzger, R. M. Unimolecular Electronics. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5056–5115.
- (29) Colvin, V. L.; Goldstein, a. N.; Alivisatos, a. P. Semiconductor Nanocrystals Covalently Bound to Metal Surfaces with Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5221–5230.
- (30) Gole, A.; Sainkar, S. R.; Sastry, M. Electrostatically Controlled Organization of Carboxylic Acid Derivatized Colloidal Silver Particles on Amine-Terminated Self-Assembled Monolayers. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1234–1239.
- (31) McConnell, W. P.; Novak, J. P.; Iii, L. C. B.; Fuierer, R. R.; Tenent, R. C.; Feldheim, D. L.; Carolina, N.; Uni, S.; Carolina, N.; March, R. V. Electronic and Optical Properties of Chemically Modified Metal Nanoparticles and. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8925–8930.
- (32) Wang, Z.; Shah, K.; Rana, T. M. Probing Tat Peptide - TAR RNA Interactions by Psoralen Photo-Cross-Linking †. *Biochemistry* **2001**, *40*, 6458–6464.
- (33) Fendler, J. H. Self-Assembled Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *4756*, 1616–1624.

Capítulo II:

Materiales y técnicas

2.1 Sustratos

2.1.1 Superficies de oro

En investigación básica y en nanociencia, no es usual la utilización de superficies policristalinas, ya que su estructura no es fácil de controlar y caracterizar y su comportamiento químico es más complejo. En el campo de la electroquímica superficial y del diseño de nanoestructuras, es importante utilizar una superficie ordenada, bien definida estructuralmente, para poder determinar su influencia tanto en la formación de estructuras más complejas como también en los diferentes procesos interfaciales estudiados. Los sustratos que ofrecen estas características son los monocristales masivos o las películas delgadas de calidad monocristalina formadas por evaporación de metales sobre sustratos adecuados.¹⁻⁴

Una estructura cristalina ideal (sin defectos ni impurezas) se forma cuando se repite un dado arreglo de átomos o moléculas, llamado base, en lugares del espacio determinados por un retículo. Un retículo consiste en una construcción matemática imaginaria que define posiciones periódicamente en las tres dimensiones espaciales. A esas posiciones se les asigna un conjunto de átomos o moléculas, una base, para formar el cristal.⁴ Si el patrón definido por el retículo se repite indefinidamente, sin cambios de orientación, el cristal es un monocristal. Un policristal en cambio, está formado por un conjunto de dominios de distintos monocristales, de idéntica estructura pero orientados en todas las direcciones posibles.

En un monocristal los átomos están organizados en una red periódica tridimensional, la cual puede construirse por simple traslación de una celda primitiva⁴ o de una celda unitaria convencional; en ambos casos se suele llamar a la celda elegida “celda unidad”. La celda unidad se describe a partir de tres vectores, a , b y c (parámetros de red) y tres ángulos α , β y γ .

El Au es un sólido cristalino, con una celda convencional con estructura de empaquetamiento cúbica centrada en las caras (fcc, del

inglés face centered cubic), donde los parámetros de red son $a=b=c=4,08\text{Å}$, y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (Figura 1A).

Esta estructura también se caracteriza por un empaquetamiento hexagonal bidimensional de las capas de átomos en la secuencia ABC, el cual se repite continuamente (Figura 1B).

La superficie de un cristal, o su cara expuesta, es la zona donde se trunca la estructura del sólido. Un cristal puede exponer en su cara diferentes arreglos de átomos, dependiendo de la orientación con que se corta la estructura. Para definir estas caras se utiliza la convención de los índices de Miller (hkl). Este procedimiento es ampliamente conocido en el estudio de superficies monocristalinos por lo que no será descrito aquí.²⁻⁴ De esta manera, planos paralelos tienen índices idénticos. Por lo tanto, la naturaleza de la cara expuesta del cristal y, en consecuencia, la disposición de los átomos en la superficie queda especificada indicando los índices de Miller correspondientes.

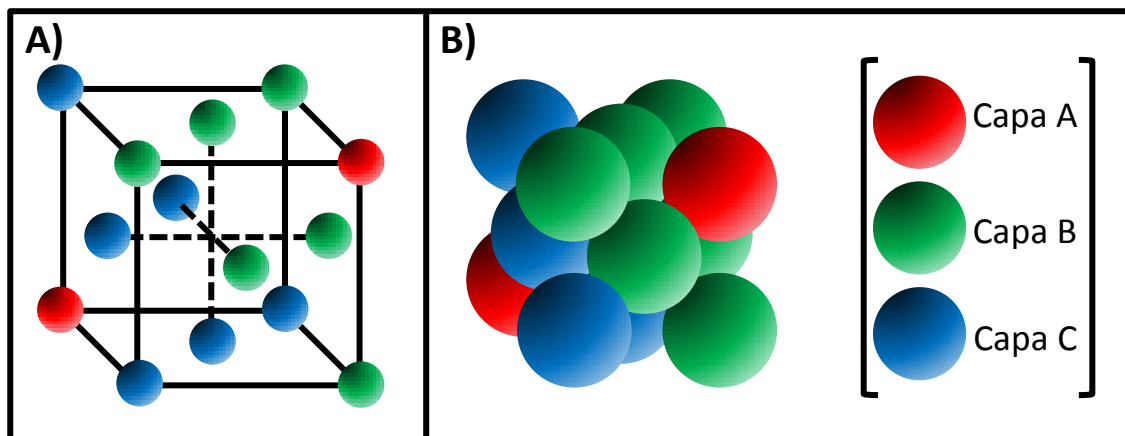


Figura 1. a) Celda unidad de una red fcc. b) Modelo del empaquetamiento hexagonal, secuencia ABC.

Los tres planos de bajo índice (111), (100) y (110) de los sistemas fcc son atómicamente lisos, con un arreglo de los átomos superficiales hexagonal, cuadrado y rectangular, respectivamente (Figura 2).

En la Figura 2 aparecen entre corchetes índices de Miller y flechas indicando una dirección; indican el plano cristalino que se encuentra si se corta el cristal perpendicularmente a la dirección de las flechas.

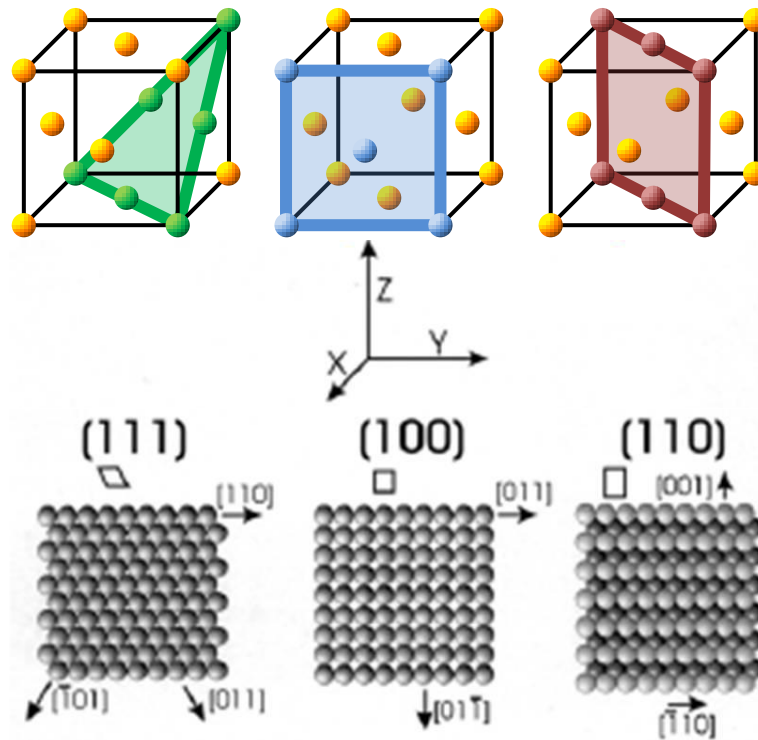


Figura 2. Modelo de esferas de las tres caras de bajo índice para una estructura fcc.

Los cristales reales presentan imperfecciones en su fase masiva, tales como defectos puntuales, deslocalizaciones o mosaicos. Debido a ello y a limitaciones técnicas en el cortado y pulido, siempre existen inhomogeneidades y defectos en la superficie de los monocristales. Los defectos superficiales más importantes son átomos adsorbidos, islas, vacancias, huecos y escalones monoatómicos. A veces se observan en las superficies ramilletes de escalones, regiones desordenadas y bordes de dominio. Estos son signos de calidad pobre y se originan frecuentemente debido a una fabricación inexperta o una manipulación inapropiada del monocristal.³

Con el uso de materiales monocristalinos, se supone que los átomos superficiales conservan las posiciones que poseían en la fase masiva. Si bien se conoce la estructura cristalina del metal, y la estructura teórica de la superficie definida con los índices de Miller, hay ciertos efectos de acomodamiento de los átomos que se producen en las superficies debido al entorno altamente asimétrico en el cual se encuentran las últimas hileras de átomos. Al estar truncada la estructura cristalina, los átomos superficiales experimentan fuerzas

diferentes a los átomos de la fase masiva. Esto puede conducir a un acomodamiento de los átomos ubicados en la superficie. Se pueden observar variaciones en las longitudes de enlace entre átomos de una capa y otra, contrayéndose entre la primera y la segunda capa, seguida de una expansión entre las dos capas siguientes, lo que se denomina relajación superficial. Puede producirse además lo que se denomina reconstrucción superficial, en la cual puede haber ruptura de enlaces entre los átomos superficiales, o formación de enlaces nuevos. En estos casos, los átomos pueden sufrir un desplazamiento lateral, que es conducido por una disminución de la energía superficial y que produce transiciones de fase a estructuras superficiales marcadamente diferentes. En resumen, la relajación es un efecto vertical mientras que la reconstrucción es un efecto lateral, respecto de la superficie del cristal. También es posible que una superficie limpia experimente cambios a gran escala facilitados por la difusión superficial sobre distancias que son mucho más grandes que las distancias interatómicas. Este reestructuramiento superficial puede causar cambios macroscópicos en la topografía superficial (creación de escalones, aumento de la rugosidad superficial y facetado).^{2,3}

La superficie de Au(111) sufre reconstrucción en una estructura ($\sqrt{3} \times 22$). Consiste en una compresión lateral (4,4%) de los átomos superficiales en una de las tres direcciones (110). A causa de dicha compresión, el 23° átomo superficial se ubica encima del 22° átomo de la capa subyacente del monocristal. En consecuencia, la celda unidad de esta reconstrucción es grande, alrededor de 6,3 nm. El cambio producido por el esquema de reconstrucción es relativamente pequeño en comparación con los sufridos por las caras (110) y (100), lo cual es lógico ya que la cara (111) es la más densamente empaquetada de las tres.²

Aunque termodinámicamente la superficie reconstruida es más estable que la superficie sin reconstruir, la transición entre dichos estados se encuentra cinéticamente impedida por una barrera energética. Por lo tanto la reconstrucción de la superficie no es

espontánea a temperatura ambiente. Dicha barrera puede ser superada si se le entrega energía al sistema, por ejemplo en forma de calor. Con un flameado a altas temperaturas, se produce la reconstrucción térmicamente inducida.³ Otro modo de lograr la reconstrucción es por vía electroquímica, mediante una diferencia de potencial a temperatura ambiente.²

El equivalente, en la nomenclatura tradicional, de la expresión “eliminación de la reconstrucción superficial”, es “levantar la reconstrucción”, por la adsorción de átomos o moléculas. Como la superficie no reconstruida es más abierta (menos empaquetada), la adsorción de átomos o moléculas se ve favorecida energéticamente. Los adsorbatos ocupan los lugares de los vecinos faltantes, generando un entorno similar al de los átomos en fase masiva del cristal.

Las transiciones estructurales debido a la reconstrucción causan un cambio en el número de átomos superficiales y, por lo tanto, un cambio en la densidad superficial. Como el exceso de átomos es eliminado durante el levantamiento de la reconstrucción, esto causa un aumento en la rugosidad superficial.^{2,3}

2.1.2 Preparación de superficies de oro

Para obtener superficies bien ordenadas, atómicamente lisas y que posean la menor cantidad de defectos superficiales, se emplean monocristales masivos de oro o películas delgadas de calidad monocristalina formadas por deposición de oro sobre los sustratos adecuados.

Los monocristales de oro masivo son crecidos comúnmente por enfriamiento controlado desde una fase fluida. El proceso de crecimiento se inicia por medio de una pequeña semilla cristalina, del mismo material, para definir una orientación cristalográfica y evitar un súper-enfriamiento de la fase fluida lo cual puede generar una nucleación descontrolada. Los dos procedimientos más importantes de crecimiento de monocristales masivos son el método de Bridgman y el de Czochralski.³ Para obtener una dada orientación cristalográfica, la

superficie del monocristal debe cortarse mecánicamente o ser erosionada por descarga eléctrica o químicamente. Generalmente, los pasos de cortado y el tratamiento post-crecimiento son más dificultosos que el proceso de crecimiento del monocristal.

La deposición física de oro, desde vapor, sobre sustratos adecuados produce películas delgadas de calidad monocristalina, con una orientación preferencial (111). La superficie (111) es la de menor energía superficial, por lo tanto es la que tiende a formarse espontáneamente y, en consecuencia, es la que se encuentra principalmente en el crecimiento de películas finas de Au. Los sustratos sobre los cuales se deposita el oro pueden ser mica o vidrios especiales (muy planos). Primero se deposita una fina capa de cromo (1-5 nm) para mejorar la adhesión y luego, sobre ésta, se deposita una capa de oro de 200 nm de espesor aproximadamente.

En 1980 Clavilier et. al. desarrollaron el método de preparación de superficies monocristalinas reconstruidas para Pt, que consiste en el templado con llama de H₂ o butano y posterior enfriamiento en atmósfera de N₂.¹ Posteriormente se aplicó la misma metodología en superficies de Au.⁵ Este método es el más barato y conveniente, dada su simplicidad, para la limpieza y preparación de superficies. De esta manera se obtienen superficies de oro reconstruidas, limpias y con menor cantidad de defectos superficiales.^{2,3}

La llama a utilizar para el templado depende del tipo de superficie que se quiere preparar. La llama de H₂ libera mayor cantidad de calor que la de butano, por lo que es utilizada para los electrodos masivos. Para las superficies monocristalinas de oro evaporado sobre vidrio en cambio, el uso de esa llama puede ser problemática ya que el punto de fusión es menor que para una fase masiva y por lo tanto, se suele levantar la capa de cromo que se utiliza para adherir el oro al vidrio. Es por esto que se utiliza en el templado una llama de butano. Para ambos tipos de superficies, el tiempo de templado usual es de 2 minutos. El punto en el cual comienza a medirse el tiempo del tratamiento, es cuando se observa una coloración rojo sombra sobre las superficies. Es

importante tratar de mantener este color sin llegar a un amarillo incandescente, ya que esto podría indicar un calentamiento por sobre el punto de fusión del metal, y la superficie podría comenzar a fundirse. Por esto es importante mover la superficie a través de la llama, manteniendo el color rojo sombra, lo cual indica que la temperatura de la superficie se mantiene aproximadamente constante durante el proceso.

Una vez finalizado el templado, se deja enfriar la superficie en atmósfera de N_2 (para evitar que se adsorban impurezas del ambiente), un período de tiempo suficiente como para que la temperatura caiga por debajo de los 100 °C. Se debe evitar el enfriamiento brusco del sustrato porque produce un aumento de defectos superficiales y la pérdida de la reconstrucción.

En general, el tratamiento por templado es suficiente para obtener una superficie de oro limpia, reconstruida y con poca densidad de defectos superficiales. Sin embargo, en el caso que queden adsorbidas sobre la superficie especies difíciles de desorber, como por ejemplo azufre atómico, se realiza un lavado de la superficie de oro con solución de piraña (H_2SO_4/H_2O_2 , 70:30) caliente durante 10-20 segundos, aproximadamente.

En el presente trabajo se utilizaron dos tipos de superficies de Au(111). Para las medidas electroquímicas sin deposición de NPs, se utilizaron como electrodos de trabajo monocristales de oro de 4 mm de diámetro, crecido por el método de Czochralski, con una orientación $< 1^\circ$ en relación a la cara (111) y pulidos hasta 0,03 μm (Mateck, Jülich, Alemania). Previo a la formación de la monocapa autoensamblada, los electrodos fueron templados con llama de H_2 por dos minutos y enfriados bajo atmósfera de N_2 .

En el caso de sistemas con deposición de NPs, tanto para las medidas electroquímicas como para las de AFM, XPS y SERS, se utilizaron películas delgadas de oro (200-500 nm de espesor) depositadas, desde vapor, sobre vidrios especiales (sumamente planos y resistentes al calor), los que poseen calidad monocristalina, con una

orientación preferencial (111)(Arrandee). Previo a la formación de la monocapa autoensamblada, las películas de oro sobre vidrio fueron limpiadas con solución de piraña caliente por 5 segundos, seguido de un flameado con llama de butano durante 2 minutos y enfriados bajo atmósfera de N₂ durante dos minutos.

Para el caso de las medidas SERS, las placas de Au(111) se sometieron a un post tratamiento para lograr un rugosado de la superficie (oro negro). El film se sometió a una etapa de limpieza a 2.4 V durante 10 minutos en solución 0.5 M de H₂SO₄ (oxidación de la superficie), luego se le aplicó un barrido lineal a 0.025 V.s⁻¹ de 2.4 a -0.5 V (remoción del óxido)⁶ y se mantuvo otros 10 minutos a -0.5 V (crecimiento de los poros), finalmente se enjuagó exhaustivamente con agua Milli-Q.

2.2 Monocapas autoensambladas de tioles sobre Au(111)

Los compuestos que contienen azufre poseen una fuerte afinidad por los metales de transición.⁷ Dentro del gran número de compuestos que contienen azufre y de los distintos metales de transición, el sistema modelo para las SAMs es el de alcanotiolatos sobre superficies de Au(111). Los alcanotioles se adsorben espontáneamente (desde fase gaseosa o desde una solución) en metales libres de óxidos, especialmente en oro, formando monocapas ordenadas y compactas. Cuando las condiciones de formación son las adecuadas, las cadenas alquílicas se ordenan de manera de maximizar tanto las interacciones de Van der Waals (vdW) entre los grupos -CH₂, como las interacciones correspondientes a los grupos terminales, formando una fase cristalina o semicristalina. Debido a la sencillez y flexibilidad del proceso de autoensamblado, este es un método muy utilizado para modificar superficies metálicas, alterando sus características. Se pueden diseñar las propiedades físicas y químicas deseadas, simplemente con una elección adecuada de las moléculas a adsorber.⁸⁻¹²

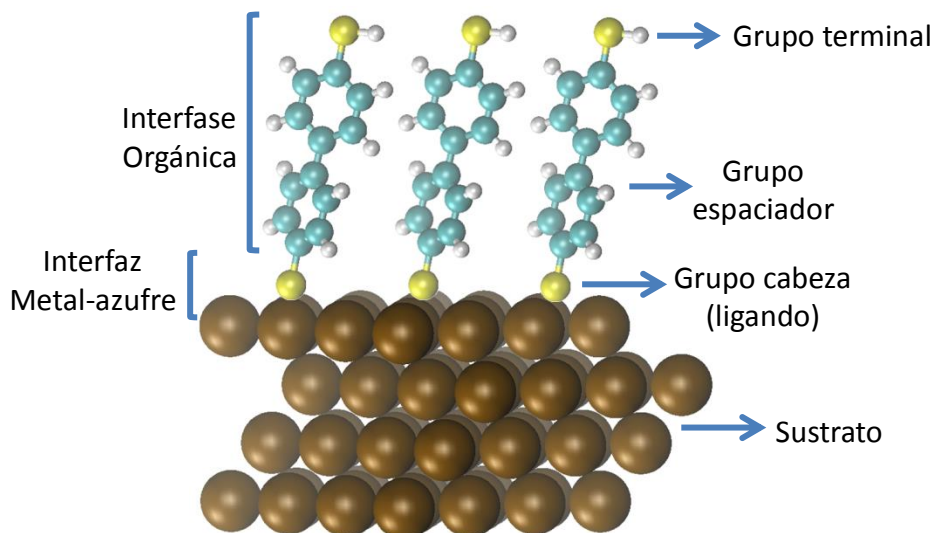


Figura 3. Estructura de una monocapa autoensamblada de ditiol sobre Au(111).¹³

En la *Figura 3* se presenta un esquema de una SAM de alcanotioles adsorbida sobre una superficie metálica, donde se indican las diferentes partes de las SAM:

- Ligando o grupo cabeza: es el grupo que se adsorbe específicamente sobre la superficie. En el caso de los alcanotioles es el grupo $-SH$.
- Espaciador: está compuesto por la cadena alquílica. Eligiendo el largo de la cadena (que depende de la cantidad de grupos $-CH_2$) se puede controlar el espesor de la SAM.
- Grupo funcional terminal: es el responsable de las propiedades químicas que tiene la superficie una vez modificada.

Además, se pueden definir diferentes partes de la SAM:

- Interfaz metal-azufre: es la zona donde se produce la unión química del grupo tiol con la superficie metálica. Esta interacción estabiliza los átomos de la superficie, además de modificar los estados electrónicos del metal.
- Interfase orgánica: corresponde a las cadenas alquílicas. Posee un espesor fácilmente controlable y bien definido, modifica tanto las propiedades ópticas como la conductividad electrónica del sistema, actúa como barrera física.
- Interfaz orgánica-solución: es la zona de la SAM que se encuentra en contacto con el medio. Está formada por los grupos terminales de las

moléculas adsorbidas, y determina las propiedades de la superficie modificada.

Las moléculas de alcanotioles se adsorben sobre superficies de Au(111) con una estructura definida, formando una red conmensurada con la red de átomos de oro subyacente. La ubicación de los átomos de azufre adsorbidos sobre la red de Au, forma una estructura hexagonal, con los átomos de azufre vecinos separados por una distancia de 4,97 Å, y cada molécula ocupa un área correspondiente a 21,6 Å².¹⁴⁻¹⁶ La estructura conmensurada es ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Esto significa que el espaciamiento intermolecular entre las moléculas adsorbidas ($\sqrt{3} \times 0,288 = 0,50$ nm) es $\sqrt{3}$ veces mayor que el espaciamiento entre los átomos de oro (0,288 nm), y que la red de la monocapa está rotada 30° con respecto a la red del Au(111) (*Figura 4*).

Esta inclinación es el resultado de la optimización de las interacciones de vdW entre las cadenas hidrocarbonadas autoensambladas con una distancia entre átomos de azufres vecinos de 4,97 Å. Como consecuencia, se puede definir una super-estructura $c(4 \times 2)$ ¹⁷ de la estructura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Esta celda unidad rectangular, de dimensiones 0,86 nm x 1,01 nm, es cuatro veces mayor que la de la red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, por lo tanto contiene 4 moléculas.

Mediante cálculos teóricos¹⁸ y evidencia experimental¹⁹ se ha demostrado que algunas de las moléculas de tiol se adsorben sobre adátomos de oro. Por ejemplo, luego de desorber una SAM de 1-octanotiol (C8T) de una superficie de oro mediante bombardeo con átomos de hidrógeno, se pueden observar en imágenes de STM islas de átomos de oro formadas por los adátomos que formaban parte del enlace S-Au con la molécula tiolada.¹⁹

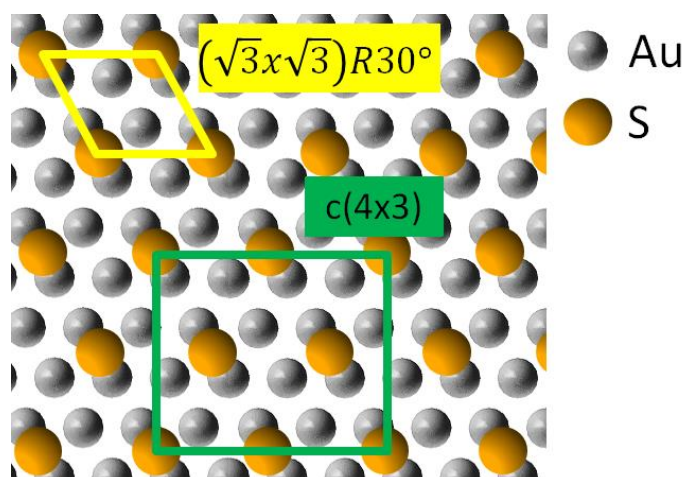


Figura 4. Estructura de una monocapa autoensamblada de alcanotioles sobre Au(111). Los círculos grises simbolizan los átomos de oro, mientras que los círculos dorados simbolizan los átomos de azufre.

En esta tesis, se utilizaron los siguientes reactivos para generar las SAMs:

- etanol absoluto anhidro (J.T. Baker)
- n-hexano 95% (Mallinckrodt)
- tolueno (Cicarelli)
- 1,2-etanoditiol (C2DT) (Sigma-Aldrich)
- 1-etanotiol (C2T) (Sigma-Aldrich)
- 1,6-hexanoditiol (C6DT) (Sigma-Aldrich)
- 1,8-octanoditiol (C8DT) (Sigma-Aldrich)
- 1-nonanotiol (C9T) (Sigma-Aldrich)
- 1,9-nonanoditiol (C9DT) (Sigma-Aldrich)
- 4,4'-bifenil ditiol (BPhDT) (Sigma-Aldrich)
- tris(2-carboxietil)fosfina (TCEP) (Sigma-Aldrich)
- D-L-ditiotreitol (DTT) (Sigma-Aldrich)
- β -mercaptoetanol (β -ME) (Sigma-Aldrich)

2.3 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas convencionales, como la voltamperometría cíclica (VC) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), consisten, esencialmente, en perturbar el sistema con distintas señales eléctricas y medir la respuesta a dicha

perturbación. Se basan en la medición de corrientes, potenciales y cargas que luego se pueden correlacionar con parámetros termodinámicos y/o cinéticos asociados a superficies y reacciones químicas involucradas. En todos los experimentos es esencial medir o controlar de una manera precisa el potencial, la carga o la corriente. Esta metodología ha sido ampliamente descrita por lo que no es necesario extenderse en este trabajo.²⁰

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos.^{21,22} Se empleó como electrodo de trabajo una superficie monocristalina de Au(111), un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M de NaCl).

A continuación se describen brevemente las técnicas y las condiciones y parámetros utilizados en este trabajo para caracterizar las superficies de Au(111) modificadas con SAMs y con NPs depositadas sobre dichas superficies.

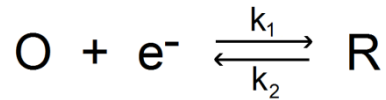
2.3.1 Voltamperometría cíclica (VC)

Es una técnica ampliamente utilizada para estudios electroquímicos preliminares ya que es muy versátil para la obtención de información sobre reacciones complejas que ocurren sobre la superficie del electrodo.

Utilizando como variables la velocidad de barrido y los potenciales iniciales y finales es posible identificar procesos de oxidación/reducción (y de adsorción/desorción) y determinar si ocurren en una o varias etapas o si se comportan en forma reversibles o irreversibles.

Teniendo en cuenta la aplicación que se verá más adelante, a continuación se describen los procesos que ocurren cuando se estudia un sistema formado por una cupla redox en solución.

Cuando sobre el electrodo de trabajo se produce una reacción del tipo:



que corresponde, por ejemplo, a una cupla rédox, puede clasificarse al sistema de acuerdo a su comportamiento cinético. Si la cinética de la reacción es lo suficientemente rápida, la relación entre corriente y potencial se puede representar con una ecuación de tipo Nernst;²¹ el proceso es típicamente reversible y la respuesta es la de la *Figura 5*.

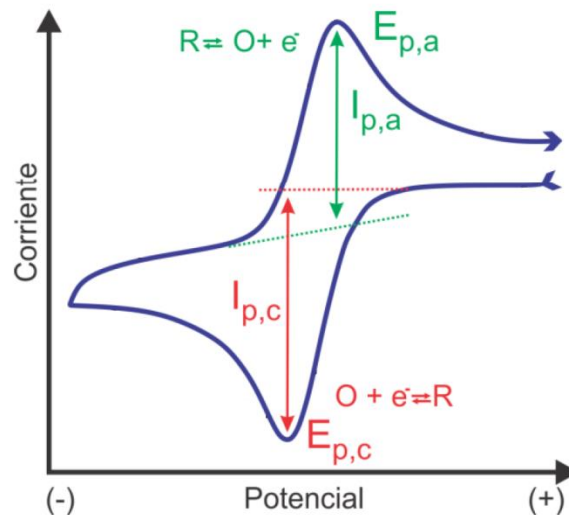


Figura 5. VC típico para un proceso redox reversible. Se indican los parámetros típicos del voltamperograma: $E_{p,c}$, potencial de pico catódico; $E_{p,a}$, potencial de pico anódico; i_c , corriente de pico catódico; i_a , corriente de pico anódico.²¹

El pico de corriente anódica puede asociarse a la oxidación de la especie reducida, mientras que el pico de corriente catódica se atribuye a la reducción de la especie oxidada. Estos sistemas se comportan de acuerdo a ciertos parámetros bien definidos:

- La diferencia entre los potenciales del pico de corriente anódica y el del pico de corriente catódica es de $59/n$ mV (donde n indica la cantidad de electrones transferidos).
- El valor absoluto de la corriente medida en el pico anódico es igual al valor absoluto de la corriente del pico catódico.
- Los potenciales de pico son independientes de la velocidad de barrido.
- Los potenciales de pico son independientes de la concentración de las especies en el seno de la solución.

2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La impedancia es un método periódico de análisis electroquímico, que permite obtener información de la interfaz electrodo-solución. La espectroscopia de impedancia electroquímica se basa en la aplicación de una perturbación periódica de pequeña magnitud y lo que se determina es la respuesta del sistema a esa perturbación en estado estacionario.²² Los métodos de impedancia han sido descritos con mucho detalle desde hace décadas por lo que no se discutirán en este trabajo.²² Solo se describen aspectos relevantes en relación a los resultados del presente trabajo.

La impedancia se puede expresar como un número complejo:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (\text{Ec. 1})$$

donde $j = (-1)^{1/2}$; Z' es la parte real y Z'' es la parte imaginaria. Como todo número complejo, puede representarse en coordenadas rectangulares o en coordenadas polares. La representación en el plano complejo de Z'' vs. Z' , se conoce como diagrama de Nyquist. Si en cambio se utilizan las coordenadas polares, se pueden representar los datos como $\log|Z|$ vs. $\log(\omega)$ y ϕ vs. $\log(\omega)$, que se conoce como representación de Bode.²²

La impedancia constituye una de las magnitudes más importantes que puede determinarse para un sistema electroquímico porque cuando se mide en un intervalo amplio de frecuencias (idealmente infinito), dicha función contiene toda la información que puede obtenerse del sistema por medios puramente eléctricos. Sin embargo es importante tener en cuenta que, para que los resultados obtenidos sean válidos, el sistema debe cumplir con algunos requisitos: causalidad, la respuesta debe ser resultado sólo de la perturbación aplicada; linealidad, las ecuaciones que describen la relación perturbación/respuesta son ecuaciones diferenciales lineales, lo que implica que la impedancia sea independiente de la magnitud de la

perturbación; estabilidad, la impedancia debe ser constante durante el tiempo que dura la medición, y el sistema debe regresar a su estado inicial en cuanto la perturbación cese.²²

La interpretación rigurosa de los resultados se puede realizar si se plantea el modelo del sistema con todas las ecuaciones diferenciales para el transporte de masa y para la transferencia de carga según cada mecanismo de reacción. Sin embargo este tipo de procedimiento es de alta complejidad. Debido a que las leyes fundamentales que relacionan la carga y el potencial son las mismas para un conductor eléctrico, iónico, o iónico-electrónico, el comportamiento de un sistema experimental se puede describir en términos de análogos electrónicos (resistencias, capacitores, etc.). Los espectros obtenidos experimentalmente pueden ajustarse utilizando un circuito equivalente formado por un número discreto de dichos componentes.²² Este último es el procedimiento seguido en este trabajo de tesis.

Circuitos simples aplicados a la celda electroquímica

La respuesta en corriente de una resistencia R a una señal periódica de potencial conduce a una impedancia que tiene sólo componente real (es decir, la impedancia de una resistencia R tiene sólo componente real):

$$Z = Z' = R \quad (\text{Ec. 2})$$

En cambio, para un capacitor C la respuesta es función de la frecuencia:

$$Z = -j \frac{1}{\omega C} \Rightarrow \log|Z| = -\log C - \log \omega \quad (\text{Ec. 3})$$

El ángulo de fase vale 0 y 90° para una resistencia y un capacitor, respectivamente.

Combinando elementos simples como resistencias y capacitores es posible representar razonablemente una celda electroquímica en operación. Por ejemplo, una reacción de transferencia de carga a través

de la doble capa eléctrica de un metal se puede representar mediante el circuito equivalente de la *Figura 6A*, donde C representa la capacidad de la doble capa; R_s la resistencia de la solución y R_{tc} la resistencia de transferencia de carga. La impedancia para ese circuito resulta:

$$Z = \frac{R_{tc}}{1 + j\omega CR_{tc}} + R_s \quad (Ec. 4)$$

El gráfico de Bode (*Figura 6B*) muestra que $\log|Z|$ es constante en todos los valores extremos de frecuencia. $|Z|$ es igual a la suma de las resistencias ($R_s + R_{tc}$) en el límite de ω muy bajas, e igual a R_s en el límite de ω muy elevadas. En contraste, en el intervalo de ω intermedias el comportamiento es capacitivo y $\log|Z|$ varía linealmente con $\log(\omega)$ con pendiente -1. Si se utiliza el diagrama de Nyquist (*Figura 6C*) Z es real e igual a la suma de las resistencias en el límite de ω muy bajas e igual a la resistencia de la solución en el límite de ω elevadas. En el máximo del semicírculo $\omega = 1/R_{tc}C$, de modo que el valor de C puede calcularse a partir de ese punto.

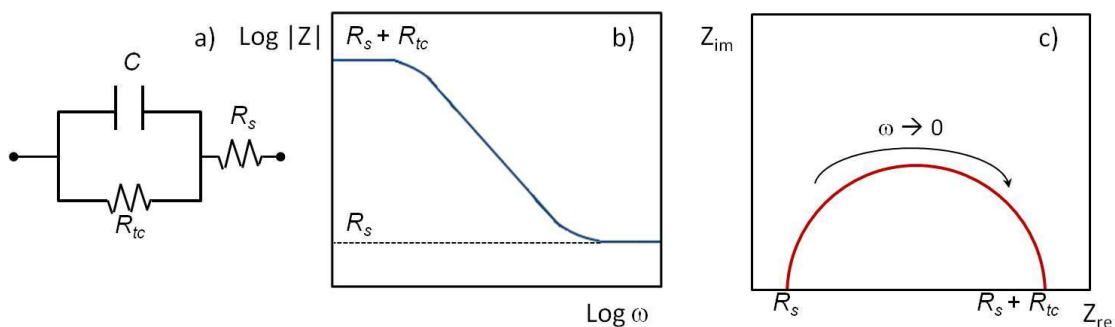


Figura 6. **a)** Circuito equivalente R(RC) para representar la transferencia de carga en una interfaz metal solución. **b)** Gráfico de Bode. **c)** Gráfico de Nyquist.

En sistemas más complejos, cuando además de la resistencia de transferencia de carga existe una resistencia de transferencia de masa debido a la difusión, el circuito equivalente incluye un elemento W que se denomina impedancia de Warburg (*Figura 7A*):

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (Ec. 5)$$

donde

$$\sigma \equiv \left(\frac{RT}{(nF)^2} \right) \left(\frac{2^{-1/2}}{C^0 D^{1/2}} \right) \quad (\text{Ec. 6})$$

si se suponen iguales los coeficientes de difusión (D) de las especies oxidada y reducida y se considera una solución con iguales concentraciones para las dos especies.

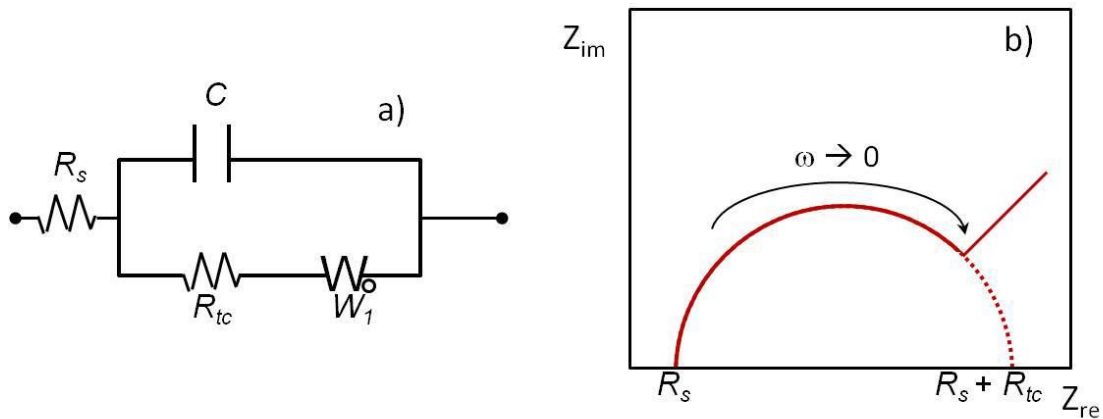


Figura 7. a) Circuito equivalente con una impedancia de Warburg. **b)** Gráfico de Nyquist.

En un gráfico de Nyquist se obtiene una recta de pendiente +1 a ω bajas. A ω elevadas no se da tiempo a los procesos difusionales, lo que conduce a un comportamiento resistivo que se manifiesta mediante un semicírculo (Figura 7B). Los diagramas pueden deformarse por el peso relativo de la impedancia de Warburg; llegando, inclusive, a no verse el semicírculo cuando el proceso difusional controla el proceso global a cualquier frecuencia.²²

2.3.3 Parámetros utilizados en los experimentos de VC y EIS en este trabajo

Los VC y los espectros de EIS se obtuvieron con una unidad de trabajo que consiste en un potencióstato y un analizador de frecuencias, comandados por una interfase gráfica comercial (Zahner IM6D, Alemania; Solartrón 1260). Las soluciones electrolíticas fueron exhaustivamente desoxigenadas con N_2 ultrapuro (AGA, 5N) durante 20 minutos, aproximadamente, antes de cada experimento. Los VC se

obtuvieron con diferentes programas de potencial, y a velocidades de barrido variables. Los espectros de impedancia se obtuvieron en un intervalo de frecuencia de $1 \times 10^5 - 1 \times 10^{-1}$ Hz. El potencial utilizado para medir los espectros de impedancia fue de -0,3 V o el correspondiente al circuito abierto. El potencial al cual se mide el espectro de impedancia el electrodo de trabajo no debe sufrir procesos que involucren corriente faradaica. En el caso de las SAMs estudiadas sobre Au(111), los procesos de desorción ocurren a potenciales más catódicos que -0,3 V, por lo tanto durante la medida de impedancia la SAM se encuentra estable. La amplitud de la señal alterna de perturbación del sistema fue de 10 mV. Los espectros obtenidos se ajustaron con un programa comercial de simulación y ajuste de circuitos equivalentes: Zview versión 2.2. Todas las medidas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente.

2.4 Técnicas microscópicas de sonda de barrido (SPM)

La microscopía SPM consiste en una familia de microscopías donde se barre mecánicamente la superficie en estudio con una punta o sonda muy próxima a la misma. Dependiendo del tipo de interacción entre punta y superficie se puede obtener un mapa tridimensional de la topografía e interacciones que dan cuenta de dicha interacción (conductividad eléctrica, fricción, magnetización, temperatura, carga superficial, etc.).

Las microscopías SPM tienen en común: una punta, un sistema de nanodesplazamiento, un dispositivo de acercamiento punta/muestra y un dispositivo electrónico de control. Los desplazamientos a nanoescala se realizan gracias a materiales piezoeléctricos (titanato de bario, titanato de plomo y zirconio), materiales cerámicos que cambian sus dimensiones en respuesta a la aplicación de un voltaje. Los “scanners” o barredores piezoeléctricos son diseñados para moverse en x, y, z por medio de expansiones en algunas direcciones y contracciones en otras. La resolución de cada tipo de microscopía depende de la

relación que existe entre la interacción medida y la distancia punta-muestra.²³

Durante el barrido de la punta sobre la muestra, se crea un mapa que indica las variaciones de interacción en función de la posición en la superficie. Generalmente, se representa la medida obtenida por una imagen en contraste de color. Cualquiera sea la naturaleza de la interacción, se distinguen dos modos de trabajo:

- Interacción constante
- Distancia punta-muestra constante

Las características generales de las SPM son: desplazamientos de hasta 150 μm en el plano y 10 - 15 μm en altura; resolución de hasta 0,01 Å (resolución teórica de las cerámicas piezoeléctricas); permiten trabajar en medios muy variables (aire, atmósfera controlada, vacío y UHV, altas/bajas temperaturas, líquidos). Con algunas de estas técnicas y en ciertas condiciones puede obtenerse resolución atómica.

La microscopía SPM utilizada en este trabajo de tesis fue AFM.

2.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la Microscopía de Fuerza Atómica, se miden las interacciones intermoleculares atractivas y repulsivas entre los átomos superficiales de la muestra y los átomos de la punta. Un microscopio AFM es un instrumento que mide la topografía en 3 dimensiones utilizando una punta aguda. Con esta punta se barre la superficie en una única dirección. En cada barrido se genera un perfil en 2 dimensiones (una de las direcciones del plano de la superficie y la otra perpendicular a la superficie) que luego se combinan para construir un perfil topográfico en 3 dimensiones (*Figura 8*).

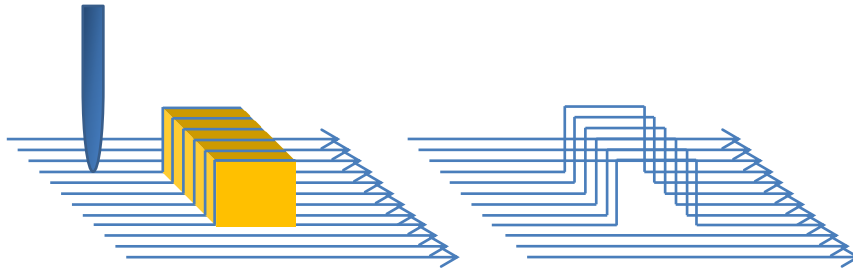


Figura 8. Esquema de cómo se generan los perfiles topográficos en 3 dimensiones con un microscopio AFM.

En AFM se barre la superficie con una punta, que se localiza en el extremo de una estructura triangular flexible y reflectante denominada “cantilever” (Figura 9). La fuerza de interacción que se genera entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione. Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico. Varias son las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantilever siendo la más común la fuerza de vdW. Esta técnica puede utilizarse con materiales aislantes, conductores, o semiconductores.

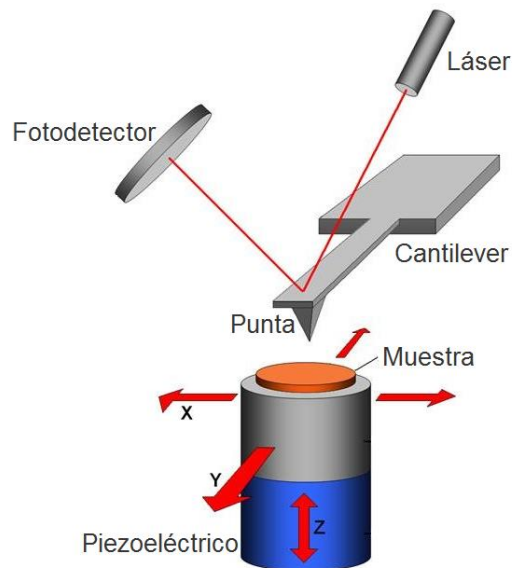


Figura 9. Esquema donde se indican los principales componentes de un equipo AFM.

En medidas de AFM se pueden generar las imágenes utilizando dos modos diferentes: de contacto y de contacto intermitente. Dependiendo el modo que se utiliza es el tipo de fuerzas interactivas punta-superficie que se está sensando, las que pueden describirse con un potencial de tipo Lennard-Jones (Figura 10).

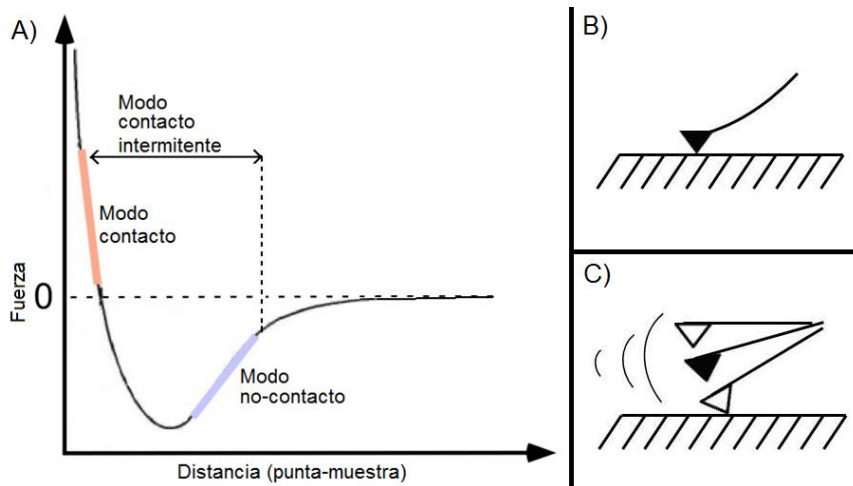


Figura 10. a) Esquema donde se indican el tipo de fuerzas que actúan sobre la punta y la superficie para los distintos modos de funcionamiento de un microscopio de AFM. **b)** Esquema del modo de AFM contacto. **c)** Esquema del modo de AFM intermitente.

En el modo AFM-contacto, la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra (altura de 0,1-0,3 nm aproximadamente). Se usa la parte repulsiva del potencial (*Figura 10A*). La punta se une al final del cantilever, con una constante de fuerza de resorte pequeña, menor que la constante efectiva que mantienen los átomos de la muestra, para evitar que la punta deforme la muestra. Conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto origina la flexión del cantilever de modo que éste se adapta a la topografía superficial de la muestra (*Figura 10B*).

En el modo AFM-intermitente (tapping), el cantilever oscila hacia arriba y hacia abajo en una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia. La amplitud de oscilación típica varía entre 100 y 200 nm (*Figura 10C*). Cuando la punta interacciona con la superficie, la frecuencia de resonancia del cantilever varía de acuerdo a las propiedades y topografía de la superficie. Se detecta la amplitud de la oscilación cuando la punta toca la superficie. El equipo ajusta la altura de la punta para mantener constante la frecuencia de oscilación del cantiléver, obteniéndose de esta manera información acerca de las propiedades topográficas de la superficie. Este método de medida es muy utilizado principalmente en imágenes tomadas en condiciones atmosféricas, ya que, trabajando en modo intermitente, la punta

prácticamente no interacciona con el agua que pueda estar adsorbida sobre la superficie de la muestra.

En esta tesis, las imágenes de AFM se obtuvieron mediante un AFM Bruker Innova utilizado en modo “tapping”. Las imágenes fueron procesadas mediante el programa WSxM.²⁴ Se utilizaron films de oro 111 (Arrandee) de 500 nm de grosor evaporado sobre vidrio resistente al calor.

2.5 Técnicas espectroscópicas

2.5.1 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

XPS es una técnica de análisis superficial, basada en el efecto fotoeléctrico. Consiste en bombardear la muestra, que se encuentra en una cámara de ultra alto vacío (UHV), con un haz monocromático de fotones, los cuales remueven electrones de capa interna de la muestra. Los electrones emitidos son detectados, midiendo su energía cinética.

Cada átomo de la superficie tiene electrones de capa interna con una energía enlazante que es característica de esa especie química, así como del entorno químico en el cual se encuentra dicha especie. La energía de los electrones de capa interna de un átomo es equivalente a una “huella digital” de dicho átomo.

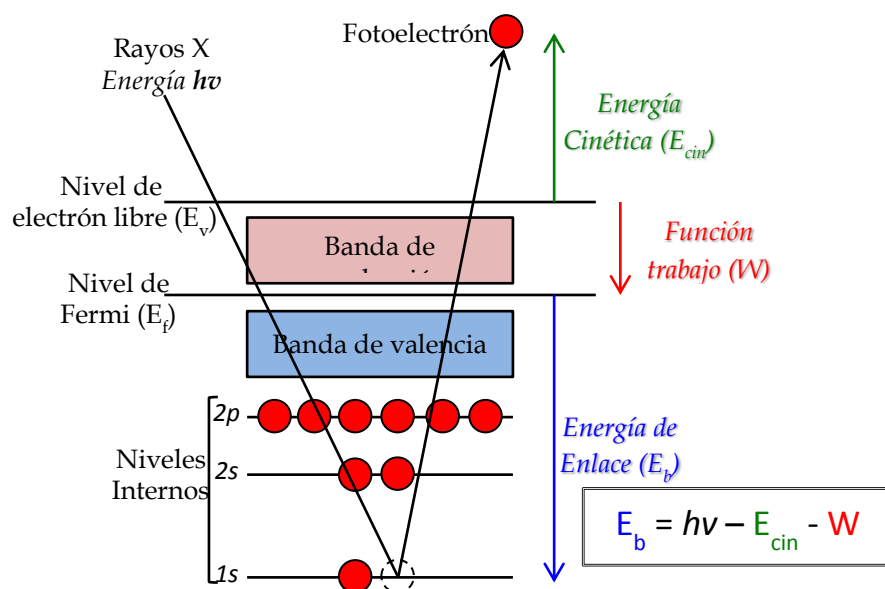


Figura 11. Esquema del efecto fotoeléctrico producido por irradiación de un átomo con rayos X.

Cuando un haz de rayos X impacta sobre la superficie de la muestra, los fotones son captados completamente por los electrones internos de cada átomo. Si la energía del fotón, $h\nu$ es lo suficientemente grande, el electrón de capa interna puede escapar del átomo y es arrancado de la superficie. Este electrón, emitido con una cierta energía cinética E_{cin} , es denominado fotoelectrón (*Figura 11*). Se puede conocer la energía enlazante E_b del fotoelectrón a partir de la siguiente relación:

$$E_b = h\nu - E_{cin} - W \quad (Ec.7)$$

donde W es una función trabajo que depende del analizador, por lo tanto es conocida. Como se deduce de la *Ec.7*, la condición para que se produzca el efecto fotoeléctrico, es que la energía del fotón sea mayor que la suma de la energía enlazante del electrón y la función trabajo. Además, mientras menor es la energía de enlace de un electrón, mayor será su energía cinética.

Los datos se presentan como cantidad de cuentas (que indica la cantidad de electrones que llegan al detector) en función de la energía enlazante que dichos electrones tenían en la muestra. Esta técnica no es cuantitativa por sí misma, se pueden determinar cantidades relativas de las especies químicas presentes en una dada muestra, pero no cantidades absolutas.

La fuente de rayos X utilizada en este trabajo de tesis para las medidas preliminares, corresponde a la emisión $K\alpha$ de Al, cuya energía es de 1486,6 eV. Los experimentos de fotoemisión definitivos se realizaron en la línea D08A-SGM del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (Campinas, Brasil). La presión del analizador fue inferior a los 10^{-9} Torr. El espectro de energías fue colectado con un analizador hemisférico de 150 mm con sus ejes ubicados a 90° del haz de luz y en el plano de polarización de la luz. Todos los espectros se recogieron con la muestra orientada de tal manera que la superficie normal forme un ángulo de 45° con el haz de fotones y la dirección de emisión de electrones.

Para comprobar la limpieza de la muestra, se recogieron espectros amplios a 600 eV. El espectro de S2p fue medido a una energía de fotón de 300 eV. Para normalizar los espectros y calibrar las energías de enlace (BE) respecto a la energía del Au4f_{7/2} a 84.0 eV; se midieron los espectros del Au4f antes y después de cada espectro. Para ajustar el espectro del S2p se utilizaron tres componentes elementales constituidas por un par de funciones de Voigt separadas por 1.18 eV y una relación de intensidades de 2:1. El ancho lorentziano fue de 0.15 para S2p. Las intensidades, posiciones y anchos gaussianos se variaron durante los ajustes.

2.5.2 Espectroscopia Raman

Cuando una molécula es iluminada con radiación monocromática cuya frecuencia no se corresponde con la necesaria para generar una diferencia de energía entre dos niveles electrónicos, además de producirse reflexión y transmisión de la radiación, los fotones se pueden dispersar en diferentes direcciones.

El efecto Raman ocurre cuando la luz interactúa con la nube electrónica de una molécula, excitándola hacia un estado virtual. Cuando la molécula relaja, la mayoría de los fotones no experimentan cambio en la frecuencia (dispersión elástica), $\nu = \nu_{\text{laser}}$, dando lugar a la dispersión Rayleigh (flechas marrones de la Figura 12). Sin embargo, puede suceder que durante la dispersión, uno de cada 10 millones de fotones interactúe con la molécula, transfiriéndole parte de su energía y viceversa (dispersión inelástica y superelástica respectivamente). Este proceso provoca que la molécula regrese a un estado rotacional o vibracional distinto del que partió. La diferencia de energía entre el estado original y este nuevo estado lleva a un corrimiento en la frecuencia del fotón emitido respecto a la frecuencia de excitación ($\nu = \nu_{\text{laser}} \pm \nu_i$, donde ν_i representa una frecuencia vibracional de la molécula), dando lugar al efecto Raman. En estos casos, la energía del fotón emitido en la relajación puede ser mayor (líneas Anti-Stokes, flechas celestes) o menor (líneas Stokes, flechas verdes) que la energía

incidente.²⁵⁻²⁷ Este fenómeno ha sido aprovechado en el desarrollo de una variedad de técnicas espectroscópicas que permiten el estudio de modos de baja frecuencia de un sistema, tales como rotaciones y vibraciones.²⁸ Los diferentes tipos de relajaciones se ejemplifican en la *Figura 12*.

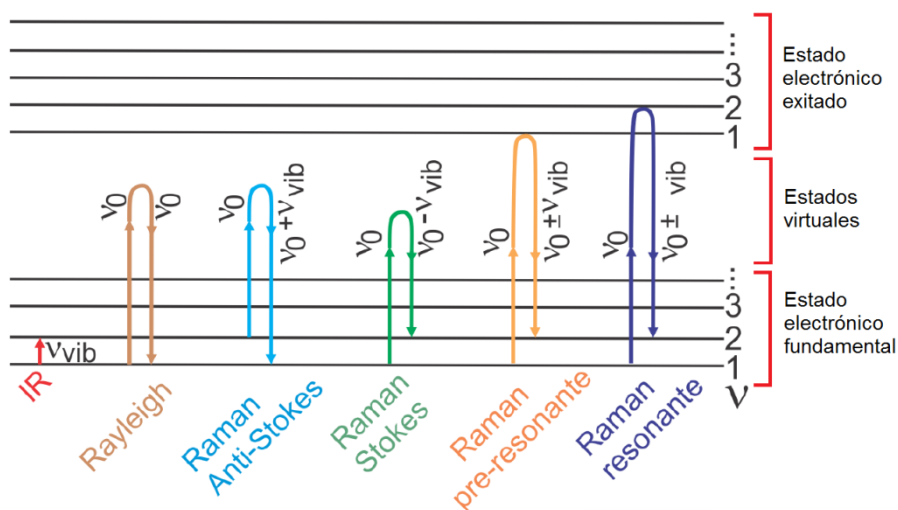


Figura 12. Representación de diversos estados electrónicos con sus correspondientes estados vibracionales, y de los estados virtuales. El fenómeno de absorción IR involucra la absorción de un cuanto equivalente a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales. Los diferentes fenómenos dispersivos se clasifican dependiendo de la energía de la radiación dispersada en relación a la radiación incidente ν_0 .

El “estado virtual” no es necesariamente un estado cuántico “real” de la molécula, pero puede ser considerado como una distorsión de la nube de electrones que ocurre con un tiempo de vida muy corto y que es causado por la oscilación del campo eléctrico de la luz incidente.²⁹

Debido a que se determinan cambios de frecuencias respecto del haz incidente, es posible obtener espectros Raman con una fuente de radiación de cualquier longitud de onda. Sin embargo, la iluminación más utilizada es en el rango del infrarrojo cercano y visible, principalmente porque podría producir la descomposición de la muestra en el ultravioleta.²⁶ Por otra parte, si se utiliza una fuente de radiación adecuada de manera que “el estado virtual” generado coincida con un estado electrónico (y vibracional) “real” de la molécula, se produce la dispersión Raman Resonante. Este efecto incrementa en varios órdenes

de magnitud la eficiencia de la dispersión, obteniéndose espectros de mayor intensidad (hasta 6 órdenes de magnitud); sin embargo, en algunos casos la dificultad experimental proviene de la fluorescencia que se produce simultáneamente.³⁰

Las bandas del espectro Raman corresponden a los cambios de frecuencia respecto del haz incidente, producidos en la interacción. En los espectros Raman normalmente se muestran las bandas Stokes (más intensas que las bandas Anti-Stokes), asignadas por convención con valores de desplazamiento $\Delta\nu$ positivos.²⁹ Esto sucede debido a la baja probabilidad de que una molécula se encuentre en un estado vibracional excitado cuando un fotón es dispersado. El valor de $\Delta\nu$ correspondiente a la máxima intensidad de cada señal, está asociado con la energía vibracional del modo correspondiente.

2.5.3 Espectroscopia Raman incrementada por superficie (SERS)

Las siglas SERS provienen del inglés para el fenómeno de “dispersión Raman intensificada por superficies”. El mismo, como su nombre lo indica, es un fenómeno superficial que intensifica la dispersión Raman de moléculas que se encuentran adsorbidas sobre NPs o superficies rugosas, y en algunos casos el factor de intensificación puede llegar a ser hasta del orden de 10^{10} .³¹

El fenómeno SERS fue observado por primera vez por Fleischmann y col. en 1974, en la detección de una monocapa de piridina adsorbida sobre un electrodo de plata con superficie rugosa, donde se obtuvo un incremento de 10^2 respecto al Raman normal en solución.^{29,32} En la actualidad y bajo algunas limitaciones experimentales, se pueden obtener factores de incremento de la señal SERS de hasta 10^{14} veces, provenientes de pocas moléculas adsorbidas sobre superficies de NPs metálicas (especialmente plata, cobre y oro), alcanzando factores que permiten la detección de una única molécula.^{33,34} El incremento de la sección eficaz de la dispersión está

directamente relacionado con la curvatura, dimensiones y rugosidad de la superficie del sustrato.

Existen dos mecanismos convencionalmente considerados para explicar la intensificación de superficie, el Incremento por el Campo Electromagnético (E) y el Incremento Químico (α):

- *Incremento por el Campo Electromagnético (E).* Este efecto es predominante en la señal Raman (factores de incremento de hasta 10^{11}) y proviene de la excitación de los plasmones superficiales localizados en las NPs metálicas (tamaños entre 10 y 100 nm) o en la superficie metálica con determinado grado de rugosidad, al ser iluminados con un láser de longitud de onda apropiada. La radiación incidente excita los electrones de la banda de conducción del metal y genera la resonancia del plasmon superficial. Los mayores incrementos de las señales se obtienen cuando la longitud de onda de excitación es similar a la frecuencia de resonancia del plasmon del metal y el campo eléctrico del haz incidente es incrementado en la superficie, especialmente cerca de la curvatura superficial que poseen las partículas pequeñas, siendo el incremento local del campo mayor en la superficie de las partículas metálicas, donde las moléculas se encuentran adsorbidas.
- *Incremento Químico (α).* Para que el mecanismo químico opere, el adsorbato debe encontrarse en contacto íntimo con la superficie y en general debe existir una interacción entre los orbitales moleculares del mismo y el nivel de Fermi del sustrato metálico. De esta manera, se produce un incremento Raman Resonante cuando al adsorberse la molécula, cambia su máximo óptico de adsorción a un valor cercano a la longitud de onda del láser. Este mecanismo de incremento aumenta la intensidad de la señal en dos órdenes de magnitud 10^2 . A diferencia del mecanismo de incremento electromagnético, el incremento químico ocurre solamente en superficies metálicas, por lo que la rugosidad de la superficie no es un factor significativo.^{29,30,35,36}

En general, el espectro SERS de las moléculas adsorbidas es muy similar a su espectro Raman normal en solución, (a la misma longitud de onda de excitación) y las señales Raman características son fácilmente identificables. Sin embargo, las pequeñas diferencias que pueden registrarse, son indicativas del proceso SERS. Es importante destacar además, que el espectro Raman obtenido bajo condiciones SERS, puede ser afectado por el hecho de que la resonancia plasmónica de las NPs metálicas (que producen el incremento) depende de la longitud de onda utilizada, y diferentes partes del espectro pueden ser afectadas en forma distinta (dependiendo de la dispersión del sustrato SERS). Al mismo tiempo, el espectro Raman también varía dependiendo de la orientación particular de la molécula adsorbida en la superficie del metal y del modo Raman de simetría específica (efectos denominados “Reglas de selección de la superficie”). Ambos efectos modifican las intensidades relativas de las bandas en el espectro SERS.

2.6 Modelado computacional

En mecánica clásica, se dice que se conoce el estado de un sistema en un instante dado, si se conoce la posición y el momento de todas sus partículas y las fuerzas que actúan sobre ellas.³⁷ Suponiendo que esta descripción clásica sea adecuada, el Hamiltoniano H puede ser escrito como la suma de las energías cinética y la potencial, las cuales son funciones del conjunto de coordenadas generalizadas $\{q_i\}$ y los momentos conjugados $\{p_i\}$ de cada partícula i . La función energía potencial $U(q^N)$ contiene la información concerniente a las interacciones entre los átomos, lo que hará posible construir a partir de H un conjunto de ecuaciones de movimiento que gobiernan la evolución temporal del sistema, así como sus propiedades mecánicas y termodinámicas. La resolución de estas ecuaciones implicará el cálculo de las fuerzas f_i a partir de $U(p^N)$. Finalmente H determinará también las funciones de distribución en el equilibrio para las posiciones atómicas y los momentos, dictando de esa manera las propiedades macroscópicas. Como se desprende de esta discusión, $U(p^N)$ es el elemento básico en la

formulación de un modelo y si lo que se desea finalmente es establecer algún paralelismo con un sistema real, se deberá tener mucho cuidado en la elección de dicha función.

Una forma de obtener la función de energía potencial $U(q^N)$ es proponiendo una función con un conjunto de parámetros ajustables, de forma tal de reproducir ciertos valores o propiedades experimentales del material en cuestión. Este tipo de funciones se denominan *potenciales empíricos*. Ejemplos de estos tipos de potenciales son: Morse, Lennard Jones, Campos de Fuerza de la mecánica molecular (Force Field). Otra aproximación es la de agregar alguna componente proveniente de cálculos cuánticos a una función potencial propuesta dentro de algún formalismo, dando lugar a una serie de metodologías denominadas *potenciales semi-empíricos*. También es posible contar con una descripción cuántica del sistema en estudio.

La complejidad matemática que surge al intentar aplicar los formalismos de la Mecánica Cuántica es realmente alta. Sólo con el desarrollo de métodos aproximados ha sido posible el estudio de sistemas fisicoquímicos complejos por medio de esta rama de la ciencia. En este caso el potencial de interacción se obtiene a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger del sistema.

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde H es el operador Hamiltoniano del sistema y $\hbar = h/2\pi$, siendo $h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{Js}$ la denominada constante de Planck. De esta manera, el estado de un sistema microscópico está representado por la función de onda Ψ , que contiene toda la información posible acerca del mismo.

Afortunadamente, en una gran parte de los casos de estudio, la energía potencial del sistema es independiente del tiempo, por lo que en la solución de la versión independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger está contenida toda la información que se puede considerar de relevancia química sobre los sistemas:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Ec. 9})$$

Esta es una ecuación de autovalores, donde E es la energía total del sistema. El operador Hamiltoniano de un sistema de N electrones y M núcleos, en unidades atómicas, está dado por la siguiente expresión:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde M_A es la masa del núcleo A en unidades de masa del electrón, Z_A y Z_B son los números atómicos de los núcleos A y B , respectivamente, r_{ij} es la distancia entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón, r_{iA} es la distancia entre el i -ésimo electrón y el núcleo A y R_{AB} es la distancia entre los núcleos A y B . Los operadores Laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 involucran diferenciación con respecto a las coordenadas del electrón i y del núcleo A , respectivamente.

El primer término en la *Ec.10* es el operador para la energía cinética de los electrones, el segundo término es el operador para la energía cinética de los núcleos, el tercer término representa la atracción coulombica entre los electrones y los núcleos, el cuarto y quinto término representan la repulsión entre los electrones y núcleos, respectivamente.

Dentro de este formalismo, la aproximación de *Born-Oppenheimer* es central en química cuántica. La idea básica consiste en tener en cuenta que, al ser la masa de los núcleos atómicos mucho mayor que la de los electrones, los primeros se mueven más lentamente. Por lo tanto, es una buena aproximación suponer que los electrones se mueven en un campo proporcionado por los núcleos fijos. En esta aproximación, el segundo término de la *Ec.10* se puede despreciar y el último término (repulsión entre los núcleos) se puede considerar como una constante. Los términos restantes forman lo que se conoce como operador *Hamiltoniano electrónico* y describen el movimiento de N electrones en un campo generado por M cargas puntuales:

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (Ec. 11)$$

La solución a una ecuación de Schrödinger que involucra el Hamiltoniano electrónico,

$$H_{elec} \Psi_{elec} = \varepsilon_{elec} \Psi_{elec} \quad (Ec. 12)$$

es la función de onda electrónica:

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (Ec. 13)$$

que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas (r_i) y paramétricamente de las coordenadas nucleares (R_A). Así, la energía total de un sistema con núcleos fijos estará dada por:

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (Ec. 14)$$

Las Ecs. 11 a 14 constituyen el problema electrónico, que es en lo que se enfoca el presente trabajo.

El operador Hamiltoniano electrónico de la Ec.11 tiene como variable las coordenadas espaciales de los electrones. Para describir completamente a un electrón es necesario especificar también su espín.³⁸ Por lo tanto un electrón está caracterizado por sus tres coordenadas espaciales, r , y por su coordenada de espín, ω .³⁸

$$x = \{r, \omega\} \quad (Ec. 15)$$

De esta manera, la idea básica de la aproximación de *Hartree-Fock* consiste en reemplazar el complicado problema multielectrónico por un problema mono-electrónico en el cual la repulsión electrón-electrón es tratada de manera promediada. El procedimiento por el cual se resuelve la ecuación de Hartree-Fock se denomina *Método de Campo Autoconsistente* (en inglés: Self-Consistent-Field o SCF).³⁸⁻⁴⁰

Aun así, el cálculo exacto de la función de onda se vuelve imposible de abordar si se trata de un sistema de muchos electrones interactuantes. Una buena solución consiste en plantear los observables buscados como una función de la densidad electrónica del sistema. De esta forma, el problema se reduce a encontrar una función que depende sólo de las coordenadas espaciales (x, y, z) en vez de una función de onda completa, que depende de las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones. En este contexto el primer modelo basado en la densidad electrónica fue el modelo de Thomas-Fermi.^{41,42} Thomas y Fermi plantearon la energía de un sistema electrónico como funcional de la densidad electrónica y derivaron una expresión para la energía cinética basada en la densidad de los electrones $\rho(\mathbf{r})$. La mayor contribución en esta área vino en la década del 60 del siglo pasado a partir de dos publicaciones, cuando Hohenberg y Kohn⁴³ y Kohn y Sham⁴⁴, investigando los fundamentos del modelo de Thomas-Fermi, llegaron a demostrar dos importantes teoremas que permitieron describir rigurosamente el problema electrónico basándose en la densidad electrónica. El formalismo adoptado por esta metodología es lo que se conoce como *Teoría del Funcional de la Densidad electrónica* o *DFT* de sus siglas en inglés *Density Functional Theory*. Esta teoría se fundamenta en los dos teoremas siguientes:

Primer teorema de Hohenberg y Kohn: *Para un estado fundamental no degenerado Ψ del sistema, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.*

Segundo teorema de Hohenberg y Kohn: *Dado un potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, la verdadera densidad electrónica del estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$, minimiza la energía del estado fundamental, E_0 , que es un funcional unívocamente determinado por $\rho(\mathbf{r})$. Esto significa que:*

$$E_0 \leq E[\rho'(\mathbf{r})] \quad (\text{Ec. 16})$$

donde $\rho'(\mathbf{r})$ es cualquier densidad electrónica que satisfaga $\rho'(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \rho'(\mathbf{r})d^3r = N$, siendo N el número de electrones del sistema.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn solamente prueban la existencia de un funcional $E_0[\rho]$ que alcanza su mínimo para la densidad electrónica correcta, pero no proporciona un método para encontrarlo. Lo que sí se sabe es la forma exacta del funcional que depende de la energía potencial:

$$E_0[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (Ec.17) \quad \text{con} \quad F[\rho] = \Psi|T + V_{ee}|\Psi \quad (Ec.18)$$

donde T es la energía cinética de los electrones y V_{ee} es la energía de interacción entre los mismos. El funcional $F[\rho]$ es un funcional universal porque no depende del potencial externo $v(r)$ y puede ser separado en diferentes contribuciones:⁴⁴

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (Ec.19)$$

donde $T_s[\rho]$ representa la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes, $E_H[\rho]$ representa la interacción coulombica entre los electrones y se denomina término de Hartree, y por último, el término $E_{xc}[\rho]$ contiene la energía de correlación e intercambio mecánico-cuántica y la diferencia entre la verdadera energía cinética de los electrones interactuantes y $T_s[\rho]$.

El problema se centra ahora en el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho]$ ya que es la única parte del funcional de energía del estado fundamental $E_0^{Tot}(\rho)$ para el cual se debe emplear una forma aproximada. En muchos casos, en particular para sistemas metálicos, la aproximación de densidad local (en inglés: *Local Density Aproximation* o *LDA*) da buenos resultados. La idea básica de esta aproximación consiste en suponer que la energía de correlación e intercambio de un sistema inhomogéneo puede ser localmente aproximada por la de un sistema electrónico homogéneo con la densidad electrónica correspondiente a la del sistema real en ese punto.⁴⁴

A pesar de ser la LDA una aproximación muy gruesa teniendo en cuenta las fuertes inhomogeneidades que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, los resultados obtenidos son muy buenos particularmente para estas últimas. Los resultados LDA para

sistemas metálicos son excelentes en lo que respecta a parámetros de red y es posible obtener muy buenos resultados para diferencias de energías entre estados de coordinación similar.

Los defectos fundamentales que ocasiona la aplicación de la aproximación LDA son:

- Favorece a los sistemas más homogéneos.
- Sobreenlaza a moléculas y sólidos, la energía de atomización molecular y la de cohesión de las fases condensadas son demasiado grandes si se las comparara con resultados experimentales.
- Para sistemas débilmente enlazados (puente hidrógeno, fuerzas de vdW) las distancias de enlace obtenidas son demasiado cortas.

Un intento razonable para mejorar la LDA consiste en expresar la energía de correlación e intercambio en términos de los gradientes y derivadas de orden superior de $\rho(r)$. Esto da lugar a la aproximación generalizada de gradientes (en inglés: *Generalized Gradient Approximation* o GGA).⁴⁵ La ventaja de utilizar los esquemas GGA para representar el funcional de correlación e intercambio es que mejora los resultados de las energías de atomización moleculares. La mejora es importante, sobre todo en las propiedades energéticas, estructurales y dinámicas del agua y por lo tanto en los sistemas con puentes hidrógenos. Si bien la GGA mejora las energías de cohesión, los resultados obtenidos para las fases condensadas de los metales de transición parecen empeorar notablemente, los parámetros de red son demasiado grandes y los módulos de compresión tienen errores mucho mayores que los que se tiene con la LDA. De acuerdo a esto la GGA es preferida para la descripción de sistemas moleculares.

2.6.1 Minimización de la energía

Este tipo de técnicas se emplean en el estudio de estructuras estáticas, es decir, en aquellos casos en donde no se contempla explícitamente el movimiento atómico. En general la estrategia de estos métodos implica el cálculo de la energía total del sistema $U(p^N)$ a partir

de los potenciales interatómicos, como una función de las variables estructurales (por ejemplo coordenadas atómicas, ángulos de enlace, etc.). A partir de una configuración inicial las variables se van cambiando mediante un procedimiento iterativo hasta encontrar la configuración de mínima energía. La gran mayoría de estas técnicas de minimización utilizan el gradiente de la función de energía potencial, y en este sentido el ejemplo más representativo es el método de los *gradientes conjugados*⁴⁶ en el cual los valores de las variables $q(k+1)$ en la iteración $(k+1)$ se relaciona con los valores $q(k)$ en la iteración k . La técnica de gradientes conjugados fue empleada en todas las minimizaciones de energía llevadas a cabo en este trabajo.

2.6.2 El camino de menor energía (MEP)

Un problema común e importante en química teórica y en la física del estado sólido es la identificación del camino con energía más baja para la reorganización de un grupo de átomos desde una configuración estable hacia otra. Este camino es denominado *camino de menor energía* (en inglés: *minimum energy path* o MEP) y es usado frecuentemente para definir una coordenada de reacción para transiciones del tipo de reacciones químicas, cambios conformacionales en moléculas o procesos de difusión en sólidos. El máximo de energía potencial a lo largo del MEP es el llamado *punto de silla* (en inglés: *saddle point*) el cual proporciona la energía de activación para la ocurrencia del proceso.

Se han desarrollado diferentes métodos para encontrar el camino de reacción juntamente con el punto de silla.⁴⁷ En el trabajo se concentró la atención en los métodos que hacen uso de dos condiciones de contorno: las configuraciones inicial y final de la transición. Estas configuraciones normalmente deben corresponder a dos mínimos locales dentro de la superficie de energía potencial multidimensional. Estos mínimos pueden ser obtenidos a partir de distintas técnicas de minimización de energía como lo son el templado simulado, gradientes conjugados, etc.

Estos métodos requieren sólo del cálculo de las derivadas primeras de la energía potencial. Se genera una cadena de imágenes o réplicas del sistema entre las configuraciones inicial y final, para luego optimizar simultáneamente todas estas configuraciones intermedias (imágenes) a un camino de la superficie de energía potencial que deberá ser lo más próximo posible al MEP para garantizar la convergencia del método. El método de *la banda elástica empujada* (en inglés: *Nudged Elastic Band* o NEB)⁴⁸⁻⁵⁰ se encuentra en el esquema de estos métodos y su implementación es particularmente sencilla. El NEB ha sido aplicado satisfactoriamente a una gran variedad de problemas, como por ejemplo lo son estudios de difusión en superficies metálicas,⁵¹ la absorción disociativa de moléculas sobre una superficie,⁴⁸ la formación de un contacto entre una punta de STM y una superficie.⁵²

2.6.3 Herramienta de cálculo

Las simulaciones computacionales del presente trabajo de tesis se llevaron a cabo en una serie de *clusters* de cómputo. Uno de ellos consta de 52 procesadores interconectados por una red conmutada *fast ethernet*. Estos procesadores poseen en su mayoría 2 Gb de memoria y una velocidad de 3000MHz. El sistema operativo empleado para administrar los 52 procesadores es el denominado Rocks OS21. El otro cluster consta de un nodo de administración con 32 Gb de RAM y 8 núcleos Intel Xeon E5420 2.5 GHz; un nodo de almacenamiento con 32 Gb de RAM, 8 núcleos Intel Xeon E5420 2.5 GHz y 20 TiB de almacenamiento RAID; un switch Infiniband flextronics con 72 puertos ocupados 4xDDR 20 Gbps; una red de administración IPMI independiente; una red de interconexión Gigabit Ethernet y 68 nodos de cómputo con 16 GiB de RAM y 8 núcleos Intel Xeon E5420 2.5 GHz. En total el sistema posee 560 procesadores, 32 TiB de disco y 1.1 TiB de RAM.

En la terminal de trabajo se utilizó el sistema operativo Linux en la distribución SUSE 10.0

2.6.4 Programa utilizado

Las simulaciones computacionales del presente trabajo de tesis se basan enteramente en cálculos de estructura electrónica de distintos sistemas. Estos cálculos de primeros principios han sido llevados a cabo con el código SIESTA⁵³⁻⁵⁷ en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad Electrónica (DFT).

El programa SIESTA utiliza un conjunto de bases localizadas numéricas para la representación de los orbitales de Kohn-Sham. De esta manera, los orbitales de Kohn-Sham se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\Psi_i(r) = \sum_j c_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{Ec. 20})$$

donde $\phi_j(r)$ son los orbitales localizados.

Dado que no todos los elementos de matriz del hamiltoniano en una base localizada tienen un valor importante, muchos de ellos pueden ser despreciados. Las principales aproximaciones utilizadas en el código SIESTA son:

- Aproximación de Born-Oppenheimer.
- Tratamiento de la energía de correlación e intercambio dentro de la aproximación de densidad local (LDA o LSDA) o la aproximación generalizada de gradientes (GGA).⁴⁵
- El uso de pseudopotenciales para que los cálculos no involucren los electrones internos, sino solamente los de valencia.^{58,59}
- La utilización de bases localizadas confinadas, es decir que los orbitales atómicos se anulan estrictamente para distancias mayores que un cierto radio de corte (rc).

Para obtener bases bien balanceadas, en las cuales el efecto de confinamiento sea similar para todos los orbitales, es más conveniente fijar una energía de confinamiento (denominada EnergyShift en el código SIESTA) para todos los átomos y momentos angulares, antes que

un radio de confinamiento. Este confinamiento excita levemente el pseudopotencial por encima de su valor natural.

En muchas ocasiones, para lograr buenos resultados, es necesario tener en cuenta la deformación inducida por la formación de enlaces. Para esto, además de orbitales atómicos de valencia, se incluyen orbitales de polarización. En general, la utilización de conjuntos de base doble- ζ con funciones de polarización presentan un buen balance entre resultados bien convergidos y costo computacional.⁵⁷

Para el estudio de fases condensadas se añade una dificultad adicional a la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham al tener en cuenta la periodicidad del sistema. Aún en el caso de sistemas que no son completamente periódicos es conveniente a los fines del cálculo desarrollar un sistema periódico capaz de representarlos adecuadamente. Esta técnica se conoce como el método de las superceldas. En el caso de una superficie, en la *Figura 13* se muestra un esquema de una supercelda análoga a la utilizada en algunos de nuestros cálculos.

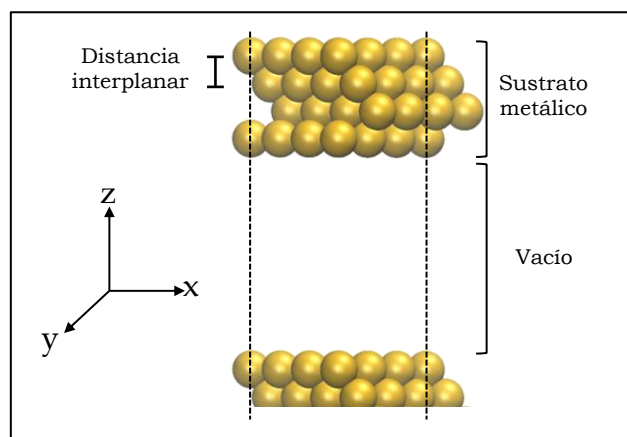


Figura 13. Esquema de la celda de simulación (supercelda).

En la llamada aproximación de supercelda, las superficies son modeladas por la repetición periódica de un conjunto de capas de átomos con una capa de vacío lo suficientemente grande como para evitar las interacciones entre las capas de átomos de diferentes superficies. Además, se deben considerar un número de capas adecuado para la correcta descripción de la estructura electrónica de la

superficie. Utilizando esta técnica, los algoritmos modernos de DFT pueden tratar más de 100⁶⁰ o más de 300⁶¹ átomos por supercelda.

La celda conserva la periodicidad bidimensional en las direcciones x e y . En la dirección z , la celda es lo suficientemente larga como para evitar interacciones entre las dos caras de la superficie metálica (aproximadamente 30 Å para nuestro sistema superficie-molécula) y evitar alteraciones significativas en la energía total del sistema. La celda unidad del modelo se va repitiendo traslacionalmente generando la superficie periódica.

En un sistema periódico las funciones base que se utilizan para desarrollar los orbitales de Kohn-Sham deben satisfacer las condiciones impuestas por el teorema de Bloch:⁶²

$$\Psi(r + R) = e^{ik \cdot R} \Psi(r) \quad (Ec. 20)$$

donde R es un vector de red de Bravais y k es un vector de red recíproca. Dado un orbital localizado $\chi^i(r - r_i)$ se construye una función base que cumple con la siguiente condición:

$$\phi_i^i(k, r) = \sum_{\vec{R}} \chi^i(r - r_i - R) e^{ik \cdot (r+R)} \quad (Ec. 21)$$

donde i es el índice de orbital con centro en el átomo I y r_I es la posición del átomo I en la celda unidad.

Si se supone una única función base por cada átomo para simplificar las ecuaciones, se desarrolla el i -ésimo orbital de Kohn-Sham en términos de la base de la Ec. 21:

$$\Psi_i^k(r) = \sum_I c_I^k \sum_R \chi(r - r_I - R) e^{ik \cdot (r+R)} = \sum_I c_I^k \phi_I(k, r) \quad (Ec. 22)$$

Para cada punto k de la primera zona de Brillouin⁶² se debe resolver la ecuación:

$$H^k c_i = \varepsilon_i^k S^k c_i \quad (Ec. 23)$$

En rigor, la diagonalización debería realizarse sobre un número infinito de puntos k en la primera zona de Brillouin, y la energía y la densidad electrónica obtenerse a partir de las integrales de volumen de la primera zona. En la práctica, la estructura de bandas se obtiene a partir de un número finito de puntos. El conjunto de puntos k más utilizados están de acuerdo con el esquema propuesto por Monkhorst y Pack.⁶³

2.7 Bibliografía

- (1) Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R. Preparation of Monocrystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the {111} and {110} Planes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *107*, 205–209.
- (2) Kolb, D. M. Reconstruction Phenomena at Metal-Electrolyte Interfaces. *Prog. Surf. Sci.* **1996**, *51*, 109–173.
- (3) Kibler, L. A. 51st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. In *International Society of Electrochemistry*; Warsaw, Poland, 2000.
- (4) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; 7^o edition.; Wiley, J. and Sons: New York, 1996.
- (5) Hamelin, A. *Modern Aspects of Electrochemistry* 16; Bockris, J. O.; White, R. E.; Conway, B. E., Eds.; New York, 1985.
- (6) 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*, 354–360.
- (7) Cometto, F. P.; Paredes-olivera, P.; Macagno, V. A.; Patrino, E. M. Density Functional Theory Study of the Adsorption of Alkanethiols on Cu(111), Ag(111), and Au(111) in the Low and High Coverage Regimes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21737–21748.
- (8) Delamarche, E.; Delamarche, B. E.; Michel, B.; Michel, B.; Biebuyck, H. a; Biebuyck, H. a. Golden Interfaces: The Surface of Self- Assembled Monolayers **. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 719–729.
- (9) Flinkea, H. O. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Wiley, Ó John & Sons Ltd: Chichester, 1998.
- (10) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.
- (11) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- (12) Kind, M.; Wöll, C. Organic Surfaces Exposed by Self-Assembled Organothiol Monolayers: Preparation, Characterization, and Application. *Prog. Surf. Sci.* **2009**, *84*, 230–278.
- (13) 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.
- (14) Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. Molecular Ordering of Organosulfur Compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from Solution and in Ultrahigh Vacuum. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678–688.
- (15) Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N.; Laboratories, T. B.; Murray, H. Chemical Functionality in Self -Assembled Monolayers : Structural and Electrochemical Properties. *Langmuir* **1990**, *1*, 682–691.
- (16) Strong, L.; Strong, L.; Whitesides, G. M.; Whitesides, G. M. Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single-Crystals - Electron-Diffraction Studies. *Langmuir* **1988**, *4*, 546–558.

- (17) Camillone III, N.; Chidsey, C. E. D.; Liu, G.-Y.; Scoles, G. Substrate Dependence of the Surface Structure and Chain Packing of Docosyl Mercaptan Self-assembled on the (111),(110), and (100) Faces of Single Crystal Gold. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4234–4245.
- (18) Woodruff, D. P. The Role of Reconstruction in Self-Assembly of Alkylthiolate Monolayers on Coinage Metal Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 76–81.
- (19) Kautz, N. a; Kandel, S. A. Alkanethiol/Au(111) Self-Assembled Monolayers Contain Gold Adatoms: Scanning Tunneling Microscopy before and after Reaction with Atomic Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6908–6909.
- (20) Carot, M. L. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2006.
- (21) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; , John Wiley and Sons: New York, 2001.
- (22) Villullas, H. M.; Ticianelli, E. A.; Macagno, V. A.; González, E. R. *Electroquímica. Fundamentos Y Aplicaciones En Un Enfoque Interdisciplinario*; Unicersidad Nacional de Córdoba, Secretaria de Extensión Universitaria: Córdoba, 2000.
- (23) Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H. *Surface Analysis with STM and AFM*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Ed.; VCH: Weinheim,Alemania, 1996.
- (24) Horcas, I.; Fernández, R.; Colchero, J.; Gómez-herrero, J. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 1–8.
- (25) Levine, I. N. *Molecular Spectroscopy*; Wiley-Interscience, Ed.; John Wiley & Sons, 1975.
- (26) Barron, A. R. *Physical Methods in Inorganic and Nano Chemistry*; 2011.
- (27) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 6° edición.; John Wilwy & Son, 2009.
- (28) Smith, E.; Dent, G.; Wiley, J. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*; John Wilwy & Son, Ltd: Chichester, 2005.
- (29) McCreery, R. . *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*; Jhon Wiley & Sons: New York, 2003.
- (30) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. . *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related plasmonic Effect*; Elsevier, 2009.
- (31) Adar, F. Surface-Enhanced Raman Scattering. *Spectroscopy* **2008**, *27*, 241–250.
- (32) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, a J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–166.
- (33) Corté´s, E.; Etchegoin, P. G.; Ru, E. C. Le; Fainstein, A.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Monitoring the Electrochemistry of Single Molecules by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10834–10837.
- (34) Moskovits, M.; Tay, L.-L.; Yang, J.; Haslett, T. SERS and the Single Molecule. *Top. Appl. Phys.* **2002**, *82*, 215–227.
- (35) Moskovits, M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Brief Perspective. *Top. Appl. Phys.* **2006**, *103*, 1–18.
- (36) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*; Academic Press, 2003.

- (37) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Editorial AC, 1977.
- (38) Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry*; McGraw-Hill, 1989.
- (39) Crespo, A. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2006.
- (40) Sánchez, C. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2000.
- (41) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, 23, 542–548.
- (42) Fermi, E. Eine Statistische Methode Zur Bestimmung Einiger Eigenschaften Des Atoms Und Ihre Anwendung Auf Die Theorie Des Periodischen Systems Der Elemente. *Zeitschrift für Phys.* **1928**, 48, 73–79.
- (43) Rajagopal, a. K.; Callaway, J. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1973**, 7, 1912–1919.
- (44) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations INcluding Exchange and Correlation Effects*. *Phys. Rev. B* **1965**, 140, 1133–1138.
- (45) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; of Physics, D.; Quantum Theory Group Tulane University, N. O. L. 70118 J. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- (46) Teukolsky, W. .; Vetterling, B. . *Numerical Recipes in Fortran*; 2° edicion.; W.H. Press,S.A: Cambridge University Press, 1992.
- (47) McKee, M. L.; Page, M. *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds.; Vol. IV.; VCH Publishers Inc: New York, 1993.
- (48) Mills, G.; Jónsson, H. Quantum and Thermal Effects in H₂ Dissociative Adsorption: Evaluation of Free Energy Barriers in Multidimensional Quantum Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 1124–1127.
- (49) 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, 9901–9904.
- (50) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9978–9985.
- (51) Villarba, M.; Jonsson, H. Diffusion Mechanisms Relevant to Metal Crystal Growth: Pt/Pt(111). *Surf. Sci.* **1994**, 317, 15–36.
- (52) Sørensen, M.; Jacobsen, K.; Jónsson, H. Thermal Diffusion Processes in Metal-Tip-Surface Interactions: Contact Formation and Adatom Mobility. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 5067–5070.
- (53) Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. Self-Consistent Order- N^3 Density-Functional Calculations for Very Large Systems. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 10441–10444.
- (54) Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. Density Functional Method for Very Large Systems with LCAO Basis Sets. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 65, 453–461.
- (55) Artacho, E.; Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P.; García, a.; Soler, J. M. Linear-Scaling Ab-Initio Calculations for Large and Complex Systems. *Phys. Status Solidi* **1999**, 215, 809–817.

- (56) Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D.; García, A.; Artacho, E.; Junquera, J.; Soler, J. M. Large Scale DFT Calculations with SIESTA. *RIKEN Rev.* **2000**, *29*, 42–43.
- (57) 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. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.
- (58) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. Lett. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
- (59) Didomenico, M. *Physical Review Letters* **1969**, *23*, 1156–1160.
- (60) Pehlke, E.; Kratzer, P. Density-Functional Study of Hydrogen Chemisorption on Vicinal Si (001) Surfaces. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 2790–2800.
- (61) White, J. A.; Bird, D. M.; Payne, M. C.; Stich, I. Surface Corrugation in the Dissociative Adsorption of H₂ on Cu(100). *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1404–1409.
- (62) Achcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. In; D. G. Crane, 1976.
- (63) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.

Capítulo III :

Ditioles alifáticos

3.1 Introducción

Como ya se mencionó, las SAMs consisten en capas de moléculas con tres partes bien diferenciadas: el grupo cabeza, el grupo espaciador y el grupo terminal. Las SAMs de tioles pueden ser preparadas con alcanotioles ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-SH}$) que se deprotonan al adsorberse sobre la superficie, con disulfuros ($\text{((CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-S)}_2$) que se disocian en dos tiolatos ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-S}^-$) durante la adsorción o con α,ω -alcanoditioles (DTs) ($\text{HS-(CH}_2\text{)}_n\text{-SH}$). Para el caso de los α,ω -alcanoditioles, los grupos cabeza y terminal poseen una afinidad similar por la superficie, posibilitando la formación de estructuras con moléculas adsorbidas verticalmente a la superficie metálica exponiendo, en principio, un grupo -SH (configuración parada o standing up (SU), mono-coordinada)¹⁻⁴ o paralelas a la superficie exponiendo la cadena alquílica (configuración acostada o lying down (LD), bi-coordinada)⁵⁻⁸ dependiendo del método de preparación (UHV, solución, etc.) y del cubrimiento superficial.

El crecimiento de las SAMs procede en dos etapas: una primera fase diluida de ditioles adsorbidos en configuración LD^{9,10} y luego, ésta es reemplazada por una fase densa de ditioles adsorbidos en configuración SU. Se ha demostrado que la transición de fase LD→SU se ve favorecida al incrementar el largo de la cadena carbonada¹¹. Para los DTs cortos adsorbidos en configuración LD, las interacciones con el sustrato compensan las interacciones entre cadenas y no hay fuerza impulsora para producir la transición de fase LD→SU.¹¹ Sin embargo, estas transiciones pueden observarse cuando se incrementa el largo de cadena, lo cual puede ser explicado termodinámicamente como una disminución en el rango de estabilidad de la fase LD a causa de una disminución del número de moléculas de DT (y del número de enlaces tiolato por unidad de área).¹¹

Otro punto en discusión, es la polimerización de los ditioles durante el autoensamblado. Este fenómeno produce multicapas a través de enlaces S-S intercapa³ y entre moléculas vecinas (intracapa).⁴

Wöll y colaboradores,¹² sugirieron la formación de SAMs a partir de ditioles protegidos por un extremo y la posterior remoción de los grupos protegidos una vez formada la SAM. Sin embargo, debido a la limitada disponibilidad comercial de los ditioles protegidos, es de vital importancia encontrar metodologías de formación más simples y a partir de ditioles no modificados. Una alternativa para evitar la formación de enlaces S-S es el uso de agentes reductores en la solución de inmersión o mediante un tratamiento post-deposición. Lundgren¹³ utilizó D-L-ditiotreitol (DTT) para activar los grupos -SH terminales. Weckenmann¹⁴ y Liang³ utilizaron tri-n-butilfosfina (TBP) para disminuir la cantidad de oxidantes en la solución de inmersión y encontraron que la calidad de las monocapas mejoraba. Los compuestos de trialquilfosfinas reducen los enlaces S-S de las proteínas,^{15,16} sin embargo, estas moléculas son inestables en agua y pierden gradualmente su poder reductor. Es por esto que la tris (2-carboxietil) fosfina (TCEP) ofrece una excelente alternativa ya que es un agente reductor inodoro y también es más estable que las trialquilfosfinas.

Discriminar estos tipos de estructuras y lograr sintetizar superficies con grupos -SH terminales libres es de gran importancia debido a la potencial habilidad que poseen estos grupos de soportar nanopartículas u otras estructuras.¹⁷⁻¹⁹

Cuando se caracterizan las SAMs de α,ω -alcanoditioles (preparadas por métodos de inmersión) con VC, se producen cargas de desorción reductiva más grandes que las obtenidas para el correspondiente monotiole.^{4,8} Esta carga extra ha sido atribuida a la reducción de enlaces S-S intracapa en la interfaz SAM/electrolito.⁴ Por otro lado, existen cálculos de teoría de funcional de densidad electrónica que predicen que la cantidad de enlaces S-S debería disminuir a medida que el largo de la cadena se incrementa.¹ Existe una gran cantidad de estudios que se basan en la físico-química de las SAMs de DTs sobre superficies monocristalinas de Au (111), enfocados en la influencia del largo de la cadena alquílica y en el procedimiento de preparación. En estos

estudios,^{20,21} se afirma que la manera más conveniente de preparar SAMs de DTs es mediante la utilización de n-hexano como solvente, previamente saturado con N₂ y en ausencia de luz. Respecto a la formación de los enlaces S-S, pueden evitarse mediante el uso de grupos protectores en uno de los extremos de la molécula.²² Sin embargo, las monocapas obtenidas mediante esta metodología requieren de un post-tratamiento para eliminar los grupos protectores y reactivar los grupos -SH terminales.

En este capítulo se presenta la caracterización de SAMs formadas mediante diferentes métodos basados en: (1) el uso de solventes con diferente polaridad, (2) inmersiones en atmósfera controlada y (3) el uso de diferentes agentes reductores del enlace S-S como TCEP, DTT y β-mercaptoetanol (β-ME). El objetivo de estudiar diferentes métodos de formación de SAMs de DTs fue controlar la formación de enlaces disulfuro en la monocapa, ya que éste se considera uno de los aspectos más importantes para mejorar la calidad de la misma. Se utilizaron técnicas electroquímicas clásicas, tales como desorción reductiva, pasivación de cuplas redox y medidas de EIS. También se utilizó espectroscopia de fotoemisión de alta resolución y cálculos de DFT para estudiar el efecto del agente reductor durante el proceso de formación de la SAM, específicamente, su implicancia en el mecanismo asociado con la transición LD → SU.

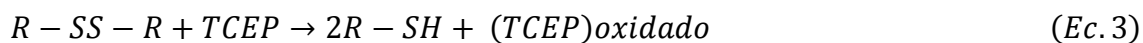
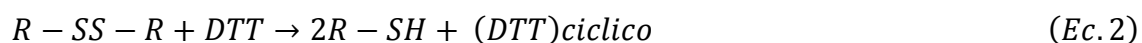
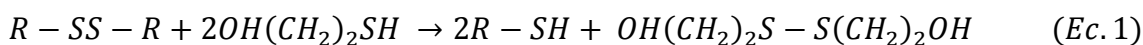
3.2 Formación y caracterización de SAMs

3.2.1 Método de preparación de SAMs

Las monocapas se prepararon por diferentes métodos. En todos los casos el sustrato de oro fue pre-tratado (como se explicó en la sección 2.1.2) e incubado en la solución de inmersión por diferentes períodos de tiempo, controlando los niveles de O₂ con flujo de N₂.

Para reconocer de manera más rápida y práctica todas las condiciones de formación, cada método está identificado con un código de letras y números. De esta manera, la primera letra del código corresponde a la primera letra del solvente utilizado (*E* para *E*tanol)

para preparar la solución de DT o alcanotiol (AT), seguido por el número de horas de tiempo de deposición (E24). Todas las soluciones de deposición se burbujearon con N₂ previo a la incubación del sustrato. Sin embargo, algunas muestras se prepararon con control de atmósfera mediante un flujo constante de N₂ durante toda la incubación y durante la caracterización electroquímica de la monocapa. Esta condición se denotará como “N” (E24N). También se utilizaron soluciones de inmersión de agentes reductores como tratamientos reductivos (R) post-deposición, designando como “a” al β-ME, “b” al DTT y “c” al TCEP (E24Rc). Estos agentes reductores reducen selectivamente enlaces S-S de acuerdo a las siguientes reacciones:



Dado que el β-ME y el DTT poseen grupos “S” activos que podrían interferir en la formación de la capa de DT, no fueron incluidos como reductores en la solución de inmersión. De esta manera, la etapa de reducción consistió en la inmersión de la muestra con el autoensamblado en una solución etanólica desoxigenada con el agente reductor durante 10 minutos. No se utilizaron mayores tiempos para evitar el intercambio de ligando entre los DTs de la capa y el reductor. A diferencia de los anteriores, las fosfinas ternarias (como el TCEP) no presentan dicho inconveniente. Resumiendo, un método denominado como H01Rc identificará una capa que resulta de una deposición de DTs en solución de n-hexano durante 1h de incubación, seguido de un post-tratamiento con TCEP.

En todos los procedimientos descritos a continuación, luego de formados los autoensamblados, las muestras fueron intensamente enjuagadas con etanol y agua Milli-Q y secadas con nitrógeno antes de su caracterización electroquímica.

3.2.2 Interpretación de sistemas tipo

La técnica de desorción reductiva es una poderosa herramienta para obtener información sobre las propiedades de autoensamblados sobre un sustrato metálico y sobre sus características estructurales²³. El cubrimiento superficial puede ser estimado a partir de la carga de desorción obtenida del pico de corriente catódica de desorción. Además, el potencial de dicho pico depende de las interacciones adsorbato-sustrato y adsorbato-adsorbato así como también del electrolito utilizado. Por otra parte, se sabe que la desorción reductiva de capas ordenadas produce picos estrechos, por lo que cualquier desorden en la estructura es evidenciado por el ensanchamiento de sus picos de desorción.

Uno de los casos más simples que se pueden encontrar, es una capa ordenada con estructura $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$, que debería producir un perfil de desorción reductiva de un único pico angosto, con una carga de desorción de entre 75 y 85 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Q_0)²⁴ y un cubrimiento de 0,33 ML (θ_0). Cuando el tiempo de inmersión no es lo suficientemente prolongado, no se optimizan las interacciones de vdW entre las cadenas y no es posible el reordenamiento superficial. Esto ocasiona picos de desorción anchos debido a las imperfecciones de la monocapa. Sin embargo, la carga del proceso de desorción (Q_d) es muy cercana a Q_0 , indicando que el cubrimiento es similar al de una monocapa ideal de AT. Para alcanotioles más largos, es necesario considerar dos contribuciones para interpretar el corrimiento de potencial a valores más negativos respecto al observado para cadenas cortas de monocapas de AT. Estas contribuciones son, las interacciones de vdW (que incrementan al incrementar el largo de cadena) y la solubilidad de las especies producidas por la desorción en el medio electrolítico (que disminuye al producir especies de mayor tamaño).

En resumen, las monocapas ordenadas formadas por AT de diferente longitud de cadena no mostrarán diferencias relevantes en sus Q_d y en sus θ , mientras que se espera un notable corrimiento de

potencial a valores más negativos para los picos de desorción reductiva de cadenas más largas.^{24,25}

Por otra parte, al trabajar con DTs, se encuentra una mayor variedad de autoensamblados posibles. Es sabido que las estructuras de DTs son altamente dependientes del proceso de formación de la monocapa y por lo tanto su desorción reductiva es más compleja que la de los ATs.^{3,20,21} De esta manera, para comprender la desorción electroquímica de DTs será necesario considerar la forma en que los DTs se enlazan con la superficie, y las interacciones y/o enlaces entre moléculas de DTs. Respecto al tipo de enlace DT-superficie, se pueden encontrar estructuras (*Figura 1*) del tipo paradas^{1,3,26,27} o acostadas.^{1,5-7}

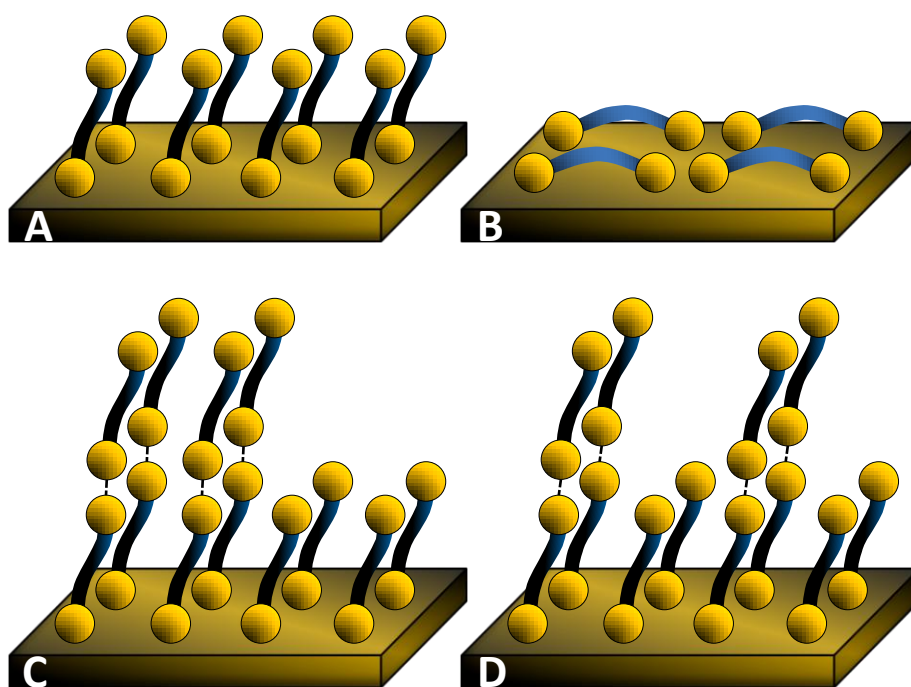


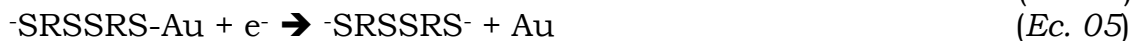
Figura 1. Algunas estructuras posibles para SAMs de ditioles. **a)** monocapa parada (HSRS-Au), **b)** monocapa acostada (Au-SRS-Au), **c)** bicapa incompleta con segregación de fase (HSRS-Au y HSRS-SRS-Au) y **d)** bicapa incompleta homogénea (HSRS-Au y HSRS-SRS-Au). En los casos A, C y D, se considerarán puentes disulfuros entre moléculas vecinas (Au-SRS-SRS-Au)

Para una estructura ideal de DTs parados en configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, la Q_d y el θ deberían ser similares a los obtenidos para la monocapa perfecta formada por ATs con el mismo largo de cadena alquílica. Las monocapas perfectas de DT presentan un pequeño corrimiento de potencial de desorción (E_d) a valores más negativos respecto al observado para la desorción del correspondiente AT.²⁸ Este

comportamiento se debe a que las interacciones de puente hidrogeno entre los grupos tioles terminales otorgan una estabilización adicional al autoensamblado. Por otra parte, se ha reportado en otros estudios^{1,27,29} la presencia de enlaces intercapa e intracapa en autoensamblados de DTs en configuración parada. Estos tipos de enlaces se forman a partir de los grupos -SH terminales de las moléculas ancladas a la superficie. Si dichos grupos terminales reaccionan con DTs en solución, se posibilita la formación de una segunda capa. Morin y colaboradores³⁰⁻³² y Pineda y colaboradores³³ han reportado la formación de monocapas y bicapas de DTs controlando el potencial electroquímico en presencia de monómeros en solución. De esta manera, la desorción reductiva de una bicapa ideal de DTs sin ruptura de los enlaces S-S intercapa, exhibiría un corrimiento del pico de desorción a potenciales negativos, mientras que su Q_d y θ se mantendrían constantes. Dicho comportamiento es semejante al que se observa al comparar el efecto de largo de cadena alquílica en la desorción de ATs.

En algunos casos, la formación de bicapas resulta incompleta y se pueden encontrar dos casos extremos: bicapas y monocapas formadas por dímeros y monómeros de DT respectivamente, formando grandes dominios segregados en fase (*Figura 1C*); y cuando los monómeros y dímeros se encuentran distribuidos uniformemente en toda la superficie (*Figura 1D*). De esta manera, la desorción reductiva de una bicapa incompleta con segregación de fase debería producir un perfil con dos picos de desorción, el primero correspondiente a los monómeros de DT a un E_d similar a la de una monocapa pura y el segundo, correspondiente a la desorción de dímeros a valores de potencial más negativos, similar a lo encontrado para la desorción de una bicapa pura. En ausencia de segregación de fase (*Figura 1D*), se debería observar un perfil de desorción reductiva de un único pico a un potencial intermedio entre la desorción de monómeros y dímeros. Es de esperar que para estas dos estructuras descritas, las Q_d sean las

mismas que la de la monocapa (Q_0), y las reacciones involucradas por los procesos de desorción sean del tipo:



En otras ocasiones, los enlaces S-S se originan entre moléculas vecinas adsorbidas al sustrato metálico. Algunas imágenes borrosas de STM que se obtienen para superficies modificadas con DTs^{1,27} suelen ser interpretadas asumiendo la existencia de enlaces S-S intracapa con una pequeña dinámica de intercambio entre diferentes puntos de la superficie. Si los enlaces S-S de los dímeros de DT y los enlaces S-sustrato se reducen en una misma etapa, Q_d puede ser mayor que Q_0 , dependiendo de la cantidad de enlaces S-S reducidos. Si el proceso de desorción involucra la reducción de los enlaces S-S y los S-sustrato en una misma etapa, el perfil de desorción reductiva debería mostrar una Q_d del doble de la carga de desorción de una monocapa ideal de DT. Es importante aclarar que la forma, el valor del potencial y la Q_d del perfil de desorción dependerán de la eficiencia del proceso de reducción de los enlaces S-S y del grado de monocapa/multicapas del autoensamblado. Así, altas eficiencias de reducción S-S darían un Q_d del doble de Q_0 y, si las energías de activación de ambos procesos son similares, darían lugar a un perfil de desorción de un único pico. Para la desorción de una estructura de bicapa perfecta, con reducción simultánea de enlaces S-S y S-sustrato, se obtendría un perfil de desorción alternativo con un solo pico de desorción a un valor de potencial similar al esperado para una monocapa perfecta sin enlaces S-S y una Q_d de tres veces Q_0 .³⁴ Una observación interesante es que las situaciones ideales descritas anteriormente (monocapa con S-S y reducción simultánea, y bicapa con reducción simultánea) sólo pueden distinguirse por la carga de desorción al compararla con Q_0 . Una bicapa imperfecta daría lugar a perfiles de desorción mucho más complejos.

Otro tipo de estructura reportada para DTs en oro es la del tipo “U-loop”^{1,5-7}, donde el ditiol se adsorbe a la superficie con ambos azufres formando una “U” invertida. En esta configuración, es de

esperar picos de desorción más estrechos, debido a una menor contribución de las interacciones de vdW en comparación con los otros dos parámetros (solubilidad de DT y activación de la ruptura del enlace S-Au). Cuando ambos átomos de azufre están unidos a la superficie, el máximo cubrimiento es de 0,16 para DTs cortos (superior a 1,4-butanoditiol) y disminuye a medida que incrementa el largo de cadena alquílica. Esta particular configuración es difícil de detectar mediante un análisis de desorción reductiva porque Q_d es muy cercana a Q_o (SAM ideal de DT).

3.2.3 Resultados y discusiones

3.2.3.1 Desorción reductiva electroquímica

En esta sección, se analizan las evidencias experimentales de DTs de cadena larga y corta (C9DT y C2DT respectivamente) en base a los conceptos discutidos anteriormente. En la *Figura 2* se muestran algunas respuestas de barridos catódicos para muestras de oro modificadas con C2DT y C9DT mediante diferentes metodologías.

1,2-etanoditiol

Para una clara discusión de la variedad de perfiles de desorción encontrados para C2DT, se considerará la monocapa de 1-etanotiol (C2T) como nuestra referencia estructural. Normalmente, la formación de una monocapa compacta (con estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$) requiere de una inmersión de 24 horas del sustrato de oro en la solución milimolar del AT.^{35,36}

Las capas formadas por una inmersión de 24h en solución etanólica de C2T, presentan un único pico de desorción reductiva angosto (FWHM=20mV) a -780 mV y con una Q_d de 65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, indicando la presencia de una monocapa ordenada en la superficie (*Figura 2a*). El hecho de que la Q_d sea levemente inferior a la esperada para una monocapa perfecta, es atribuido a la presencia de azufre atómico en la superficie como resultado de una descomposición parcial del autoensamblado.³⁷ La desorción de capas de C2DT preparadas por

E24, presentan un pico principal a -914 mV con un hombro ancho a -972 mV (Figura 2b). El pico principal se encuentra corrido a potenciales más negativos respecto de la desorción de C2T y la Q_d ($194 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), claramente excede Q_o . Dado que el exceso de carga (ΔQ , $Q_d - Q_o$) apunta a la existencia de enlaces S-S, el corrimiento de potencial es consistente con las mayores interacciones en la capa con respecto a la de C2T y/o con la producción de especies más insolubles que el C2T.

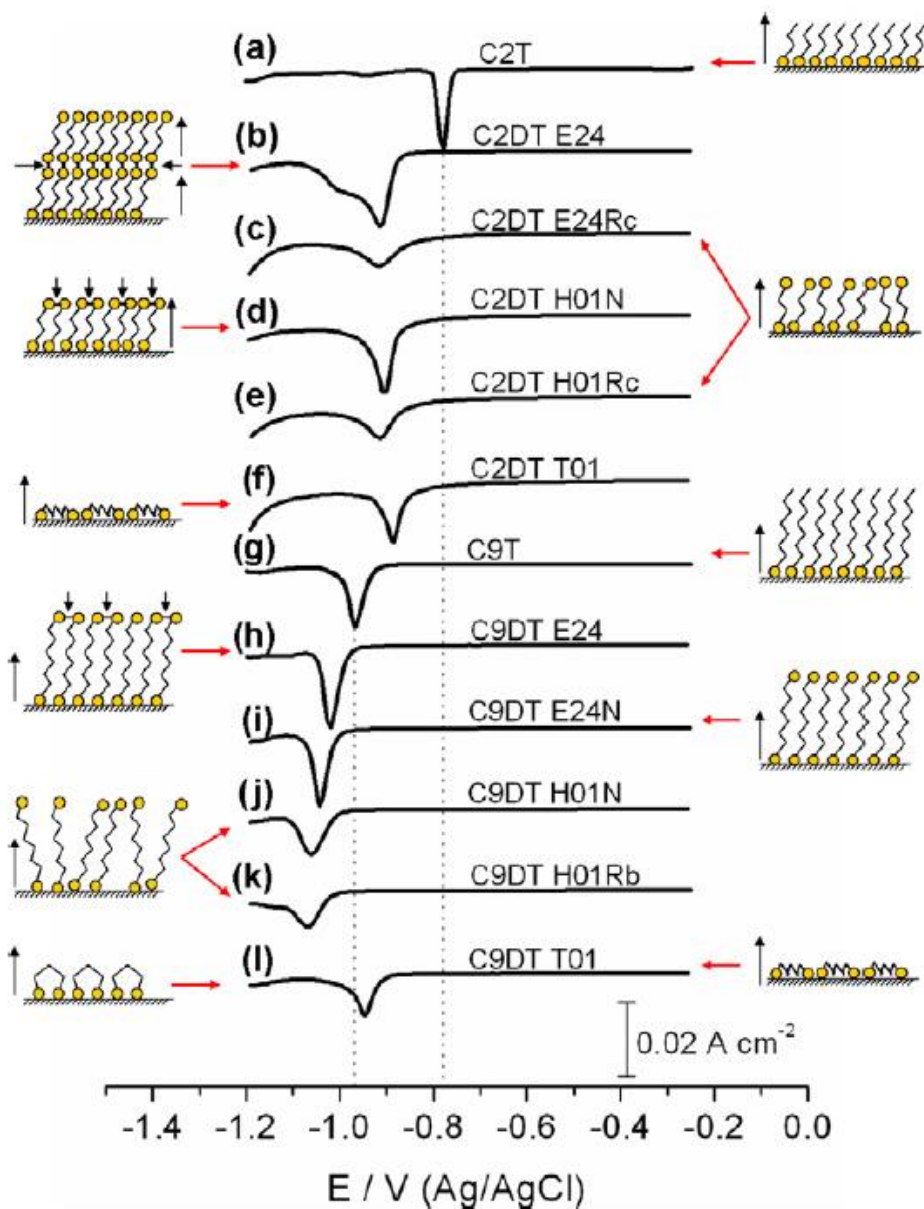


Figura 2. Perfiles experimentales de desorción reductiva para capas de alcanotioles en sustratos de Au(111), preparados con C2DT y C9DT mediante diferentes métodos de inmersión. Se muestran los perfiles de desorción reductiva de C2T y C9T con fines comparativos. También se incluyen ilustraciones para una rápida interpretación de los resultados. Electrolito: $\text{K}(\text{OH})$ 0,1M. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

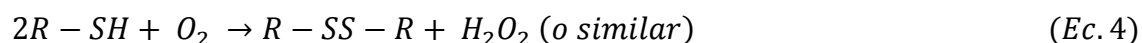
Una Q_d superior a $2Q_o$ puede ser explicada en término de las reacciones:



Así, luego de 24h de inmersión en solución etanólica de C2DT, la capa formada puede ser descrita, al menos, como una estructura de bicapa. Un ΔQ entre 1,2 y 1,6 Q_o corresponde a la carga adicional necesaria para reducir los enlaces S-S. Sin embargo, el análisis de las evidencias electroquímicas no puede proporcionar información precisa ya que se ignoran algunos factores. Por un lado, la eficiencia y la energía de activación de la reducción de los enlaces S-S. Por el otro, la estructura de capa exacta (bicapa completa/incompleta o multicapas). Además, el ΔQ obtenido podría explicarse en términos de una bicapa perfecta con una eficiencia de reducción S-S inferior a 1; en términos de una bicapa incompleta con una alta eficiencia de reducción S-S o asumiendo una estructura de multicapas (completa o incompleta). El hombro definido a potenciales más negativos (*Figura 2a*, -972 mV), después del pico principal, es consistente con la desorción de especies con una solubilidad inferior a la de C2T. La desorción de dímeros de C2DT puede generarse por estructuras de bicapa si los procesos de reducción del enlace S-S tienen baja eficiencia. Las capas de C2DT producidas por el método E24Rc (*Figura 2c*) muestran un perfil de desorción con un único pico a -914 mV, prácticamente el mismo valor al cual se observa el pico principal para capas preparadas por E24. El ancho de estos picos (FWHM = 99 mV) indica que la capa formada es más desordenada que la de C2T. La Q_d (115 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) excede a Q_o por una fracción entre 0,35 y 0,5 Q_o , lo cual es consistente con el hecho de que la monocapa de C2DT presente una estructura con enlaces S-S intracapa incompleta. El tratamiento reductivo con β -ME pareciera ser menos efectivo para mejorar las propiedades de la monocapa de C2DT ya que existe la posibilidad de generarse intercambio de ligando. Esto puede corroborarse a partir del típico pico de desorción adicional a -650 mV que corresponde al β -ME.³⁸ A pesar de que las capas de C2DT E24

se exponen tan solo unos minutos a β -ME, se evidencia que el intercambio de ligando produce una nueva estructura de β -ME y C2DT por segregación de fase. Para los tratamientos reductivos con DTT se encontraron Q_d levemente mayores a las obtenidas con β -MT, indicando un menor control de los enlaces S-S.

Las muestras de C2DT preparadas por H01N (*Figura 2d*) presentan perfiles de desorción con un pico agudo a -900 mV y una Q_d ($152 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) de entre $1,8$ y $2Q_o$, indicando la existencia de contribuciones adicionales a la estabilización. Como ya se ha mencionado, un ΔQ muy cercano a $0,8-1,0Q_o$ apunta a la existencia de enlaces S-S, mientras que la agudeza del pico indica una alta eficiencia en la reducción de enlaces S-S (intracapa) y su valor de E_d , la desorción de especies de C2DT con una solubilidad intermedia entre las de C2T y las de C2DT-dimérico (hombro en la *Figura 2b*). Estas observaciones son consistentes con una estructura donde solo se generan enlaces S-S intracapa. A pesar de la cuidadosa manipulación bajo atmósfera de N_2 , se observa que muy bajos niveles de O_2 son suficiente para formar enlaces S-S intracapa en toda la monocapa. Tal suposición permite explicar consistentemente una Q_d de casi dos veces Q_o , lo que implicaría que los enlaces S-Au y S-S intracapa se reducen en una misma etapa (único pico). Es importante hacer un paréntesis y recordar que la formación oxidativa de un enlace S-S requiere la presencia de O_2 (u otro agente oxidante), y la formación de productos polares:



Para la formación de enlaces S-Au se requieren las mismas condiciones. Dado que la evidencia obtenida para capas de C2DT formadas por H01N indica la presencia de monocapas, se puede concluir que la formación de enlaces S-S se inhiben mucho más en comparación con la formación de enlaces S-Au cuando la polaridad del solvente disminuye. Por lo tanto, solventes con baja polaridad permitirían la formación de monocapas perfectas de C2DT. El post-tratamiento con agentes reductores para estas capas (H01N) mostró

pequeñas mejoras, disminuyendo Q_d a valores cercanos de Q_o : $84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con β -ME (H01Ra), $103 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con DDT (H01Rb) y $105 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con TCEP (H01Rc, *Figura 2e*). En este último caso, se obtuvo un perfil de desorción de un único pico a potenciales de -913 mV , muy similar al obtenido por E24Rc.

Las capas preparadas con tolueno como solvente (T01, *Figura 2f*) producen perfiles de desorción con picos angostos a -885 mV , y con Q_d ($95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) apenas superior a Q_o . Se podría decir que, considerando la pequeña diferencia de carga dentro del error experimental, ésta estructura corresponde a una monocapa. Es importante notar dos factores relevantes en cuanto a la dependencia observada para los potenciales de los picos de desorción del C2DT. Por un lado, en todos los casos, la desorción de capas de C2DT muestra potenciales de pico más negativos que los obtenidos para C2T (-780 mV), lo cual es consistente con el incremento de estabilidad de la capa debido a las contribuciones adicionales: enlaces S-S, incremento de las interacciones de vdW, baja solubilidad de las especies producidas durante la desorción reductiva, etc.). Por otro lado, las capas de C2DT obtenidas por T01 muestran un potencial de pico de desorción de -885 mV , ligeramente menor a los obtenidos para las capas obtenidas por E24, E24Rc, H01N y H01Rc (entre -900 mV y 914 mV). Este extraño comportamiento puede ser asociado a una configuración particular de C2DT en la capa. Como ya se ha visto, para una configuración parada, la activación del proceso de desorción de C2DT depende del tipo de enlace reducido (Au-S y S-S) y de la estabilización de la capa. A su vez, como los enlaces S-S no están en contacto directo con la superficie, la energía de activación para la reducción de los enlace S-S incrementa a medida que aumenta su distancia al sustrato. Mientras que para una configuración acostada de C2DT, la energía de activación del proceso de reducción sólo depende del tipo de enlace reducido (Au-S). De esta manera, una disminución importante en la estabilización de la capa puede deberse al hecho de que ya no se forman puentes hidrógeno y a que las interacciones de vdW entre moléculas vecinas ya no son

importantes. Por todo lo anteriormente discutido, asumir que las capas preparadas con T01 presentan los C2DT en configuración acostada (*Figura 2f*) ayuda a explicar las tendencias de los valores de potencial de pico de desorción. De todas formas, más adelante se respaldará esta hipótesis con resultados de EIS y de VC en cuplas redox.

1,9-nonanoditiol

Cuando el largo de cadena alquílica aumenta, las capas de AT se vuelven más estables debido al incremento de las interacciones de vdW entre cadenas vecinas y a la disminución de la solubilidad de los productos de la desorción reductiva en el electrolito acuoso. De esta manera, al incrementar el largo de cadena, se encuentran picos de desorción reductiva a potenciales más negativos.^{24,25} Además, ya que la configuración vertical es la única estructura posible para una capa AT que tiene sus interacciones totalmente optimizadas, se espera que el cubrimiento se mantenga constante al incrementar el largo de cadena, es decir, Q_d próximos a Q_o . Esto puede observarse para el C9T (*Figura 2g*), cuyas capas muestran un perfil de desorción con un pico corrido a -968 mV y una Q_d ($76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) muy cercana a la de una monocapa perfecta. Como puede notarse, la estabilidad adicional que otorga el largo de la cadena queda en evidencia con los valores de potencial encontrados (-780 mV para C2T). Como es de esperar, las capas de C9DT formadas por E24 (*Figura 2h*) producen perfiles con un pico agudo (a -1018 mV) con un gran corrimiento de potencial (comparado con el C2DT), indicando una mayor estabilización. Un valor de Q_d de $93 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ que sobrepasa a Q_o sólo en un 10-24 %, otorga un ΔQ significativamente menor al esperado para una monocapa ideal de DTs parada con la máxima formación de enlaces S-S posible (es decir, $\Delta Q=Q_o$). Este pequeño valor de ΔQ encontrado puede deberse a que sólo una fracción de grupos terminales -SH se oxidaron para formar enlaces S-S intracapa o a que la eficiencia de reducción S-S disminuyó al incrementar el largo de cadena. Una explicación alternativa podría ser que la carga adicional viene de la reducción de algunos enlaces S-S

intercapa, es decir, que las capas de C9DT presenten dominios de estructura de bicapa; lo cual es favorecido en soluciones etanólicas como ya se observó para las capas de C2DT. Sin embargo, más adelante, los resultados de EIS y VC de cuplas redox demostraran que la primer alternativa es la más convincente.

Como se explicó anteriormente, la presencia de O₂ facilita la formación de enlaces S-S inter e intracapa. Como se puede observar en la *Figura 2i*, el barrido catódico para la capa de C9DT formada por E24N muestra un único pico corrido levemente a potenciales más negativos (a -1042 mV). De acuerdo al ancho del pico y al potencial de desorción, se puede decir que se trata de una capa más ordenada que la formada por E24 (*Figura 2h*). Además, la carga involucrada en la desorción (85 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) es prácticamente la esperada para una monocapa ideal. Por lo tanto, se concluye que se pueden preparar monocapas ordenadas de C9DT bajo condiciones inertes (N₂) sin la necesidad de utilizar agentes reductores, como se detalla a continuación.

Las capas autoensambladas producidas por H01N (*Figura 2j*) presentan un ancho pico de desorción a -1071 mV con una Q_d de 85 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. El ancho de pico sugiere que la capa se encuentra desordenada y, posiblemente, con algunos enlaces S-S intracapa. Debido al largo de estas moléculas, el intercambio con agentes reductores se ve dificultado. Es por esto que un tratamiento de post-deposición con β -ME y DTT podría considerarse como una mejora en los métodos de preparación para DTs largos (el método H01Rb produce Q_d del orden de 70 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, *Figura 1k*).

Las capas de C9DT preparadas por T01 (*Figura 2l*) presentan perfiles de desorción muy diferentes a los obtenidos con otros métodos, tal como se encontró para C2DT-T01. El potencial de pico se encuentra levemente desplazado a potenciales menos negativos (-945 mV) respecto al observado para C9T (-968 mV). Una Q_d (67 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) por debajo de Q_o indica una disminución del cubrimiento superficial, lo cual es de esperar para moléculas de DTs de cadena larga en configuración LD.

En resumen, la preparación de monocapas de C2DT con etanol como solvente resulta una tarea complicada ya que se da lugar a la formación de enlaces S-S entre cadenas vecinas, incluso bajo atmósfera de nitrógeno. El uso de solventes de baja polaridad, así como el uso de agentes reductores débiles post-tratamiento permiten controlar la formación de enlaces S-S. La preparación de buenas capas de C9DT resulta mucho más fácil que para el caso de las de C2DT. Para C9DT, se pudo obtener una monocapa parada utilizando etanol como solvente y atmósfera de nitrógeno para controlar la formación de S-S. Utilizando n-hexano como solvente, se obtuvieron cargas de desorción para el C9DT en el rango de las esperadas para una monocapa ideal pero el pico de desorción es un poco más ancho de lo deseado. Para el caso del tolueno como solvente, Q_d y E_d son consistentes con una configuración acostada o con una configuración bi-coordinada del tipo “U-loop”, como se verá en la siguiente sección.

3.2.3.2 Medidas de Impedancia (EIS)

Los espectros fueron adquiridos a $-0,3$ V, potencial al cual no se produce la desorción reductiva de ningún DT. Dicho potencial se encuentra próximo al valor de potencial de circuito abierto encontrado para monocapas. Además, las medidas de EIS han demostrado no modificar la desorción reductiva de los autoensamblados.

En la *Figura 3a* se muestran los gráficos de Bode para autoensamblados de C2DT y C9DT preparados por los diferentes métodos. Los espectros $\log|Z|$ vs $\log(f)$ presentan una relación lineal así como un rápido aumento del ángulo de fase a valores cercanos a los 90° para frecuencias inferiores a los 10 kHz, perfil característico de un comportamiento capacitivo. Los espectros fueron ajustados con un circuito equivalente del tipo $R_s(R_aC_a)$ donde el elemento de fase constante (CPE) da cuenta de la capacidad del autoensamblado (C_a), la cual se encuentra en paralelo con la resistencia del autoensamblado (R_a) y R_s es la resistencia de la solución. Las capas de C2DT formadas por E24 y las tratadas con agente reductor (E24Rc) muestran un

corrimiento de la región dominada por comportamiento capacitivo a menores frecuencias (*Figura 3a*, en círculos verde y azul, respectivamente), como consecuencia de un cambio de C_a de 2,9 a 10,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

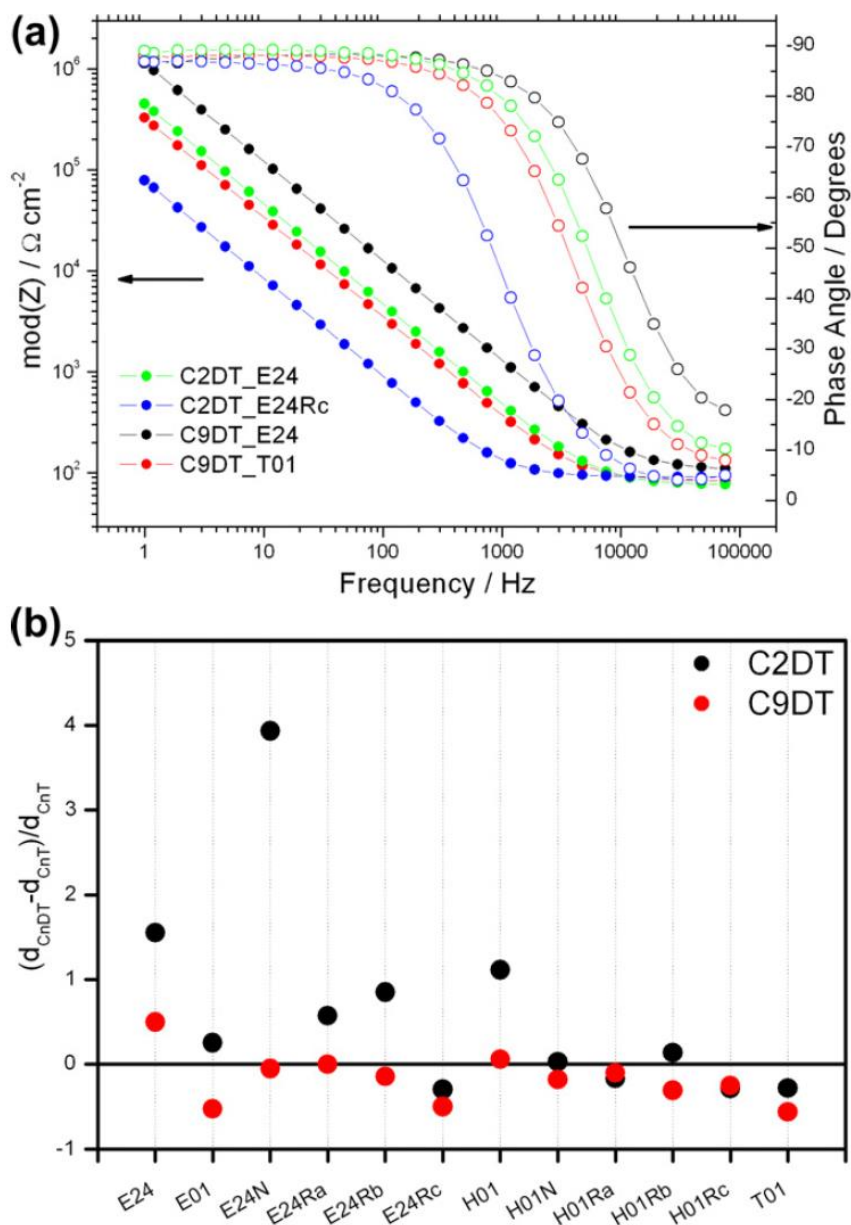


Figura 3. a) Gráficos de Bode de los resultados de EIS obtenidos para capas de C2DT y C9DT en oro, preparadas por diferentes métodos de inmersión: C2DT con E24 (verde) y E24Rc (azul), y C9DT con E24 (negro) y T01 (rojo), **b)** Se muestra el cambio fraccional del espesor referido al correspondiente método de preparación para cada tiol. Los valores se calcularon a partir de los valores de capacidad obtenidos mediante ajustes con circuitos equivalentes.

Los valores típicos de C para una superficie de Au (111) descubierta (asociado a la doble capa) y para una monocapa de C2T son

24,0 y 6,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectivamente. La C_a para C2DT-E24 se encuentra por debajo del valor correspondiente para una monocapa de C2T, lo cual es consistente con la estructura de multicapa antes propuesta. Por otra parte, el tratamiento con agente reductor (E24Rc) incrementan el valor de C_a a valores que se encuentran entre el valor esperado para la superficie de oro limpia y el de la monocapa de C2T. La capa obtenida con este último procedimiento se asemeja a una monocapa, en acuerdo con la idea de que el agente reductor cambia la estructura de multicapa a una de monocapa por la reducción de enlaces S-S intercapa.

Las capas de C9DT preparadas por E24 y T01 muestran el mismo comportamiento capacitivo que las capas de C2DT (*Figura 3a*, en círculos negro y rojo respectivamente). Las monocapas de DTs exhiben un decaimiento de los valores de C a medida que incrementa el largo de cadena alquílica y, consecuentemente, las capas de C9DT presentan menores valores de C que los de C2DT. De esta manera, el hecho de que para capas C9DT-E24, C_a tome un valor (1,2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) inferior al de C2T (6,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), pone de manifiesto que la longitud de cadena en configuración parada es uno de los factores más importantes que determinan el valor de C_a . Con la mayoría de los métodos de preparación para C9DT se obtienen autoensamblados en configuración parada, excepto para T01. Las capas de C9DT formadas por T01 proporcionan valores de C (4,1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) inusualmente altos, más cercanos al valor esperado para una monocapa de C5T que para el de una monocapa de C9T. Esta es otra evidencia que apoya la hipótesis de que el C9DT se encuentra configuración acostada o “U-loop” en vez de una configuración parada. La configuración “U-loop” ha sido propuesta anteriormente para el crecimiento de autoensamblados de DTs de cadena alquílica larga en solución, mediante el uso de un dispositivo con cantiléver micromecánico.⁷

Desde el punto de vista de un condensador de placas paralelo, si las propiedades de la capa permanecen constantes, C^{-1} incrementa linealmente con la longitud del largo de cadena alquílica en la SAM.^{39,40} Generalmente, el grosor de la capa está asociado con el largo de la

cadena alquílica y con la configuración molecular promedio de la estructura: moléculas de DTs (o ATs) paradas, inclinadas o acostadas. De esta manera, con un pequeño arreglo algebraico, se puede escribir el cambio de grosor de la capa de DTs (d_{CnDT}) relativo al grosor de la SAM formada por el AT con el mismo largo de cadena (d_{CnT}) en términos del cambio de la capacidad:

$$\frac{d_{CnDT}-d_{CnT}}{d_{CnT}} = \frac{C_{CnT}-C_{CnDT}}{C_{CnDT}} \quad (Ec. 8)$$

De acuerdo a la Ec. 8, el cambio de grosor relativo puede ser obtenido directamente de los valores de C determinados a partir de los ajustes de las medidas de EIS (*Figura 3b*). Se espera que esta fracción sea cercana a cero sólo cuando la capa de CnDT satisfaga las mismas características que la capa de CnT (monocapa parada). Nuevamente, los datos de C2DT muestran una fuerte dependencia con el método de preparación. Se observan notables desviaciones de cero cuando se forman multicapas (E24, E24N, H01) o cuando el post-tratamiento con agentes reductores tiene un poder limitado a la hora de producir monocapas perfectas (E24Ra, E24Rb, E24Rc). En términos generales, las monocapas de C9DT resultan más sencillas de generar (E24N, E24Ra, E24Rb, H01, H01N, H01Ra). Vale la pena remarcar los valores obtenidos para las capas de DTs formadas por T01, ya que en ambos casos los valores caen por debajo de cero, consistentemente con la hipótesis de una configuración de DTs acostada o “U-loop”. De hecho, la desviación es mayor para C9DT, lo cual es razonable si se analiza el cambio relativo en el grosor de la capa para la transición de una configuración parada a una “U-loop” respecto a la transición de una configuración parada a una acostada para C2DT.

3.2.3.3 Voltamperometrías cíclicas en cuplas redox

Las monocapas autoensambladas sobre oro actúan como una barrera que puede bloquear procesos faradaicos que, de otra manera, podrían ocurrir en la doble capa cercana a la superficie del electrodo.⁴¹⁻

⁴⁴ La velocidad de transferencia electrónica entre una especie

electroactiva soluble y una superficie de un electrodo es función de la distancia entre ambos y de otros parámetros dados por la teoría de Marcus.⁴⁵ La *Figura 4a-b* muestra los VC de la cupla redox $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$, en presencia de $NaClO_4$ 0,1M como electrolito soporte, obtenidos sobre electrodos de oro modificados con SAMs de C2DT (*Figura 4a*) y C9DT (*Figura 4b*). Para una mejor comparación, se agregó la respuesta del electrodo de oro limpio y la del electrodo modificado con los correspondientes AT.

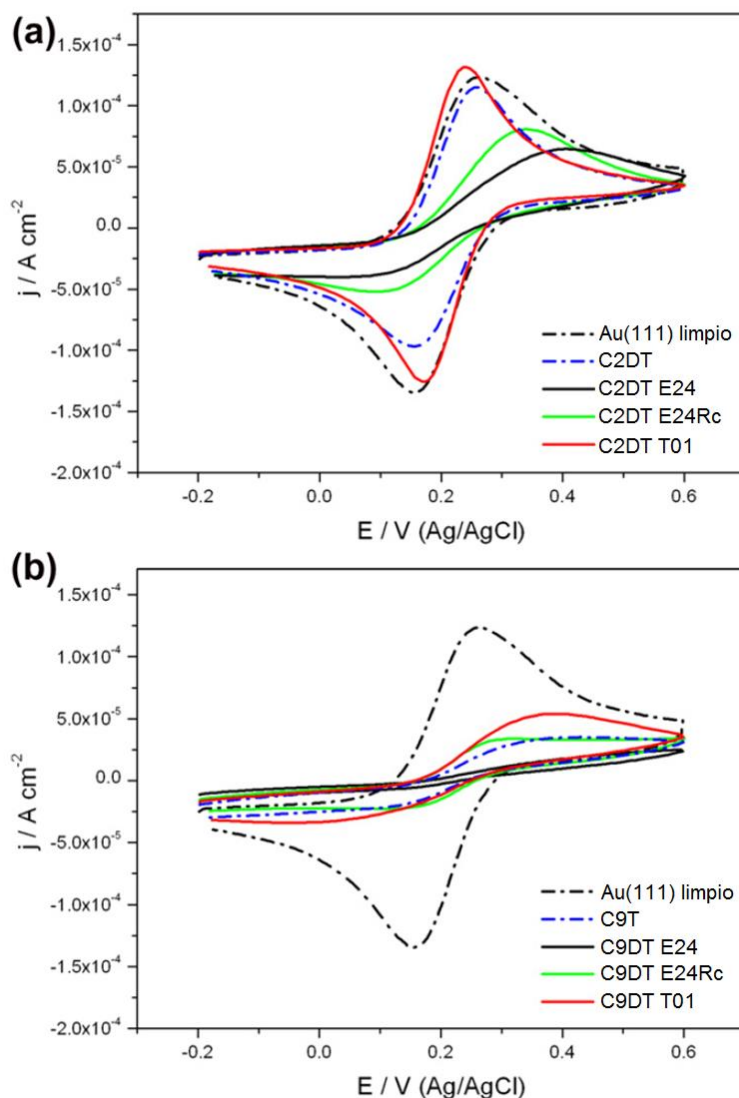


Figura 4. Perfiles de VC para la cupla $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ sobre el sustrato de oro modificado con capas de C2DT y C9DT preparadas por diferentes métodos de inmersión. Electrolito: $K(HO)$ 0,1 M. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

Como era de esperar, la respuesta de la cupla redox se ve más afectada por C9T que por C2T por efecto del incremento de largo de

cadena. También puede observarse que la actividad redox no se inhibe completamente con la monocapa C9T. Como también se observa claramente, la capa de C2DT preparada por E24 es la que produce un mayor cambio de la respuesta de la cupla redox, en consistencia con la hipótesis de que este método de preparación produce estructuras de bicapas o multicapas. Sin embargo, la corriente faradaica no se suprime completamente por las capas de C2DT y la separación de picos (catódico-anódico) se incrementa a valores aproximados de 200 mV. Este comportamiento es característico de autoensamblados con defectos por los cuales se produce el flujo de carga.⁴⁶⁻⁵¹ Como ya se ha mencionado, con la realización del tratamiento reductivo post-deposición E24Rc, las estructuras de bicapa o multicapas pueden ser transformadas en estructuras de monocapa y, consecuentemente, la respuesta electroquímica del sistema redox podría ser recobrada (*Figura 4a*; línea verde sólida). Bajo las condiciones en las cuales se supone una estructura acostada de C2DT (T01), no se observan atenuación considerable en la respuesta electroquímica (*Figura 4a*; línea roja sólida). Dichas observaciones constituyen nueva evidencia respecto a las configuraciones de las capas de C2DT planteadas anteriormente. Bajo las mismas condiciones, las capas de C9DT producen un importante decaimiento de la respuesta redox. Para los métodos que favorecen estructuras de C9DT paradas (E24 y E24Rc) la supresión de la respuesta VC resulta similar, o incluso mayor, a la observada para C9T (*Figura 4b*; líneas sólidas verde y negra respectivamente).

3.2.3.4 Efecto de largo de cadena

En la sección anterior se obtuvieron algunas conclusiones y se desarrollaron algunas tendencias generales enfocadas principalmente en la discusión de los casos más representativos encontrados para capas de C2DT y C9DT preparadas por diferentes métodos de deposición. En esta sección, se muestra nueva evidencia experimental con el objetivo de corroborar la validez de las hipótesis con DTs de largo de cadena intermedio. En la *Figura 5* se muestra Q_d , E_d y C^{-1} en función

del número de átomos de carbono ($n^{\circ}\text{C}$) de la cadena alquílica del DT. Para una mejor discusión de los resultados, el gráfico de Q_d muestra un área sombreada que abarca los valores carga que son aceptados para la desorción de monocapas completas (*Figura 5a*). Se sabe que las desviaciones de Q_d encontradas para capas de C6DT y C8DT preparadas por E24, respecto del valor de una monocapa ideal, puede atribuirse a enlaces S-S intracapa.¹ Además, la formación de enlaces S-S intracapa es dependiente del largo de cadena porque la formación de los mismos involucra una etapa donde la rotación de una de las moléculas sobre su eje longitudinal minimiza la repulsión estérica, proceso cuya energía de activación incrementa con el largo de la cadena.¹ Por lo tanto, las cadenas más cortas tienen un menor impedimento a formar enlaces S-S intracapa. Esta tendencia se observa para Q_d vs. $n^{\circ}\text{C}$ cuando las capas de DT son preparadas por E24 (*Figura 5a*; círculos negros rellenos). Es importante destacar que el decaimiento de Q_d con $n^{\circ}\text{C}$ también puede ser explicado mediante el decaimiento de la probabilidad túnel al incrementar el largo de cadena. Desde este punto de vista, los enlaces S-S podrían estar presentes en capas de DT largos pero sin ser activos electroquímicamente. Al incrementar el largo de cadena Q_d se aproxima a Q_o y, para C9DT, las capas son muy similares independientemente del método de preparación empleado.

Como se ha discutido con anterioridad, el caso particular de las capas de C2DT obtenidas por E24 involucra la formación de enlaces S-S intercapa ya que Q_d es más del doble de Q_o . Para el caso de E_d, las capas de C2DT presentan un importante corrimiento respecto del valor de referencia del AT (*Figura 5b*; círculos negros vacíos), que disminuye a medida que incrementa el largo de la cadena. Esta tendencia, al igual que la observada para Q_d , puede explicarse en términos de formación de estructuras de bicapas o multicapas, las cuales son menos favorecidas para DT con cadenas alquílicas largas. En base a este análisis, las desviaciones del gráfico de C^{-1} para C2DT pueden ser interpretadas en término de un cambio notable en el espesor del autoensamblado (como fue discutido en la *Figura 3b*). Para el caso de DTs de cadena larga, la

desviación de C^{-1} es consistente con el cambio del comportamiento dieléctrico causado por la formación de enlaces S-S intracapa.

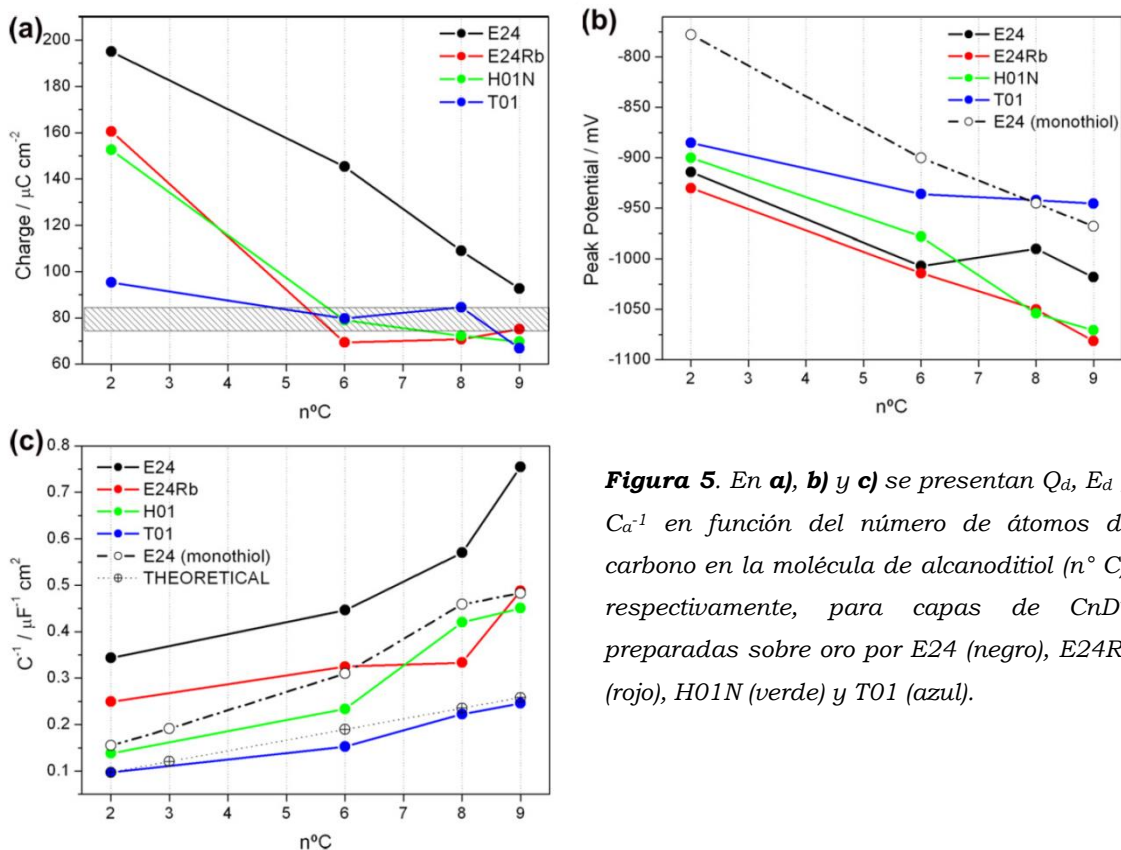


Figura 5. En **a)**, **b)** y **c)** se presentan Q_d , E_d y C_a^{-1} en función del número de átomos de carbono en la molécula de alcanoditioles ($n^\circ C$), respectivamente, para capas de $C_n\text{DT}$ preparadas sobre oro por E24 (negro), E24Rc (rojo), H01N (verde) y T01 (azul).

Las tendencias observadas en la *Figura 5a-c* (rojo y verde) sugieren que se pueden obtener autoensamblados de cualidades similares utilizando cualquier solvente polar seguido de un tratamiento reductor (E24Rb) o solventes polares con atmósfera controlada (H01N). Nuevamente, a excepción del C2DT, las Q_d caen (dentro del margen de error) cerca de la zona delimitada para una monocapa ideal. Se observa una tendencia similar para E_d con el incremento de largo de cadena (*Figura 5b*). En la *Figura 5c*, para ambos métodos, C^{-1} cae dentro de la región determinada por la curva teórica esperada para configuraciones “U-loop” y la referencia de ATs, corroborando que la disminución de enlaces S-S es un factor determinante de la estructura de la capa. Para las capas de C2DT formadas por E24Rb, las estructuras de multicapa son menos favorecidas o bien se produce un cambio en el comportamiento dieléctrico a causa de los enlaces S-S intracapa (notar que Q_d resulta cerca de dos veces Q_o).

El típico procedimiento para la formación de SAMs involucra una inmersión de 24h en solución etanólica, debido a que las interacciones de vdW llevan unas cuantas horas en optimizarse^{34,35}, sin embargo, largos tiempos de inmersión para DTs pueden dar lugar a la generación de enlaces S-S. Si bien tiempos cortos de inmersión son menos efectivos para la optimización de las interacciones de vdW, pueden prevenir una formación incontrolable de enlaces S-S.

Como ya se ha observado, los resultados obtenidos para las capas preparadas mediante T01 requieren una especial atención (*Figura 5*, datos azules). Aunque los valores de Q_d no muestran grandes desviaciones de la región de Q_o , se distingue una tendencia decreciente con el aumento del largo de cadena (*Figura 5a*). Los valores de E_d presentan una tendencia lineal con una pequeña pendiente, casi constante (*Figura 5b*). Este curioso comportamiento es completamente consistente con una configuración “U-loop”, donde sólo ocurren pequeños cambios en las interacciones de vdW con el aumento del largo de cadena, traduciéndose en pequeños cambios de potencial de desorción (lo cual no se observa con las otras metodologías). Los resultados de C^{-1} siguen una variación casi lineal, con valores muy por debajo de los valores de la curva de referencia de ATs (*Figura 5c*, círculos negros abiertos). Se proponen dos posibles configuraciones que ajustan muy bien con estos resultados. La primera de ellas es una configuración acostada con una pequeña cantidad de DTs en configuración parada que podría explicar la pequeña pendiente en C^{-1} . La otra estructura posible podría ser una configuración “U-loop” con moléculas adsorbidas con ambos grupos azufre formando un puente. En dicha estructura, la distancia S-S permanece constante para todos los casos, por lo que el grosor de la capa incrementa levemente con el aumento de largo de cadena. La *Figura 5c* muestra los valores teóricos de C^{-1} vs largo de cadena para moléculas con configuración “U-loop”. Los grosores de las moléculas fueron calculados por optimización de las geometrías utilizando cálculos de DFT. Como puede observarse, la curva teórica ajusta muy bien con los datos experimentales. En

secciones posteriores se detallaran espectros de XPS con el objetivo de corroborar las estructuras propuestas.

3.3 Mecanismo de formación

En la sección anterior se estudió el efecto de diversas variables en la estructura de la SAM lograda. Se encontró que el uso de solventes de baja polaridad, así como el uso de agentes reductores débiles post-tratamiento permitía controlar la formación de enlaces S-S. Otra observación interesante fue que las capas preparadas con T01 presentaban los DTs en configuración acostada.

En esta sección se pretende profundizar en el mecanismo involucrado en la transición de fase LD→SU en presencia de TCEP. Para esto, se consideró al 1,2-etanoditiol debido a las dificultades que presenta para la formación de capas ordenadas y porque es fácilmente modelable teóricamente. En una primera parte se utilizó VC para demostrar la sensibilidad de las estructuras con las condiciones de formación. En una segunda parte, se realizaron estudios de XPS y, en tercer lugar, se utilizó DFT para investigar de qué manera el TCEP induce la formación de estructuras LD considerando: a) la interacción TCEP-ditiol en la solución etanólica de formación, b) las energías involucradas en la transición LD→SU de moléculas de C2DT en Au (111), y c) la coadsorción de trimetilfosfina con C2DT en Au (111).

3.3.1 Detalles computacionales

Los cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad electrónica se realizaron con el código SIESTA.⁵² Los electrones de valencia se describen con un conjunto de bases doble-z polarizadas. El número de puntos-k en el plano x-y fueron incrementados hasta encontrar la convergencia del sistema en energías próximas a los 0,002 eV/átomo, obteniendo, finalmente, una muestra de puntos-k 3x3x1. La separación entre bloques metálicos (cuatro capas (111) en una celda unidad de 3x3) en la dirección z fue de 20 Å de manera de asegurar la convergencia energética del sistema. El

efecto de correlación e intercambio se describió mediante el uso de la aproximación de gradiente generalizado GGA en el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof.⁵³ El corte energético utilizado para confinar los electrones en los orbitales pseudoatómicos fue de 0,02 eV.

Se estudió el camino de reacción de mínima energía conectando una configuración inicial optimizada con la estructura final deseada utilizando el método de la banda elástica (NEB)^{54,55} Los cálculos para obtener el MEP se realizaron mediante el empleo de 12 imágenes.

La interacción TCEP-ditiol se investigó con el Gaussian 09.⁵⁶ Las optimizaciones de geometría de la fase solución fueron realizadas utilizando el funcional PBE para el término de correlación e intercambio y un set de bases &-311++G(d,p).⁵³ El modelo polarizable continuo se utilizó para describir el efecto del solvente.⁵⁷ Se utilizó etanol como solvente.

3.3.2 Resultados y discusiones

3.3.2.1 Desorción reductiva electroquímica

En la sección anterior, se presenta un análisis detallado de perfiles de desorción reductiva para diversos tipos de autoensamblados. En la *Figura 6* se muestran las respuestas catódicas a un barrido de potencial para diferentes muestras de oro modificadas con C2DT. Queda en evidencia que la respuesta electroquímica es muy sensible a la metodología de preparación empleada.

Como se ha discutido con anterioridad, los perfiles de desorción reductiva para capas de C2DT preparadas por inmersión de 24h en una solución etanólica de C2DT (0,2 mM) muestran un pico de desorción a -913 mV con un hombro pronunciado a potenciales más negativos (*Figura 6a*, línea negra). En esta oportunidad, también se muestra el segundo barrido (línea punteada), el cual presenta dos picos, uno próximo al potencial del pico principal y otro muy próximo al potencial del hombro del primer barrido. La carga de desorción del primer barrido (200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) se correspondía con la presencia de estructuras de multicapas de C2DT (una carga superior a los 75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ esperados

para una monocapa SU ideal). En esta ocasión, se podría agregar a la discusión la posibilidad de estructuras LD. Si se asume que las moléculas de C2DT se encuentran en configuración LD, el número de enlaces S-Au no podría ser más de dos veces el número de los enlaces S-Au encontrados en una estructura SU.

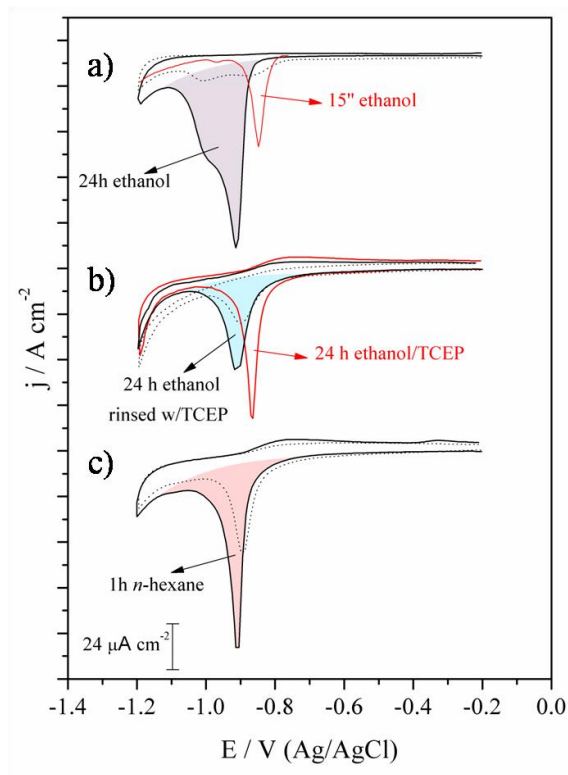


Figura 6. Perfiles de desorción reductiva obtenidos para capas de DTs sobre Au(111), preparados con C2DT mediante diferentes procedimientos: 15 segundos y 24 horas de inmersión en solución etanólica **a)**, 24 horas de inmersión en solución etanólica y post tratamiento con TCEP **b)** (línea negra), y agregando TCEP en la solución de inmersión **b)** (línea roja), inmersión por una hora en solución de *n*-hexano **c)**. Las líneas punteadas corresponden a los segundos barridos. Electrolito: *K*(HO) 0.1M. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

La distancia entre átomos de S en una molécula de C2DT es de 4,49 Å (obtenida por optimización DFT), mientras que la distancia entre átomos de azufre en una estructura $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ es de 4,99 Å. Por lo tanto, es de esperar un pequeño incremento en la carga de desorción y no la gran carga de 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ obtenida). Es decir, el exceso de carga correspondería a la carga adicional necesaria para reducir los enlaces S-S inter/intracapa y el hombro a potenciales más negativos es consistente con la desorción de especies de una menor solubilidad que la de C2DT (como dímeros de C2DT no reducidos en el pico principal).

La formación de multicapas parece ser inhibida mediante la utilización de n-hexano como solvente. La *Figura 6c* corresponde a la desorción reductiva de una muestra preparada en una solución de C2DT en n-hexano. El perfil del primer barrido presenta un único pico a -902 mV y una carga de desorción de 122 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Como se explicó en la sección anterior, la carga extra podría deberse a estructuras de monocapa con formación de algunos enlaces S-S intracapa. Por otra parte, una carga de 122 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ es compatible con la desorción reductiva de una superficie cubierta por una monocapa de C2DT en configuración LD,²¹ como consecuencia del incremento del número de especies de C2DT adsorbidas en esta configuración.

Haiss y colaboradores⁵⁸ han demostrado mediante espectroscopia de fotoemisión que ambos átomos de S de una molécula de DT se encuentran enlazados a la superficie de oro cuando se aplican tiempos cortos de inmersión. Para obtener una respuesta electroquímica de una estructura LD de bajo cubrimiento, se caracterizaron muestras preparadas para tiempos de inmersión reducidos. En la *Figura 6a* (línea roja) se muestra el barrido catódico para una muestra de oro modificada mediante 15 segundos de inmersión en una solución diluida de C2DT. Se puede observar un pico principal a -848 mV y una pequeña señal a valores más negativos. La carga involucrada fue de 55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; más baja que la carga esperada para una monocapa en configuración SU e incluso inferior a la esperada para una monocapa en configuración LD. Las marcadas diferencias entre los perfiles de la *Figura 6a* pueden interpretarse como la transición de una estructura de monocapa de baja densidad LD a una de multicapas SU.

Como se ha visto en la sección anterior, una metodología eficiente para controlar la formación de enlaces S-S es el uso de agentes reductores. En la *Figura 6b*, se muestran los perfiles de desorción reductiva para dos experimentos que dan cuenta del uso de TCEP en el procedimiento de formación. El primer caso (línea negra) representa la caracterización electroquímica de una muestra formada por una inmersión de 24 horas en una solución diluida de C2DT y luego

inmersa unos 10 minutos en una solución agua/etanol (20:80) de TCEP 20 mM. Dicho perfil exhibe un único pico a un potencial (-917 mV) semejante al del pico principal observado para la muestra inmersa 24 horas sin tratamiento. Extraordinariamente, el hombro desaparece completamente y la carga de desorción involucrada se redujo a 82 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, prácticamente la carga esperada para la desorción de una monocapa ideal SU.

El segundo procedimiento que implica uso de agente reductor implica la inmersión del sustrato por 24 horas en una mezcla etanólica que contiene C2DT y TCEP en una proporción $[\text{TCEP}]/[\text{C2DT}] = 20$. El barrido catódico de la *Figura 6b* muestra un único pico a un potencial de -866 mV con una carga de 91 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dicho potencial es muy cercano al obtenido para una capa diluida preparada por una inmersión de 15 segundos en C2DT (18 mV de diferencia!), indicando que ambas capas podrían tener la misma estructura. Estas últimas medidas dan cuenta de las grandes diferencias estructurales que se observan según se use el agente reductor en el baño de inmersión o como post-tratamiento.

3.3.2.2 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X

Para proveer más información sobre los autoensamblados de DT, en la *Figura 7* se muestran algunos espectros de fotoemisión S2p.

Los espectros se encuentran dominados por dos componentes principales (dobletes $2p_{1/2,3/2}$), con el pico $2p_{3/2}$ localizado a 162 eV y 163,5 eV aproximadamente. La primer componente corresponde a los fotoelectrones emitidos por los átomos de S unidos al sustrato de Au,⁵⁹⁻⁶¹ y la segunda a los fotoelectrones emitidos por átomos de S del lado expuesto de la SAM⁵⁹ o a los que forman enlaces S-S intercapa.⁶² Los espectros han sido ajustados con tres componentes elementales: dos de ellas dan cuenta de las dos emisiones antes mencionadas, y la tercera da cuenta de un pequeño pico a 161 eV (visibles en los espectros a) y b) de la *Figura 7*), que corresponde a la emisión de átomos de S

quimisorbidos. En la Tabla I se encuentran los mejores parámetros de ajustes encontrados

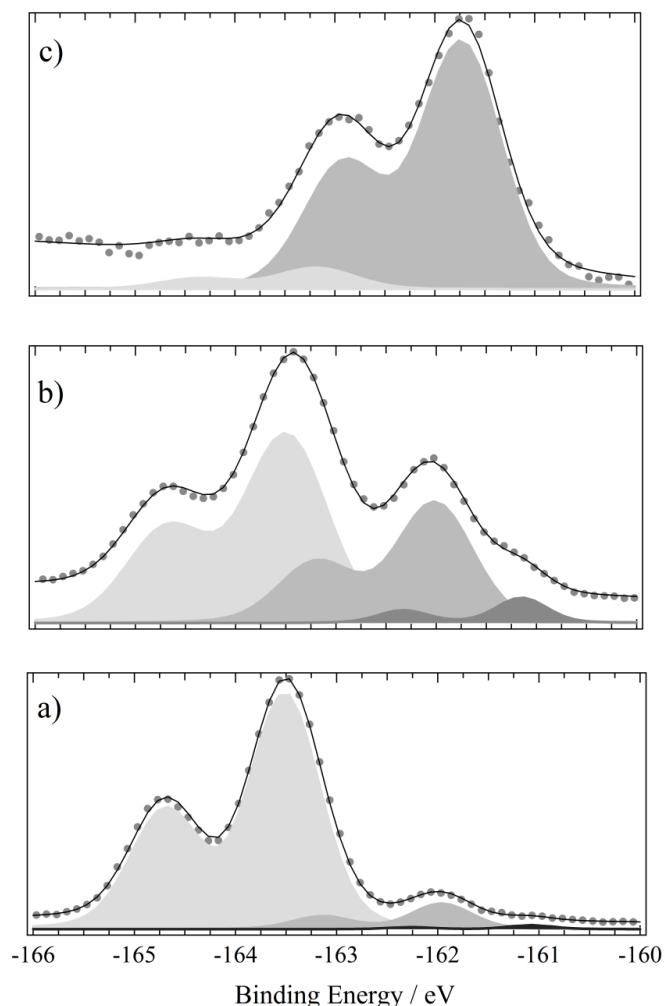


Figura 7. **a)** Espectro de fotoemisión S2p para muestras preparadas por 24 horas de inmersión en solución de C2DT 0,2 mM. En **b)** la muestra es post tratada con TCEP y en **c)** el TCEP se encuentra presente en la solución de inmersión.

	C2DT 24h			C2DT 24h TCEP rinsed			C2DT+TCEP 24h		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
BE	-161.09	-0.88	-2.43	-161.15	-0.87	-2.35	-	-161.73	-1.45
LW	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-	0.15	0.15
GW	0.46	0.62	0.73	0.52	0.81	0.88	-	0.85	0.83
Area (*)	0.01321 (1.1%)	0.10630 (8.6%)	1.12084 (90.4%)	0.01880 (5.3%)	0.12759 (35.5%)	0.21285 (59.2%)	0.0 (0%)	0.16319 (92.1%)	0.01393 (7.9%)
	1.24035			0.17712			0.35924		

Tabla I. Resultados de los mejores ajustes de los espectros de XPS de la Figura 7.

Como puede verse en la Figura 7, los espectros difieren mucho dependiendo del método de preparación. En a), el espectro se encuentra dominado por la componente de 163,5 eV, lo que implica la formación de multicapas. La Figura 7b muestra que luego del lavado de las

multicapas con TCEP, la componente de 163,5 eV decae notablemente. Las intensidades relativas de las dos componentes más importantes son consistentes con la existencia de una única capa de C2DT. Los fotoelectrones emitidos de los átomos de S internos, unidos a la superficie, sufren un proceso de dispersión inelástica al pasar a través de la capa y su intensidad resulta inferior a la del pico de 163,5 eV. Esta relación de intensidades (1:0.6, *Figura 7b*) puede ser tomada de referencia y utilizada para predecir la relación esperada para multicapas,⁶³ que para dos capas resulta en $(1+0,6+0,6)/(0,6)^2 = 6,1$, valor que se encuentra muy cercano al del espectro de la *Figura 7a*. Por lo tanto, la simple inmersión en C2DT ha producido entre 2 o 3 capas, y el posterior lavado con TCEP ha “cortado” los enlaces S-S intercapa proporcionando una SAM en configuración SU.

Por otra parte, el agregado de TCEP en la solución de inmersión proporciona resultados muy diferentes que ayudan a dilucidar los resultados electroquímicos obtenidos. El espectro de S2p de la *Figura 7c*, dominado por la componente a 162 eV, da cuenta de la ausencia casi completa de moléculas en configuración SU. De acuerdo a este espectro, prácticamente todas las moléculas se encuentran en configuración LD. Este resultado también fue encontrado con C6DT y C9DT.¹⁷

La presencia parcial de la componente S1 en la *Figura 7a-b* puede ser explicada en términos de la descomposición de la SAM a causa del O₂ presente en la solución de inmersión, produciendo la adsorción de S atómico.³⁷ En un ambiente reductor, la cantidad de O₂ disuelta es reducida y no se produce la descomposición de la capa; por tanto, la componente S1 no se encuentra cuando el TCEP es agregado en la solución de inmersión.

Es importante notar que la formación de enlaces S-S requiere la presencia de O₂ (u otra especie oxidativa), y la liberación de productos polares. Por lo tanto, se espera que solventes apolares (en ausencia de luz) como el n-hexano inhiban la formación de enlaces S-S, dando lugar a estructuras LD para ditiolos cortos.²¹ Sin embargo, en solventes

polares como el etanol, la formación de S-S y la liberación de productos polares estaría favorecida. De esta manera, utilizando solventes apolares (o polares desoxigenados), en ausencia de luz, es de esperar estructuras LD para ditiolos cortos.²¹ En contraste, multicapas de estructura SU pueden obtenerse por la inmersión del sustrato metálico en soluciones de ditiolos cortos en solvente polar.

En resumen, las medidas electroquímicas y los espectros S2p revelan que la inmersión del sustrato en una solución 0,2 mM de C2DT da lugar a multicapas, que lavadas con TCEP se transforman en una monocapa en configuración SU. Sorprendentemente, la inmersión en una solución de ditiol y TCEP da lugar a la formación de monocapas en configuración LD, incluso para DTs largos.⁶³ Por lo tanto, se puede concluir que las estructuras LD se pueden obtener mediante dos procedimientos diferentes: en un solvente polar con TCEP o en un solvente apolar (para DTs cortos).²¹

3.3.2.3 Cálculos teóricos

Los resultados anteriores motivaron el estudio del mecanismo por el cual se producían sólo monocapas LD cuando se agregaba TCEP a la solución de inmersión. Para esto se consideraron los posibles mecanismos de levantamiento de las moléculas de ditiol en configuración LD sobre Au (111). La alta estabilidad de la fase LD en presencia de TCEP que se observa experimentalmente es un indicativo de que cualquier mecanismo de transición LD→SU es inhibido por la fosfina. Se ha propuesto que esta transición se origina a causa de una transferencia de protón del grupo cabeza -SH de un DT libre próximo a la superficie a una molécula de DT adsorbida acostada en la superficie. Esto produce el levantamiento de uno de los extremos de la molécula adsorbida y la adsorción de la molécula libre a través del grupo cabeza deprotonado, obteniéndose dos moléculas quimisorbidas en configuración SU.^{10,21,64} Por lo tanto, se abordó la energética de la transición LD→SU considerando tres casos: el mecanismo de

intercambio de H (mecanismo I), y dos mecanismos mediados por disulfuros (mecanismos II y III).

La *Figura 8a-c* muestra los perfiles de energía para reacciones que implican el levantamiento del ditiol, con sus correspondientes estructuras de estados iniciales, de transición y finales.

En la *Figura 8a* se considera una posible vía de transición de la fase LD a la fase SU. La reacción involucra la transferencia de un átomo de hidrógeno entre una molécula de C2DT fisisorbida con una especie quimisorbida en configuración LD de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción resulta en la liberación de uno de los extremos de la molécula quimisorbida como un grupo -SH y la quimisorción en la superficie del ditiol libre en configuración SU (*Figura 8a*). Estos cálculos de NEB-DFT producen una barrera energética de 0,68 eV. De esta manera, el mecanismo de intercambio de H proporciona una barrera energética inferior a la energía de ruptura del enlace S-H (0,8 eV)⁶⁵ durante la adsorción del alcanotiol en la superficie. Para que el mecanismo de intercambio de H sea operativo, es necesario que la superficie no se encuentre completamente cubierta por una capa LD de DTs, dado que las moléculas de DT necesitan estar fisisorbidas en la superficie. Dado que una superficie “real” modificada posee sitios de adsorción libres (como defectos o islas de vacancias), el intercambio de H parecería ser un mecanismo probable.

Sin embargo, el mecanismo de intercambio de H no puede describir la sustitución y el levantamiento de moléculas de DT en configuración LD mediado por dialquil disulfuros.⁶⁶ De esta manera, el mecanismo de levantamiento de DT debería involucrar la formación de enlaces S-S inter/intracapa. Los mecanismos II y III implican la formación de enlaces disulfuro, lo que daría lugar a la formación de enlaces S-S inter e intracapa.

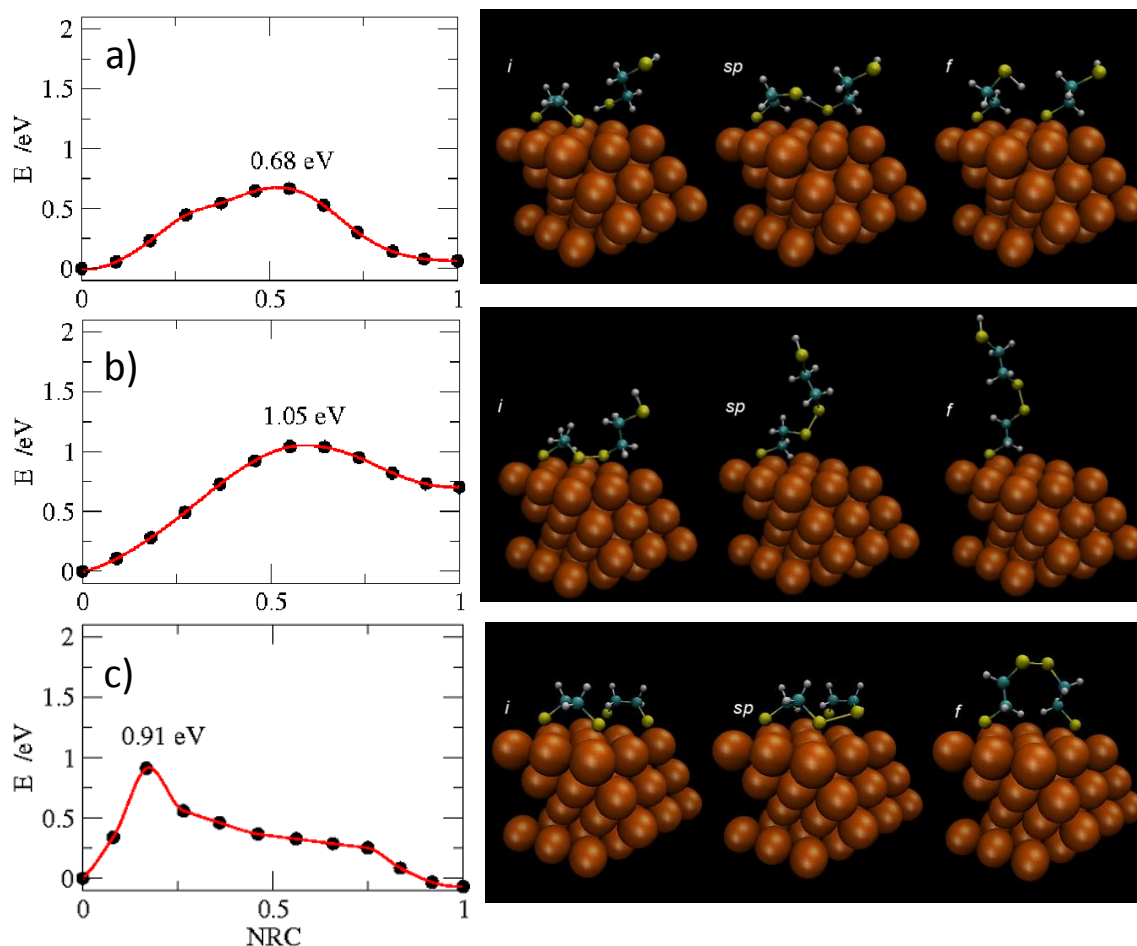


Figura 8. Caminos de energía para la reacción de intercambio de H **a)** y para los mecanismos de levantamiento que involucre enlaces S-S en la transición de fase LD a SU **b)** y **c)** (izquierda). En los paneles de la derecha, se muestran los estados iniciales (*i*), de transición (*sp*) y final (*f*).

En el mecanismo II, inicialmente se forma un enlace S-S superficial entre un ditiol monocordinado SU y el extremo de otro ditiol bicordinado LD (esta reacción tiene una barrera de energía de 0,86 eV). La *Figura 8b* muestra la estructura resultante de esta formación del disulfuro. En la siguiente etapa, el disulfuro se desorbe de la superficie dando lugar a un enlace disulfuro de intercapa. Esta etapa tiene una barrera energética de 1,05 eV e implica la formación de una bicapa SU con un enlaces S-S intercapa. La reacción global sería (Au hace referencia a la superficie metálica):



En resumen, la *Figura 8a* describe el proceso de levantamiento mediante la generación de una capa del grosor de una molécula,

mientras que la *Figura 8b* describe la formación de una capa del grosor de dos moléculas, conteniendo enlaces S-S intercapa.

Por su parte, la *Figura 8c* describe un tercer mecanismo, denotado como III, que consiste en la formación de una monocapa con enlaces S-S entre moléculas vecinas (intracapa).^{1,4,67} Esto implica la reacción entre dos moléculas de DT vecinas en configuración LD para formar un enlace S-S entre dos moléculas de DT en configuración SU, de acuerdo con:



La formación de enlaces disulfuro superficiales para el levantamiento de ditioles LD (*Figura 8b*) implica que la concentración de enlaces disulfuro debería disminuir con un incremento del largo de la cadena alquílica, como un efecto de la disminución del cubrimiento. Estos resultados se encuentran en total acuerdo con las medidas electroquímicas previas^{1,67} que muestran que la concentración de enlaces S-S decrece con el incremento del largo de cadena. Así, el mecanismo presentado en la *Figura 8c* describe una situación en la que los enlaces S-S intracapa pueden formarse en fase acuosa o en vacío sin la necesidad de precursores disulfuro, como el O₂.

Si ahora se tiene en cuenta el rol del TCEP en la producción de estructuras LD, se pueden realizar dos observaciones. En primer lugar, los mecanismos que involucran la formación de enlaces S-S en la transición LD→SU son inhibidos ya que el TCEP es un gran agente reductor de disulfuros. En segundo lugar, otros estudios realizados dentro del grupo de investigación (no detallados en esta tesis doctoral) demostrarían que el mecanismo de intercambio de H no es funcional ya que el átomo de H de los grupos terminales -SH es transferido al fósforo de la molécula de la fosfina con una barrera de activación de 0,21 eV.

En resumen, el uso de TCEP permite controlar de manera precisa la estructura de los alcanoditioles, incluso para el pequeño y reactivo 1,2-etanoditiol. Cuando se introduce el TCEP en la solución de

inmersión, se obtienen estructuras LD. Cuando se utiliza el TCEP en un post tratamiento de multicapas, se obtiene una monocapa SU.

3.4 Conclusiones

Como se pudo observar, la formación de capas autoensambladas de DTs sobre Au (111) se estudió mediante desorción electroreductiva, voltamperometrias de cuplas redox y EIS. Algunos de los parámetros experimentales analizados para los procesos de formación de los autoensamblados fueron: la longitud de cadena del DT, el tiempo de deposición, la polaridad del solvente de inmersión, el control de la atmósfera durante la deposición y el uso de agentes reductores post-deposición con diferentes agente reductores.

Como regla general se encontró que la estructura de las capas se encuentra fuertemente ligada a la formación de enlaces S-S, proceso que a su vez es dependiente de las condiciones experimentales utilizadas para preparar las SAMs. De esta manera, se pueden extraer las siguientes conclusiones sobre la influencia de las diferentes variables sobre la formación de enlaces S-S (intracapa e intercapa):

- Fue demostrado que el típico método de inmersión del sustrato de oro en una solución etanólica milimolar de DTs por 24h no es efectivo para producir monocapas ordenadas para DTs de cadena corta, obteniéndose estructuras de multicapa. Sin embargo, el uso de solventes de baja polaridad, como n-hexano, en ausencia de luz y con bajos niveles de O₂ durante la inmersión, previene la formación de estructuras de multicapa. Una mejora adicional en la estructura de capas de DTs cortos se puede conseguir mediante el uso de agentes reductores.
- En contraste con las cadenas cortas de DTs, para DTs de cadena larga se obtienen SAMs compactas mediante los procedimientos básicos de inmersión. Sin embargo, en algunos casos se detecta la presencia de enlaces S-S intracapa que modifican la estructura de empaquetamiento compacta. Las inmersiones con bajos niveles de O₂ ayudan a disminuir la formación de estos enlaces.

- De manera inesperada, cuando se utiliza tolueno como solvente de inmersión, la evidencia electroquímica apunta a la existencia de capas de DT con las moléculas en configuración acostada o “U-loop”.

También se investigó la formación de capas de 1,2-etanoditiol mediante espectroscopía de fotoelectrón de alta resolución y mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad electrónica. Estos ditioles cortos dan lugar a la formación de una gran variedad de estructuras, desde monocapas en configuración LD a multicapas en configuración SU con enlaces S-S intercapa. Con el objetivo de dilucidar el rol del TCEP en la formación de las estructuras LD de los ditioles, se investigaron los mecanismos involucrados en la transición LD→SU del C2DT.

Las medidas de VC mostraron que la carga de desorción reductiva es muy sensible al método de preparación y proporciona información relevante sobre la estructura de la capa. La carga de desorción de $122 \mu\text{C cm}^{-2}$ para la capa preparada con TCEP en la solución de inmersión es compatible con una estructura LD, en acuerdo con los resultados de los estudios de XPS.⁶³ La formación de la monocapa bajo estas condiciones es altamente reproducible.

Mediante cálculos DFT se determinaron las barreras de activación para los mecanismos que podrían estar involucrados en la transición LD→SU: transferencia de H entre átomos de S adyacentes o formación de enlaces disulfuro. Los cálculos de barreras de energías se encuentran en el rango de 0,7-1,0 eV indicando que, en principio, podrían ser factibles, con el mecanismo de transferencia de H con la barrera más baja de 0,68 eV. Sin embargo, este mecanismo es inhibido en presencia de fosfinas. El comportamiento del TCEP como base de Brønsted deprotonaría el grupo terminal -SH del ditiol con un valor de ΔE menor de 0,34 eV en etanol.

3.5 Bibliografía

- (1) Esplandiu, M. J.; Carot, M. L.; Cometto, F. P.; Macagno, V. A.; Patrito, E. M. Electrochemical STM Investigation of 1,8-Octanedithiol Monolayers on Au(111). *Experimental and Theoretical Study. Surf. Sci.* **2006**, *600*, 155–172.
- (2) Kasibhatla, B. S. T.; Labonte, P.; Zahid, F.; Reifengerger, R. G.; Datta, S.; Kubiak, C. P. Reversibly Altering Electronic Conduction through a Single Molecule by a Chemical Binding Event. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *1*, 12378–12382.
- (3) Liang, J.; Rosa, L. G.; Scoles, G. Nanostructuring, Imaging and Molecular Manipulation of Dithiol Monolayers on Au(111) Surfaces by Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17275–17284.
- (4) Carot, M. L.; Esplandiu, M. J.; Cometto, F. P.; Patrito, E. M.; Macagno, V. a. Reactivity of 1,8-Octanedithiol Monolayers on Au(1 1 1): Experimental and Theoretical Investigation. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579*, 13–23.
- (5) Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K. Adsorption of 1,4-Benzenedithiol on Gold and Silver Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *399*, 391–399.
- (6) Rieley, H.; Kendall, G. K.; Zemicael, F. W.; Smith, T. L.; Yang, S. X-Ray Studies of Self-Assembled Monolayers on Coinage Metals. 1. Alignment and Photooxidation in 1,8-Octanedithiol and 1-Octanedithiol on Au. *Langmuir* **1998**, *14*, 5147–5153.
- (7) Kohale, S.; Molina, S. M.; Weeks, B. L.; Khare, R.; Hope-Weeks, L. J. Monitoring the Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkanedithiols Using a Micromechanical Cantilever Sensor. *Langmuir* **2007**, *23*, 1258–1263.
- (8) Leung, T. Y. B.; Gerstenberg, M. C.; Lavrich, D. J.; Scoles, G.; Schreiber, F.; Poirier, G. E. 1,6-Hexanedithiol Monolayers on Au(111): A Multitechnique Structural Study. *Langmuir* **2000**, *16*, 549–561.
- (9) Daza, A.; Hamoudi, H.; Rodri, L.; Rubert, A.; Beni, G. A.; Vela, E.; Salvarezza, R. C.; Gayone, J. E.; Esteban, A. S.; Grizzi, O.; *et al.* Self-Assembly of Alkanedithiols on Au (111) from Solution : Effect of Chain Length and Self-Assembly Conditions. *Langmuir* **2009**, *25*, 12945–12953.
- (10) 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*, 1805–1834.
- (11) Carro, P.; Creus, a. H.; Muñoz, a.; Salvarezza, R. C. On the Thermodynamic Stability of A,ω-Alkanedithiols Self-Assembled Monolayers on Unreconstructed and Reconstructed Au(111). *Langmuir* **2010**, *26*, 9589–9595.
- (12) Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C.; Walter, D. G.; *et al.* Granular Convection Observed by Magnetic Resonance Imaging. *Science* **1995**, *267*, 1629–1632.
- (13) Lundgren, A. O.; Björefors, F.; Olofsson, L. G. M.; Elwing, H. Self-Arrangement among Charge-Stabilized Gold Nanoparticles on a Dithiothreitol Reactivated Octanedithiol Monolayer. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3989–3992.
- (14) Weckenmann, U.; Mittler, S.; Naumann, K.; Fischer, R. a. Ordered Self-Assembled Monolayers of 4,4'??-Biphenyldithiol on Polycrystalline Silver: Suppression of Multilayer Formation by Addition of Tri-N-Butylphosphine. *Langmuir* **2002**, *18*, 5479–5486.
- (15) Rüegg, U. T.; Rudinger, J. [10] Reductive Cleavage of Cystine Disulfides with Tributylphosphine. *Methods Enzymol.* **1977**, *47*, 111–116.
- (16) Kirley, T. L. Reduction and Fluorescent Labeling of Cyst(e)ine-Containing Proteins for Subsequent Structural Analyses. *Anal. Biochem.* **1989**, *180*, 231–236.

- (17) Cui, X. D.; Primak, a; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, a L.; Moore, T. a; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity. *Science* **2001**, *294*, 571–574.
- (18) Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A. M.; Nagahara, L. a; Primak, A.; Lindsay, S. M. A Bond-Fluctuation Mechanism for Stochastic Switching in Wired Molecules. *Science* **2003**, *300*, 1413–1416.
- (19) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881–1890.
- (20) Hamoudi, H.; Guo, Z.; Prato, M.; Dablemont, C.; Zheng, W. Q.; Bourguignon, B.; Canepa, M.; Esaulov, V. a. On the Self Assembly of Short Chain Alkanedithiols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6836–6841.
- (21) Millone, M. A. D.; Hamoudi, H.; Rodríguez, L.; Rubert, A.; Benítez, G. a; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; Gayone, J. E.; Sánchez, E. a; Grizzi, O.; *et al.* Self-Assembly of Alkanedithiols on Au(111) from Solution: Effect of Chain Length and Self-Assembly Conditions. *Langmuir* **2009**, *25*, 12945–12953.
- (22) Niklewski, a; Azzam, W.; Strunskus, T.; Fischer, R. a.; Wöll, C. Fabrication of Self-Assembled Monolayers Exhibiting a Thiol-Terminated Surface. *Langmuir* **2004**, *20*, 8620–8624.
- (23) Kakiuchi, T.; Usui, H.; Hobara, D.; Yamamoto, M. Voltammetric Properties of the Reductive Desorption of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers from a Metal Surface. *Langmuir* **2002**, *18*, 5231–5238.
- (24) Widrig, C. a.; Chung, C.; Porter, M. D. The Electrochemical Desorption of N-Alkanethiol Monolayers from Polycrystalline Au and Ag Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *310*, 335–359.
- (25) Azzaroni, O.; Vela, M. E.; Martin, H.; Hernández Creus, a; Andreasen, G.; Salvarezza, R. C. Electrodesorption Kinetics and Molecular Interactions at Negatively Charged Self-Assembled Thiol Monolayers in Electrolyte Solutions. *Langmuir* **2001**, *17*, 6647–6654.
- (26) Kasibhatla, B. S. T.; Labonte, a P.; Zahid, F.; Reifenberger, R. G.; Datta, S.; Kubiak, C. P. Reversibly Altering Electronic Conduction through a Single Molecule by a Chemical Binding Event. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12378–12382.
- (27) Ferreira, V. C.; Silva, F.; Abrantes, L. M. Electrochemical and STM Study of a , W-Alkanedithiols Self-Assembled Monolayers. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2009**, *23*, 99–106.
- (28) Qu, D.; Kim, B.; Lee, C. J.; Uosaki, K. Electrochemical and Theoretical Approach. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 47–51.
- (29) Kohli, P.; Taylor, K. K.; Harris, J. J.; Blanchard, G. J. Assembly of Covalently-Coupled Disulfide Multilayers on Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11962–11968.
- (30) Rifai, S.; Lopinski, G. P.; Ward, T.; Wayner, D. D. M.; Morin, M. Electrochemically Driven Assembly of Mixed Dithiol Bilayers via Sulfur Dimers. *Langmuir* **2003**, *19*, 8916–8921.
- (31) Rifai, S.; Laferrrie, M.; Qu, D.; Wilde, C. P.; Morin, M. Electrodeposition of Bilayers of Dithiols. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *531*, 111–118.
- (32) Rifai, S.; Morin, M. Isomeric Effect on the Oxidative Formation of Bilayers of Benzenedimethanethiol on Au(1 1 1). *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 277–289.
- (33) García-Raya, D.; Madueño, R.; Blázquez, M.; Pineda, T. Formation of 1,8-Octanedithiol Mono- and Bilayers under Electrochemical Control. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3568–3574.
- (34) Kizek, R.; Vacek, J.; Trnková, L.; Jelen, F. Cyclic Voltammetric Study of the Redox System of Glutathione Using the Disulfide Bond Reductant tris(2-Carboxyethyl)phosphine. *Bioelectrochem.* **2004**, *63*, 19–24.

- (35) Bain, C. D.; Troughtoyt, E. B.; Tao, Y.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold'. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *335*, 321–335.
- (36) Zhao, X. M.; Wilbur, J. L.; Whitesides, G. M. Using Two-Stage Chemical Amplification to Determine the Density of Defects in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold. *Langmuir* **1996**, *12*, 3257–3264.
- (37) Cometto, F. P.; Macagno, V. a.; Paredes-Olivera, P.; Patrino, E. M.; Ascolani, H.; Zampieri, G. Decomposition of Methylthiolate Monolayers on Au(111) Prepared from Dimethyl Disulfide in Solution Phase. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10183–10194.
- (38) Weisshaar, D. E.; Walczak, M. M.; Porter, M. D. Electrochemically Induced Transformations of Monolayers Formed by Self-Assembly of Mercaptoethanol at Gold. *Langmuir* **1993**, *9*, 323–329.
- (39) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of N-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *Jacs* **1987**, *109*, 3559–3568.
- (40) Jennings, G. K.; Munro, J. C.; Yong, T.-H.; Laibinis, P. E. Effect of Chain Length on the Protection of Copper by N-Alkanethiols. *Langmuir* **1998**, *14*, 6130–6139.
- (41) Becka, A. M.; Miller, C. J. Voltage Independence of the Electron Tunneling Barrier and Measurements of Redox Kinetics at Large Overpotentials. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2657–2668.
- (42) Miller, C.; Cuendet, P.; Gratzel, M. Adsorbed ω -Hydroxy Thiol Monolayers on Gold Electrodes: Evidence for Electron Tunneling to Redox Species in Solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877–886.
- (43) Finklea, H. O.; Hanshew, D. D. Preparation and Reversible Behavior of Organized Thiol Monolayers with Attached Pentaminepyridineruthenium Redox Centers. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *114*, 3173–3181.
- (44) Finklea, H. O. Consequences of a Potential-Dependent Transfer Coefficient in Ac Voltammetry and in Coupled Electron-Proton Transfer for Attached Redox Couples. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 79–86.
- (45) Marcus, R. a.; Sutin, N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- (46) Amatore, C.; Savéant, J. M.; Tessier, D. Charge Transfer at Partially Blocked Surfaces. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *147*, 39–51.
- (47) Sabatani, E.; Rubinstein, I.; Maoz, R.; Sagiv, J. Organized Self-Assembling Monolayers on Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *219*, 365–371.
- (48) Finklea, H. 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*, 3660–3667.
- (49) Campuzano, S.; Pedrero, M.; Montemayor, C.; Fatás, E.; Pingarrón, J. M. Characterization of Alkanethiol-Self-Assembled Monolayers-Modified Gold Electrodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 112–121.
- (50) Ganesh, V.; Lakshminarayanan, V. Scanning Tunneling Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Electrochemical Characterization of 2-Naphthalenethiol Self-Assembled Monolayers on the Au Surface: A Study of Bridge-Mediated Electron Transfer in Ru(NH₃)₆(²⁺)/Ru(NH₃)₆(³⁺) Redox. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16372–16381.
- (51) Campiña, J. M.; Martins, A.; Silva, F. Selective Permeation of a Liquidlike Self-Assembled Monolayer of 11-Amino-1-Undecanethiol on Polycrystalline Gold by Highly Charged Electroactive Probes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5351–5362.
- (52) 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. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.

- (53) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; of Physics, D.; Quantum Theory Group Tulane University, N. O. L. 70118 J. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (54) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- (55) Henkelman, G.; Jonsson, H.; Uberuaga, B. P. A Climbing Image Nudge Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- (56) Goccend, N.; Gdemin, N.; Demin, N.; Ifact, N.; Whenreduce, M. *Gaussian 09 Notes*; 2013.
- (57) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- (58) Haiss, W.; Nichols, R. J.; Zalinge, H. Van; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. Measurement of Single Molecule Conductivity Using the Spontaneous Formation of Molecular Wire. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4330–4337.
- (59) Sun, F.; Castner, D. G.; Mao, G.; Wang, W.; McKeown, P.; Grainger, D. W. Spontaneous Polymer Thin Film Assembly and Organization Using Mutually Immiscible Side Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1856–1866.
- (60) Allara, D. L.; Tao, Y.; Laibinis, P. E.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G.; Uniuerstty, H.; Uniuersity, S.; Park, U.; Hill, M.; Jerser, N. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of N-Alkanethiols on Coinage Metal Surfaces, Cu , Ag , Au. **1991**, *113*, 7152–7167.
- (61) Wojciech Fabianowski, Louis C. Coyle, Bruce A. Weber, Richard D. Granata, David G. Castner, Andrzej Sadownik, S. L. R. Spontaneous Assembly of Phosphatidylcholine Monolayers via Chemisorption onto Gold. *Langmuir* **1989**, *5*, 35–41.
- (62) Allison, D. a.; Johansson, G.; Allan, C. J.; Gelius, U.; Siegbahn, H.; Allison, J.; Siegbahn, K. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1972**, *1*, 269–283.
- (63) Cometto, F. P.; Ruano, G.; Ascolani, H.; Zampieri, G. Adlayers of Alkanedithiols on Au(111): E Ff Ect of Disul Fi de Reducing Agent. *Langmuir* **2013**, *29*, 1400–1406.
- (64) Hamoudi, H.; Prato, M.; Cavalleri, O.; Canepa, M.; Esaulov, V. A.; Atomiques, C.; Fisica, D. Self-Assembly of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **2010**, *26*, 7242–7247.
- (65) Lustemberg, P. G.; Vericat, C.; Benitez, G. a.; Vela, M. E.; Tognalli, N.; Fainstein, a.; Martiarena, M. L.; Salvarezza, R. C. Spontaneously Formed Sulfur Adlayers on Gold in Electrolyte Solutions: Adsorbed Sulfur or Gold Sulfide? *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11394–11402.
- (66) Chaudhari, V.; Kotresh, H. M. N.; Srinivasan, S.; Esaulov, V. a. Substitutional Self-Assembly of Alkanethiol and Selenol SAMs from a Lying-down Doubly Tethered Butanedithiol SAM on Gold. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16518–16523.
- (67) Cometto, F. P.; Calderón, C. a.; Euti, E. M.; Jacquelín, D. K.; Pérez, M. a.; Patrino, E. M.; MacAgno, V. a. Electrochemical Study of Adlayers of A, ω -Alkanedithiols on Au(1 1 1): Influence of the Forming Solution, Chain Length and Treatment with Mild Reducing Agents. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *661*, 90–99.

Capítulo IV :

Ditioles aromáticos

4.1 Introducción

Como ya se ha mencionado y demostrado, las moléculas de DT pueden encontrarse adsorbidas en configuración parada (SU) o acostada (LD) dependiendo del método de preparación y del cubrimiento superficial. Para evitar la ya conocida e indeseada formación de enlaces S-S, se recurrió a las estrategias detalladas en el capítulo anterior. Por su parte, Esaulov y colaboradores¹⁻³ han reportado la preparación exitosa de DTs alifáticos y aromáticos utilizando una solución de n-hexano saturada en N₂ y en ausencia de luz. Por otra parte, Lundgren y colaboradores⁴ han reportado que las nanopartículas de oro se enlazan más eficientemente a monocapas de octanoditiol luego de ser “reactivadas” con agentes reductores (ditiotreititol, DTT).

Los estudios presentados en este capítulo tienen como objetivo analizar las capas de BPhDT crecidas sobre Au(111) utilizando diferentes procedimientos. Las capas fueron caracterizadas por desorción electro-reductiva, espectroscopía de impedancia, voltametrías cíclicas en cuplas redox, espectroscopia de fotoemisión de rayos X de alta resolución (XPS) y espectroscopia Raman incrementada por superficie (SERS). Se busca controlar la formación de enlaces S-S con el objetivo de mejorar la calidad de la capa.

En las diferentes preparaciones se involucraron solventes polares y apolares, así como el uso de tris-carboxietil fosfina, TCEP. Las capas preparadas en solución etanólica con y sin TCEP fueron caracterizadas utilizando todas las técnicas mencionadas, incluidas unas medidas “in-situ” de SERS durante el crecimiento de autoensamblado.

4.2 Detalles experimentales

Espectroscopía Raman incrementada por superficie

Los experimentos SERS se desarrollaron en un Horiba LabRAM HR. Se utilizó un objetivo de trabajo de larga distancia (8 mm, apertura de 0,7 e incremento x100) como objetivo para la iluminación laser y

para la recolección de la señal. Se utilizó un láser de He-Ne 632,8 nm, poder en muestra de 5 mW.

Cálculos teóricos

Los cálculos de primeros principios fueron llevados a cabo con bases doble z polarizadas para representar los electrones de valencia. El número de puntos k utilizado en el plano x-y (2x5x1) se determinó hasta obtener una convergencia en la energía de los sistemas mejor que 0.002 eV por átomo. La separación entre los “slabs” vecinos en la dirección z fue de 20 Å para asegurar la convergencia de la energía de los distintos sistemas. Los efectos de correlación e intercambio fueron tratados en la aproximación de gradientes generalizada (GGA) usando el funcional de Perdew-Burke Ernzerhof funcional (PBE).⁵

4.3 Resultados y discusiones

4.3.1 Caracterización electroquímica

4.3.1.1 Desorción reductiva

En la *Figura 1* se presentan y comparan los espectros de VC para las capas de BPhDT crecidas en sustratos de Au (111) por diferentes métodos. Los cuatro métodos de preparación son: a) inmersión de 3h en solución etanólica, b) inmersión de 1h en solución de n-hexano en ausencia de luz, c) igual que “a” pero seguido de un post-tratamiento con agente reductor de disulfuros (TCEP), y d) igual que “a” pero con el agente reductor incorporado en la solución de inmersión.

Las concentraciones de BPhDT fueron de 0,2 mM y las de TCEP de 4 mM en todos los casos. La solución de inmersión y la celda electroquímica fueron mantenidas bajo atmosfera de nitrógeno en todo momento.

El perfil de VC del método “a” (*Figura 1a*) presenta dos picos anchos centrados en -918 y -1053 mV (ancho medio de pico de 90 y 130 mV, respectivamente), y una carga total de $Q=163 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Para interpretar este perfil, es necesario recordar brevemente lo que se sabe

sobre la desorción reductiva de monotioles. La desorción ocurre según (*Esquema 1a*, Cap III):

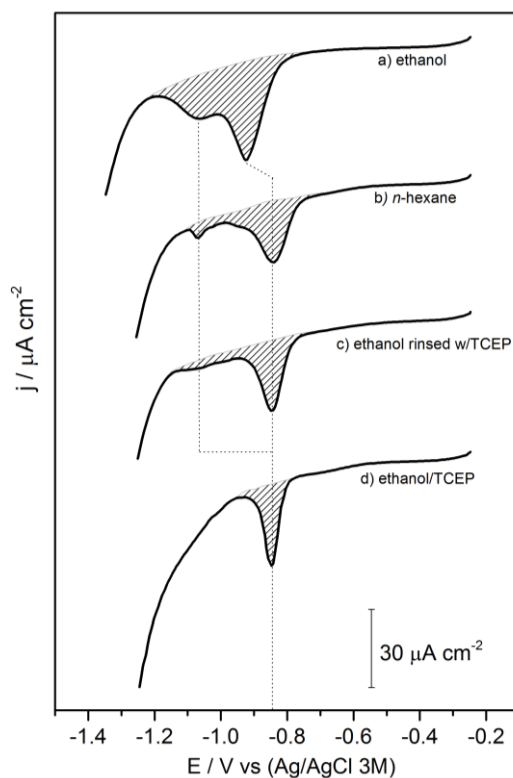


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en KOH 0,1 mM. Se muestran los perfiles de desorción reductiva de capas de BPhDT crecidas sobre Au (111) mediante cuatro métodos diferentes. El área utilizada para calcular la carga de desorción se muestra en gris.

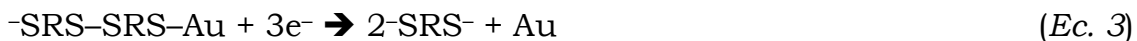
Como ya se sabe, para SAMs bien ordenadas de alcanotioles, la carga total integrada ronda los $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (independientemente del largo de cadena), que de acuerdo a la *Ec. 1*, corresponde a un cubrimiento de $\theta \approx 1/3$.⁶ Sin embargo, para el caso de SAMs de tioles aromáticos, la carga integrada es generalmente inferior, tomando valores en el rango de los $45\text{-}55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; esto implica la presencia de una capa menos densa,⁷⁻¹² lo cual se le adjudica al mayor tamaño molecular. Por ejemplo, Matei y colaboradores¹³ han encontrado que las SAMs de 1,1'-bifenil-4-tiol forman estructuras (2x2) (en vez de la clásica estructura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)), que de acuerdo a la *Ec. 1* da una $Q=56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

De todas las posibles desorciones reductivas de DTs en medio alcalino mencionadas en el *Esquema 1* del Capítulo III, se tendrán en cuenta las siguientes para la discusión de los resultados:

a) Desorción reductiva de una bicapa de DTs sin reducción de sus enlaces S-S intercapa (*Esquema 1e*);



b) Desorción reductiva con reducción de los enlaces S-S intercapa y de los DT-substrato (*Esquema 1i*):



c) Desorción reductiva de una capa con enlaces S-S intracapa (entre DTs vecinos) (*Esquema 1h*):



De esta manera, la gran cantidad de carga encontrada en el perfil de la *Figura 1a* indica que el crecimiento de la capa en solución etanólica debe tener una gran cantidad de enlaces S-S. Si se asume una monocapa con un cubrimiento típico para moléculas aromáticas, por ejemplo 0,22 ML, se obtendría $Q_{\text{S-Au}} \approx 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, incluso suponiendo que todas las moléculas están dimerizadas mediante enlaces S-S intracapa y que todos los enlaces son reducidos en el barrido catódico (*Ec. 4*) se obtendría una carga $Q_{\text{S-Au}} + Q_{\text{S-S}} \approx 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, la cual es considerablemente inferior que la carga medida ($163 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Por lo tanto, uno puede concluir que este método de preparación implica la formación de, al menos, una bicapa con una gran cantidad de enlaces S-S que son reducidos principalmente de acuerdo a las *Ec. 2 y 3*.

El perfil del VC del sustrato sumergido en solución de n-hexano (*Figura 1b*) muestra, como ya se ha visto anteriormente, que el uso de solventes apolares ayuda a mejorar la calidad de la SAM.¹⁻³ El doble pico prácticamente ha desaparecido, sólo queda una pequeña fracción a -1068 mV; el pico principal se ha corrido a potenciales menos negativos (-847 mV), es angosto (fwhm ≈ 66 mV) y la carga total ha decaído a $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, denotando una gran disminución del número de enlaces S-S. El perfil de VC de la *Figura 1c* muestra un resultado similar al anterior si, luego de la inmersión en la solución etanólica, se enjuaga la muestra

con TCEP. Este perfil está compuesto por un único pico a -848 mV (fwhm ≈ 64 mV), con una carga integrada de $Q=63 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, lo cual denota una mayor disminución en el número de enlaces S-S. Finalmente, el perfil de la *Figura 5d* muestra que se pueden obtener mejoras si el agente reductor se incorpora en la solución de inmersión. Nuevamente se obtuvo un único pico a -847 mV, pero considerablemente angosto (fwhm ≈ 40 mV), y con una carga integrada también mucho menor: $Q=47,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dado que esta carga es similar a la encontrada en la desorción de monotioles aromáticos, se concluye que este método de preparación resulta en lo más próximo a un autoensamblado de una única capa libre de enlace S-S.

Resumiendo, los resultados más relevantes de los experimentos de desorción reductiva son: i) a pesar de la manipulación cuidadosa de trabajar bajo atmósfera de N_2 para evitar la formación oxidativa de enlaces S-S, la inmersión en solución etanólica pura resulta en la formación de autoensamblados con una gran cantidad de estos enlaces; ii) el uso de un solvente apolar como el n-hexano en condiciones de oscuridad reduce drásticamente la formación de estos enlaces indeseados; iii) se obtuvieron resultados similares pre-tratando la muestra con TCEP; y iv) el mejor resultado se obtuvo cuando el agente reductor se agregó a la solución de inmersión; en este caso, tanto el ancho del pico como la carga integrada, fueron similares a los esperados para la desorción de SAMs de monotioles aromáticos. Es importante notar, que la adición del reductor a la solución de inmersión produce efectos muy diferentes según se trate de un tiol aromático o alifático, como se discutió en el capítulo anterior.

4.3.1.2 Espectroscopia de impedancia (EIS)

En la *Figura 2* se presentan los gráficos de Bode medidos para sustratos inmersos en solución etanólica con y sin TCEP. Se incluye la respuesta obtenida para una superficie limpia de Au (111) a modo de comparación. El valor de ángulo de fase cercano a los 90° y la relación lineal de $\log|z|$ vs $\log(f)$ observada a frecuencias inferiores a 10 kHz son

típicas de un comportamiento capacitivo. De acuerdo con esto, las curvas se ajustaron con un circuito del tipo $R_s(R_mCPE_m)$, donde el elemento de fase constante (CPE_m) da cuenta de la capacidad del autoensamblado (C_m), que se encuentra en paralelo con la resistencia la resistencia del mismo (R_m), y R_s es la resistencia de la solución. El ajuste proporciona un valor de $C_m = 24,0 \mu F/cm^2$ para el sustrato de Au(111) limpio y de 6,0 y 3,3 $\mu F/cm^2$ para los autoensamblados crecidos en las soluciones con y sin TCEP respectivamente. Para un capacitor de platos paralelos, C varía inversamente con el grosor del dieléctrico, por lo que los resultados anteriores implicarían que el autoensamblado crecido con TCEP en la solución de inmersión es más delgado que el preparado por inmersión en la solución pura. Esto coincide con lo concluido anteriormente, respecto a que estas preparaciones podrían generar monocapas o multicapas, respectivamente.

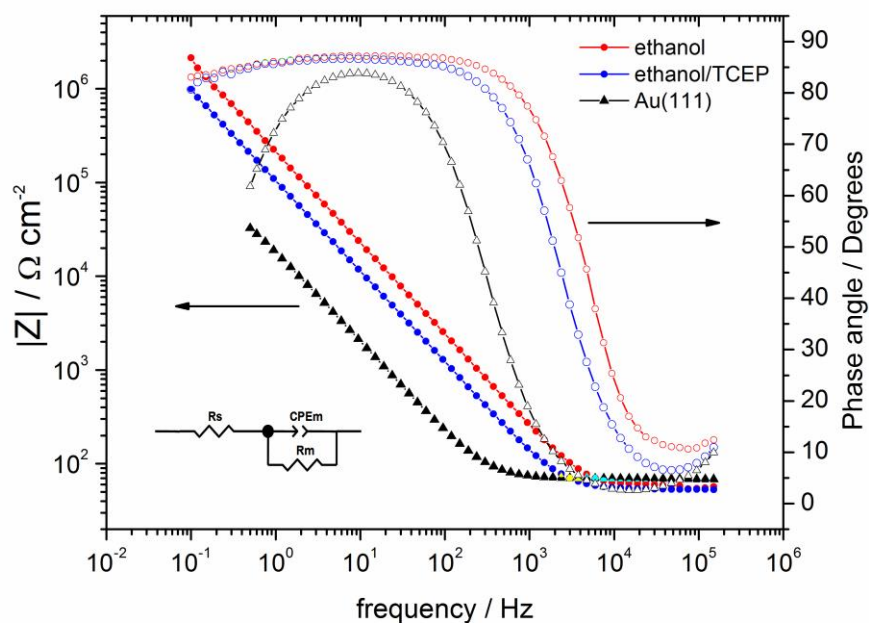


Figura 2. Módulo de la Impedancia y ángulo de fase en función de la frecuencia en KOH 0,1 M para un sustrato de Au(111) limpio (negro) y para sustratos modificados con autoensamblados de BPhDT preparados por 3h de inmersión en solución etanólica con (azul) y sin (rojo) TCEP. Las curvas fueron ajustadas con el circuito que se muestra dentro de la figura.

4.3.1.3 Voltamperometrías cíclicas en cuplas redox

Las reacciones redox que ocurren en la doble capa de la interfaz electrodo/solución pueden ser bloqueadas por la presencia de SAMs en la superficie del electrodo. Esto sucede porque la transferencia electrónica entre el electrodo metálico y la especie electroactiva en la solución es función de la distancia entre ambos, entre otros parámetros explicados por la teoría de Marcus.¹⁴ De esta manera, los mismos autoensamblados sometidos a espectroscopia de impedancia fueron caracterizados mediante VC en cuplas redox de $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$. En la *Figura 3* se muestran los resultados. Tomando como referencia el caso del electrodo de Au (111) limpio (línea negra), se puede ver que la capa crecida en solución con TCEP (línea azul) reduce la actividad redox en más del 50%, mientras que la capa crecida en solución pura (línea roja) la actividad se pasiva completamente. Esto implica, nuevamente, que el autoensamblado preparado con el TCEP presente en solución es más delgado que el preparado en la solución pura.

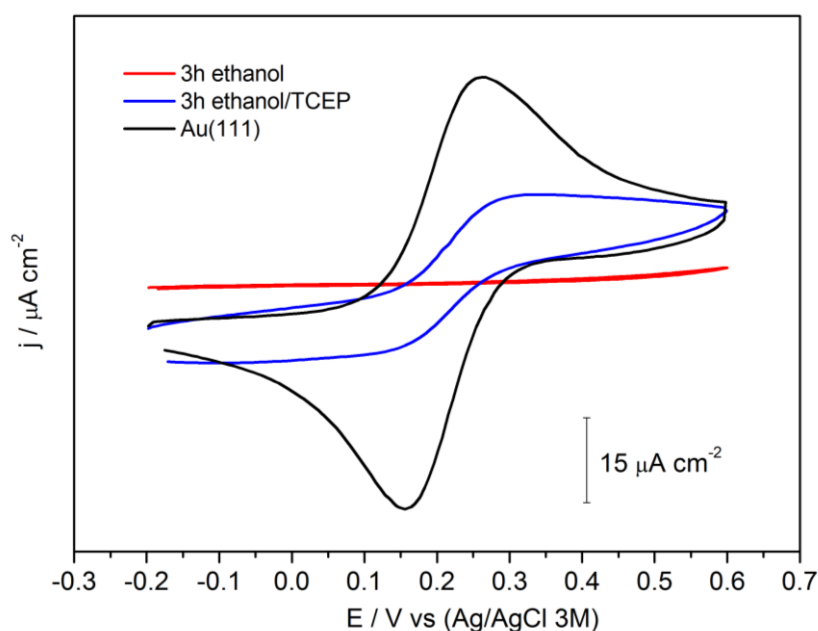


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos para la cupla $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ sobre el sustrato de Au(111) limpio (negro) y sobre sustratos modificados con capas de BPhDT preparadas por 3h de inmersión en solución etanólica con (azul) y sin (rojo) TCEP.

4.3.2 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X

En la *Figura 4* se presenta el espectro de fotoemisión del nivel interno S2p para los autoensamblados crecidos en solución etanólica con y sin TCEP. Como se menciona en el capítulo anterior, los espectros S2p para SAMs preparadas con ditioles están compuestos por dos dobletes $2p_{1/2,3/2}$, uno con el $2p_{3/2}$ localizado sobre 162 eV y otro localizado sobre 163,3 eV.^{3,14-18} El primero corresponde a los átomos de S unidos a los átomos de Au superficiales y el segundo a los átomos de S de los enlaces S-H y S-S. Las dos componentes son fácilmente distinguibles en el espectro de la *Figura 4*, por lo que se concluye rápidamente que las moléculas se encuentran adsorbidas en configuración SU en ambas preparaciones. Nuevamente, encontrar una configuración SU incluso con el TCEP incorporado en la solución de inmersión, es una llamativa diferencia respecto al comportamiento de los ditioles alifáticos, donde se había encontrado que la presencia del TCEP impedía el levantamiento de las moléculas.¹⁵

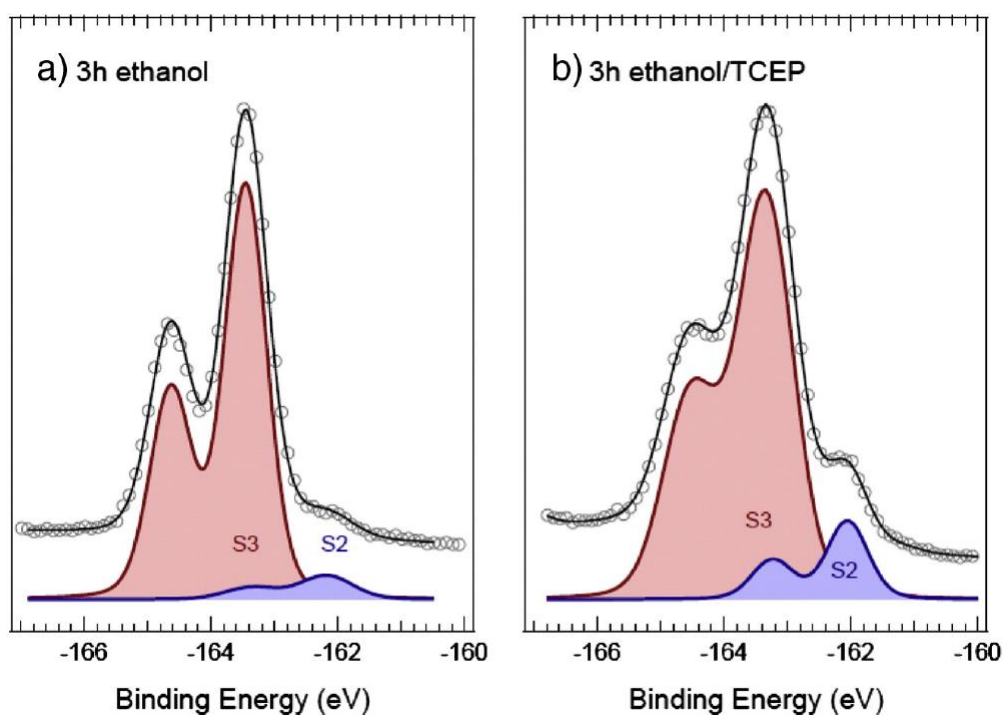


Figura 4. Espectros de fotoemisión S2p de sustratos de Au(111) con autoensamblados de BPhDT preparados mediante 3h de inmersión en a) solución etanólica y b) en solución etanólica con TCEP.

En la *Figura 4* también se puede observar que la intensidad relativa de la componente de 162 eV en el espectro del panel b) es mayor que en el espectro del panel a); lo que implica que las capas crecidas con TCEP en la solución son más delgadas que las crecidas en la solución pura, en muy buen acuerdo con las conclusiones realizadas con la exploración electroquímica.

Además del análisis cualitativo de los espectros, se realizaron comparaciones cuantitativas de las intensidades según el grosor. Los espectros se ajustaron con tres dobletes 2p. Los tres dobletes serán designados como S1-S3 en orden creciente de energía de enlace (BE) y los más importantes, S2 y S3, se muestran en la figura con el mejor ajuste obtenido. Todos los parámetros de ajustes se encuentran en la *Tabla 1*.

Se analizará primero el caso de la monocapa. El número de átomos de S que contribuyen a las componentes S2 y S3 es el mismo, y la intensidad relativa puede ser aproximada mediante la expresión $S2/S3 = \exp(-t/\lambda \cos 45^\circ)$, donde “t” es el grosor de la capa, “λ” es la longitud de atenuación de los fotoelectrones y el coseno se debe a que las emisiones se producen a 45° de la normal a la superficie. Utilizando un valor de $\lambda \approx 7 \text{ \AA}$,¹⁹ la relación S2/S3 del espectro de la *Figura 4b* es de 0,15; obtenida con un $t=9,4 \text{ \AA}$, valor que ajusta muy bien con el grosor esperado para una monocapa de BPhDT adsorbida en configuración SU con el eje levemente inclinado respecto a la normal a la superficie ($d_{S-S} \approx 10,6 \text{ \AA}$ para el BPhDT). En el caso de una bicapa, se esperaría que S2 decaiga, debido a la mayor distancia que debe atravesar un fotoelectrón dentro de la SAM, y que S3 incremente, debido a la contribución de los átomos de S entre las dos capas; el resultado es que la relación S2/S3 para una bicapa debe ser menor que el cuadrado de la relación para una monocapa. Dado que el cociente S2/S3 del espectro de la *Figura 4a* es menor que el de la *Figura 4b*, pero mayor que su cuadrado, por lo que se concluye que el grosor del autoensamblado se encuentra entre una y dos capas. Nuevamente, en acuerdo con los resultados electroquímicos.

	BPhDT 3h etanol			BPhDT 3h etanol/TCEP		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
BE (eV)	-160.85	-162.15	-163.40	-161.15	-162.05	-163.35
GW (eV)	0.60	0.90	0.70	0.60	0.70	0.90
Area (%)	0.00	6.60	93.40	0.80	12.90	86.30

Tabla 1. Energía de enlace, ancho de gaussiana y área relativa de las tres componentes del espectro de fotoemisión S2p de la Figura 4.

Por lo tanto, el análisis de los espectros de fotoemisión de los sustratos preparados en solución etanólica con y sin TCEP confirma las conclusiones obtenidas mediante el análisis electroquímico.

4.3.3 Dinámica de crecimiento

En esta sección se monitoreó “in-situ” la dinámica del proceso de autoensamblado mediante espectroscopia Raman. En este caso las capas no se crecieron sobre Au(111) plano, se utilizó oro rugosoado (oro negro) para maximizar el efecto de incremento superficial.

La Figura 5 presenta una serie de espectros SERS adquiridos durante el crecimiento de las capas sobre un sustrato inmerso en solución con y sin TCEP. Los espectros fueron adquiridos en función del tiempo, luego de inyectado el BPhDT en la solución. Los dos espectros adquiridos a tiempo cero fueron adquiridos inmediatamente después de inyectadas las moléculas de BPhDT, sin embargo, sólo se observan las bandas características del etanol: estiramiento C-C a 898.5 cm⁻¹, estiramiento C-O a 1059.1 cm⁻¹, balanceo -CH₃ a 1102.7 cm⁻¹; flexión -CH₃ a 1461.4 cm⁻¹ y estiramiento C-H a 2888.8, 2933 y 2978.9 cm⁻¹.²⁰ No se observaron señales correspondientes al TCEP en la Figura 5b. Luego de la inyección de BPhDT aparecieron nuevas señales identificadas como: estiramiento S-S a 374.6 cm⁻¹, modo 16a del fenilo a 409.3 cm⁻¹, estiramiento S-C a 1098 cm⁻¹, estiramiento C-C que unen los fenilos a 1284 cm⁻¹, y estiramiento C-C del anillo a 1596 cm⁻¹.²⁰⁻²³ La banda de estiramiento S-H a 2560 cm⁻¹, que se ve como una señal débil en el espectro de referencia del BPhDT sólido, no se detecta en ninguno de los espectros de los autoensamblados, posiblemente porque

estos enlaces se encuentra distantes a la superficie y no se observa incremento Raman.

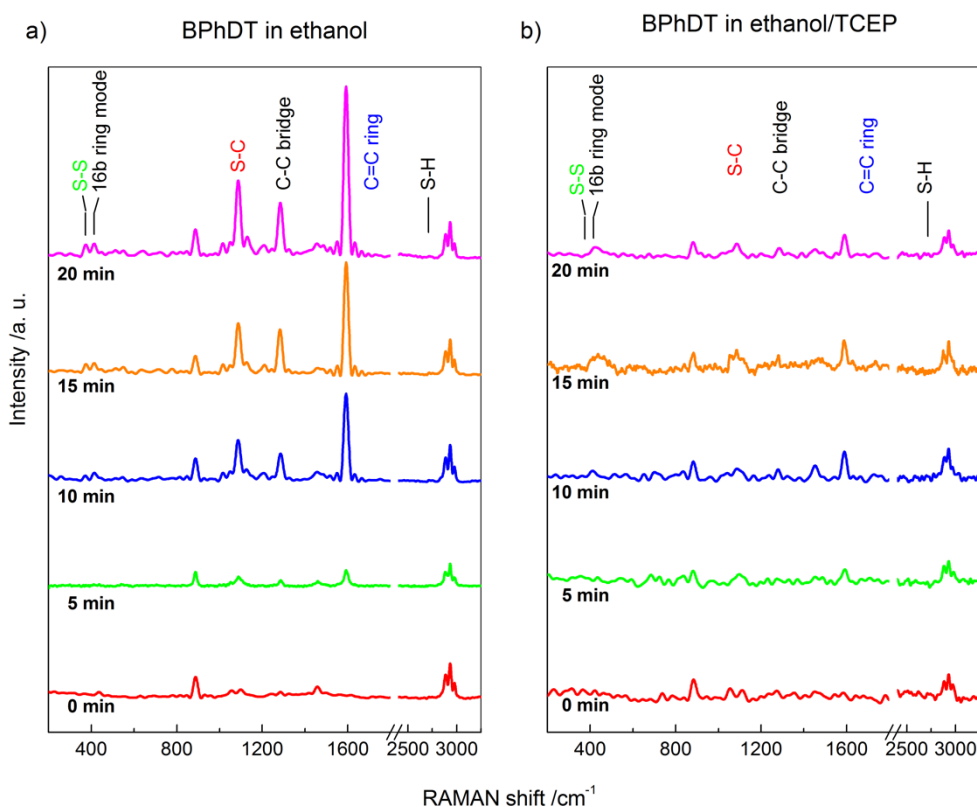


Figura 5. Espectros SERS adquiridos para el sustrato inmerso en: **a)** una solución etanólica de BPhDT, y **b)** idéntico que a) pero con el agregado de TCEP. Por conveniencia, los espectros fueron normalizados con las señales obtenidas a 2800-3000 cm^{-1} correspondientes al estiramiento C-H del etanol.

El crecimiento de las bandas características del BPhDT denota el progreso de la adsorción en ambas series. Sin embargo, pueden notarse dos diferencias importantes. La primera es que la banda S-S aparece sólo en el espectro de la solución etanólica pura, mientras que en el espectro de la solución con TCEP no se observa. La segunda diferencia es el modo en que incrementan las señales del BPhDT: mientras que en las series del panel a) las bandas crecen continuamente, en el panel b) los incrementos saturan a los 10 minutos aproximadamente. Esta diferencia se aprecia mucho más en el gráfico de intensidades en función del tiempo que se presenta en la *Figura 6*. Se puede notar que en ambos casos el incremento de las señales es despreciable en los

primeros 5 minutos. Luego, las señales comienzan a incrementar y en el caso de la solución con TCEP (*Figura 6b*) se alcanza una meseta a los 10 minutos aproximadamente. Para el caso de la solución sin TCEP (*Figura 6a*) se produce un nuevo incremento luego de los 10 minutos, alcanzando una segunda meseta a los 15 minutos. Esto sugiere que la inmersión en la solución con TCEP produce el crecimiento de una monocapa, mientras que la inmersión en la solución sin TCEP produce multicapas.

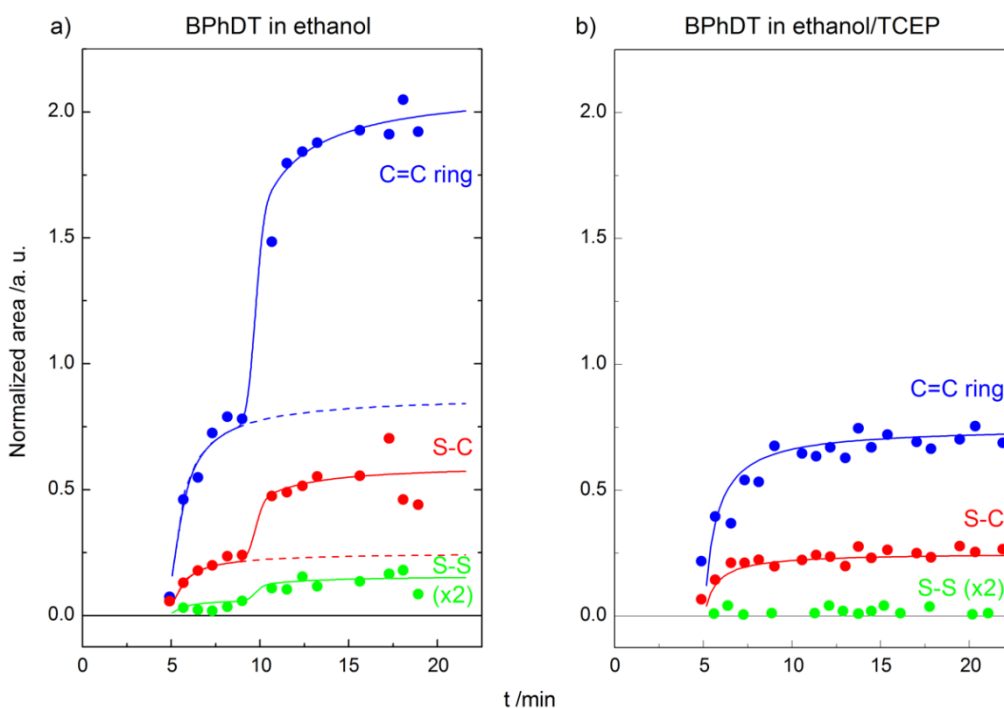


Figura 6. Área normalizada para las bandas C-C que une los anillos, S-C y S-S (a 1589, 1284, 375 cm^{-1} , respectivamente) de la Figura 5 en función del tiempo.

Resulta particularmente interesante la evolución de la señal S-S a 374.5 cm^{-1} .²¹ Como puede observarse en la *Figura 6a*, la intensidad de esta banda no crece hasta los 5 minutos, como las otras bandas, pero permanece con una baja intensidad (básicamente dentro de los límites de detección) hasta los 10 minutos donde comienza a incrementarse. Esto indicaría que los enlaces S-S comienzan a formarse luego de completada la primer capa y se puede concluir que no se forman enlaces S-S intracapa en este sistema. La ausencia de enlaces S-S entre moléculas vecinas puede explicarse como un impedimento debido al

efecto estérico, impidiendo el proceso energéticamente, lo que se verá a continuación mediante cálculos DFT. Para el caso de la solución con TCEP (*Figura 6b*) puede notarse que la intensidad de la banda S-S permanece dentro de los límites de detección en todo momento, lo cual es consistente con lo mencionado anteriormente, respecto a la imposibilidad de formar enlaces S-S intracapa.

Por lo tanto, si bien la técnica de SERS no puede ser utilizada para analizar el crecimiento de las capas en sustratos planos, los resultados obtenidos en sustratos rugosos confirman en escenario descrito mediante los experimentos electroquímicos y de fotoemisión.

4.3.4 Cálculos teóricos

Los resultados experimentales discutidos anteriormente revelan que la formación de enlaces S-S puede ser suprimida por la acción del agente reductor. Además, de acuerdo a las interpretaciones planteadas, sólo hay capas en configuración SU. Con el objetivo de complementar estos resultados, se investigó mediante cálculos de primeros principios (DFT) la estabilidad relativa de diferentes estructuras de monocapas de 1,7-heptanoditiol (C7DT) y BPhDT sobre superficies de Au(111). Se seleccionó el C7DT porque tiene un largo equivalente al del BPhDT y para comparar la estabilidad de las diferentes estructuras de acuerdo al grupo espaciador (grupo alquílico o aromático). En la *Figura 7* se muestran las estructuras optimizadas de los sistemas de superceldas. En estos cálculos, se mantuvieron estáticas las dos últimas capas del sustrato durante la relajación del sistema. Para estudiar las estructuras LD se consideró una molécula de DT en una celda unidad 3x3 (cúbica) sin adátomos en la superficie (LD), con un adátomo (LD_{ad}^1), y con dos adátomos (LD_{ad}^2). Para las estructuras SU se utilizaron dos moléculas de DT en una celda unidad ($2\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$) sin adátomos en la superficie (SU) y con un adátomo (SU_{ad}). Para estos sistemas también se consideró la formación de enlaces disulfuro (SU^{S-S} y SU_{ad}^{S-S}). Con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica, se planteó la siguiente reacción química:

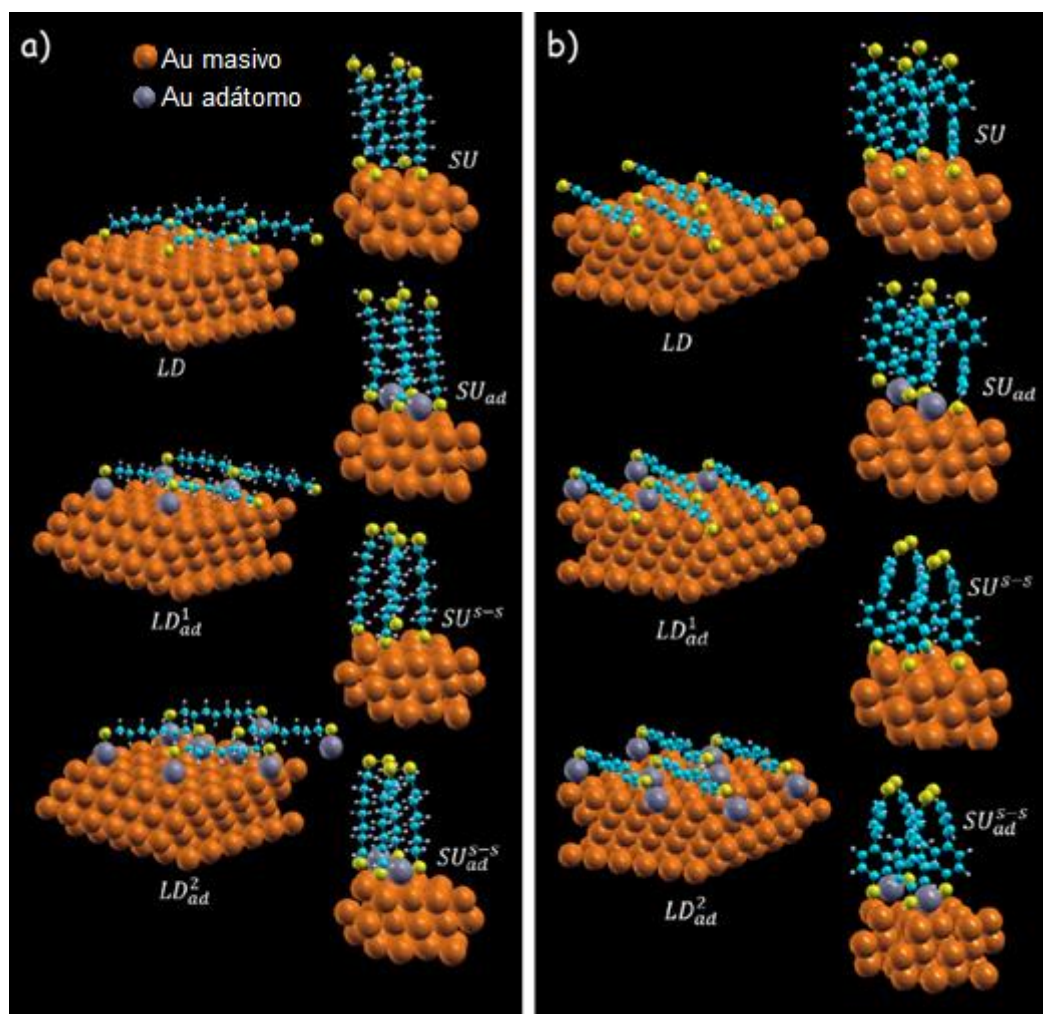
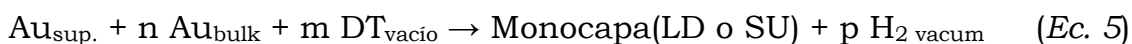


Figure 7. Estructuras de equilibrio para diferentes configuraciones (LD, SU y SU con enlaces S-S intracapa, SU^{S-S}) para, **a)** moléculas de C7DT y **b)** moléculas de BPhDT, adsorbidas sobre una superficie de Au (111) plana (LD, SU y SU^{S-S}) y reconstruida (LD_{ad}^1 , LD_{ad}^2 , SU_{ad} y SU_{ad}^{S-S}). Los adátomos de oro se observan en violeta.



En nuestros cálculos, el área de la celda unidad varía según el cubrimiento superficial. Además, también varían el número de adátomos en la superficie y el número de moléculas de H_2 liberadas. Por lo tanto, una magnitud apropiada para comparar las estabildades de los diferentes sistemas resulta de calcular la energía del sistema (E_{sis}) como:

$$E_{sis.} = (E_{monocapa} + p E_{H_2} - E_{sup.} - n E_{adátomo} - m E_{DT})/A \quad (Ec. 6)$$

donde A representa el área de la celda unidad utilizada, p el número de moléculas de H_2 generadas en vacío (E_{H_2} representa su energía), n el número de adátomos de Au ($E_{adatomo}$ representa su energía), m el número de moléculas por celda unidad que forman la monocapa (E_{DT} representa su energía), $E_{monocapa}$ representa la energía del sistema generado sup-capa en el vacío, y E_{sup} la energía de la superficie en el vacío sin adátomos ni moléculas adsorbidas. La Tabla 2 totaliza los valores de energías calculados para todos los sistemas de acuerdo a la Ec. 6, expresados en $meV/\text{Å}^2$. Los valores positivos indican reacciones endotérmicas, mientras que los negativos indican reacciones exotérmicas.

Nuestros cálculos muestran que las configuraciones más estables son las estructuras SU_{ad} (-13.64 y 6.09 $meV/\text{Å}^2$ para C7DT y BPhDT respectivamente), lo cual es consistente con cálculos computacionales previos que sugieren que estos tipos de estructuras originan geometrías de adsorción más estables de tioles sobre superficies de oro.²⁴ También se pudo observar que en las configuraciones LD, relacionadas con las primeras fases de formación de autoensamblados de DT, los adsorbatos se estabilizaban al incorporar un adátomo de oro a la superficie, mientras que la incorporación de un segundo adátomo desestabilizaba los enlaces superficiales.

	LD	LD_{ad}^1	LD_{ad}^2	SU	SU_{ad}	SU^{S-S}	SU_{ad}^{S-S}
C7DT	2.08	0.96	6.94	-6.13	-13.64	8.11	-2.35
BPhDT	18.70	8.35	10.18	9.34	6.09	35.77	31.79

Tabla 2. Valores de energía ($meV/\text{Å}^2$) para los ensamblados de los sistemas mostrados en la Figura 6, de acuerdo a la Ec. 6.

Con las cifras proporcionadas en la Tabla 2 se puede observar un marcado incremento de E_{sis} para la formación del enlace S-S en las monocapas de BPhDT en configuración SU. Se obtuvieron valores de $E_{sis}(SU^{S-S}) - E_{sis}(SU) = 26.43$ $meV/\text{Å}^2$ y $E_{sis}(SU_{ad}^{S-S}) - E_{sis}(SU_{ad}) = 25.7$ $meV/\text{Å}^2$. Estos dos valores corresponden a la formación del enlace S-S sin y con adátomo de oro respectivamente. Estos notorios incrementos

en las energías pueden ser atribuidos a la repulsión electrónica entre los anillos fenílicos generada por la rotación de la molécula para generar en enlace S-S (*Figura 6*). Para las configuraciones de C7DT, también se obtuvieron incrementos positivos para las energías de formación del enlaces S-S, $E_{\text{sis}}(SU^{S-S}) - E_{\text{sis}}(SU) = 14.24 \text{ meV}/\text{Å}^2$ y $E_{\text{sis}}(SU_{ad}^{S-S}) - E_{\text{sis}}(SU_{ad}) = 11.29 \text{ meV}/\text{Å}^2$. Los incrementos para las cadenas alquílicas resultan inferiores a los obtenidos para BPhDT, indicando que la formación de enlaces S-S es menos propensa en DTS aromáticos que en DT alquílicos.

4.4 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la formación de capas de 4,4'-bifeniditiol (BPhDT) en Au(111) utilizando varios métodos de preparación en solución. Los mejores resultados se obtuvieron cuando el agente reductor (TCEP) se agregó a la solución etanólica de formación. Las capas crecidas por este método fueron caracterizadas mediante cinco técnicas diferentes: desorción electro-reductiva, espectroscopia de impedancia, actividad redox, espectroscopia de fotoemisión y espectroscopia Raman incrementada por superficie. Todas estas técnicas fueron consistentes con el hecho de que este método de preparación da lugar a la formación de monocapas de BPhDT en configuración parada, con un cubrimiento superficial de $\theta \approx 0.2$, libre de enlaces S-S. También se encontró que la inmersión en solución etanólica pura genera en crecimiento de multicapas. El seguimiento de la dinámica de crecimiento mediante SERS también muestra la formación de multicapas cuando no se encuentra presente el TCEP en la solución de inmersión. Complementando los estudios experimentales, se realizaron una serie de cálculos teóricos mediante el formalismo de DFT, de los cuales se pudo concluir que la formación de enlaces S-S entre moléculas de BPhDT vecinas implica un importante cambio de energía comparado con la misma reacción en alcanoditioles.

4.5. Bibliografía

- (1) Hamoudi, H.; Guo, Z.; Prato, M.; Dablemont, C.; Zheng, W. Q.; Bourguignon, B.; Canepa, M.; Esaulov, V. a. On the Self Assembly of Short Chain Alkanedithiols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6836–6841.
- (2) Hamoudi, H.; Dablemont, C.; Esaulov, V. a. Disorder, Solvent Effects and Substitutional Self-Assembly of Alkane Dithiols from Alkane Thiol SAMs. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 116–120.
- (3) Millone, M. A. D.; Hamoudi, H.; Rodríguez, L.; Rubert, A.; Benítez, G. a; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; Gayone, J. E.; Sánchez, E. a; Grizzi, O.; *et al.* Self-Assembly of Alkanedithiols on Au(111) from Solution: Effect of Chain Length and Self-Assembly Conditions. *Langmuir* **2009**, *25*, 12945–12953.
- (4) Lundgren, A. O.; Björefors, F.; Olofsson, L. G. M.; Elwing, H. Self-Arrangement among Charge-Stabilized Gold Nanoparticles on a Dithiothreitol Reactivated Octanedithiol Monolayer. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3989–3992.
- (5) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; of Physics, D.; Quantum Theory Group Tulane University, N. O. L. 70118 J. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (6) Widrig, C. a.; Chung, C.; Porter, M. D. The Electrochemical Desorption of N-Alkanethiol Monolayers from Polycrystalline Au and Ag Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *310*, 335–359.
- (7) Zhong, C.-J.; Porter, M. D. Evidence for Carbon-Sulfur Bond Cleavage in Spontaneously Adsorbed Organosulfide-Based Monolayers at Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11616–11617.
- (8) Sato, Y. Achieving Shorter Search Times in Voice Conversion Using Interactive Evolution. *Evol. Comput.* **2004**, 1328–1329.
- (9) Wan, L.-J.; Terashima, M.; Noda, H.; Osawa, M. Molecular Orientation and Ordered Structure of Benzenethiol Adsorbed on Gold. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3563–3569.
- (10) Cometto, F. P.; Patrio, 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*, 13624–13635.
- (11) Ramírez, E. a.; Cortées, 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*, 6839–6847.
- (12) Pissinis, D. E.; Linarez Pérez, O. E.; Cometto, F. P.; Teijelo, M. L. Preparation and Characterization of Self Assembled Monolayers of 2-Mercaptopyridine on Au(111). *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *712*, 167–177.
- (13) Matei, D. G.; Muzik, H.; Turchanin, A. Structural Investigation of 1,1'-Biphenyl-4-Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy and Low-Energy Electron Diffraction. *Langmuir* **2012**, *28*, 13905–13911.
- (14) Marcus, R. a.; Sutin, N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- (15) Cometto, F. P.; Ruano, G.; Ascolani, H.; Zampieri, G. Adlayers of Alkanedithiols on Au(111): Effect of Disulfide Reducing Agent. *Langmuir* **2013**, *29*, 1400–1406.
- (16) Pasquali, L.; Terzi, F.; Zanardi, C.; Pigani, L.; Seeber, R.; Paolicelli, G.; Sutarin, S. M.; Mahne, N.; Nannarone, S. Structure and Properties of 1,4-Benzenedimethanethiol Films Grown from Solution on Au(111): An XPS and NEXAFS Study. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1419–1427.
- (17) Hamoudi, H.; Prato, M.; Dablemont, C.; Cavalleri, O.; Canepa, M.; Esaulov, V. a. Self-Assembly of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **2010**, *26*, 7242–7247.

- (18) Pasquali, L.; Terzi, F.; Seeber, R.; Nannarone, S.; Datta, D.; Dablemont, C.; Hamoudi, H.; Canepa, M.; Esaulov, V. a. UPS, XPS, and NEXAFS Study of Self-Assembly of Standing 1,4-Benzenedimethanethiol SAMs on Gold. *Langmuir* **2011**, *27*, 4713–4720.
- (19) Lamont, C. L. a; Wilkes, J. Monolayers of N -Alkanethiols on Gold. *Langmuir* **1999**, *15*, 2037–2042.
- (20) Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 6th Editio.; Wiley: New York, 1998.
- (21) Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K. Adsorption of 1,4-Benzenedithiol on Gold and Silver Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *399*, 391–399.
- (22) Cui, L.; Liu, B.; Vonlanthen, D.; Mayor, M.; Fu, Y.; Li, J. F.; Wandlowski, T. In Situ Gap-Mode Raman Spectroscopy on Single-Crystal Au(100) Electrodes: Tuning the Torsion Angle of 4,4'-Biphenyldithiols by an Electrochemical Gate Field. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7332–7335.
- (23) Azzam, W.; Wehner, B. I.; Fischer, R. a.; Terfort, A.; Wöll, C. Bonding and Orientation in Self-Assembled Monolayer of Oligophenyldithiols on Au Substrates. *Langmuir* **2002**, *18*, 7766–7769.
- (24) Pensa, E.; Cortés, E.; Corthey, G.; Carro, P.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A. a.; Salvarezza, R. C. The Chemistry of the Sulfur-Gold Interface: In Search of a Unified Model. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1183–1192 (y referencias alli citadas).

Capítulo V :

Ditioles como puentes moleculares



5.1 Introducción

Una vez hallado un método eficiente para la obtención de monocapas de DTs aromáticos de buena calidad, se procedió a anclar diferentes tipos de nanopartículas (NPs) por encima de las SAMs de DTs. Las nanoestructuras de plata han sido ampliamente estudiadas en los años recientes debido a sus propiedades fisicoquímicas y biológicas únicas.¹⁻³ Específicamente, se han encontrado numerosas aplicaciones en catálisis, sensores, óptica, como sustratos SERS, como compuestos antibacteriales y en la creación de numerosos dispositivos electrónicos.⁴⁻⁷ Se ha desarrollado una gran variedad de métodos para sintetizar nanoestructuras de plata en medios acuosos y no-acuosos utilizando agentes reductores, electroquímica o medios fotoquímicos.⁸⁻¹¹ El método más común de síntesis es la reducción de Ag^+ , utilizando una gran variedad de sales de plata como precursores, siendo la más utilizada la sal de nitrato de plata.^{12,13}

Las NPs ancladas a un sustrato conductor mediante un film orgánico son usualmente empleadas como un nuevo tipo de electrodo, ya que muestran un gran potencial para su uso en electroquímica. Existen numerosos trabajos en los que se describen las propiedades de dichos sistemas para NPs de oro (AuNPs) con diversos tipos de SAMs y sustratos metálicos. En todos ellos se describe la influencia en el comportamiento eléctrico del sistema y se lo atribuyen a la posibilidad de transmisión de un mayor número de electrones mediante efecto túnel entre el sustrato metálico y las NPs.¹⁴⁻²¹

En el grupo de investigación se han realizado estudios similares de AuNPs sobre SAMs de alcanoditioles de longitud de cadena variable sobre sustratos de Au (111). Mediante medidas de voltametría cíclica en cuplas rédox, se observó que los autoensamblados utilizados actuaban como una barrera energética que reduce la transferencia electrónica. En SAMs libres de fisuras, la única posibilidad de conducción es mediante efecto túnel, el cual disminuye con el incremento del espesor del film. Al adherir las AuNPs, sorprendentemente se recupera la transferencia

electrónica (como se verá más adelante). Se ha reportado que la transferencia electrónica entre una especie electroactiva en solución y la superficie del electrodo se encuentra facilitada por la presencia de NPs.²²

La preparación de NPs metálicas tiene gran interés debido a sus particulares propiedades, que se pueden controlar a partir del método de síntesis. Las NPs metálicas se pueden sintetizar mediante una gran variedad de métodos, sin embargo la reducción química ha sido uno de los métodos ampliamente utilizados. Dentro de esta metodología, los parámetros que influyen en la morfología de las NPs se encuentran la elección del agente reductor, las cantidades relativas y las concentraciones de reactivos, la temperatura y la duración de la reacción.²³ Más adelante se detallarán los métodos empleados en esta tesis.

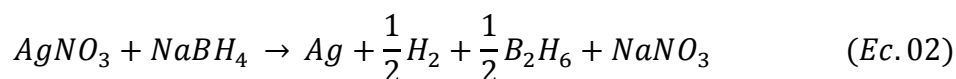
En este capítulo se plantea como objetivo estudiar la estabilidad de diferentes tipos de NPs y su influencia en la conductividad de autoensamblados de ditiolos. Para ello, se investigaron sistemas del tipo Au(111)/SAM/NPs. Los autoensamblados se prepararon sumergiendo el sustrato metálico limpio en una solución etanólica 1mM de BPhDT/TCEP (1:20) durante 3 horas. Posteriormente, luego de un lavado exhaustivo con etanol y agua, las SAMs se sumergieron 24 h en una solución acuosa que contiene NPs. Se tomaron imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) y se realizaron medidas voltamperométricas (desorción electro-reductivas y voltamperometrías cíclicas en cuplas rédox), de espectroscopia de fotoemisión de rayos X de alta resolución (HRXPS) y de espectroscopia Raman incrementada por superficie (SERS).

5.2 Síntesis de nanopartículas y caracterización

La síntesis de las NPs que se utilizan en esta tesis, fueron realizadas en colaboración con dos grupos del INFIQC especializados en ésta temática. Las NPs sintetizadas por los métodos de reducción del

precursor metálico y por reducción del óxido de plata fueron proporcionadas por el Dr. Manuel Pérez y la Lic. Micaela Macchione. Las NPs sintetizadas por ablación láser fueron proporcionadas por los Dres. G. Pino y Matías Berdakin.

Existen diferentes tipos de métodos de síntesis de NPs. Bradley ha clasificado una serie de reacciones que se utilizan para la preparación de NPs de metales de transición. Dicha clasificación consiste en cuatro grupos que se corresponden con cuatro tipos de métodos.²⁴ Debido a la simplicidad y efectividad, el método de preparación preferido y más utilizado es el método coloidal, donde las NPs se forman en algún solvente, obteniéndose una suspensión coloidal de partículas metálicas. En estos métodos de síntesis se produce la reacción de una sal del metal deseado con un agente reductor. Las NPs que se van formando deben protegerse con algún grupo ligando para evitar que sigan creciendo y que colapsen y precipiten. El método de reducción química empleando nitrato de plata (AgNO_3) como material de partida y borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, permite obtener dispersiones coloidales de plata amarillas, estables y transparentes. Un gran exceso de NaBH_4 es necesario para reducir los iones Ag^+ y para estabilizar las NPs de plata que se forman. La reacción química correspondiente es:



La adsorción de NaBH_4 juega un papel clave como estabilizador durante el crecimiento de las NPs de Ag^+ proporcionando una carga superficial en la partícula. La cantidad de NaBH_4 debe ser la suficiente como para estabilizar las partículas cuando la reacción ocurre, pero no demasiado alta como para aumentar la fuerza iónica total y hacer que ocurra la agregación. Un grupo de NPs de Au utilizadas en esta tesis (AuNPsRed) se obtuvo con un método similar mediante el uso de HAuCl_4 , NaBH_4 y H_2SO_4 como se describe en el trabajo de Pérez y

colaboradores.²⁵ Se obtuvieron partículas del orden de los 6 nm con un plasmón superficial en ~500 nm (*Figura 1*)

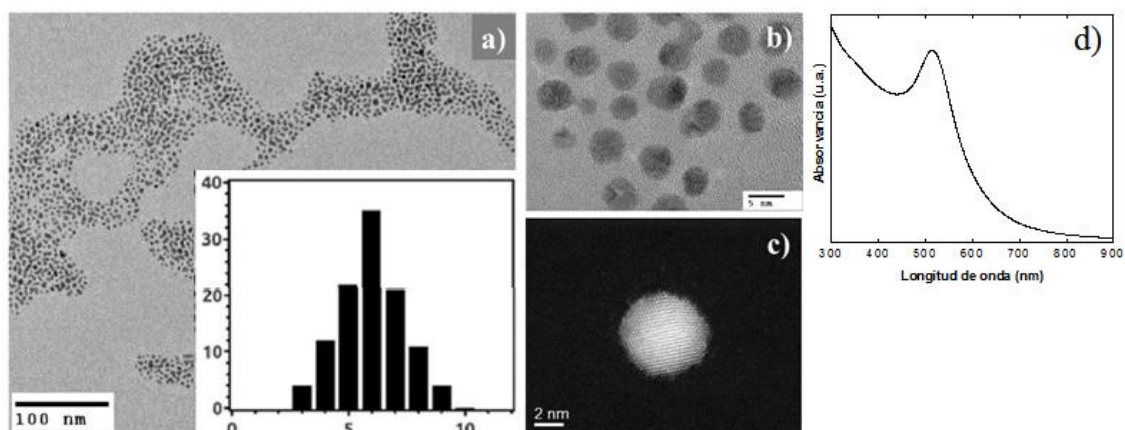
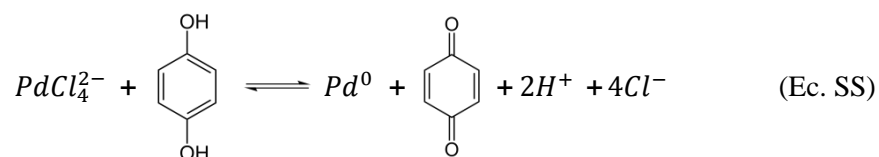


Figura 1. NPs obtenidas por el Dr. Manuel Perez, producto de trabajos en colaboración realizados para esta sección. **a)** Imagen TEM de las AuNPsRed (dentro, histograma de distribución), **b)** Imagen TEM incrementada, **c)** Imagen STEM de alta resolución tomada a 80 kV y **d)** Espectro UV-visible (banda centrada a 514.5 nm). Imagen extraída del trabajo de Mariscal y colaboradores.²⁵

Las NPs de paladio (PdNPsRed) también se sintetizaron por reducción química. Se utilizó como precursor el paladato de sodio (Na_2PdCl_4) y como agente reductor, hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). La reacción química correspondiente es:



Con este método se obtienen PdNPs de aproximadamente 40 nm y no presentan absorbanza de plasmón superficial.^{26,27}

Las NPs de plata utilizadas (AgNPsRedOx) fueron sintetizadas mediante el método de descomposición del óxido de Ag(I).²⁸ y la absorbanza del plasmón superficial de este tipo de partículas se encuentra a ~400 nm (*Figura 2*).

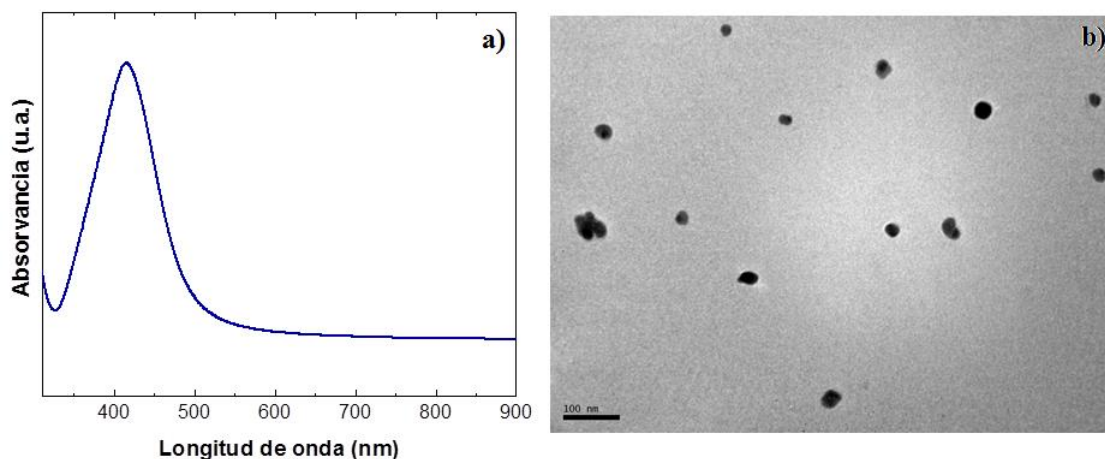
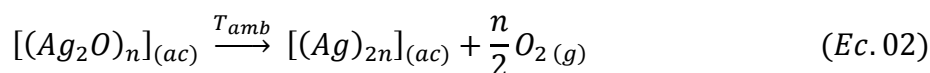


Figura 2. **a)** Espectro de extinción UV-visible para las AgNPs producidas por el método de descomposición de óxido de plata (I). **b)** Imagen TEM. Barra de escala=100 nm. Figuras proporcionadas por el grupo del Dr. Manuel Pérez y colaboradores.

La reacción química correspondiente es:



Otra vía de síntesis utilizada en esta tesis fue la Síntesis por Ablación Láser en Solución (LASiS). LASiS de NPs metálicas (MNPs) surge como una técnica fiable y alternativa a los enfoques sintéticos convencionales basados en la reducción química.²⁹ LASiS es una técnica “green” que genera MNPs estables en agua o disolventes orgánicos, sin la necesidad de moléculas estabilizantes u otros agentes químicos.

A pesar de la gran versatilidad para producir MNPs, LASiS tiene algunas limitaciones en cuanto al control de la forma y el tamaño de las MNPs. Para Pt, se ha reportado que la ablación con pulsos de nanosegundos a 1064, 532 y 266 nm, produce distribuciones de tamaños bimodales debido a los diferentes mecanismos que actúan en la ablación.³⁰⁻³²

En el caso de Ag, se han reportado distribuciones unimodales y bimodales mediante el uso de pulsos láser de nanosegundos y diferentes condiciones experimentales, como solventes, longitud de onda y flujo.^{29,33,34} Con LASiS se sintetizaron NPs metálicas de Pt, Au y Ag, centrando la caracterización en estas últimas (AgNPsAb).

Las AgNPsAb fueron sintetizadas por ablación láser de una placa metálica de plata sumergida en agua, como se describe en otros trabajos.^{35,36} Brevemente, la ablación láser fue producida por radiación pulsada (8 ns de duración) del primer armónico (1064 nm) de un láser Nd:YAG (Quantel Brillant B). Operando a 10 Hz y utilizando una lente ($f = 40$ cm) para enfocar en la superficie plana de Ag, ubicada en la parte inferior de una celda rotatoria de cuarzo que contenía 10 mL de agua Milli-Q. La energía de salida del láser fue de 60 mJ/pulso y el flujo fue de 9.4 J/cm^2 .

La dispersión de NPs se caracterizó por extinción, espectroscopía de dispersión, dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de transición (estudios llevados a cabo por el Dr. Matías Berdakin y el Dr. G. Pino). El tamaño y forma de las NPs metálicas y el medio que las rodea determinan la frecuencia y fuerza del plasmón de resonancia superficial. La evolución de los espectros de extinción a diferentes tiempos de ablación se muestra en la *Figura 3*. Luego de un minuto de ablación láser, se observa el pico característico a $\lambda = 396$ nm que corresponde a la resonancia del plasmón superficial localizada (LSPR) de pequeñas y esféricas AgNPsAb. La intensidad de este pico incrementa linealmente con tiempos de ablación de hasta 5 minutos, como se muestra en el recuadro interno de la *Figura 3*.

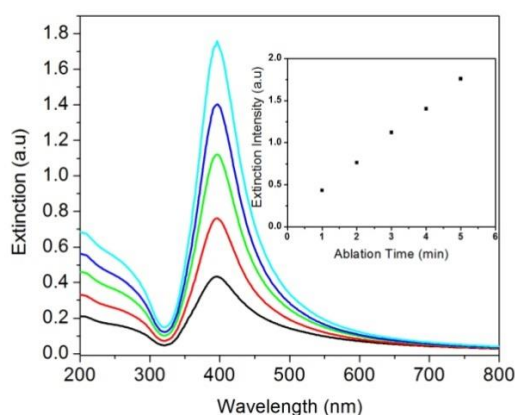


Figura 3. Evolución de los espectros de extinción UV-visible para las AgNPsAb a diferentes tiempos de ablación. Imagen proporcionada por el Dr. G. Pino y colaboradores.

Con el fin de obtener una evidencia concluyente sobre la naturaleza bimodal de las AgNPsAb, se realizaron medidas DLS para cada dispersión. La *Figura 4* muestra una típica distribución de tamaños para la dispersión de 5 minutos de ablación. En una primera instancia, el histograma DLS indica que la distribución es principalmente unimodal, con un radio de NP medio de 3.5 nm (población P1), sin embargo, una inspección más detallada revela una segunda población (P2) con un radio medio de 25 nm (ver recuadro de la *Figura 4*), que tiene una contribución dos mil veces menor que la P1 respecto a la población total ($P1/P2=2050$).

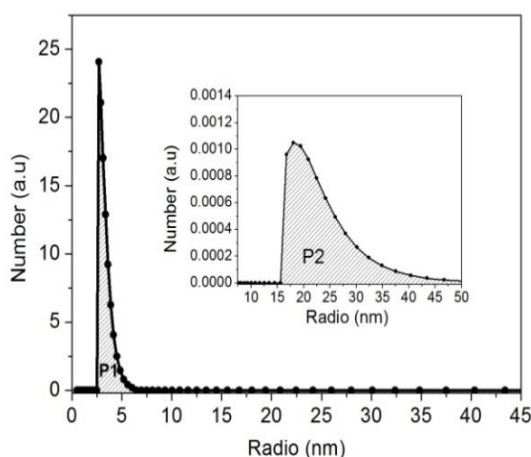
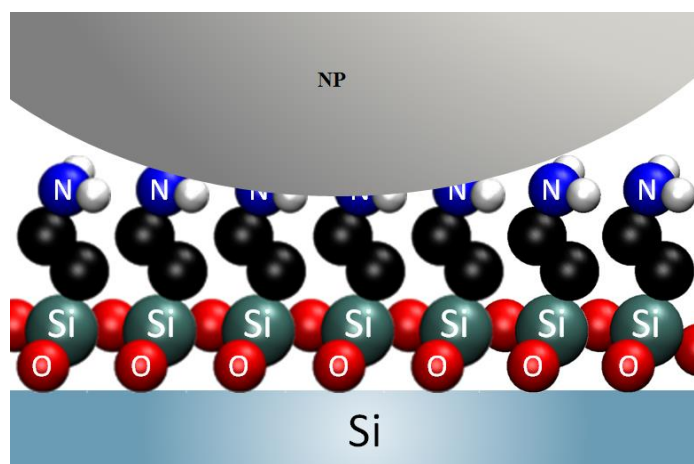


Figura 4. Dispersión dinámica de luz (DLS) para una dispersión de AgNPsAb. Se observa una distribución bimodal.

Finalmente, todas las partículas utilizadas fueron caracterizadas mediante XPS (*Figura 5*). Para esto, superficies de silicio pretratadas se sumergieron en una solución de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) y posteriormente se modificaron con la correspondiente solución de NPs para obtener el sistema que se representa en el *Esquema 1*.



Esquema 1. Superficie de Si modificada con APTES y NPs metálicas.

En todos los espectros se pueden apreciar las señales del C1s (~ -285 eV), la del O1s (~ -533 eV), la del Si2p (~ -99 eV) y la del N1s (~ -403 eV) (menos para la muestra de Si sin APTES, donde no se observa la banda de N1s). Luego, según corresponda, pueden apreciarse las señales de la Ag3d (~ -368 eV), el Au4f (~ -84 eV), el Pd3d (~ -355 eV) y el Pt4f (~ -71 eV) correspondientes a las NPs depositadas.

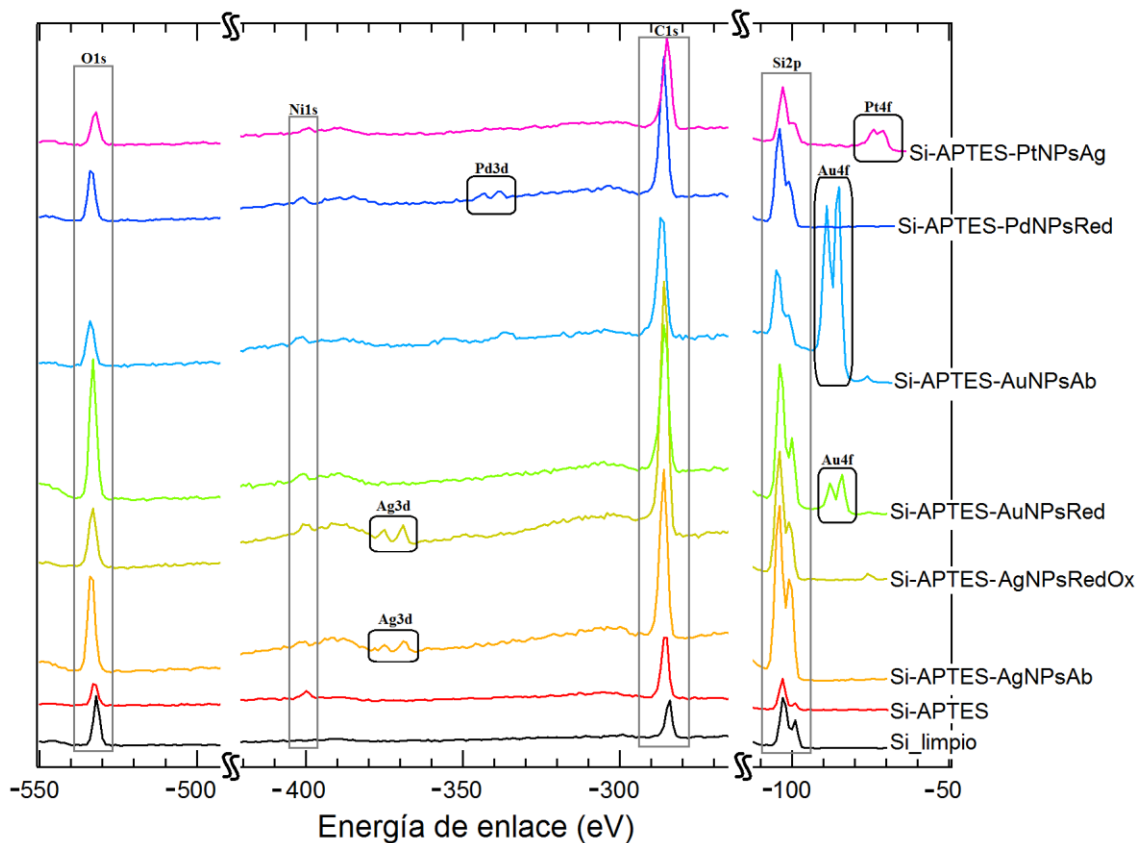


Figura 5. Espectros XPS amplios para muestras de Si(111) modificadas con APTES y NPs ($h\nu=650$ eV).

De esta forma, se puede identificar la presencia de las NPs (análisis cualitativo) como así también caracterizar químicamente a todas las NPs utilizadas. Por ejemplo, es importante destacar el particular comportamiento de las AgNPsAb respecto a la posición de la energía de enlace. Dicha discusión se desarrollará más adelante, basada en los espectros detallados de dicha señal.

5.3 Ditioles aromáticos (BPhDT)

5.3.1 Caracterización del sistema

Inicialmente, se utilizaron las AgNPsAb sobre diferentes capas de BPhDT. Con el objetivo de obtener un sistema que contenga a las moléculas como puentes entre una superficie metálica y NPs, las NPs se anclaron a una SAM de BPhDT. Para esto, las monocapas fueron preparadas por inmersión del sustrato en una solución etanólica 0.2 mM de BPhDT y 40 mM de TCEP. Luego de generado el autoensamblado, el sistema se enjuagó exhaustivamente con etanol y agua Milli-Q, secado bajo atmosfera de N₂ e inmediatamente inmerso en la dispersión de NPs por 24 horas.

La técnica AFM se utilizó para confirmar la adhesión de las partículas al autoensamblado y el tamaño aproximado las NP (una población P1 mayoritaria de 3.5 nm y otra P2 de 25 nm, con P2/P1= 1/2000). La Figura 6 muestra las imágenes de AFM representativas de las AgNPsAb ancladas sobre la superficie de oro modificada. Para el análisis de las imágenes se barrieron varias zonas de (10 x 10) μm. Como es sabido, el tamaño lateral de las partículas se encuentra sobreestimado debido a problemas de deconvolución de la punta del AFM. Por lo tanto, se analizaron las alturas perpendiculares de la superficie (eje Z). En la Figura 6a se observa la formación de algunos agregados de AgNPsAb (40-50 nm) (como puede verse de los paneles 1-3 a su derecha). Sin embargo, la Figura 6b evidencia que la superficie se encuentra cubierta por AgNPsAb del orden de 2-9 nm de diámetro, como puede observarse de los paneles 1-4 a su derecha.

Estas imágenes corroboran los tamaños informados de las AgNPsAb y su adhesión al sustrato modificado.

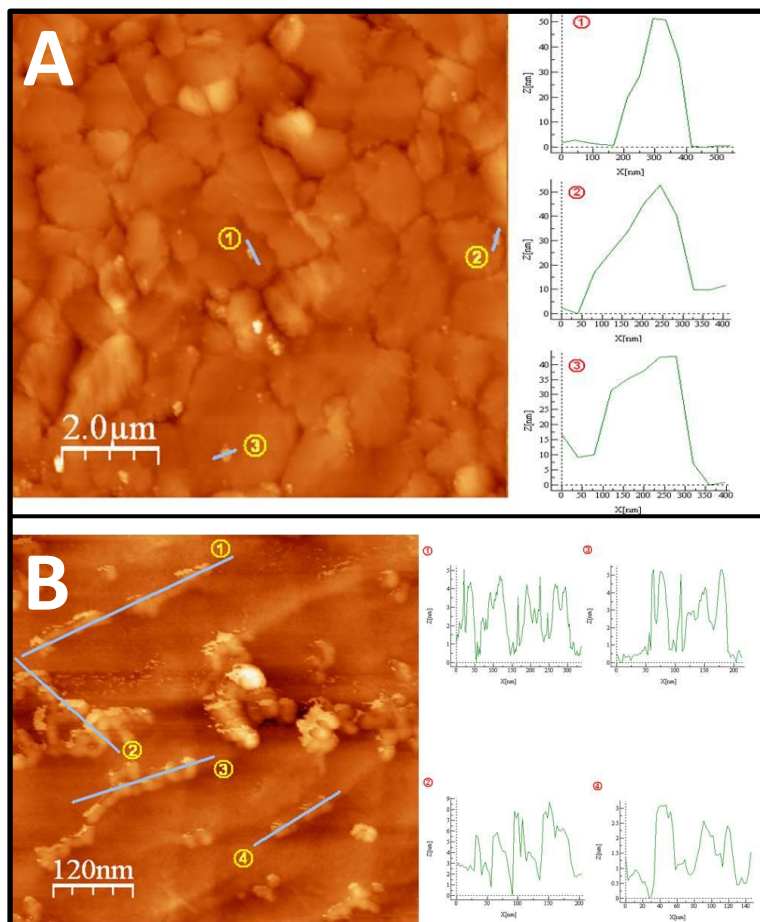


Figura 6. Topografía de la superficie modificada con las AgNPsAb. **a)** Imagen de 10 x 10 μm y **b)** imagen de 0,59 x 0,59 μm .

Posteriormente, se realizaron medidas de XPS con fines cualitativos para detectar Ag en nuestro sistema. En la *Figura 7* se presenta el espectro de fotoemisión de barrido amplio para el sistema de AgNPsAb ancladas sobre la SAM de BPhDT. La señal predominante del espectro es la de los picos Au4f_{7/2,5/2} (-84 eV). La segunda señal más importante es la del pico C1s (~ -285 eV). Se observan también los picos S2p (~ -163 eV), Ag3d (~ -368 eV) y O1s (~ -533 eV).

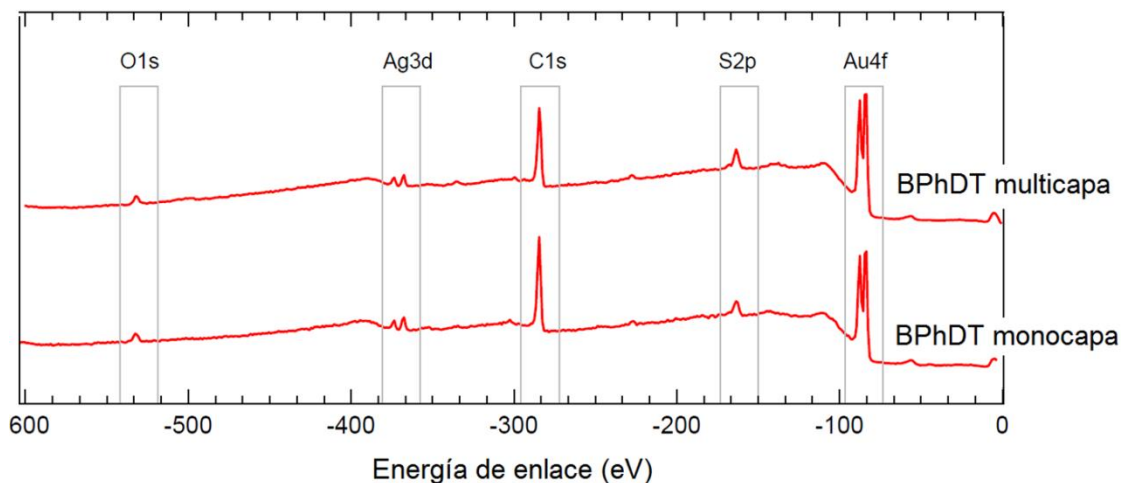


Figura 7. Espectros de fotoemisión de barrido amplio para las muestras de Au(111) modificadas con monocapas y multicapas de BPhDT y AgNPsAb.

Al analizar los espectros detallados para la zona de Ag3d (BE = 368.3 eV)^{37,38} para sustratos modificados con monocapa y multicapas de BPhDT, se observa una diferencia en las intensidades de los picos, las que llamativamente varían de manera contraria a lo esperado en el escenario en que las NPs se depositan arriba de la capa de tioles (*Figura 8*). Es decir, si todas las NPs se depositaran arriba de la capa de tioles, al aumentar el espesor de la capa la intensidad Ag3d debería mantenerse estable mientras que la del Au4f debería ir disminuyendo por quedar el sustrato cada vez más cubierto. Por lo tanto, la intensidad relativa Ag3d/Au4f debería aumentar con el espesor, totalmente contrario a lo que se obtuvo. Este extraño fenómeno podría explicarse mediante: 1) la presencia de cationes Ag⁺ en la solución de NPs, que podrían difundir a través de la capa de tioles hasta llegar al sustrato y formar allí una película; puesto que esto sería más probable cuanto menor es el espesor y 2) por el desorden de las capas superiores en las estructuras de multicapas, lo que dificultaría el anclaje de las NPs.

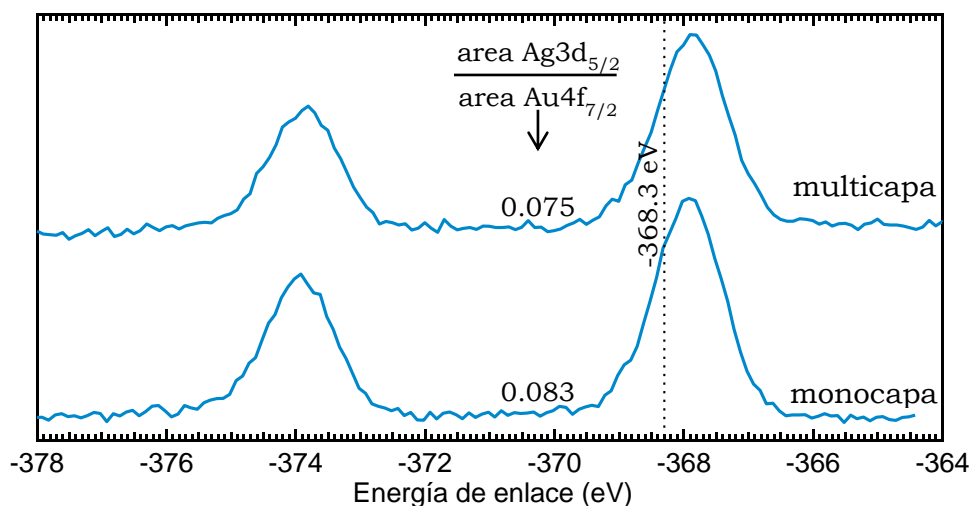


Figura 8. Espectros de fotoemisión detallado de Ag3d para las muestras de Au(111) modificadas con monocapas y multicapas de BPhDT y AgNPsAb.

Otro aspecto a destacar (además de la variación de la intensidad), que pone en evidencia la particularidad de las NPs sintetizadas por ablación láser, es que el pico Ag3d_{5/2} aparece siempre corrido respecto de la posición en Ag pura (-368.3 eV);^{39,40} entre 0.4 y 0.5 eV hacia menores BE (-367.62 eV) (Figura 9).

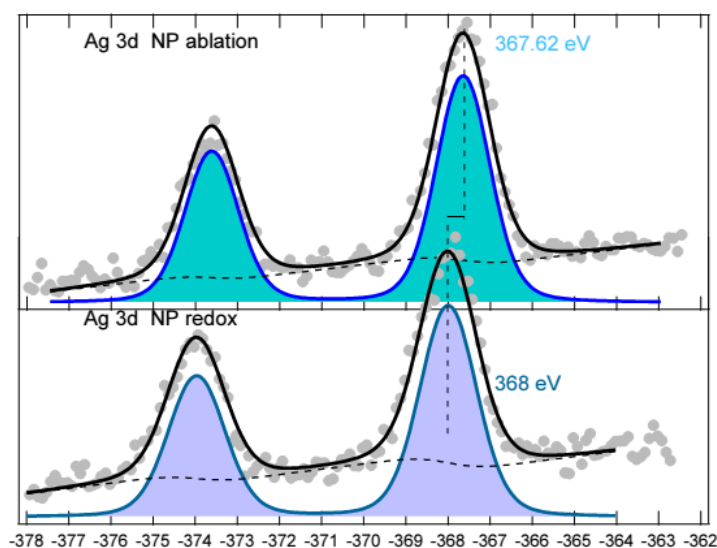


Figura 9. Espectros de fotoemisión detallados para las zonas Ag3d para muestras con AgNPsAb (superior) y AgNPsRedOx (inferior).

Este corrimiento podría atribuirse a un efecto de tamaño de NP. Sin embargo, en ese caso deberían observarse corrimientos hacia mayores BE's.⁴¹ Otra explicación factible sería un corrimiento de origen

químico, en cuyo caso, lo más razonable sería atribuirlo a la existencia de un cierto grado de oxidación,^{37,40} sin embargo, ya que el corrimiento es el mismo en todas las muestras donde se utilizó este tipo de NP, se esperaría que también la relación O1s/Ag3d fuera aproximadamente la misma en todas las muestras, lo cual no se observa. Esta última observación también permite afirmar que las AgNPsAb no están constituidas por óxidos de plata. Tampoco puede ser atribuido a la adsorción de tioles, ya que se sabe que su adsorción no modifica la posición del pico.³⁸

5.3.2 Actividad SERS

En esta sección se describe una serie de medidas mediante espectroscopia Raman con el objetivo de verificar la actividad SERS de nuestros sistemas. También se buscó verificar la pérdida o ganancia de actividad SERS luego de las perturbaciones en cuplas redox (como se verá más adelante). Antes de realizar las medidas Raman, las muestras fueron enjuagadas exhaustivamente con agua y secadas bajo atmosfera de N₂.

La *Figura 10* presenta los espectros SERS para los diferentes sustratos de oro modificados con SAMs de BPhDT con y sin AgNPsAb.

En una primera instancia, se observa cómo el agregado de las NPs incrementa considerablemente las señales características del BPhDT (Tabla X).⁴⁹⁻⁵² Este incremento puede deberse al acoplamiento de las NPs con la superficie metálica generando un mayor campo.⁴²⁻⁵¹ También se observa la banda de estiramiento Au-S⁵²⁻⁵⁴ en las muestras del sustrato modificado con la monocapa pura y con el agregado de NPs. Además del incremento SERS, luego del agregar las NPs, el espectro presenta una banda a 760 cm⁻¹ que se corresponde con los modos vibracionales fuera del plano del anillo aromático. Esto implicaría que las NPs interaccionan con esos modos y/o que las moléculas se encuentran más desordenadas (inclinadas) luego de la adsorción de las NPs.

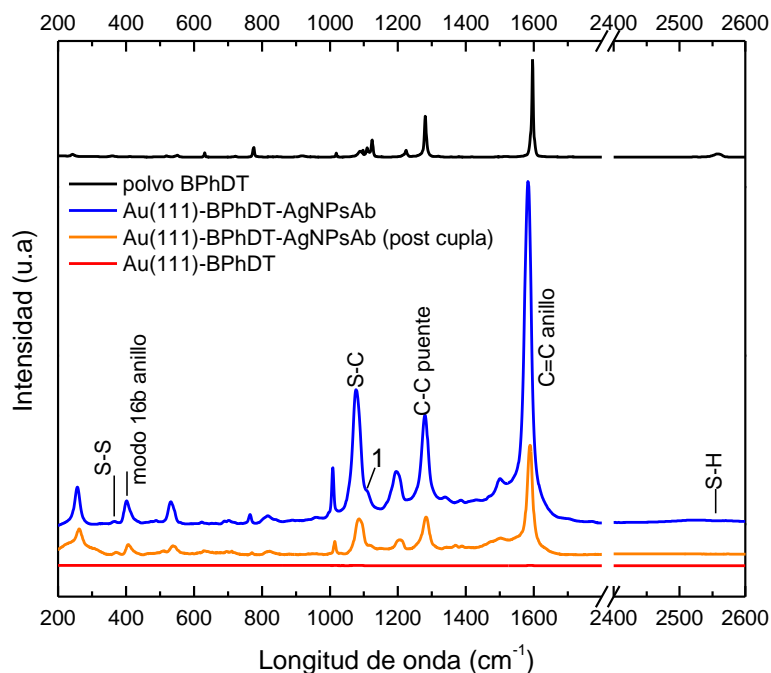


Figura 10. Espectros SERS adquiridos para el sustrato de Au(111) modificado con una monocapa de BPhDT (rojo) y con AgNPsAb (azul). En naranja, el espectro de la muestra luego del tratamiento en cupla redox. En negro, el polvo de BPhDT.

Por otro lado, la banda correspondiente al estiramiento S-S^{55,56} disminuye considerablemente, indicando que el enlace S-S se rompe como consecuencia de la interacción de las NPs con el BPhDT. Un análisis más detallado de la banda centrada a 1082 cm⁻¹ permite apreciar dos componentes (1076 cm⁻¹ y 1087 cm⁻¹) que corresponderían al estiramiento del enlace S-C unido al sustrato metálico Au(111) y al del extremo libre (C-SAg y C-SH respectivamente). La asignación de la segunda banda (1087 cm⁻¹) se podría atribuir al estiramiento C-SH,⁵⁷ ya que: 1) no se observa una segunda componente en la zona S-metal (200-300 cm⁻¹) debida a la formación del enlace Ag-S y 2) a que aparece una débil banda (pero bien definida) a 2548 cm⁻¹, que correspondería al estiramiento S-H.^{55,58-60}

<u>monocapa</u>	<u>NPs</u>	<u>post cupla</u>	<u>asignación</u>
		244	v(S-Ag)
253	257	261	v(S-Au)
374	366	372	v(S-S)
410	404	406	16a
	765	770	OP
1086	1076	1082	v(SC)
	1087	1094	v(HS-C)
1201	1196	1205	v(CH)
1284	1280	1283	v(CC)puente
1590	1582	1588	v(CC)anillo
	2548	2536	v(SH)

Tabla 1. Frecuencias de los espectros SERS y su asignación para el sustrato modificado con monocapa de BPhDT (monocapa), con el agregado de AgNPsAb (NPs) y luego del post tratamiento en cupla redox (post cupla).

Posteriormente, una muestra de Au(111) modificada con una SAM de BPhDT y AgNPsAb se sometió a voltamperometrías cíclicas en presencia de la cupla redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (como será discutido más adelante) de manera de perturbar el sistema y analizar el efecto sobre la actividad SERS. Como puede observarse en la *Figura 10* (perfil naranja), luego de la perturbación en la cupla redox, aún se observan las señales características del BPhDT (IP), con lo que se puede afirmar que las NPs no se han disuelto en su totalidad. Otro aspecto importante de este espectro es la zona S-metal, donde se observa la presencia de varias componentes (dominadas por las señales de 244 cm^{-1} y 261 cm^{-1}), las cuales estarían asignadas a enlaces S-Ag y S-Au respectivamente.^{52,53,61,62} Las señales asignadas a S-Ag podrían ser del tipo S-Ag_{masivo} o S-Ag_{atómico}.^{52,53}

La señal a 1088 cm^{-1} se encuentra nuevamente desdoblada en dos componentes (1082 cm^{-1} y 1094 cm^{-1}), sin embargo, la marcada disminución de la señal S-H a 2536 cm^{-1} (del orden del ruido) permite suponer que estas señales se encuentran dominadas por los enlaces AuS-CR y AuSRC-SAg respectivamente, confirmando las posibles estructuras planteadas en el *Esquema 2* presentado más adelante.

5.3.3 Comportamiento electroquímico

Como ya se ha mencionado en el capítulo 3, las reacciones redox que ocurren en la doble capa de la interfaz electrodo/solución pueden ser bloqueadas por la presencia de SAMs en la superficie del electrodo.⁶³⁻⁶⁶ Sin embargo, es sabido que el agregado de AuNPs sobre el film pasivado, permite recuperar la actividad redox inicial (*Figura 11*).^{15,17,18} Se ha propuesto que las partículas inmovilizadas sirven como reservorio de electrones catalizando el efecto túnel a través de la capa orgánica.¹⁹

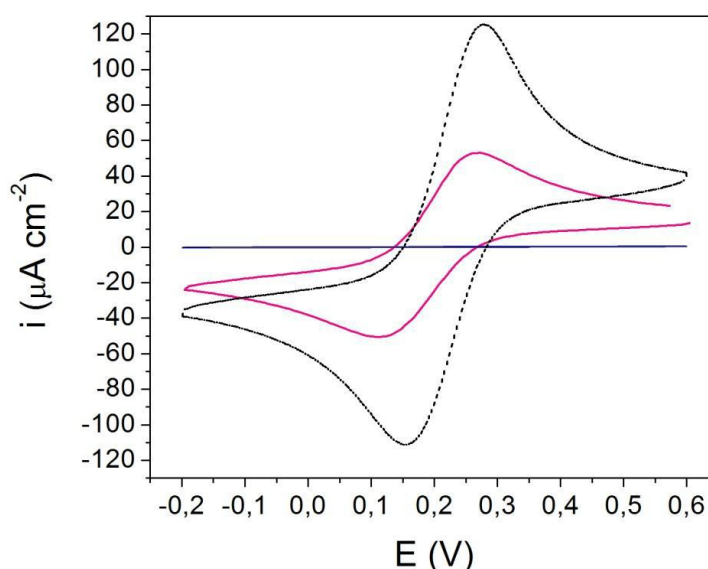


Figura 11. Medidas de VC en presencia de ferro/ferricianuro para una superficie de oro modificada con: SAM de C9DT (curva gris); E24NPcit24 (curva azul) y E24NPcitRc24 (curva rosa). En línea punteada se muestra el voltamperograma correspondiente a una superficie de oro sin modificar. Velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹.⁶⁷

En la *Figura 12* se muestran los voltamperogramas obtenidos para el film de BPhDT modificado con AgNPsAb. Tomando como referencia el caso del electrodo de Au (111) limpio (línea negra punteada), se puede observar que la SAM (línea roja) reduce la actividad redox en más del 50%, mientras que la SAM modificada con NPs (línea azul) no sólo recupera la actividad, sino que también presenta una diferencia notable en el perfil del voltamperograma. Esta modificación en el comportamiento electroquímico del sistema se debe a que las

AgNPsAb presentan picos de óxido-reducción en esta ventana de potencial.

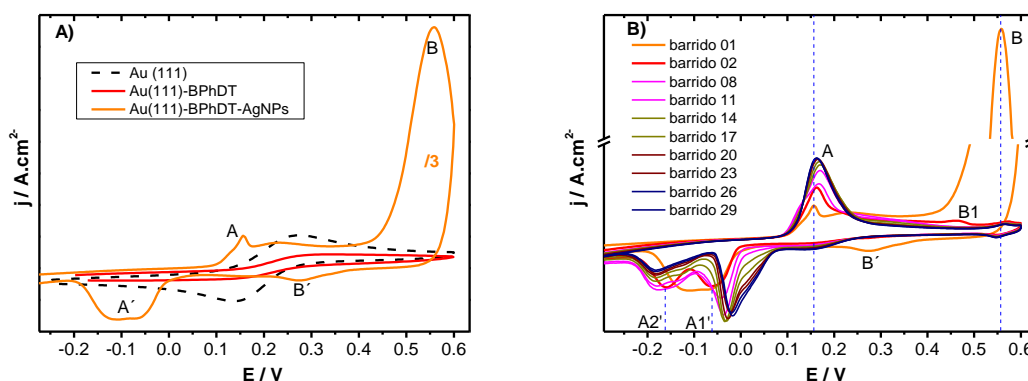
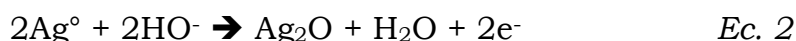


Figura 12. Voltamperogramas cíclicos en cupla $[Fe(CN)_6]^{4-}/ [Fe(CN)_6]^{3-}$ para **a)** los primeros barridos de potencial para el sustrato de Au (111) limpio (negro punteado) sobre sustratos modificados con capas de BPhDT sin (rojo) y con (naranja) AgNPsAb. En **b)** se muestran varios ciclados para el sistema con NPs. Velocidad de barrido: 20mV/s.

En la *Figura 12b* se pueden observar los diferentes barridos voltamperométricos para la muestra modificada con BPhDT y AgNPsAb. En el primer barrido de potencial, se observa una señal de oxidación intensa a 0.56 V (B), dominada por la oxidación de Ag^0 :⁶⁸

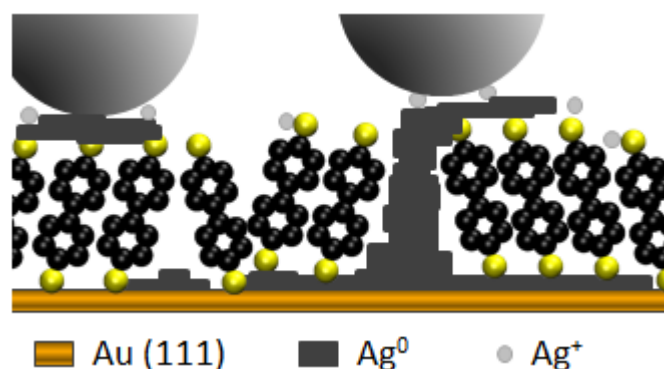


El notable ancho de pico puede deberse a los procesos de oxidación capa por capa de las estructuras de plata. El pico que se corresponde con la reducción de Ag^+ en el barrido catódico se encuentra a 0.27 V (B').^{68,69} Si se analiza el cociente de las corrientes de pico para esta cupla (i_{pc}/i_{pa}) se observa que se encuentra muy por debajo de uno, lo que implicaría que la mayor parte de las especies oxidadas migran a la solución⁷⁰ y sólo una pequeña fracción se reduce según la inversa de la *Ec. 1*. Por su parte, la reducción del óxido de plata ocurriría a potenciales de -0.1 V (A').⁷⁰

Si se observa el segundo barrido de potencial (*Figura 12b*, línea roja), es evidente la ausencia del pico B. Sin embargo, se observa una pequeña señal de oxidación a 0.46 V (B1) y la correspondiente desaparición de B' . Esto indicaría que ya no se dispone de Ag^0 de los

agregados de NPs en los subsiguientes barridos de potencial (desaparición permanente de la cupla B/B'). También se observa el desdoblamiento de la señal anódica A' en dos picos a -0.06 V (A1') y a -0.16 V (A2') y un incremento en la señal a 0.16 V (A). En los barridos 3 a 29 se observa un incremento gradual de las señales A y A1' a expensas de una disminución de la señal A2'.

La asignación de las señales A y A' puede resultar muy compleja debido a varios factores. En primer lugar, debido a la poca comprensión que existe sobre los sistemas que involucran cianuros de plata. Se encuentra más allá del alcance de esta tesis determinar la compleja electroquímica de estos compuestos. Sin embargo, se podría asociar al pico A con la formación de $(CN)_2$,⁷¹ vía formación de radical ciano como indica Bourret en su trabajo.⁶⁹ Mientras que A' podría asignarse a la reducción de la especie $(CN)_2$, junto con la reducción de óxidos de plata y otras posibles especies de cianuros metálicos (como $AgCN$), dependiendo de las concentraciones.⁷¹ En segundo lugar, a medida que se realizan los sucesivos ciclados, se incrementa el desorden y se favorece la reducción de plata sobre diferentes plataformas. Es decir, se produce la reducción de Ag sobre las nanopartículas, sobre la SAM o incluso sobre el sustrato de oro (*Esquema 2*).^{72,73} De esta manera, las señales de óxido-reducción pueden verse afectadas en decenas de milivoltios.^{74,75}



Esquema 2. Posibles estructuras post ciclados en cuplas redox $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$.

Si bien la electroquímica de los cianuros metálicos es compleja, es sabido que el grupo ciano forma una gran variedad de especies con la plata; en muchos casos disolviendo las estructuras metálicas⁷⁶⁻⁷⁸ y en

otros formando estructuras cristalinas⁷⁸ evidenciando el efecto de acumulación de Ag^+ .⁷⁹ Por tal motivo, con el objetivo de evaluar el efecto de la cupla redox en la química de los cationes Ag^+ , se realizó un barrido voltamperométrico en ausencia de la cupla $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Figura 13). Como puede observarse, el perfil de oxidación se simplifica y el pico a 0.52 V desaparece en el segundo barrido debido a que las especies oxidadas difunden a la solución, al igual que el perfil en presencia de cupla redox (naranja). A su vez, no se observan los picos de reducción. De esta manera, se puede concluir que el grupo ciano evitaría la difusión de Ag^+ mediante la formación de cianuros de plata ($\text{Ag}(\text{CN})_n^{n-1}$)^{69,76-78,80,81} y su posterior reducción. Además, queda claro que la presencia de CN^- favorece a la cinética de oxidación. El pico de oxidación es mucho más grande en presencia de la cupla redox.

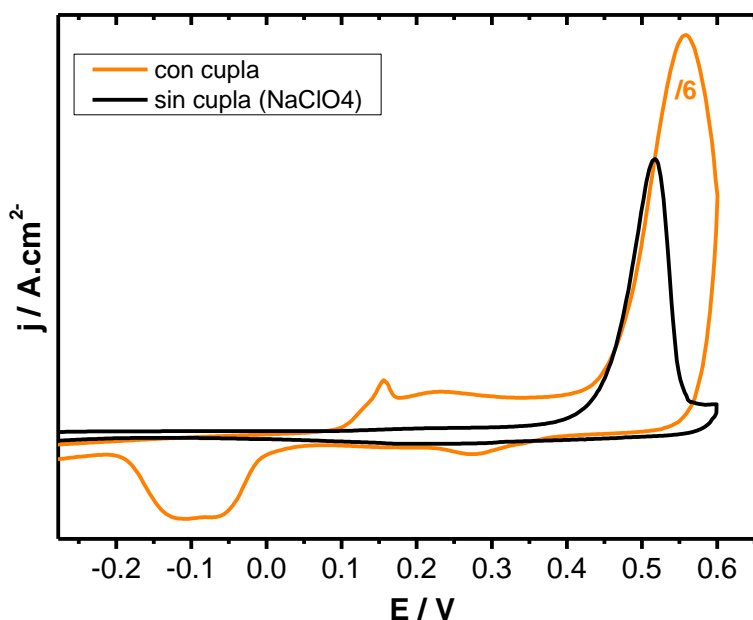


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos para el sustrato de $\text{Au}(111)\text{-BPhDT-AgNPs}$ en solución de perclorato de sodio (negro) y en cupla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (naranja). Velocidad de barrido: 20 mV/s .

En una segunda instancia, con el objetivo de contrastar los resultados obtenidos con las AgNPsAb , se utilizaron NPs de plata sintetizadas por el método de reducción clásico (AgNPsRed) estabilizadas con ácido acético. Como puede observarse en la Figura 14,

se reactiva la transferencia electrónica de la cupla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, como ya se ha mencionado anteriormente. También se observa el comienzo de un proceso oxidativo, pero a un mayor potencial que el de las AgNPsAb. Esto puede deberse a un efecto dual: 1) al efecto del mayor tamaño de NP utilizado (~50 nm) explicado por las predicciones de Plieth⁷⁶⁻⁸⁶ y 2) a que las AgNPsRed se encuentran estabilizadas con acetatos y por lo tanto más protegidas (menos expuestas a la cupla redox). Si bien las NPs de Ag utilizadas se sintetizaron mediante metodologías completamente diferentes, ambas muestran los picos de reducción centrados en -0.1 V, por lo que, definitivamente, dicha señal se debe a una interacción de la plata con la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

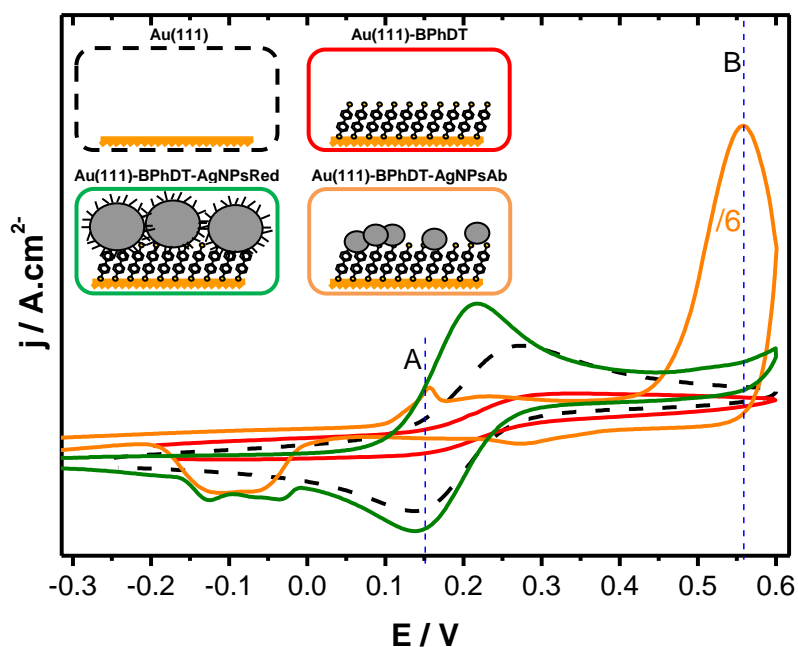


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos en cupla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para: sustrato de Au(111) (línea negra punteada), sustrato de Au(111) modificado con SAM de BPhDT (línea roja), sustrato Au(111)-BPhDT-AgNPsAb (línea naranja) y sustrato Au(111)-BPhDT-AgNPsRed (línea verde). Velocidad de barrido: 20 mv/s.

Otro aspecto a destacar es la ausencia del pico de oxidación A en el primer barrido de potencial de AgNPsRed (Figura 15). Esto también puede deberse a que las NPs se encuentran protegidas mediante grupos

acetato, lo que evitaría el contacto directo con el medio acuoso y con la cupla redox. De esta manera no se posibilita la formación de especies oxidadas de Ag (pre-complejos),⁹² precisando de una primera oxidación (primer barrido) que genere algunos cationes Ag^+ que difundan y entren en contacto con la cupla redox. De esta manera, en el segundo barrido de potencial se puede observar el pico de oxidación a 0.16 V.

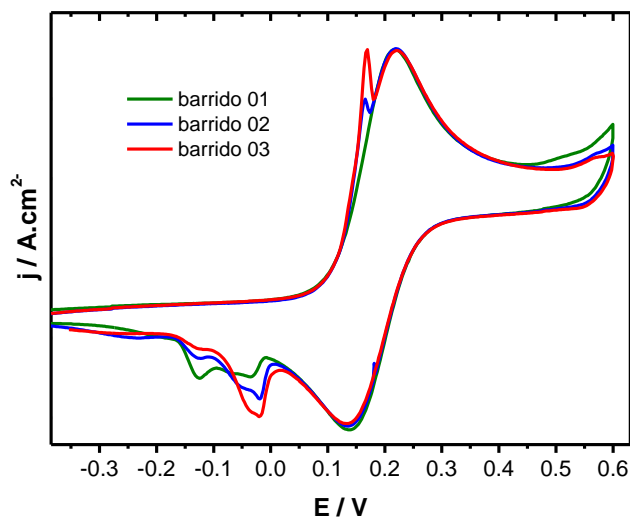


Figura 15. Voltamperogramas cíclicos para la muestra $\text{Au}(111)\text{-BPhDT-AgNPsRed}$ en cupla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Velocidad de barrido: 20 mv/s.

Hasta el momento, es evidente la implicancia de la cupla redox en los perfiles de óxido-reducción observados para las AgNPsAb. Sin embargo, otra variable a considerar es la naturaleza de la SAM utilizada para fijar las NPs al sustrato. Como ya se ha mencionado, los autoensamblados de ditiolos aromáticos presentan un cubrimiento mucho menor que los generados por ditiolos alifáticos, así como estructuras más abiertas; ambos efectos debidos a problemas estéricos.

Con el objetivo de analizar el efecto de la naturaleza del adsorbato en la transferencia electrónica desde el sustrato hacia las NPs, en la *Figura 16* se pueden observar comparativamente los perfiles de VC de un ditiol alifático (nonanoditiol) *vs.* un ditiol aromático (BPhDT) en cupla redox. En el primer barrido voltamperometrico se observa una serie de picos de oxidación, a causa de los posibles fenómenos

mencionados anteriormente. Sin embargo el pico a 0.24 V y el desplazamiento del pico B (0.56 V) a 0.45 V pondrían nuevamente en evidencia el efecto del tamaño de NP explicado por las predicciones de Plieth⁹². La diferencia estructural de los autoensamblados se pone en evidencia con los sucesivos barridos cíclicos. Puede observarse que, a diferencia de las muestras de Au(111)-BPhDT-AgNPsAb, la intensidad de corriente de señales de óxido-reducción va disminuyendo gradualmente, hasta obtener una superficie totalmente pasivada (tampoco se observan señales de la cupla redox). Al ser más compactas las capas de C9DT, no es posible que las estructuras complejas formadas se depositen entre las cadenas dando lugar a las estructuras protegidas planteadas en el *Esquema 2*.

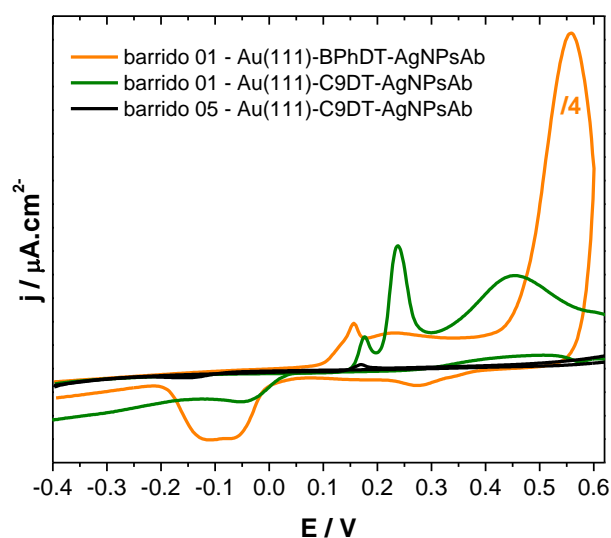


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos en cupla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para sustrato de Au(111) modificado con SAMs y AgNPsAb. En color naranja, el primer barrido para BPhDT y en color verde y negro, el primer y quinto barrido para C9DT respectivamente. Velocidad de barrido: 20 mv/s.

Con el objetivo de analizar cómo se ven afectados los autoensamblados luego de los tratamientos en cupla redox, se realizaron una serie de desorciones reductivas. En la *Figura 17* se presentan los perfiles de desorciones electroreductivas para las diferentes muestras pre-tratadas con y sin cupla redox. Como puede observarse en la *Figura 17a*, la desorción de la muestra de Au(111)-

BPhDT-AgNPsAb pre-tratadas en la cupla redox muestra un único pico de reducción en el primer barrido catódico a un potencial de -1.05 V. Dicho valor se encuentra a 0.2 V más negativo que la desorción de una monocapa de BPhDT sobre Au(111) (-0.84 V, recuadro de la Figura 17a). Este corrimiento de potencial puede ser atribuido a la desorción del BPhDT sobre alguna estructura de plata.⁷² El valor de la carga de desorción que se obtiene de la integración del pico del primer barrido es $47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, la cual se encuentra por debajo de los $56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ esperados para la desorción de capas de ditioles aromáticos.⁹³

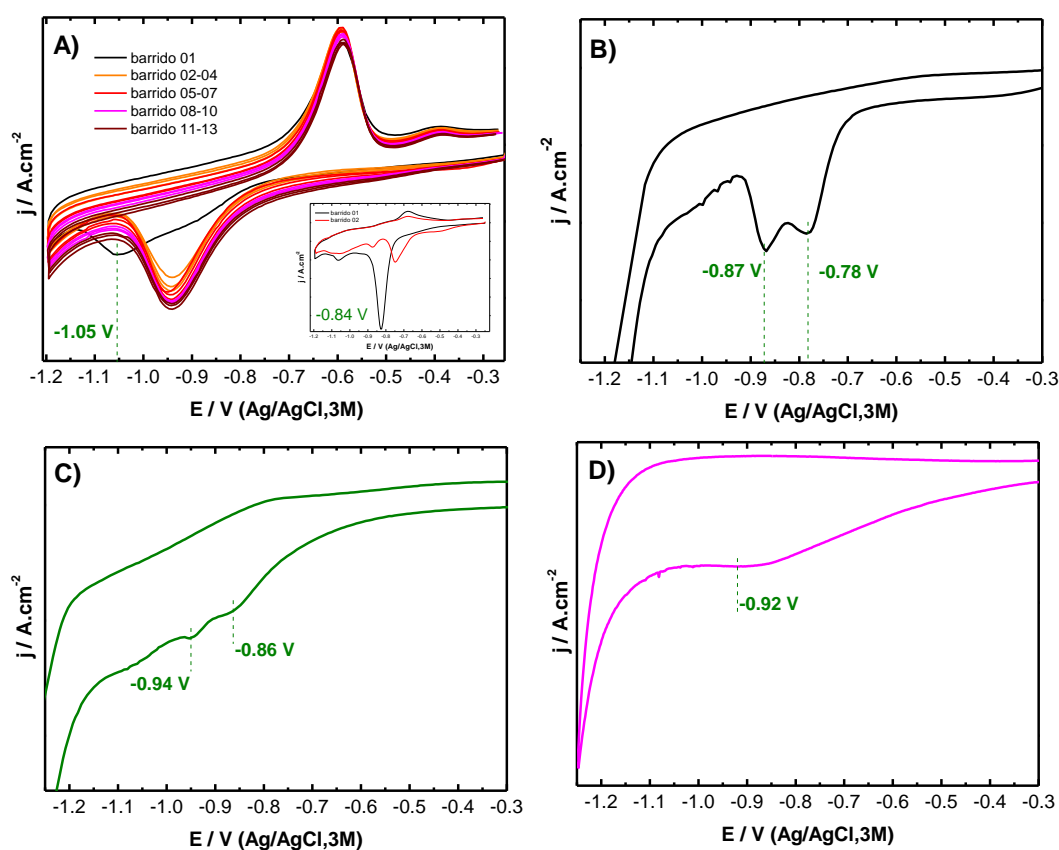


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos de desorciones reductivas obtenidos en KOH $0,1$ mM post-tratamiento en cupla redox para **a)** muestra Au(111)-BPhDT-AgNPsAb, **b)** muestra Au(111)-BPhDT-AgNPsAb (NaClO_4), **c)** muestra Au(111)-BPhDT-AgNPsRed. **d)** Perfil de desorción reductiva post-cupla redox para una muestra de Au(111)-C9DT-AgNPsAb. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

Cuando se invierte el sentido del barrido aparecen dos picos anódicos a -0.59 V y -0.39 V, que corresponderían a la readsorción de las moléculas de BPhDT sobre plataformas de oro y plata

(“respectivamente”) que aún no difundieron hacia el seno de la solución y se encuentran en las proximidades de la superficie. Sin embargo, la carga que se obtiene de integrar este pico es $58 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (superior a los $47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de desorción) indicando que nuevos enlaces S-metal se están generando. Esto puede deberse a la interacción de los grupos expuestos a la superficie, ahora en contacto con estructuras de plata.

En el segundo barrido (curva naranja) se encuentra un nuevo pico ancho de reducción, el cual corresponde a la desorción de las moléculas que se readsorben durante el barrido anódico anterior. Debido a la heterogeneidad de la superficie y a la presencia de tioles adsorbidos sobre plataformas de oro y plata, el pico de desorción en el segundo ciclo aparece a $-0,94 \text{ V}$, valor intermedio entre la desorción de BPhDT sobre plata y oro.⁷² Además se observa un marcado aumento del ancho de pico, lo que indicaría que la capa formada por la readsorción de las moléculas de tiol es menos compacta que la SAM original. En cuanto a la carga de desorción, el valor obtenido por integración del pico es de $-62 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, muy parecido a la carga del pico anódico, por lo que se puede afirmar que se desorben todas las moléculas readsorbidas (y extremos involucrados). Finalmente, otro aspecto a destacar es la permanencia de la señal de reducción en el barrido anódico (con su correspondiente señal de oxidación) en los sucesivos barridos de potencial. Esto estaría indicando que las moléculas de BPhDT se encontrarían atrapadas, imposibilitándose su migración a la solución y re-adsorbiéndose en su totalidad.

Como puede observarse en la *Figuras 17b y c*, no se observa un pico de readsorción en el barrido catódico (aproximadamente a -0.6 V , como se observa en la *Figura 17a*), indicando que las moléculas de BPhDT no son retenidas. Es decir, el fenómeno de retención del adsorbato no se observa en los sistemas de AgNPsAb en ausencia de cupla redox (con NaClO_4) y con las NPs estabilizadas con acetatos. Sin embargo, se produce un desorden del autoensamblado, evidenciado por el ancho de la señal. En el caso del tratamiento del sistema Au(111)-BPhDT-AgNPsAb en ausencia de la cupla redox se observa un pico de

desorción centrado a -0.84 V (desorción de una monocapa ordenada de BPhDT) (nuestra cita BPhDT)

En la *Figura 17d* se observa el perfil de desorción del sistema Au(111)-C9DT-AgNPsAb. El perfil presenta una señal de reducción ancha a -0.92 V, unos mVs inferior al potencial de desorción de una monocapa de C9DT sobre Au(111)⁹⁴ y no se observa readsorción en los siguientes ciclos. Esto evidencia, nuevamente, el efecto de la naturaleza del tiol utilizado.

Resumiendo, los resultados más relevantes de los experimentos de desorción reductiva son: i) Luego de la perturbación en cuplas redox, se forman nuevas estructuras de plata que generan una retención de los tioles en la superficie, ii) el efecto de retención de los tioles no se observa al cambiar de naturaleza de las NPs, la naturaleza del tiol y al perturbar el sistema en ausencia de la cupla redox, por lo que se podría afirmar que los efectos encontrados se deben a la particular naturaleza reactiva de las NPs sintetizadas mediante el método de ablación laser y a su interacción con los grupos ciano de la cupla redox.

5.4 Ditioles alifáticos (1,9-nonanoditiol)

A diferencia de los ditioles aromáticos, los ditioles alifáticos permiten la obtención de SAMs de diferente naturaleza, pudiendo generar autoensamblados con ditioles parados (cuando un solo grupo $-SH$ se encuentra unido a la superficie) o acostados (cuando los dos grupos $-SH$ forman un enlace covalente con la superficie) a conveniencia. Es por esto, que en esta sección se busca evaluar la reactividad de NPs de plata (AgNPsAb) y de paladio (PdNPsRed) en las diferentes estructuras planteadas.

El paladio exhibe una alta actividad catalítica en varios procesos electroquímicos, como la reacción de desprendimiento de H_2 , adsorción de hidrógeno y la reducción de moléculas orgánicas. Sin embargo en dimensiones nanométricas, las PdNPs incrementan su poder catalítico.

Con el objetivo de aprovechar las propiedades otorgadas por las SAMs y las NPs en un ambiente determinado, se buscó fijar NPs sobre

plataformas modificadas con 1,9-nonanoditiol (C9DT). Sin embargo, debido a las propiedades catalíticas mencionadas de Pd, se sospecha que las PdNPs provocan la ruptura de los enlaces S-C de los DT.⁹⁵⁻⁹⁷ Esto generaría la posible incorporación de NPs al interior de la SAM y la pérdida tanto de las propiedades otorgadas por la SAM (reconocimiento molecular, biosensores, electrónica molecular, etc) como de las propiedades catalíticas del Paladio (formación de aleaciones con el azufre).⁹⁵⁻⁹⁷

De esta manera, en esta sección se investigó el efecto que producen las NPs de paladio sobre autoensamblados moleculares de C9DT en sus dos configuraciones (parada y acostada) con la correspondiente comparación con AgNPs.

5.4.1 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

En la siguiente *Figura 18* se presentan los espectros amplios medidos en las dos muestras sobre las que se depositaron NPs.

Los espectros están normalizados al pico Au4f_{7/2} a -84 eV. Se pueden observar los picos Au5p_{3/2} (~ -56 eV) y 4d (~ -335 eV) del sustrato, C1s (~ -285 eV) y S2p (~ -163 eV) correspondientes a las capas de DTs. También se observa la señal Auger de Ag-MVV a (~ -293 eV). En ambos espectros de la *Figura 18a* se observa además un pico en -335 eV que corresponde a Pd3d, aunque la asignación de este pico debe realizarse con cuidado porque existe un fuerte solapamiento con el pico Au4d_{5/2} como se discute más adelante. En la *Figura 18b* se distingue la señal correspondiente a Ag3d (~ -368 eV). En el espectro de C9DT parado con PdNPsRed se observa un pico de O1s (~ -533 eV), que es bastante menor en el espectro de la capa de DTs acostados.

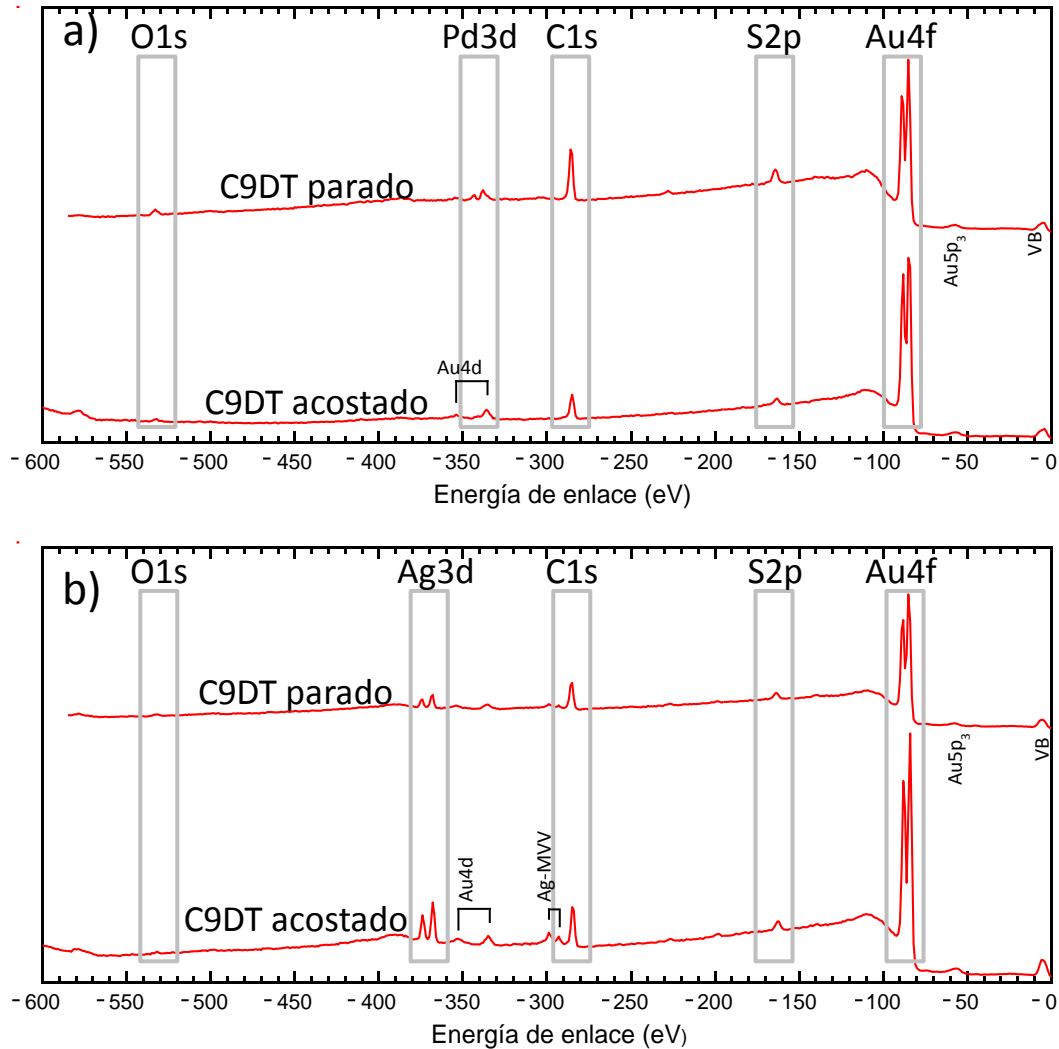


Figura 18. Espectros amplios para muestras de C9DT parado y acostado con PdNPsRed (a) y con AgNPsAb (b) ($h\nu=650$ eV).

A continuación, se comparan los espectros en detalle de los picos Pd3d y S2p (Figura 19a) y Ag3d y S2p (Figura 19b). Se incluyen para comparación los espectros S2p de las mismas capas sin NPs (en color gris).

Los espectros Pd3d correspondientes a las dos capas son muy diferentes, tanto en intensidad como en forma de línea. Esto contrasta con lo observado en las muestras con NPs de Ag, donde se encontró que la forma de línea del pico Ag3d se repite en todos los casos. Estas diferencias en las formas de pico del Pd pueden deberse a las diferentes interacciones con el sistema ditiol-Au(111). El área de pico Pd3d_{5/2} en la capa de DTs parados es aproximadamente la mitad del área de pico Ag3d_{5/2} en la misma capa, y como las secciones eficaces de fotoemisión

son similares, se puede concluir que se han depositado menos NPs de Pd que de Ag.

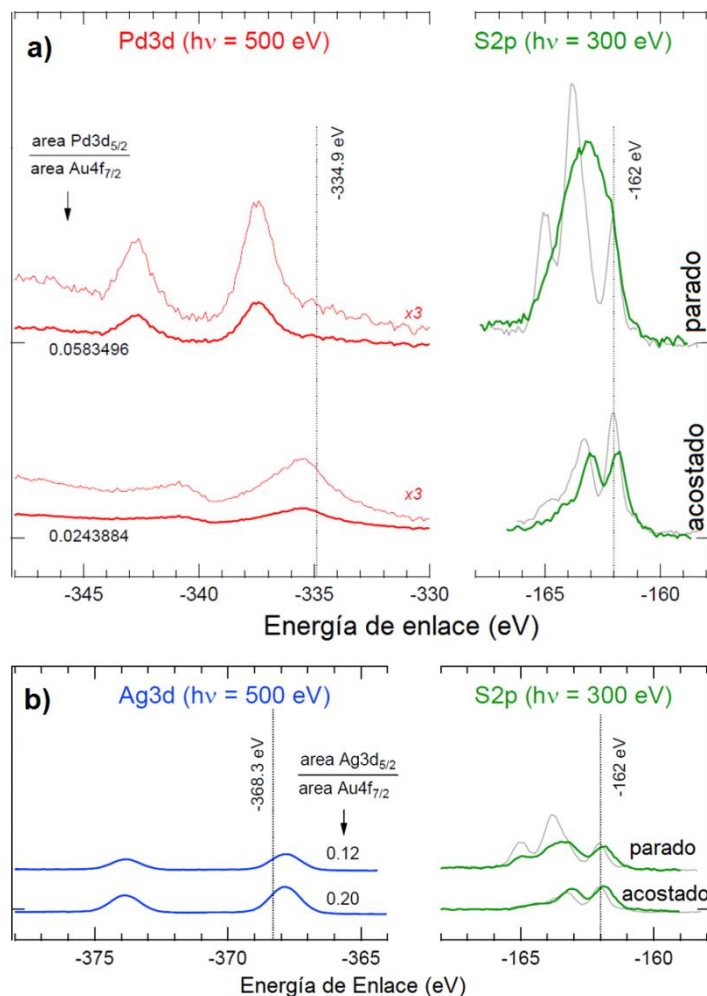


Figura 19. Espectros detallados para las zonas de Pd3d y Ag3d (izquierda) y S2p (derecha) para muestras de C9DT parado y acostado con PdNPsRed (a) y AgNPsAb (b).

El área del pico Pd3d_{5/2} en la capa de DTs SU es aproximadamente 2.4 veces mayor que en la capa de DTs LD, lo que indica que se han depositado más NPs sobre la capa con DTs SU. En una superficie Pd(111) se observan dos componentes: una situada en BE = -334.9 eV que corresponde al pico de Pd *bulk* y otra corrida -0.29 eV hacia menor BE que corresponde al pico de Pd superficial.⁹⁸ Debe notarse que en ambas capas los picos están corridos respecto de la posición en una superficie limpia, siendo el corrimiento mayor en la capa de DTs LD. Por su parte, los espectros de Ag3d sólo presentan diferencias en cuanto a su intensidad, lo cual puede ser explicado con

la existencia de cationes Ag^+ , como fue discutido en la sección 5.3.3 para este tipo de NPs.

Se puede observar el mismo corrimiento del pico $\text{Ag}3d_{5/2}$ que se discutió anteriormente con las capas de BPhDT (sección 5.3.1).

Los espectros S2p de las capas de DTs LD con y sin NPs (para ambos tipos de partículas) resultan bastante parecidos, tanto en forma de línea como en intensidad, reflejando que la capa de DTs probablemente no se ha modificado mucho (se observan pequeños corrimientos). Por otro lado, las capas de DTs SU presentan grandes diferencias entre los espectros S2p de las muestras con y sin NPs, tanto para PdNPsRed como para AgNPsAb.

En la *Figura 20* se comparan en más detalle los espectros Pd3d y S2p medidos. Las escalas verticales son diferentes pues se han adaptado para mostrar los picos en forma más completa; las áreas de los picos, relativas al área del pico $\text{Au}4f_{7/2}$, se consignan en los recuadros que aparecen en la parte superior izquierda.

Como ya se mencionó más arriba, existe un fuerte solapamiento entre los picos $\text{Pd}3d_{5/2}$ y $\text{Au}4d_{5/2}$. La existencia de otra componente extraña al espectro Pd3d se evidencia por: i) la forma anómala de ambos espectros en el lado derecho del pico $\text{Pd}3d_{5/2}$, y ii) la relación de intensidades de $(\text{Pd}3d_{5/2}):(\text{Pd}3d_{3/2})$ en el espectro de la capa de DTs LD, que difiere fuertemente de la relación estadística 3:2 esperada. Los resultados de los mejores ajustes para estos espectros se muestran superpuestos a los espectros; en ambos casos se muestran también las curvas correspondientes al fondo lineal (gris), la componente Au4d (gris) y la componente Pd3d (rojo). Las intensidades relativas y la separación de las componentes de los dobletes $d_{3/2-5/2}$ se mantuvieron fijas en 3:2 y en 18 eV (Au4d) y 5.25 eV (Pd3d). Además del buen acuerdo entre los ajustes y los espectros medidos, otro indicador de la bondad del ajuste es que la intensidad relativa $\text{Pd}3d_{5/2}/\text{Au}4d_{5/2}$ en la muestra de DTs SU resulta 2.8 veces más grande que en la de DTs acostados, lo cual está en buen acuerdo con el resultado obtenido para las intensidades relativas $\text{Pd}3d_{5/2}/\text{Au}4f_{5/2}$.

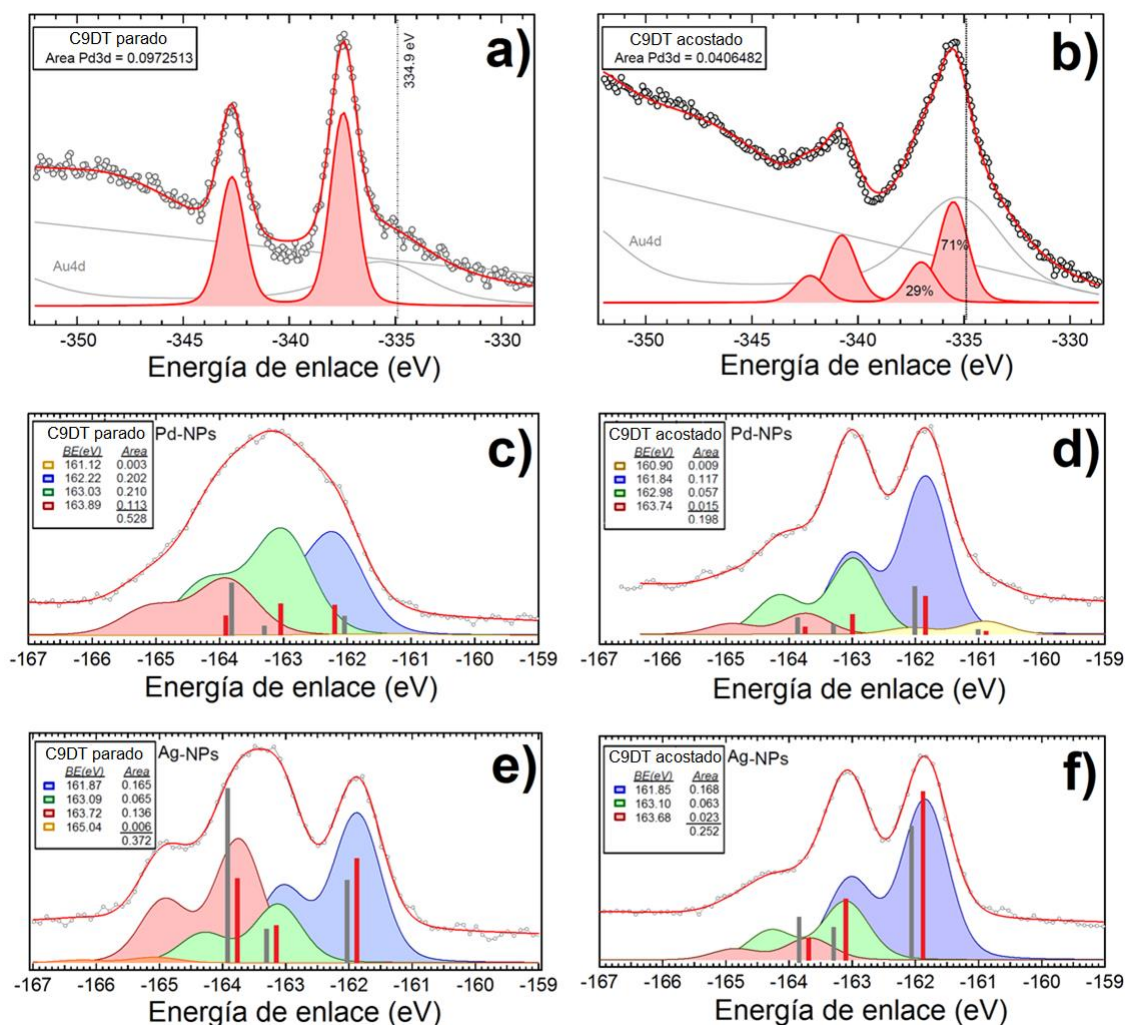


Figura 20. Espectros detallados con las componentes deconvolucionadas para las zonas de Pd3d (a-b, $h\nu=500$ eV) y S2p (c-f, $h\nu=300$ eV) para muestras de C9DT parado (izquierda) y acostado (derecha) con PdNPsRed (c-d) y AgNPs (e-f).

En el espectro de la capa de DTs parados (Figura 20a) los dos picos del doblete Pd3d son muy angostos y simétricos, y el ajuste da como resultado la existencia de una sola componente en -337.45 eV, es decir corrida 2.55 eV respecto de la posición en una superficie limpia. En el espectro de la capa de DTs acostados (Figura 20b) los picos son considerablemente más anchos; esto se debe en parte a la mayor intensidad relativa del pico Au4d_{5/2}, pero también a que en este caso existen dos componentes. El resultado del ajuste es que las dos componentes tienen intensidades relativas 71% y 29%, y están corridas 0.6 eV (-335.5 eV) y 2.1 eV (-337.0 eV), respectivamente.

Una primera explicación para los corrimientos de los picos de Pd3d podría ser un efecto de tamaño, aunque esto se descarta porque al

menos en Au y Ag este efecto empieza a manifestarse a tamaños menores ($r = 5\text{\AA}$) y en la bibliografía consultada no se registran corrimientos para PdNPs. Otra posibilidad es que se deban a ligaduras químicas, típicamente con un elemento más electronegativo; en este caso se debería al oxígeno, para el cual hay reportados corrimientos de hasta 2-3 eV,³⁷ o a una fuerte interacción con S.^{99,100}

Finalmente, en la *Figura 20c-f* se observan los espectros detallados para el S2p con sus respectivas componentes deconvolucionadas. Los gráficos de barra al pie de cada espectro muestran las posiciones y áreas relativas de las componentes en los espectros de las muestras con (rojo) y sin (gris) NPs.

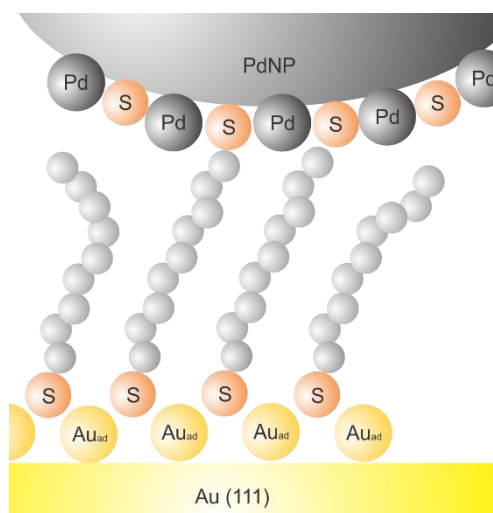
Como se mencionó más arriba los espectros de las capas de DTs LD con y sin NPs son similares. Esto se aprecia en el gráfico de barras donde se ve que las posiciones e intensidades relativas de las componentes tienen pequeñas diferencias, las que pueden considerarse dentro de lo esperable para muestras preparadas en distintos *batches*.

Por el contrario, los espectros de la capa de DTs parados con y sin NPs presentan diferencias importantes. En la *Figura 19* ya se observó una diferencia notable en las formas de línea. Esto se refleja en las diferentes posiciones e intensidades que presentan las componentes en los espectros con NPs. En el caso del S2p para el sistema con AgNPsAb (*Figura 20e*) se observa el típico cambio esperado para la adsorción de NPs sobre una capa de ditiol (aunque es la primera vez que se detecta este efecto por fotoemisión). Es decir, al depositarse las NPs arriba de la capa de ditioles, en el espectro con NPs se transfiere intensidad de la zona de alta BE, donde contribuyen los fotoelectrones emitidos por RS-H, o dimerizados, RS-SR, hacia la zona de baja BE, donde contribuyen los fotoelectrones de ligaduras RS-Au y RS-Ag (162 eV).¹⁰¹

Por otro lado, en el espectro de S2p para el sistema C9DT parado con PdNPsRed (*Figura 20c*), las nuevas posiciones e intensidades son muy similares a las que se observan en la adsorción de ATs sobre una superficie plana Pd(111). Por lo tanto en este caso el espectro S2p evidencia de forma clara la formación de ligaduras con las NPs de Pd.

Por la gran similitud del espectro de la capa de DTs SU con el correspondiente a la adsorción de AT sobre Pd(111) parecería que todo el S puede haber pasado del Au a las NPs, pero en ese caso las NPs no quedarían ligadas a la superficie. Por otra parte, al observar el perfil detallado del S2p, es evidente que no sucede una simple adsorción de la NP sobre el autoensamblado.¹⁰¹ Por lo tanto parece más lógico asignar las componentes pensando que tienen contribuciones tanto de S ligado a la superficie de Au como de S ligado a las NPs de Pd. En este caso hay que considerar una variedad de situaciones que se ilustran en el *Esquema 3*, y es evidente que las componentes pueden contener contribuciones de S atómico en diferentes entornos. Tentativamente se podrían hacer las siguientes asignaciones:

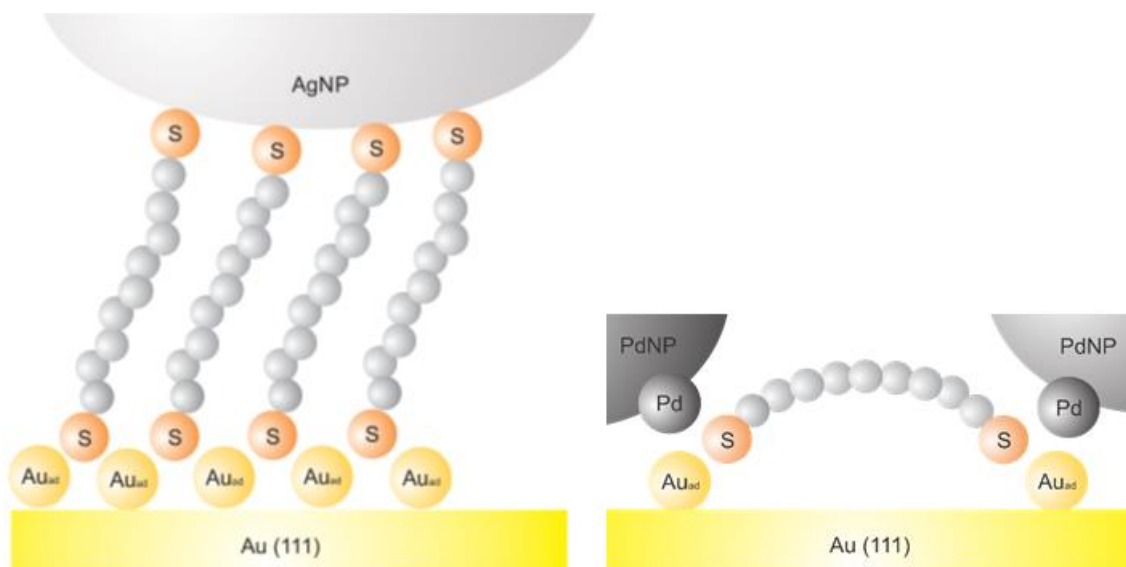
- Componente de 161 eV (no incluida en el fiteo): S_{atómico}-Au
- Componente de 162 eV (que sale más ancha que en la capa sin NPs): **RS-Au** y S_{atómico}-Pd
- Componente de 163 eV (que también sale más ancha): AuSRS-**H** y **RS-Pd**
- Componente de 163.8 eV: AuSRS-**S**RSAu, PdSRS-**H** y PdSRS-**S**RSPd



Esquema 3. Posibles estructuras para los ditiolos en presencia de PdNPsRed

De esta manera, el corrimiento presente en Pd3d para el sistema de C9DT parados, podría deberse a la formación de ligaduras con diferentes especies de S, mientras que los corrimientos encontrados para Pd3d en el sistema de C9DT acostado, se deberían a las especies

de Pd metálico (335.5 eV) y Pd-S,¹⁰⁰ como se muestra en el *Esquema 4*.¹⁰²



Esquema 4. Posible estructura para las capas de C9DT acosado en presencia de PdNPsRed.

El *Esquema 4* también permite explicar la forma en que las AgNPAb pueden interactuar con el C9DT acostado (además de la posible formación de films que se ha mencionado anteriormente).

5.5 Conclusiones

Las NPs sintetizadas por ablación laser resultaron ser un sustrato SERS activo, incrementando en varios ordenes de magnitud la intensidad de las señales características del BPhDT. Por otro lado, las NPs fueron capaces de reactivar la cupla redox al sumergir un sustrato de Au(111) pasivado por una capa de ditiol en una solución acuosa de NPs. Sin embargo, la naturaleza de estas partículas las hace muy reactivas al medio de estudio. Es por esto que se encontraron picos característicos de la óxido/reducción de especies de Ag de gran intensidad. El particular perfil voltamperométrico involucraría la formación de especies de plata con la cupla redox y se vería afectado por la naturaleza del grupo espaciador utilizado, observando retención de las especies generadas al utilizar capas de BPhDT, las cuales resultan mucho más permeables que las compactas capas de C9DT.

Si bien la técnica de SERS no permite una correlación definitiva entre diferentes muestras, los resultados obtenidos confirman el escenario descrito mediante los experimentos electroquímicos (*Esquema 1*). A su vez, se pudo corroborar que luego del tratamiento en cuplas redox, las NPs reactivas no pierden su actividad SERS.

5.6 Bibliografía

- (1) Barman, K.; Jasimuddin, S. Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid by Immobilized Silver Nanoparticles on Modified Gold Electrode. **2014**, *53*, 57–61.
- (2) Giovanni, M.; Pumera, M. Size Dependant Electrochemical Behavior of Silver Nanoparticles with Sizes of 10, 20, 40, 80 and 107 Nm. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 615–617.
- (3) Guo, J.; Li, H.; He, H.; Chu, D.; Chen, R. CoPc- and CoPcF₁₆-Modified Ag Nanoparticles as Novel Catalysts with Tunable Oxygen Reduction Activity in Alkaline Media. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8494–8502.
- (4) Krutyakov, Y. A.; Kudrinskiy, A. A.; Olenin, A. Y.; Lisichkin, G. V. Synthesis and Properties of Silver Nanoparticles : Advances and Prospects. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, *77*, 233–257.
- (5) El-nour, K. M. M. A.; Al-warthan, A.; Ammar, R. A. A. Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles. *Arab. J. Chem.* **2010**, *3*, 135–140.
- (6) Fang, C.; Ellis, A. V.; Voelcker, N. H. Electrochimica Acta Electrochemical Synthesis of Silver Oxide Nanowires , Microplatelets and Application as SERS Substrate Precursors. *Electrochim. Acta* **2012**, *59*, 346–353.
- (7) Hoek, C. M. E. M. V. A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment. **2010**, 1531–1551.
- (8) Gapurova, O.; Estrin, A. Y.; Scheper, A. T. Electrochemical Method for the Synthesis of Silver Nanoparticles. **2009**, 1193–1200.
- (9) Kora, A. J.; Manjusha, R.; Arunachalam, J. Superior Bactericidal Activity of SDS Capped Silver Nanoparticles : Synthesis and Characterization. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 2104–2109.
- (10) Lopez-Miranda. Silver Nanoparticles Synthesis in Aqueous Solutions Using Sulfite as Reducing Agent and Sodium Dodecyl Sulfate as Stabilizer. *J. Nanopart. Res.* **2012**.
- (11) Mondrago, G.; Gutie, C.; Ferna, M. E.; Villa-sa, G. Synthesis of Silica – Silver Wires by a Sol – Gel Technique. **2009**, *11*, 1722–1729.
- (12) Tolaymat, T. M.; El, A. M.; Genaidy, A.; Scheckel, K. G.; Luxton, T. P.; Suidan, M. Science of the Total Environment An Evidence-Based Environmental Perspective of Manufactured Silver Nanoparticle in Syntheses and Applications : A Systematic Review and Critical Appraisal of Peer-Reviewed Scientific Papers. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 999–1006.
- (13) Manikam, V. R.; Cheong, K. Y.; Razak, K. A. Chemical Reduction Methods for Synthesizing Ag and Al Nanoparticles and Their Respective Nanoalloys. *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, *176*, 187–203.
- (14) Murray, R. W. Nanoelectrochemistry : Metal Nanoparticles , Nanoelectrodes , and Nanopores. **2008**, 2688–2720.
- (15) 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*, 7036–7046.
- (16) McConnell, W. P.; Novak, J. P.; Iii, L. C. B.; Fuierer, R. R.; Tenent, R. C.; Feldheim, D. L.; Carolina, N.; Uni, S.; Carolina, N.; March, R. V. Electronic and Optical Properties of Chemically Modified Metal Nanoparticles and. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 8925–8930.

- (17) Cheng, W.; Dong, S.; Wang, E. Gold Nanoparticles as Fine Tuners of Electrochemical Properties of the Electrode/solution Interface. *Langmuir* **2002**, *18*, 9947–9952.
- (18) Bharathi, S.; Nogami, M.; Ikeda, S. Novel Electrochemical Interfaces with a Tunable Kinetic Barrier by Self-Assembling Organically Modified Silica Gel and Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2001**, *17*, 1–4.
- (19) Diao, P.; Liu, Z. Electrochemistry at Chemically Assembled Single-Wall Carbon Nanotube Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20906–20913.
- (20) Shein, J. B.; Lai, L. M. H.; Eggers, P. K.; Paddon-row, M. N.; Gooding, J. J. Formation of Efficient Electron Transfer Pathways by Adsorbing Gold Nanoparticles to Self-Assembled Monolayer Modified Electrodes. **2009**, *25*, 11121–11128.
- (21) Dyne, J.; Lin, Y.; Lai, L. M. H.; Ginges, J. Z.; Luais, E.; Peterson, J. R.; Goon, I. Y.; Amal, R.; Gooding, J. J. Some More Observations on the Unique Electrochemical Properties of Electrode – Monolayer – Nanoparticle Constructs. **2010**, *2052*, 2807–2813.
- (22) Pillay, J.; Ozoemena, K. I.; Tshikhudo, R. T.; Moutloali, R. M. Monolayer-Protected Clusters of Gold Nanoparticles: Impacts of Stabilizing Ligands on the Heterogeneous Electron Transfer Dynamics and Voltammetric Detection. *Langmuir* **2010**, *26*, 9061–9068.
- (23) Mulfinger, L.; Solomon, S. D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. a.; Boritz, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 322.
- (24) Bradley, J. S. *Clusters and Colloids: From Theory to Application*; Schmid, G., Ed.; New York, 1994.
- (25) Spitale, A.; Perez, M. A.; Mejia-Rosales, S.; Yacamán, M. J.; Mariscal, M. M. Gold–palladium Core@shell Nanoalloys: Experiments and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *2*, 303.
- (26) Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3713–3735.
- (27) Henglein, A. Colloidal Palladium Nanoparticles: Reduction of Pd(II) by H₂; Pd C Ore Au S Hell Ag S Hell Particles. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6683–6685.
- (28) Gallardo, O. A. D.; Moiraghi, R.; Macchione, M. A.; Godoy, J. A.; Pérez, M. A.; Coronado, E. A.; Macagno, V. A. Silver Oxide Particles/silver Nanoparticles Interconversion: Susceptibility of Forward/backward Reactions to the Chemical Environment at Room Temperature. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2923.
- (29) Amendola, V.; Meneghetti, M. Laser Ablation Synthesis in Solution and Size Manipulation of Noble Metal Nanoparticles. *PCCP*. **2009**, *11*, 3805–3821.
- (30) Nichols, W. T.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Laser Ablation of a Platinum Target in Water. II. Ablation Rate and Nanoparticle Size Distributions. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 114912.
- (31) Nichols, W. T.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Laser Ablation of a Platinum Target in Water. I. Ablation Mechanisms. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 6–11.
- (32) Cueto, M.; Sanz, M.; Oujja, M.; G, F.; Martínez-haya, B.; Castillejo, M. Platinum Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Aqueous Solutions: Fabrication and Application to Laser Desorption Ionization. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22217–22224.
- (33) Oseguera-Galindo, D. O.; Martínez-Benítez, a.; Chávez-Chávez, a.; Gómez-Rosas, G.; Pérez-Centeno, a.; Santana-Aranda, M. a. Effects of the Confining Solvent on the Size Distribution of Silver NPs by Laser Ablation. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*, 1133.

- (34) Messina, E.; Compagnini, G.; D'Urso, L.; Puglisi, O.; Bagiante, S.; Scalese, S. Size Distribution and Particle Shape in Silver Colloids Prepared by Laser Ablation in Water. *Radiat. Eff. Defects Solids* **2010**, *165*, 579–583.
- (35) Mafuné, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5114–5120.
- (36) Mafuné, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9111–9117.
- (37) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Minnesota, EE.UU, 1992.
- (38) Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M. Adsorption of Alkanethiols and Biphenylthiols on Au and Ag Substrates: A High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4058–4061.
- (39) Ferrara, A. M.; Carapeto, A. P.; Botelho Do Rego, A. M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Silver Salts Revisited. *Vacuum* **2012**, *86*, 1988–1991.
- (40) Gaarenstroom, S. W.; Winograd, N. Initial and Final State Effects in the ESCA Spectra of Cadmium and Silver Oxides. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 3500–3506.
- (41) Lopez-Salido, I.; Lim, D. C.; Kim, Y. D. Ag Nanoparticles on Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) Surfaces Studied Using STM and XPS. *Surf. Sci.* **2005**, *588*, 6–18.
- (42) ARAVIND, P. .; METIU, H. THE EFFECTS OF THE INTERACTION BETWEEN RESONANCES IN THE ELECTROMAGNETIC RESPONSE OF A SPHERE-PLANE STRUCTURE;APPLICATIONS TO SURFACE ENHANCED SPECTROSCOPY. *Surf. Sci.* **1983**, *124*, 506–528.
- (43) ARAVIND, P. .; METIU, H. Use of a Perfectly Conducting Sphere To Excite the Plasmon of a Flat Surface. 1. Calculation of the Local Field with Applications to Surface-Enhanced Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5076–5084.
- (44) Huang, Y.; Yin, N.; Wang, X.; Wu, D.; Ren, B. Vibrational Signature of Double-End-Linked Molecules at Au Nanojunctions Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **2010**, 1449–1453.
- (45) Haran, G.; Raman, S. Single-Molecule Raman Spectroscopy: A Probe of Surface Dynamics and Plasmonic Fields Scattering: Introduction. **2010**, 43.
- (46) Park, W.; Kim, Z. H. Charge Transfer Enhancement in the SERS of a Single Molecule. **2010**, 4040–4048.
- (47) Ikeda, K.; Fujimoto, N.; Uehara, H.; Uosaki, K. Raman Scattering of Aryl Isocyanide Monolayers on Atomically Flat Au(1 1 1) Single Crystal Surfaces Enhanced by Gap-Mode Plasmon Excitation. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 205–208.
- (48) Zhou, Q.; Li, X.; Fan, Q.; Zhang, X.; Zheng, J. Charge Transfer between Metal Nanoparticles Interconnected with a Functionalized Molecule Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy**. **2006**, 3970–3973.
- (49) Liu, Z.; Wang, X.; Dai, K.; Jin, S.; Zeng, Z.; Zhuang, M.; Yang, Z.; Wu, D.; Tian, Z. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Investigating Adsorbed Nonresonant Molecules on Single-Crystal Surfaces: Tip Regeneration, Probe Molecule, and Enhancement Effect. **2009**, *2009*, 1400–1406.

- (50) Tian, J.; Liu, B.; Li, X.; Yang, Z.; Ren, B.; Wu, S.; Tao, N. Study of Molecular Junctions with a Combined Surface-Enhanced Raman and Mechanically Controllable Break Junction Method. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14748–14749.
- (51) Ward, D. R.; Halas, N. J.; Ciszek, J. W.; Tour, J. M.; Nordlander, P.; Natelson, D. Simultaneous Measurements of Electronic Conduction and Raman Response in Molecular Junctions 2008. **2008**.
- (52) Summary, V. I.; Camon, K. T.; Hurley, L. G. Axial and Azimuthal Angle Determination with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Thiophenol on Copper, Silver, and Gold Metal Surfaces. **1991**, 0–5.
- (53) Joo, T. H.; Kim, M. S.; Kim, K. Surface-Enhanced Raman Scattering of Benzenethiol in Silver Sol. **1987**, *18*, 57–60.
- (54) Fletcher, M. C.; Vivoni, A.; Moore, M. M.; Lui, J.; Caldwell, J.; Prokes, S. M.; Glembocki, O.; Hosten, C. M. NIR-FT-SERS of 4-Trimethylsilylethylsulfanyl-4,4'-Di(phenyleneethynylene)benzenethiol on Au Nanospheres. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1614–1621.
- (55) Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 6th Editio.; Wiley: New York, 1998.
- (56) Euti, E. M.; Romero, P. V.; Pérez, O. L.; Ruano, G.; Patrio, E. M.; Zampieri, G.; Leiva, E. P. M.; Macagno, V. A.; Cometto, F. P. Surface Science 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.
- (57) El-khoury, P. Z.; Hu, D.; Apkarian, V. A.; Hess, W. P. Raman Scattering at Plasmonic Junctions Shorted by Conductive Molecular Bridges. **2013**.
- (58) Joo, S. W.; Han, S. W.; Kim, K. Adsorption of 1,4-Benzenedithiol on Gold and Silver Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *399*, 391–399.
- (59) Cui, L.; Liu, B.; Vonlanthen, D.; Mayor, M.; Fu, Y.; Li, J. F.; Wandlowski, T. In Situ Gap-Mode Raman Spectroscopy on Single-Crystal Au(100) Electrodes: Tuning the Torsion Angle of 4,4'-Biphenyldithiols by an Electrochemical Gate Field. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7332–7335.
- (60) Azzam, W.; Wehner, B. I.; Fischer, R. a.; Terfort, A.; Wöll, C. Bonding and Orientation in Self-Assembled Monolayer of Oligophenyldithiols on Au Substrates. *Langmuir* **2002**, *18*, 7766–7769.
- (61) Sandroff, C. J. Surface-Enhanced Raman Study of Organic Sulfides Adsorbed on Silver: Facile Cleavage of S-S and C-S Bonds. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3277–3279.
- (62) Takahashi, M.; Fujita, M.; Ito, M. SERS APPLICATION TO SOME ELECTROORGANIC REACTIONS. *Surf. Sci.* **1985**, *158*, 307–313.
- (63) Becka, A. M.; Miller, C. J. Voltage Independence of the Electron Tunneling Barrier and Measurements of Redox Kinetics at Large Overpotentials. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2657–2668.
- (64) Miller, C.; Cuendet, P.; Gratzel, M. Adsorbed W-Hydroxy Thiol Monolayers on Gold Electrodes: Evidence for Electron Tunneling to Redox Species in Solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877–886.
- (65) Finklea, H. O.; Hanshew, D. D. Preparation and Reversible Behavior of Organized Thiol Monolayers with Attached Pentaminepyridineruthenium Redox Centers. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *114*, 3173–3181.

- (66) Finklea, H. O. Consequences of a Potential-Dependent Transfer Coefficient in Ac Voltammetry and in Coupled Electron-Proton Transfer for Attached Redox Couples. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 495, 79–86.
- (67) Calderón, C. A. CONSTRUCCIÓN DE NANOESTRUCTURAS: NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS, Universidad Nacional de Córdoba, 2011.
- (68) Bright, R. M.; Walter, D. G.; Musick, M. D.; Jackson, M. a.; Allison, K. J.; Natan, M. J. Chemical and Electrochemical Ag Deposition onto Preformed Au Colloid Monolayers: Approaches to Uniformly-Sized Surface Features with Ag-Like Optical Properties. *Langmuir* **1996**, 12, 810–817.
- (69) Bourret, G. R.; Lennox, R. B. Conversion of AgCN and Cu (OH) 2 Nanofibers. **2010**, 2, 3745–3758.
- (70) Ghilane, J.; Fan, F. F.; Bard, A. J.; Dunwoody, N. Facile Electrochemical Characterization of Core/shell Nanoparticles. Ag Core/Ag₂O Shell Structure. *Nano Lett.* **2007**, 7, 2–8.
- (71) Bowmaker, G. A.; Kennedy, B. J.; Reid, J. C. Crystal Structures of AuCN and AgCN and Vibrational Spectroscopic Studies of AuCN , and CuCN. **1998**, 37, 3968–3974.
- (72) Esplandiu, M. J.; Hagenstrom, H. Functionalized Self-Assembled Monolayers and Their Influence on Silver Electrodeposition. *Solid State Ionics* **2002**, 150, 39–52.
- (73) Vvedenskii, a.; Grushevskaya, S.; Kudryashov, D.; Kuznetsova, T. Kinetic Peculiarities of Anodic Dissolution of Silver and Ag-Au Alloys under the Conditions of Oxide Formation. *Corros. Sci.* **2007**, 49, 4523–4541.
- (74) Snyder, J. D.; Erlebacher, J. D. Electrochemical Measurement of the Surface Alloying Kinetics of Underpotentially Deposited Ag on Au(111). *Langmuir* **2009**, 25, 9596–9604.
- (75) Rooryck, V.; Reniers, F.; Buess-herman, C.; Attard, G. A.; Yang, X. The Silver Upd on Gold (111) Revisited. **2000**, 482, 93–101.
- (76) Taheri, A.; Noroozifar, M.; Khorasani-Motlagh, M. Investigation of a New Electrochemical Cyanide Sensor Based on Ag Nanoparticles Embedded in a Three-Dimensional Sol-Gel. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 628, 48–54.
- (77) Sun, H.; Zhang, Y. Y.; Si, S. H.; Zhu, D. R.; Fung, Y. S. Piezoelectric Quartz Crystal (PQC) with Photochemically Deposited Nano-Sized Ag Particles for Determining Cyanide at Trace Levels in Water. *Sensors Actuators, B Chem.* **2005**, 108, 925–932.
- (78) López-Miranda, a.; Viramontes-Gamboa, G.; López-Valdivieso, a. Silver Nanostructures from Ag(CN)₂ – Reduction by Citrate Ions in the Presence of Dodecyl Sulfate and Cu²⁺ Ions. Synthesis and Characterization. *J. Nanoparticle Res.* **2014**, 16.
- (79) Zeng, B.; Ding, X.; Pan, D.; Zhao, F. Accumulation and Stripping Behavior of Silver Ions at DL -Dithiothreitol Self-Assembled Monolayer Modified Gold Electrodes. *Talanta* **2003**, 59, 501–507.
- (80) Senanayake, G. The Cyanidation of Silver Metal: Review of Kinetics and Reaction Mechanism. *Hydrometallurgy* **2006**, 81, 75–85.
- (81) Sharma, B. . *Electro Chemistry*; Sharma, M.; Sharma, P., Eds.; N.A.S. College: Meerut, 1998.
- (82) Ivanova, O. S.; Zamborini, F. P. Size-Dependent Electrochemical Oxidation of Silver Nanoparticles. **2010**, 70–72.

- (83) Letellier, P.; Turmine, M. Electrochimica Acta Displacement of Voltammetric Peaks with Nanoparticles Size : A Nonextensive Thermodynamic Approach. *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 384–389.
- (84) Role, T.; Scattering, E. R. Electrochemical Properties of Small Clusters of Metal Atoms and Their Role in Surface Enhanced Raman Scattering. **1982**, *460*, 3166–3170.
- (85) Murayama, M.; Hochella, M. F. Influence of Size and Aggregation on the Reactivity of an Environmentally and Industrially Relevant Nanomaterial (PbS). **2009**, *43*, 8178–8183.
- (86) Reactions, R.; Microelectrode, G.; Atoms, S.; Quantization, S.; Surface, C.; Interactions, C. C. Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles. **2005**.
- (87) Ho, C.; Yau, S. K.; Lok, C.; So, M. Oxidative Dissolution of Silver Nanoparticles by Biologically Relevant Oxidants : A Kinetic and Mechanistic Study. **2010**, 285–293.
- (88) Elzey, S.; Grassian, V. H. Agglomeration , Isolation and Dissolution of Commercially Manufactured Silver Nanoparticles in Aqueous Environments. **2010**, 1945–1958.
- (89) Zhang, W.; Yao, Y.; Sullivan, N.; Chen, Y. Modeling the Primary Size Effects of Citrate-Coated Silver Nanoparticles on Their Ion Release Kinetics. **2011**, 4422–4428.
- (90) Liu, J.; Sonshine, D. A.; Shervani, S.; Hurt, R. H. Controlled Release of Biologically Active Silver from Nanosilver Surfaces. **2010**, *4*, 6903–6913.
- (91) Pratsinis, S. E. Antibacterial Activity of Nanosilver Ions and Particles. **2010**, 5649–5654.
- (92) Mulvaney, P.; Linnert, T.; Henglein, A. Surface Chemistry of Colloidal Silver in Aqueous Solution : Observations on. **1991**, 7843–7846.
- (93) Matei, D. G.; Muzik, H.; Turchanin, A. Structural Investigation of 1,1' -Biphenyl-4-Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy and Low-Energy Electron Diffraction. *Langmuir* **2012**, *28*, 13905–13911.
- (94) Cometto, F. P.; Calderón, C. a.; Euti, E. M.; Jacquelin, D. K.; Pérez, M. a.; Patrino, E. M.; Macagno, V. a. Electrochemical Study of Adlayers of ω -Alkanedithiols on Au(111): Influence of the Forming Solution, Chain Length and Treatment with Mild Reducing Agents. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *661*, 90–99.
- (95) Corthey, G.; Rubert, A. a.; Benitez, G. a.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. Electrochemical and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Alkanethiols Adsorbed on Palladium Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6735–6742.
- (96) Corthey, G.; Olmos-Asar, J. a.; Casillas, G.; Mariscal, M. M.; Mejía-Rosales, S.; Azcárate, J. C.; Larios, E.; José-Yacamán, M.; Salvarezza, R. C.; Fonticelli, M. H. Influence of Capping on the Atomistic Arrangement in Palladium Nanoparticles at Room Temperature. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24641–24647.
- (97) Carro, P.; Corthey, G.; Rubert, A. a.; Benitez, G. a.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. The Complex Thiol-Palladium Interface: A Theoretical and Experimental Study. *Langmuir* **2010**, *26*, 14655–14662.
- (98) Surnev, S.; Sock, M.; Ramsey, M. G.; Netzer, F. P.; Wiklund, M.; Borg, M.; Andersen, J. N. CO Adsorption on Pd(111): A High-Resolution Core Level Photoemission and Electron Energy Loss Spectroscopy Study. *Surf. Sci.* **2000**, *470*, 171–185.
- (99) Chaplin, B. P.; Shapley, J. R.; Werth, C. J. Regeneration of Sulfur-Fouled Bimetallic Pd-Based Catalysts. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5491–5497.

- (100) Tsukada, C.; Ogawa, S.; Niwa, H.; Nomoto, T.; Kutluk, G.; Namatame, H.; Taniguchi, M.; Yagi, S. Morphological and Spectroscopic Studies on Enlargement of Pd Nanoparticle in L-Cysteine Aqueous Solution by AFM and XPS. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *267*, 48–52.
- (101) Azcárate, J. C.; Corthey, G.; Pensa, E.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C.; Carro, P. Understanding the Surface Chemistry of Thiolate-Protected Metallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3127–3138.
- (102) Järvi, T. T.; Van Duin, A. C. T.; Nordlund, K.; Goddard, W. a. Development of Interatomic ReaxFF Potentials for Au-S-C-H Systems. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10315–10322.

Capítulo VI :

Conclusiones finales

6.1 Conclusiones finales

A través de una gran variedad de mediciones y con la utilización de un amplio grupo de técnicas, se ha logrado llegar a una comprensión elevada sobre la síntesis y caracterización de sistemas nanoestructurados del tipo Metal-SAM. Particularmente, como se pudo ver, mediante técnicas de desorción electroreductiva, voltamperometrias de cuplas redox y EIS se pudo estudiar la formación de capas autoensambladas de DTs sobre Au (111) de diferentes largos y naturalezas de cadena. Se encontró la que la formación del enlace S-S se encuentra fuertemente ligada a la calidad de las estructuras generadas. La misma puede ser controlada bajo condiciones experimentales determinadas (dependiendo de los largos de cadena utilizados), como el uso de solventes de baja polaridad y en ausencia de luz, disminuyendo los niveles de O₂ durante la inmersión y/o mediante la utilización de agentes reductores (como en TCEP).

De la intensa investigación realizada respecto al efecto de las diferentes variables de síntesis sobre la calidad de los autoensamblados, se derivaron una serie de estudios electroquímicos, espectroscópicos (XPS) y teóricos (DFT) sobre la formación de capas de 1,2-etanoditiol. Se encontró que estos ditioles cortos dan lugar a la formación de una gran variedad de estructuras, desde monocapas en configuración LD a multicapas en configuración SU con enlaces S-S intercapa. Las medidas de VC mostraron que la carga de desorción reductiva resultó ser muy sensible al método de preparación, proporcionando información relevante sobre la estructura de las capa. La carga de desorción de 122 $\mu\text{C cm}^{-2}$ para las capas preparadas con TCEP en la solución de inmersión resulta compatible con una estructura LD, en acuerdo con los resultados de los estudios de XPS.⁶³

Mediante los cálculos teóricos se pudo inferir un rol fundamental del TCEP en el mecanismo de transición LD→SU del C2DT. Los cálculos de barreras de energías que podrían estar involucrados en la transición LD→SU se encuentran en el rango de 0,7-1,0 eV indicando que, en

principio, podrían ser factibles. Sin embargo, la presencia del TCEP y su comportamiento como base de Brønsted deprotonaría el grupo terminal –SH del ditiol con un valor de ΔE inferior a 0,34 eV en etanol.

La espectroscopia Raman incrementada por superficie aplicada a sistemas del tipo Metal-BPhDT permitió obtener evidencias experimentales sobre el efecto del TCEP en la formación de enlaces S-S. El seguimiento de la dinámica de crecimiento mediante SERS evidenció la formación de multicapas cuando no se encuentra presente el TCEP en la solución de inmersión. A su vez, con una serie de cálculos teóricos mediante el formalismo de DFT, se pudo demostrar que la formación de enlaces S-S entre moléculas de BPhDT vecinas implica un importante cambio de energía comparado con la misma reacción en alcanoditioles.

Finalmente, se utilizaron las diferentes SAMs estudiadas para el anclaje de NPs sintetizadas por ablación laser (entre otras). Particularmente, las AgNPs sintetizadas por esta metodología demostraron comportamientos inusuales. Las NPs fueron capaces de reactivar la cupla redox de un sustrato pasivado. Sin embargo, la naturaleza de estas partículas las hace muy reactivas al medio de estudio, por lo que se encontraron picos característicos de la oxidoreducción de especies de Ag que involucrarían al medio de reacción. A su vez, el comportamiento electroquímico y SERS observado se vio altamente influenciado por la naturaleza del grupo espaciador utilizado, observando retención de las especies generadas al utilizar capas de BPhDT, las cuales resultan mucho más permeables que las compactas capas de C9DT. A través de la espectroscopia Raman incrementada por superficie, se pudo corroborar que las AgNPsAb presentan actividad SERS y la misma, luego del tratamiento en cuplas redox, no se pierde.

A lo largo de esta tesis se ha logrado una intensa formación en el campo de estudio a través de la gran diversidad de técnicas empleadas y, mediante diversas colaboraciones, se ha fortaleciendo el vínculo entre los grupos ya mencionados y con el grupo del Dr. Guillermo Zampieri

(CNEA, Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro, Grupo de Colisiones Atómicas).

Trabajos publicados

A lo largo de esta tesis se han publicado los siguientes trabajos:

- “Electrochemical Study of Adlayers of α,ω -Alkanedithiols on Au(111): Influence of the Forming Solution, Chain Length and Treatment with Mild Reducing Agents”
Cometto, F. P.; Calderón, C. a.; Euti, E. M.; Jacquelin, D. K.; Pérez, M. a.; Patrito, E. M.; Macagno, V. A.
J. Electroanal. Chem. **2011**, 661, 90–99.
- “Surface Science Electrochemical, HR-XPS and SERS Study of the Self-Assembly of Biphenyl 4,4'-Dithiol on Au (111) from Solution Phase”
Euti, E. M.; Romero, P. V.; Pérez, O. L.; Ruano, G.; Patrito, E. M.; Zampieri, G.; Leiva, E. P. M.; Macagno, V. A.; Cometto, F. P.
Surf. Sci. **2014**, 630, 101–108.
- “A pH-Sensitive Supramolecular Switch Based on Mixed Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers on Au(111)”
Jacquelin D.K.; Pérez M.A.; Euti E.M.; Arisnabarreta N.; Cometto F.P.; Paredes-Olivera P.; Patrito E.M.
Langmuir. **2016**, 32, 947-953.
- "The role of TCEP reducing agent in the controlled formation of Lying-down an Standing-up Monolayers of dithiols on Au (111)"
Euti E.M.; Romero, P. V.; Zampieri, G.; Leiva, E. P. M.; Macagno, V. A.; Paredes-Olivera P.; E. Patrito E.M.; Cometto F.P.
Langmuir. (en revisión).

Presentaciones a congresos

A lo largo de esta tesis se han presentado los siguientes trabajos:

- XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Mayo 3-6, 2011, Córdoba, Argentina. Autor. Trabajo presentado: “Monocapas Autoensambladas de Ditiolos Aromáticos Sobre Au(111): Formación y Caracterización”.
- XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Mayo 3-6, 2011, Córdoba, Argentina. Coautor. Trabajo presentado: “Estudio Electroquímico de la Estructura y Estabilidad de Capas de Alcanoditiolos Sobre Au(111)”.
- V Encuentro de Física y Química de Superficies, Octubre 27-29, 2011, Rosario, Santa Fe, Argentina. Autor. Trabajo presentado: “Estudio Computacional de Monocapas Autoensambladas de Ditiolos Aromáticos Sobre Au(111)”.
- V Encuentro de Física y Química de Superficies, Octubre 27-29, 2011, Rosario, Santa Fe, Argentina. Coautor. Trabajo presentado: “Estructura y Estabilidad de Monocapas de Ditiolos Sobre Au(111): Un Estudio Electroquímico”.
- Nanocordoba 2012, Octubre 30-Noviembre 02, 2012, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina. Coautor. Trabajo presentado: “Síntesis y caracterización de NPs de Ag por Métodos de Ablación Láser: Aplicación en Sistemas Nanoestructurados” (disertación oral).
- Nanocordoba 2012, Octubre 30-Noviembre 02, 2012, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina. Autor. Trabajo presentado: “Estudio teórico-computacional de monocapas autoensambladas de ditiolos aromáticos sobre Au(111)”.
- XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Abril 9-12, 2013, Rosario, Santa Fe, Argentina. Autor. Trabajo presentado: “Estudio computacional del mecanismo de levantamiento de ditiolos adsorbidos sobre Au(111) para la formación de monocapas autoensambladas” (aceptado como disertación oral).
- 98^a Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Septiembre 24-27, 2013, Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina. Coautor. Trabajo presentado: “Caracterización de mono y multicapas de Se atómico sobre Au(111)”.
- Nanocordoba 2014, Octubre 22-24, 2014, Ciudad de Córdoba, Córdoba, Argentina. Autor. Trabajo presentado: “Estudios electroquímicos, de XPS y SERS de auto-ensamblados de bifenil 4-4'-ditiol en Au (111): formación y caracterización”.

- 10th International Symposium on the Passivation of Metals and Semi-Conductors and the Properties of Thin Oxide Layers, April 10-14, 2011, Florianopolis, Brazil. Coautor. Trabajo presentado: “Structure and Stability of α,ω -alkanedithiols Adlayers on Au(111): An Electrochemical Study”.
- Segundo Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología, Junio 6-10, 2011, Catamarca, Argentina. Coautor. Trabajo presentado: “Ciclo ¿Estudiar Química?”.
- Segundo Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología, Junio 6-10, 2011, Catamarca, Argentina. Coautor. Trabajo presentado: “Química Joven”.