

Caracterización en la Nanoescala de Superficies Conductoras Modificadas con Moléculas Orgánicas y Bio-orgánicas. Estudio Experimental y Teórico.

Characterization of Modified Conductive Surfaces with Organic and Bio-organic Molecules at the Nanoscale. Experimental and Theoretical Study.

Miriam C. Rodríguez González

Enero 2019

Área de Química Física, Departamento de Química

Director: Alberto Hernández Creus

Codirectora: Pilar Carro Reglero

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



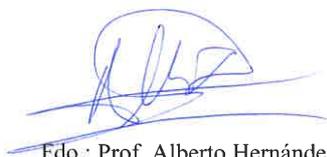
ALBERTO HERNÁNDEZ CREUS, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA FÍSICA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA, Y PILAR CARRO REGLERO, CATEDRÁTICA DEL MISMO DEPARTAMENTO, EN CALIDAD DE DIRECTOR Y CODIRECTORA DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

INFORMAN:

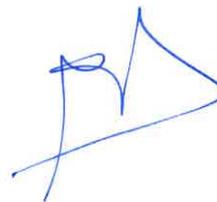
Que la presente memoria de tesis doctoral titulada: **CARACTERIZACIÓN EN LA NANOESCALA DE SUPERFICIES CONDUCTORAS MODIFICADAS CON MOLÉCULAS ORGÁNICAS Y BIO-ORGÁNICAS. ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO**, presentada por Dña. Miriam Candelaria Rodríguez González, Licenciada en Química por la Universidad de La Laguna, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del área de Química Física de la Sección de Química de la Universidad de La Laguna.

Revisado el trabajo, autorizamos con esta fecha su presentación para que pueda procederse a su lectura y defensa pública, y optar al grado de Doctora en Química con Mención Internacional por esta Universidad.

La Laguna, 15 de Octubre de 2018



Fdo.: Prof. Alberto Hernández Creus



Fdo.: Prof. Pilar Carro Reglero

C/ Padre Herrera s/n
38207 La Laguna
Santa Cruz de Tenerife, España

T: 900 43 25 26

ull.es

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

RESUMEN

Esta tesis está centrada en el estudio de películas orgánicas delgadas sobre sustratos conductores ampliamente empleados como son el oro y el Grafito Pirolíticamente Orientado (HOPG). A través de la combinación de técnicas experimentales electroquímicas y de superficies, sobre todo aquellas para el estudio en la nanoescala, y de cálculos teóricos, se ha realizado el estudio de sistemas de moléculas tioladas autoensambladas y de la polimerización o *electrografting* de especies altamente reactivas. Los cambios en la estructura y en las propiedades fisicoquímicas de la superficie tras la adsorción de las moléculas han sido ampliamente caracterizados. En el caso de los sistemas autoensamblados sobre superficies metálicas se ha estudiado un sistema aromático-alifático (ácido 4-mercaptobenzoico y undecanotiol) y la adsorción de dos isómeros de la misma molécula (ácido 2-mercaptobenzoico y 4-mercaptobenzoico). Los resultados obtenidos han sido de gran importancia a la hora de entender qué tipo de interacciones alifáticas-aromáticas pueden establecerse en la superficie y cómo afecta la presencia de un segundo grupo funcional anclado a la superficie a la movilidad y autoensamblado de un adsorbato. El uso de estas moléculas está limitado casi exclusivamente a superficies metálicas. Por ello, se ha extendido el estudio al *electrografting* de especies radicalarias altamente reactivas formadas a través de precursores como sales de aril diazonio o yoduros de arilo. Estos estudios están llevados a cabo prácticamente en su totalidad utilizando 4-nitrobenceno diazonio como especie modificante modelo, estudiándose tanto aspectos fundamentales sobre su adsorción sobre la superficie como el cambio que producen en las propiedades de la misma. Así, se han podido detectar, analizar y explicar los cambios observados en las propiedades conductoras, electrónicas y eléctricas cuando la adsorción de la molécula tiene lugar. Además, se ha establecido cómo afecta la presencia de esta capa molecular a procesos electroquímicos convencionales, como la electrodeposición de oro. Por último, se ha empleado un yoduro de arilo (1-yodo-4-nitrobenceno) con el fin de comparar la morfología en la nanoescala de las películas generadas a partir de diferentes precursores.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

ABSTRACT

This thesis deals with the formation and characterization of thin organic films on commonly used conductive substrates. The study of self-assembled organosulphur compounds and electrografted highly-reactive radicalary species has been carried out through the combination of experimental - electrochemical and surface characterization techniques - and theoretical data. The structure and the changes in physicochemical properties caused by the molecules adsorption have been explored. In the case of self-assembled monolayers of thiols on metallic surfaces, two systems have been studied, a binary aromatic-aliphatic system (4-mercaptobenzoic acid and undecanethiol) and the comparison between two different isomers (2-mercaptobenzoic acid and 4-mercaptobenzoic acid). The experimental and theoretical data obtained in these systems can shed light to the aromatic-aliphatic interactions on the surface and the influence of a second anchor on the mobility and self-assembly of thiolated species. The use of these molecules is almost limited to metallic surfaces. Thus, in this thesis, some films based on the electrografting of radical precursors such as aryl diazonium or aryl iodide species have been characterized. In almost all the experiments, 4-nitrobenzene diazonium has been used as model system and the study of fundamental aspects about its adsorption and changes in physicochemical properties after its incorporation to the surface have been studied. Thus, changes in conductive, electric and electronic properties after the molecule adsorption have been detected, analyzed and explained. Moreover, the influence of this molecular layer in conventional electrochemical processes like metallic electrodeposition has been established. Finally, the comparison between the morphology of the films using an aryl iodide as alternative precursor (1-iodo-4-nitrobenzene) has been carried out.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

JUSTIFICACIÓN

¿ Por qué es relevante estudiar una superficie? Desde un punto de vista macroscópico las superficies parecen carecer de importancia con respecto a la totalidad del material en sí mismo. Sin embargo, cuando nos aproximamos a la escala micro o nanométrica, las superficies pasan a jugar un papel fundamental en todos los fenómenos que ocurren. El estado de una superficie a este nivel determina, por ejemplo, las reacciones que puede sufrir un determinado material o las interacciones con el medio en el que se encuentra. Es por ello que, con el auge de campos como la Nanociencia y la Nanotecnología, el interés en entender qué ocurre en una superficie ha ganado importancia. El estudio de estos sistemas nos permite obtener información acerca de los procesos que están ocurriendo o, incluso, controlar y diseñar dichos procesos o las propiedades específicas de un material.

La modificación de superficies es uno de los aspectos más interesantes e importantes de la ciencia de superficies. La posibilidad de controlar las propiedades en la nanoescala es la principal razón por la cual los procesos de funcionalización se han vuelto populares en los últimos años. A pesar de las numerosas estrategias propuestas para conseguirlo, la formación de capas delgadas de material orgánico son la opción favorita en un gran número de aplicaciones. Dilucidar la estructura de estos complejos sistemas se ha convertido en un punto clave a la hora de entender sus propiedades, siendo esta información de enorme relevancia cuando se desea diseñar aplicaciones o dispositivos en los cuales estas capas jueguen un papel fundamental.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Aunque el número de publicaciones que incluyen estudios fundamentales o aplicados de la adsorción de estas películas es muy alto, algunos aspectos acerca del mecanismo de formación o de las propiedades de algunos sistemas no han sido descritos de manera adecuada en la bibliografía. En este contexto, parece interesante estudiar sistemas basados en capas moleculares generadas por dos métodos bien establecidos como son procesos de autoensamblado y de *electrografting*.

En cuanto a los procesos de autoensamblado, en esta tesis doctoral se llevan a cabo procesos de adsorción de especies tioladas en superficies de oro. El principal objetivo de esta sección del proyecto es obtener un conocimiento más profundo del proceso de adsorción de estas moléculas. En primer lugar, se centrará el interés en los cambios que se producen en la estructura cuando dos tioles muy diferentes estructuralmente se mezclan en una superficie. Además, la influencia de la posición de un sustituyente determinado en la estructura será analizada estudiando diferentes isómeros.

Por otro lado, la idoneidad de las capas generadas por *electrografting* para la funcionalización de materiales carbonosos es bien conocida. Uno de los puntos más interesantes en este campo ha sido establecer cómo se puede controlar estas estructuras al nivel de monocapa. Sin embargo, los cambios en las propiedades electrónicas que provoca la presencia de esta monocapa en la superficie no han sido estudiados en profundidad. Por tanto, la caracterización de estas propiedades y conocer cómo afectan a procesos electroquímicos convencionales, como la electrodeposición metálica, requieren una especial atención. Además, aunque muchas moléculas han sido propuestas como sustitutas de las sales de arildiazonio como precursores de radicales arilo, se encuentra en la bibliografía poca información acerca de cómo afecta esta sustitución a la morfología de las capas moleculares obtenidas. Parece necesario pues un estudio de los cambios estructurales que se producen y un análisis de las posibles explicaciones.

Teniendo en cuenta todo ello, el principal objetivo de este proyecto es estudiar algunos aspectos desconocidos relevantes de sistemas “bien conocidos” mediante la combinación de datos experimentales y teóricos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

OBJETIVOS

El principal objetivo de este proyecto es controlar y entender la modificación de superficies conductoras con moléculas orgánicas en la nanoescala. Para ello, se requiere una combinación de métodos experimentales y teóricos. Nos centraremos en dos de los métodos de funcionalización más importantes, el autoensamblado y el *electrografting*.

Se estudiará en primer lugar la organización de moléculas de tioles en monocapas autoensambladas sobre Au(111). El ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) será tomado como sistema modelo. Se tendrá como primer objetivo obtener información relevante acerca de la adsorción de sistemas binarios en superficies metálicas a partir de la adsorción simultánea de este tiol aromático con un tiol alifático como el undecanotiol (UDT). Con el fin de determinar la influencia en el proceso de autoorganización de la posición de un sustituyente en el anillo bencénico, también se estudiará la estructura y propiedades de capas de ácido 2-mercaptobenzoico (2-MBA) en comparación con el 4-MBA.

Los objetivos de los capítulos centrados en el *electrografting* estarán basados en la formación de capas moleculares ancladas con enlaces covalentes sobre sustratos carbonosos. De esta manera se generarán y caracterizarán capas orgánicas generadas por *grafting* de especies radicalarias bajo diferentes condiciones experimentales. Se emplearán técnicas nanoscópicas y electroquímicas para entender los cambios producidos en la superficie tras la modificación y se analizarán las posibles ventajas de esta superficie modificada cuando se compara con la superficie de partida.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

ESTRUCTURA

Para una mayor comodidad, cada publicación relacionada con la presente tesis doctoral será comentada en un capítulo distinto. Este documento está organizado de la siguiente manera:

El **Capítulo 1** consiste en una breve introducción sobre la investigación realizada en el campo de la modificación superficial, centrándonos en los fundamentos de las estrategias empleadas en esta tesis, Autoensamblado y *Electrografting*.

En el **Capítulo 2** se presentan las técnicas experimentales, así como el detalle de los métodos teóricos empleados.

La formación y caracterización de monocapas autoensambladas mixtas de 4-MBA y UDT serán comentadas en el **Capítulo 3**. Así, se realizará una aproximación a las posibles interacciones entre tioles aromáticos y alifáticos que pueden existir en una monocapa autoensamblada mixta.

En el **Capítulo 4** se presentará el estudio comparativo de los isómeros 4-MBA y 2-MBA. Se analizará, a partir del estudio de estas especies, cómo afecta un doble anclaje en la organización de las moléculas adsorbidas en una superficie.

Los aspectos fundamentales de la formación y caracterización de capas basadas en *electrografting* de sales de arildiazonio serán comentados en el **Capítulo 5**. Además, se

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

explorarán las ventajas que puede presentar la modificación de estas superficies a la hora de realizar procesos de electrodeposición metálica.

El **Capítulo 6** incluye la caracterización de los cambios que tienen lugar en las propiedades electrónicas de una superficie tras su modificación con monocapas basadas en sales de arildiazonio. Esta caracterización se realizará a nivel de la nanoescala por combinación de datos obtenidos teóricamente a partir por DFT con los modos eléctricos de AFM.

Los resultados obtenidos para la comparación de diferentes precursores de radicales arilo y cómo afecta a la morfología de las capas moleculares se recogerán en el **Capítulo 7**.

Finalmente, se resumen las principales conclusiones alcanzadas gracias a los estudios realizados.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

ÍNDICE

RESUMEN / ABSTRACT

JUSTIFICACIÓN

OBJETIVOS

ESTRUCTURA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
<i>1.1 MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS DE TIOLES SOBRE ORO</i>	5
1.1.1 LA ESTRUCTURA DE UNA SAM. UN ESQUEMA SENCILLO QUE ENCIERRA UNA GRAN COMPLEJIDAD.	6
1.1.2 EL PROCESO DE AUTOENSAMBLADO EN LA SUPERFICIE. UN PROCESO DINÁMICO.	9
1.1.3 LAS PRINCIPALES REDES SUPERFICIALES FORMADAS PARA SAMS DE TIOLES.	11
1.1.4 LAS SAMS DE TIOLES, UN SISTEMA ÚTIL EN MÚLTIPLES APLICACIONES.	13
1.1.5 DESORCIÓN ELECTROQUÍMICA DE SAMS DE TIOLES, UNA INFORMACIÓN IMPRESCINDIBLE.	14
1.1.6 EL RETO DE BUSCAR UN MODELO UNIFICADO QUE EXPLIQUE LA INTERFASE S-Au.	16
1.1.7 LA IMPORTANCIA DEL 4-MBA EN LA QUÍMICA DE LAS SAMS DE TIOLES.	20
<i>1.2 ELECTROGRAFTING DE ESPECIES RADICALARIAS.</i>	20
1.2.1 ELECTROGRAFTING CON SALES DE ARILDIAZONIO.	24
1.2.2 MECANISMO DE FORMACIÓN DE PELÍCULAS A PARTIR DE ESPECIES RADICALARIAS.	26
1.2.3 APLICACIONES DE LAS CAPAS GENERADAS POR GRAFTING DE SALES DE ARILDIAZONIO	28
1.2.4 OBJETIVO: LA MONOCAPA. LA DIFICULTAD DE CONTROLAR UN PROCESO RADICALARIO.	28
<i>1.3 REFERENCIAS.</i>	33
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	39
<i>2.1 REACTIVOS.</i>	39
<i>2.2 LIMPIEZA DEL MATERIAL</i>	41
<i>2.3 SUSTRATOS</i>	41
2.3.1 SUSTRATOS DE ORO CON ORIENTACIÓN PREFERENCIAL (111).	41
2.3.2 GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORIENTADO (HOPG)	44

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.	46
2.4.1 INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA.	49
2.5 MICROSCOPIAS DE BARRIDO DE SONDA (SPM).	51
2.5.1 MICROSCOPÍA DE EFECTO TÚNEL (STM)	52
2.5.1.1. FABRICACIÓN DE PUNTAS DE STM.	54
2.5.1.2. CALIBRACIÓN DEL STM.	55
2.5.1.3. MODOS DE OPERACIÓN DEL STM.	56
2.5.1.4. ESPECTROSCOPÍA DE EFECTO TÚNEL (STS).	57
2.5.1.5. EQUIPAMIENTO STM.	58
2.5.2 MICROSCOPÍA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM).	59
2.5.2.1. ELEMENTOS E INSTRUMENTACIÓN EN AFM.	61
2.5.2.2. MODOS DE OPERACIÓN EN AFM.	62
2.5.2.3. AFM CONTACTO.	64
2.5.2.4. MODO CONTACTO INTERMITENTE O MODO TAPPING.	65
2.5.2.5. MODO NO CONTACTO.	65
2.5.3 MODALIDADES ADICIONALES DEL AFM	65
2.5.3.1. PEAKFORCE TAPPING® QUANTUM NANOMECHANICS (QNM)	66
2.5.3.2. AFM CONDUCTIVO (C-AFM)	67
2.5.3.3. MICROSCOPÍA DE FUERZAS ELÉCTRICAS (EFM)	69
2.5.3.4. MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS CON SONDA KELVIN (KPFM)	70
2.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).	73
2.7 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)	77
2.7.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA AL DFT.	77
2.7.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS.	80
2.8 REFERENCIAS	83
CAPITULO 3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y DE TRANSFERENCIA DE CARGA DE MONOCAPAS DE 4-MBA Y 4-MBA/UDT SOBRE Au(111)	85
3.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.	86
3.2. DETALLES EXPERIMENTALES.	87
3.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	87
3.2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT	87

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

3.3. CARACTERIZACIÓN DE SAMS DE 4-MBA PURAS.	89
3.4. CARACTERIZACIÓN DE SAMS DE UDT PURAS.	92
3.5. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SAMS DE 4-MBA Y UDT.	94
3.6. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SAMS MIXTAS.	96
3.6.1. COMPETICIÓN ENTRE MOLÉCULAS DE 4-MBA Y UDT EN EL PROCESO DE COADSORCIÓN.	96
3.6.2. ESTUDIO DE SAMS CON CANTIDADES EQUIVALENTES DE 4-MBA Y UDT.	99
3.6.3. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE 4-MBA EN LAS PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA DE CARGA DE SAMS DE UDT.	101
3.7. MODELADO TEÓRICO DE SAMS DE 4-MBA Y UDT.	102
3.7.1. LA AUSENCIA DE ISLAS DE VACANCIAS EN SAMS DE 4-MBA.	104
3.7.2. ESTABILIDAD DE LA RED (v3 X 4).	104
3.7.3. LA AUSENCIA DE ISLAS DE VACANCIAS EN LAS SAMS MIXTAS.	105
3.7.4. EL ORIGEN DE LAS DIFERENCIAS EN EL POTENCIAL DE PICO.	105
3.7.5. DENSIDAD DE ESTADOS DE LAS SAMS DE 4-MBA.	106
3.8. CONCLUSIONES.	108
3.9. REFERENCIAS	109
<hr/>	
CAPITULO 4. EL PAPEL DE UN DOBLE ANCLAJE EN LA MOVILIDAD Y AUTOENSAMBLADO DE TIOLES SOBRE Au(111): EL CASO DEL ÁCIDO MERCAPTOBENZOICO	113
<hr/>	
4.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.	114
4.2. DETALLES EXPERIMENTALES.	115
4.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	115
4.2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT	116
4.3. COMPARACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS SAMS DE 2-MBA FRENTE A LAS DE 4-MBA.	117
4.4. ESTUDIO DE XPS PARA SAMS DE 4-MBA Y 2-MBA.	120
4.5. MODELADO DE LAS SAMS DE 2-MBA Y 4-MBA POR DFT.	122
4.6. CONCLUSIONES.	129
4.7. REFERENCIAS.	130
<hr/>	
CAPITULO 5. ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE SUPERFICIES DE HOPG FUNCIONALIZADAS CON UNA MONOCAPA EMPLEANDO SALES DE ARILDIAZONIO	133
<hr/>	
5.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.	134

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

5.2. DETALLES EXPERIMENTALES.	136
5.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	136
5.3. FORMACIÓN DE LAS CAPAS ORGÁNICAS.	136
5.4. CARACTERIZACIÓN POR XPS.	138
5.5. ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS POR AFM.	140
5.6. PROPIEDADES CONDUCTORAS DE LAS CAPAS ORGÁNICAS.	143
5.7. ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE LAS SUPERFICIES MODIFICADAS.	147
5.8. CONCLUSIONES.	154
5.9. REFERENCIAS	155
CAPITULO 6. CAMBIOS DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS EN LA NANOESCALA INDUCIDOS POR UNA SUBMONOCAPA DE SALES DE ARILDIAZONIO SOBRE HOPG	159
6.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.	160
6.2. DETALLES EXPERIMENTALES.	161
6.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	161
6.2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT	161
6.3. CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL SISTEMA DE ESTUDIO.	163
6.4. RESULTADOS TEÓRICOS PARA LA ADSORCIÓN DE NBD EN HOPG.	167
6.5. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FUERZAS ELÉCTRICAS.	171
6.6. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FUERZAS CON SONDA KELVIN.	173
6.7. CONCLUSIONES.	177
6.8 REFERENCIAS	179
CAPITULO 7. PELÍCULAS DELGADAS PRODUCIDAS POR ELECTROGRAFTING USANDO SALES DE ARILDIAZONIO O YODUROS DE ARILO	181
7.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.	182
7.2. DETALLES EXPERIMENTALES.	183
7.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	183
7.2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT	183
7.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ELECTROGRAFTING PARA NBD E INB.	184
7.4. CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS DE NBD E INB.	186
7.5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE NITROBENCENO.	189

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

7.6. PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA DE CARGA EN PELÍCULAS DE INB Y NBD.	193
7.7. CONCLUSIONES.	195
7.8. REFERENCIAS.	197

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	195
-----------------------------------	-----

PUBLICACIONES

GLOSARIO DE TERMINOS

AGRADECIMIENTOS

CURRÍCULUM VITAE

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La modificación de superficies se ha convertido en los últimos años en una de las opciones favoritas para controlar y cambiar las características fisicoquímicas de materiales.^{1,2} La gran ventaja que presenta esta aproximación es la posibilidad de manipular propiedades superficiales de una manera versátil y sencilla. Esto es realmente útil a la hora de preparar y diseñar nuevos materiales, ya que permite impartir nuevas propiedades a sus superficies manteniendo a la vez la estructura y propiedades del *bulk* intactas.

La creciente importancia en el estudio de las superficies y sus propiedades ha ido unida, sin ninguna duda, al desarrollo del campo conocido como Nanociencia. Esto se debe a la enorme importancia que adquiere la superficie a medida que el sistema a estudiar es más pequeño (aumento de la relación superficie/volumen). Es precisamente por esto que los procesos de modificación que generan un sistema controlado en la nanoescala son especialmente importantes en el desarrollo de este campo.^{3,4} Según la estrategia de modificación utilizada se puede hablar de procesos *top down* (se parte de un bloque del material que se va estructurando, ej. técnicas de litografía) o procesos *bottom-up* (se nanoestructura el material a partir de unidades de construcción como son átomos o moléculas, ej. autoensamblaje).^{3,5} Algunos de estos procesos se recogen en la Figura 1.1.⁶

1

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

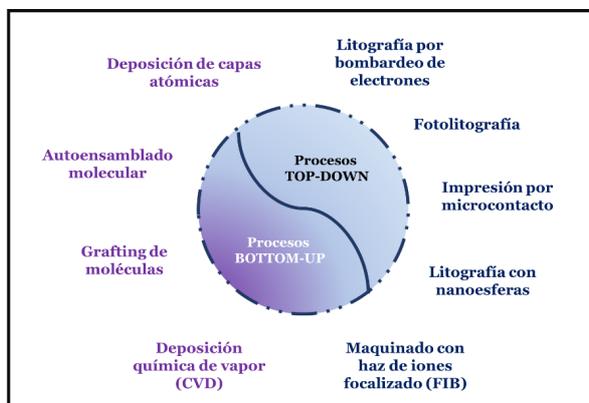


Figura 1.1. Clasificación de los distintos procesos de modificación de materiales nanoestructurados según la aproximación que se realiza.

La modificación de superficies con capas moleculares ha sido de especial importancia en las últimas décadas.^{3,7} Este interés surge por el hecho de que con unos pocos nanómetros de espesor se pueden controlar extraordinariamente bien las propiedades de la interfase. Si se escogen cuidadosamente los reactivos químicos necesarios es posible incorporar a una superficie tanto compuestos orgánicos como proteínas o complejos metálicos, obteniéndose una superficie modificada químicamente.⁷ Es por ello que tras los primeros trabajos de Lane y Hubbard donde se utilizaban alquenos y alquinos para generar capas orgánicas sobre superficies de platino,⁸ el término de superficie o electrodo modificado químicamente ha sido ampliamente utilizado y los conocimientos sobre las técnicas para llevar a cabo la funcionalización y los efectos que producen en las propiedades fisicoquímicas se han incrementado de manera extraordinaria.

Hay muchas técnicas para generar una capa delgada de moléculas sobre la superficie de un material. Si se busca una interacción específica, la composición química de la superficie determina en gran parte tanto la técnica como la especie modificante a emplear. La pérdida de versatilidad que esto implica se compensa, en la mayoría de los casos, con la mayor estabilidad que presentan estos sistemas frente a los que se basan en la simple fisisorción molecular. En definitiva, cuando se funcionaliza una superficie se busca conseguir el mayor nivel de control posible a nivel molecular. Para ello se deben tener en cuenta diferentes aspectos como pueden ser el empaquetamiento de la capa generada, la densidad y concentración de moléculas en superficie o la estabilidad de la interacción. En la tabla 1.1 se presentan las principales técnicas

2

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

para generar estas capas, así como los principales sustratos que pueden ser funcionalizados empleándolas.³

En esta tesis, nos centraremos en algunos procesos bottom-up que dan lugar a capas orgánicas fuertemente adsorbidas sobre sustratos sólidos. Esta modificación se puede realizar bien mediante la fisorción de las moléculas sobre la superficie⁹ o bien buscando alguna interacción específica que de origen a un enlace de tipo de covalente entre el modificante y el material.¹⁰ El método de preparación determina en gran medida la estructura de la capa orgánica generada y, por tanto, influye en las propiedades fisicoquímicas de la superficie modificada. En el proceso de fabricación de nanodispositivos, controlar propiedades como humectabilidad, conductividad, reactividad, protección frente a la corrosión o estabilidad es un objetivo primordial. La funcionalización de superficies permite, por ejemplo, cambiar la hidrofobicidad de una superficie formando una película orgánica con un grupo terminal CH₃ (hidrofóbico) o COOH (hidrofílico).¹¹ Otro ejemplo es la posibilidad de realizar *coatings* que sean biocompatibles, lo cual es de enorme interés en campos como la biomedicina.¹² Por estos y muchos otros ejemplos, su importancia en campos como la electrocatálisis, la energía, la corrosión, la electrónica molecular o el desarrollo de sensores/biosensores es indiscutible.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

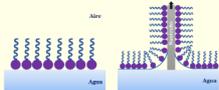
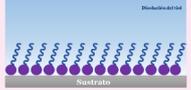
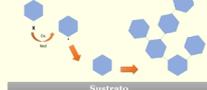
Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Tabla 1.1. Principales técnicas empleadas para la modificación superficial con moléculas orgánicas.

	Langmuir-Blodgett	Monocapas autoensambladas	Grafting covalente
Descripción	<p>Esta técnica está basada en la interacción entre moléculas anfipáticas en agua que crean una capa ordenada de moléculas en la interfase líquido-aire. Aplicando una presión lateral se aumenta el orden y empaquetamiento para formar una capa molecular compacta en la interfase aire-agua. Cuando se hace pasar un sustrato sólido con una velocidad controlada a través de ella se produce la transferencia a este sustrato.¹³</p> 	<p>Las moléculas orgánicas presentan algún tipo de interacción química específica y se pueden ensamblar espontáneamente. La molécula presenta un grupo funcional que tiene afinidad por la superficie y provoca la formación de un enlace químico entre ellas.^{14,15}</p> 	<p>Normalmente, se usa un estímulo externo para iniciar una reacción química que resulta en la formación de un enlace químico irreversible entre el modificador y la superficie.^{16,17}</p> 
Modificantes	Ácidos alquílicos (R-COOH) Otras	Tioles (R-SH) Silanos (R-SiX ₂)	Especies precursoras de radicales aromáticos (sales de arildiazonio, yoduros de arilo, etc.)
Sustratos	Óxidos metálicos (Al ₂ O ₃ , AgO) Superficie polar o iónica.	Metales (Au, Ag, Cu) Cualquier sustrato	Carbones, Metales, Semiconductores
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Método sencillo - Alta versatilidad - Se puede formar más de una capa 	<ul style="list-style-type: none"> - Facilidad de preparación. - Alta estabilidad del enlace S-Au. - Alta versatilidad en cuanto a moléculas que se pueden adsorber 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto número de sustratos modificables - Proceso de modificación rápido. - Alta estabilidad
Inconvenientes	<ul style="list-style-type: none"> - Baja estabilidad - Posible presencia de contaminación desde la disolución 	<ul style="list-style-type: none"> - Están limitadas a una sola capa. - El proceso de modificación puede durar muchas horas o incluso días. - Baja estabilidad en condiciones extremas - Su aplicación está limitada al uso de metales cuando se usan tioles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difícil control a nivel de monocapa. - Generalmente dan lugar a estructuras desorganizadas. - Baja disponibilidad de moléculas que pueden generar especies radicalarias.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

Como se puede observar, la adecuación de una técnica u otra dependerá en gran medida de la aplicación para la que se va a emplear el sistema y la superficie que se desea modificar. A continuación, vamos a comentar en detalle los aspectos fundamentales de las dos técnicas utilizadas en este trabajo: las monocapas autoensambladas y las capas generadas por *electrografting* covalente de especies radicalarias.

1.1 MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS DE TIOLES SOBRE ORO.

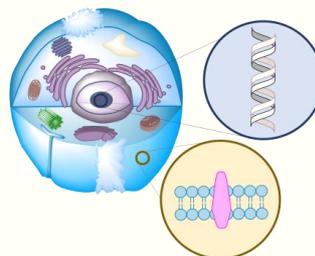
Las monocapas autoensamblada (SAM, del inglés *Self-Assembled Monolayer*) han sido y siguen siendo un ejemplo extraordinario de la posibilidad de modificar una superficie con control a nivel molecular.^{3,14,15} Desde los primeros trabajos de Nuzzo y Allara en los años 80 sobre la adsorción de alcanotioles sobre superficies de oro,^{18,19} se han publicado numerosos artículos estudiando tanto aspectos fundamentales como aplicados de estos sistemas.

El concepto de autoorganización consiste en el fenómeno por el cual ciertos átomos y moléculas adquieren una estructura ordenada de manera espontánea.^{15,20} Este proceso tiene como fuerza impulsora por un lado, el propio orden que se establece y, por otro, las interacciones que aparecen entre las unidades que se autoensamblan. En definitiva, la idea detrás de la autoorganización es que las moléculas siempre van a buscar minimizar su energía interaccionando con las moléculas adyacentes y reorientándose. Se pueden encontrar numerosos procesos de autoorganización en la naturaleza,²¹ donde son fundamentales para, por ejemplo, la existencia de capas lipídicas que conforman la estructura de las membranas biológicas. Sin embargo, el hecho de que estos procesos puedan ocurrir espontáneamente en una superficie y que puedan funcionalizarla de manera sencilla y con una gran versatilidad hizo que estos sistemas se implementaran en numerosas aplicaciones en

La autoorganización, un proceso no exclusivo de un laboratorio.

Los procesos de autoorganización no sólo ocurren a nivel de laboratorio. En biología se pueden encontrar numerosos ejemplos. El fenómeno más visual de un proceso espontáneo en la naturaleza es la formación de bicapas lipídicas en las membranas celulares. Sin embargo, existen multitud de procesos tales como el plegamiento de proteínas y biomoléculas.

Estructuras tan determinantes para la vida como la del ADN o algunas proteínas fundamentales están formadas por la autoorganización de unidades más pequeñas, bases nitrogenadas o aminoácidos.



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

Nanociencia, desde el uso en sistemas de reconocimiento molecular a sistemas utilizados en electrónica molecular.^{22,23}

Como hemos visto, existen muchas moléculas que pueden sufrir procesos de autoorganización (silanos, fosfanos, tioles, etc.). Sin embargo, entre ellos, el sistema más estudiado ha sido la adsorción de especies que contienen S sobre sustratos de oro, especialmente en el plano (111) de este metal.¹⁵ La elección de este plano como superficie utilizada en la mayoría de los estudios se basa en que es la cara cristalina con una menor energía superficial. No obstante, también se han realizado estudios sobre la adsorción de estas especies en otros tipos de sustratos tales como sustratos policristalinos, nanopartículas o clústeres.²⁰

Uno de los motivos para que la interfase S-Au haya sido establecida como modelo es la facilidad de preparación de estos sistemas. La gran afinidad entre el S y la superficie de oro permite la formación de un enlace covalente altamente estable en condiciones ambientales, con una energía de alrededor de 50 kcal mol⁻¹ para alcanotioles sobre Au(111).¹⁵ Además de esa fuerte interacción S-Au las interacciones entre moléculas adyacentes y/o entre molécula/sustrato determinan tanto la estructura superficial que se observa como las propiedades que tienen esas superficies, como se verá en la presente tesis. Sin embargo, a pesar del interés tecnológico de estos sistemas y los numerosos estudios realizados, la interfase S-Au sigue siendo uno de los temas más controvertidos en Nanociencia. A continuación, comentaremos algunos aspectos importantes en lo que se refiere a estos sistemas.

1.1.1. LA ESTRUCTURA DE UNA SAM. UN ESQUEMA SENCILLO QUE ENCIERRA UNA GRAN COMPLEJIDAD.

Antes de comentar aspectos complejos de estas estructuras es necesario comenzar conociendo su estructura básica. Independientemente de la molécula a utilizar, estos sistemas se pueden dividir básicamente en tres zonas: grupo cabeza, esqueleto y grupo terminal o cola.^{15,20}

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

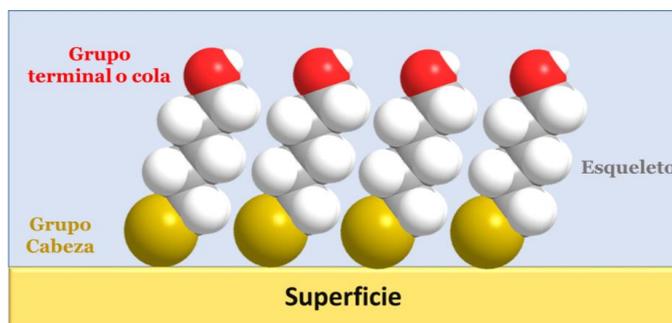


Figura 1.2. Esquema general de una monocapa autoensamblada de un alcanotiol sobre una superficie sólida.

El grupo cabeza consiste en la parte de la molécula que está en contacto directo con la superficie, tiene una alta afinidad con ella y establece un enlace químico con la misma. En el caso de los tioles, este grupo cabeza consiste en el grupo $-SH$, que se enlaza covalentemente a la superficie debido a la alta afinidad del átomo de S con la superficie de oro.

A continuación, se encuentra el esqueleto, el cual consiste en la propia estructura química de la molécula unida al grupo cabeza. Esta parte puede ser tanto alifática como aromática y puede incluir grupos funcionales en diferentes posiciones. Los cambios estructurales en esta parte provocarán diferencias en la energía de adsorción de la molécula debido a la contribución en esa energía de los siguientes aspectos:

- Las fuerzas de interacción entre las propias moléculas. Por ejemplo, el largo de cadena en los tioles alifáticos influye en el valor de las fuerzas de van der Waals (vdW) entre las diferentes unidades que conforman la SAM.^{24,25}
- La interacción entre molécula-sustrato. Se ha demostrado que los anillos aromáticos de diferentes tioles establecen interacciones del tipo vdW con el sustrato metálico.²⁶ Además, los heteroátomos presentes en ese esqueleto pueden formar enlaces con la superficie metálica.²⁷⁻²⁹

Para hacernos una idea de la importancia del papel que juega el esqueleto en la estabilización del sistema, cuando hablamos de alcanotioles, con cada unidad CH_2 añadida, se aumenta aproximadamente 0.1 eV las fuerzas intermoleculares.^{14,15} Un aspecto a tener en cuenta es que modificando este esqueleto podemos modificar el espesor de la capa orgánica, modulando de esta manera propiedades tales como la conducción electrónica³⁰ o propiedades como la función

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

trabajo.^{31,32} Esta característica es de especial importancia en campos como la nanoelectrónica, donde se abre la posibilidad de tener capas con propiedades eléctricas controladas variando exclusivamente el espesor de la película generada.

Por último, la parte de la capa expuesta a la superficie se denomina grupo terminal. Este grupo es el que realmente le proporciona muchas de las propiedades fisicoquímicas a la superficie. Modificándolo se pueden diseñar dichas propiedades, influyendo este cambio, en algunos casos, en la orientación y posición que adopta la molécula sobre la superficie. Así, si queremos obtener una superficie hidrofóbica utilizaremos un tiol que tenga como grupo terminal un grupo no polar como un $-CH_3$. Sin embargo, si queremos que la superficie sea hidrófila utilizaremos un grupo como el $-COOH$. Por otro lado, este grupo puede servir como grupo reactivo para generar una segunda modificación química y crear sistemas mucho más complejos.

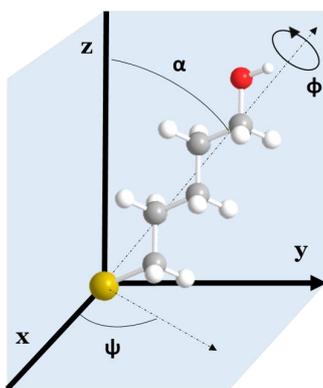


Figura 1.3. Representación de los posibles grados de libertad en la adsorción de una molécula en una superficie.

El esquema general para una SAM es bastante sencillo. Sin embargo, debido al gran número de grados de libertad, cuando una molécula se adsorbe sobre una superficie la situación es muy compleja. Como se puede observar en la Figura 1.3, a las tres coordenadas para la traslación (x, y, z) relativas a la superficie y las tres coordenadas para la orientación que se pueden describir con un sistema de coordenadas colocado en el azufre, hay que añadir los ángulos de torsión (ϕ), inclinación (α) y precesión (ψ), definidos por la orientación de la molécula con respecto al sustrato. Por tanto, dilucidar cómo se coloca una molécula sobre una superficie es una tarea bastante compleja que requiere la combinación de técnicas experimentales de superficies

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

(Microscopía de Efecto Túnel (STM), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia Infrarroja de Reflexión y Absorción con Modulación de la Polarización (PM-IRRAS), Difracción de rayos X, etc.) con avanzados cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

1.1.2. EL PROCESO DE AUTOENSAMBLADO EN LA SUPERFICIE. UN SISTEMA DINÁMICO.

Las SAMs de tioles se pueden preparar tanto desde fase gas como desde disolución de la molécula en diferentes disolventes. Sin duda, debido a su facilidad, el método favorito es este último. Las condiciones para el proceso de autoensamblado son altamente dependientes de la molécula a utilizar. Así, la inmersión para obtener SAMs de tioles alifáticos de cadena larga lleva alrededor de 12 horas mientras que para tioles alifáticos de cadena corta esta puede extenderse hasta 24 horas.^{15,33} Por otro lado, los tioles aromáticos han presentado buenos resultados a tiempos cortos de 30 min a 2 horas.^{34,35}

Cuando se realiza la adsorción en una superficie plana como el Au(111) el proceso de adsorción y formación de la película consta de diferentes fases tal y como se representan en la Figura 1.4.

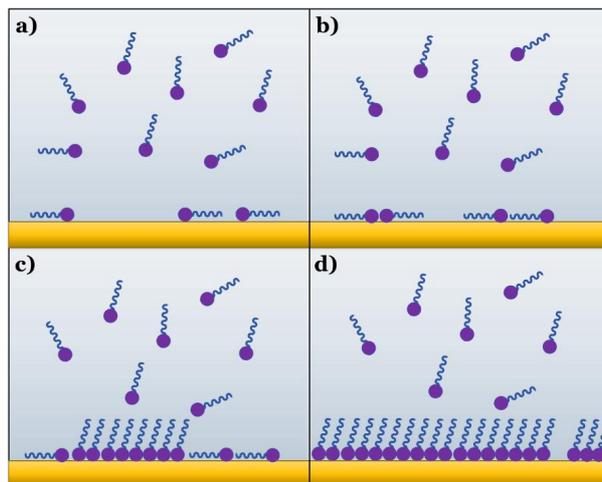


Figura 1.4. Esquema del proceso de formación de una SAM: a) fisiorción de las moléculas sobre la superficie; b) quimisorción en una fase *lying down*; c) transición de la fase *lying down* a la fase *standing up*; d) resultado final de una capa densa y ordenada.

En primer lugar, ocurre la formación de la fase *lying down* con las moléculas colocadas de forma paralela a la superficie. A medida que van llegando nuevas moléculas a la superficie desde el seno de la disolución, se produce una transición de la fase *lying down* a la configuración *standing*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

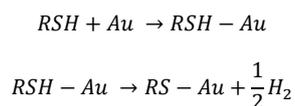
Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

up con la consecuente formación de la red del tior en una capa densa y ordenada.^{20,36} Se ha podido observar la fase lying down y cómo esta pasa a la fase densa a medida que se incrementa el número de moléculas.^{37,38}

Formalmente, el proceso de adsorción puede escribirse de la siguiente manera:



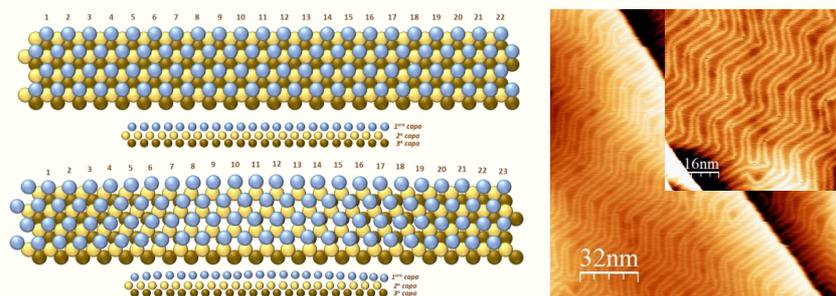
De manera resumida, la quimisorción de un tior implica la formación de un enlace covalente S-Au perdiendo el grupo sulfhidrilo (-SH) el átomo de hidrógeno.³⁹ Aunque el mecanismo de la siguiente reacción no está claro, se ha propuesto que ocurre a través de una adsorción oxidativa del grupo -SH del tior,¹⁴ desconociéndose aún la naturaleza química de la especie generada.

Es importante destacar que, debido al fuerte enlace oro-tiolato (2-3 eV)¹⁵ que se forma en superficie, durante el proceso de quimisorción de los tioles se produce una fuerte reconstrucción del sustrato. Esto tiene como consecuencia la aparición de los llamados *pits*. Estas estructuras son características de las SAMs de alcanotioles y se observan en STM como regiones negras que son, en definitiva, depresiones de profundidad monoatómica. Se acepta de

Reconstrucción de la superficie de Au(111).

La cara (111) es la de mayor densidad de átomos de todas las encontradas para la estructura FCC del oro. En este plano se obtienen distancias entre los átomos vecinos de 0.2884 nm y una distancia entre planos de 0.246 nm.

En contraste con otros metales, en ciertas ocasiones el oro presenta una reconstrucción 22x3. Esta estructura aparece como consecuencia de una contracción de la primera capa superficial de aproximadamente un 4.4% con respecto al bulk. Es por ello que se genera una alta tensión superficial que tiende a reducirse disminuyendo las distancias entre átomos de oro vecinos. Así, 23 átomos de oro ocupan el espacio correspondiente a 22 átomos de oro en la superficie sin reconstruir. Como se puede ver en la imagen, en STM se puede distinguir una superficie reconstruida por la característica estructura en zig-zag periódica sobre la superficie, conocida como herringbone.



10

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

forma general que la formación de estas vacancias (sitios de la superficie de donde han salido átomos superficiales) puede ser explicada por la salida de átomos de oro de la primera o segunda capa del sustrato para formar el complejo oro-tiolato. Luego, estas vacancias monoatómicas, mediante un proceso de difusión y coalescencia, crecen hasta formar las islas observadas por STM.^{15,20,40} Como veremos más adelante, explicar la presencia de estas estructuras ha originado un amplio debate en lo que se refiere al modelo de adsorción de estas especies.

1.1.3. LAS PRINCIPALES REDES SUPERFICIALES FORMADAS PARA SAMS DE TIOLES.

En los estudios de STM para SAMs de tioles alifáticos sobre la cara (111) se han encontrado principalmente redes densas con un cubrimiento superficial (θ_{sup} , número de unidades de adsorbato entre el número de átomos de la superficie que intervienen en la celda unidad) de 0.33 formando redes ordenadas del tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ y su superred, conocida como $c(4 \times 2)$.^{15,20} Para tioles de cadena corta, como el metanotiol y etanotiol, se ha observado además la red (3×4) .^{38,41} Todas estas redes tienen en común que tienen un cubrimiento $\theta_{sup} = 0.33$ y que la distancia entre tioles vecinos es de 0.5 nm y como se muestra en la Figura 1.5.

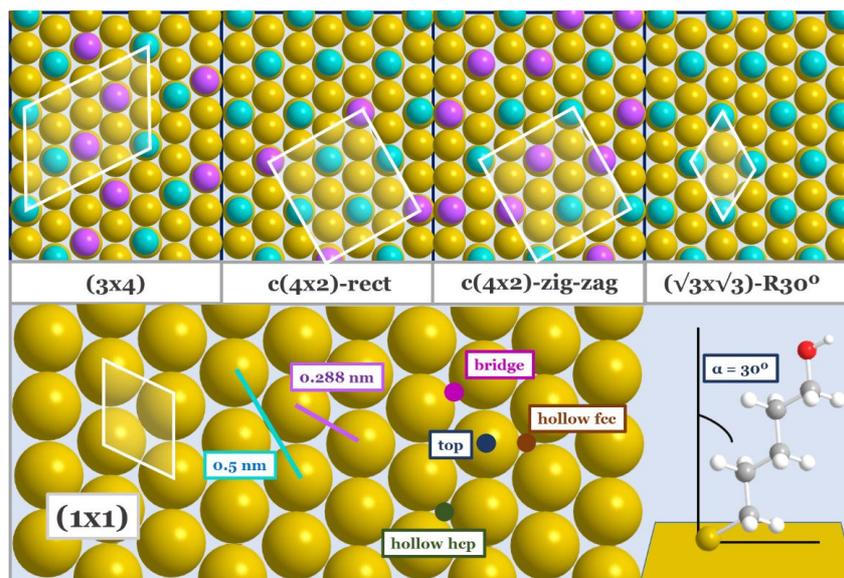


Figura 1.5. Panel superior - Principales redes encontradas para alcanotioles sobre el plano (111) del oro. Panel inferior - Celda unidad de la superficie (1 x 1) junto con las distancias principales. Sitios de adsorción sobre la superficie. Esquema de la adsorción de un alcanotiol mostrando un ángulo de 30°.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

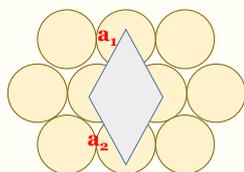
25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.**

Notación de Wood para redes superficiales.

A la hora de nombrar las redes ordenadas que se forman en una superficie monocristalina hay dos opciones: la notación de Wood y la notación matricial. Por simplicidad, en esta tesis doctoral se ha empleado la primera.

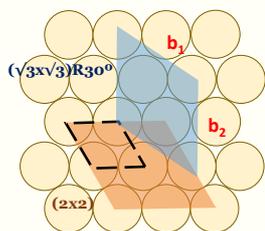
Lo primero que se define para poder emplearla es la celda unidad del sustrato. La celda unidad es la más simple que se repite en una estructura superficial ordenada. En el caso de la cara (111) es la celda (1 x 1):



Una vez establecida la celda unidad del sustrato la notación Wood consiste en establecer una celda unidad del adsorbato (los vectores b_1 y b_2) con respecto a los vectores de la celda unidad del sustrato. De esta manera la red se nombra:

$$(|b_1|/|a_1| \times |b_2|/|a_2|)$$

Además, si existe una rotación con respecto a la celda unidad del sustrato, se añade el ángulo en grados. A continuación se muestran dos ejemplos, una celda (2x2) en naranja y una celda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ en naranja.



La red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ es, probablemente, la más conocida para este tipo de sistemas. La celda unidad se puede ver como un paralelepípedo, rotado 30° con respecto a la celda unidad del sustrato, donde la distancia entre átomos de azufre es $\sqrt{3} \times d$, siendo d la distancia entre átomos del sustrato. La distancia entre tioles vecinos, determinada a partir de medidas por difracción de electrones y STM, es de 0.5 nm.^{42,43} Por otro lado, algunos estudios por espectroscopia infrarroja mostraron que la molécula adsorbida presenta un ángulo de 30° con respecto a la normal.⁴⁴

Una vez se conocen las distancias del tiol en la red, es necesario establecer en qué posición se adsorben las especies con respecto al sustrato. Numerosos estudios han evaluado el sitio de adsorción de los átomos de azufre en la superficie. Haciendo uso de cálculos teóricos y evaluándose todas las posiciones superficiales posibles, se encontró que el sitio preferencial de adsorción del átomo de S debía ser cercano al *bridge*. Sin embargo, datos por difracción de rayos X indicaban que el azufre se encontraba en *top* con respecto al átomo de oro de la superficie,⁴⁵ el sitio más desfavorable según los cálculos teóricos.⁴⁶ Esto se pudo explicar posteriormente mediante el desarrollo de los modelos de adátomos, los cuales serán brevemente comentados más adelante.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

En cuanto a la red $c(4 \times 2)$ presenta una celda unidad cuatro veces mayor, aunque tiene el mismo cubrimiento que la anterior. Esta red puede ser vista como una superred de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, cuya nomenclatura es $p(2\sqrt{3} \times 3)$ si se refiere al sustrato. Al contrario que en el caso de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, en esta red las moléculas adsorbidas no son equivalentes. Las diferentes conformaciones que pueden adoptar las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas origina una gran diversidad en esta red, observándose diferentes fases para la misma estructura, de las cuales las más comúnmente encontradas son la fase en zigzag y la rectangular, como se puede observar en la Figura 1.5.⁴⁷ Aunque las redes comentadas son las que se encuentran en una mayor proporción, no son las únicas estructuras superficiales que se han observado cuando se realiza la adsorción de alcanotioles. Para tioles de cadena corta es común encontrar redes diluidas donde el cubrimiento está por debajo de 0.33.

La red ordenada que forma la molécula sobre la superficie es altamente dependiente de su estructura química. Por ejemplo, en los tioles alifáticos, a medida que se incrementa el largo de cadena, se produce un aumento de la proporción $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ / c(4 \times 2)$.⁴⁸ Así para tioles con $n > 10$ es común encontrar como red predominante la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ mientras que en el caso de tioles cortos con $4 < n < 10$ se encuentra como red más abundante la $c(4 \times 2)$. Como consecuencia, en el hexanotiol se ha observado que las predominancia de la red $c(4 \times 2)$ es del 80% frente a la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ que consta de un 20%.¹⁵ Sin embargo, para tioles largos como el dodecanotiol estos números se invierten.⁴⁹ Un dato interesante en cuanto a esta proporción es que estudios de SAMs del hexanotiol mostraron por STM que las redes $c(4 \times 2)$ y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ se pueden interconvertir sin ningún problema, lo cual indica que ambas redes deben tener una energía y estabilidad similar.⁵⁰

Las redes que se han comentado aquí son las relativas a los tioles alifáticos, que son los más conocidos. Sin embargo, hay que destacar que cuando se habla de tioles aromáticos o tioles complejos la situación se complica bastante más. En este caso, las interacciones anillo-sustrato o heteroátomo-sustrato comienzan a jugar un papel importante. Así, se encuentran redes diferentes a las comentadas anteriormente como pueden ser el caso del ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) que forma una red $(\sqrt{3} \times 4)$ sobre $Au(111)$ ³⁵ o la mercaptopiridina cuya adsorción genera una red $(7 \times \sqrt{3})$.⁵¹

1.1.4. LAS SAMs DE TIOLES, UN SISTEMA ÚTIL EN MÚLTIPLES APLICACIONES.

Desde un punto de vista tecnológico, las SAMs de tioles pueden ser vistas como aislantes de espesor controlado que sirven para conectar diferentes especies (moléculas pequeñas,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

biomoléculas, nanopartículas, etc.) a la superficie. Las aplicaciones de las SAMs se han desarrollado sobre todo en el campo de la nanotecnología. Esto se debe a que, en esta área, tener una superficie altamente definida en la nanoescala es de enorme interés. Una de las principales aplicaciones es la estabilización y funcionalización de objetos nanométricos (nanopartículas, nanowires, etc.). De hecho, una de las rutas de síntesis de nanopartículas más utilizadas, eficaz y conocida es la síntesis de Brust-Schiffrin, que tiene como base el uso de especies tioladas para el control del crecimiento de las mismas.¹⁵

Otra aplicación importante de las SAMs de tioles es en la fabricación de nanodispositivos. En la mayoría de los casos se recubre la superficie con una SAM para obtener las propiedades buscadas para la aplicación de interés. Ha destacado, por ejemplo, el empleo de estos sistemas para realizar recubrimientos de protección frente a la corrosión o para modificar la fricción u otras propiedades importantes en el diseño de un dispositivo. Por otro lado, en el campo de los sensores las SAMs se han vuelto elementos imprescindibles para el anclaje de otros elementos de interés a la superficie (nanopartículas, biomoléculas, complejos metálicos, etc). Esta capacidad para anclar cualquier elemento a la superficie de forma controlada y estable hace que se puedan usar estos sistemas como base para crear nanomateriales con capacidad de transporte por ejemplo de fármacos o biomoléculas, lo cual es especialmente interesante en el campo de la biomedicina.⁵²

Por último, un campo en el cual están siendo realmente importantes las monocapas autoensambladas es el de la electrónica molecular. La gran variedad de superficies que se pueden obtener variando exclusivamente el esqueleto o el grupo funcional terminal de la molécula hace que las propiedades conductoras y de transferencia de carga puedan ser controladas de manera sencilla.³

1.1.5. DESORCIÓN ELECTROQUÍMICA DE SAMS DE TIOLES, UNA INFORMACIÓN IMPRESCINDIBLE

En muchas aplicaciones es importante conocer la estabilidad electroquímica de la SAM. La estabilidad es uno de los principales problemas que presentan los sistemas basados en la adsorción de tioles sobre superficies metálicas. Cuando el potencial es llevado a valores suficientemente negativos, aparece un pico de desorción catódico cuyo potencial de pico es característico de la especie estudiada.^{53,54} Esta información es de una gran importancia debido a que el valor de potencial al que se desorbe, unido al dato de densidad de carga asociada al pico, nos da una idea de la estabilidad y del cubrimiento superficial.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

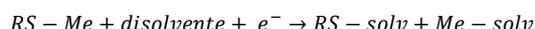
Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

El proceso de desorción de un tiol de una superficie metálica viene representado por la siguiente reacción:



Donde el término de los productos se corresponde con las especies tiolato (RS-solv) y la superficie metálica (Me-solv) solvatadas.

El valor del potencial de pico depende de muchos factores, siendo los más influyentes la energía de adsorción del tiol sobre la superficie y la energía de hidratación de las especies tiolato generadas durante la desorción. En la primera contribuyen tanto la fuerza del enlace S-Au covalente como las fuerzas de vdW que aparecen entre las moléculas.⁵³ Estas conclusiones se han extraído, por un lado, de diferentes estudios donde se ha demostrado que un mismo tiol preparado sobre las caras (100) o (110), donde el enlace S-Au es más fuerte que en la (111), presenta un potencial más negativo que en la cara (111).^{53,55} Por otro lado, se sabe que a medida que aumenta el largo de la cadena hidrocarbonada el pico de desorción aparece a potenciales más catódicos. Esto es consecuencia directa del aumento de las fuerzas de vdW al añadir unidades CH₂.⁵⁶

En cuanto a la estimación del cubrimiento de tiol en la superficie, se hace a partir de la carga asociada al pico de desorción. Para ello se considera la densidad de carga asociada a un proceso monoeléctrico sobre una superficie perfecta de Au(111). Este valor es de 222 μC/cm², lo que implica que si el cubrimiento de la monocapa fuera igual a 1, es decir, que cada átomo de oro estuviera enlazado a un tiol, la densidad de carga asociada al pico de desorción sería dicho valor. De esta manera aplicando ese criterio tenemos que:

$$\theta = \frac{Q_{pico}}{A_{electrodo}} * \frac{1}{222 \frac{\mu C}{cm^2}}$$

Por ejemplo, para un tiol que forme una red (√3 x √3)R30° el cubrimiento será del 0.33. Aplicando la expresión anterior se puede deducir que dicho pico tendrá asociada una densidad de carga de 75 μC/cm².

En conclusión, la información que proporciona la desorción electroquímica de una SAM relacionada con la estabilidad y la estructura superficial es altamente relevante. En esta tesis doctoral, esta información será obtenida para cada uno de los sistemas estudiados con el fin de establecer comparaciones entre ellos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

1.1.6. EL RETO DE BUSCAR UN MODELO UNIFICADO QUE EXPLIQUE LA INTERFASE S-AU

A principio de siglo, se aceptaba un modelo bastante sencillo para la adsorción de este tipo de moléculas que consiste en el anclaje directo del átomo de S de un radical tiolo a través de un enlace covalente en las posiciones *bridge* y *hollow* de la superficie sin reconstruir.^{15,20} Sin embargo, este modelo dejaba muchas preguntas sin responder como pueden ser la existencia de la red $c(4 \times 2)$ o la presencia de las vacancias o *pits* en la superficie. Además, los datos obtenidos para estos sistemas mediante el uso de DFT y de algunas técnicas de sincrotrón no eran coherentes con este modelo, ya que mientras los datos experimentales indicaban que el átomo de S de adsorbe en *top*, los cálculos teóricos indicaban que esta era la posición menos favorable.^{45,57} Este modelo tampoco explica la adsorción de especies tioladas en clústeres de oro, donde se encontró que a cada átomo de Au se unen dos átomos de azufre, formando lo que se conoce como motivo *staple* (RS-Au-SR). Por ello, fue necesario buscar nuevos modelos para describir la interfase S-Au.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

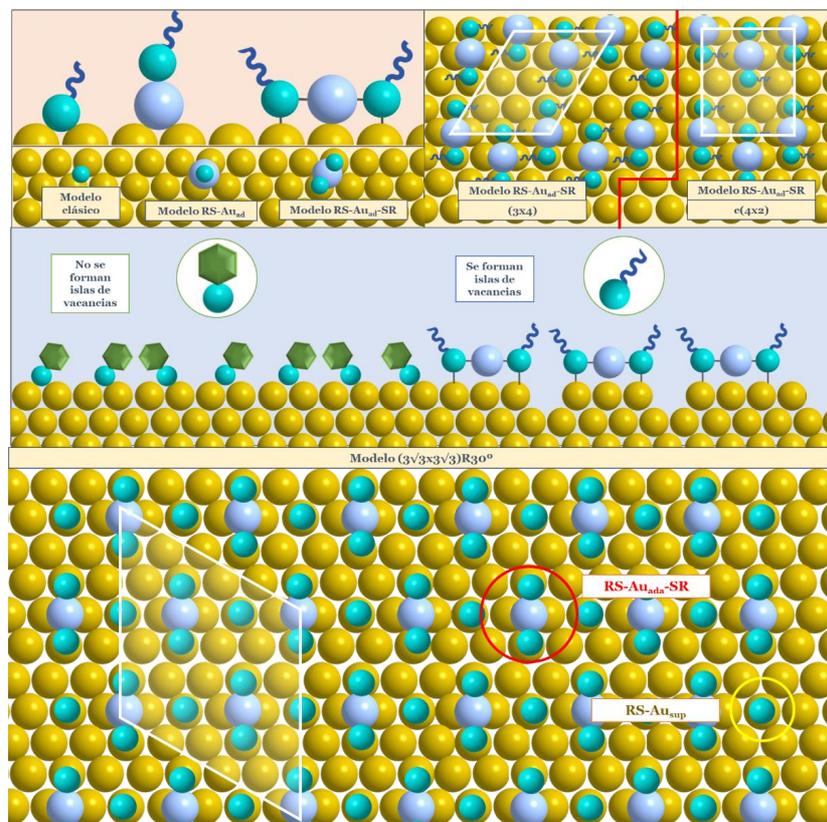


Figura 1.6. Panel superior - Modelos empleados para la explicación de la interfase S-Au. Formación de las redes (3 x 4) y c(4 x 2) a partir de unidades RS-Au_{ad}-SR. Panel central - Adsorción de tioles aromáticos frente a los tioles alifáticos. Panel inferior - Modelo (3√3 x 3√3)R30° para explicar la adsorción de alcanotioles sobre Au(111).

Los modelos propuestos incorporaron a partir de ese momento adátomos de oro (átomos individuales de menor coordinación respecto de los átomos superficiales) en la formación de las SAMs, basándose en la fuerte reconstrucción de la superficie que provoca la adsorción de estas especies.²⁰ De esta manera, estos modelos proponen que se forman complejos oro-tiolato en la interfase S-Au gracias a la presencia de estos adátomos, lo cual aporta una explicación adecuada a la observación de vacancias sobre la superficie, ya que es necesario sacar de la superficie átomos de oro para formarlos. Aunque se han propuesto diferentes estequiometrías para dicho complejo superficial, las que más éxito han tenido son la 1:1 (RS-Au_{ad})⁵⁸ y 1:2 (RS-Au_{ad}-SR)^{59,60}. La estructura de estos dos complejos se puede observar en la Figura 1.6. En el primer caso se

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

forma un enlace de un tiolato a un adátomo de oro de tal forma que el tiolato queda en posición *top* con respecto al adátomo, encontrándose este en posición *bridge*. Por otro lado, el modelo RS-Au_{ad}-SR consiste en dos tiolatos unidos a cada lado de un adátomo de oro colocado en una posición *bridge*. Por tanto, en este caso, los átomos de azufre quedan en posición *top* con respecto a los átomos de oro superficiales. Además, cabe tener en cuenta que en este caso es posible tener dos isómeros del complejo, *cis* (las cadenas orientadas hacia el mismo lado) y *trans* (las cadenas orientadas hacia lados distintos), que se pueden interconvertir sin ningún problema.

El modelo RS-Au-SR es compatible con algunas observaciones experimentales como por ejemplo, el cubrimiento de adátomos, que son imposibles de explicar si se formaran especies RS-Au. Si asumimos el modelo RS-Au, el cubrimiento obtenido tendría que ser el doble del encontrado ($\theta_{ad\ teo} = 0.33$ frente a $\theta_{ad\ exp} = 0.12$) debido a que por cada molécula de tiol tendría que salir un adátomo de oro. El cubrimiento de adátomos necesario para aplicar el modelo RS-Au_{ad}-SR es de 0.17, una cifra bastante aproximada a la encontrada experimentalmente. Además, se ha encontrado que el modelo RS-Au_{ad}-SR es el que presenta mayor estabilidad termodinámica usando cálculos ab initio en términos de energía libre superficial.

A pesar de explicar muchas de las observaciones experimentales, el gran problema que tiene el modelo RS-Au_{ad}-SR es que sólo es aplicable a la red $c(4 \times 2)$. Por tanto, la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, en la cual todas las moléculas son equivalentes, no puede ser explicada con este modelo. Por otro lado, aunque el modelo RS-Au_{ad} puede explicar ambas redes, no explica el cubrimiento de vacancias encontrado, como hemos comentado.

A partir de aquí, con el fin de encontrar un modelo que proporcione una explicación factible a todos los datos experimentales encontrados, surgieron modelos basados en radicales tiolos (RS*),⁶¹ unidades RS-Au_{ad}⁵⁸ o combinación de unidades RS-Au_{ad}-SR con especies RS⁻. En 2014, Carro y colaboradores propusieron un modelo de la interfase S-Au formada por la combinación de 3 unidades RS-Au_{ad}-SR con 3 radicales RS⁻.⁶² Esta propuesta ya había sido utilizada con éxito para explicar la estructura $c(4 \times 2)$ ^{63,64} pero además este modelo $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ resultó no sólo ser aplicable para $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sino que da una explicación adecuada a la interconversión de redes y ser coherente con el aumento de la proporción de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a medida que el número de unidades de CH₂ en el esqueleto de un tiol alifático aumenta. Además, proporciona un $\theta_{vac} = 0.11$, bastante cercano al experimental. Este modelo ha sido validado recientemente a través de datos de sincrotrón que revelan que tanto el cubrimiento de adátomos como las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

posiciones de los átomos de S sobre la superficie son coherentes con lo propuesto en él.⁶⁵ Por tanto, es un modelo que da una visión unificada de la interfase de los tioles alifáticos basada en los complejos de adátomos.

Aunque se han hecho grandes avances en explicar la interfase de los tioles alifáticos, encontrar un modelo unificado que explique la adsorción de cualquier especie tiolada sigue siendo objeto de estudio. Los modelos de adátomos funcionan muy bien con alcanotioles pero cuando se estudian por STM SAMs de tioles alílicos, en muchas de ellas no se encuentran islas de vacancias. Dado que las islas de vacancias son una prueba indirecta de la presencia de complejos oro-tiolato, esto indicaría que no se están formando dichas especies y que los modelos de adátomos no son aplicables. Algunos estudios teóricos en combinación con datos experimentales de SAMs de tioles aromáticos sobre Au(111) han revelado que para estos tioles la adsorción se produce por el anclaje directo del átomo de azufre a la superficie, sin formación de complejos oro-tiolato.^{35,51} Además, se ha concluido que un factor determinante en que esto sea así es la carga de los átomos de oro superficiales cuando se adsorbe la molécula. El valor de este parámetro es mayor en el caso de los tioles alifáticos que en el caso de los aromáticos, donde el anillo aromático ayuda a compensar esa carga. De esta manera, si la diferencia de carga es alta, existe una alta energía superficial que tiende a minimizarse con la expulsión de la superficie de átomos de oro que son empleados para formar complejos oro-tiolato. Por tanto, serán las especies que produzcan un alto valor de carga Bader aquellas que formen este tipo de complejos y muestren, en consecuencia, islas de vacancias sobre la superficie.

Otro punto de enorme interés en el estudio teórico de la interfase S-Au es el verdadero estado de oxidación del átomo de oro en estos complejos. Si bien se acepta de manera general que el complejo de tipo RS-Au tiene una configuración $d^{10}s^0$, lo cual indica un complejo Au(I)-tiolato, algunos autores han propuesto recientemente que dicho complejo se trata en realidad de una especie Au(0)-tiolo anclada a la superficie. La base de esta propuesta es que se debe tener en cuenta tanto las interacciones Au s – Au s como el papel de la aurofilicidad (fuerzas de vdW que dan lugar a una fuerte atracción entre átomos de oro diferentes).^{66,67} La interacción entre el radical tiolo y el oro tendría un carácter *soft-soft*, contribuyendo a las fuerzas de vdW. Esto implica que no estaríamos hablando de un enlace covalente en la superficie, como está generalmente aceptado, sino que este enlace se rige sobre todo por fuerzas *soft-soft* entre los átomos que lo forman. Esta idea está actualmente en discusión ya que a estos niveles es muy difícil discriminar entre los distintos tipos de interacciones. Lo que está claro es que en el estudio teórico de SAMs de tioles se deben tener en cuenta las interacciones iónicas, covalentes y las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

fuerzas de dispersión (especialmente las interacciones *soft-soft*) para tener una idea global de la estructura de la interfase.

1.1.7. LA IMPORTANCIA DEL 4-MBA EN LA QUÍMICA DE LAS SAMS DE TIOLES.

El ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) ha sido una especie fundamental para la discusión del modelo de adátomos comentado en el apartado anterior. El modelo propuesto por Grönbeck y colaboradores en 2008,⁵⁹ que implica unidades RS-Au_{ad}-SR en configuración *cis* para explicar la interfase S-Au, se basa en el estudio de clústeres de oro protegidos por moléculas de 4-MBA. En este estudio, se emplearon técnicas de difracción de rayos X para caracterizar clústeres de Au₁₀₂ cubiertos por 44 moléculas de 4-MBA. El hecho de que estos clústeres consistieran en 79 átomos de oro cubiertos por 19 unidades RS-Au-SR con dos especies adicionales RS(AuSR)₂ fue un factor clave que hizo pensar que se había encontrado un modelo que unificaba las observaciones experimentales para cualquier superficie de oro, independientemente de su curvatura.

Sin embargo, en 2012 Pensa y col.³⁵ encontraron que cuando se estudia la adsorción de esta molécula en superficies planas de Au(111) no es aplicable este modelo de adátomos. En este trabajo, una aproximación desde el punto de vista experimental combinada con cálculos por DFT demostró que el 4-MBA se adsorbe sobre la superficie sin formar islas de vacancias. La ausencia de estas estructuras implica una inconsistencia con el modelo de adátomos. Así el 4-MBA, que fue fundamental para el éxito del modelo de adátomos, se adsorbe sobre la superficie de Au(111) sin provocar la reconstrucción del oro y sin formación de islas de adátomos sobre la superficie.

Por todo ello, realizar un estudio profundo de esta molécula cambiando ciertas condiciones parece una estrategia adecuada para ampliar el conocimiento sobre el mecanismo de autoensamblado de las especies tioladas en busca de ese modelo definitivo que explique la interfase S-Au.

1.2. ELECTROGRAFTING DE ESPECIES RADICALARIAS.

En el caso de las monocapas autoensambladas el proceso por el cual se forma la estructura es espontáneo y tiene como fuerza impulsora el propio orden que adquiere el sistema. Sin embargo, vimos que había una limitación en cuanto al rango de sustratos donde esta modificación se podía realizar, ya que este proceso ocurre principalmente en sustratos metálicos. En el momento en que fue necesario ampliar el rango de sustratos a modificar, hubo

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

que buscar alternativas para aquellos en los cuales el autoensamblado no era una opción apropiada. Una de estas alternativas fue el *electrografting* de especies altamente reactivas.¹⁶

Se entiende por *electrografting* a aquella reacción electroquímica que permite el enlace de una capa orgánica sobre un sustrato conductor. Como cualquier reacción electroquímica, implica la transferencia electrónica entre un sustrato y la especie que reacciona con él. En cuanto a los tipos de *electrografting*, se puede realizar la clasificación más inmediata atendiendo al tipo de reacción química que tiene lugar. Por tanto, en primer lugar, distinguiremos entre *electrografting* oxidativo, si se trata de una reacción de oxidación, y reductivo, si en cambio estamos ante una reacción de reducción. Las principales moléculas utilizadas y los sustratos que se han usado se presentan en la Tabla 1.2.^{16,68}

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

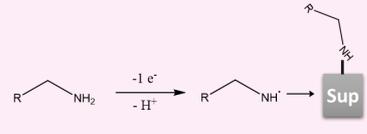
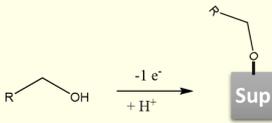
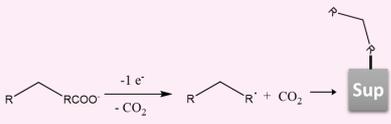
Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Tabla 1.2. Principales moléculas utilizadas para la modificación superficial por *electrografting*.

Tipos de modificación	Reacción	Observaciones	Sustratos modificados
Oxidación de aminas	<p>El mecanismo consiste en la oxidación implicando un electrón del grupo amino para generar un catión radical que evoluciona a un radical que reacciona con la superficie de, por ejemplo, carbono, generando un enlace N-C.⁶⁹</p> 	<p>La oxidación de estas moléculas ocurre a potenciales bastante anódicos (alrededor de 1.2 V vs SCE) por lo que la principal limitación es que el sustrato no se oxide a dichos potenciales.</p>	<p>Algunos ejemplos de sustratos modificados con esta estrategia son:</p> <p>Metales: Au, Pt</p> <p>Carbones: GC, PPF</p> <p>Semiconductores: ITO</p>
Oxidación de alcoholes	<p>En este caso se produce una transferencia directa entre el sustrato y la molécula de alcohol generándose un enlace O-C en la superficie.⁷⁰</p> 	<p>La oxidación de los alcoholes se produce a potenciales bastante positivos, por tanto, este tipo de <i>electrografting</i> es aplicable exclusivamente a sustratos carbonosos.</p>	<p>Carbones: GC</p>
Oxidación de carboxilatos	<p>El mecanismo se basa en la formación del radical a partir de la oxidación del ion carboxilato, la formación de un radical con pérdida de CO₂ y su posterior anclaje.⁷¹</p> 	<p>La oxidación de estas moléculas ocurre a potencial bastante anódicos (alrededor de 1 V vs SCE) por lo que la principal limitación es que el sustrato no se oxide a dichos potenciales.</p>	<p>Carbones: GC, HOPG, PPF</p>

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

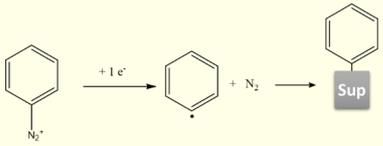
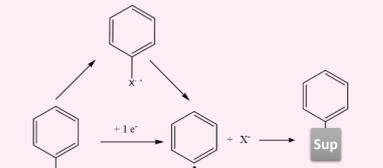
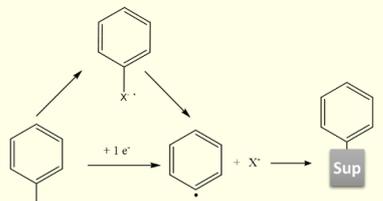
María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

<p>Reducción de sales de arildiazonio</p> <p>El proceso consiste en la reducción monoeléctrica del catión diazonio a un radical arilo y el anclaje de este radical a la superficie.¹⁷</p> 	<p>Este proceso puede ocurrir también de manera espontánea, sin necesidad de favorecerlo electroquímicamente, así que los ejemplos incluirán estos casos.</p>	<p>Carbones: HOPG, GC, PPF, Grafeno Metales: Au, Ni, Cu Óxidos: SiO₂ Semiconductores: GaAs</p>
<p>Reducción de haluros de alquilo o haluros de arilo</p> <p>En este caso se produce la reducción del haluro bien generándose una especie radical anión como intermedio o bien formándose directamente el radical que produce el <i>electrografting</i>.^{72,73}</p> 	<p>Consiste en un proceso muy adecuado para la incorporación de cadenas alquílicas a la superficie.</p>	<p>Metales: Au, Cu Carbones: GC, HOPG</p>
<p>Reducción de sales de sulfonio, iodonio, etc.</p> <p>Como en el apartado anterior se produce la reducción del haluro bien generándose una especie radical anión como intermedio o bien formándose directamente el radical que produce el <i>electrografting</i>.⁷³⁻⁷⁵</p> 	<p>La reducción de estas moléculas suele ocurrir a un potencial bastante más negativo que las correspondientes sales de arildiazonio</p>	<p>Carbones: GC Metales: Au</p>

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Esta tabla recoge algunos ejemplos de los tipos de moléculas más importantes que pueden sufrir *electrografting*, aunque existen otras moléculas que se pueden emplear en algunos casos más específicos como, por ejemplo, reactivos de Grignard.⁷⁶

A pesar de que en nuestro caso vamos a emplear la electroquímica para favorecer estas reacciones (*electrografting*) hay que destacar que la activación de este tipo de reacciones se puede realizar también, en la mayoría de los casos, a partir de la exposición a la luz (*fotografting*) o calor (*termografting*). La vía electroquímica es utilizada por varias razones, siendo la más importante que la transferencia electrónica que genera las especies reactivas ocurre de manera selectiva en la superficie del electrodo. Por tanto, estas especies están limitadas y concentradas en una capa de difusión adyacente a la superficie que va a ser modificada.⁷⁶

La mayoría de las reacciones recogidas en la Tabla 1.2. se basan en la generación de especies radicalarias. Estos radicales son altamente reactivos, por lo que modifican la superficie de interés con un alto rendimiento y de manera eficaz. Sin duda, cuando se habla de *electrografting*, las especies más conocidas y utilizadas habitualmente son las sales de arildiazonio, las cuales vamos a explorar en profundidad a continuación.

1.2.1. ELECTROGRAFTING CON SALES DE ARILDIAZONIO.

Las sales de diazonio aromáticas tienen como fórmula general $ArN_2^+X^-$. Su estructura se puede observar en la Figura 1.7., donde se señala el rojo el grupo azo. Estos productos tienen un amplio uso en síntesis orgánica, siendo una de sus reacciones más importantes la dediazotación. Esta reacción supone la pérdida de N_2 y la formación bien de un radical arilo Ar^* (si la ruptura es homolítica) o un catión arilo Ar^+ (si la ruptura es heterolítica).⁷⁷

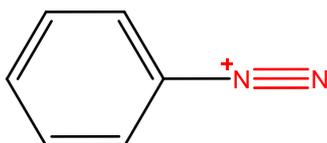


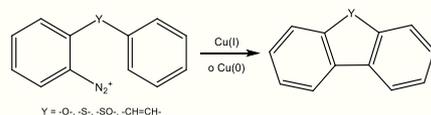
Figura 1.7. Esquema de la estructura básica de una sal de arildiazonio.

Cuando se emplean las sales de arildiazonio con el fin de realizar un proceso de *electrografting*, la ruptura homolítica es la que genera mayor interés ya que como producto de la reacción se

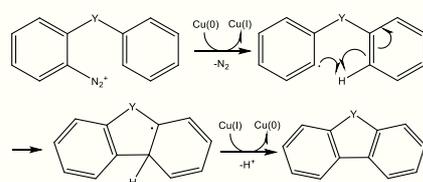
Capítulo 1. Introducción.

Reacción de Pschorr.

La generación de radicales en reacciones que emplean sales de arildiazonio es conocida en reacciones tradicionales de química orgánica como la reacción de Pschorr.



Cuyo mecanismo es el siguiente:



obtiene una especie radicalaria que puede enlazarse a la superficie. Sin embargo, si se produce la ruptura heterolítica, se genera un catión que no sufre ninguna reacción de *grafting* superficial.

Una de las bases del éxito de estas moléculas como agentes modificantes es la facilidad de síntesis que presentan. Si se tiene una amina aromática, obtener la sal de arildiazonio a partir de ese grupo por reducción con NaNO_2 en medio ácido es relativamente sencillo,⁷⁸ pudiendo,

incluso, generarse la especie modificante in situ durante el experimento.

Como se ha comentado, la modificación de la superficie ocurre por la reducción electroquímica de la sal de arildiazonio con la consecuente generación de un radical que se ancla a la superficie. Esta especie radicalaria se detectó inicialmente en estudios electroquímicos fundamentales que empleaban sales de arildiazonio como, por ejemplo, los estudios de Eloffson sobre reducción de sales de arildiazonio sobre electrodos de mercurio.⁷⁹ Por otro lado, se sabía de la existencia de estos radicales en reacciones orgánicas tradicionales como la síntesis de Pschorr para obtener fenantreno a partir de sales de arildiazonio, la cual ocurre con un mayor rendimiento si se favorece electroquímicamente.⁸⁰ Sin embargo, a pesar de la existencia de todos estos datos experimentales que confirmaban la generación de especies radicalarias, las primeras menciones a la capacidad de estas especies de formar una capa orgánica que pasiva y bloquea la transferencia electrónica en un electrodo aparecen en los estudios de Parker y col. basados en la reducción de sales de arildiazonio y la generación de radicales arilo empleando electrodos metálicos.⁸¹ En 1992 Saveant y col. proponen la formación de radicales arilo por reducción de sales de arildiazonio y su anclaje a la superficie de un electrodo basado en carbono, como el glassy carbón (GC).⁸² Este artículo supone el inicio de una gran número de estudios con el fin de dilucidar el mecanismo de formación de esas capas, las propiedades que aportan a la superficie o la extrapolación de este tipo de reacción a otro tipo de superficies.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

Las grandes ventajas del uso de sales de arildiazonio es que se presenta como un método sencillo, eficiente y altamente versátil. Además, al ser aplicable a un gran número de sustratos, el número de aplicaciones en el que estos sistemas son interesantes es enorme. Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes que se ha buscado superar. Entre las principales desventajas se encuentra el difícil control sobre el proceso de polimerización. Al tratarse de un mecanismo radicalario, la reacción transcurre de manera muy eficiente, pero a la vez, es difícil controlar el número de moléculas que se depositan o cómo se disponen sobre la superficie. Es por ello que se han propuesto diferentes estrategias que serán comentadas más adelante.

1.2.2. MECANISMO DE FORMACIÓN DE PELÍCULAS A PARTIR DE ESPECIES RADICALARIAS.

En cuanto al mecanismo de formación de este tipo de películas se han discutido, detectado y propuesto diferentes opciones, la cuales serán más o menos importantes dependiendo de la especie a utilizar, el sustrato donde ocurre la modificación y el medio donde se realiza el *grafting*.⁸³⁻⁸⁵ El mecanismo aceptado de forma general para el *electrografting* de estas especies desde acetonitrilo fue propuesto en 2007 por Doppelt y col.,⁸⁵ y se puede observar en la Figura 1.8.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

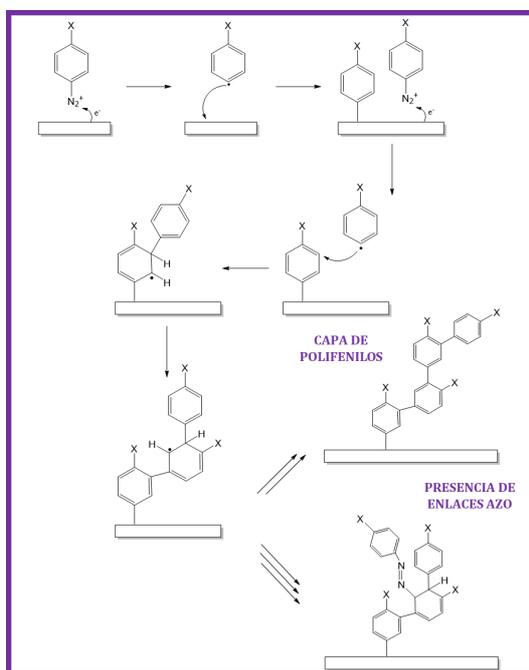


Figura 1.8. Mecanismo de crecimiento de multicapas en el electrografting de sales de arildiazonio.

En el primer paso de este mecanismo ocurre una reducción de dos sales de arildiazonio para dar lugar a dos radicales arilo. Esta reducción ocurre vía un electrón por un mecanismo concertado, es decir, sin un intermedio estable. Uno de los radicales formados se une a la superficie vía un enlace C-C mientras que el otro radical que está en la disolución ataca en la posición meta con respecto al enlace C-C del grupo fenilo anclado. Como consecuencia de este ataque se genera un radical ciclohexadienilo, el cual puede reaccionar bien con otro radical (A) o con el grupo diazo de un catión diazonio (B). Este paso determina la composición encontrada en la película orgánica que se genera. El camino A genera una capa de polifenilos pura a través de diferentes transferencias electrónicas y reacciones de oxidación. El camino B, por el contrario, produce enlaces azo en la capa polimérica generada por una reacción de reducción, una oxidación y por último una reoxidación de un ciclohexadienilo con el fin de recuperar la aromaticidad y la conjugación de los dos sustituyentes.⁷⁶

El mecanismo propuesto cumple con el objetivo de explicar por qué se forman multicapas cuando se realiza el *grafting* de este tipo de compuestos y además la presencia de enlaces azo

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

en la superficie. Si bien este es el mecanismo generalmente aceptado para la reducción de sales de arildiazonio cabe destacar que los estudios mecanísticos sobre estos sistemas han revelado que es bastante más complejo que lo expuesto aquí, siendo altamente dependiente de la molécula utilizada, el sustrato que se va a modificar e incluso del medio en el que la reacción ocurre. Es por ello que otras especies como pueden ser carbocationes o aniones arilo que no sufren reacciones de *grafting* pueden generarse durante el proceso de reducción.

1.2.3. APLICACIONES DE LAS CAPAS GENERADAS POR GRAFTING DE SALES DE ARILDIAZONIO

Al igual que las SAMs de tioles, las principales aplicaciones de estas superficies se pueden encontrar en el campo de la Nanociencia y Nanotecnología. En primer lugar, las superficies modificadas con estas moléculas pueden servir como base para el acoplamiento de macromoléculas o nanopartículas que permite la construcción de sensores o biosensores. De esta manera la sal de diazonio actúa como un espaciador entre la superficie y el elemento reactivo.⁸⁶ Anteriormente comentamos que las SAMs de tioles se utilizaban para la síntesis de nanopartículas, estas nanopartículas u otros elementos nanométricos pueden ser funcionalizados también con sales de arildiazonio. Esto puede ayudar a dispersar esas nanoestructuras en otros disolventes, realizando una extracción o usar esa funcionalización para anclarlas directamente a otra superficie si se modifica con el grupo adecuado.

Algunos estudios han demostrado también que la presencia de una capa orgánica generada por sales de arildiazonio puede inhibir o prevenir frente a la corrosión de una superficie. Por otro lado, en el campo de la nanoelectrónica ha sido especialmente útil este tipo de sistemas ya que se han podido construir dispositivos como transistores o uniones moleculares.⁸⁷

En conclusión, en todos aquellos aspectos donde se necesita una molécula que pueda acoplar un elemento para crear estructuras mucho más complejas las sales de arildiazonio son verdaderamente importantes, debido a su gran versatilidad y al gran número de superficies que pueden modificar.

1.2.4. OBJETIVO: LA MONOCAPA. LA DIFICULTAD DE CONTROLAR UN PROCESO RADICALARIO.

Aunque la modificación superficial utilizando sales de arildiazonio ha sido estudiada en profundidad, la estructura obtenida, si el proceso no se controla de alguna manera, es altamente desordenada y su espesor puede alcanzar varios nanómetros. Por tanto, en los últimos años, un

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

objetivo fundamental en el desarrollo del campo de la modificación utilizando estas especies ha sido lograr el control hasta la monocapa.⁸⁸

Generar una capa de espesor molecular controlado en la superficie es de una gran importancia. Esto no quiere decir que tener una monocapa sea un requisito fundamental, la presencia de multicapas puede ser un aspecto intrascendente para ciertos fines o, incluso, puede ser ventajosa en algunos casos. Más allá del control en la nanoescala, tener una monocapa es de especial interés cuando se requieren estos sistemas en aplicaciones electroquímicas, como en los campos de fabricación de sensores electroquímicos o en electrocatálisis. El principal motivo es que en estas capas de espesor controlado la transferencia electrónica entre centros redox en disolución y la superficie no está impedida y es rápida, cosa que no ocurre si tenemos capas con altos espesores.^{89,90}

Es evidente que, para controlar el proceso, es necesario actuar sobre el mecanismo de crecimiento radicalario comentado anteriormente. Hasta el momento se han propuesto cuatro alternativas para el control del *grafting* de las moléculas sobre la superficie y, en consecuencia, sobre el espesor de la capa. Estas estrategias serán comentadas brevemente a continuación y se muestran en la Figura 1.9.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

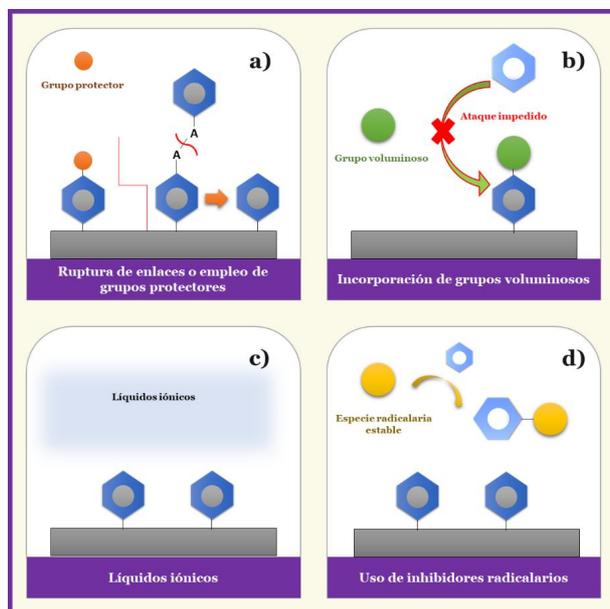


Figura 1.9. Estrategias para el control de la polimerización de sales de arildiazonio hasta el nivel de monocapa. a) Ruptura de enlaces previamente existentes o uso de grupos protectores; b) Incorporación de grupos voluminosos; c) Empleo de líquidos iónicos; d) Uso de inhibidores radicalarios.

Los primeros estudios centrados en obtener una monocapa superficial con sales de arildiazonio fueron realizados por Daasbjerg y Pedersen.⁹¹ La estrategia a seguir fue formar una película con un derivado de una sal de arildiazonio y posteriormente romper un enlace en posición *para* a la molécula de interés. Para ello se utilizó un derivado diaril disulfuro de una sal de arildiazonio. Al hacer el *electrografting* se generaba una multicapa cuyo espesor podía ser llevado a nivel de monocapa por la ruptura del enlace S-S, lo cual fue confirmado electroquímicamente calculando el cubrimiento superficial. En la misma línea, aparecieron los estudios de Leroux, Hapiot y col., en los cuales se usa una estrategia de protección-desprotección. Así, por ejemplo, inicialmente se produce el *grafting* de la molécula con un grupo protector en *para*. Estos grupos protectores pueden tener diferentes estructuras, algunos ejemplos son el triisopropilsilil (TIPS), trimetilsilil (TMS) o trietilsilil (TES).^{92,93} Tras la formación de la capa se procede a la desprotección y eliminación de ese grupo protector, quedando finalmente una monocapa. Un aspecto muy interesante de estos estudios es que la densidad de la capa formada (separación entre las moléculas ancladas a la superficie) puede controlarse con el tamaño del grupo protector empleado.⁹³

30

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

En paralelo, surgieron estudios que abordaban una nueva estrategia para controlar el espesor. En estas aproximaciones, desarrolladas por Pinson y Podvorica, se aprovecha la presencia de un grupo funcional con un gran impedimento estérico que impide el ataque de las especies radicalarias en la posición *meta* con respecto al enlace C-C del grupo fenilo adsorbido.⁹⁴ Este grupo de alto impedimento estérico se puede introducir directamente en la posición *meta*, impidiendo el ataque, o en posición *para* si el grupo es realmente voluminoso. Los estudios realizados por estos autores demostraron que este tipo de control es apto para una gran variedad de sustratos (Cu, Au, silicio, etc.), demostrando una gran eficacia para obtener monocapas. Recientemente, De Feyter y col. demostraron que el ión 3,5-bis-tert-butilbencenodiazonio (3,5-TBD) puede ser utilizado también para modificar una superficie carbonosa de HOPG.⁹⁵ En este caso, se demostró la presencia de una monocapa utilizando imágenes de STM combinadas con datos de Raman. Cuando se emplea 4-nitrobenceno diazonio (NBD) para realizar el *grafting* se observan sólo algunos agregados sobre la superficie de HOPG en las imágenes de STM. Estos agregados se corresponderían con los puntos de anclaje de la molécula sobre la superficie que sirven como núcleos para la formación de la multicapa. El favorecimiento de este crecimiento 3D impide la quimisorción de moléculas en sitios adyacentes a la primera lo cual genera pocos agregados de moléculas en contacto directo con la superficie. Sin embargo, cuando se usa el 3,5-TBD se observa por STM cómo el número de agregados en superficie aumenta de manera espectacular, esto es debido a la formación de una monocapa sobre la superficie donde el número de moléculas ancladas directamente a ella aumenta.

Una estrategia quizás menos conocida para controlar el espesor de este tipo de capas consiste en el uso de líquidos iónicos como medio para llevar a cabo el *grafting*. La base de esta aproximación es aumentar la viscosidad del medio, limitando así la difusión de las especies radicalarias para alcanzar la superficie y disminuyendo el espesor de las capas. Efectivamente, los primeros trabajos demostraron que los cubrimientos superficiales estudiando el *grafting* de NBD disminuyen utilizando líquidos iónicos con respecto a los disolventes empleados habitualmente, demostrándose además que el cubrimiento obtenido es dependiente de la viscosidad del líquido iónico utilizado.⁹⁶ Sin embargo, aunque la estrategia es efectiva en lo que se refiere a controlar el crecimiento de las capas, hecho que se ha confirmado con datos experimentales, ha surgido cierta controversia acerca de la explicación de este efecto. Si bien es cierto que en un líquido iónico los coeficientes de difusión de las especies radicalarias son más pequeños, esta misma razón debería dificultar la difusión de estas especies desde el electrodo a la disolución. Esto tendría como resultado en principio el aumento en el espesor de la capa,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

totalmente contrario a lo observado. Por tanto, el mecanismo de polimerización parece ser más complicado que el aceptado de forma general en los disolventes tradicionales. Es decir, debe incluir procesos diferentes a la formación de la especie radicalaria y el anclaje directo a la superficie. Esto requiere un estudio más profundo con el fin de dilucidar la verdadera razón por la cual disminuye el espesor al emplear líquidos iónicos.

Por último, Breton y col. sugirieron el uso de inhibidores radicalarios para controlar el proceso. Un inhibidor radicalario consiste en una especie radicalaria estable que puede reaccionar con los radicales generados en la interfase evitando que se adsorban sobre moléculas ya ancladas a la superficie. Los primeros estudios se realizaron utilizando NBD como molécula modificante y 2,2-difenil-picrilhidracil (DPPH) como inhibidor. En ellos se demostró la alta eficiencia de esta especie para controlar el espesor de la capa y la dependencia del espesor con la concentración de DPPH en disolución.^{97,98} Esto permite una gran ventaja con respecto al resto de métodos comentados que es la posibilidad de controlar el espesor de la capa orgánica variando exclusivamente la proporción entre la molécula modificante y el inhibidor radicalario. Por otro lado, otra ventaja importante es que esta especie es efectiva en el control tanto del proceso electroquímico como del proceso espontáneo de *grafting* desde disolución.⁹⁹ Los autores concluyeron en estudios posteriores que la eficacia del control del espesor depende de la sal de arildiazonio. En concreto, depende del grupo funcional que tenga la molécula en la posición *para*.¹⁰⁰ Si este grupo es un grupo activante (orienta en las posiciones orto y para) la eficacia del inhibidor es menor y por tanto se genera todavía una multicapa. Sin embargo, si se trata de un grupo desactivante (orienta en meta) el DPPH se muestra como una opción sencilla para controlar a nivel de monocapa el proceso de polimerización. Por tanto, si bien este método es sencillo y económico, tiene la desventaja de que está limitado a ciertas moléculas específicas, no siendo aplicable de manera general para todos los casos.

En conclusión, los métodos que se han desarrollado hasta ahora para controlar el proceso de *electrografting* se basan en influir en el mecanismo presentado en la Figura 1.8. Con el uso de enlaces químicos que puedan ser escindidos y grupos funcionales o protectores voluminosos se evita el ataque en *meta* de las especies en disolución. Si se usan líquidos iónicos se influye en la difusión de las especies en disolución. Por último, con los inhibidores radicalarios se captan las especies implicadas en el mecanismo por una reacción directa con ellas. Si bien todos los métodos tienen sus ventajas e inconvenientes, un análisis adecuado de la molécula que se está utilizando permite un control del proceso de *electrografting*.

32

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

1.3. REFERENCIAS.

- (1) Schulz, M. J.; Kelkar, A. D.; Sundaresan, M. J. Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials. **2005**, 736.
- (2) Stepanova, M.; Dew, S. *Nanofabrication: Techniques and Principles*; SpringerWienNewYork, 2014; Vol. 9783709104.
- (3) McCreery, R. L.; Bergren, A. J. Surface Functionalization in the Nanoscale Domain. In *Nanofabrication: Techniques and Principles*; 2012; Vol. 9783709104, pp 163–190.
- (4) Schmuki, P.; Virtanen, S. *Electrochemistry at the Nanoscale*; Springer, 2009.
- (5) Hornyak, G. L.; Tibbals, H. F.; Dutta, J.; Moore, J. J. *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*; CRC Press, 2008.
- (6) Makhlof, A. S. H.; Ed, I. T. Nanocoatings and Ultra-Thin Films : Technologies and Applications. **2011**, 116–117.
- (7) Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Lipkowsky, J.; Ross, P. N. *Chemically Modified Electrodes*; Alkire, R. C., Kolb, D. M., Lipkowsky, J., Ross, P. N., Eds.; Advances in Electrochemical Sciences and Engineering; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011; Vol. 11.
- (8) Lane, R. F.; Hubbard, A. T. Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. I. Reactants Connected to Electrodes through Olefinic Substituents. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77* (11), 1401–1410.
- (9) Mali, K. S.; Pearce, N.; De Feyter, S.; Champness, N. R. Frontiers of Supramolecular Chemistry at Solid Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (9), 2520–2542.
- (10) Kühnle, A. Self-Assembly of Organic Molecules at Metal Surfaces. *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* **2009**, *14*(2), 157–168.
- (11) Notsu, H.; Kubo, W.; Shitanda, I.; Tatzuma, T. Super-Hydrophobic/Super-Hydrophilic Patterning of Gold Surfaces by Photocatalytic Lithography. **2005**.
- (12) Müller, B.; Van de Voorde, M. *Nanoscience and Nanotechnology for Human Health*; Wiley-VCH, 2016.
- (13) Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Mori, T.; Hill, J. P. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and Its Critical Role in Materials Science. *Adv. Mat.* **2013**, *25*(45), 6477–6512.
- (14) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (4), 1533–1554.
- (15) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805–1834.
- (16) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3995–4048.
- (17) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429.
- (18) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 1. Formation, Dynamics, and Physical Properties of n-Alkanoic Acids Adsorbed from Solution on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir* **1985**, *1* (1), 45–52.
- (19) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*(13), 4481–4483.
- (20) 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* (8), 1183–1192.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

- (21) National Academies Press. *A Matter of Size: Triennial Review of the National Nanotechnology Initiative*; National Academies Press, 2006.
- (22) Rebek, J. Introduction to the Molecular Recognition and Self-Assembly Special Feature. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106* (26), 10423–10424.
- (23) Vuillaume, D. Molecular Electronics Based on Self-Assembled Monolayers. *Oxford Handb. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *3* (9), 312–342.
- (24) Mete, E.; Yortanlı, M.; Danişman, M. F. A van Der Waals DFT Study of Chain Length Dependence of Alkanethiol Adsorption on Au(111): Physisorption vs. Chemisorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (21), 13756–13766.
- (25) Cometto, F. P.; Luo, Z.; Zhao, S.; Olmos-Asar, J. A.; Mariscal, M. M.; Ong, Q.; Kern, K.; Stellacci, F.; Lingenfelder, M. The van Der Waals Interactions of N-Alkanethiol-Covered Surfaces: From Planar to Curved Surfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (52), 16526–16530.
- (26) Jin, Q.; Rodriguez, J. A.; Li, C. Z.; Darici, Y.; Tao, N. J. Self-Assembly of Aromatic Thiols on Au(111). *Surf. Sci.* **1999**, *425* (1), 101–111.
- (27) Lobo Maza, F.; Grumelli, D.; Carro, P.; Vericat, C.; Kern, K.; Salvarezza, R. C. The Role of the Crystalline Face in the Ordering of 6-Mercaptopurine Self-Assembled Monolayers on Gold. *Nanoscale* **2016**, *8* (39), 17231–17240.
- (28) Lobo Maza, F.; Méndez De Leo, L.; Rubert, A. A.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Vericat, C. New Insight into the Interface Chemistry and Stability of Glutathione Self-Assembled Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (27), 14597–14607.
- (29) Lee, J. R. I.; Willey, T. M.; Nilsson, J.; Terminello, L. J.; De Yoreo, J. J.; Van Buuren, T. Effect of Ring Substitution Position on the Structural Conformation of Mercaptobenzoic Acid Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2006**, *22* (26), 11134–11141.
- (30) Finklea, H. O. Self-Assembled Monolayers on Electrodes. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
- (31) Rusu, P. C.; Brocks, G. Work Functions of Self-Assembled Monolayers on Metal Surfaces by First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (7), 073414.
- (32) De Boer, B.; Hadipour, A.; Mandoc, M. M.; Van Woudenberg, T.; Blom, P. W. M. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (5), 621–625.
- (33) Vericat, C.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111): Surface Structures, Defects and Dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3258.
- (34) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Structure and Electronic and Charge-Transfer Properties of Mercaptobenzoic Acid and Mercaptobenzoic Acid-Undecanethiol Mixed Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (51), 30013–30022.
- (35) Pensa, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G.; Carro, P.; Orive, A. G.; Creus, A. H.; Salvarezza, R. C.; Vericat, C. Are 4-Mercaptobenzoic Acid Self Assembled Monolayers on Au(111) a Suitable System to Test Adatom Models? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (49), 25765–25771.
- (36) Poirier, G. E.; Pylant, E. D. The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111). *Science (80-)* **1996**, *272* (5265), 1145–1148.
- (37) Zhang, J.; Chi, Q.; Ulstrup, J. Assembly Dynamics and Detailed Structure of 1-Propanethiol Monolayers on Au(111) Surfaces Observed Real Time by in Situ STM. *Langmuir* **2006**, *22* (14), 6203–6213.
- (38) Guo, Q.; Li, F. Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold Surfaces: Resolving the Complex Structure at the Interface by STM. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (36), 19074.
- (39) Wang, Y.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. Formation of Gold-Methanethiyl Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (47), 14532–14533.
- (40) Häkkinen, H. The Gold-Sulfur Interface at the Nanoscale. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455.

34

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

- (41) Tang, L.; Li, F.; Zhou, W.; Guo, Q. The Structure of Methylthiolate and Ethylthiolate Monolayers on Au(111): Absence of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Phase. *Surf. Sci.* **2012**, *606* (5–6), L31–L35.
- (42) Strong, L.; Whitesides, G. M. Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies. *Langmuir* **1988**, *4* (3), 546–558.
- (43) Dishner, M. H.; Hemminger, J. C.; Feher, F. J. Scanning Tunneling Microscopy Characterization of Organoselenium Monolayers on Au(111). *Langmuir* **1997**, *13* (18), 4788–4790.
- (44) Nuzzo, R. G.; Korenic, E. M.; Dubois, L. H. Studies of the Temperature-Dependent Phase Behavior of Long Chain n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93* (1), 767–773.
- (45) Kondoh, H.; Iwasaki, M.; Shimada, T.; Amemiya, K.; Yokoyama, T.; Ohta, T.; Shimomura, M.; Kono, S. Adsorption of Thiolates to Singly Coordinated Sites on Au(111) Evidenced by Photoelectron Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90* (6), 4.
- (46) Yourdshahyan, Y.; Zhang, H. K.; Rappe, A. M. N -Alkyl Thiol Head-Group Interactions with the Au(111) Surface. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63* (8).
- (47) Paradis, E.; Rowntree, P. The Structure and Evolution of Self-Assembled Butanethiol Films on Gold Substrates: Part I: STM Investigations of the $c(4 \times 2)$ and Striped Phases. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550–551*, 175–185.
- (48) Carro, P.; Pensa, E.; Vericat, C.; Salvarezza, R. C. Hydrocarbon Chain Length Induces Surface Structure Transitions in Alkanethiolate-Gold Adatom Self-Assembled Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (5), 2160–2165.
- (49) Torrelles, X.; Vericat, C.; Vela, M. E.; Fonticelli, M. H.; Millone, M. A. D.; Felici, R.; Lee, T. L.; Zegenhagen, J.; Muñoz, G.; Martín-Gago, J. A.; et al. Two-Site Adsorption Model for the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Dodecanethiolate Lattice on Au(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (11), 5586–5594.
- (50) Martin, H.; Vericat, C.; Andreasen, G.; Hernández Creus, A.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. The Kinetics of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sulfur Lattice Stripping from Au(111): Competitive Desorption - Hole Nucleation and Growth Model. *Langmuir* **2001**, *17* (8), 2334–2339.
- (51) Ramírez, E. A.; Cortés, E.; Rubert, A. A.; Carro, P.; Benítez, G.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Complex Surface Chemistry of 4-Mercaptopridine Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2012**, *28* (17), 6839–6847.
- (52) Gooding, J. J.; Mearns, F.; Yang, W.; Liu, J. Self-Assembled Monolayers into the 21 St Century: Recent Advances and Applications. *Electroanalysis* **2003**, *15*(2), 81–96.
- (53) Salvarezza, R. C.; Carro, P. The Electrochemical Stability of Thiols on Gold Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *819*, 234–239.
- (54) Vela, M. E.; Martin, H.; Vericat, C.; Andreasen, G.; Hernández Creus, A.; Salvarezza, R. C. Electrodesorption Kinetics and Molecular Interactions in Well-Ordered Thiol Adlayers On Au(111). *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (11), 11878–11882.
- (55) Lobo Maza, F.; Grumelli, D.; Carro, P.; Vericat, C.; Kern, K.; Salvarezza, R. C. The Role of the Crystalline Face in the Ordering of 6-Mercaptopurine Self-Assembled Monolayers on Gold. *Nanoscale* **2016**, *8* (39), 17231–17240.
- (56) 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*(21), 6647–6654.
- (57) Roper, M. G.; Skegg, M. P.; Fisher, C. J.; Lee, J. J.; Dhanak, V. R.; Woodruff, D. P.; Jones, R. G. Atop Adsorption Site of Sulphur Head Groups in Gold-Thiolate Self-Assembled Monolayers. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389* (1–3), 87–91.
- (58) Yu, M.; Bovet, N.; Satterley, C. J.; Bengió, S.; Lovelock, K. R. J.; Milligan, P. K.; Jones, R. G.; Woodruff, D. P.; Dhanak, V. True Nature of an Archetypal Self-Assembly System: Mobile Au-Thiolate Species on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (16), 166102.
- (59) Grönbeck, H.; Häkkinen, H.; Whetten, R. L. Gold - Thiolate Complexes Form a Unique $c(4 \times 2)$

35

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

- Structure on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (41), 15940–15942.
- (60) Mazzarello, R.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Rousseau, R.; Casalis, L.; Danisman, M. F.; Floreano, L.; Scandolo, S.; Morgante, A.; Scoles, G. Structure of a CH₃S Monolayer on Au(111) Solved by the Interplay between Molecular Dynamics Calculations and Diffraction Measurements. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (1).
- (61) Vericat, C.; Lenicov, F. R.; Tanco, S.; Andreasen, G.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Building Complex Two-Dimensional Structures: Methylene Blue on Self-Assembled Monolayer-Covered Au(111). *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (35), 9114–9121.
- (62) Carro, P.; Torrelles, X.; Salvarezza, R. C. A Novel Model for the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Alkanethiolate–Au(111) Phase Based on Alkanethiolate–Au Adatom Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (35), 19017.
- (63) Otálvaro, D.; Veening, T.; Brocks, G. Self-Assembled Monolayer Induced Au(111) and Ag(111) Reconstructions: Work Functions and Interface Dipole Formation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (14), 7826–7837.
- (64) Cossaro, A.; Mazzarello, R.; Rousseau, R.; Casalis, L.; Verdini, A.; Kohlmeyer, A.; Floreano, L.; Scandolo, S.; Morgante, A.; Klein, M. L.; et al. X-Ray Diffraction and Computation Yield the Structure of Alkanethiols on Gold(111). *Science*. **2008**, *321* (5891), 943–946.
- (65) Torrelles, X.; Pensa, E.; Cortés, E.; Salvarezza, R.; Carro, P.; Hernández Guerrero, C.; Ocal, C.; Barrera, E.; Ferrer, S. Solving the Long-Standing Controversy of Long-Chain Alkanethiols Surface Structure on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (7), 3893–3902.
- (66) Reimers, J. R.; Ford, M. J.; Marcuccio, S. M.; Ulstrup, J.; Hush, N. S. Competition of van Der Waals and Chemical Forces on Gold-Sulfur Surfaces and Nanoparticles. *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*, p 0017.
- (67) Reimers, J. R.; Ford, M. J.; Halder, A.; Ulstrup, J.; Hush, N. S. Gold Surfaces and Nanoparticles Are Protected by Au(0)–thiyl Species and Are Destroyed When Au(I)–thiolates Form. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (11), E1424–E1433.
- (68) Hammerich, O.; Speiser, B. *Organic Electrochemistry*; 2016.
- (69) Adenier, A.; Chehimi, M. M.; Gallardo, I.; Pinson, J.; Vilà, N. Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces. *Langmuir* **2004**, *20* (19), 8243–8253.
- (70) Maeda, H.; Li, T.-X.; Hosoe, M.; Itami, M.; Yamauchi, Y.; Ohmori, H. Electrochemical Performance of a Glassy Carbon Electrode Anodized in 1-Octanol. *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 963–965.
- (71) Andrieux, C. P.; Gonzalez, F.; Savéant, J. M. Derivatization of Carbon Surfaces by Anodic Oxidation of Arylacetates. Electrochemical Manipulation of the Grafted Films. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (18), 4292–4300.
- (72) Koefoed, L.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Covalent Modification of Glassy Carbon Surfaces by Electrochemical Grafting of Aryl Iodides. *Langmuir* **2017**, *33* (13), 3217–3222.
- (73) Vase, K. H.; Holm, A. H.; Norrman, K.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electrochemical Surface Derivatization of Glassy Carbon by the Reduction of Triaryl- And Alkyldiphenylsulfonium Salts. *Langmuir* **2008**, *24* (1), 182–188.
- (74) Koefoed, L.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Grafting of Aryl Diazonium, Iodonium, and Sulfonium Salts in Unusual Patterns by Exploiting the Potential Gradient in Bipolar Electrochemistry. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (3), 495–501.
- (75) Koefoed, L.; Vase, K. H.; Stenlid, J. H.; Brinck, T.; Yoshimura, Y.; Lund, H.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. On the Kinetic and Thermodynamic Properties of Aryl Radicals Using Electrochemical and Theoretical Approaches. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (12), 3212–3221.
- (76) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3995.
- (77) Galli, C. Radical Reactions of Arenediazonium Ions: An Easy Entry into the Chemistry of the Aryl Radical. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (5), 765–792.

36

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 1. Introducción.

- (78) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*. **2003**, 1–1494.
- (79) Elofson, R. M. The Polarographic Reduction of Diazotized Aromatic Amines. *Can. J. Chem.* **1958**, *36* (70), 1207–1210.
- (80) Elofson, R. M.; Gadallah, F. F. The Pschorr Reaction by Electrochemical Generation of Free Radicals. *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (13), 1769–1771.
- (81) Ahlberg, E.; Helgée, B.; Parker, V. D. The Reaction of Aryl Radicals with Metallic Electrodes. *Acta Chemica Scandinavica*. 1980, 181–186.
- (82) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884.
- (83) Berisha, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Decorse, P.; Oturan, N.; Médard, J.; Seydou, M.; Maurel, F.; Pinson, J. Some Theoretical and Experimental Insights on the Mechanistic Routes Leading to the Spontaneous Grafting of Gold Surfaces by Diazonium Salts. *Langmuir* **2017**, *33* (35), 8730–8738.
- (84) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28* (32), 11767–11778.
- (85) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.
- (86) Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Mangeney, C.; Chehimi, M. M. Aryl Diazonium Salts: A New Class of Coupling Agents for Bonding Polymers, Biomacromolecules and Nanoparticles to Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 4143.
- (87) McCreery, R.; Bergren, A. J. Diazonium Compounds in Molecular Electronics. In *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012; pp 219–239.
- (88) Breton, T.; Downard, A. J. Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers. *Australian Journal of Chemistry*. **2017**, *70*(9), 960–972.
- (89) Schauff, S.; Ciorca, M.; Laforgue, A.; Bélanger, D. Electron Transfer Processes at Aryl-Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis* **2009**, *21* (13), 1499–1504.
- (90) Liu, G.; Liu, J.; Böcking, T.; Eggers, P. K.; Gooding, J. J. The Modification of Glassy Carbon and Gold Electrodes with Aryl Diazonium Salt: The Impact of the Electrode Materials on the Rate of Heterogeneous Electron Transfer. *Chem. Phys.* **2005**, *319* (1–3), 136–146.
- (91) Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electrochemical Approach for Constructing a Monolayer of Thiophenolates from Grafted Multilayers of Diaryl Disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (7), 1888–1889.
- (92) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J. M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group to Form an Active Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14039–14041.
- (93) Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Nanostructured Monolayers on Carbon Substrates Prepared by Electrografting of Protected Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (3), 489–495.
- (94) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (27), 8576–8577.
- (95) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; et al. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520–5535.
- (96) Actis, P.; Caulliez, G.; Shul, G.; Opallo, M.; Mermoux, M.; Marcus, B.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. Functionalization of Glassy Carbon with Diazonium Salts in Ionic Liquids. *Langmuir* **2008**, *24* (12), 6327–6333.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

- (97) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (14), 2905–2909.
- (98) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (19), 13137–13142.
- (99) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon: Effect of Radical Scavenger on Organic Layer Formation. *Langmuir* **2014**, *30* (26), 7913–7918.
- (100) Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (8), 4423–4429.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

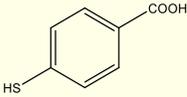
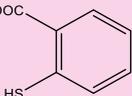
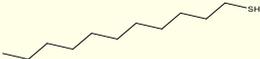
Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. REACTIVOS

A continuación se listan los reactivos utilizados durante el desarrollo de este trabajo. Todos los productos fueron empleados en las condiciones de su recepción. Las disoluciones acuosas utilizadas fueron realizadas utilizando como disolvente agua ultrapura Milli-Q® (18.2 MΩ.cm a 25°C).

Reactivo	Abreviatura	Fórmula	Casa Comercial	Pureza
Ácido 4-mercaptobenzoico	4-MBA		Aldrich	99%
Ácido 2-mercaptobenzoico	2-MBA		Aldrich	97%
Undecanotiol	UDT		Aldrich	98%

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

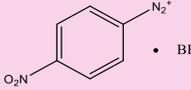
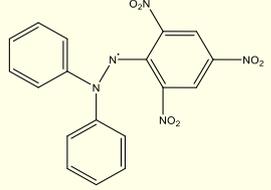
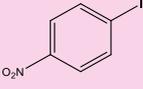
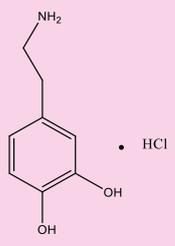
María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

Tetrafluoroborato de 4-nitrobencono diazonio	NBD		Aldrich	97%
2,2-difenil-1- picrilhidracilo	DPPH		Sigma-Aldrich	98%
1-yodo-4- nitrobencono	INB		Sigma-Aldrich	98%
Ácido tetracloroaurico (III) trihidratado	HAuCl ₄	HAuCl ₄ 3H ₂ O	Aldrich	99.9%
Cloruro de estaño (II)	SnCl ₂	SnCl ₂	Aldrich	98%
Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio	TBABF ₄	TBABF ₄	Aldrich	99%
Ferrocianuro potásico	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Merck	99%
Ferricianuro potásico	[Fe(CN) ₆] ³⁻	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Merck	99%
Hidrocloruro de dopamina	DA		Sigma-Aldrich	98%
Hidróxido de Sodio	NaOH	NaOH	Merck	99%
Etanol absoluto	EtOH	CH ₃ CH ₂ OH	Panreac	99.5 %
Acetonitrilo anhidro	ACN	CH ₃ CN	Aldrich	99.8%

40

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

2.2. LIMPIEZA DEL MATERIAL

La limpieza del material de vidrio es de una enorme importancia cuando se trabaja tanto en electroquímica como en el estudio de superficies empleando técnicas con resolución en el nanómetro.

Con el fin de mantener todo el material de vidrio lo más limpio posible, se enjuaga previamente con acetona si ha estado en contacto con alguna de las moléculas de naturaleza orgánica empleadas. Luego, se lava abundantemente con agua y se introduce en una disolución básica de KMnO_4 durante una noche. Esta disolución es altamente oxidante y permite eliminar aquella materia orgánica que todavía pueda quedar en el vidrio. Al día siguiente, se lava el material con agua milli-Q y posteriormente se introduce en una disolución ácida de H_2O_2 conocida como disolución piraña (500 mL de H_2O_2 /Agua 1:1 + 10 mL de H_2SO_4 para acidular el medio). Por último, para eliminar los restos de MnO_2 formados, se enjuaga varias veces de forma abundante con agua Milli-Q.

2.3. SUSTRATOS

2.3.1. SUSTRATOS DE ORO CON ORIENTACIÓN PREFERENCIAL (111).

Los estudios de adsorción de tioles realizados en esta tesis doctoral fueron llevados a cabo sobre sustratos comerciales de la empresa Arrandee®. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de la disposición espacial de este sustrato. Su estructura consiste en un soporte de vidrio robax, el cual se cubre con una capa de Cr de 1 a 4 nm de espesor, con el fin de mejorar la adherencia del oro al vidrio. Sobre esta superficie se evapora una capa de oro de un espesor aproximado de 250 ± 50 nm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

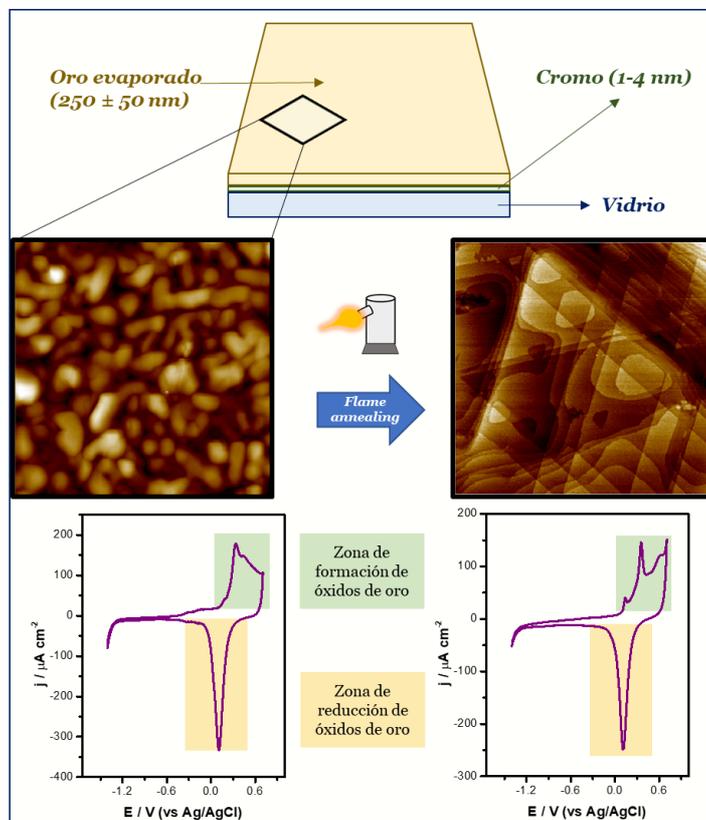


Figura 2.1. Esquema de la estructura de los sustratos de oro utilizados. Imagen STM y voltamogramas cíclicos registrados en NaOH 0.1 M para el sustrato de partida (oro policristalino, izquierda) y tras el proceso de flame annealing (Au(111), derecha).

Al observar este sustrato por STM se encuentra que la superficie consiste básicamente en granos de oro con un tamaño de alrededor de 50 nm, siendo por tanto una superficie policristalina sin una orientación preferencial. Para favorecer la aparición de la cara (111) en la superficie y poder realizar de manera adecuada el análisis de las redes estructurales que se forman sobre ella por STM, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico conocido como *flame annealing*. Para ello, se emplea una llama de butano y se calientan los sustratos hasta que adquieren un color

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

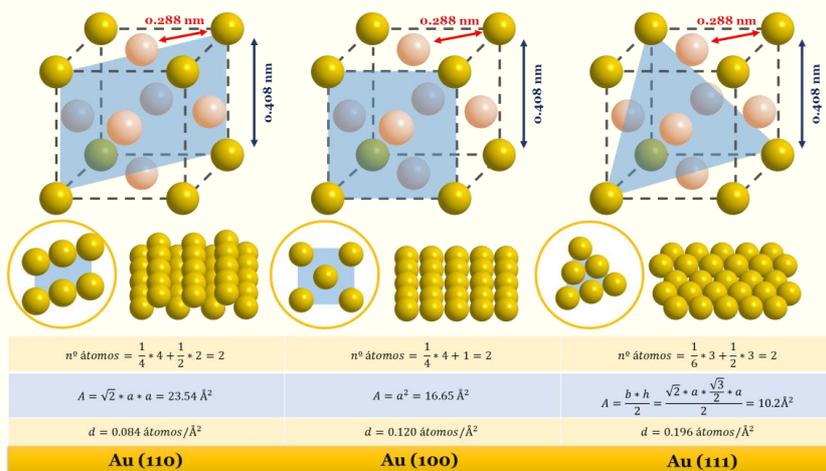
Capítulo 2. Materiales y Métodos

Caras cristalinas principales de la superficie de oro

El oro es un metal que cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), con un parámetro de red (distancias en su celda unidad) de 0.408 nm. (Pearson, W. B. In Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals; Pergamon Press, Inc.: New York, 1958.) Aunque en esta tesis doctoral vamos a utilizar exclusivamente la superficie correspondiente al plano (111) del oro, este sustrato tiene otras caras importantes como son la (110) y la (100).

La diferencia entre estas tres caras es el empaquetamiento y por extrapolación la energía superficial que presentan. A medida que la cara es más compacta (mayor densidad atómica), la energía superficial disminuye debido a una mayor coordinación entre átomos vecinos.

En la figura podemos observar las tres caras cristalinas del oro de bajo índice con la representación de los planos superficiales. (Callister, William D., and David G. Rethwisch. Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2008)



rojo sombra durante varios minutos, dejando enfriarlos posteriormente. Como puede verse en la Figura 2.1, ahora la superficie ha pasado de estar compuesta por los granos anteriormente comentados a estar formada por granos mayores dentro de los cuales se encuentran terrazas triangulares con orientación preferencial (111) separadas por escalones de altura monoatómica.

Este cambio de estructura se puede observar también en la respuesta electroquímica del sustrato. El voltamperograma cíclico muestra cómo después del tratamiento térmico se pueden apreciar los picos característicos correspondiente al sustrato de Au(111) en la región de formación de óxidos de oro, en comparación con el sustrato original que consiste en un electrodo policristalino con una respuesta electroquímica que consiste en la suma de las contribuciones de todas las caras cristalinas existentes en la superficie.¹

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

2.3.2. GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORIENTADO (HOPG)

El carbono se ha presentado en los últimos años como un material extraordinario para aplicaciones electroquímicas. Este elemento se presenta en diferentes formas alotrópicas. Por un lado, están los materiales que poseen exclusivamente átomos de carbono con una hibridación sp^3 como es el caso del diamante. Por otro lado, se pueden encontrar materiales con una hibridación sp^2 , que son, en la mayoría de los casos, los más adecuados para la fabricación de electrodos. Entre estos últimos destacan los fullerenos, los nanotubos de carbono (CNTs), el grafito o el grafeno, que se diferencian exclusivamente en la disposición espacial que adoptan, dando lugar a materiales con propiedades sustancialmente diferentes. Los sustratos carbonosos presentan ciertas ventajas con respecto a los electrodos metálicos como pueden ser: su bajo coste, su estabilidad mecánica o la amplia ventana de potencial que puede emplearse al realizar electroquímica en ellos.

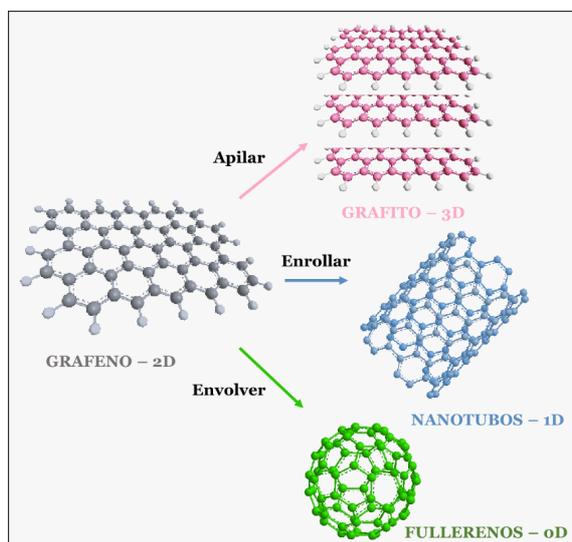


Figura 2.2. Descripción de las formas más comunes de sustratos carbonosos a partir de una lámina de grafeno.

En esta tesis doctoral se ha seleccionado como sustrato carbonoso de trabajo el Grafito Piroclítico Altamente Orientado (Highly Oriented Pirolyric Graphite, HOPG). La principal razón para su elección es que se presenta como una superficie atómicamente plana que es muy adecuada para realizar análisis utilizando técnicas nanoscópicas, debido a su baja rugosidad, requisito

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

indispensable para este tipo de técnicas. Por otro lado, el HOPG es el material más cercano a los nuevos materiales carbonosos como el grafeno debido a que un HOPG bien definido consiste, como hemos visto, en láminas de grafeno apiladas. De esta manera el comportamiento electroquímico sobre este material puede servir como modelo para la extrapolación a materiales grafénicos. Por último, tener una superficie bien definida, ayuda a realizar estudios fundamentales en diferentes campos como son el anclaje de moléculas a la superficie o procesos de electrodeposición.

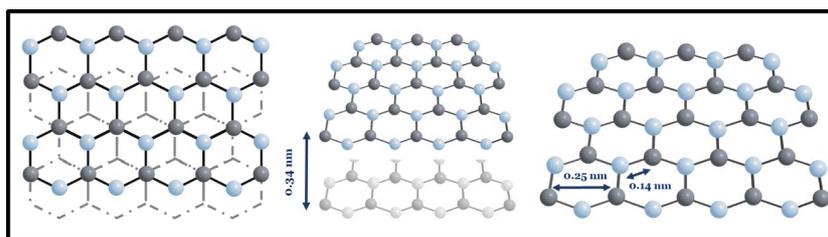


Figura 2.3. Estructura del HOPG y distancias en el interior de cada lámina y entre láminas distintas.

El HOPG es un material semiconductor que cristaliza en una estructura hexagonal y tiene un apilamiento del tipo ABAB de láminas de grafeno.² Estas láminas se separan entre sí 3.35 Å y permanecen unidas por interacciones de tipo vdW. El hecho de que las capas permanezcan unidas por fuerzas débiles de vdW hace que sea relativamente sencillo preparar una nueva superficie de HOPG simplemente por exfoliación con ayuda de cinta adhesiva. El solapamiento de los orbitales π que aportan los carbonos con hibridación sp^2 hacen de este material un buen conductor, siendo la conductividad notablemente mejor dentro de una capa que entre capas.

Aunque este sustrato presenta una estructura definida, a la hora de usar una pieza de grafito como electrodo hay que tener en cuenta que presenta diferentes sitios reactivos.³ Las áreas con predominancia de carbonos sp^2 son conocidas como plano basal. Estas áreas se encuentran formando grandes terrazas cuyo límite se conoce como bordes de escalones o *edges*. Además, los electrodos de HOPG constan de los propios bordes de la pieza, los cuales están llenos de defectos e imperfecciones. Estos bordes son más reactivos que el plano basal tanto desde el punto de vista químico como electroquímico. Por tanto, es necesario evitarlos para obtener información asociada exclusivamente al plano basal. Esto se consigue utilizando grafitos de alta calidad (a menor calidad, mayor proporción de *edges*) y evitando el uso de los bordes de la pieza cuando se hace electroquímica.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

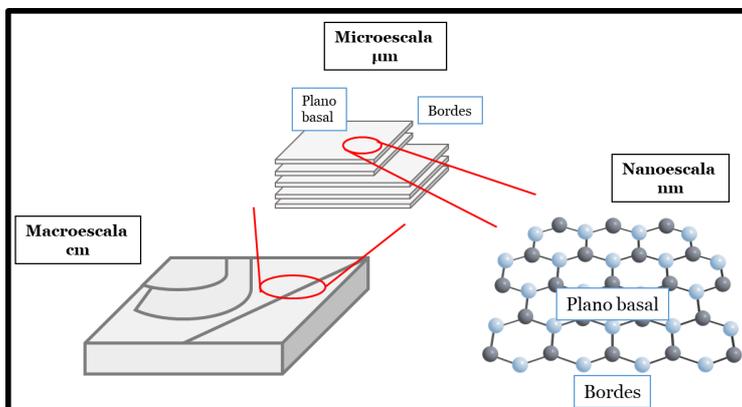


Figura 2.4. Estructura del plano basal en las diferentes escalas en las que vamos a trabajar en esta tesis doctoral.

2.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

Las técnicas electroquímicas permiten el estudio de los procesos de transferencia de carga a través de la interfase entre fases químicas diferentes. De manera general se estudia el comportamiento de electrodos sólidos en una disolución que contiene un electrolito. Este electrolito se coloca exclusivamente para facilitar la conducción en la disolución y controlar la fuerza iónica y es conocido como electrolito soporte. En los electrodos la conducción es electrónica (movimiento de electrones) mientras que en la solución electrolítica se produce una redistribución de cargas por el movimiento de los iones que la conforman.^{4,5}

En estos sistemas pueden ocurrir tanto procesos que implican la reducción u oxidación de una especie a través de una transferencia electrónica (procesos faradaicos) como procesos en los cuales no hay una transferencia electrónica sino un cambio estructural provocado por procesos de adsorción o desorción en la superficie (procesos no faradaicos).

Al ser imposible experimentalmente tener una interfase aislada, se recurre al estudio de un conjunto de interfases conocido como celda electroquímica, la cual consta al menos de dos electrodos y una solución electrolítica en su versión más simple (Figura 2.5).

En esta tesis doctoral se ha empleado un sistema de tres electrodos compuesto por un electrodo de referencia (RE), un contraelectrodo (CE) y un electrodo de trabajo (WE), los cuales están sumergidos en la disolución. El WE consiste en el electrodo que es sistema de estudio y, dado que el RE tiene un potencial fijo y no circula corriente a través de él durante las medidas,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

cualquier cambio en el potencial aplicado a la celda modifica la polarización del WE. La ventana de potencial que se puede emplear en la medida viene determinada por la combinación del material del WE, el electrolito soporte y el disolvente utilizado.

Aunque existen muchas técnicas electroquímicas, en esta memoria se ha utilizado sobre todo la voltamperometría cíclica de barrido lineal (CV). Esta técnica consiste básicamente en aplicar una rampa de potencial triangular entre el WE y el RE, controlando de esta manera el potencial del WE con respecto al RE. De esta manera, la función que regula la rampa de potencial tiene la forma:

$$E = E_i + vt$$

Donde E corresponde al potencial aplicado en el instante t; E_i el potencial inicial y v es la velocidad de barrido, que coincide con la pendiente de la rampa de potencial ($\frac{\Delta E}{\Delta t}$) en la Figura 2.5. Las velocidades de barrido típicas están en el rango de 10^{-3} a 1 V/s. A medida que se aplica la rampa de potencial, se mide y registra la corriente que circula entre el WE y el CE para cada valor de potencial. De manera general se representa la densidad de corriente ($j=i/A$) frente al potencial (E) dando lugar a lo conocido como voltamperograma.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

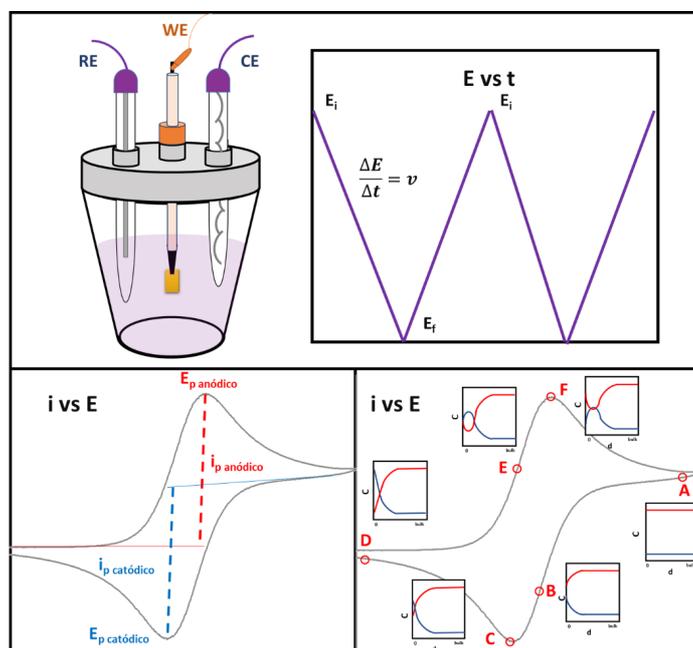
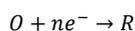


Figura 2.5. Panel superior. Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos y rampa de potencial aplicada durante una CV. Panel inferior. Voltamograma típico i vs E donde se muestra una respuesta electroquímica reversible típica con un proceso de reducción (catódico) y uno de oxidación (anódico). Se señalan los perfiles de concentración para las especies oxidada (rojo) y reducida (azul) en cada uno de los puntos importantes del voltamograma. Para la interpretación del voltamperograma hay que tener en cuenta que hacia la izquierda se encontrarían los potenciales negativos y hacia la derecha los más positivos.

En la Figura 2.5 se puede observar un ejemplo de voltamperograma de un par redox reversible en el cual, suponiendo que inicialmente sólo existe la especie oxidada en la disolución, se produce la siguiente reacción:



Para un sistema perfectamente reversible como el que estamos comentando, se obtiene un pico de reducción de dicha especie oxidada (con su máximo en el potencial de pico catódico) y en la vuelta se observa la correspondiente respuesta de oxidación de la especie reducida (con su máximo en el potencial de pico anódico). Se puede observar claramente el origen de estas señales ayudándonos de los perfiles de concentración de las especies oxidada (en rojo) y reducida (en azul). En estos perfiles se puede ver cómo varía la concentración desde el seno de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

la disolución a la superficie del electrodo en los distintos puntos señalados en el voltamperograma.⁶

Los parámetros que se pueden analizar a partir de estas representaciones son muy variados: reversibilidad o irreversibilidad de los procesos estudiados, número de electrones transferidos, coeficientes de difusión, constantes de velocidad, etc.

Por otro lado, la densidad de carga eléctrica que se registra en cualquier proceso de oxidación o reducción nos permite conocer datos estructurales tales como la superficie bloqueada en procesos de adsorción-desorción. Por ello, a partir de la integración de las curvas densidad de corriente (j) vs. E entre dos potenciales seleccionados, a una velocidad de barrido dada, se obtiene la densidad de carga expresada en coulombios por unidad de área (por ejemplo, $\mu\text{C cm}^{-2}$):

$$q = \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt$$

Si consideramos que $v = \frac{\Delta E}{\Delta t}$, nos queda:

$$q = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} j(E) dE$$

La CV permite la adquisición de diversos parámetros característicos de aquellos procesos que ocurren en la superficie de los electrodos como pueden ser: el número de electrones transferidos en una reacción de oxidación o reducción, recubrimientos superficiales, etc. También resulta de utilidad para obtener datos estructurales tanto de la superficie como los procesos de adsorción o desorción que ocurren en ella o, incluso, las caras cristalinas predominantes en superficie.

2.4.1. INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA.

El equipo utilizado para realizar las medidas electroquímicas de la siguiente tesis doctoral es un potencióstato-galvanostato AUTOLAB® modelo PGSTAT 30. Éste permite la realización no sólo de medidas voltamperométricas sino también cronoamperométricas o cronocoulombimétricas, entre otras.

En lo que se refiere a las celdas electroquímicas empleadas se han empleado dos configuraciones distintas, las cuales se pueden observar en la Figura 2.6. La primera de ellas consiste en una celda electroquímica convencional de vidrio con doble pared para poder

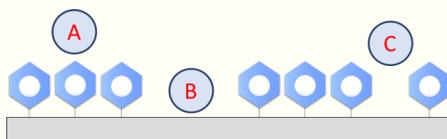
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Tipos de sondas redox para caracterizar las propiedades de transferencia de carga

Las sondas redox son ampliamente utilizadas para caracterizar las propiedades de transferencia electrónica de un electrodo. Hay dos tipos principales, de esfera externa o de esfera interna, dependiendo de si la transferencia electrónica ocurre como mínimo con una capa de disolvente de separación de la superficie (esfera externa) o si ocurre cuando se deposita en el electrodo (esfera interna). En este segundo caso, la sonda será más sensible al estado de la superficie. En esta tesis vamos a emplear las sondas $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, generalmente considerada como esfera externa pero con cierto carácter de esfera interna, y DA, una sonda de esfera interna que necesita adsorberse para sufrir la transferencia electrónica. (McCreery, R.L. *Chem. Rev.*, 2008, 108 (7), pp 2646–2687)

Si consideramos una superficie modificada con una monocapa que a su vez contiene defectos de diferente tamaño podemos encontrar las siguientes situaciones:



Situación A: En este caso la sonda redox está situada encima de la capa orgánica. La sonda de esfera externa sufrirá el proceso de transferencia electrónica siempre que el espesor lo permita por conducción túnel. La sonda de esfera interna no generará ninguna señal debido a que no es posible su contacto directo con la superficie en esta zona.

Situación B: En este punto nos encontramos en un agujero o defecto en la capa de gran tamaño. Aquí ambas sondas redox darán una respuesta porque están cerca de la superficie (esfera externa) o se pueden adsorber (esfera interna).

Situación C: Es el caso de agujeros pequeños. Si los defectos son pequeños, la sonda de esfera externa utilizada dará señal y la sonda de esfera interna también siempre que el agujero sea lo suficientemente grande para permitir su difusión en el interior.

controlar la temperatura del experimento. Todas las medidas realizadas en esta celda se han realizado a 25°C. Las tapas de la celda están fabricadas de plástico y disponen de varios orificios donde los electrodos encajan perfectamente. Además, se dispone en una de las entradas de un barboteador por el cual se introduce en la disolución N_2 proveniente de un generador de N_2 . Esto se realiza con el fin de desplazar de la disolución las trazas de O_2 que pueda haber en la disolución (especie electroactiva que puede influir en la medida) saturando con N_2 (especie inerte que no influye en la misma).

La segunda configuración de celda consiste en una celda electroquímica de teflón. El fin de esta celda es evitar en la medida de lo posible la contribución de los bordes de las piezas de HOPG cuando son utilizadas como electrodos. Como en el caso anterior, la tapa tiene varios orificios por los que se introducen los electrodos correspondientes. El WE se coloca en la parte inferior de la celda dejando expuesto exclusivamente el plano basal por presión con una junta.

50

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

Los electrodos utilizados han sido los siguientes:

- RE: Los electrodos de referencia utilizados en esta memoria han sido los electrodos de: Ag/ AgCl (3M de KCl) de la casa comercial *Metrohm*, ($E_{Ag/AgCl}$ vs NHE = +0,210 V a 25°C) y calomel saturado (SCE) (E_{SCE} vs NHE = +0.248 V a 25°C). Todos los potenciales que aparecen en esta memoria están referidos, por tanto, a la escala de Ag/AgCl o SCE.
- WE: se han empleado tanto sustratos de oro policristalinos o de Au(111) de la casa comercial *Arrandee*® como monocristales de HOPG de las casas comerciales *Bruker* y *SPI*.
- CE: El contraelectrodo utilizado consiste en un anillo de Pt policristalino.

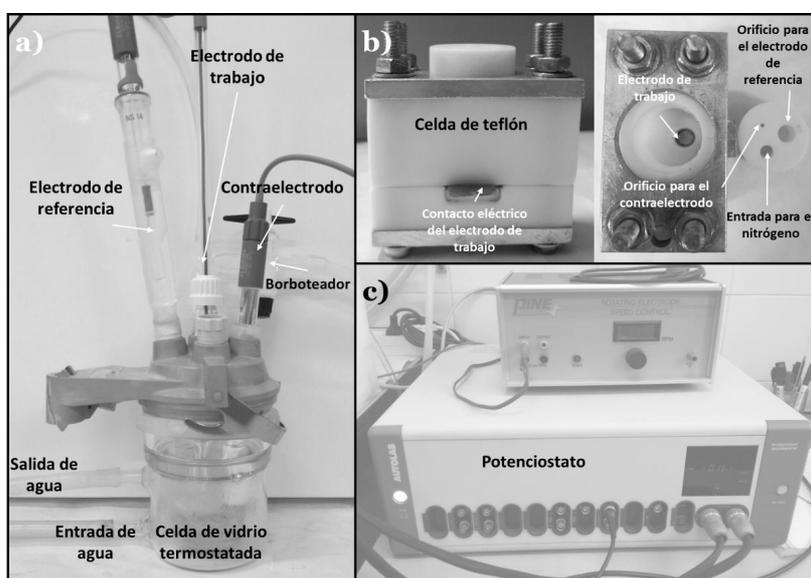


Figura 2.6. Equipamiento empleado en las medidas electroquímicas. Se muestran las dos configuraciones de celda utilizadas a) celda de vidrio, b) celda de teflón y c) potenciostato.

2.5. MICROSCOPIAS DE BARRIDO DE SONDA (SPM).

Las microscopías de barrido de sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) son técnicas que permiten la generación de una imagen topográfica de la superficie de una muestra con alta resolución mediante el control de la posición de una punta delgada que interacciona con ella.

El primer microscopio de este tipo fue desarrollado en 1981 por investigadores de IBM en Zürich. Estaba basado en el fenómeno túnel mecanocuántico entre una punta metálica atómicamente

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/		
Identificador del documento: 1609111		Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

aguda y una superficie conductora, por lo que se le denominó microscopio de barrido por efecto túnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy). En 1986, sus inventores G. Binnig y H. Rohrer recibieron el premio Nobel de Física, presentándose ese mismo año por parte de Binnig, Quate y Gerber la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, Atomic Force Microscopy). El principio básico del AFM consiste en la detección mecánica de fuerzas débiles entre la superficie y una punta utilizando para ello un soporte flexible (*cantilever*). La gran capacidad de estas técnicas para detectar corrientes y fuerzas a nivel nanométrico tuvo como consecuencia la aparición de nuevas modalidades en las que es posible obtener información local de propiedades eléctricas, magnéticas, químicas, mecánicas, ópticas y térmicas en la nanoescala y en tiempo real.

2.5.1. MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL (STM)

En primer lugar, vamos a comentar la Microscopía de Efecto Túnel. Al considerar a los electrones como partículas es imposible imaginar que puedan atravesar una barrera de energía potencial mayor que su propia energía cinética. Sin embargo, los electrones pueden ser descritos como ondas mecanocuánticas, no están definidos por una posición concreta sino por una densidad de probabilidad que puede desplazarse más allá de sus límites clásicos y, por tanto, el electrón puede superar dicha barrera. De esta manera el electrón puede estar en dos zonas diferentes cruzando a través de una barrera de energía elevada que, en principio, no permitiría cruzarla desde la física clásica, generándose en consecuencia una corriente eléctrica. Este fenómeno puramente cuántico es el que ocurre si aproximamos a una distancia de unos pocos angstroms una punta metálica suficientemente aguda a una superficie conductora separadas por un medio aislante (vacío, aire, etc.). La explicación de este fenómeno se basa en el solapamiento de las funciones de onda de cada una de las fases, como se muestra en la Figura 2.7.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

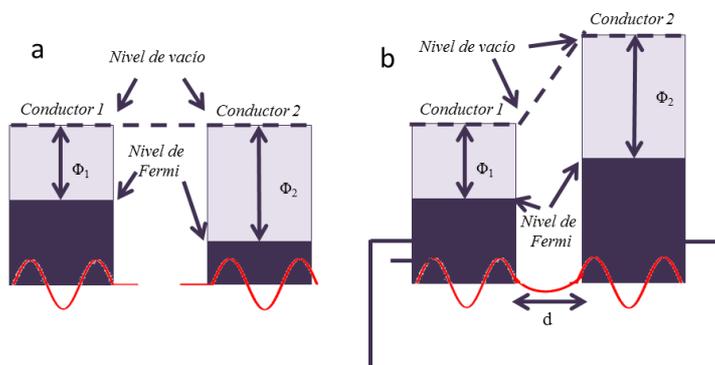


Figura 2.7. Esquema del solapamiento en la función de onda de dos conductores con funciones trabajo diferentes (Φ_1 y Φ_2).

Si se aplica un potencial entre ambos conductores se produce una corriente llamada corriente túnel (i_t) que circula desde los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi de un conductor hacia los estados desocupados del otro conductor. La i_t viene dada por la siguiente expresión:

$$i_t = i_0 e^{-2\kappa z}$$

Siendo i_0 una función del potencial aplicado y la densidad de estados de la muestra y la punta:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar}}$$

donde m_e se refiere a la masa del electrón, \hbar la constante de Planck y Φ es la función trabajo del metal, cuyo valor está alrededor de 4-5 eV. La gran resolución de esta técnica tiene su explicación precisamente en la dependencia exponencial de la corriente con la distancia punta-muestra. Por ejemplo, para un valor de $\Phi=4$ eV, si se disminuye 1 Å la distancia, i_t aumenta un orden de magnitud.

El signo del potencial aplicado determina el sentido en el que fluye esta corriente. Así, dado que la punta está normalmente conectada a tierra, potenciales positivos indican que los electrones van desde la punta a la muestra mientras que, si el potencial es negativo, los electrones fluyen en el sentido contrario, de la muestra a la punta. Esto se debe tener en cuenta especialmente cuando se estudian adsorbatos sobre la superficie analizada. Por ejemplo, cuando tenemos una SAM sobre la superficie, los niveles ocupados y desocupados de la muestra cambian con respecto al sustrato limpio, debido a la adsorción de las moléculas. Consecuentemente, las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

imágenes muestran una alta dependencia con la polaridad y el valor del voltaje aplicado, lo cual se puede ver representado en el esquema de la Figura 2.8.

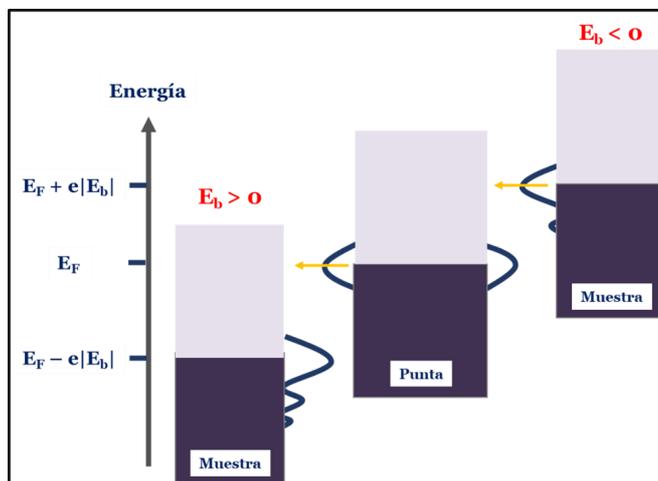


Figura 2.8. Conducción electrónica en la Microscopía de Efecto Túnel. Cuando el voltaje de la muestra con respecto a la punta es positivo, los electrones fluyen desde los estados ocupados de la punta hacia los desocupados de la muestra. Si invertimos la polaridad, el flujo de electrones va desde los estados ocupados de la muestra a la punta.

2.5.1.1. FABRICACIÓN DE PUNTAS DE STM.

Las puntas se preparan a partir de alambres de tungsteno por métodos electroquímicos o bien por corte mecánico de alambres de Au, W, Pt, Pt/Ir o Rh/Ir. El estado de la punta afecta de manera extraordinaria a la resolución en la imagen obtenida y en la estructura electrónica medida. Por tanto, es junto con los piezoeléctricos, un elemento clave en la medida de STM.

En nuestro caso, se han empleado tanto puntas de Pt/Ir comerciales como puntas de W fabricadas por *etching* electroquímico (Figura 2.9). Para fabricar las puntas de W se ha seguido el siguiente protocolo:

1. Se toma un anillo formado por un alambre de Au y se introduce aproximadamente en el centro el alambre de W, dejando sobresalir por la parte inferior aproximadamente 1 cm. Estos alambres han sido previamente lijados y limpiados con agua y etanol. Se introduce el sistema anillo de Au-alambre de W en 20 mL de disolución de NaOH 2 M y se retiran inmediatamente, quedando una película en el anillo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/		
Identificador del documento: 1609111		Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43	
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42	
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42	
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34	

Capítulo 2. Materiales y Métodos

2. Se aplica una diferencia de potencial de 4 V proporcionada por una fuente de corriente continua.
3. Una vez realizado el *etching*, el alambre se rompe y cae en un receptáculo, del cual se extrae con cuidado empleando unas pinzas y se lava con agua y acetona.

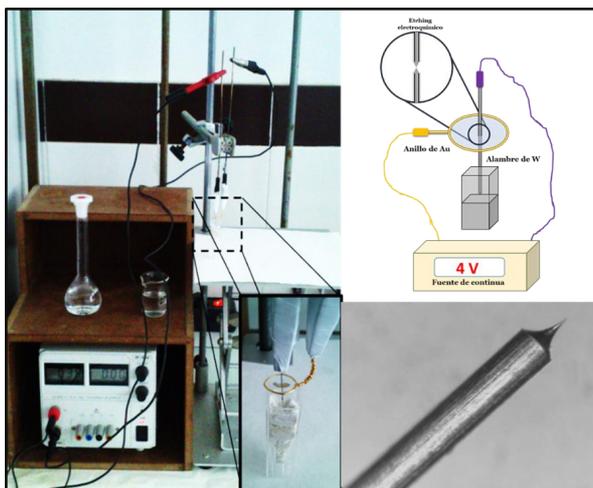


Figura 2.9. Montaje experimental para la fabricación de puntas de W. Imagen óptica de la punta resultante del etching electroquímico.

2.5.1.2. CALIBRACIÓN DEL STM.

Una vez obtenida la punta deseada, se coloca por un mecanismo a presión en el scanner. El movimiento x, y, z de la punta se controla a través de transductores piezoeléctricos, los cuales se deforman cuando se les aplica una diferencia de potencial. Los materiales utilizados en los piezoeléctricos del scanner suelen ser PbTiO_3 o ZrTiO_3 y están protegidos por una cubierta de acero inoxidable.

La calibración de los piezoeléctricos en el desplazamiento horizontal (x-y) como vertical (z) se realiza previamente a la medida. En el caso de la calibración en x-y se utiliza una imagen de HOPG, cuyas distancias se conocen perfectamente (0.246 nm). Para la calibración en z se utilizan escalones monoatómicos de Au(111), cuya distancia es de 0.242 nm.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

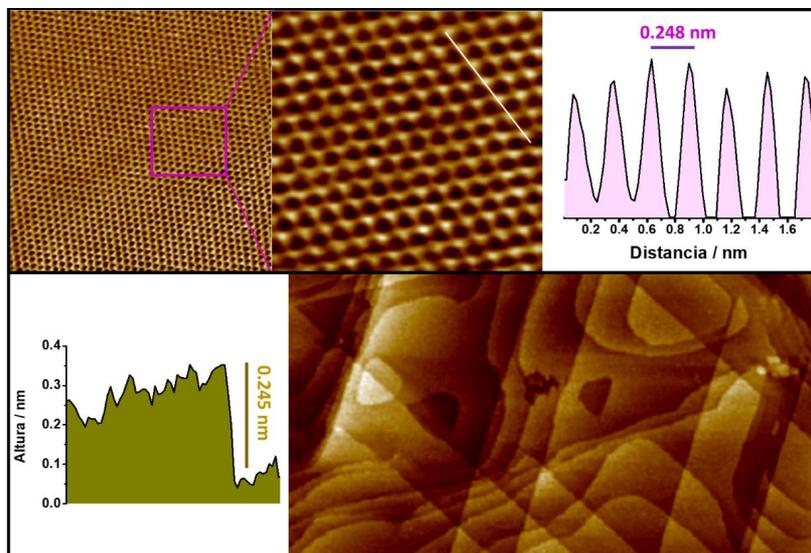


Figura 2.10. Imágenes para la calibración de un STM. Arriba: calibración en x-y, imágenes de resolución atómica de HOPG (Separación entre spots de 0.27 nm). Abajo: calibración en z, imágenes de Au(111) (altura del escalón monoatómico de 0.24 nm).

2.5.1.3. MODOS DE OPERACIÓN DEL STM.

En STM existen exclusivamente dos modos de operación, como se puede observar en la Figura 2.11, donde los dos parámetros más importantes son el potencial bias (E_{bias}) y la corriente túnel (i_t), cuyos valores óptimos deberán ser ajustados dependiendo de la muestra.⁷

El modo de operación más comúnmente encontrado es el modo corriente constante. En él, a medida que se escanea la superficie, se le aplica una señal eléctrica al piezoeléctrico, modificando así su elongación para que se pueda mantener la i_t constante. De esta manera, la imagen topográfica es el resultado de registrar el potencial necesario para mantener dicha corriente en cada punto de coordenadas (x,y).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

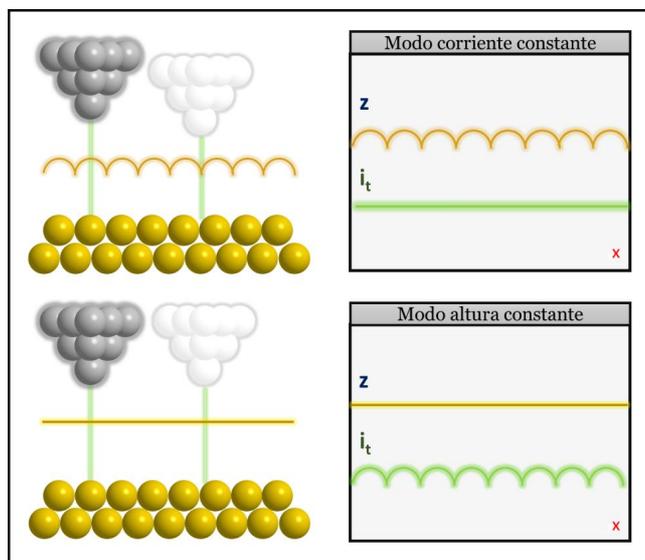


Figura 2.11. Modos de operación en STM: modo corriente constante (arriba) y modo altura constante (abajo).

El otro modo de trabajo empleado en STM es el conocido como modo “altura constante”. En este caso, se mantiene constante la altura de la punta sobre la superficie mientras se escanea la superficie. De esa manera se genera una imagen que consiste en las variaciones de i_t en función de la posición sobre la muestra. Dado que en esta modalidad la punta barre la superficie a una alta velocidad, es aplicable exclusivamente a superficies con una baja rugosidad, ya que de lo contrario la punta se podría estrellar mientras hace el barrido sobre la superficie. Otro inconveniente en este modo radica en que, al desconocerse el valor de Φ , no es fácil hallar una relación numérica exacta entre corriente túnel y la distancia, siendo por tanto difícil obtener información topográfica de la muestra.

2.5.1.4. ESPECTROSCOPÍA DE EFECTO TÚNEL (STS).

La espectroscopia de efecto túnel (STS) se puede considerar como una modalidad más del STM. Se lleva a cabo fijando una distancia punta-muestra invariable durante la medida en un punto determinado de la muestra donde se estudia cómo varía i_t con el E_{bias} aplicado.⁸ De esta manera se generan curvas i_t - E_{bias} que son especialmente útiles para obtener información sobre la estructura electrónica de la muestra. Además, también se pueden obtener las representaciones de di_t/dE_{bias} vs E_{bias} , las cuales son equivalentes a la dependencia de la conductancia con el

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

voltaje. A partir de ellas es posible conocer la densidad de estados local de la muestra o el gap de semiconducción.

En la presente tesis doctoral se prestará especial atención a la obtención de medidas de STS de adsorbatos moleculares sobre superficies conductoras. Si los orbitales frontera HOMO y LUMO están energéticamente cerca de los estados electrónicos de la otra parte que forma la unión túnel, se puede observar un aumento en la i_t con el E_{bias} , lo cual se puede entender en términos de cómo se produce la conducción túnel en función del potencial (Figura 2.8). Esto se explica por la aparición de nuevas vías para la circulación de electrones túnel con respecto a las que habría en ausencia de adsorbato. Por tanto, la corriente túnel que se registra entre punta y muestra para estos casos depende de la densidad de estados electrónicos, sus energías relativas, su posición espacial y el potencial que se aplica a la muestra.

En definitiva, de las curvas $i_t - E_{bias}$ registradas se pueden extraer conclusiones sobre las propiedades electrónicas de la molécula mientras que a partir de la representación de la conductancia se pueden extraer conclusiones equivalentes al estudio de la densidad local de estados electrónicos (LDOS).

2.5.1.5. EQUIPAMIENTO STM.

El equipo STM usado en el siguiente trabajo, ha sido el *NanoScope II* comercializado por *Digital Instruments* (Santa Bárbara, California) en su versión de STM, cuyas partes principales se pueden observar en la Figura 2.12.

Para el tratamiento de las imágenes se han utilizado los softwares Nanoscope 5.31r1 y WsxM.⁹

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos



Figura 2.12. Equipamiento de medidas de STM. Izquierda: Base del equipo Nanoscope IIE. Derecha: scanner y detalle del soporte donde se introduce la punta de STM.

2.5.2. MICROSCOPÍA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM).

A pesar de que, como hemos visto, el STM consta de una gran resolución y grandes ventajas, la gran limitación que presenta es que las muestras deben ser conductoras o semiconductoras para poder ser estudiadas. Para superar los problemas del STM, aparece la Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM), la cual no está restringida a muestras conductoras, pudiendo realizarse medidas en todo tipo de superficies, independientemente de su naturaleza, ya sean de origen inorgánico, orgánico o biológico. La gran versatilidad de esta técnica está basada en que la corriente túnel que circula entre punta y muestra en un STM queda sustituida en un AFM por la detección de alguna fuerza o interacción que pueda establecerse entre punta y muestra. Estas fuerzas pueden ser de largo o corto alcance, repulsivas o atractivas y están presentes en todos los materiales.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

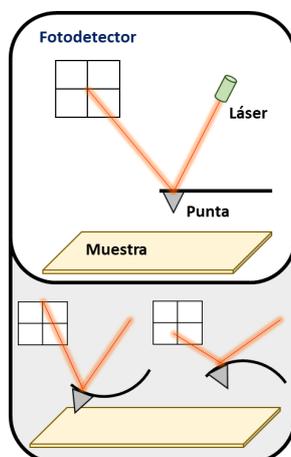


Figura 2.13. Esquema general de los principios de un AFM.

Así, cuando la punta y la muestra están suficientemente cerca (Figura 2.13), comienzan a tener efecto las fuerzas de interacción entre ambas y se produce una flexión de una palanca (*cantilever*) que sigue la ley de Hooke:

$$F = - kx$$

F es la fuerza, x la flexión de la palanca y k es la constante de elasticidad de la palanca. La base de la obtención de una imagen topográfica de la muestra consiste en registrar los cambios en la flexión de la palanca con una alta sensibilidad. Esta palanca debe cumplir dos requisitos para poder dar buenos resultados:

- Debe tener una curvatura adecuada para una fuerza determinada, por tanto, la elasticidad de la palanca debe ser lo más alta posible.
- La frecuencia de resonancia debe ser alta para evitar los efectos de vibraciones mecánicas. Esta frecuencia de resonancia viene dada por:

$$w_0 = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

donde m es la masa eficaz.

Para obtener estas condiciones los tamaños de los *cantilevers* deben ser pequeños. Aunque existen una gran variedad de puntas con diferentes materiales o diseños, generalmente se

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

usan puntas cónicas o piramidales que se colocan en *cantilevers* de nitruro de silicio (Si_3N_4) o en óxido de silicio (SiO_2) de radios inferiores a 30 nm.

Las puntas son de una importancia fundamental a la hora de obtener una imagen de AFM y condicionan la resolución que se obtiene en la medida.

2.5.2.1. ELEMENTOS E INSTRUMENTACIÓN EN AFM.

El elemento principal de un AFM es la cabeza óptica. La función de esta parte del AFM es detectar los cambios producidos por la interacción del *cantilever* con la muestra. De manera resumida, se hace incidir un láser monocromático y focalizado sobre el *cantilever*, llegando su reflejo a un fotodetector. La señal registrada durante la medida es el cambio en el voltaje de dicho detector, el cual está directamente relacionado con los cambios en la reflexión del *cantilever*. En definitiva, diferentes puntos de una muestra durante el barrido, van a producir cambios significativamente distintos en la reflexión del *cantilever* que se traducen como un cambio en el voltaje registrado en el fotodetector.

El equipo utilizado en esta tesis doctoral es *Multimode NanoScope V*, comercializados por *Digital Instruments* (Santa Bárbara, California) en su versión de STM y AFM.

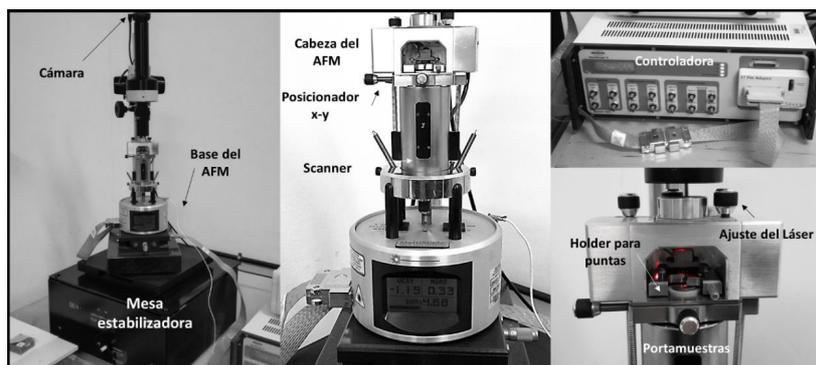


Figura 2.14. Equipamiento utilizado para realizar las medidas de AFM.

Para el tratamiento de las imágenes se han utilizado los softwares Nanoscope Analysis v 1.5, Gwyddion¹⁰ y WsxM⁹.

A continuación, se muestran las puntas utilizadas en la adquisición de imágenes topográficas de AFM:

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/		
Identificador del documento: 1609111		Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Nombre	Constante de fuerza	Frecuencia de resonancia	Radio
Scan-Asyst HR	0.4 N/m	130 kHz	2 nm
FESP	6 N/m	75 kHz	8 nm
RTESP	40 N/m	300 kHz	8 nm

*Los valores que se muestran para los parámetros de las puntas son valores nominales.

2.5.2.2. MODOS DE OPERACIÓN EN AFM.

Los tipos de interacciones que aparecen entre punta y muestra dependen extraordinariamente de la distancia entre ellas como se muestra en la Figura 2.15.

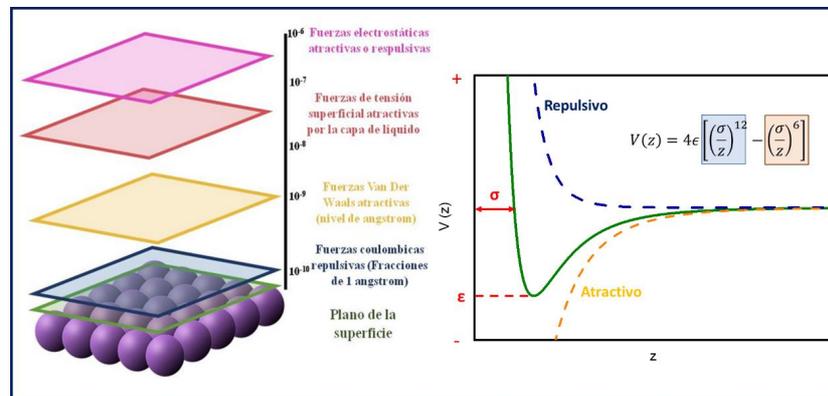


Figura 2.15. Fuerzas (cuyo orden de magnitud se señala en Newtons) que se pueden encontrar a medida que se cambia la distancia punta-muestra. Potencial de Lennard-Jones que expresa las fuerzas en función de la separación punta-muestra.

Sin embargo, a pesar de la complejidad que parece implicar la descripción de este alto número de interacciones, se pueden modelizar utilizando un potencial de tipo Lennard-Jones¹¹ como se muestra en la Figura 2.15. Este tipo de potencial sirve para describir la interacción entre átomos o moléculas neutras. Se puede observar cómo a distancias cortas domina la interacción repulsiva mientras que a distancias grandes punta-muestra las fuerzas atractivas ganan importancia, apareciendo las fuerzas de vdW. Brevemente en la Figura 2.15 se observa la representación de un potencial de tipo Lennard-Jones (línea verde) con la forma general:

$$V(z) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right]$$

Capítulo 2. Materiales y Métodos

Donde ϵ es la profundidad del potencial, σ es la distancia a la que el potencial es cero y z es la distancia punta-muestra. En esta figura se incluyen además la representación de los dos componentes: el término atractivo (línea amarilla, proporcional a z^{-6}) y el término repulsivo (línea azul, proporcional a z^{-12}). Se observa que la componente atractiva viene definida por un término negativo que disminuye su valor a medida que disminuye z , hasta alcanzar finalmente una distancia para la cual tiende asintóticamente hacia $-\infty$. Por otro lado, la componente repulsiva, que aparece como consecuencia de acortar la distancia entre las partículas, llega a una distancia mínima a partir de la cual tiende asintóticamente hacia $+\infty$. De esta forma, hay una distancia para la cual se alcanza el valor mínimo del potencial de $-\epsilon$, por encima de esa distancia predomina la atracción mientras que para distancias más pequeñas predomina la repulsión.

A partir de estos valores de potencial frente a la distancia es posible obtener una representación de la fuerza de interacción frente a la distancia sabiendo que dicha fuerza es simplemente la variación del potencial con respecto a la distancia cambiada de signo.

$$F = -\frac{dV}{dz}$$

La información que se obtiene de estas representaciones es de especial relevancia a la hora de estudiar un sistema. Experimentalmente estas curvas se obtienen realizando un movimiento de aproximación y retracción de la punta sobre la superficie, obteniéndose así una representación de la deflexión del *cantilever* frente a la posición del piezoeléctrico. Posteriormente, esta deflexión puede ser transformada en valores de fuerza, obteniéndose una curva de fuerza frente al desplazamiento del piezoeléctrico.

Según la interacción que se establezca entre punta y muestra (Figura 2.16) se pueden encontrar diferentes modos de operación en un AFM. Estos se diferencian porque actúan exclusivamente fuerzas atractivas, repulsivas o una combinación de ambas.¹² La elección del modo de operación va a depender tanto de la muestra que se esté analizando como de la información que se quiere obtener.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

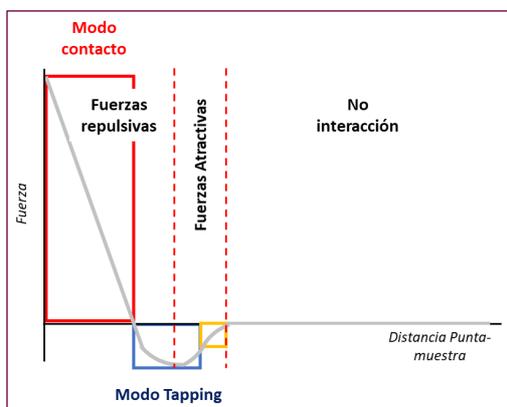


Figura 2.16. Regiones principales de una curva de fuerza y los correspondientes modos de operación del AFM desarrollados en cada una de ellas.

Los principales modos de operación son los siguientes: contacto, contacto intermitente o *tapping* y no contacto.

2.5.2.3. AFM CONTACTO.

En el modo contacto la punta se encuentra continuamente en contacto físico con la superficie de la muestra. La deflexión que sufre el *cantilever* es directamente proporcional tanto a la fuerza que experimenta la punta cuando interacciona con la superficie como a la propia constante de fuerza de la punta. Al desplazarse la punta sobre la superficie, se genera una variación en la deflexión que es registrada y la información se emplea para construir la imagen.

Por tanto, en este modo de operación se mantiene constante la fuerza de interacción punta-muestra durante el escaneado, utilizando la deflexión como la información para originar la imagen topográfica de la superficie a partir de los ajustes que tiene que realizar el scanner para mantener dicha deflexión constante.

A pesar de que este modo de operación es el primero que apareció y fue ampliamente utilizado, el contacto entre la punta y la muestra provoca daños en muestras blandas o delicadas, lo cual es una limitación importante.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

2.5.2.4. MODO CONTACTO INTERMITENTE O MODO TAPPING.

Para evitar en la medida de lo posible las desventajas del modo contacto, se desarrollaron los modos dinámicos en los que no existe un contacto continuo entre punta y muestra. Este tipo de métodos se pudieron desarrollar acoplado un oscilador piezoeléctrico al *cantilever*. Este oscilador es excitado a una frecuencia ligeramente menor que su frecuencia en ausencia de interacción con la muestra, alrededor de 10-500 kHz.

La técnica de contacto intermitente, resonante o *tapping* ha sido el modo utilizado habitualmente para la obtención de las imágenes que se muestran en la presente tesis. En esta modalidad el *cantilever* se hace vibrar a una frecuencia próxima a su frecuencia natural de resonancia, entre 60-400 kHz, estando la punta en contacto intermitente con la superficie a la vez que se escanea la muestra. Como consecuencia de la interacción con la superficie, la oscilación de la punta sufre un cambio en su amplitud que es utilizado como señal de control. A medida que se muestrea la superficie se establecerán diferentes fuerzas atractivas y repulsivas entre la punta y muestra que originarán diferentes tipos de variaciones en la amplitud del movimiento oscilatorio de la punta. El *tapping* se ha impuesto como el modo habitual para la caracterización de la topografía de una superficie. Esto tiene su explicación en la poca interacción que hay entre muestra y punta, lo cual evita daños severos durante la medida, por lo que es la técnica ideal para medir muestras blandas como sistemas biológicos o polímeros.

2.5.2.5. MODO NO CONTACTO.

En el modo no contacto la punta permanece a una distancia lo suficientemente cerca para que se establezcan fuerzas de vdW atractivas. El sistema hace vibrar, como en el caso anterior, el *cantilever* cerca de su frecuencia de resonancia registrando la amplitud de la vibración. La fuerza que se ejerce sobre la punta es muy baja (alrededor de 10^{-12} N). Dado que se hace vibrar el *cantilever*, a medida que este se acerca a la superficie sufre cambios en su frecuencia de resonancia o amplitud que son registrados. La ventaja que presenta esta técnica es que es posible registrar fuerzas de origen magnético, eléctrico, etc. y mapearlas en simultáneo a la topografía sin contaminación o influencia de esta última en dicha información.

2.5.3. MODALIDADES ADICIONALES DEL AFM.

Tras comentar los tres tipos principales de modos de operación para la obtención de la topografía, cabe destacar que se han desarrollado diferentes modalidades de AFM en base a la interacción que se registra. En esta tesis doctoral se han utilizado las técnicas que serán comentadas a continuación.

65

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

2.5.3.1. PEAKFORCE TAPPING ® QUANTUM NANOMECHANICS (QNM)

El modo *PeakForce tapping* es una variante de AFM relativamente reciente. Esta técnica surge con el objetivo de conseguir imágenes de alta resolución a la vez que se registran propiedades nanomecánicas (módulo elástico, adhesión, fricción, etc.).¹³ En esta modalidad la punta se hace vibrar a una frecuencia de 2kHz de manera que se obtiene una curva de fuerza cada 0.5 ms, es decir, en cada punto de la imagen topográfica que se está registrando.

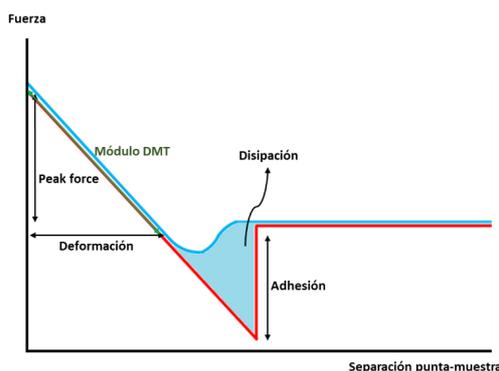


Figura 2.17. Curva de fuerza con las regiones de donde se extraen las propiedades nanomecánicas en la técnica PF-QNM señaladas.

Dado que se genera una curva de fuerza cada vez que la punta se aproxima y toca la muestra, se puede realizar el análisis mostrado en la Figura 2.17 en cada pixel, pudiendo representarse la información sobre las propiedades nanomecánicas de interés (deformación, módulo de Young, etc.) como imágenes en diferentes canales de manera simultánea a la topografía.

El análisis de la curva de fuerza se realiza como se muestra en la Figura 2.17. Aunque existen diferentes modelos para hallar el módulo de Young de un material, en esta técnica se extrae de la parte lineal de la curva de retracción ajustándolo de manera general al modelo DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) que tiene la siguiente forma:

$$F - F_{adh} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R(d - d_0)^3}$$

Donde F_{adh} es la fuerza de adhesión, E^* es el módulo de Young reducido, R el radio de la punta y $(d - d_0)$ se corresponde con la deformación. A su vez E^* se puede expresar en función del coeficiente de Poisson de la punta y la muestra:

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

$$E^* = \left[\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} \right]^{-1}$$

Donde ν_s y ν_{tip} son los coeficientes de Poisson de la muestra y la punta y E_s y E_{tip} son los módulos de Young de muestra y punta, respectivamente. Considerando infinito el módulo de Young de la punta con respecto a la muestra (lo cual se puede suponer utilizando una punta indeformable con respecto a la muestra) se puede obtener el módulo de Young de la muestra (E_s) conociendo exclusivamente el coeficiente de Poisson de la muestra.

Por otro, la adhesión se extrae de la diferencia entre la zona de no contacto y la fuerza de máxima atracción en la retracción. Otros parámetros como pueden ser la deformación o la disipación pueden ser extraídos también de esta representación.

Si bien en esta tesis doctoral no se han realizado medidas cuantitativas del módulo de Young, esta técnica ha sido utilizada para realizar mapas de adhesión sobre las superficies modificadas con el fin de distinguir zonas de diferente composición. Con este fin las puntas utilizadas y debidamente calibradas han sido las siguientes:

Nombre	Constante de fuerza	Frecuencia de resonancia	Radio
TAP150A	5 N/m	150 kHz	8 nm

2.5.3.2. AFM CONDUCTIVO (C-AFM)

A continuación, se van a comentar tres modalidades de AFM en las que se miden propiedades conductoras, eléctricas y electrónicas. En este tipo de medidas, la muestra debe estar conectada eléctricamente a través de pintura de plata al disco de acero que ejerce de portamuestras.

En la modalidad de AFM conductivo (*Conductive Atomic Force Microscopy*, C-AFM) se registra básicamente la corriente entre punta y muestra a la vez que se obtiene la topografía.¹⁴ De esta manera se pueden resolver las propiedades conductoras locales con alta resolución en la nanoescala. La estructura de un C-AFM, que se puede observar en la Figura 2.18, consiste en:

- Una punta que debe ser conductora (generalmente se usan puntas recubiertas de Pt). Además, como se ha comentado, la muestra debe estar conectada eléctricamente al *sample holder* a través de, por ejemplo, pintura de plata.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

- Una fuente de voltaje para aplicar una diferencia de potencial entre la punta y la muestra.
- Un preamplificador que convierte las corrientes en voltajes para que el ordenador sea capaz de registrarla.

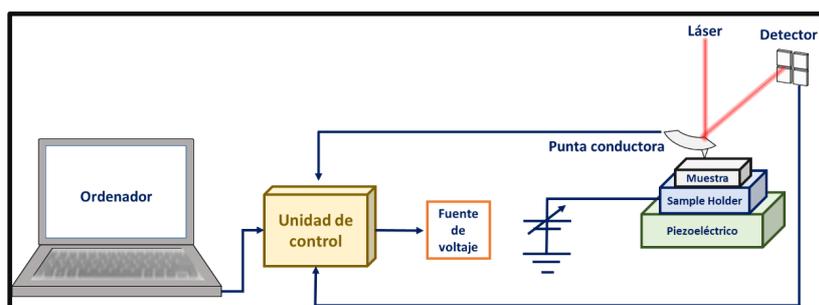


Figura 2.18. Esquema básico de los componentes de un C-AFM

El funcionamiento de un C-AFM consiste en la aplicación de una diferencia de potencial que genera un campo eléctrico entre punta y muestra, lo que provoca un flujo de corriente neto entre la punta y la muestra.

En este caso, se obtiene una corriente que cumple la expresión:

$$i = J \cdot A_{ef}$$

Donde i es la corriente que fluye entre punta y muestra, J es la densidad de corriente y A_{ef} es el área de emisión efectiva a través de la cual pueden fluir los electrones. El valor de J depende de muchos factores, principalmente de la conductividad entre punta y muestra y el voltaje aplicado entre ellos. Además, está altamente influido por defectos o inhomogeneidades en la muestra, lo que hace a esta técnica adecuada para caracterizar muestras con zonas de diferente conducción eléctrica.

La corriente se puede mapear a lo largo del barrido representándose de manera simultánea a la topografía.

Además de los mapas de corriente, se puede adquirir la variación de la corriente con el potencial, representándose como una curva i - V similar a las vistas para la espectroscopia STS, pero no siendo en este caso corriente túnel sino la corriente total que fluye entre punta y muestra.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/		
Identificador del documento: 1609111		Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43	
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42	
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42	
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34	

Capítulo 2. Materiales y Métodos

Al trabajar en contacto, las fuerzas que se deben aplicar para no dañar la muestra deben ser bajas (1 nN – 1 μN). Estas fuerzas deben ser lo suficientemente grandes para asegurar el contacto entre punta y muestra, pero a la vez tan pequeñas como para no causar daños estructurales en la muestra.

Las puntas empleadas para las medidas de C-AFM son puntas conductoras, como se ha comentado anteriormente, en nuestro caso han consistido en puntas recubiertas de platino:

Nombre	Constante de fuerza	Frecuencia de resonancia	Radio
SCM-PIC	0.2 N/m	13 kHz	20 nm

2.5.3.3. MICROSCOPÍA DE FUERZAS ELÉCTRICAS (EFM)

En la técnica conocida como Microscopía de Fuerzas Eléctricas (*Electric Force Microscopy, EFM*) se utiliza el modo conocido como *lift* de doble pasada. En este modo la obtención de las señales se hace en dos pases por la misma línea de la imagen. En el primer registro de la línea se toman los datos topográficos en modo *Tapping*. En la segunda pasada, la punta sube hasta una altura llamada *Lift scan Height* y realiza un segundo barrido de esa línea mientras mantiene una separación constante entre punta y muestra. De esta manera se pueden registrar interacciones electrostáticas relativamente débiles mientras que se minimiza la influencia de la topografía.

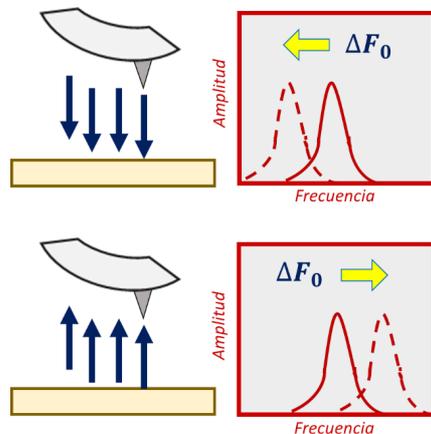


Figura 2.19. Efecto de desplazamiento en la frecuencia de resonancia que producen las fuerzas atractivas y repulsivas en la punta de AFM al realizar medidas de fuerzas eléctricas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Por tanto, la base de esta medida consiste en hacer vibrar el *cantilever* con la ayuda de piezoeléctrico cerca de su frecuencia de resonancia.¹⁵ La frecuencia de resonancia del *cantilever* cambia ligeramente en respuesta a los gradientes de fuerza causados por fuerzas electrostáticas. Las fuerzas atractivas hacen que el *cantilever* parezca más “blando”, lo cual reduce la frecuencia de resonancia del *cantilever*. En cambio, las fuerzas repulsivas hacen que el *cantilever* parezca más “duro”, aumentando dicha resonancia. El EFM se puede realizar bien sin la aplicación de un campo externo o bien aplicándolo y viendo cómo responden las diferentes zonas de la muestra a él.

Los cambios en la frecuencia de resonancia se pueden registrar en una imagen como cambios de fase o de amplitud. En el caso de esta tesis doctoral vamos a registrar cambios de fase.

Las puntas empleadas para las medidas de EFM deben ser conductoras, igual que las empleadas para las imágenes de C-AFM. En este caso se han usado:

Nombre	Constante de fuerza	Frecuencia de resonancia	Radio
Pt coated	0.2 N/m	15 kHz	20 nm

2.5.3.4. MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS CON SONDA KELVIN (KPFM)

La técnica Kelvin Probe toma su nombre de William Thomson (Lord Kelvin) quien la propuso por primera vez en 1898 para explicar la formación de diferencias en el potencial de contacto en metales. El primer término que hay que definir para entender el principio de la técnica es la función trabajo (Φ). Esta se puede entender como la energía mínima para producir la promoción de un electrón desde el nivel de Fermi del material (último estado ocupado de la banda de valencia si hablamos de un metal) hasta el vacío. Si hablamos de semiconductores o aislantes, se puede ver como la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el electrón menos fuertemente enlazado del sólido.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

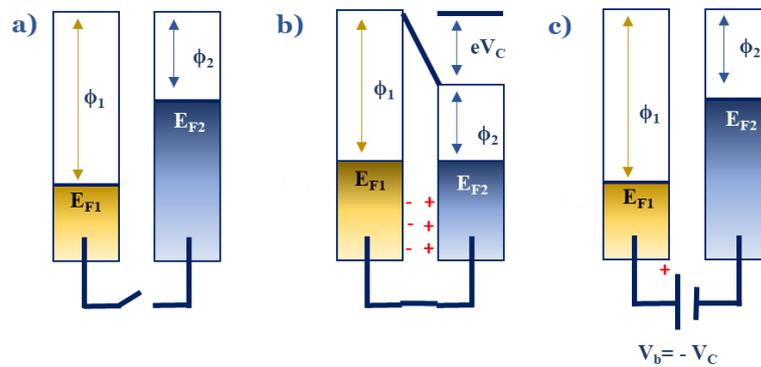


Figura 2.20. a) Esquema de dos metales aislados con sus respectivos niveles de Fermi (E_{F1} y E_{F2}) y funciones trabajo (ϕ_1 y ϕ_2). b) situación generada al poner en contacto eléctrico dichos metales y c) restauración de la situación inicial al aplicar un potencial externo (V_b).

Cuando se ponen en contacto eléctrico dos materiales diferentes en un condensador, se establece un flujo de electrones desde el material con una menor función trabajo al de mayor función trabajo (Figura 2.20 a-b), generándose una separación de cargas en el condensador y apareciendo una diferencia de potencial de contacto (V_c). Por tanto, se genera un campo eléctrico entre los dos materiales que puede ser detectado y anulado con un potencial del mismo valor pero signo opuesto (Figura 2.20 c).¹⁶ En el equilibrio este potencial se anularía y sería igual a la diferencia entre las dos funciones trabajo. Si extrapolamos a la técnica de KPFM este punto de “carga cero” se obtendría ajustando el voltaje de la punta hasta que la fuerza eléctrica que siente el *cantilever* sea 0.

Para entender cómo funciona un KPFM vamos a partir de la energía en un condensador en paralelo, U ,¹⁶

$$U = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2$$

Donde C es la capacitancia entre la punta y la muestra, ΔV es la diferencia de potencial entre ambos. La fuerza entre punta y muestra puede ser expresada como:

$$F = \frac{-dU}{dz} = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (\Delta V)^2$$

En nuestro sistema de KPFM dicha diferencia de potencial corresponde a la suma de un potencial DC y uno de corriente alterna AC. La componente AC se aplica de manera general como

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

$V_{AC}\sin(\omega t)$, donde ω es la frecuencia de resonancia del *cantilever*. Así que nos queda que la diferencia de potencial es:

$$\Delta V = \Delta\Phi - \Delta V_{DC} + V_{AC}\sin(\omega t)$$

La expresión final de la fuerza que siente la punta es:

$$F = -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\left((V_{DC} - \Delta\phi)^2 + \frac{1}{2}V_{AC}^2\right) + \frac{\partial C}{\partial z}(V_{DC} - \Delta\phi)V_{AC}\sin(\omega t) + \frac{1}{4}\frac{\partial C}{\partial z}V_{AC}^2\cos(2\omega t)$$

En el término que depende de ω , es decir, $\frac{\partial C}{\partial z}(V_{DC} - \Delta\phi)V_{AC}\sin(\omega t)$, la fuerza eléctrica de la muestra puede modificar el movimiento del *cantilever*. El *cantilever* sólo va a responder a fuerzas que estén cerca de su frecuencia de resonancia así que el resto de términos no va a causar una oscilación significativa del *cantilever*. Así, la respuesta del *cantilever* es directamente proporcional a la amplitud de la fuerza F_ω :

$$\text{Amplitud de } F_\omega = \frac{dC}{dz}\Delta V_{DC}\Delta V_{AC}$$

La base de la técnica consiste en ajustar el voltaje DC en la punta para igualar el potencial de la muestra de manera que la amplitud del *cantilever* sea cero. Cuando esto ocurre V_{DC} es igual a $\Delta\Phi$ entre punta y muestra. En la práctica esta técnica se realiza con dos pases sobre cada línea, al igual que en la técnica de EFM. En el primer scan se registra la topografía en modo tapping. En el segundo, el piezo que hace vibrar la punta se desconecta y se le aplica a la punta un voltaje AC, si se produce una diferencia de voltaje DC entre la punta y la muestra, la punta vibra y se registra el potencial necesario para anular la vibración de la punta, o lo que es igual, la componente que depende de ω de la expresión anterior. De esta manera, se mapea el potencial de superficie en simultáneo con la topografía, o lo que es lo mismo la inversa de la diferencia de función trabajo entre punta y muestra. Si se conoce la función trabajo de la punta, se puede obtener entonces la función trabajo de la muestra.

Un ejemplo con el que se puede entender de manera clara qué representa una imagen de KPFM es la comparación de dos metales con una función trabajo diferente. Para ello se toma una rejilla de calibración formada por zonas de aluminio y oro con separaciones de silicio. Las imágenes topográficas y de potencial de superficie se muestran en la figura 2.21.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

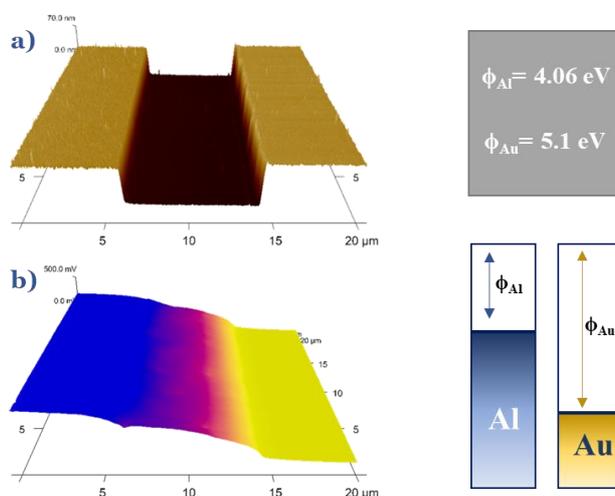


Figura 2.21. Rejilla formada por zonas de oro y aluminio delimitadas separadas por zonas de silicio a) imagen topográfica y b) imagen de potencial de superficie.

Es evidente que a nivel topográfico ambas zonas no presentan diferencias apreciables. Sin embargo, en la imagen de potencial de superficie se observa claramente que la señal obtenida para las zonas de oro es mayor que para las zonas de aluminio. Esto tiene su explicación en las diferencias de función trabajo para ambos metales (Al, Φ_{Al} = 4.08 eV; Au, Φ_{Au} = 5.1 eV). Así, las zonas con función trabajo alta presentan un potencial de superficie bajo mientras que las que tienen una función trabajo baja tienen un valor alto en la imagen de potencial de superficie.

En esta tesis, estas medidas se han realizado de manera cualitativa con el fin de ver diferencias en la función trabajo de superficies modificadas. Las puntas utilizadas para estas medidas han sido:

Nombre	Constante de fuerza	Frecuencia de resonancia	Radio
MESP	2.8 N/m	75 kHz	35 nm

2.6. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica basada en el efecto fotoeléctrico especialmente útil para obtener información acerca de los estados electrónicos ocupados de un sólido o molécula.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

La radiación de rayos X es altamente energética (0.1 keV – 0.1 MeV) lo cual permite que los fotones de esta región puedan interaccionar con los electrones de la estructura interna de los átomos. Si observamos el espectro electromagnético, las diferentes energías disponibles pueden provocar diferentes efectos en la materia con la que interactúan, afectando a la rotación (radiación microondas), vibración (radiación infrarroja), transiciones electrónicas moleculares (radiación visible) o cambios en los electrones de valencia de los átomos (radiación de rayos X).

Cuando se absorbe por parte de un átomo o molécula un fotón de una energía $h\nu$ definida en la región de rayos X se produce la emisión de electrones (llamados fotoelectrones) cuya energía cinética (KE) puede ser medida con un detector de electrones. Es decir, el proceso consiste en la ionización de un átomo (A) con la eyección de un fotoelectrón debido a la absorción de la energía del fotón incidente sin pérdida de energía:



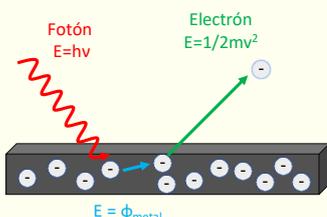
En el sistema inicial se puede suponer que tenemos N electrones con una energía total en el

El efecto fotoeléctrico

La primera observación del efecto fotoeléctrico fue realizada por Heinrich Hertz en 1887. En sus experimentos comprobó que cuando incidía luz ultravioleta en unos electrodos metálicos, se modificaba el voltaje.

Posteriormente, Philipp Lenard concluyó que este efecto se producía por la emisión de electrones de una superficie metálica cuando incide luz visible o ultravioleta.

Sin embargo, no fue hasta 1905 cuando Albert Einstein ofreció una explicación a este efecto. Teniendo en cuenta que la radiación electromagnética está formada por partículas que tienen una energía cuantizada igual a $h\nu$, al incidir la radiación en el material el electrón en reposo absorbe dicho fotón. Si la energía que aporta ese fotón es suficiente para igualar o superar la función trabajo del metal, el electrón saldrá emitido del metal.



estado fundamental $E_i(A)$. El estado final, después de la emisión de un electrón, esta energía viene dada por la energía total de la muestra $E_f(A^+)$ y la energía cinética del fotoelectrón. Si seguimos el razonamiento de que el principio de conservación de la energía se tiene que cumplir tenemos:

$$E_i(A) + h\nu = E_f(A^+) + KE$$

Siendo la diferencia entre la energía total del estado excitado con respecto al fundamental el potencial de ionización del sistema (IP):

$$IP = h\nu - KE = E_f(A^+) - E_i(A)$$

El potencial de ionización está referido al nivel de vacío. Sin embargo, para un metal es más conveniente referirlo al nivel de Fermi dado que los niveles de Fermi de la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

muestra y el espectrómetro están alineados si están en contacto eléctrico. Cuando la medida se realiza con respecto al nivel de Fermi, la cantidad que se determina es la energía de enlace o, más comúnmente conocida, energía de *binding* (BE).

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{spec} = E_f(A^+) - E_i(A)$$

Para medir la BE es necesario medir la KE de los fotoelectrones que están siendo eyectados de la muestra. Esta medida se tiene que realizar en condiciones de ultra alto vacío para evitar contaminaciones en la muestra, evitar en lo posible que los electrones sean frenados y además mantener una fuente monocromática estable para excitar esos electrones. El detector de este tipo de equipos consta de varios multiplicadores electrónicos que conforman diferentes canales, creando los electrones incidentes una serie de electrones secundarios que aumentan la ganancia y por tanto la sensibilidad de la técnica.

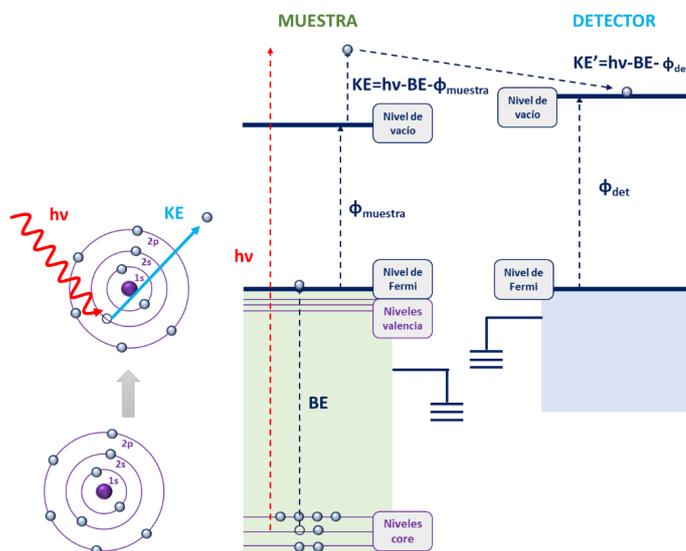


Figura 2.22. Esquema de las energías implicadas en una medida de XPS.¹⁷

A pesar de que los niveles de Fermi del fotodetector y la muestra se igualan cuando se establece el contacto eléctrico entre ambos, al pasar por el detector los fotoelectrones estarán sometidos a una diferencia de potencial que es igual a la diferencia de función trabajo entre el detector del equipo y la muestra. Por tanto, la energía cinética y la energía de *binding* acaban siendo relacionadas a partir de la siguiente expresión:

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

Notación de las señales de XPS

n: número cuántico principal

4d_{7/2}

*l=0 s
l=1 p
l=2 d
l=3 f*

Teniendo en cuenta el acoplamiento spin-orbital se obtiene $j=l+s$, llamado número cuántico de momento angular total y que puede tener valores 1/2, 3/2, 5/2, etc.

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{det}$$

Por tanto, con una correcta calibración del detector (Φ_{det}) y empleando una fuente de energía conocida ($h\nu$), es posible obtener la BE de un determinado fotoelectrón midiendo exclusivamente el valor de la KE.

En el espectro de XPS se representa el número de electrones recolectados en función de la BE, un ejemplo de ello se muestra en la Figura 2.23. La BE es propia de cada elemento e incluso de un nivel energético concreto dentro de un átomo. Incluso, se puede recurrir a la BE para diferenciar entre dos estados no equivalentes del mismo átomo siendo tan sensible que incluso es dependiente del estado químico del átomo en el que el proceso tiene lugar (densidad electrónica, estado de oxidación, etc). Cualquier cambio en el entorno químico inmediato del átomo afecta al desplazamiento de la BE en un espectro de XPS. Esto tiene su explicación en que cualquier cambio en este entorno provoca una redistribución de los electrones de valencia que influye en la carga que sienten los electrones internos y, por tanto, un cambio en su BE. Esto permite la obtención de información acerca de distintos estados de oxidación, sitios de adsorción, etc.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

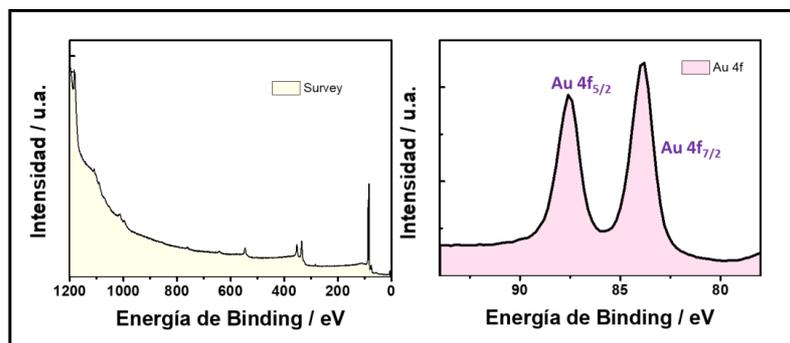


Figura 2.23. Ejemplo de barrido obtenido en una medida de XPS (izquierda) y detalle de la región 4f del Au (derecha).

Se debe tener en cuenta que en general se realiza previamente un barrido de todas las BE llamado *survey* (Figura 2.23, izquierda) para ver el estado general de la muestra. Si nos interesa un elemento en concreto se realiza un espectro de alta resolución de la región característica de ese elemento (Figura 2.23, derecha). Mientras que en el *survey* se realiza un bajo número de *scans*, en este espectro de alta resolución se aumenta dicho número con el fin de recolectar un mayor número de fotoelectrones y con ello aumentar la relación señal/ruido, lo que permite un mejor análisis de los espectros.

En esta tesis doctoral se han empleado dos equipos distintos para realizar las medidas de XPS:

- Un equipo ESCALAB 250, situado en los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna.
- Un equipo Thermo Scientific K-alpha, situado en el Imperial College de Londres, Reino Unido.

Ambos equipos fueron calibrados antes de realizar la medida con la línea Au 4f_{7/2}.

2.7. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

2.7.1 INTRODUCCIÓN TEÓRICA AL DFT.

El estudio de las propiedades de los materiales a nivel atómico requiere tener en cuenta las interacciones entre los componentes básicos de la materia, núcleos y electrones aplicando la Mecánica Cuántica. El tratamiento que se ha seguido en este trabajo corresponde al formalismo *ab initio* de la teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory, DFT*). Tras separar núcleos y electrones siguiendo la aproximación Born-Oppenheimer, la DFT de Hohenberg y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Khom (18) establece el principio básico de este formalismo al permitir trabajar con la densidad electrónica del sólido en lugar de con la función de onda multielectrónica que depende de cada electrón del sistema. Además, las ideas que aportaron Khom y Sham (19) reducen el problema a la resolución de un conjunto de ecuaciones de una partícula tipo Schrödinger. El conjunto base más adecuado para aplicar esta teoría es el ondas planas junto con la aplicación de pseudopotenciales que permitan describir los potenciales de interacción de los núcleos con los electrones internos.

Los teoremas enunciados por Hoherberg y Kohn en 1964¹⁸ son la base del DFT y en ellos se demuestra que la energía de un sistema en su estado fundamental es función sólo de la densidad electrónica, $\rho(r)$. Básicamente, demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación entre la densidad electrónica y el potencial externo (el potencial que surge de las cargas positivas de los núcleos), $V(r)$, esto quiere decir que la densidad electrónica contiene la información de un sistema polieletrónico.

Por tanto, para conocer la energía del sistema sólo se necesita saber cuál es el funcional de la densidad electrónica. El funcional de densidad se puede escribir como:

$$E[\rho(r)] = \left(\int \rho(r)V_{ext}[\rho(r)]dr \right) + F_{HK}[\rho(r)]$$

Donde se pueden distinguir dos partes diferenciadas: la integral corresponde a la interacción de la densidad con el potencial externo ($V_{ext}[\rho(r)]$) y $F_{HK}(\rho)$ incorpora la contribución de la energía cinética de los electrones, $T(\rho(r))$, y la repulsión de Coulomb más la correlación y el intercambio, $V_{ee}[\rho(r)]$. Este último término se puede expresar como:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

Una de las aportaciones cruciales para el desarrollo del DFT fue descrita por Kohn-Sham (KS).¹⁹ Estos autores proponen que un sistema polieletrónico descrito por una $\rho(r)$ puede ser sustituido por un sistema de electrones no interaccionantes con la misma $\rho(r)$. Esta $\rho(r)$ puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

Donde $\rho(r)$ pasa a estar definida en términos de los cuadrados de N espinorbitales monoeléctricos, ϕ_i , que son llamados orbitales de KS. Para obtener las magnitudes físicas de interés, se deben resolver las ecuaciones Khon-Sham de forma autoconsistente.

1. Se parte de una densidad inicial con la que se construye un potencial V_{eff}
2. A partir de ese potencial se resuelven las ecuaciones KS.
3. Con estas ecuaciones se construye una nueva densidad electrónica que permite calcular un nuevo V_{eff}
4. Si el potencial de salida no coincide con el de entrada, es decir si la solución de las ecuaciones KS no es consistente con el potencial efectivo se vuelven a resolver de nuevo las ecuaciones KS con el nuevo V_{eff} .
5. Este proceso se repite hasta que se produzca convergencia en las densidades electrónicas de entrada y salida dentro de un error aceptable.

Este proceso se conoce como un ciclo de campo autoconsistente (SCF, *self-consistent field*).

El funcional de intercambio y correlación que aparece en las ecuaciones anteriores es desconocido, por lo que es necesario usar aproximaciones. Existen dos tipos:

- Aproximación LDA (*Local Density Approximation*): la energía de correlación (E_{xc}) viene definida por la densidad de un gas electrónico uniforme. Aunque esta aproximación es válida para densidades electrónicas que varíen muy lentamente, no es la más apropiada para sólidos y moléculas, donde la densidad electrónica varía sustancialmente a lo largo del espacio.
- Aproximación GGA (*Generalized Gradient Approximation*): se incorporan algunas correcciones empleando un gradiente de la densidad electrónica. Los más conocidos dentro de este tipo de funcionales son el PW91 y su versión mejorada PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

Existen también funcionales híbridos que combinan funcionales LDA o GGA con algunos parámetros semiempíricos. Un ejemplo de estos es el popular B3LYP que es un funcional muy apropiado para el caso de sistemas moleculares.

Los funcionales comentados no son adecuados para tratar sistemas donde la dispersión es un factor determinante. Para tratar estos sistemas, uno de los métodos más apropiados es el método no local de van der Waals, vdW-DF, de Dion y col.²⁰ Este método está basado en el de Langreth y Lundqvist y la energía de correlación puede ser descrita como:

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl}$$

Donde E_x^{GGA} es la energía de intercambio GGA, E_c^{LDA} es la energía de correlación local y E_c^{nl} es la energía de correlación no-local. Dentro de este tipo de funcionales, en la presenta tesis doctoral hemos utilizado el funcional de intercambio de Becke88, optB88-vdW.²¹

En un sólido cristalino como los que se van a estudiar en esta tesis, los núcleos atómicos están distribuidos periódicamente en el espacio lo cual permite que sean descritos mediante una celda unidad descrita por 3 vectores. En esta aproximación, las propiedades del sólido dependen de los electrones de valencia mientras que los internos, de *core*, están muy localizados en torno a los núcleos y pueden mantenerse congelados junto al núcleo atómico. De esta manera se puede trabajar con pseudopotenciales que describen la interacción core-valencia. En concreto, en esta tesis se ha empleado los de tipo PAW (*Projector Augmented-Waves*) desarrollado por Blöchl.²²

2.7.2. DETALLES DE LOS CÁLCULOS.

Aunque en cada capítulo se incluirán los detalles del cálculo realizado para el sistema de estudio concreto, a continuación se comentarán algunos aspectos generales de los cálculos realizados.

En la presenta tesis doctoral, los cálculos DFT se han realizado empleando el código computacional VASP.^{23,24} Las superficies se modelan como superceldas periódicas tridimensionales compuestas por cinco capas de metal y una región de vacío adecuado para cada sistema (del orden de 12 Å), a esta descripción se le denomina con la palabra inglesa *slab*. Solamente se permite la relajación y consecuente optimización de las 3 capas superiores del metal y de las moléculas de adsorbato, para poder realizar su optimización.

En todos los cálculos se aplicará la aproximación para la energía de canje e intercambio GGA para obtener la estructura electrónica del sistema. Con el fin de poder analizar las interacciones débiles tipo vdW muy presentes en los sistemas estudiados se ha empleado el funcional optB88-vdW²¹ basado en el esquema de Dion y colaboradores.²⁰ Además, las interacciones ión-electrón fueron descritas en base al método PAW.

Las funciones de onda de un electrón se expandieron en un conjunto de ondas planas con una energía de corte (*cutoff*) de 420-520 eV para la energía cinética. El muestreo de la zona de Brillouin se realizó de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack²⁵ empleando una serie de puntos k. La tolerancia usada para definir la autoconsistencia fue de 1×10^{-5} eV para la relajación electrónica y de 1×10^{-4} eV para la relajación iónica. Tanto la energía de corte como los puntos k

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

y el tamaño de la capa de vacío fueron elegidos previa realización de los correspondientes test de convergencia.

Las expresiones utilizadas para el cálculo de la energía de adsorción y la energía superficial serán incluidas al inicio de cada uno de los capítulos.

Con el fin de determinar la carga electrónica asociada a cada átomo del sistema, se empleó la teoría propuesta por Bader, llamada teoría cuántica de los átomos en las moléculas (QTAIM).²⁶ En ella se define un átomo exclusivamente por su densidad electrónica, ρ , la cual expresa la variación de la densidad total de electrones de un punto a otro del sistema. La carga según Bader consiste en la carga nuclear del átomo (Z_k) menos el número de electrones contenidos en un volumen Ω_p , lo cual se puede escribir de la siguiente manera:

$$q = Z_k - \int_{\Omega_p} \rho(r) dr$$

El método de Bader implica usar las llamadas superficies de flujo cero para dividir las moléculas en átomos. Una superficie de flujo cero es una superficie 2D en la cual la densidad de carga perpendicular a la superficie es mínima. En sistemas moleculares, la densidad de carga alcanza un mínimo entre átomos y es el lugar natural para separar los átomos unos de otros.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

2.8. REFERENCIAS.

- (1) Hamelin, A. Cyclic Voltammetry at Gold Single-Crystal Surfaces. Part 1. Behaviour at Low-Index Faces. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 407 (1–2), 1–11.
- (2) Callister, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*; John Wiley & Sons, 2007.
- (3) Zhang, G.; Kirkman, P. M.; Patel, A. N.; Cuharuc, A. S.; McKelvey, K.; Unwin, P. R. Molecular Functionalization of Graphite Surfaces: Basal Plane versus Step Edge Electrochemical Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (32), 11444–11451.
- (4) Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*; Ellis Horwood, 1990.
- (5) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. E. M. F.; and Applications, 2nd ed.; Wiley: New York, 2000. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*; Wiley, 1944.
- (6) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95 (2), 197–206.
- (7) Tomitori, M. *Scanning Tunneling Microscopy*; Academic Press, 2007; pp 7–14.
- (8) Samori, P. *Scanning Probe Microscopies beyond Imaging: Manipulation of Molecules and Nanostructures*; Wiley-VCH, 2006.
- (9) Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78 (1), 013705.
- (10) Nečas, D.; Klapetek, P. Gwyddion: An Open-Source Software for SPM Data Analysis. *Central European Journal of Physics*. Versita January 1, 2012, pp 181–188.
- (11) Reifenberger, R. *Fundamentals of Atomic Force Microscopy*; WORLD SCIENTIFIC, 2015.
- (12) Haugstad, G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012.
- (13) SPM and Mechanical Property Mapping https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/AFM/ApplicationNotes/AN128-RevBo-Quantitative_Mechanical_Property_Mapping_at_the_Nanoscale_with_PeakForceQNM-AppNote.pdf (accessed May 1, 2018).
- (14) Pan, C.; Shi, Y.; Hui, F.; Grustan-gutierrez, E.; Lanza, M. *Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials*; Wiley-VCH, 2017.
- (15) Electric Force Microscopy (EFM) [http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/icon/bruker-help/Content/InterleaveScanning/Electric Force Microscopy \(EFM\).htm](http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/icon/bruker-help/Content/InterleaveScanning/Electric%20Force%20Microscopy%20(EFM).htm) (accessed May 1, 2018).
- (16) Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, 66 (1), 1–27.
- (17) Pensa, E. L. Monocapas Autoensambladas de Tioles Con Aplicaciones Biomédicas Sobre Sustratos de Au(111) y Nanopartículas de Au, 2014.
- (18) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871.
- (19) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138.
- (20) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92 (24), 246401.
- (21) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Chemical Accuracy for the van Der Waals Density Functional. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22 (2), 022201.

82

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 2. Materiales y Métodos

- (22) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, 50 (24), 17953–17979.
- (23) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6 (1), 15–50.
- (24) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Open-Shell Transition Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, 48 (17), 13115–13118.
- (25) Monkhorst, H.; Pack, J. Special Points for Brillouin Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, 13 (12), 5188–5192.
- (26) Bader, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press, 1994.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

84

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)



CAPÍTULO 3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y DE TRANSFERENCIA DE CARGA DE MONOCAPAS DE 4-MBA Y 4-MBA/UDT SOBRE AU(111)

En este capítulo se estudiarán la estructura superficial, conductancia molecular, y propiedades de transferencia de carga de SAMs puras de 4-MBA y SAMs mixtas de UDT y 4-MBA sobre Au(111). Las técnicas empleadas para este fin serán STM, STS, técnicas electroquímicas convencionales y cálculos por DFT. El 4-MBA forma redes diluidas ordenadas sin evidencia de formación de complejos oro-tiolato sobre las terrazas de la superficie (ausencia de vacancias de oro) cuando las SAMs se preparan empleando concentraciones bajas. Sin embargo, cuando estas SAMs se preparan desde disoluciones más concentradas, se encuentran redes desordenadas formándose, presumiblemente, dichos complejos en la superficie (presencia de pits). En este estudio se han alcanzado algunas conclusiones importantes como que la estabilidad de las SAMs de 4-MBA se incrementa cuando se realizan mezclas de 4-MBA/UDT, lo cual indica que existe algún tipo de interacción atractiva aromática-alifática. Además, las SAMs mixtas a igualdad de concentraciones de ambos tioles sobre la superficie no presentan la formación de las islas de vacancias típicas del UDT. Por otro lado, se ha encontrado que el 4-MBA muestra una buena conductancia molecular por la contribución del S y el anillo aromático cerca del nivel de Fermi. Finalmente, se ha demostrado que las moléculas de 4-MBA mejoran de manera eficiente la capacidad de las SAMs de UDT para permitir la transferencia electrónica.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

3.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.

En la mayoría de los estudios actuales sobre SAMs de tioles se estudian sistemas formados por un único componente. Sin embargo, en los últimos años ha aumentado considerablemente el número de trabajos centrados en el diseño y control de las propiedades superficiales con SAMs mixtas, especialmente aquellas compuestas por tioles con diferentes estructuras o grupos funcionales.^{1,2} Se han propuesto diferentes metodologías experimentales para la preparación de SAMs mixtas incluyendo el reemplazamiento de tioles adsorbidos,³ la adsorción con control electroquímico,⁴ o la desorción electroquímica selectiva seguida de la adsorción de otra especie.⁵ Sin embargo, el método más sencillo y comúnmente empleado es la coadsorción de dos especies desde una disolución conjunta o la preparación de una SAM pura para llevar a cabo posteriormente un reemplazamiento de ligando.^{1,2}

Existe una gran variedad de SAMs mixtas. Estos sistemas han sido caracterizados en profundidad empleando técnicas electroquímicas o de superficies (STM, XPS o Raman). En términos generales, se ha observado que, cuando se realiza la desorción de estos sistemas mixtos, si la diferencia entre el potencial de desorción de las SAMs puras de los componentes por separado no supera los 0.20 V, se encuentra un único pico voltamétrico.⁶ Sin embargo, si la diferencia es mayor, se encuentran dos picos de desorción, desplazándose la señal voltamétrica del menos estable a potenciales más negativos debido, principalmente, a la incorporación de moléculas del más estable.^{7,8} La distribución espacial en la superficie de estos sistemas puede ser descrita de dos maneras distintas: una separación de fases cuando se emplean tioles de diferente largo de cadena^{8,9} y una estructura basada en una mezcla de ambas especies en la superficie (sin dominios definidos) en el caso de tioles de cadena hidrocarbonada parecida.⁶ Se puede concluir a partir de todos estos datos que las diferencias estructurales entre los componentes de la SAM determinan la distribución espacial de las especies.¹⁰

El principal objetivo de este estudio es obtener información relevante acerca de la organización de las especies organosulfuradas sobre Au(111) mezclando dos tioles muy diferentes estructuralmente. Siguiendo este razonamiento se han mezclado en la superficie moléculas de 4-MBA (un tiol pequeño, que permite la conducción electrónica y que no forma vacancias de oro en la superficie) con moléculas de UDT (un tiol largo, que impide dicha conducción y que forma islas de vacancias). La presencia de *pits* en la superficie se ha tomado como huella dactilar propia de la reconstrucción de la superficie de Au(111) por la formación

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

de complejos tiolato ($\text{Au}_{\text{ad}}\text{-SR}$). Es por ello que la ausencia o presencia de estas estructuras en función de la proporción 4-MBA/UDT nos da una idea del proceso de reconstrucción y de la formación de dichos complejos. Además, este tipo de SAM mixta nos ayudará a entender las interacciones aromáticas-alifáticas y las propiedades conductoras de dichas especies en superficie.

3.2. DETALLES EXPERIMENTALES.

3.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para la formación de las SAMs puras de 4-MBA se han empleado tiempos de inmersión de 1-2 h y 24-72 h de los sustratos limpios en una disolución etanólica 10^{-4} - 10^{-2} M de 4-MBA. Tras ese tiempo, las muestras fueron sacadas de la disolución, lavadas con etanol y secadas bajo atmósfera de N_2 . Las SAMs puras de UDT se formaron por inmersión durante una noche en una disolución etanólica 10^{-4} M de UDT. Al igual que las primeras, fueron lavadas abundantemente con etanol y secadas.

La adsorción simultánea de ambos tioles para formar SAMs mixtas se realizó por inmersión durante 1 hora en una disolución etanólica con una proporción controlada de 4-MBA/UDT. La concentración de UDT se fijó en 10^{-4} M y la de 4-MBA se varió desde 10^{-4} M a 10^{-2} M con el fin de obtener diferentes proporciones en disolución.

La desorción electroquímica se llevó a cabo en todos los casos ciclando el potencial desde -0.3 V a -1.4 V a una velocidad de barrido de 0.05 V s^{-1} en una disolución 0.1 M en NaOH, empleando el sustrato modificado como electrodo de trabajo.

3.2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT

Para los modelos de 4-MBA, se ha empleado el esquema de funcionales no locales propuesto por Dion y colaboradores¹¹, vdW-DF, y el funcional de intercambio Becke⁸⁸ optimizado, opt-B88-vdW,¹² para tener en cuenta las interacciones de vdW. Las funciones de onda electrónicas se expandieron con un conjunto base de ondas planas con una energía para el *cutoff* de 450 eV. El método PAW¹³ fue utilizado para los núcleos atómicos con un potencial del tipo PBE. La superficie de oro se representó con cinco capas atómicas, y un vacío de 12 Å separados cada dos *slabs*. Siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack¹⁴, las mallas de puntos k óptimas usadas para la integración numérica en el espacio recíproco de las estructuras superficiales ($\sqrt{3} \times 4$) y $c(4 \times 2)$ fueron $9 \times 4 \times 1$ y $5 \times 4 \times 1$, respectivamente. Se permitió la relajación de las tres capas superiores de Au del *slab* y de las coordenadas de las especies adsorbidas. Las posiciones

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

atómicas se relajaron hasta que la fuerza de los átomos sin restricciones fue menor a 0.03 eV/Å. Los adsorbatos se colocaron solamente en un lado del slab y todos los cálculos incluyeron una corrección del dipolo.

Las especies de radicales 4-MBA* fueron optimizadas en una caja asimétrica de 20 x 20 x 40 Å³. La constante de red calculada para el oro fue de 4.16 Å, que coincide razonablemente con el valor experimental de 4.078 Å.¹⁵

La energía de unión, *binding*, promedio por radical de 4-MBA* adsorbido, que surge cuando una molécula de 4-MBA pierde el átomo de hidrógeno del enlace S-H sobre la superficie de Au(111), E_b , está definida por la ecuación 3.1:

$$E_b = \frac{1}{N_{MBA^*}} [E^{MBA^*/Au} - E_{Au(111)}^R - N_{MBA^*} E_{MBA^*}] \quad (3.1)$$

Donde $E^{MBA^*/Au}$, $E_{Au(111)}^R$ y E_{MBA^*} corresponden a la energía total del sistema adsorbato-sustrato, la energía del slab de Au cuando se eliminan las especies 4-MBA*, y la energía del radical 4-MBA*, respectivamente, mientras que N_{MBA^*} es el número de radicales 4-MBA* en la superficie por celda unidad. Un número negativo indica que la adsorción es exotérmica con respecto a la superficie limpia y al radical 4-MBA* por separado.

La posibilidad de que el 4-MBA sufra una transición desde una red diluida a una densa sobre la superficie de Au(111) reconstruida ha sido evaluada mediante la variación de la energía libre de Gibbs por unidad de área en el proceso de adsorción ($\gamma(\Delta\mu)$), que viene definida como:

$$\begin{aligned} \gamma(\Delta\mu_{MBA^*}) &\approx \frac{1}{A} \left[E_{Au}^{MBA^*} - N_{Au} E_{Au}^{bulk} - N_{MBA^*} \Delta\mu_{MBA^*} \right] - \gamma_{clean}^U \\ &\approx \frac{N_{MBA^*}}{A} \left[E_b^{(MBA)_2} + \frac{E_{rec}}{N_{MBA^*}} \right] + \gamma_{clean}^U - \frac{N_{MBA^*}}{A} \Delta\mu_{MBA^*} \quad (3.2) \end{aligned}$$

Esta expresión está en función del potencial químico ($\Delta\mu_{MBA^*}$), donde $E_b^{(MBA)_2}$ representa la energía de *binding* por radical 4-MBA* calculado con respecto a la energía total en fase gas (MBA)₂; A es el área de la celda unidad de la superficie, y γ_{clean}^U es la energía libre de Gibbs de la superficie de Au(111) sin reconstruir. Por otro lado, la energía de reconstrucción por celda unidad para las diferentes superficies ha sido calculada como:

$$E_{rec} = E_{Au(111)}^R - E_{Au(111)}^U - n_{ad} E_{bulk}^{Au} \quad (3.3)$$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

Donde $E_{Au(111)}^R$ y $E_{Au(111)}^U$ se corresponde con la energía de la superficie de Au(111) reconstruida y no reconstruida por celda unidad, respectivamente; E_{bulk}^{Au} es la energía total de un átomo de Au del *bulk*, y n_{ad} es el número de adátomos de Au en la celda unidad superficial. Esta energía está relacionada con la formación de adátomos de Au, los cuales forman especies RS-Au_{ad}-SR.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE SAMs DE 4-MBA PURAS.

Lo primero que vamos a realizar es un estudio de caracterización de las SAMs puras de 4-MBA. Para ello, comenzaremos estableciendo la red superficial que forma el tiol sobre el Au(111) y el potencial electroquímico de desorción del sistema 4-MBA/Au(111). La preparación de la SAM se llevó a cabo por inmersión de un sustrato de Au(111) durante 1 h en una disolución etanólica 10^{-4} M en 4-MBA.

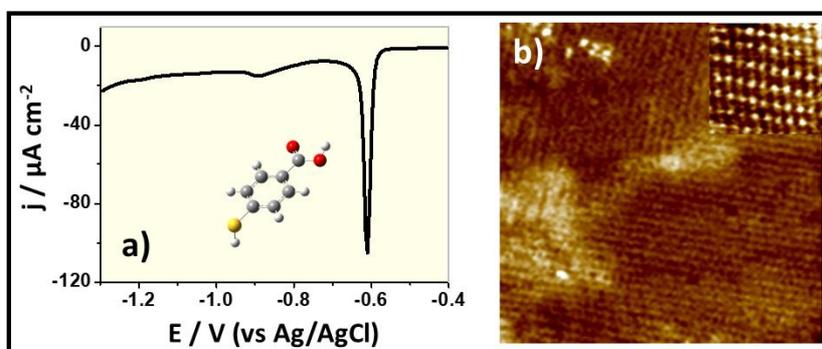


Figura 3.1. SAM pura de 4-MBA, $\theta_{4-MBA}=0.25$. a) Curva de desorción electroquímica y b) Imagen de alta resolución de STM (25 nm x 25 nm) correspondiente a una SAM de 4-MBA formada por inmersión del sustrato de Au(111) en una disolución etanólica 10^{-4} M en 4-MBA durante 1 hora. El inset en b) muestra el detalle (5 nm x 5 nm) de la red ($\sqrt{3} \times 4$) del 4-MBA sobre Au(111).

En la Figura 3.1a se observa la curva de desorción para una SAM de 4-MBA preparada en las condiciones comentadas. En el barrido catódico, se observa un pico principal situado a $E_p = -0.61$ V cuya densidad de carga es alrededor de $q = 55.5 \mu C cm^{-1}$.¹⁶ Asumiendo que la desorción del tiol es un proceso monoeléctrico, este número se corresponde con un cubrimiento de $\theta_{4-MBA}=0.25$. Además del pico principal, se pueden observar dos picos más pequeños situados a -0.91 V y -1.03 V correspondientes a moléculas de 4-MBA adsorbidas en defectos de la superficie. Estos resultados son similares a los obtenidos para SAMs de 4-metilbencenotiol (MBT), donde el pico de desorción está situado a -0.58 V y existe una señal secundaria situada a -0.91 V.¹⁷

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

El análisis por STM se puede observar en la Figura 3.1b que corresponde a una imagen de STM al aire (25 nm x 25 nm) que muestra el orden de la SAM de 4-MBA sobre una superficie de Au(111), distinguiéndose las moléculas como *spots* brillantes en la imagen. Por otro lado, se incluye en el *inset* una imagen de mayor resolución donde se observa con detalle la estructura periódica de la red. En esta imagen de alta resolución se muestra cómo el 4-MBA tiene una estructura superficial ($\sqrt{3} \times 4$), previamente encontrada para este tiol sobre Au(111).^{16,18} Esta red ha sido también encontrada en otros tioles aromáticos, como es el caso del MBT.¹⁷ Un hecho relevante en las imágenes STM es la ausencia de islas de vacancias que indiquen la formación de complejos RS-Au_{ad}-SR. Esto ha sido observado previamente para tioles similares como el 4-mercaptofenol (4-MPH).¹⁹ Las islas de vacancias aparecen en las SAMs de alcanotioles debido a la extracción de cierta cantidad de átomos de oro de las capas más superficiales del Au(111). Esta extracción deja en la superficie vacancias monoatómicas que crecen hasta formar islas de vacancias mayores debido a un proceso de difusión y coalescencia. Al estudiar el efecto del tamaño de la molécula en la formación de estas estructuras se han encontrado resultados contradictorios. De hecho, existe un extenso debate acerca de la existencia o no de las islas de vacancias cuando se usan alcanotioles de cadena corta. Si bien algunos estudios defienden que no se forman cuando se utilizan este tipo de moléculas,^{20,21} hay ciertos resultados experimentales que muestran islas de vacancias en SAMs de etanotiol,²² propanotiol²³ y butanotiol.²⁴ Nuestros resultados muestran otro aspecto a considerar porque para el mismo tiol (4-MBA) la presencia o no de estas vacancias depende del cubrimiento superficial, como veremos a continuación. Así, podemos considerar que la red ($\sqrt{3} \times 4$) está formada por unidades RS*. Sin embargo, no se puede descartar la presencia de cierta cantidad de especies RS-Au_{ad}-SR formadas por la reacción de las moléculas de 4-MBA con los adátomos de oro que genera la desaparición de la reconstrucción del Au(111) cuando se adsorbe el tiol. Por otro lado, el hecho de que el 4-MBA y el MBT tengan el mismo cubrimiento superficial y la misma estructura ordenada en superficie es consistente con que presenten potenciales de desorción similares e indica que la contribución del grupo carboxilato a estos cubrimientos no tiene una influencia relevante en la estructura de la SAM.

La situación es más compleja cuando se emplean tiempos mayores de inmersión o disoluciones más concentradas al preparar las SAMs de 4-MBA. Si el tiempo de adsorción se lleva de 1 hora a 24-72 horas o la concentración se modifica de 10^{-4} M a 10^{-2} M, se obtiene un pico de desorción situado aproximadamente en el mismo potencial pero más ancho y con una mayor carga alrededor de $70-80 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Figura 3.2a). En base a este voltamograma se puede

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

estimar que el cubrimiento superficial es de 0.33, lo cual coincide con las estructuras $c(4 \times 2)$ o $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, encontradas comúnmente para alcanotioles sobre Au(111). Estos resultados apoyan y demuestran que aumentando el potencial químico ($\Delta\mu$) del 4-MBA se puede generar una estructura más densa, tal y como predicen los cálculos teóricos (Figura 3.2b).²⁵

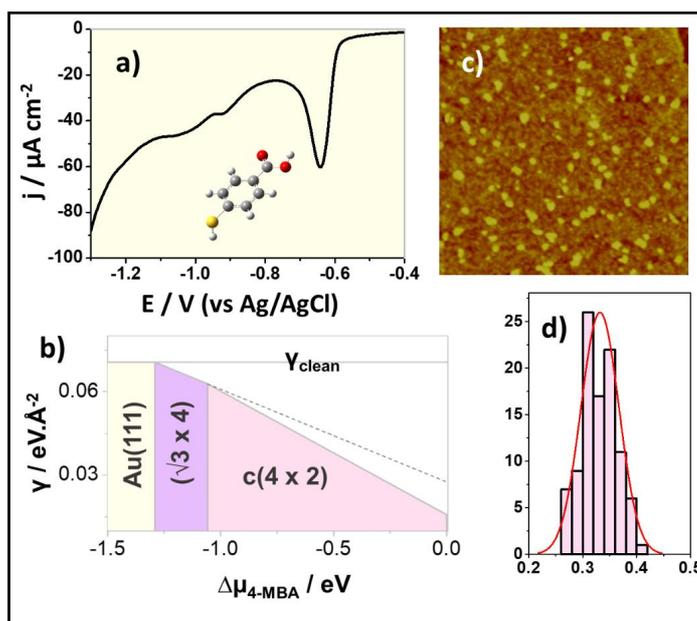


Figura 3.2. SAM pura de 4-MBA, $\theta_{4\text{-MBA}}=0.33$. a) Curva de desorción electroquímica, b) γ vs $\Delta\mu_{4\text{-MBA}}$ para las redes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ y $c(4 \times 2)$ sobre Au(111), c) Imagen STM (185 nm x 185 nm) y d) histograma de alturas para las islas observadas en c).

El ensanchamiento del pico electroquímico de desorción muestra que estas SAMs están más desordenadas que la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ observada previamente, cuyo pico estaba mucho más definido.²⁶ De hecho, en las imágenes STM (Figura 3.2c) de estas muestras puede observarse una segunda capa desordenada sobre la SAM, cuya presencia impide resolver la estructura molecular del tiol sobre la superficie, formada por islas de altura alrededor de 0.31-0.35 nm (Figura 3.2d). Estas islas pueden relacionarse con la presencia de agregados de 4-MBA colocados en una segunda capa casi paralela a la SAM y que interactúan a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de las moléculas.²⁶ Otro hecho interesante y relevante en las imágenes de STM es que ahora aparecen algunas islas de vacancias ($\theta_{\text{vac}}=0.08$). La presencia de estas estructuras (regiones oscuras en STM) sobre las terrazas de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

oro sugieren que la superficie de Au(111) puede reconstruirse para formar especies RS-Au_{ad}-SR. Hay dos fuentes principales de adátomos en este caso: la contribución de la formación de islas de vacancias ($\theta_{vac}=0.125$) y los adátomos que provienen del levantamiento de la reconstrucción del Au(111) ($\theta_{ad}=0.045$). Si sumamos ambas contribuciones nos da un valor de cubrimiento de adátomos cercano a $\theta_{vac}=0.165$, lo cual coincide con el requerido para formar una estructura con $\theta_{4-MBA}=0.33$ con unidades RS-Au_{ad}-SR. Nuestros resultados para las SAMs de 4-MBA realizadas a altas concentraciones o largos tiempos coinciden con lo reportado para el MBT¹⁷, el cual, además de la estructura ($\sqrt{3} \times 4$), forma cierta cantidad de una red más densa (4×2) con $\theta_{MBT}=0.33$, lo cual justifica la formación de islas de vacancias y la presencia de especies RS-Au_{ad}-SR.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE SAMs DE UDT PURAS.

Una vez hemos caracterizado en profundidad las SAMs de 4-MBA, pasamos al estudio de las SAMs del otro componente de la SAM mixta que vamos a emplear, el UDT. En el caso del UDT, al ser un tiol alifático de cadena larga, vamos a utilizar tiempos de inmersión más largos (12 horas) pero la misma concentración que para el 4-MBA ($10^{-4}M$).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

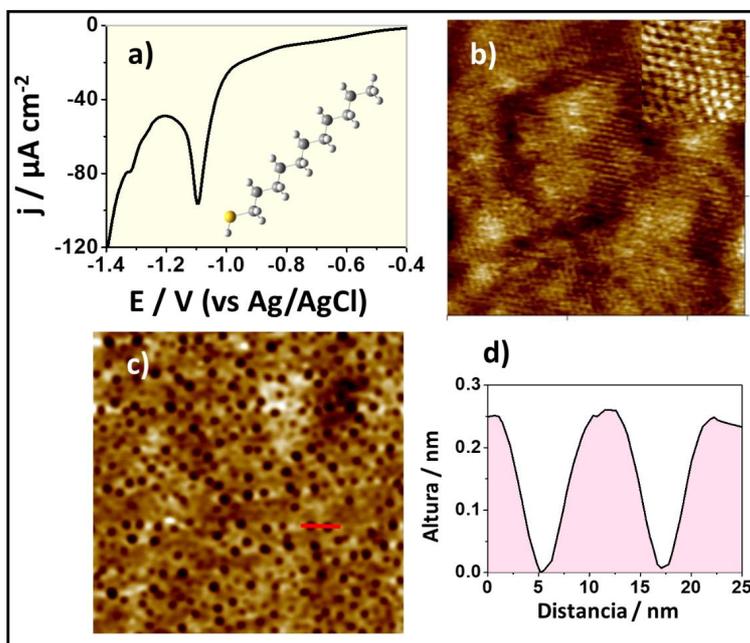


Figura 3.3. SAM pura de UDT, $\theta_{UDT}=0.33$. a) Curva de desorción electroquímica, b) imagen STM (25 nm x 25 nm), c) imagen STM (190 nm x 190 nm) y d) sección transversal mostrada en c). El inset en b muestra un detalle (5 nm x 5 nm) de la red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°.

Lo primero que hacemos, como en el caso del 4-MBA, es registrar el voltamperograma de desorción de la SAM de UDT, el cual se puede observar en la Figura 3.3a. La señal más importante aparece a $E_p = -1.08$ V y lleva implicado una carga de $75 \mu\text{C cm}^{-2}$. Esta carga coincide con la esperada para un cubrimiento de $\theta_{UDT} = 0.33$, característico de los alcanotioles sobre Au(111). Como se puede observar, también aparece un pico a potenciales más negativos (-1.3 V), el cual ha sido encontrado también para otros alcanotioles y se asigna a la desorción de moléculas adsorbidas en defectos de la superficie. Las imágenes de STM de alta resolución revelan que el UDT se organiza en una red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° ($\theta_{UDT} = 0.33$). Esta estructura se muestra en la Figura 3.3b, siendo su cubrimiento superficial el esperado a partir de la carga del pico de desorción mostrado en la Figura 3.3a. Esta red ha sido observada de manera habitual y repetidas veces para alcanotioles de cadena larga en Au(111).^{27,28} Cuando se obtienen imágenes de campos grandes de la superficie se puede observar cómo la superficie de Au(111) cubierta por UDT muestra las típicas vacancias de oro esperadas y ampliamente descritas en SAMs de alcanotioles, las cuales se pueden observar como regiones oscuras en la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Figura 3.3c. Como se ha comentado, la presencia de estas islas implica la formación de especies RS-Au_{ad}-SR cuya formación está inducida por la adsorción del tiol.

El cubrimiento de islas de vacancias θ_{vac} calculado a partir del análisis de las imágenes STM tomadas en las terrazas de la SAM de UDT, como la mostrada en la Figura 3.3c, resulta en un valor aproximado de $\theta_{vac}=0.11$. Este cubrimiento está en buen acuerdo con el encontrado para SAMs de hexanotiol y dodecanotiol²⁹ y es una evidencia indirecta de la presencia de complejos RS-Au_{ad}-SR. De hecho, como se ha comentado, la cantidad total de adátomos de oro para estas especies, considerando el cubrimiento máximo de tiolato de $\theta_{UDT} = 0.33$, es de $\theta_{vac}=0.165$. Este cubrimiento se puede obtener considerando que en superficie tenemos un cubrimiento de $\theta_{vac}\approx 0.12$ extraído de las islas de vacancias y sumándole un cubrimiento adicional de $\theta_{vac}=0.045$, asociado al levantamiento de la reconstrucción de la superficie de Au(111) tras la adsorción del tiol.³⁰

3.5. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE SAMS DE 4-MBA Y UDT.

En este apartado obtendremos, analizaremos y comentaremos las propiedades electrónicas de las SAMs puras de 4-MBA y UDT. Para ello se ha realizado un estudio por STS.³¹ Tal y como se indicó en la parte de técnicas experimentales, las curvas de STS se obtienen variando el potencial bias (E_{bias}) a una distancia punta-muestra constante (z), que se fija con las condiciones túnel iniciales del experimento. De esta manera se obtienen curvas que muestran cómo varía la corriente túnel (i_t) con el potencial. En las Figura 3.4a y 3.4b se muestran las curvas STS obtenidas para las SAMs de 4-MBA y UDT. Se puede observar cómo en el caso de las SAMs de 4-MBA, los valores para i_t al mismo potencial E_{bias} son significativamente mayores que los encontrados para las SAMs de UDT a los mismos valores de potencial. Esto ocurre especialmente cuando se utilizan potencial negativos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

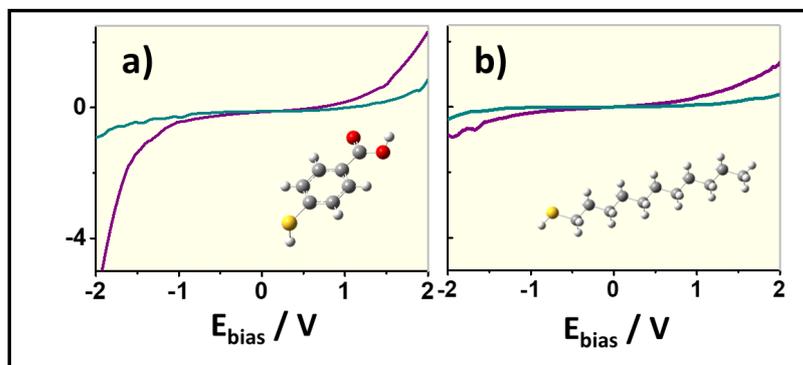


Figura 3.4. Curvas STS (i_t vs E_{bias}) para a) SAMs puras de 4-MBA y b) SAMs puras de UDT a diferentes potenciales (1 V: violeta; 2V: verde).

Esta observación de valores más altos de i_t para el 4-MBA puede ser explicado por la combinación de diferentes efectos:

- El espesor de la SAM de 4-MBA es alrededor de 0.9 nm menor que el del UDT, lo cual facilita la conducción túnel de electrones a través del gap.³²
- Para el mismo espesor, la conductancia molecular de tioles aromáticos es alrededor de 1-2 órdenes de magnitud mayor que la de los tioles alifáticos.³³
- Existen algunos efectos como consecuencia de las diferencias en el empaquetamiento de la SAM ($\theta_{4-MBA} < \theta_{UDT}$) que pueden influir en una reorganización de la carga inducida por la adsorción molecular en la interfase metal-molécula.³⁴ Esto tiene consecuencias importantes no sólo en el alineamiento de los niveles moleculares con el nivel de Fermi sino también cambios en la función trabajo relacionados con la presencia de la SAM.

Una vez obtenidas las curvas de STS, las derivadas de esas representaciones nos pueden proporcionar información relevante. . Estos aspectos serán discutidos en detalle cuando sean comentados los resultados basados en DFT de este capítulo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

3.6. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SAMS MIXTAS.

3.6.1. COMPETICIÓN ENTRE MOLÉCULAS DE 4-MBA Y UDT EN EL PROCESO DE COADSORCIÓN.

Una vez se han caracterizado por separado las SAMs puras de los tioles a emplear, en este apartado vamos a estudiar mezclas de ambos componentes sobre la superficie. Antes de comenzar la discusión de este apartado, es necesario tener en mente los aspectos básicos de un voltamperograma de desorción de un tiol:

- A medida que el potencial de pico (E_p) es más negativo, el sistema tiene una mayor estabilidad, es decir, cuesta más energía desorber las moléculas de la superficie.
- A medida que el pico de desorción es más ancho existe un mayor desorden en la superficie, es decir, un mayor número de situaciones energéticas posibles en las moléculas de la superficie.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

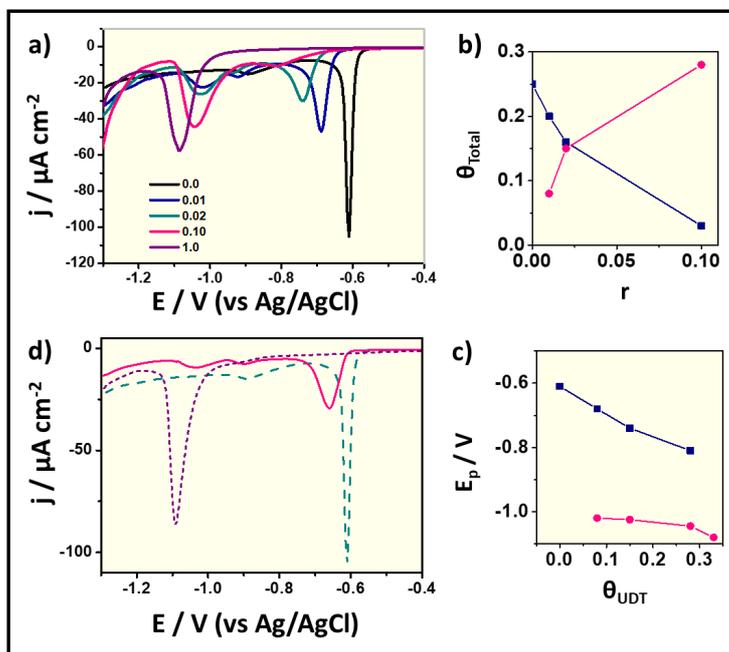


Figura 3.5. SAMs mixtas UDT/4-MBA. a) Curvas de electrodesorción. Se indica la ratio de concentración UDT/4-MBA (r). El trazo negro corresponde al voltamograma para el 4-MBA puro para tomarlo como referencia. b) Dependencia del cubrimiento de la SAM (θ) frente a r (azul: 4-MBA; rosa: UDT). c) Dependencia del potencial de pico (E_p) frente al cubrimiento superficial de UDT (θ_{UDT}) (azul: 4-MBA; rosa: UDT). d) Curvas de electrodesorción correspondientes a una SAM de 4-MBA preparada usando 10^{-4} M de 4-MBA durante 2 horas y luego puesta en contacto con una disolución 10^{-4} M de UDT durante 1 hora. Las curvas con trazo punteado corresponde a las SAMs puras de 4-MBA (verde) y UDT (violeta) para tomarlas como referencia.

Observando las curvas de desorción mostradas en las Figuras 3.1a y 3.3a se puede extraer una conclusión importante: la interacción del UDT con la superficie de Au(111) es mayor que la del 4-MBA. Esto se refleja en que el potencial de desorción del UDT es alrededor de 0.4-0.5 V más negativo que el del 4-MBA. Debe tenerse en cuenta este hecho, dado que va a traducirse en una adsorción competitiva de ambos tioles sobre la superficie de Au(111). De hecho, un dato significativo es que a menos que la concentración de UDT se establezca en un valor alrededor de, al menos, un orden de magnitud menor que la del 4-MBA, las moléculas de UDT cubren inmediatamente la totalidad de la superficie. Teniendo en cuenta esto, se tomó como criterio fijar la concentración de UDT en 10^{-4} M e ir incrementando progresivamente la concentración de 4-MBA en la misma disolución hasta 10^{-2} M. Además, con el fin de evitar la formación de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

fases desordenadas de la SAM de 4-MBA y la aparición de una estructura de bicapa debido a moléculas sin enlazar, se utilizó un tiempo de adsorción de 1 hora. Una vez establecidas estas condiciones experimentales, la concentración superficial de UDT y 4-MBA puede ser controlada con el fin de obtener SAMs mixtas.

La forma más sencilla de estimar si ambos tioles están en superficie y la proporción relativa de cada uno de ellos es realizando la desorción electroquímica de la SAM. En la Figura 3.5a se muestra la progresión de los voltamogramas de desorción obtenidos en medio básico para las SAMs formadas sobre Au(111) a partir de disoluciones etanólicas con una proporción de concentración UDT/4-MBA (r) que va desde $r = 1$ (UDT: $10^{-4}M$; 4-MBA: $10^{-4}M$) a $r = 0.01$ (UDT: $10^{-4}M$; 4-MBA: $10^{-2}M$) y un tiempo idéntico de coadsorción ($t=1$ h). Se incluye asimismo la curva para el 4-MBA puro para tenerla como referencia. El análisis de estos voltamogramas revela que a medida que r aumenta, el θ_{UDT} estimado a partir de la carga asociada a su pico de desorción aumenta rápidamente, alcanzando prácticamente el θ_{UDT} esperado para una SAM pura a $r = 0.1$ como se puede observar en la Figura 3.5b. Un dato interesante es que al mismo tiempo que esto ocurre el potencial de pico del UDT se hace más negativo y la forma del pico es más definida, es decir, la desorción del UDT es más difícil. En consecuencia, el cubrimiento de 4-MBA disminuye a medida que aumenta r , la forma de su pico de desorción es más ancha y su potencial de pico se desplaza significativamente en la dirección negativa. Se debe tener en cuenta que el cubrimiento superficial total (θ_{total}) cambia desde 0.25 (correspondiente a una SAM pura de 4-MBA realizada a $10^{-4}M$) hasta 0.33 (característica de una SAM pura de UDT).

El desplazamiento del E_p para el 4-MBA ($\Delta E_p \approx 0.2$ V) y el UDT ($\Delta E_p \approx 0.08$ V) a medida que el θ_{UDT} en la SAM mixta aumenta refleja las fuertes interacciones de vdW entre las moléculas adsorbidas en la superficie.³⁵ Este efecto se puede observar en la Figura 3.5c. Se debe destacar especialmente la gran influencia del θ_{UDT} en el E_p , que se puede explicar en términos del entorno local en el que se desorben las moléculas de 4-MBA. Así, las moléculas de 4-MBA tendrán que salir de una SAM más densa y rica en UDT a medida que θ_{UDT} aumenta. De hecho, cada molécula de 4-MBA interactúa con más moléculas de UDT cuando el cubrimiento de estas moléculas aumenta. Por tanto, el desplazamiento en el pico del 4-MBA revela interacciones 4-MBA-UDT que estabilizan a las moléculas de 4-MBA y producen un incremento en la barrera de energía necesaria para que pueda ocurrir la electrodesorción, dificultando de manera progresiva que dicha desorción ocurra.³⁶ El ensanchamiento del pico de 4-MBA refleja también interacciones entre moléculas de 4-MBA y UDT. Sin embargo, a medida que aumenta θ_{UDT} el pico correspondiente al UDT también se desplaza a potenciales más negativos. Esto ocurre

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

porque al producirse la electrodesorción del UDT tras la salida de las moléculas del 4-MBA, el valor de E_p para el UDT depende exclusivamente de las interacciones UDT-UDT. Por tanto, a medida que aumenta θ_{UDT} más fuertes serán este tipo de interacciones, estabilizando a las moléculas adyacentes y produciendo un desplazamiento del pico hacia potenciales negativos.

Por otro lado, se realizaron algunas experiencias adicionales para comprobar el reemplazamiento en superficie de un tiol por otro, es decir, el desplazamiento de ligando. Para ello, se coloca una SAM de 4-MBA perfectamente ordenada y seca en contacto con una disolución $10^{-4}M$ en UDT. La principal conclusión que se puede extraer de los resultados mostrados en la Figura 3.5d es que el reemplazamiento de 4-MBA por las moléculas de UDT es un proceso lento. Esta conclusión puede ser extraída de los voltamperogramas de las muestras de 4-MBA tras diferentes tiempos en contacto con la disolución de UDT. Así, tras 1 hora en contacto, la cantidad de UDT incorporada en la SAM de 4-MBA es muy pequeña, tal y como se refleja en la carga asociada a su desorción de la superficie ($E_p \approx -1.0V$) que se puede observar en la Figura 3.5d. Sin embargo, la incorporación de esta pequeña cantidad de moléculas de UDT es suficiente para causar grandes cambios en la señal asociada al 4-MBA, volviéndose este pico más ancho y desplazándose a potenciales más negativos. El desplazamiento total de las moléculas de 4-MBA por moléculas de UDT no ocurre hasta que han pasado 24 horas. El hecho de que la coadsorción competitiva sea mucho más rápida para formar una SAM rica en UDT que el reemplazamiento de ligando indica que las SAMs de 4-MBA son verdaderamente estables.²⁶ La explicación más factible para esto es que, cuando ambas especies se coadsorben al mismo tiempo, las moléculas de UDT al ser más grandes desplazan a las moléculas de 4-MBA en la etapa inicial de fisorción. Sin embargo, cuando se realiza el desplazamiento de ligando, el UDT debe romper el enlace S-Au del 4-MBA para anclarse, lo cual tiene como consecuencia que sea más difícil para el UDT desplazar al 4-MBA, ya que en este caso está quimisorbido en vez de fisorbido.

3.6.2. ESTUDIO DE SAMS CON CANTIDADES EQUIVALENTES DE 4-MBA Y UDT.

Un caso interesante a estudiar es qué ocurre cuando en una muestra hay cantidades equivalentes de ambos tioles. En la Figura 3.6 se pueden ver los resultados electroquímicos y de STM para una muestra en la cual la carga implicada en la desorción de cada tiol es prácticamente la misma ($q_{UDT} = 32.1 \mu C cm^{-2}$; $q_{4-MBA} = 34.7 \mu C cm^{-2}$). Estos números dan como cubrimiento total $\theta_{total} = 0.31$ dado que $\theta_{4-MBA} = 0.14$ y $\theta_{UDT} = 0.17$.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

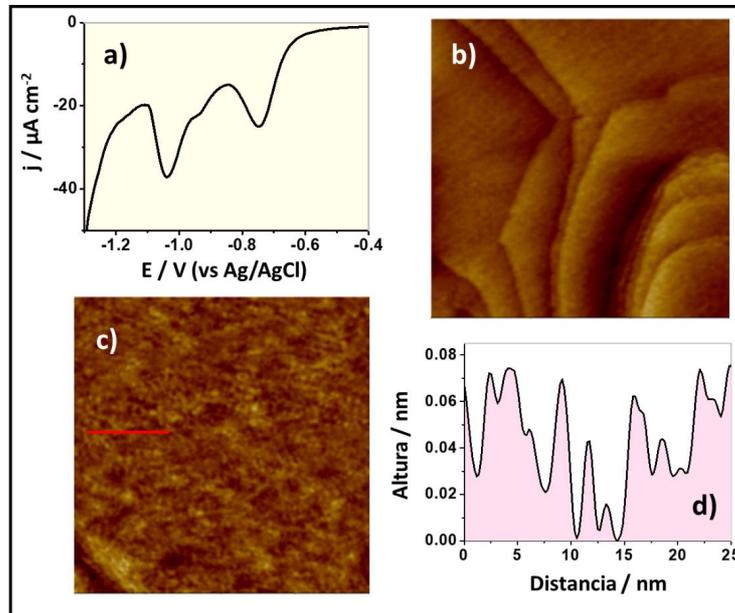


Figura 3.6. SAM mixta con $\theta_{4\text{-MBA}} \approx \theta_{\text{UDT}}$. a) Curva de electrodesorción; b) Imagen STM (300 nm x 300 nm); c) Imagen STM (100 nm x 100 nm); y d) sección transversal señalada en rojo en la imagen c).

Un hecho relevante es la ausencia de islas de vacancias en la imagen de STM de campo grande. El análisis de la sección transversal de las regiones oscuras en la Figura 3.6c indican que son menos profundas ≈ 0.07 nm que la altura esperada para estas islas (0.24 nm). Es por ello que se puede concluir que estas diferencias de altura son las propias de la distribución al azar de dominios de 4-MBA y UDT. Teniendo en cuenta los datos geométricos para cada molécula, la diferencia entre ambas moléculas considerando el mismo ángulo debería ser ≈ 0.8 nm. Sin embargo, como se sabe, la topografía en STM es la convolución de la influencia topográfica con los efectos electrónicos. De hecho, en las curvas de STS obtenidas para ambas moléculas se puede observar cómo la conductancia del 4-MBA es mucho mayor que la del UDT, compensando las diferencias geométricas y haciendo que la altura aparente en las imágenes de STM sea mucho menor. La formación de dominios de 4-MBA en SAMs de 4-MBA/alcanotiol ha sido revelada por espectroscopia Raman.³⁷ Debe tenerse en cuenta que aunque no se observan regiones ordenadas y no se puede conseguir resolución molecular, la ausencia de islas de vacancias es un hecho importante para este tipo de SAMs. Estas estructuras se recuperan cuando el cubrimiento de UDT es llevado a $\theta_{\text{UDT}} > 0.3$ en la superficie del oro.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

3.6.3. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE 4-MBA EN LAS PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA DE CARGA DE SAMS DE UDT.

Finalmente, con el fin de observar cómo afecta a la conducción electrónica de una SAM de UDT la incorporación de un número pequeño de moléculas de 4-MBA, se chequeó la transferencia de carga del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de este sistema mixto con respecto a la que presentan las SAMs puras. Se partió de una SAM rica en UDT ($r=0.05$) con una pequeña cantidad de 4-MBA y se comparó el comportamiento del par redox con el encontrado para las SAMs puras de ambos tioles. Los resultados se recogen en la Figura 3.7.

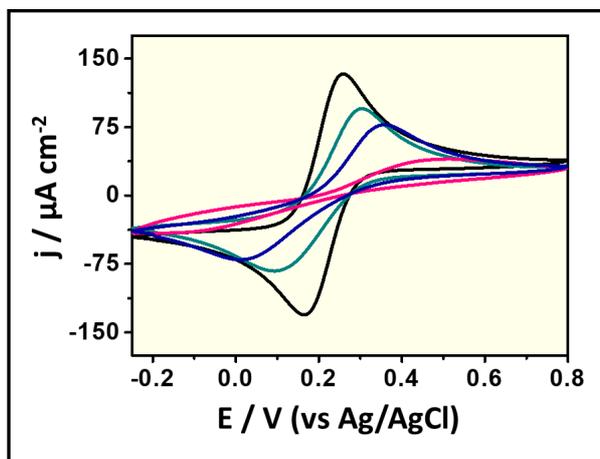


Figura 3.7. Voltamogramas registrados en una disolución acuosa 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ + 0.1 M KNO_3 para oro limpio (negro), SAM pura de 4-MBA (verde), SAM mixta obtenida utilizando $r = 0.05$ y tiempos de inmersión de 1 hora (azul) y SAM pura de UDT (rosa).

La SAM de UDT bloquea la transferencia electrónica en la superficie debido a que se trata de un sistema de gran espesor, ordenado y, además, las cadenas alifáticas representan una barrera de propiedades hidrofóbicas que impide a la especie electroactiva estar cerca de la superficie de Au(111).³⁸ En consecuencia, la transferencia electrónica se dificulta con respecto a la superficie limpia, lo que se traduce en la alta irreversibilidad de la señal de la sonda redox en esta superficie.³⁹ Por el contrario, las SAMs de 4-MBA son sistemas de menor espesor y tienen un cubrimiento menor, permitiendo una aproximación de la especie electroactiva a la superficie metálica más eficaz. Además, los electrones π del anillo aromático y la proximidad del 4-MBA a la superficie del oro contribuyen a las buenas propiedades de transferencia de carga mostrando una señal bastante reversible, lo cual es coherente con los datos obtenidos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

por STS, donde el 4-MBA presentaba una mejor conducción a nivel molecular que el UDT. Por último, la SAM mixta preparada con $r=0.05$ y $t=1$ hora, que contiene una muy baja proporción de moléculas 4-MBA embebidas en una SAM compacta de UDT, facilita la transferencia electrónica entre la especie electroactiva y la superficie del oro, mejorando de manera importante la reversibilidad del par redox con respecto al UDT. Esto significa que incluso pequeñas cantidades de moléculas de 4-MBA son capaces de mejorar la transferencia electrónica. Nuestros datos experimentales son coherentes con estudios previos relacionados con SAMs mixtas.^{40,41}

3.7. MODELADO TEÓRICO DE SAMS DE 4-MBA Y UDT.

Esta última sección está centrada en responder teóricamente a las cuestiones relevantes de los resultados experimentales comentados en este capítulo. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de los cálculos teóricos obtenidos para el 4-MBA en los que basaremos la discusión.

Tabla 3.1. Datos energéticos y estructurales para las redes superficiales de 4-MBA sobre Au(111)

Red superficial	(√3 x 4)		c(4 x 2)
θ_{MBA}	1/4	1/4	1/3
θ_{adat}	0	1/8	1/6
E_b (eV)	-2.56	-2.92	-3.05
E_{rec}/N_{4-MBA} (eV)	0.00	+0.42	+0.56
$E_b + E_{rec}/N_{4-MBA}$ (eV)	-2.56	-2.50	-2.49
γ (eV Å ⁻²)	-0.085	-0.084	-0.111
Carga Bader S (e)	-0.11	-0.11	-0.13
Carga Bader Au (e)	+0.02	+0.15 ^a 0.0	+0.21 ^a 0.0
Ángulo de inclinación, α (°)	46.1	45.6	29.0

^aAdátomo de oro

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

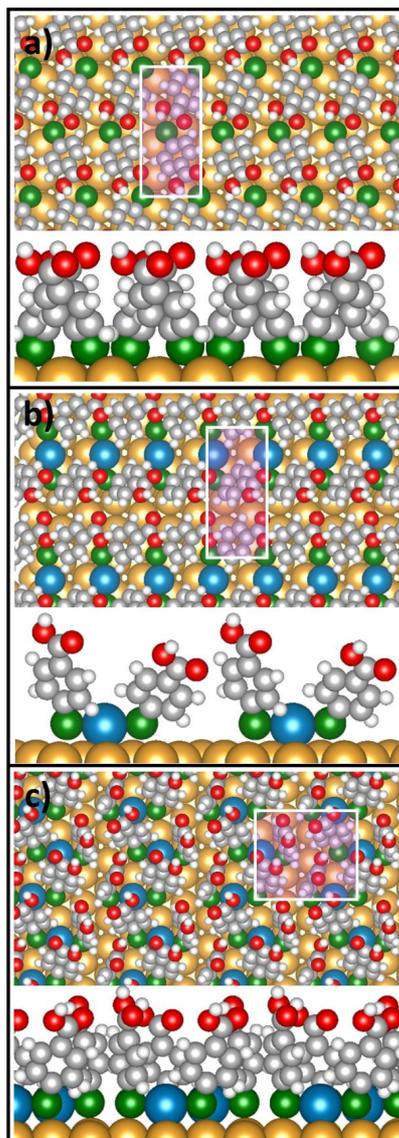


Figura 3.8. Estructuras optimizadas del 4-MBA sobre Au(111): a) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$); b) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) con adátomo de oro; y c) (4×2). S: verde, C: gris, O: rojo; H: blanco, adátomo Au: azul ; Au: naranja.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

3.7.1. LA AUSENCIA DE ISLAS DE VACANCIAS EN SAMS DE 4-MBA.

Lo primero que debe ser explicado es por qué las SAMs de 4-MBA no presentan islas de vacancias en su estructura ($\sqrt{3} \times 4$), tal y como se observó en las imágenes STM de la Figura 3.1. Nuestros resultados de DFT muestran que la E_b para el 4-MBA en una red ($\sqrt{3} \times 4$) que incorpora complejos del tipo RS-Au_{ad}-SR es mayor que la misma red formada por radicales MBA*. Sin embargo, se sabe que la E_b no es el único criterio a tener en cuenta para predecir la estabilidad comparando diferentes estructuras superficiales, debido a que no tiene en cuenta la energía que cuesta reconstruir la superficie de Au(111), es decir, la energía requerida para extraer los adátomos de oro necesarios para formar las especies RS-Au_{ad}-SR. Así, para estimar la estabilidad de las redes ($\sqrt{3} \times 4$) formadas bien por RS-Au_{ad}-SR como por radicales MBA*, que se muestran en la Figura 3.8 a y b, respectivamente, es necesario comparar dos términos energéticos por tiol adsorbido:

- 1) El coste energético para formar la superficie reconstruida, E_{rec}/N_{4-MBA} .
- 2) La estabilización cuando el tiol se une a la superficie, E_b .

Por tanto, el balance energético por tiol adsorbido en las diferentes estructuras superficiales tiene que ser determinado como $E_b + E_{rec}/N_{4-MBA}$. Los resultados para las diferentes estructuras propuestas para el 4-MBA se pueden observar en la Tabla 3.1. Según estos datos, se puede observar que la red ($\sqrt{3} \times 4$), que está formada por radicales 4-MBA* sobre la superficie del Au(111) sin reconstruir, es ligeramente más estable que la misma red formada por especies RS-Au_{ad}-SR, justificando de esta manera la ausencia de *pits* en las terrazas del Au(111) modificado.

3.7.2. ESTABILIDAD DE LA RED ($\sqrt{3} \times 4$).

Como se ha comentado, mientras que la red ($\sqrt{3} \times 4$) es la predominante cuando se usan disoluciones diluidas o tiempos cortos de inmersión, cuando se aumenta, o bien el tiempo de inmersión o la concentración de tiol en la disolución, se obtienen estructuras mucho más densas. En estas condiciones se obtiene una estructura con un $\theta_{4-MBA}=0.33$, lo cual es compatible con las conocidas redes ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° o c(4 x 2). Sabemos que para comparar la estabilidad de dos estructuras superficiales con diferentes cubrimientos y parámetros de red distintos es necesario calcular el valor de γ .⁴²

El valor de γ frente al potencial químico ($\Delta\mu_{4-MBA}$) se puede observar en la Figura 3.2b para la red ($\sqrt{3} \times 4$) formada por los adsorbatos 4-MBA* y para la c(4 x 2) formada por especies RS-

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

Au_{ad}-SR. Esta gráfica predice que debe haber una transición de la red ($\sqrt{3} \times 4$) a la $c(4 \times 2)$, que contiene motivos *stapples*, a medida que $\Delta\mu_{4\text{-MBA}}$ aumenta. Esto es coherente con la observación de islas de vacancias en las terrazas de la superficie cuando se usan disoluciones de 4-MBA concentradas. Hay que tener en cuenta que esta transición implica un cambio en el ángulo de inclinación desde un valor de $\alpha=45^\circ$ a $\alpha=29^\circ$, que se traduce en un aumento de las interacciones anillo-anillo y una debilitación de las correspondientes al anillo-sustrato. Un factor adicional que puede contribuir a la transición del 4-MBA a una fase más densa es la formación de una bicapa por enlaces de hidrógeno, como se observó por STM, pero esta contribución no está presente en nuestros cálculos DFT.

3.7.3. LA AUSENCIA DE ISLAS DE VACANCIAS EN LAS SAMs MIXTAS.

Una de las observaciones más sorprendentes es la ausencia de islas de vacancias cuando la superficie está cubierta por cantidades equivalentes de 4-MBA y UDT, que ya fue comentado en la Figura 3.6. Para explicar esta observación, necesitamos asumir que las estructuras ($\sqrt{3} \times 4$) y ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° encontradas para las SAMs de 4-MBA y UDT, respectivamente, son todavía válidas en una SAM con ambos componentes. Lo primero que debemos recordar es que la estructura de la SAM de 4-MBA con radicales 4-MBA* es la más estable y esta estructura no implica la formación de islas de vacancias. Sin embargo, la situación cambia para el UDT, ya que las islas de vacancias son un hecho característico de la adsorción de alcanotioles. Utilizamos un modelo ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$)R30° para describir la red del UDT porque es consistente con las imágenes STM de una red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° y, además, es consistente con el cubrimiento obtenido experimentalmente.⁴³ De hecho, el modelo ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$)R30° para el UDT necesita un adátomo de oro por cada tres tioles adsorbidos como RS-Au_{ad}-SR + RS*. Si se tiene en cuenta que el cubrimiento para el UDT es $\theta_{\text{UDT}}=0.16=1/6$ en la SAM mixta, necesitaremos $\theta_{\text{ada}}=0.055$ para formar las especies RS-Au_{ad}-SR que intervienen en el modelo ($3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$)R30° ($\theta_{\text{ada}}=1/3 \times 1/6 = 0.055$). Esta cantidad puede obtenerse con facilidad con el levantamiento de la reconstrucción de la superficie de Au(111) ($\theta_{\text{ada}}=0.045$), es decir, no se necesita una fuente adicional de adátomos para formar esta estructura superficial y, por tanto, no se observa una cantidad significativa de islas de vacancias.

3.7.4. EL ORIGEN DE LAS DIFERENCIAS EN EL POTENCIAL DE PICO.

La diferencia en los valores de E_p observada para las SAMs puras de 4-MBA y UDT se debe discutir en términos de la estabilidad de la SAM. La desorción de la SAM de la superficie de Au(111) implica la nucleación y crecimiento de regiones libres de tiol en la superficie del oro.⁴⁴

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Además, debemos considerar la diferencia energética en la estabilidad de la molécula de 4-MBA en la red ($\sqrt{3} \times 4$) cuando se compara con la red $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ para estimar la tendencia del E_p . En principio, esta diferencia puede ser estimada de manera aproximada a partir del valor de $E_b + E_{rec}/N_{4-MBA}$, que es significativamente menos negativo que los valores encontrados normalmente para los alcanotioles,⁴³ explicando de esta manera la facilidad en la desorción del 4-MBA de la superficie de Au(111) cuando se compara con el UDT.

3.7.5. DENSIDAD DE ESTADOS DE LAS SAMS DE 4-MBA.

Para finalizar, se ha calculado la densidad de estados proyectada (PDOS) para la red de 4-MBA, que se puede comparar con el resultado experimental de la derivada de la corriente con el potencial, di_t/dE_{Bias} , frente a E_{Bias} de la curva registrada para el 4-MBA en la Figura 3.4.

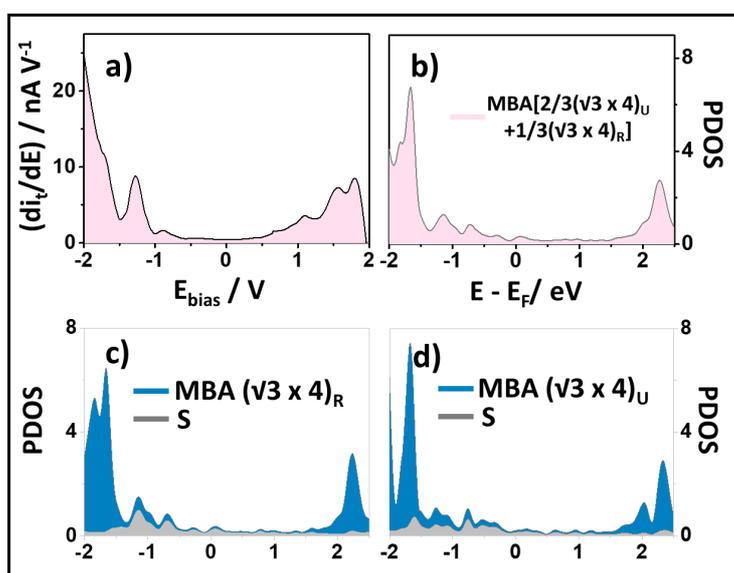


Figura 3.9. a) Curva di_t vs dE_{Bias} obtenida de la curva de STS para el 4-MBA; b) densidad de estados proyectada (PDOS) en SAMS de 4-MBA promediada como 2/3 de la red ($\sqrt{3} \times 4$) sobre la superficie sin reconstruir y 1/3 de la misma red sobre Au(111) reconstruido; PDOS de la red ($\sqrt{3} \times 4$) sobre Au(111) c) sin reconstruir y d) reconstruido mostrando los estados correspondientes al átomo de S.

En la Figura 3.9 a se puede observar la representación di_t /dE_{Bias} frente a E_{Bias} obtenida derivando la curva registrada experimental. Estos espectros representan en los voltajes

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

negativos y positivos los estados llenos y vacíos de la muestra, respectivamente. Para la SAM de 4-MBA, se observan varias señales situadas a -0.8 V, -1.3 V y 1.5 V, definiéndose un gap de alrededor de 2.3 V. En medidas de Espectroscopia Fotoelectrónica Ultravioleta (UPS) realizadas para SAMs de alcanotioles de cadena corta se ha encontrado una señal consistente en un hombro alrededor de -1.4 V, la cual ha sido atribuida al enlace S-Au localizado en la interfase molécula-sustrato.⁴⁵ Estos picos aparecen en la fase de quimisorción de tioles más largos sobre Au(111) como el octanotiol pero están ausentes si se estudian fases en las cuales las moléculas están físisorbidas.⁴⁶ Sin embargo, se han encontrado contribuciones similares en moléculas planas aromáticas.⁴⁷ Por tanto, no está clara la contribución del S y del anillo aromático a la conductancia molecular del 4-MBA en esta señal. Por otro lado, los estados localizados a -1.7 / -2.0 V y a 1.5 V se pueden asignar al anillo aromático del 4-MBA.

Para la estructura ($\sqrt{3} \times 4$) sin reconstruir del 4-MBA (Figura 3.9 c), el nivel HOMO aparece a -0.7 eV con un estado cercano a -1.2 eV. En ambos casos, la contribución principal es la de los estados del átomo de S. Estos estados pueden actuar como canales eficientes para la conducción a bajos potenciales. Se observan además a -1.7 eV otros estados prominentes, que surgen de los estados del C, H y O del adsorbato. Mientras que el HOMO y los estados más profundos son coherentes con lo observado experimentalmente, el LUMO calculado (2.2 V) es alrededor de 0.7 V más positivo que el observado en los datos de STS. Por otro lado, la representación de la PDOS para la superficie ($\sqrt{3} \times 4$) reconstruida del 4-MBA con especies RS-Au_{ad}-SR (Figura 3.9 d) muestra, como en el caso anterior, un nivel HOMO a -0.7 eV. Además, a -1.7 eV, se puede observar un pico estrecho, pero en este caso no tiene una contribución exclusiva de los estados del S, sino que también intervienen los estados del C, H y O del adsorbato. En este caso, el nivel LUMO se observa a 2.0 eV, un valor cercano al observado experimentalmente. En ambas redes, los estados del S se ensanchan debido a la interacción con los estados de la superficie del oro en la región próxima al nivel de Fermi. Considerando que la red no reconstruida del 4-MBA (formada por 4-MBA*) debería contener también especies RS-Au_{ad}-SR producidas por el levantamiento de la reconstrucción del oro, lo que da lugar a un cubrimiento de adátomos de 0.045 y, en consecuencia, el doble de especies tiolato, 0.09 , hemos estimado que la PDOS para el sistema consiste en $2/3$ de la red sin reconstruir y $1/3$ de la estructura reconstruida (Figura 3.9 b), que está en muy buen acuerdo con los datos experimentales. La estructura de los estados llenos puede explicar los altos valores de i_t en las curvas de STS en comparación con los alcanotioles. De hecho, nuestros cálculos revelan que los estados del anillo aromático deslocalizados están situados a -1.7 eV

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

por debajo del nivel de Fermi mientras que estados de naturaleza similar se encuentran en los alcanotioles alrededor de -3 o -4 V por debajo del nivel de Fermi.^{46,48} En conclusión, el cálculo de la densidad de estados (PDOS) justifica la mejor conductancia molecular para las SAMs de 4-MBA en relación a las SAMs de alcanotioles.

3.8. CONCLUSIONES.

- El 4-MBA forma, a bajas concentraciones, una red diluida del tipo ($\sqrt{3} \times 4$) sobre Au(111) sin evidencia de complejos de adátomos en las terrazas, lo cual se traduce en una ausencia total de islas de vacancias o *pits*.
- Los cálculos teóricos sobre la estabilidad superficial de las estructuras superficiales diluidas de 4-MBA representadas por la red ($\sqrt{3} \times 4$) demuestran que este adsorbato no extrae adátomos de Au del sustrato.
- A altas concentraciones de 4-MBA, se observa una red más densa y desordenada. En este caso existen islas de vacancias, lo cual es coherente con la presencia de complejos del tipo 4-MBA-Au_{ad}, observados previamente en clústeres de oro recubiertos de 4-MBA. Además, por STM es posible observar bicapas en la superficie, las cuales contribuyen al desorden de la SAM.
- La estabilidad electroquímica de las moléculas de 4-MBA mejora cuando se mezclan en la superficie con UDT, mostrando una interacción atractiva entre moléculas de naturaleza aromática y alifática.
- Las SAMs mixtas que incorporan cantidades equivalentes de 4-MBA y UDT no presentan en *pits* en la superficie, a pesar de que el tiol alifático UDT forma complejos “staples” con adátomos. Esta aparente contradicción queda explicada a la luz de los modelos estructurales propuestos para ambos tioles.
- Por último, se ha probado que la presencia de moléculas de 4-MBA en la superficie mejora la transferencia electrónica de las SAMs de UDT. Esto tiene su explicación en la buena conductancia del 4-MBA demostrada por STS debido a la presencia de estados llenos tanto del S como del anillo aromático cerca del nivel de Fermi.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

3.9. REFERENCIAS

- (1) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Variation in the Length of the Alkyl Chain. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (18), 7164–7175.
- (2) Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155.
- (3) Hobara, D.; Sasaki, T.; Imabayashi, S. I.; Kakiuchi, T. Surface Structure of Binary Self-Assembled Monolayers Formed by Electrochemical Selective Replacement of Adsorbed Thiols. *Langmuir* **1999**, *15* (15), 5073–5078.
- (4) González-Granados, Z.; Sánchez-Obrero, G.; Madueño, R.; Sevilla, J. M.; Blázquez, M.; Pineda, T. Formation of Mixed Monolayers from 11-Mercaptoundecanoic Acid and Octanethiol on Au(111) Single Crystal Electrode under Electrochemical Control. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (46), 24307–24316.
- (5) Wong, E. H. J.; May, G. L.; Wilde, C. P. Oxidative Desorption of Thiols as a Route to Controlled Formation of Binary Self Assembled Monolayer Surfaces. *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 67–74.
- (6) Kakiuchi, T.; Iida, M.; Gon, N.; Hobara, D.; Imabayashi, S. I.; Niki, K. Miscibility of Adsorbed 1-Undecanethiol and 11-Mercaptoundecanoic Acid Species in Binary Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2001**, *17* (5), 1599–1603.
- (7) Donten, M. L.; Królikowska, A.; Bukowska, J. Structure and Composition of Binary Monolayers Self-Assembled from Sodium 2-Mercaptoetanosulfonate and Mercaptoundecanol Mixed Solutions on Silver and Gold Supports. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (18), 3390–3400.
- (8) Hobara, D.; Ota, M.; Imabayashi, S. I.; Niki, K.; Kakiuchi, T. Phase Separation of Binary Self-Assembled Thiol Monolayers Composed of 1-Hexadecanethiol and 3-Mercaptopropionic Acid on Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444* (1), 113–119.
- (9) Sawaguchi, T.; Sato, Y.; Mizutani, F. In Situ STM Imaging of Individual Molecules in Two-Component Self-Assembled Monolayers of 3-Mercaptopropionic Acid and 1-Decanethiol on Au(111). *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *496* (1–2), 50–60.
- (10) Chen, S.; Li, L.; Boozer, C. L.; Jiang, S. Controlled Chemical and Structural Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111). *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9287–9293.
- (11) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24), 246401.
- (12) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Chemical Accuracy for the van Der Waals Density Functional. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22* (2), 022201.
- (13) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (14) Monkhorst, H.; Pack, J. Special Points for Brillouin Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- (15) Pearson, W. B. (William B.); Raynor, G. V. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*.
- (16) Arihara, K.; Ariga, T.; Takashima, N.; Arihara, K.; Okajima, T.; Kitamura, F.; Tokuda, K.; Ohsaka, T. Multiple Voltammetric Waves for Reductive Desorption of Cysteine and 4-Mercaptobenzoic Acid Monolayers Self-Assembled on Gold Substrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (17), 3758.
- (17) Seo, K.; Borguet, E. Potential-Induced Structural Change in a Self-Assembled Monolayer of 4-Methylbenzenethiol on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (17), 6335–6342.
- (18) Pensa, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G.; Carro, P.; Orive, A. G.; Creus, A. H.; Salvarezza, R. C.; Vericat, C. Are 4-Mercaptobenzoic Acid Self Assembled Monolayers on Au(111) a Suitable System to Test Adatom Models? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (49), 25765–25771.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

- (19) Liu, Y.-F.; Lee, Y.-L. Adsorption Characteristics of OH-Terminated Alkanethiol and Arenethiol on Au(111) Surfaces. *Nanoscale* **2012**, *4* (6), 2093.
- (20) Tang, L.; Li, F.; Zhou, W.; Guo, Q. The Structure of Methylthiolate and Ethylthiolate Monolayers on Au(111): Absence of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Phase. *Surf. Sci.* **2012**, *606* (5–6), L31–L35.
- (21) Li, F.; Tang, L.; Voznyy, O.; Gao, J.; Guo, Q. The Striped Phases of Ethylthiolate Monolayers on the Au(111) Surface: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (19), 194707.
- (22) Hagenström, H.; Schneeweiss, M. A.; Kolb, D. M. Modification of a Au(111) Electrode with Ethanethiol. 1. Adlayer Structure and Electrochemistry. *Langmuir* **1999**, *15* (7), 2435–2443.
- (23) Zhang, J.; Chi, Q.; Ulstrup, J. Assembly Dynamics and Detailed Structure of 1-Propanethiol Monolayers on Au(111) Surfaces Observed Real Time by in Situ STM. *Langmuir* **2006**, *22* (14), 6203–6213.
- (24) Wang, Y.; Chi, Q.; Hush, N. S.; Reimers, J. R.; Zhang, J.; Ulstrup, J. Gold Mining by Alkanethiol Radicals: Vacancies and Pits in the Self-Assembled Monolayers of 1-Propanethiol and 1-Butanethiol on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (21), 10630–10639.
- (25) 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*(18), 3127–3138.
- (26) Lee, J. R. I.; Willey, T. M.; Nilsson, J.; Terminello, L. J.; De Yoreo, J. J.; Van Buuren, T. Effect of Ring Substitution Position on the Structural Conformation of Mercaptobenzoic Acid Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2006**, *22* (26), 11134–11141.
- (27) Vericat, C.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111): Surface Structures, Defects and Dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3258–3268.
- (28) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805–1834.
- (29) 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* (8), 1183–1192.
- (30) Grönbeck, H.; Häkkinen, H.; Whetten, R. L. Gold - Thiolate Complexes Form a Unique $c(4 \times 2)$ Structure on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (41), 15940–15942.
- (31) Jäckel, F.; Rabe, J. P. Scanning Tunneling Spectroscopy of Complex Molecular Architectures at Solid/Liquid Interfaces: Toward Single-Molecule Electronic Devices. In *Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging: Manipulation of Molecules and Nanostructures*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2006; pp 36–53.
- (32) Wold, D. J.; Haag, R.; Rampi, M. A.; Frisbie, C. D. Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (11), 2813–2816.
- (33) DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications. *Advanced Materials*. **2009**, *21*(14-15), 1407–1433.
- (34) Toerker, M.; Fritz, T.; Proehl, H.; Gutierrez, R.; Großmann, F.; Schmidt, R. Electronic Transport through Occupied and Unoccupied States of an Organic Molecule on Au: Experiment and Theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65* (24), 1–8.
- (35) 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* (13), 5231–5238.
- (36) Hobara, D.; Ueda, K.; Imabayashi, S.; Yamamoto, M.; Kakiuchi, T. Phase Separation of Binary Self-Assembled Thiol Monolayers of 2-Mercaptoethanesulfonic Acid and 1-Octadecanethiol on Au(111). *Electrochemistry* **1999**, *67* (12), 1218–1220.

110

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 3. Estructura y propiedades electrónicas y de transferencia de carga de SAMs de 4-MBA y 4-MBA/UDT sobre Au(111)

- (37) Urcuyo, R.; Cortés, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G.; Montero, M. L.; Tognalli, N. G.; Fainstein, A.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Aromatic and Aliphatic Thiol Self-Assembled Monolayers on Au: Anchoring and Delivering Copper Species. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (50), 24707–24717.
- (38) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3559–3568.
- (39) Miller, C.; Cuendet, P.; Graetzel, M. Adsorbed .Omega.-Hydroxy Thiol Monolayers on Gold Electrodes: Evidence for Electron Tunneling to Redox Species in Solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (2), 877–886.
- (40) Coelho, D.; Machado, S. A. S. New Contribution in the Study of Phase Formation in Mixed Alkanethiol Self-Assembled Monolayers: A Powerful Tool for Transducers Design. *Electrochim. Acta* **2014**, *142*, 191–201.
- (41) Noh, J.; Park, H.; Jeong, Y.; Kwon, S. Structure and EC Behavior of Aromatic Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111). Pdf. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27* (3), 403–406.
- (42) Torres, D.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Illas, F. Evidence for the Formation of Different Energetically Similar Atomic Structures in Ag(111)-(7×7)-R19.1°-CH₃S. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (22), 226103.
- (43) Carro, P.; Torrelles, X.; Salvarezza, R. C. A Novel Model for the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Alkanethiolate–Au(111) Phase Based on Alkanethiolate–Au Adatom Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (35), 19017.
- (44) Martin, H.; Vericat, C.; Andreassen, G.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. A Monte Carlo Simulation for the Stripping of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° Alkanethiol Lattice from Au(111) Terraces and Steps. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (5), 2293–2298.
- (45) Alloway, D. M.; Hofmann, M.; Smith, D. L.; Gruhn, N. E.; Graham, A. L.; Colorado, R.; Wysocki, V. H.; Lee, T. R.; Lee, P. a; Armstrong, N. R. Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV-Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (42), 11690–11699.
- (46) Nakaya, M.; Shikishima, M.; Shibuta, M.; Hirata, N.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Molecular-Scale and Wide-Energy-Range Tunneling Spectroscopy on Self-Assembled Monolayers of Alkanethiol Molecules. *ACS Nano* **2012**, *6* (10), 8728–8734.
- (47) Lei, S.; De Feyter, S. STM, STS and Bias-Dependent Imaging on Organic Monolayers at the Solid-Liquid Interface. *Top. Curr. Chem.* **2008**, *285*, 269–312.
- (48) Seminario, J. M.; Yan, L. Ab Initio Analysis of Electron Currents in Thioalkanes. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102* (5 SPEC. ISS.), 711–723.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

112

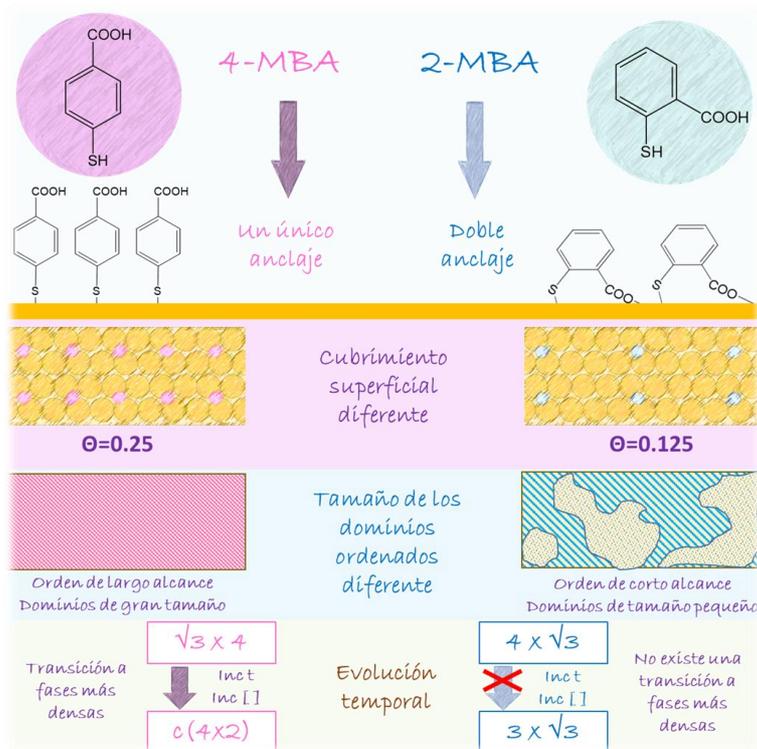
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico



CAPITULO 4. EL PAPEL DE UN DOBLE ANCLAJE EN LA MOVILIDAD Y AUTOENSAMBLADO DE TIOLES SOBRE AU(111): EL CASO DEL ÁCIDO MERCAPTOBENZOICO

La dinámica del proceso de autoensamblado para moléculas tioladas sobre Au(111) viene determinada por la combinación de las contribuciones tanto de las interacciones molécula-sustrato como de las propias molécula-molécula. Por ello, es interesante explorar cómo afecta al proceso de autoensamblado (orden, facilidad para las transiciones entre fases, etc.) que la molécula esté enlazada, además de por el átomo de S, por un segundo anclaje, como es en nuestro caso un átomo de O. Para evaluar este efecto se ha comparado la adsorción de dos isómeros del ácido mercaptobenzoico, el ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) y el ácido 2-mercaptobenzoico (2-MBA), ambos sobre Au(111). Los resultados obtenidos por STM, XPS, voltamperometría cíclica y cálculos DFT, muestran que la formación de un enlace O-Au en el caso del 2-MBA dificulta la movilidad superficial, reduce el tamaño de los dominios e impide la reorganización de las moléculas para formar fases densas en la superficie de Au(111). Estos resultados pueden ayudar a predecir el grado de orden y la densidad superficial de moléculas de una SAM de tiol dependiendo de la estructura química del adsorbato.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

4.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.

Uno de los aspectos más interesantes en el estudio de monocapas autoensambladas de tioles es su dinámica superficial, especialmente el impacto que tiene en el orden, la configuración y la transición entre fases de las SAMs formadas.

Se sabe que el proceso de adsorción tiene como resultado la formación de dominios ordenados cuyos tamaños son altamente dependiente de la temperatura. Esta dependencia refleja la existencia de cierta movilidad superficial de las especies una vez adsorbidas sobre la superficie de Au(111).^{1,2} Por otro lado, se ha observado que la movilidad de las moléculas que componen una SAM se reduce a medida que las interacciones de vdW aumentan entre ellas. Esto ha sido observado para las SAMs de alcanotioles, donde se ha visto que la movilidad de las moléculas está altamente influida por el tamaño de la cadena hidrocarbonada o, lo que es lo mismo, por la intensidad de las fuerzas de vdW entre las cadenas.³ Finalmente, durante el proceso de autoensamblado, la transición entre las fases *lying down* y *standing up* implica una fuerte reorganización molecular durante el proceso de adsorción de las especies tioladas, que tiene su origen en la disminución de la energía libre superficial del sistema que se alcanza incorporando más moléculas a la superficie inducida por el reemplazo de las interacciones molécula-sustrato por interacciones molécula-molécula.

Aunque todos los aspectos comentados se han observado y estudiado especialmente para SAMs de alcanotioles, se han encontrado situaciones similares para SAMs de tioles aromáticos pequeños o, incluso, aminoácidos.⁴ El ejemplo más sencillo es el caso del tiofenol, cuya adsorción ocurre en una configuración paralela formando complejos del tipo RS-Au_{ad}-SR y con un ángulo de 80° con respecto a la dirección normal al sustrato, presentando debido a ello un cubrimiento bastante bajo.⁵ Sin embargo, si se incrementa el tiempo de adsorción o la concentración/presión en la preparación, las moléculas de tiofenol adoptan una posición *standing-up* con un ángulo mucho menor (de 19° a 30°),⁶⁻⁸ que permite que las moléculas se acomoden para formar una estructura más densa y estable ($\theta=0.2-0.3$) donde predominan las interacciones molécula-molécula en vez de las interacciones sustrato-molécula. Se debe tener en cuenta que, en comparación con los alcanotioles, los tioles aromáticos muestran mayor desorden, como vimos para la fase densa del 4-MBA en el Capítulo 3. Este hecho puede ser explicado por la aparición de una fuerte interacción de la molécula con el sustrato, además de las interacciones $\pi-\pi$ *stacking* de los anillos aromáticos, que resulta en cubrimientos superficiales menores.^{9,10} El efecto de las interacciones molécula-sustrato en el orden

114

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

molecular se ha estudiado a través del estudio de SAMs de tioles como 2-mercaptopimidazol, 2-mercaptobenzotioazol, 2-mercaptobenzoxazol¹¹ y 6-mercaptopurina¹² sobre Au(111). Estas moléculas se adsorben de manera desordenada y se enlazan a la superficie no sólo por el grupo tiolato sino también por heteroátomos como N, S u O presentes en su estructura. En estos casos sólo es posible observar fases ordenadas con moléculas paralelas a la dirección normal del sustrato cuando se realiza una desorción electroquímica parcial de la SAM, obteniéndose cubrimientos superficiales con un valor alrededor de 0.2.¹¹

Por todo lo comentado, es interesante explorar el efecto que un enlace adicional provoca en el orden molecular y cómo afecta a la facilidad con la que se producen las transiciones de fase. Este conocimiento puede arrojar luz acerca de cómo las moléculas optimizan la energía gestionando las interacciones molécula-sustrato y molécula-molécula dentro de la SAM.

En el capítulo anterior estudiamos las SAMs de ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA). Dicha SAM estaba formada por una red ($\sqrt{3} \times 4$) con un cubrimiento superficial de 0.25 y podía sufrir una transición de fase a una red más densa con un cubrimiento de 0.33, consistente con una estructura $c(4 \times 2)$.^{13,14} Por otro lado, se sabe que el 4-MBA forma una estructura dimérica casi paralela a la superficie cuando se adsorbe sobre Au(110) desde fase gas, formándose una red (5×4) con un cubrimiento de 0.20.¹⁵ Es decir, que la adsorción del 4-MBA depende de la cara cristalina del oro.

Sabiendo esto, hemos decidido comparar qué ocurre con el ácido 2-mercaptobenzoico (2-MBA), cuyo grupo carboxilato en la posición orto permite que uno de los oxígenos de este grupo interacciones con la superficie de Au(111). A través de este estudio podremos obtener valiosa información acerca de cómo afectan estos dobles anclajes a la organización en la superficie de las moléculas cuando forman una SAM.

4.2. DETALLES EXPERIMENTALES

4.2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Para la preparación de las SAMs se procedió a la inmersión de los sustratos con orientación preferencial (111) en una disolución etanólica 10^{-4} M del tiol a emplear durante 1-2 horas. En el caso del 2-MBA, algunas muestras se incubaron utilizando tiempos más largos (hasta 40 h) y en disoluciones más concentradas (10^{-3} M).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

La desorción electroquímica se llevó a cabo en todos los casos ciclando el potencial desde -0.3 V a -1.4 V a una velocidad de barrido de 0.05 V s⁻¹ en una disolución 0.1 M en NaOH, empleando el sustrato modificado como electrodo de trabajo.

4.2.2. DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT.

Para los modelos de 2-MBA, se ha empleado el esquema de funcionales no locales propuesto por Dion y colaboradores¹⁶, vdW-DF, y el funcional de intercambio Becke88 optimizado, opt-B88-vdW,¹⁷ para tener en cuenta las interacciones de vdW. Las funciones de onda electrónicas se expandieron con un conjunto base de ondas planas con una energía para el cutoff de 450 eV. El método PAW¹⁸ fue utilizado para los núcleos atómicos con un potencial del tipo PBE. La superficie de oro se representó con cinco capas atómicas, y un vacío de 14 Å separados cada dos *slabs*. Siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack¹⁹, las mallas óptimas de puntos k para la integración numérica en el espacio recíproco de las estructuras superficiales fueron 9 x 5 x 1 [para las redes (√3 x 4) y (√3 x 3)] y 9 x 3 x 1 [para la red (√3 x 8)]. Se permitió la relajación de las tres capas superiores de Au del slab y de las coordenadas de las especies adsorbidas. Las posiciones atómicas se relajaron hasta que la fuerza de los átomos sin restricciones fue menor a 0.03 eV/Å. Los adsorbatos se colocaron solamente en un lado del slab y todos los cálculos incluyeron una corrección del dipolo.

Las especies de radicales 2-MBA* fueron optimizadas en una caja asimétrica de 24 x 24 x 26 Å³. La constante de red calculada para el oro fue de 4.16 Å, que coincide razonablemente con el valor experimental de 4.078 Å.²⁰

Se estudió la adsorción tanto del radical (especie que ha perdido el átomo de hidrógeno del grupo S-H) como del diradical (cuando también pierde el átomo de H del grupo carboxilato).²¹ La energía de binding promedio por 2-MBA* adsorbido, E_b, está definida por la ecuación 4.1:

$$E_b = \frac{1}{N_{MBA^*}} [E^{MBA^*/Au} - E_{Au(111)}^R - N_{MBA^*} E_{MBA^*}] \quad (4.1)$$

Donde E^{MBA*/Au}, E_{Au(111)}^R y E_{MBA*} corresponden a la energía total del sistema adsorbato-sustrato, la energía del slab de Au cuando se eliminan las especies 2-MBA*, y la energía del radical 4-MBA*, respectivamente, mientras que N_{MBA*} es el número de radicales 2-MBA* en la superficie por celda unidad. Un número negativo indica que la adsorción es exotérmica con respecto a la superficie limpia por separado y al radical 2-MBA*.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

Se ha evaluado la energía libre de Gibbs de la adsorción ($\gamma(\Delta\mu)$) en base a la energía total obtenida por DFT y que viene definida como:

$$\gamma = \frac{N_{MBA} E_b}{A} \quad (4.2)$$

Donde A es el área de la celda unidad de la superficie. Si consideramos que solamente nos interesa las diferencias de energía libre, es razonable asumir que las contribuciones de la entropía de las configuraciones, las vibraciones y el término de trabajo (pV) pueden ser despreciadas.^{22,23}

El cambio en la función trabajo ($\Delta\Phi$) provocado por la formación de la SAM con respecto a la superficie limpia de Au(111) está definida por la ecuación 3.3:

$$\Delta\Phi = \Phi_{SAM} - \Phi_{clean} \quad (4.3)$$

La simulación de las imágenes de STM de corriente constante para las redes optimizadas se llevó a cabo utilizando el método de Tersoff-Hamann en su forma más básica; que es, con la punta de STM aproximada con punto clave.²⁴

Para determinar el *core level shifts* (CLSs) de la región O1s se ha usado la aproximación de Janak-Slater, en la que la mitad de un electrón (1s) del O fue excitada desde el *core* hasta la región de valencia y colocado en el orbital desocupado de menor energía.²⁵

4.3. COMPARACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS SAMS DE 2-MBA FRENTE A LAS DE 4-MBA.

Lo primero que vamos a realizar es el análisis por STM de la estructura que forma el 2-MBA sobre la superficie de Au(111). El primer hecho significativo que observamos es la ausencia de islas de vacancias sobre la superficie, como en el caso del 4-MBA. Con el fin de observar este hecho con claridad en la Figura 4.1c se muestran dos secciones transversales. La primera de ellas muestra un escalón de altura monoatómica (0.24 nm). Sin embargo, en algunas áreas de la superficie de Au(111) modificada con 2-MBA se pueden observar algunas islas de espesor nanométrico cuya altura está por debajo de 0.24 nm, alrededor de 0.11 nm, tal y cómo se observa en la segunda sección transversal. Esto nos indica que se corresponden con agregados moleculares, hecho que ha sido observado para otros tioles aromáticos sobre Au(111),²⁶ y que no consisten en islas de vacancias sobre la superficie. Por tanto, las regiones más oscuras en

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

esta imagen se pueden asociar con *pinholes*, dado que su profundidad es más pequeña que la altura de 0.24 nm propia de los *pits* de altura monoatómica.

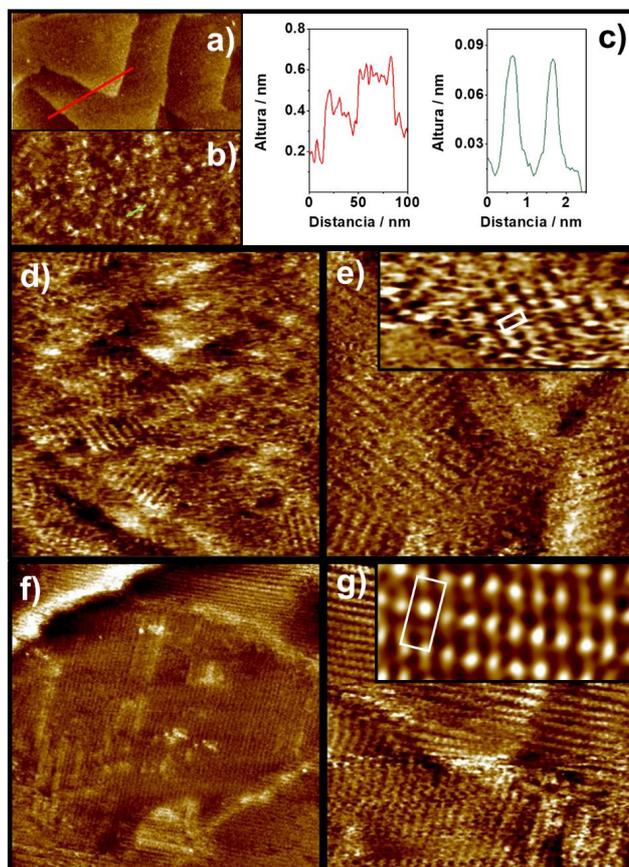


Figura 4.1. Imágenes STM de alta resolución al aire. a) SAMs de 2-MBA sobre Au(111) mostrando las terrazas y escalones propios de la superficie (200 nm x 100 nm); b) Región desordenada de una SAM de 2-MBA donde se pueden observar agregados moleculares (20 nm x 10 nm); c) Secciones transversales mostradas en a y b (superior: escalones de oro de alrededor de 0.24 nm; inferior: agregados moleculares de alrededor de 0.1 nm); d) Imagen de una SAM de 2-MBA donde se observa la coexistencia de regiones ordenadas y desordenadas sobre la superficie de Au(111) (50 nm x 50 nm); e) Dominios ordenados de la SAM de 2-MBA donde se pueden observar las filas de moléculas (30 nm x 30 nm); f) Dominios ordenados de una SAM de 4-MBA (50 nm x 50 nm); g) Dominios ordenados de la SAM de 4-MBA donde se pueden observar las filas de moléculas (20 nm x 20 nm). Los insets de las Figuras e y g muestran el detalle de los arreglos moleculares. Se indican también las celdas unidad.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

Las imágenes de STM de alta resolución revelan dominios pequeños (<20 nm) de filas ordenadas que coexisten con regiones desordenadas, como se observa en la Figura 4.1d. Las filas están separadas alrededor de 1.2 ± 0.05 nm e intersecan los escalones del sustrato con ángulos de 60° o 120° , que revela la influencia de la orientación del sustrato. A pesar de que algunos spots dentro de las filas dieron una distancia con el siguiente *spot* más cercano de 0.5 nm, no fue posible obtener una resolución mejor. En el Capítulo 3 se observaron imágenes de STM para sustratos cubiertos por 4-MBA, que incorporamos de nuevo para una mejor comparación en las Figuras 4.1f y 4.1g. En este caso, se pueden observar dominios de mayor tamaño, alrededor de 50 nm, que consisten en filas separadas 0.69 ± 0.02 nm. En este caso sí se pudo medir la separación dentro de las filas, resultando en 0.47 ± 0.02 nm, distancias correspondiente a la conocida ($\sqrt{3} \times 4$) con un $\theta_{4\text{-MBA}}=0.25$, que ha sido observada en diferentes tioles aromáticos.^{13,14,26}

Para estimar el cubrimiento superficial del 2-MBA se ha realizado la desorción electroquímica de una SAM de este tiol sobre Au(111),²⁷ cuyo resultado se muestra en la Figura 4.2. El voltamograma típico para este tiol consiste en un pico pequeño a un $E_p=-0.47$ V (Figura 4.2, línea roja). La densidad de carga (q) implicada en este pico es $q=25 \pm 7 \mu\text{C cm}^{-2}$. Teniendo en cuenta que el proceso de desorción del tiol es un proceso monoelectrónico, y considerando la densidad de átomos de oro en la superficie del Au(111), se obtiene un cubrimiento superficial para el 2-MBA de $\theta_{2\text{-MBA}}=0.11$.

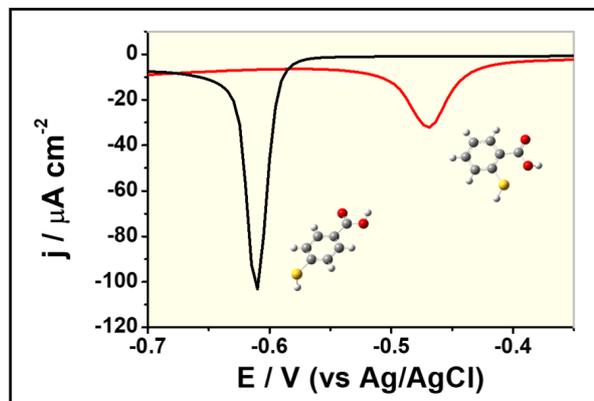


Figura 4.2. Voltamogramas de desorción electroquímica para SAMs de 2-MBA (rojo) y de 4-MBA (negro) sobre Au(111).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Si analizamos este resultado junto con la información de las imágenes de STM, se pueden asignar los dominios ordenados encontrados en la SAM de 2-MBA a la misma red que para el 4-MBA ($4 \times \sqrt{3}$) pero con un cubrimiento de $\theta_{2-MBA}=0.12$. El 4-MBA, que se adjunta como referencia en la Figura 4.2 (línea negra), muestra un pico a $E_p=-0.61$ V con una $q=55\pm 7 \mu\text{C cm}^{-2}$, que es coherente con un $\theta_{4-MBA}=0.25$. La comparación de ambas señales electroquímicas para la desorción nos puede proporcionar mucha información sobre las diferencias entre ambos sistemas. En el caso del 4-MBA se obtiene un pico mucho mejor definido (más estrecho), con un E_p más negativo²⁸ y que implica una densidad de carga mayor. Estos datos nos indican que para el 4-MBA la estructura superficial que se forma es más densa, ordenada y estable que para el 2-MBA.

Otro aspecto interesante a estudiar es cómo evolucionan ambas SAMs con el tiempo. En este caso también encontramos diferencias entre 4-MBA y 2-MBA. Para el 4-MBA hemos visto que si aumentamos el tiempo de inmersión o la concentración en la disolución durante el proceso de adsorción, se obtenía una SAM con una carga de desorción significativamente mayor ($q=75\pm 7 \mu\text{C cm}^{-2}$) con un cubrimiento de $\theta=0.33$. Este cubrimiento es coherente con una estructura $c(4 \times 2)^{13}$ con un ángulo de $\alpha=30^\circ$, que coincide con el medido previamente por XANES bajo dichas condiciones experimentales.²⁹ Sin embargo, esta tendencia no se ha encontrado en las SAMs de 2-MBA, donde el cubrimiento superficial de $\theta=0.11$ es constante e independiente del tiempo de inmersión o la concentración de la disolución de partida.

En conclusión, las diferencias principales en cuanto a estructura encontradas experimentalmente para SAMs de 4-MBA y 2-MBA son el tamaño y orden de los dominios y el cubrimiento superficial, incluyendo su evolución con el tiempo. Mientras el 4-MBA puede formar dominios moleculares más grandes y densos, el 2-MBA da origen a dominios moleculares más pequeños y diluidos que coexisten a su vez con áreas desordenadas. Estos dominios pequeños de alrededor de 10 nm de tamaño han sido observados también para SAMs de mercaptobenzoxazol sobre Au(111) y son atribuidos a interacciones O-Au que impiden alcanzar un orden molecular de largo alcance.¹¹

4.4. ESTUDIO DE XPS PARA SAMS DE 4-MBA Y 2-MBA.

Los espectros XPS de alta resolución para las SAMs de 2-MBA y el 4-MBA sobre Au(111) se muestran en la Figura 4.3. Para ambas muestras, la región Au 4f puede ser ajustada con un solo componente a Au 4f_{7/2} BE=84.0 eV, correspondiente al oro metálico. La región S 2p puede ser ajustada también a un solo componente con S 2p_{3/2} BE=162.0 eV, que se atribuye al enlace

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

tiolato sobre Au(111). La relación S/Au confirma los datos electroquímicos y de STM que muestran que el cubrimiento del 4-MBA es el doble del obtenido para el 2-MBA.

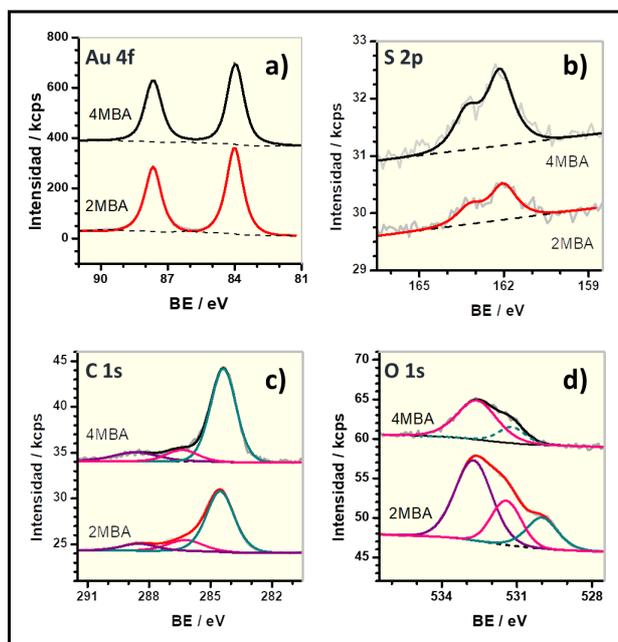


Figura 4.3. Espectros XPS de alta resolución para el 2-MBA (abajo, línea roja) y 4-MBA (arriba, línea negra). Regiones: a) Au 4f, b) S 2p, c) C 1s y d) O 1s. Los espectros correspondientes a la SAM de 4-MBA está desplazados verticalmente para mayor claridad.

En cuanto a las relaciones C/S y O/S, son algo mayores para las SAMs de 2-MBA que para las de 4-MBA. Esto puede ser explicado en términos del menor cubrimiento para el 2-MBA con respecto al 4-MBA, lo cual implica que la contribución de especies fisiorbidas provenientes de la exposición a la atmósfera durante la transferencia a la cámara de UHV y, probablemente, la adsorción de moléculas de disolvente en la muestra es mayor para las SAMs de 2-MBA en comparación a las capas densas de 4-MBA.

En cambio, si observamos la región del C 1s, vemos que se necesitan tres componentes para poder realizar el ajuste. El componente principal, C1, a 284.5 eV, se asigna a los átomos de C del anillo aromático^{22,23} y, sobre todo en el caso del 2-MBA, a alguna contribución del carbono residual de la atmósfera. El segundo componente, C2, a 286.3 eV, está relacionado con los átomos de C adyacentes al átomo de S y los grupos carboxilato^{7,30} (con, probablemente, alguna

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

contribución de moléculas de etanol³¹), mientras que la última componente C3, a 288.5 eV, se corresponde con los grupos carboxilato.^{23,30} La relación C3/S es, al menos, un 20% mayor para el caso del 4-MBA que para el 2-MBA, sugiriendo que este grupo se sitúa en una posición más externa en el caso de la SAM de 4-MBA.

Finalmente, se observa en ambos casos un espectro ancho para la región O 1s. Para el 4-MBA se observan dos estados diferentes para el O, O1 y O2, con valores de BE alrededor de 532.7 eV y 531.4 eV, respectivamente. La primera componente O1 puede relacionarse con el grupo carboxílico de especies neutras, mientras que la componente O2 se corresponde con átomos de oxígeno electrónicamente deslocalizados de las especies carboxilato.³² Para el 2-MBA, además de lo comentado para el 4-MBA, se puede encontrar una tercera componente O3 a una BE alrededor de 530.1 eV que se puede asignar al grupo carboxilato que interacciona con la superficie del oro.^{23,33}

Así, teniendo en cuenta resultados previos de experimentos NEXAFS de isómeros del MBA sobre Au(111),²⁹ los datos de XPS confirman que las moléculas de 4-MBA están quimisorbidas sobre la superficie del Au(111) a través del átomo de S, con el grupo COOH en la parte externa de la SAM, mientras que el 2-MBA se encuentra enlazado al sustrato a través del S y del O del grupo carboxilato.

4.5. MODELADO DE LAS SAMS DE 2-MBA Y 4-MBA POR DFT.

Esta última sección está centrada en responder teóricamente a las cuestiones relevantes de los resultados experimentales comentados en este capítulo. En la tabla 4.1 se muestran los resultados de los cálculos teóricos obtenidos para el 2-MBA y el 4-MBA en los que basaremos la discusión.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

Tabla 4.1. Datos energéticos, estructurales y cargas Bader para las estructuras de MBA sobre la superficie de Au(111)

Especie	2-MBAH	2-MBA			4-MBA
	Modelo A (4 x √3)	Modelo B (4 x √3)	Modelo C (8 x √3)	Modelo D (3 x √3)	
Red superficial	(4 x √3)	(4 x √3)	(8 x √3)	(3 x √3)	(4 x √3)
θ	0.125	0.125	0.125	0.167	0.25
E_b (eV)	-2.49	-3.02	-2.95	-3.00	-2.56
γ (meV Å ⁻²)	-41.59	-50.38	-49.26	-66.83	-85.0
Carga Bader S (e)	-0.07	-0.07	-0.06	-0.06	-0.11
Carga Bader O (e)	-	-1.70	-1.71	-1.72	-
Carga Bader Au (e)	+0.06	+0.06 (S) +0.14 (O)	+0.07 (S) +0.16 (O)	+0.08 (S) +0.14 (O)	+0.05
$z(S - Au)$ (Å)	1.95	1.97	1.94	1.99	2.0
$z(O - Au)$ (Å)	-	2.06	2.08	2.1	-
Ángulo de inclinación, α (°)	50.6	53.0	49.1	49.6	46.1
$\Delta\Phi$ (eV)	-1.0	-0.47	-0.50	-0.61	-0.19

Lo primero que se ha hecho es modelar la estructura rectangular 1.2 nm x 0.5 nm encontrada por STM para la SAM de 2-MBA como una red (p x √3) con un cubrimiento de $\theta_{2-MBA}=0.125$. Teniendo en cuenta estos datos se han propuesto tres modelos diferentes: el primero de ellos con un grupo carboxilato protonado (modelo A) y los dos siguientes con el carboxilato desprotonado (modelos B y C).

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

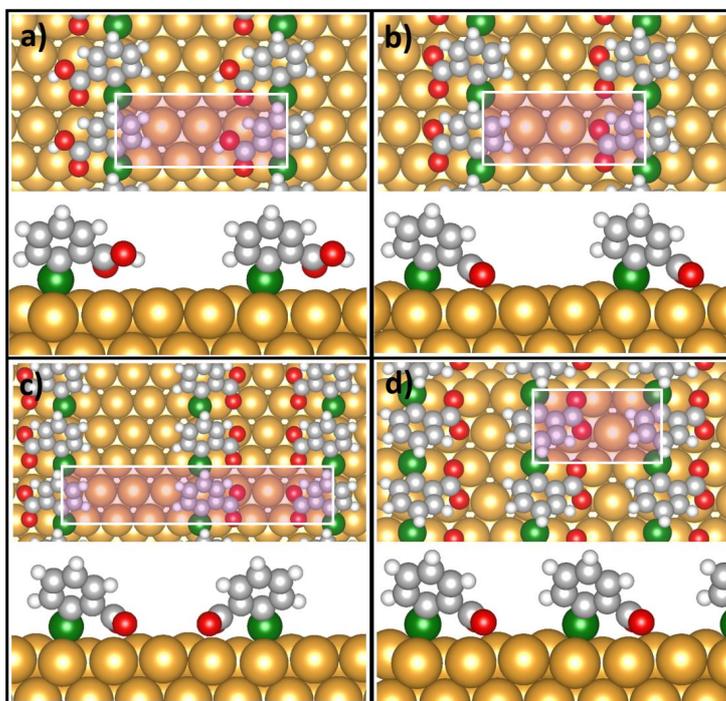


Figura 4.4. Vista desde arriba y lateral de las estructuras sobre Au(111) optimizadas y descritas en el texto: a) Modelo A: (4 x $\sqrt{3}$) 2-MBAH; b) Modelo B: (4 x $\sqrt{3}$) 2-MBA; c) Modelo C: (8 x $\sqrt{3}$) 2-MBA; d) Modelo D: (3 x $\sqrt{3}$) 2-MBA sobre una superficie de Au(111) sin reconstruir. Colores de los átomos: amarillo, Au; verde, S; gris, C; blanco, H; rojo, O.

En los modelos A y B la estructura superficial se puede describir con una celda unidad (4 x $\sqrt{3}$) con un radical de 2-MBA o diradical, respectivamente, y distancias entre átomos de S adyacentes de 0.12 nm y 0.51 nm en las direcciones x e y, en buen acuerdo con los datos por STM. En el modelo A las unidades de 2-MBA están enlazadas al Au(111) solo a través del átomo de S, colocadas en posición *bridge* (el grupo COOH está lejos de la superficie de Au(111)), y el ángulo de inclinación está cerca de los 50°, como se puede ver en detalle en la vista lateral. El valor de $E_b = -2.49$ eV se acerca bastante al calculado para el 4-MBA, $E_b = -2.56$ eV. Debe tenerse en cuenta que, en el modelo A, el 2-MBA consiste en un radical con un grupo tiol desprotonado y un grupo carboxílico protonado. Esta configuración correspondería, pues, a moléculas de 2-MBA en las regiones desordenadas observadas por STM, donde el COOH no podría interactuar con la superficie del sustrato.

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

Por otro lado, en la estructura optimizada para el modelo B la especie 2-MBA no está unida sólo por el átomo de S en la posición *bridge* sino que además los átomos de O están interaccionando cerca de la posición *top* de un Au de la superficie de Au(111). Este anclaje adicional tiene un efecto importante en el valor de E_b , cuyo valor aumenta a - 3.02 eV, añadiéndose de esta forma 0.53 eV como consecuencia de las dos interacciones O-Au. Debe tenerse en cuenta que estas interacciones tienen un efecto poco significativo en α , que permanece casi constante ($\alpha = 53^\circ$), en buen acuerdo con los datos de XANES existentes en la bibliografía.³⁴ A pesar de que los valores de la energía libre superficial (γ) revelan que el modelo B es termodinámicamente más estable que el modelo A, es claramente más inestable que la red del 4-MBA, debido a que la primera tiene la mitad de cubrimiento (0.125 vs 0.25). Por tanto, tal y como hemos comentado previamente, debido a la gran influencia del cubrimiento superficial, las energías de binding no pueden ser utilizadas como parámetro exclusivo a la hora de predecir la estabilidad de las capas adsorbidas.^{35,36}

El modelo C representa una celda unidad ($8 \times \sqrt{3}$) con dos moléculas de 2-MBA en una estructura antiparalela pero con el mismo cubrimiento superficial e interacciones similares del S y O con la superficie a las encontradas en el modelo B. El objetivo de este modelo es analizar la influencia de interacciones de largo alcance en la estabilización de la superficie. Los resultados se pueden observar en la Tabla 4.1 donde se encuentra que los valores tanto de E_b como de γ son similares cuando se comparan con los correspondientes al modelo B, pudiéndose considerar ambos modelos energéticamente equivalentes.

También debe tenerse en cuenta que la diferencia en el valor de γ para los modelos B y C para el 2-MBA y el correspondiente para el modelo del 4-MBA explica la enorme diferencia en el E_p observada en las curvas de desorción de las SAMs. De hecho, mientras las interacciones Au-O añaden 0.5 eV al enlace S-Au, el número de tioatos es significativamente menor para la SAM de 2-MBA si lo comparamos con la SAM de 4-MBA ($\theta=0.125$ vs $\theta=0.25$), dando lugar a un valor de γ más pequeño de γ , en consecuencia, a una estabilidad menor.

El análisis de las cargas Bader para los modelos B y C revela que la carga negativa se acumula en los átomos de S y O, estando las cargas positivas acumuladas en los átomos de oro superficiales. Las cargas más negativas y más positivas se encuentran en el átomo de O y el átomo de Au debajo de él, respectivamente. La isosuperficie de diferencia de la densidad de carga para el modelo ($4 \times \sqrt{3}$)-2-MBA/Au(111) (modelo B) muestra la acumulación de densidad de carga después de la adsorción de manera más clara (Figura 4.5a). Las imágenes simuladas

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

de STM del modelo B (Figura 4.5b) son coherentes con las filas observadas experimentalmente para las moléculas de 2-MBA.

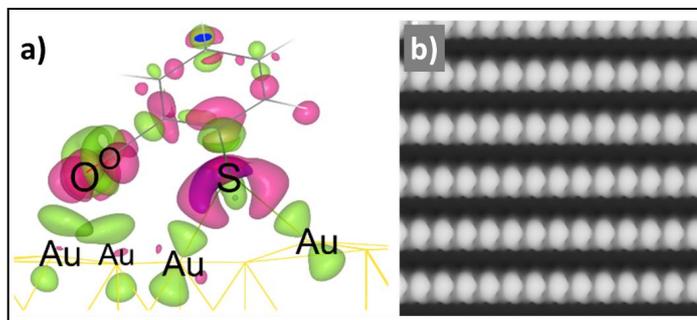


Figura 4.5. a) Isosuperficie de diferencia en la densidad de carga para la red (4 x 3) del 2-MBA sobre la superficie de Au(111). Se muestra la acumulación de carga electrónica en color rosa y el déficit de carga en verde. b) Imagen de STM simulada para el modelo B. Se muestra la celda unidad (4 x 3) con dimensiones de 5.09 Å x 11.8 Å.

Se ha realizado también el cálculo del *core shift level* (CLS) para la región O1s de las SAMs de 2-MBA (modelo B) y de 4-MBA sobre Au(111). El resultado muestra cómo cuando el átomo de O está en contacto con la superficie del Au (estructura superficial del 2-MBA), se espera que la BE del O1s se desplace a valores más pequeños, con un desplazamiento de 1.4 eV con respecto a los átomos de O que no interaccionan con la superficie (como en el caso del 4-MBA). Este resultado apoya nuestra interpretación de la componente a 530 eV en el espectro XPS del O1s mostrado en la Figura 4.3.

Es interesante detenernos a analizar el papel de los dipolos superficiales de la SAM, comparando los cambios en la función trabajo calculada ($\Delta\Phi$) para los modelos propuestos en este capítulo (Tabla 4.1). Se sabe que $\Delta\Phi$ está relacionado con el cambio en la componente vertical del dipolo del adsorbato tras la adsorción, $\Delta\mu$.³⁷ La posición del grupo carboxilato en el anillo aromático modifica drásticamente los dipolos del adsorbato de ambos isómeros, reflejándose este hecho en los valores diferentes de $\Delta\Phi$ que se obtiene para las estructuras superficiales de los isómeros estudiados. De esta manera, $\Delta\Phi$ para el 2-MBA, tanto en el modelo B (-0.47 eV) como para el C (-0.5 eV), es mayor que para el 4-MBA (-0.19 eV) debido al gran dipolo de la molécula de 2-MBA. Por otro lado, cuando se comparan los modelos de 2-MBA, B y C presentan valores de $\Delta\Phi$ más pequeños que el modelo A. La razón para ello es la presencia de dipolos superficiales mayores en dirección opuesta a los dipolos moleculares en

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

los modelos B y C. De hecho, en estos modelos el 2-MBA se enlaza a la superficie a través de enlaces O-Au y S-Au, mientras que en el modelo A, que tiene un grupo carboxilato protonado, solo se enlaza a la superficie formando un enlace S-Au.

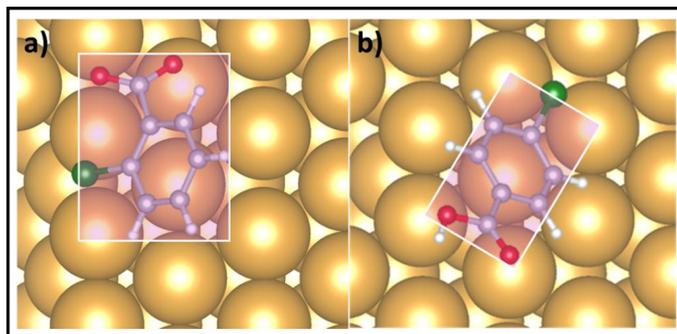


Figura 4.6. Áreas proyectadas para las moléculas de a) 2-MBA y b) 4-MBA sobre Au(111). Nótese que para comodidad del lector se ha representado la superficie de oro con un estilo *space-filling* mientras que las moléculas se han representado con *ball-and-stick*.

En este punto, es necesario discutir por qué las SAMs de 2-MBA y 4-MBA alcanzan cubrimientos superficiales diferentes para la misma superficie. Parece evidente que las interacciones π - π entre el anillo aromático de moléculas adyacentes y las existentes entre los electrones π y la superficie de oro son las responsables del ángulo molecular. No se encuentran diferencias significativas en el ángulo α si el O interacciona o no con la superficie (modelos B-C y A, respectivamente), por lo que ésta última interacción no debe tener una gran influencia en el ángulo calculado. Además, debido a que el 2-MBA y el 4-MBA tienen valores similares de α , las interacciones entre el anillo aromático y la superficie del oro en ambos casos debe ser de magnitud similar. Es por ello que, para entender las diferencias en cubrimiento en ambas SAMs, es necesario comparar las formas moleculares y sus áreas proyectadas. La Figura 4.6 muestra el área proyectada promedio de la molécula de 2-MBA sobre el sustrato (30 \AA^2) frente al valor de 4-MBA ($\approx 15 \text{ \AA}^2$), siendo el valor del primero el doble que el valor del segundo. Esta diferencia es consecuencia de la posición lateral del grupo carboxilato en la molécula de 2-MBA, como se puede ver en la zona sombreada de la Figura 4.6.

Sin embargo, la pregunta que surge es: ¿Es esta diferencia en el área molecular proyectada la responsable de que el 2-MBA no alcance un cubrimiento superficial similar al del 4-MBA sobre Au(111)? Los datos de STM y electroquímica revelan que el cubrimiento superficial del 2-MBA es independiente de la concentración o el tiempo de inmersión, contrariamente a lo

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

encontrado para el 4-MBA, que sufre una transición de fase desde la estructura $(\sqrt{3} \times 4)$ a una $c(4 \times 2)$ aumentando el tiempo de inmersión o la concentración de 4-MBA en la disolución.^{13,29} Para responder a esta cuestión hemos construido una red hipotética $(3 \times \sqrt{3})$ para el 2-MBA (modelo D en la Tabla 4.1) con $\theta=0.17$ y un ángulo similar ($\alpha=49^\circ$). Este modelo superficial tiene la misma $E_b=-3.00$ eV pero una mayor estabilidad ($\gamma=-66.83$ meV \AA^{-2}), descartándose así el papel de las interacciones repulsivas en la imposibilidad de transición de fase del 2-MBA a capas más densas. Por otro lado, esta dificultad no está relacionada con los cambios en el ángulo de la molécula, debido a que los tres modelos (B, C y D) presentan valores similares de α .

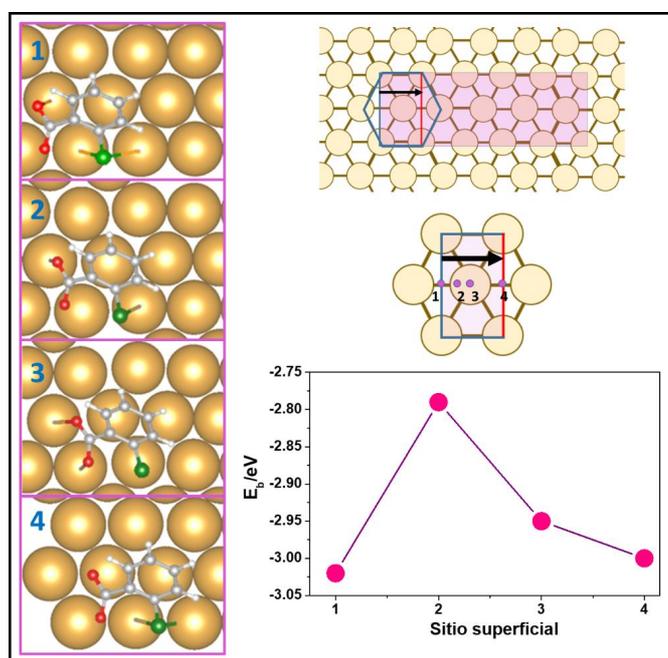


Figura 4.7. Panel superior: cuatro trayectorias para la transformación del 2-MBA en la superficie de Au(111) desde una red $(4 \times \sqrt{3})$ a una red $(3 \times \sqrt{3})$. Panel lateral: Estructuras optimizadas para cada uno de los puntos. Panel inferior: valores de E_b a lo largo de la trayectoria (1-4). Nótese que para comodidad del lector se ha representado la superficie de oro con un estilo *space-filling* mientras que las moléculas se han representado con *ball-and-stick*.

Podemos suponer que la interacción O-Au introduce una barrera de energía adicional que impide la reorganización que debe sufrir la SAM de 2-MBA para incorporar más moléculas y formar fases más densas. Para explorar esta posibilidad hemos calculado las barreras de

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

energía a través del camino por el que debe difundir la molécula de 2-MBA para pasar del modelo B [(4 x $\sqrt{3}$), $\theta=0.125$] al modelo D [(3 x $\sqrt{3}$), $\theta=0.17$]. Para hacer esta transición, el camino más sencillo consiste en que la molécula de 2-MBA difunda sobre la superficie de Au(111) a través de dos sitios *bridge* adyacentes (sitios 1 y 4 en la Figura 4.7)

La manera más directa de hacer esto es saltando el átomo de oro entre estos sitios. Con el fin de obtener la barrera de energía que tiene que superar la molécula hemos calculado los valores de E_b en los puntos 2 y 3 de la Figura 4.7. Las geometrías optimizadas en cada uno de estos sitios es similar pero es importante destacar que el átomo de S en las posiciones 2 y 3 está enlazado a un átomo de Au de la superficie, mientras que en las posiciones 1 y 4 el átomo de S está enlazado a dos átomos de la superficie (en posición *bridge*). Teniendo en cuenta esto, la diferencia de energía entre los sitios 2 y 1 incorpora una barrera de energía de 0.23 eV. Esto implica un valor mayor que para los tioles aromáticos con únicamente el enlace tiolato sobre la superficie de oro, que muestran valores pequeños de energía para la traslación (0.15-0.19 eV).³⁸ De esta manera se puede concluir que incluso estas barreras de energía relativamente pequeñas resultantes de la descoordinación del O y S de la superficie impide la reorganización molecular y la formación de una fase densa. En conclusión, el efecto de bloqueo de la transición de fase se puede asignar a la difusión superficial limitada para una molécula con dos anclajes en el sustrato.³⁹⁻⁴¹

4.6. CONCLUSIONES.

- Las interacciones O-metal en tiolatos adsorbidos sobre Au(111) tiene un gran efecto en la estructura de la SAM y su evolución.
- La interacción O-metal introduce barreras de energía adicionales para la difusión superficial.
- Este impedimento en la difusión superficial resulta en desorden molecular, dominios de tamaño más pequeño e impide la formación de fases densas.
- Todos estos hechos han sido comprobados por la comparación de dos isómeros del ácido mercaptobenzoico a través de medidas de STM, electroquímica, XPS y cálculos DFT.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

4.7. REFERENCIAS.

- (1) Suo, Z.; Gao, Y. F.; Scoles, G. Nanoscale Domain Stability in Organic Monolayers on Metals. *J. Appl. Mech.* **2004**, *71* (1), 24.
- (2) Guesmi, H.; Luque, N. B.; Santos, E.; Tielens, F. Does the S-H Bond Always Break after Adsorption of an Alkylthiol on Au(111)? *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (6), 1402–1408.
- (3) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.
- (4) Costa, D.; Pradier, C. M.; Tielens, F.; Savio, L. Adsorption and Self-Assembly of Bio-Organic Molecules at Model Surfaces: A Route towards Increased Complexity. *Surf. Sci. Rep.*, **2015**, *70*(4), 449–453.
- (5) Whelan, C. M.; Barnes, C. J.; Walker, C. G. H.; Brown, N. M. D. Benzenethiol Adsorption on Au(111) Studied by Synchrotron ARUPS, HREELS and XPS. *Surf. Sci.* **1999**, *425* (2), 195–211.
- (6) Cometto, F. P.; Patrito, E. M.; Paredes Olivera, P.; Zampieri, G.; Ascolani, H. Electrochemical, High-Resolution Photoemission Spectroscopy and vdW-DFT Study of the Thermal Stability of Benzenethiol and Benzeneselenol Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2012**, *28* (38), 13624–13635.
- (7) Käfer, D.; Bashir, A.; Witte, G. Interplay of Anchoring and Ordering in Aromatic Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (28), 10546–10551.
- (8) Wan, L.-J.; Terashima, M.; Noda, H.; Osawa, M. Molecular Orientation and Ordered Structure of Benzenethiol Adsorbed on Gold(111). *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (15), 3563–3569.
- (9) Yang, G.; Liu, G. New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (34), 8746–8759.
- (10) Liu, Y.-F.; Lee, Y.-L. Adsorption Characteristics of OH-Terminated Alkanethiol and Arenethiol on Au(111) Surfaces. *Nanoscale* **2012**, *4* (6), 2093.
- (11) Cui, B.; Chen, T.; Wang, D.; Wan, L.-J. In Situ STM Evidence for the Adsorption Geometry of Three N-Heteroaromatic Thiols on Au(111). *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7614–7619.
- (12) Lobo Maza, F.; Grumelli, D.; Carro, P.; Vericat, C.; Kern, K.; Salvarezza, R. C. The Role of the Crystalline Face in the Ordering of 6-Mercaptopurine Self-Assembled Monolayers on Gold. *Nanoscale* **2016**, *8* (39), 17231–17240.
- (13) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Structure and Electronic and Charge-Transfer Properties of Mercaptobenzoic Acid and Mercaptobenzoic Acid-Decanethiol Mixed Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (51), 30013–30022.
- (14) Pensa, E.; Rubert, A. A.; Benitez, G.; Carro, P.; Orive, A. G.; Creus, A. H.; Salvarezza, R. C.; Vericat, C. Are 4-Mercaptobenzoic Acid Self Assembled Monolayers on Au(111) a Suitable System to Test Atom Models? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (49), 25765–25771.
- (15) Hauptmann, N.; Robles, R.; Abufager, P.; Lorente, N.; Berndt, R. AFM Imaging of Mercaptobenzoic Acid on Au(110): Submolecular Contrast with Metal Tips. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (11), 1984–1990.
- (16) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24), 246401.
- (17) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Chemical Accuracy for the van Der Waals Density Functional. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22* (2), 22201.
- (18) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (19) Monkhorst, H.; Pack, J. Special Points for Brillouin Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- (20) Pearson, W. B. (William B.); Raynor, G. V. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*.

130

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATZJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 4. El papel de un doble anclaje en la movilidad y autoensamblado de tioles sobre Au(111): el caso del ácido mercaptobenzoico

- (21) Wells, M.; Dermody, D. L.; Yang, H. C.; Kim, T.; Crooks, R. M.; Ricco, A. J. Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 9. Structure/reactivity Relationship between Three Surface-Confined Isomers of Mercaptobenzoic Acid and Vapor-Phase Decylamine. *Langmuir* **1996**, *12* (8), 1989–1996.
- (22) Shaporenko, A.; Terfort, A.; Grunze, M.; Zharnikov, M. A Detailed Analysis of the Photoemission Spectra of Basic Thioaromatic Monolayers on Noble Metal Substrates. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2006**, *151* (1), 45–51.
- (23) Aitchison, H.; Lu, H.; Hogan, S. W. L.; Früchtl, H.; Cebula, I.; Zharnikov, M.; Buck, M. Self-Assembled Monolayers of Oligophenylenecarboxylic Acids on Silver Formed at the Liquid-Solid Interface. *Langmuir* **2016**, *32* (37), 9397–9409.
- (24) Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **1985**, *31* (2), 805–813.
- (25) Gotterbarm, K.; Luckas, N.; Höfert, O.; Lorenz, M. P. A.; Streber, R.; Papp, C.; Viñes, F.; Steinrück, H. P.; Görling, A. Kinetics of the Sulfur Oxidation on Palladium: A Combined in Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Density-Functional Study. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136* (9), 94702.
- (26) Seo, K.; Borguet, E. Potential-Induced Structural Change in a Self-Assembled Monolayer of 4-Methylbenzenethiol on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (17), 6335–6342.
- (27) 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* (13), 5231–5238.
- (28) 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* (21), 6647–6654.
- (29) Lee, J. R. I.; Willey, T. M.; Nilsson, J.; Terminello, L. J.; De Yoreo, J. J.; Van Buuren, T. Effect of Ring Substitution Position on the Structural Conformation of Mercaptobenzoic Acid Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2006**, *22* (26), 11134–11141.
- (30) Vallée, A.; Humblot, V.; Al Housseiny, R.; Boujday, S.; Pradier, C. M. BSA Adsorption on Aliphatic and Aromatic Acid SAMs: Investigating the Effect of Residual Surface Charge and Sublayer Nature. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2013**, *109*, 136–142.
- (31) Liu, Z.; Duchoň, T.; Wang, H.; Grinter, D. C.; Waluyo, I.; Zhou, J.; Liu, Q.; Jeong, B.; Crumlin, E. J.; Matolin, V.; et al. Ambient Pressure XPS and IRRAS Investigation of Ethanol Steam Reforming on Ni–CeO₂ (111) Catalysts: An in Situ Study of C–C and O–H Bond Scission. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (25), 16621–16628.
- (32) Seljamäe-Green, R. T.; Simpson, G. J.; Grillo, F.; Greenwood, J.; Francis, S. M.; Schaub, R.; Lacovig, P.; Baddeley, C. J. Assembly of a Chiral Amino Acid on an Unreactive Surface: (S)-Proline on Au(111). *Langmuir* **2014**, *30* (12), 3495–3501.
- (33) Cebula, I.; Lu, H.; Zharnikov, M.; Buck, M. Monolayers of Trimesic and Isophthalic Acid on Cu and Ag: The Influence of Coordination Strength on Adsorption Geometry. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (12), 4455.
- (34) Lee, J. R. I.; Willey, T. M.; Nilsson, J.; Terminello, L. J.; De Yoreo, J. J.; Van Buuren, T. Effect of Ring Substitution Position on the Structural Conformation of Mercaptobenzoic Acid Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir* **2006**, *22* (26), 11134–11141.
- (35) Costa, D.; Smerieri, M.; Tranca, I.; Savio, L.; Vattuone, L.; Tielens, F. DFT Atomistic Thermodynamics Applied to Elucidate the Driving Force behind Glutamic Acid Self-Assemblies on Silver (100) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (51), 29874–29879.
- (36) Torres, D.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Illas, F. Evidence for the Formation of Different Energetically Similar Atomic Structures in Ag(111)-(7×7)-R19.1°-CH₃S. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (22), 226103.
- (37) Rusu, P. C.; Brocks, G. Work Functions of Self-Assembled Monolayers on Metal Surfaces by First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (7), 73414.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

- (38) Kúcera, J.; Gross, A. Adsorption of 4-Mercaptopyridine on Au (111): A Periodic DFT Study. *Langmuir* **2008**, *24* (24), 13985–13992.
- (39) Wong, K. L.; Kwon, K. Y.; Bartels, L. Surface Dynamics of Benzenethiol Molecules on Cu(111). *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (18), 183106.
- (40) 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* (2), 549–561.
- (41) Franke, A.; Pehlke, E. Diffusion of 1,4-Butanedithiol on Au (100)-(1×1): ADFT-Based Master-Equation Approach. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82* (20), 205423.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

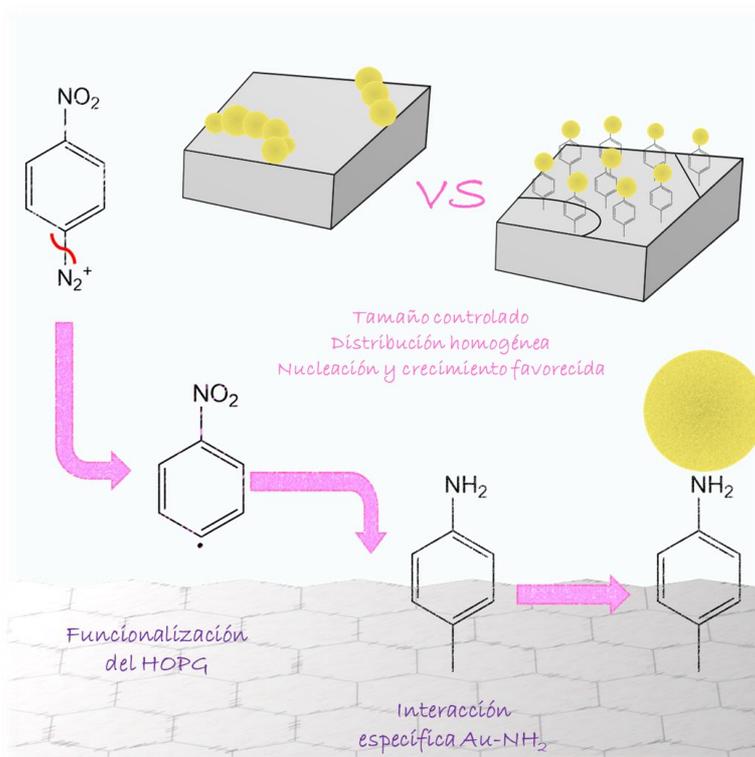
María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio



CAPITULO 5. ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE SUPERFICIES DE HOPG FUNCIONALIZADAS CON UNA MONOCAPA EMPLEANDO SALES DE ARILDIAZONIO

***E**n este capítulo se ha estudiado electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG modificadas con una monocapa orgánica basada en la química de las sales de arildiazonio. Esta monocapa orgánica se genera electroquímicamente con la ayuda de un inhibidor de radicales, el 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH). La electrodeposición de oro en esta superficie modificada está claramente favorecida resultando en una densidad de AuNPs comparable a la encontrada en estudios sobre carbón vítreo. Las nanopartículas sólo crecen en las áreas cubiertas por la monocapa orgánica dejando limpias las zonas de HOPG sin modificar. Se ha encontrado que se sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento progresivo dando origen a nanopartículas hemisféricas, homogéneamente distribuidas en la superficie y con tamaño bien controlado con el potencial aplicado. Usando AFM, C-AFM y medidas electroquímicas con la ayuda de dos sondas redox, Fe(CN₆)⁴⁻/Fe(CN₆)³⁻ y dopamina, se han obtenido resultados relevantes acerca de cómo afecta la modificación de la superficie a la electrodeposición metálica.*

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

5.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.

La electrodeposición es una de las técnicas más adecuada y ampliamente utilizada para la formación de nanopartículas metálicas sobre materiales conductores.^{1,2} Este método de preparación tiene importantes ventajas frente a otros, entre las que destacan la posibilidad de controlar la distribución, la forma y el tamaño de las nanopartículas.³ Además, el hecho de formar nanopartículas metálicas ancladas directamente al sustrato asegura una buena conexión eléctrica con la superficie y evita, además, los cambios de reactividad que pueden causar los estabilizadores o *cappings* empleados en otro tipos de síntesis.^{4,5}

Por otro lado, el HOPG es de gran interés debido a su estrecha relación con otros materiales carbonosos emergentes en los últimos años, como el grafeno o los nanotubos de carbono. Además, las grandes terrazas atómicamente planas hacen a esta superficie idónea para el estudio de procesos en la nanoescala por STM o AFM, como es en nuestro caso la electrodeposición de nanopartículas de tamaño controlado. El plano basal del HOPG se ha mostrado como una superficie útil a la hora de estudiar el crecimiento por electrodeposición de partículas y aspectos fundamentales asociados a este proceso tan interesantes como la dependencia de la forma de la nanopartícula con el potencial aplicado, la difusión superficial de adátomos, la presencia de adsorbatos, el crecimiento dendrítico y la demostración de los modelos de nucleación y crecimiento.⁶⁻¹⁴ A pesar de que el plano basal del HOPG ofrece una superficie excelente para llevar a cabo estudios por SPMs, al mismo tiempo presenta limitaciones particularmente importantes para la electrodeposición metálica. En primer lugar, debe tenerse en cuenta que las reacciones electroquímicas como la electrodeposición metálica sobre HOPG ocurren especialmente en bordes, defectos y límites de terrazas de la pieza de HOPG, en vez de en el propio plano basal.¹⁵ Además, el HOPG es una superficie muy inerte desde el punto de vista químico. Por ejemplo, la electrodeposición de paladio u oro sobre HOPG por medio de un interesante mecanismo de crecimiento dependiente del potencial, que permite obtener desde nanodiscos hasta estructuras dendríticas, pero siempre con muy baja adherencia.¹¹⁻¹⁴ Por tanto, la adsorción de la mayoría de las partículas metálicas electrodepositadas sobre HOPG está caracterizada por una interacción débil entre la partícula y la superficie, teniendo como consecuencia que los electrodos resultantes tienen un uso limitado. En este sentido, son necesarias ciertas mejoras en la reactividad de la superficie de HOPG para obtener sustratos adecuados que contengan nanopartículas metálicas.

134

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

Como se ha comentado en la introducción de esta tesis doctoral, una de las estrategias más prometedoras para cambiar la baja reactividad del plano basal del HOPG está basada en el uso de sales de arildiazonio con el fin de modificar y, al mismo tiempo, funcionalizar la superficie.¹⁶ El hecho de poder realizarse en condiciones de presión y temperatura ambiental y la alta versatilidad de estos sistemas¹⁷ han convertido a este método de modificación en el preferido para múltiples aplicaciones.¹⁸⁻²⁰ Estas aplicaciones incluyen precisamente la habilidad de estas capas para incorporar y estabilizar nanopartículas sintetizadas *ex situ*,^{21,22} o generadas directamente en el sustrato por métodos electroquímicos^{23,24} o químicos.^{25,26}

Cuando se quieren realizar procesos electroquímicos en una superficie, es necesario que su conducción sea lo suficientemente buena como para que el proceso ocurra. En este sentido, debido al conocido mecanismo de polimerización de la sales de arildiazonio para dar origen a multicapas,²⁷ es imprescindible controlar el crecimiento de la capa y mantenerla en un espesor donde la transferencia de carga no esté totalmente impedida. Aunque, como se ha comentado, hay múltiples alternativas a la hora de controlar el espesor de las capas generadas de esta manera,²⁸ el uso de un inhibidor radicalario como el DPPH es muy eficiente y sencillo.^{29,30} Una de las principales consecuencias de la generación de capas delgadas con este método es que la conductividad eléctrica en superficie no se inhibe. El principal objetivo es ver si la generación sobre HOPG de estos sistemas controlados a nivel molecular presentan ventajas para realizar procesos de electrodeposición metálica en comparación con la superficie del HOPG de partida. Además, al aplicarse esta estrategia de control del *electrografting* por primera vez sobre HOPG (ya había sido realizada sobre GC o PPF) se ha realizado también una caracterización profunda de los sistemas generados en este capítulo.

En este capítulo, se va a estudiar la electrodeposición de oro sobre superficies modificadas de HOPG con una capa orgánica. Se van a estudiar y caracterizar cuatro superficies distintas, que clasificaremos atendiendo al grupo funcional que contienen y a su espesor. De esta forma se van a estudiar multicapas (M) y monocapas (m) ricas en los grupos iniciales NO₂ provenientes del 4-nitrobenzenodiazonio (NBD) o en los grupos reducidos NH₂. A partir de este momento se llamarán NO₂-M, NO₂-m, NH₂-M y NH₂-m, siendo las muestras nombradas con letras mayúsculas las referidas a las multicapas. Mediante el uso de AFM, C-AFM, XPS y medidas electroquímicas, se pretende obtener resultados relevantes acerca de cómo la modificación de una superficie afecta a la formación de las nanopartículas metálicas electrodepositadas sobre ella. Este capítulo servirá además como introducción a la formación y caracterización de capas orgánicas a partir de sales de arildiazonio.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

5.2. DETALLES EXPERIMENTALES.

5.2.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Las capas orgánicas sobre el sustrato de HOPG limpio (previamente exfoliado con cinta adhesiva) se generaron electroquímicamente. Las multicapas se prepararon a partir de una disolución 10 mM NBD / 0.1 M TBABF₄ en ACN y ciclando el electrodo de trabajo tres veces desde 0.4 a -0.4 V (vs SCE, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) fijando, a continuación, el potencial a -0.25 V durante 300 s. Las monocapas se prepararon empleando una disolución 1 mM NBD / 0.1 M TBABF₄ en ACN en presencia de 2 mM de DPPH y ciclando el electrodo de trabajo ocho veces desde 0.5 a -0.6 V (vs SCE, $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$). Tras la modificación, las muestras modificadas se sonicaron en acetonitrilo, se enjuagaron abundantemente con agua milli-Q y se secaron bajo atmósfera de N₂. Finalmente, en ambos casos, se redujeron los grupos NO₂ de la superficie a grupos NH₂. Para el caso de la multicapa se realizó una reducción química con 1 mM en SnCl₂ en HCl 0.1 M a 80°C durante 2 horas. Para la reducción de los grupos de la monocapa se ha empleado el ciclado electroquímico del potencial entre 0.2 V y -1.3 V (vs SCE) en una mezcla 90:10 de H₂O/EtOH en presencia de 0.1 M de KCl ($v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$)

5.3. FORMACIÓN DE LAS CAPAS ORGÁNICAS.

En primer lugar, comentaremos la generación electroquímica de las capas orgánicas sobre HOPG. En la Figura 5.1 se observan los ciclovoltamogramas registrados sobre HOPG para la formación de NO₂-M. Se puede ver la aparición de una onda irreversible situada alrededor de 0.08 V (Figura 5.1 a) sólo en el primer ciclo, relacionada con la reducción irreversible del NBD sobre la superficie. En los siguientes barridos (líneas roja y azul) no hay ninguna contribución faradaica en la corriente y el pico relacionado con la reducción de grupos arilo desaparece.^{31,32} Este hecho indica que se ha bloqueado completamente la superficie del electrodo por la formación de una capa orgánica compacta desde el primer ciclo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

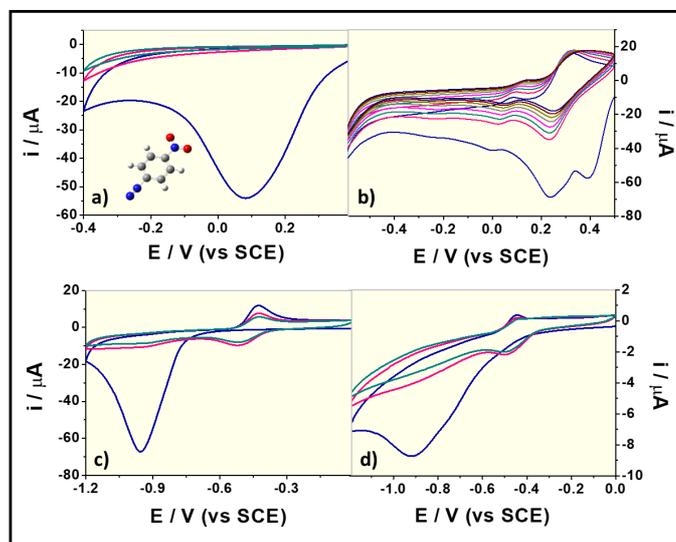


Figura 5.1. a) Tres ciclovoltagramas consecutivos (1º: azul; 2º: rosa; 3º: verde) del sustrato de HOPG en una disolución 10 mM NBD + 0.1 M TBABF₄ en ACN ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$); b) Ocho ciclovoltagramas consecutivos del sustrato de HOPG en una disolución 1 mM NBD + 0.1 M TBABF₄ en ACN en presencia de 2 mM de DPPH ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$); c) tres primeros ciclos registrados en una disolución 0.1M en NaOH de un electrodo modificado como en 1a ($v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$); d) tres primeros ciclos registrados en una disolución 0.1M en NaOH de un electrodo modificado como en 1b ($v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$).

El siguiente paso consistirá en obtener la muestra equivalente pero con menor espesor, es decir, una muestra con grupos NO₂ expuestos pero con una estructura de monocapa. Para ello, se añade una concentración de 2 mM de DPPH para generar una capa con el menor espesor posible. El primer ciclo (Figura 5.1 b) muestra un pico situado a 0.4 V que se corresponde a la reducción del NBD que desaparece en los ciclos siguientes. A 0.2 V se puede encontrar el pico relacionado con la reducción del DPPH superpuesto al del NBD. Cuando se cicla el potencial en la dirección positiva, el voltamograma muestra la presencia de dos señales más situadas a 0.14 V y 0.3 V asociadas con la reacción de oxidación del DPPH.^{29,30}

Para obtener la respuesta electroquímica y una estimación del cubrimiento superficial sobre el HOPG modificado, se han realizado los ciclovoltagramas desde 0 V a -1.2 V ($v=0.05 \text{ V s}^{-1}$) en NaOH 0.1 M, incluidos en las Figuras 5.1 c y d.³³ El primer ciclo (línea azul) muestra la reducción masiva de grupos NO₂ a NHOH, por un proceso de 4 electrones, o a NH₂, por un proceso de 6 electrones. Esto se observa como una onda catódica irreversible a -0.95 V (sin DPPH) y -0.9 V

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

(con DPPH). En los siguientes ciclos (líneas rosa y verde) desaparece este pico a la vez que aparece un par redox a -0.4 V perteneciente al sistema NHOH/NO. El cubrimiento estimado para la muestra NO₂-M es de alrededor de $(13.2 \pm 2.8) \times 10^{-10}$ mol cm⁻² mientras que para la muestra NO₂-m baja hasta $(2.8 \pm 1.2) \times 10^{-10}$ mol cm⁻², cerca del valor de 2.4×10^{-10} mol cm⁻².³¹ Debe tenerse en cuenta que estos datos no pueden ser usados como una estimación del número de capas de la película debido a que corresponde exclusivamente a los grupos NO₂ electroactivos, no a la totalidad de estas especies en la superficie.

Finalmente, para NO₂-M y NO₂-m, todos los grupos de la superficie se reducen a NH₂. Este proceso de reducción hasta NH₂ es necesario para asegurar que la carga implicada en la electrodeposición de oro no está afectada por otro proceso secundario de reducción. Hay muchos métodos para llevar a cabo esta reducción final a NH₂ pero hemos escogido dos métodos bien conocidos, en función de la estructura de la muestra. Primero, para la muestra de NO₂-M se selecciona una reducción química con SnCl₂ en medio ácido²⁶ debido, principalmente, a dos razones: por un lado, la reducción promovida por los iones Sn²⁺ ocurre no sólo en la superficie sino también en la parte más interna de la película; y por otro, se evita la generación de *pinholes* o defectos generados durante el ciclado del potencial.³⁴ En el caso del NO₂-m se ha realizado electroquímicamente.³⁵ La práctica desaparición del par redox situado a -0.4 V, en ambos casos, es un buen test electroquímico para asegurar que la reducción de los grupos NO₂ a NH₂ ha tenido lugar de manera masiva.

5.4. CARACTERIZACIÓN POR XPS.

La señal N1s es la señal más interesante para determinar y evaluar los cambios en el estado de oxidación de los átomos de nitrógeno en la estructura de la película. Se puede seguir por XPS la naturaleza química correspondiente a la transformación de los sistemas de multicapa y monocapa desde el estado inicial NO₂ al final NH₂, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.2.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

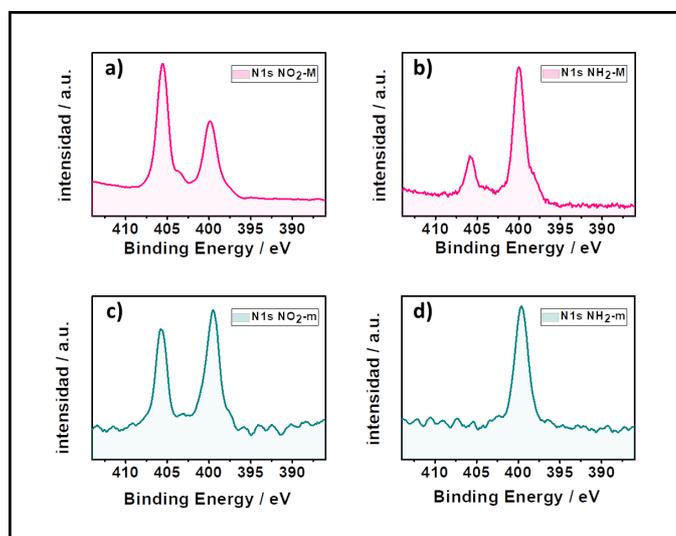


Figura 5.2. Espectro de la región N1s para a) NO₂-M, b) NH₂-M, c) NO₂-m y d) NH₂-m.

El espectro de la región N1s para las superficies modificadas se caracteriza principalmente por dos señales principales situadas a BE=406 eV (grupos NO₂) y BE=400 eV (especies de nitrógeno reducidas). Para las muestras NO₂-M y NO₂-m se pueden observar claramente los dos picos. Sin embargo, para las muestras equivalentes tras la reducción se observa el segundo con una intensidad mayor mientras que la señal situada a 406 eV disminuye drásticamente e incluso desaparece.

Debe tenerse en cuenta que la presencia de estos dos picos en el caso de las muestras que contienen grupos NO₂ se debe a que, durante la formación de las capas, al ciclarse el potencial de manera sucesiva, se produce la reducción de un cierto porcentaje de grupos nitro (BE= 406 eV) en la superficie. El pico relacionado con esta reducción, situado a BE= 400 eV, se aprecia más claramente en el caso de la muestra NO₂-m, donde el número de ciclos electroquímicos para la formación de la capa es mayor. En el caso de NH₂-M y NH₂-m, el pico situado a 400 eV está relacionado con diferentes especies reducidas de nitrógeno como -NH₂ o enlaces azo en contacto directo con la superficie o dentro de la estructura de poliarilos propia de la película.^{30,36}

La desaparición de la señal relacionada con los grupos nitro en la muestra tras el proceso de reducción evidencia la eficiencia del proceso de reducción a -NH₂ tanto en la monocapa como

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

en la multicapa. Además, se ha establecido en la bibliografía que la señal que aparece como un hombro situado alrededor de 402.6 eV se puede asignar a grupos nitroso e hidroxilamina generados por la reducción parcial de los grupos nitro y que aparecían en la respuesta electroquímica de las capas como el par redox situado alrededor de -0.4 V.

Finalmente, es un dato importante el hecho de que la relación [N1s/C1s] es bastante diferente dependiendo del espesor de la película, teniendo un valor de alrededor de $7 \pm 2 \%$ para el caso de las multicapas y de $1.5 \pm 0.2 \%$ en el caso de las monocapas.

5.5. ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS POR AFM.

Una vez caracterizada la composición química de la superficie, se hará un análisis de la morfología de las diferentes capas generadas. Primero se va a realizar el estudio de las muestras que contienen una multicapa, NO₂-M y NH₂-M, cuyas imágenes AFM se pueden observar en la Figura 5.3a y b, respectivamente.

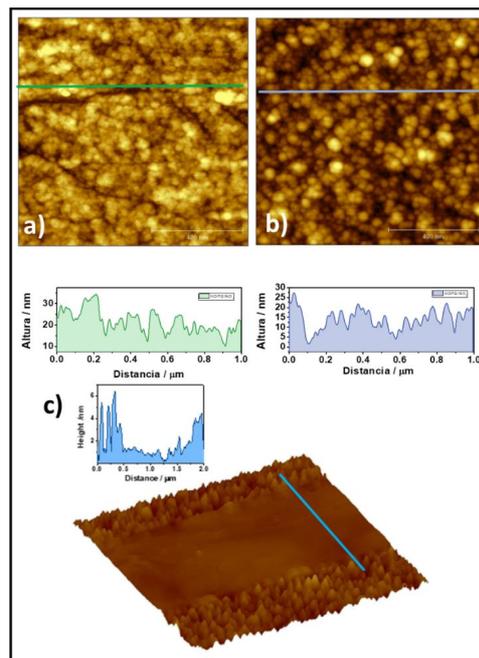


Figura 5.3. Imágenes AFM (1 μm x 1 μm) correspondientes a las muestras a) NO₂-M y b) NH₂-M. En c) se incorpora una imagen de un scratch para determinar el espesor de una multicapa.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/		
Identificador del documento: 1609111		Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

La estructura observada por AFM para la muestra NO₂-M consiste en partículas globulares homogéneamente distribuidas (Figura 5.3a), cuyo tamaño cambia tras la reducción a NH₂ (Figura 5.3b). Por tanto, cuando el grupo funcional predominante es NO₂, el tamaño de partícula es alrededor de 23 ± 10 nm. Como se puede observar, los escalones de las terrazas de la superficie son visibles todavía. Por otro lado, cuando se reducen los grupos NO₂ a NH₂ se produce un aumento notable en el tamaño de partícula hasta un valor de alrededor de 33 ± 10 nm. Este hecho significa que el proceso de reducción de la multicapa va acompañado de cambios notables en la morfología de la superficie que no pueden ser entendidos simplemente como la reducción de los grupos NO₂. Parece claro que existe una profunda reorganización de la estructura interna de la película como consecuencia directa del proceso de reducción. El espesor de las multicapas generadas ha sido determinado haciendo un *scratching* de la superficie con la punta de AFM, obteniéndose un valor de alrededor de 6 ± 1.8 nm. Se sabe que la altura correspondiente a un grupo nitrofenilo orientado perpendicularmente en una superficie plana es de 0.8 nm,³¹ es decir, que nuestra multicapa está formada por un mínimo de 8-9 capas. Como hemos visto, se acepta de manera general que el mecanismo de crecimiento consiste en la reducción de los iones diazonio dando origen a una especie radicalaria que forman un enlace covalente sobre la superficie.³⁷ Se obtiene de esta manera una película desordenada en forma de multicapas a medida que la reacción tiene lugar debido al ataque continuo de los radicales y su enlace a las moléculas ya ancladas directamente a la superficie. Uno de los principales objetivos en múltiples estudios ha sido dilucidar el origen de la interacción entre los radicales arilo y el plano basal del HOPG. El principal motivo de discusión es la proporción de moléculas covalentemente unidas frente a aquellas que están exclusivamente fisisorbidas sobre la superficie. Ma y colaboradores han mostrado la existencia de un enlace covalente de la capa orgánica en los escalones del HOPG mientras que en el resto de la superficie se pueden encontrar oligómeros adsorbidos.³⁸ Sin embargo, recientemente se ha propuesto un mecanismo de *grafting* basado en el anclaje de ciertas moléculas y un crecimiento 3D de la capa.³⁹ En este caso, el proceso de ataque radicalario resulta altamente favorecido y produce el crecimiento 3D inhibiendo al mismo tiempo la reacción de *grafting*, produciéndose un ratio de C sp³/C sp² menor que el que se obtendría con una capa completamente quimisorbida. Sin embargo, lo que sí queda claro es que siempre hay una mezcla de moléculas quimisorbidas y fisisorbidas.

Cuando el proceso de *grafting* se realiza en presencia de 2 mM de DPPH, se produce cambios morfológicos claros en la estructura de la superficie que pueden observarse comparando las

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

imágenes de AFM obtenidas (Figura 5.4) con las mostradas anteriormente para las multicapas (Figura 5.3).

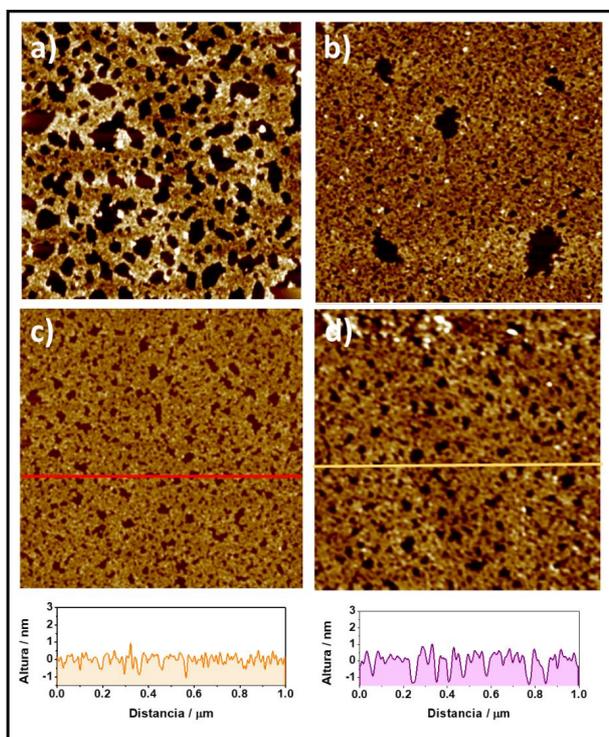


Figura 5.4. Imágenes AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) correspondientes a las muestras $\text{NO}_2\text{-m}$ tras a) 2 ciclos, b) 4 ciclos, c) 8 ciclos y d) tras la reducción electroquímica hasta $\text{NH}_2\text{-m}$. Se incluyen las secciones transversales para los dos últimos casos, que se corresponden con las muestras $\text{NO}_2\text{-m}$ y $\text{NH}_2\text{-m}$ empleadas para este estudio.

Se puede ver cómo el cubrimiento aumenta progresivamente con el número de ciclos. Tras dos ciclos, se pueden encontrar grandes agujeros que cubren completamente la superficie, quedando pocas moléculas adsorbidas, como se muestra en la Figura 5.4a. Estos agujeros disminuyen en tamaño a medida que el número de ciclos aumenta, dejando finalmente una monocapa homogéneamente distribuida sobre la superficie de HOPG. Las imágenes de la Figura 5.4 c y d muestran la película formada tras 8 ciclos usando el DPPH como inhibidor para dar origen a las muestras $\text{NO}_2\text{-m}$ y $\text{NH}_2\text{-m}$, respectivamente. Debe tenerse en cuenta que ahora el espesor del film es mucho menor, dando valores de alrededor de 0.8-1.3 nm. Este espesor,

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

que es consistente con una monocapa orgánica, confirma la eficiencia del inhibidor radicalario para controlar el número de capas en estas estructuras orgánicas. Como puede observarse, todavía quedan algunos pequeños agujeros en la capa (regiones negras en las imágenes de la Figura 5.4 c-d). Esta capa cubre homogéneamente la superficie entera dejando algunas áreas libres de HOPG. Es importante también destacar que estas regiones son observadas en la superficie de HOPG pero no hay evidencia de que aparezcan en otros sustratos como, por ejemplo, PPF.³⁰ Estos agujeros miden alrededor de 28-40 nm y representan el 20-30% de la superficie. En otras palabras, las muestras que denominamos monocapa en este capítulo son, estrictamente hablando, una submonocapa que cubre alrededor del 70-80% de la superficie. En este caso, el proceso de reducción no afecta de manera significativa a la morfología del sistema, sólo se observa un pequeño incremento en el tamaño de los agujeros, producido probablemente por la desorción de algunas de las moléculas ancladas.

5.6. PROPIEDADES CONDUCTORAS DE LAS CAPAS ORGÁNICAS.

Con el propósito de estudiar el comportamiento no conductor de la superficie funcionalizada con la multicapa en la nanoescala, se han realizado medidas de C-AFM en este sistema, cuyos resultados se recogen en la Figura 5.5.

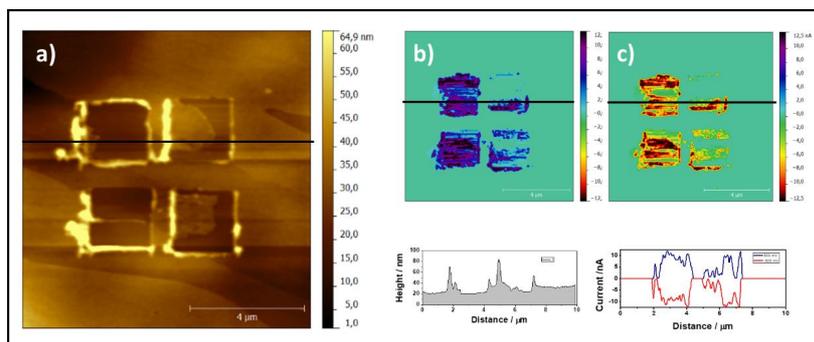


Figura 5.5. a) Imagen AFM topográfica (10 μm x 10 μm) e imágenes de C-AFM para potenciales de b) 0.5 V y c) – 0.5 V aplicados entre punta-muestra para la muestra de NO₂-M. Se incluyen secciones transversales representativas para cada imagen. Debe prestarse especial atención a que la respuesta de corriente fuera de las áreas donde se ha realizado el *scratch* es cero en b) y c).

En las imágenes se pueden observar cuatro cuadrados realizados mediante *scratching* con la punta de AFM para obtener áreas descubiertas en una muestra con una multicapa. Está claro que las imágenes de C-AFM registradas a 0.5 V y – 0.5 V muestran que las zonas cubiertas y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

descubiertas tienen una conductancia eléctrica diferente. Mientras que la superficie limpia de HOPG muestra una respuesta que sigue perfectamente la diferencia de potencial aplicado, la superficie cubierta por la capa orgánica aparece totalmente pasivada después de la funcionalización con sales de arildiazonio. Esto se puede observar también en la sección transversal de la Figura 5.5, donde se ve que el cambio en el signo del potencial se corresponden con cambios en el signo de la corriente registrada. También se observa cómo estas zonas de alta conducción coinciden con las zonas descubiertas en la topografía. Es importante tener en cuenta que se utilizaron fuerzas especialmente bajas (menos de 2 nN) para las medidas de C-AFM con el fin de evitar daños en la capa debido a que, como fue comentado en el Capítulo 2, esta modalidad trabaja en modo contacto. Por último, cabe comentar que esta pasivación ya ha sido observada para capas generadas a partir de sales de arildiazonio de cadena larga.⁴⁰

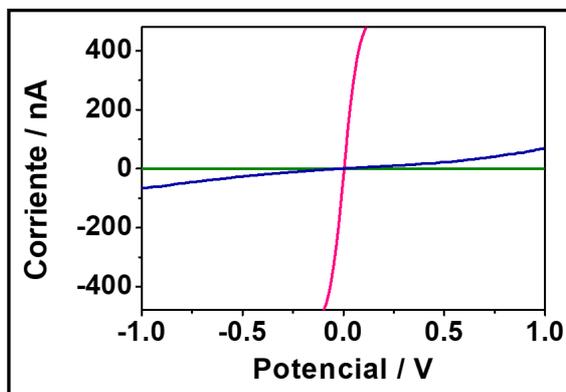


Figura 5.6. Respuesta de corriente-potencial obtenida en C-AFM sobre la superficie limpia de HOPG (rosa), NO₂-m (azul) y NO₂-M (verde).

En la modalidad de C-AFM existe otra forma de ver las propiedades conductoras sin recurrir a una imagen, que consiste en registrar las curvas i-V y ver cómo varía la corriente con el potencial aplicado. Se han realizado curvas i-V en zonas cubiertas y descubiertas. Mientras que la superficie de HOPG (línea rosa) da una buena respuesta en cuanto a conducción, la muestra NO₂-m muestra cierta conducción (línea azul) y la muestra NO₂-M (línea verde) aparece totalmente bloqueada en el rango de -1 a 1 V. Por tanto, las conclusiones obtenidas de las imágenes de C-AFM se confirman a través de las curvas i-V registradas en las diferentes zonas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

Por último, para comprobar el comportamiento electroquímico y las propiedades de transferencia de carga de todas las superficies generadas, se han utilizado dos sondas redox diferentes, en concreto $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}/\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$ y dopamina. En la Figura 5.7 se pueden observar algunos resultados interesantes en este aspecto. La respuesta electroquímica de la superficie de HOPG se incluye en todos los casos para poder realizar la comparación. En esta superficie sin funcionalizar la respuesta de ambas sondas redox muestra una diferencia de potencial de pico (ΔE_p) pequeña, lo que implica una velocidad de transferencia electrónica rápida y considerablemente buena.

McCreery y colaboradores han estudiado aspectos cinéticos de la transferencia de carga asociada al paso del catecol a o-quinona sobre superficies de carbono modificadas y sin modificar.⁴¹ Sus resultados han demostrado que se requiere la adsorción previa del catecol sobre la superficie del electrodo para que la transferencia electrónica tenga lugar. Por ello, la dopamina puede ser usada como una sonda sensible a la presencia de *pinholes* o defectos debido a que la dopamina sólo se adsorbe sobre la superficie de carbono libre. En el caso del $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}/\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}$, la sonda redox más comúnmente usada en la bibliografía, se obtiene un comportamiento de cierta “esfera interna”, siendo su respuesta también una buena prueba del comportamiento electroquímico de la superficie.⁴² Debido a estas razones, ambas sondas redox se pueden emplear para detectar modificaciones sutiles del estado de la superficie.⁴³

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

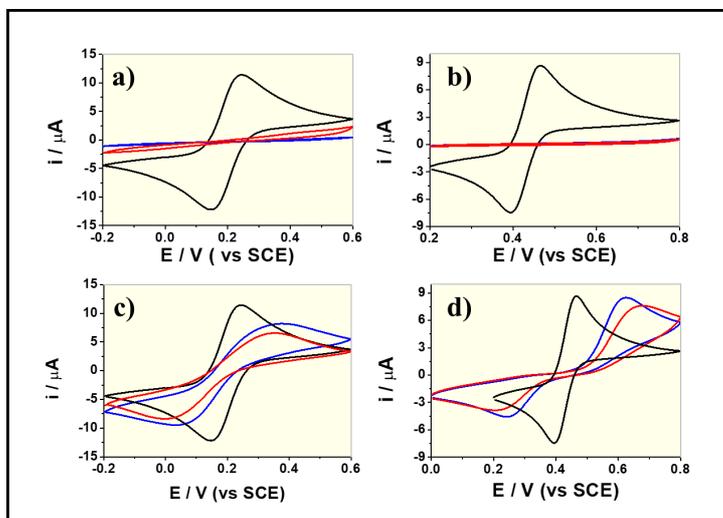


Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos para estudiar la respuesta electroquímica (negro: HOPG; azul: NO₂; rojo: NH₂) de: 1 mM [Fe(CN)₆]⁴⁻/ [Fe(CN)₆]³⁻ + 0.1 M KNO₃ para a) multicapas y b) monocapas; 1 mM de dopamina + 0.01 M H₂SO₄ para c) multicapas y d) monocapas.

Se pueden encontrar dos respuestas electroquímicas distintas dependiendo del espesor de la capa. Las respuestas electroquímicas cambian completamente cuando se comparan los resultados obtenidos sobre las monocapas con los de las multicapas. En el caso de las películas generadas como multicapas (espesor alrededor de 6 nm) no se aprecia una respuesta electroquímica significativa, a pesar de que para la muestra NH₂-M se puede observar una pequeña respuesta irreversible para el sistema Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻ (Figura 5.7, línea roja). Esta pequeña corriente voltamétrica está aparentemente relacionada a la cierta permeabilidad en esta capa de la esta sonda redox, favorecida por la presencia de una capa de grupos NH₂ hidrofílica compara con la formada por grupos NO₂. Por otro lado, en el caso de la dopamina no se detecta ninguna señal voltamétrica, un hecho que confirma que la presencia de pinholes o defectos en esta multicapa tienen una influencia muy baja en la respuesta voltamétrica.

Para las muestras formadas por monocapas, NO₂-m y NH₂-m, ambas sondas muestran una respuesta electroquímica irreversible cuando son comparadas con la superficie del HOPG libre (línea negra). Sin embargo, es importante observar que ahora el ΔE_p es mayor que para el Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻, es decir, que la respuesta de la dopamina es más irreversible que la del sistema Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻. La razón para esto es que la adsorción de la dopamina y, por tanto,

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

su respuesta, sólo está permitida en las zonas del HOPG que presentan agujeros que contactan con la superficie, mientras que para el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ el bajo espesor de la monocapa permite su respuesta electroquímica en toda la superficie, tanto a través de la capa orgánica como a través del contacto directo con la superficie de carbono de los agujeros.

5.7. ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE LAS SUPERFICIES MODIFICADAS.

Una de las principales ventajas del *electrografting* que hemos realizado sobre la superficie de HOPG es, sin duda, que es uno de los métodos más sencillos para realizar la funcionalización de la superficie de HOPG. Sin embargo, el proceso de *electrografting* sobre esta superficie sin control produce finalmente una superficie sin ningún uso útil desde un punto de vista electroquímico debido a la generación de una capa de alto espesor que impide el mecanismo de transferencia de carga de una manera excepcional. Esta situación cambia drásticamente cuando el proceso de *electrografting* se controla de manera que crezca exclusivamente una monocapa o submonocapa. Esta superficie sí que mantiene una buena conducción eléctrica como hemos visto y, además, se obtienen importantes ventajas en el caso de algunos procesos electroquímicos debido a nuevas interacciones específicas con la superficie. Un caso especialmente interesante es el que pasaremos a estudiar a continuación, la electrodeposición de oro.

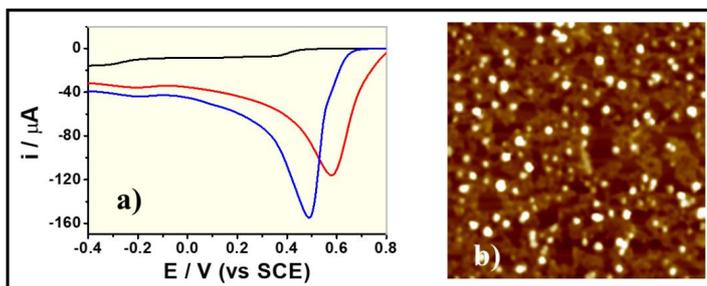


Figura 5.8. a) Voltamogramas de reducción de una disolución 1 mM HClO_4 + 0.1 M KNO_3 ($v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$) sobre HOPG limpio (azul), $\text{NH}_2\text{-M}$ (negro) y $\text{NH}_2\text{-m}$ (rojo); b) Imagen representativa de AFM ($0.4 \mu\text{m} \times 0.4 \mu\text{m}$) de nanopartículas de oro (spots blancos) electrodepositadas sobre la monocapa.

La Figura 5.8a muestra el voltamograma de reducción para una disolución 1 mM en HAuCl_4 bajo las condiciones indicadas sobre $\text{NH}_2\text{-M}$ (línea negra), $\text{NH}_2\text{-m}$ (línea rojo) y la superficie de HOPG libre (línea azul). La reducción electroquímica de oro sobre HOPG se caracteriza por un

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

pico de reducción a 0.48 V seguido de un pequeño hombro a un potencial de -0.25 V antes de alcanzarse la corriente límite de difusión. En cambio, como se esperaba, la reducción de oro en el sistema formado por una multicapa está altamente impedida, no observándose ninguna señal de reducción masiva de oro sobre la superficie. Por el contrario, en la monocapa se observa un potencial de pico más positivo tanto para la multicapa como, incluso, para la superficie de HOPG libre. En comparación con la superficie limpia, la reducción en esta muestra comienza aproximadamente 0.2 V antes y su potencial de pico está situado 0.1 V más positivo.

Un segundo hecho experimental a considerar y que puede ser claramente observado en la Figura 5.8 b es que la nucleación y crecimiento de las nanopartículas electrodepositadas ocurre exclusivamente en la monocapa orgánica, no en las áreas de HOPG libre. Esta observación es una consecuencia clara de la interacción específica entre la naturaleza de la capa orgánica y los iones de oro. El uso de diferentes grupos funcionales para coordinar iones de metales de transición seguido de su reducción electroquímica es una técnica muy útil para la formación de nanopartículas.^{44,45} En este sentido, la habilidad de los grupos nitrogenados para coordinar ciertos iones metálicos es bastante conocida. Por ejemplo, Kolb y colaboradores han adsorbido iones Pd²⁺ en una SAM terminada en un grupo piridina, haciendo crecer tras ello una capa de Pd a través de la reducción de esos iones.⁴⁶ Cuando la superficie de una capa orgánica está formada mayoritariamente por grupos NH₂, los iones AuCl₄⁻ se fijan extraordinariamente bien a estos grupos amino. Esto ocurre a través de diferentes interacciones entre el grupo amino y los iones de oro incluyendo la formación de un par iónico entre los iones AuCl₄⁻ y los grupos amino, el desplazamiento de un ligando Cl⁻ por una amina o la reducción parcial del Au(III) a Au(I) por la amina.⁴⁷ Por tanto, el sobrepotencial para la cristalización es reducido reemplazando la energía libre superficial del HOPG por la de la capa orgánica con grupos amino.

La Figura 5.9 muestra las imágenes AFM de los núcleos de oro formados en función del potencial aplicado para la misma densidad de carga depositada ($q=1 \text{ mC cm}^{-2}$) para tres casos distintos. El número de núcleos y su tamaño depende en gran medida del potencial aplicado. Así, para potenciales más positivos ($E_d=0.4 \text{ V}$) sólo se observan unas cuantas partículas hemisféricas grandes mientras que, para potenciales más negativos, se observan nanopartículas de oro (AuNPs) homogéneamente distribuidas en la monocapa orgánica. Bajo las condiciones utilizadas, las AuNPs tienen una relación radio/altura (r/h) cercana a 1, es decir,

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

pueden ser consideradas como hemisferas cuyo tamaño disminuye significativamente a la vez que su densidad sobre la superficie aumenta a medida que el potencial es más negativo. En la tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos para estos casos.

Tabla 5.1. Datos representativos obtenidos para las nanopartículas de oro sobre HOPG modificado

E_d / V	0.4	0	- 0.4
Diámetro / nm	103.5 ± 13.3	24.1 ± 5.9	8.6 ± 2.9
Altura (h) / nm	51.7 ± 9.2	15.1 ± 3.9	4.9 ± 1.5
Radio (r) / nm	51.8 ± 6.6	12.1 ± 2.9	4.3 ± 1.4
r/h	1 ± 0.1	0.85 ± 0.3	0.93 ± 0.3
Densidad / part μm^{-2}	6 ± 1	150 ± 20	940 ± 50

Nos vamos a centrar ahora en el potencial más negativo ($E_d = - 0.4$ V), que da origen a las nanopartículas más pequeñas. En la Figura 5.11 se muestra la evolución a este potencial para distintos tiempos de electrodeposición. A medida que el tiempo de electrodeposición es mayor, la densidad de núcleos en la superficie aumenta. Hemos tratado de ajustar nuestros datos a un modelo clásico de Sharifker y Hills para la nucleación y crecimiento de partículas hemisféricas 3D.^{48,49} En la Figura 5.10 se pueden observar los resultados.

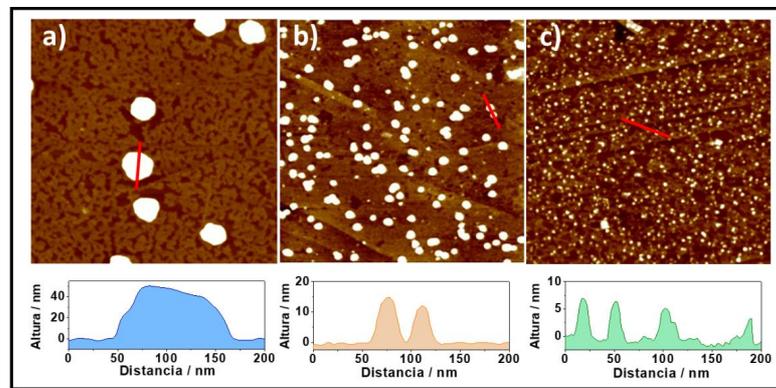


Figura 5.9. Imágenes AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) tras la aplicación de pulsos a diferentes potenciales (E_d) con una densidad de carga $q = 1 \text{ mC cm}^{-2}$. a) $E_d = 0.4$ V; b) $E_d = 0$ V y $E_d = - 0.4$ V. Cada imagen incorpora una sección transversal para observar el perfil de la superficie.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

El modelo de Sharifker-Hills en sus casos extremos de nucleación y crecimiento instantánea o progresiva de partículas hemisféricas 3D puede ser comprobado siguiendo las siguientes expresiones analíticas:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (\text{Nucleación Instantánea})$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (\text{Nucleación Progresiva})$$

Donde I_m y t_m se refieren a la corriente y al tiempo del máximo en las curvas cronoamperométricas. En la Figura 5.10 a-c se pueden observar tres transitorios de corriente-tiempo a diferentes potenciales para la electrodeposición de oro sobre la monocapa orgánica y su correspondiente máximo para la nucleación y crecimiento. En la Figura 5.10 d se puede ver el ajuste de los datos experimentales para el potencial de reducción de $E_d = 0.41$ V. Nuestros datos parecen seguir el caso de una nucleación progresiva que es al mismo tiempo claramente consistente con las imágenes de AFM de la Figura 5.11. También se muestra el ajuste de la densidad de núcleos en la superficie en función del tiempo de aplicación del potencial de reducción ($E_d = -0.4$ V) en la Figura 5.10e.

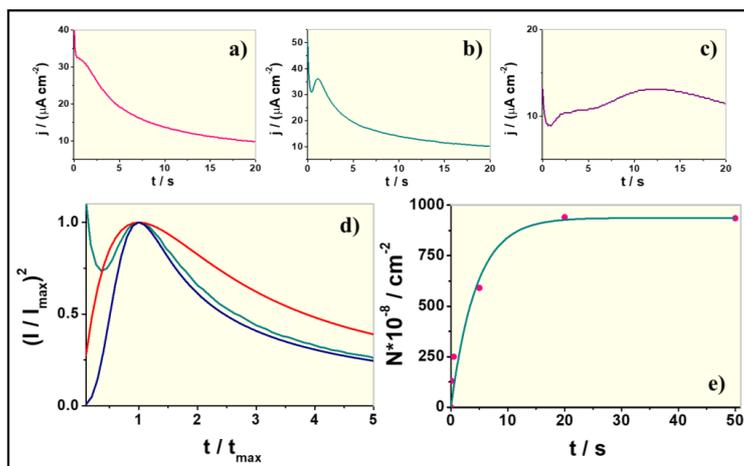


Figura 5.10. Transitorios corriente-tiempo para la electrodeposición de oro sobre NH_2-m a) $E_d = 0.42$ V, b) $E_d = 0.41$ V y c) $E_d = 0.40$ V; d) Curvas teóricas $(i/i_{max})^2$ vs t/t_{max} predichas por los modelos de Sharifker-Hills para una nucleación instantánea (rojo) y progresiva (azul) comparadas con la curva experimental para $E_d = 0.41$ V (verde); e) Densidad superficial de núcleos frente al tiempo de electrodeposición para el crecimiento de nanopartículas a $E_d = -0.4$ V; la línea verde corresponde a la ecuación indicada en el texto para el número de núcleos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

Este comportamiento contrasta con el encontrado sobre HOPG sin modificar, donde está favorecido el crecimiento de nanohilos que siguen los escalones de la superficie y de nanodiscos o dendritas en las terrazas.^{13,14}

Como hemos visto, la densidad del número de núcleos de oro formados sigue de manera muy adecuada la ecuación:

$$N = N_0(1 - e^{-At})$$

Donde N_0 es el número de sitios de nucleación inicialmente disponibles en la superficie y A es la velocidad de nucleación en estado estacionario por sitio de nucleación. A partir de la Figura 5.10e se puede observar cómo nuestros datos son coherentes con esta ecuación dando un valor de $N_0=930 \times 10^8$ partículas por cm^2 , es decir, cerca de 10^{11} , y $A=0.23 \text{ s}^{-1}$. Este alto número de núcleos está en muy buen acuerdo con resultados previos encontrados sobre electrodos de GC bajo las mismas condiciones, confirmando que hemos transformado una superficie totalmente inerte como el HOPG en una superficie reactiva, comparable al GC.⁵⁰

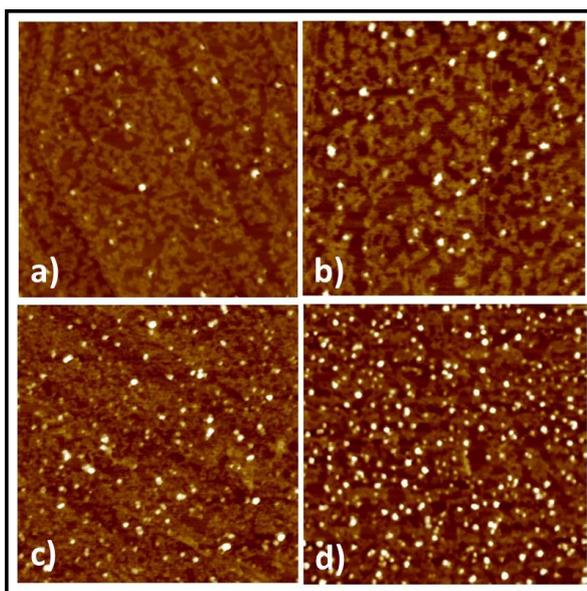


Figura 5.11. Imágenes AFM ($0.6 \mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$) para un potencial aplicado de $E_d = -0.4 \text{ V}$ para a) 0.05 s, b) 0.5 s, c) 5 s y d) 20 s para una disolución 0.1 mM H AuCl_4 en 0.1 M KNO_3 .

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Para finalizar y con el fin de chequear el comportamiento electroquímico de la monocapa orgánica tras la incorporación de AuNPs, las dos sondas redox empleadas anteriormente fueron nuevamente evaluadas. Estos resultados se muestran, en función del incremento de AuNPs electrodepositadas, en la Figura 5.12, empleando las muestras mostradas en la Figura 5.11. Además, se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos para los nuevos electrodos de oro en NaOH 0.1M. Tal y como se esperaba, los picos de oxidación y reducción de oro aumentan en función del número de AuNPs (Figura 5.12a).

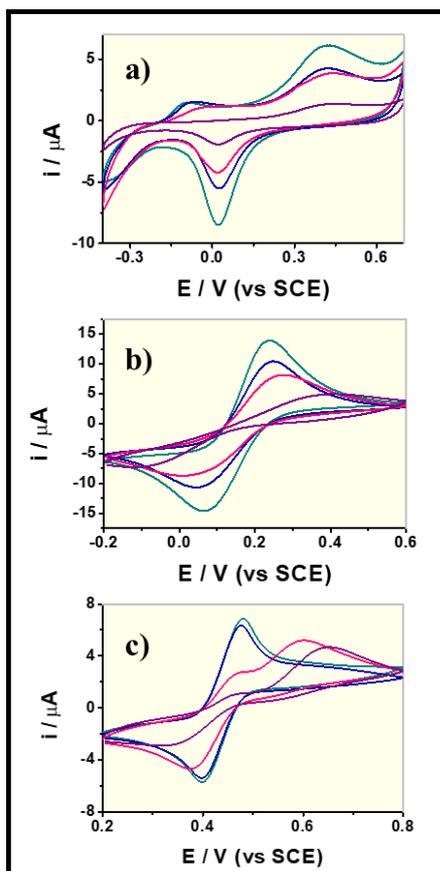


Figura 5.12. Voltamogramas cíclicos para nanopartículas de oro electrodepositadas sobre NH₂-m para E_d = - 0.4 V para los siguientes tiempos de electrodeposición: 0.05 s (violeta), 0.5 s (rosa), 5 s (azul) y 20 s (verde). a) En 0.1 M NaOH (v = 0.1 V s⁻¹); b) en presencia de 1 mM [Fe(CN)₆]⁴⁻ / [Fe(CN)₆]³⁻ + 0.1 M KNO₃ y c) en presencia de 1 mM de dopamina + 0.01 M H₂SO₄.

152

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

En cuanto a la respuesta de las sondas redox, la presencia de AuNPs adsorbidas encima de la capa de NH₂-m produce un notable incremento de la cinética de transferencia electrónica en comparación con la mostrada para el electrodo modificado sin AuNPs. Durante los últimos años, se ha estudiado en profundidad este fenómeno y se ha concluido que la transferencia electrónica entre el electrodo y las AuNPs ensambladas sobre la capa orgánica es de lejos más fácil que entre el electrodo y la sonda redox en disolución.^{51,52} En este contexto, la respuesta electroquímica frente a ambas sondas es más reversible a medida que aumenta el número de AuNPs. Estos resultados coinciden con lo observado previamente por Gooding y colaboradores⁵³ donde el aumento del número de AuNPs ensambladas va acompañado de una disminución en ΔE_p y un incremento en la corriente de pico. Nuestros resultados en cuanto a ΔE_p se pueden observar en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Separación de los potenciales de pico correspondientes a la Figura 5.7 y 5.12.

Muestra	ΔE_p (Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Fe(CN) ₆ ³⁻) / mV	ΔE_p (dopamina) / mV
HOPG	97	68
NH ₂ -m	342	473
AuNPs (0.05 s)	359	332
AuNPs (0.5 s)	263	224
AuNPs (5 s)	206	83
AuNPs (20 s)	171	83

Curiosamente, en el caso de la dopamina cuando la cantidad de AuNPs es baja (líneas violeta y rosa) se observan en el voltamograma dos picos catódicos y dos picos anódicos, que se ven de una manera mucho más clara en el barrido de oxidación. A medida que el número de AuNPs aumenta, el primer pico de oxidación aumenta mientras que el segundo aparece a potenciales más negativos. El voltamograma final sólo contiene una pareja reversible de picos. Teniendo en cuenta que la respuesta electroquímica de la dopamina es despreciable sobre la capa orgánica, nuestros resultados indican que estamos observando cómo la oxidación de la dopamina sobre las AuNPs aumenta (el primer pico más reversible) con respecto al de la superficie de los agujeros de HOPG libre. Cuando el número de AuNPs es lo suficientemente alto (línea azul) la contribución a la corriente faradaica sobre las AuNPs es la que se detecta

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

principalmente. Debe tenerse en cuenta que estos resultados no dependen del potencial aplicado, es decir, son obtenidos independientemente del tamaño de partícula. En resumen y como conclusión principal, la modificación superficial del HOPG, tal y como se comentó al inicio de este capítulo, abre un amplio abanico de potenciales aplicaciones electroquímicas.

5.8. CONCLUSIONES.

- Se han descrito las condiciones para la modificación controlada (a nivel de monocapa) de un sustrato bien definido, relativamente barato y químicamente inerte que permite también la caracterización en la nanoescala debido a su superficie atómicamente plana.
- El proceso de *electrografting* usando DPPH permite generar una monocapa orgánica sobre HOPG transformando una superficie químicamente inerte en una altamente reactiva con potenciales aplicaciones electroquímicas.
- Bajo nuestras condiciones experimentales, la monocapa cubre el 70-80% de la superficie de HOPG. Por tanto, es en realidad una submonocapa cuyo espesor se corresponde con lo esperado para un grupo nitrofenil orientado perpendicular a la superficie.
- Esta monocapa muestra una conductividad eléctrica suficiente para permitir su uso en aplicaciones electroquímicas. En ella, las reacciones de transferencia de carga pueden tener lugar fácilmente.
- Bajo nuestras condiciones, la electrodeposición de oro resulta altamente favorecida sobre la capa orgánica mientras que no tiene lugar en las áreas libre de HOPG.
- El mecanismo de nucleación y crecimiento encontrado es progresivo, formándose AuNPs 3D hemiesféricas homogéneamente distribuidas sólo sobre la capa orgánica y de tamaños bien controlados con la elección del potencial aplicado.
- El comportamiento de las sondas redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) y dopamina ha sido estudiado sobre las monocapas orgánicas y las superficies modificadas con AuNPs. Ambas sondas muestran un comportamiento dependiente del número de AuNPs, disminuyendo la diferencia en el potencial de pico a medida que aumenta el número de ellas. La presencia de estas partículas mejora notablemente la transferencia electrónica en comparación con la que muestra el electrodo de $\text{NH}_2\text{-m}$.

154

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

5.9. REFERENCIAS

- (1) E. Budevski, G. S. W. J. L. *Electrochemical Phase Formation and Growth An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*; VCH, 1996.
- (2) Scharifker, B. R.; Mostany, J. Nucleation and Growth of New Phases on Electrode Surfaces. *Dev. Electrochem.* **2014**, 65–75.
- (3) Mohanty, U. S. Electrodeposition: A Versatile and Inexpensive Tool for the Synthesis of Nanoparticles, Nanorods, Nanowires, and Nanoclusters of Metals. *J. Appl. Electrochem.* **2011**, 41 (3), 257–270.
- (4) Kleijn, S. E. F.; Lai, S. C. S.; Koper, M. T. M.; Unwin, P. R. Electrochemistry of Nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition.* **2014**, 53, 3558–3586.
- (5) Bard, A. J. Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(22), 7559–7567.
- (6) Kim, Y. R.; Lai, S. C. S.; McKelvey, K.; Zhang, G.; Perry, D.; Miller, T. S.; Unwin, P. R. Nucleation and Aggregative Growth of Palladium Nanoparticles on Carbon Electrodes: Experiment and Kinetic Model. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (30), 17389–17397.
- (7) Lai, S. C. S.; Lazenby, R. A.; Kirkman, P. M.; Unwin, P. R. Nucleation, Aggregative Growth and Detachment of Metal Nanoparticles during Electrodeposition at Electrode Surfaces. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (2), 1126–1138.
- (8) Bayati, M.; Abad, J. M.; Nichols, R. J.; Schiffrin, D. J. Substrate Structural Effects on the Synthesis and Electrochemical Properties of Platinum Nanoparticles on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (43), 18439–18448.
- (9) Brülle, T.; Stimming, U. Platinum Nanostructured HOPG - Preparation, Characterization and Reactivity. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 636 (1–2), 10–17.
- (10) Boxley, C. J.; White, H. S.; Lister, T. E.; Pinhero, P. J. Electrochemical Deposition and Reoxidation of Au at Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Stabilization of Au Nanoparticles on the Upper Plane of Step Edges. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (2), 451–458.
- (11) Gimeno, Y.; Hernández Creus, A.; Carro, P.; González, S.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. Electrochemical Formation of Palladium Islands on HOPG: Kinetics, Morphology, and Growth Mechanisms. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (16), 4232–4244.
- (12) Gimeno, Y.; Hernández Creus, A.; González, S.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. Preparation of 100–160-Nm-Sized Branched Palladium Islands with Enhanced Electrocatalytic Properties on HOPG. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (5), 1857–1864.
- (13) Martín, H.; Carro, P.; Hernández Creus, A.; González, S.; Andreasen, G.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. Influence of Adsorbates on the Growth Mode of Gold Islands Electrodeposited on the Basal Plane of Graphite. *Langmuir* **2000**, 16 (6), 2915–2923.
- (14) Martín, H.; Carro, P.; Hernández Creus, A.; González, S.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. Growth Mode Transition Involving a Potential-Dependent Isotropic to Anisotropic Surface Atom Diffusion Change. Gold Electrodeposition on HOPG Followed by STM. *Langmuir* **1997**, 13 (1), 100–110.
- (15) Banks, C. E.; Compton, R. G. New Electrodes for Old: From Carbon Nanotubes to Edge Plane Pyrolytic Graphite. *Analyst* **2006**, 131 (1), 15–21.
- (16) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (1), 201–207.
- (17) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (7), 3995.
- (18) Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L. Bilayer Molecular Electronics: All-Carbon Electronic Junctions Containing Molecular Bilayers Made With “click” chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (35), 12972–12975.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

- (19) Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Mangeney, C.; Chehimi, M. M. Aryl Diazonium Salts: A New Class of Coupling Agents for Bonding Polymers, Biomacromolecules and Nanoparticles to Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 4143.
- (20) Gooding, J. J. Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes. *Electroanalysis*. 2008, *20*(6), 573–582.
- (21) Bayati, M.; Schiffrin, D. J. Hybrid Pt Nanostructures by Metallization of Organic Films. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (44), 22746–22755.
- (22) Gehan, H.; Fillaud, L.; Felidj, N.; Aubard, J.; Lang, P.; Chehimi, M. M.; Mangeney, C. A General Approach Combining Diazonium Salts and Click Chemistries for Gold Surface Functionalization by Nanoparticle Assemblies. *Langmuir* **2010**, *26* (6), 3975–3980.
- (23) Guo, D. J.; Li, H. L. Highly Dispersed Ag Nanoparticles on Functional MWNT Surfaces for Methanol Oxidation in Alkaline Solution. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (6), 1259–1264.
- (24) Mirkhalaf, F.; Tammeveski, K.; Schiffrin, D. J. Electrochemical Reduction of Oxygen on Nanoparticulate Gold Electrodeposited on a Molecular Template. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (18), 3463.
- (25) Zeb, G.; Gaskell, P.; Le, X. T.; Xiao, X.; Szkopek, T.; Cerruti, M. Decoration of Graphitic Surfaces with Sn Nanoparticles through Surface Functionalization Using Diazonium Chemistry. *Langmuir* **2012**, *28* (36), 13042–13050.
- (26) Bayati, M.; Abad, J. M.; Bridges, C. A.; Rosseinsky, M. J.; Schiffrin, D. J. Size Control and Electrocatalytic Properties of Chemically Synthesized Platinum Nanoparticles Grown on Functionalised HOPG. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *623* (1), 19–28.
- (27) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429.
- (28) Breton, T.; Downard, A. J. Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers. *Australian Journal of Chemistry*. **2017**, *70*(9), 960–972.
- (29) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (14), 2905–2909.
- (30) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (19), 13137–13142.
- (31) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20* (12), 5038–5045.
- (32) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884.
- (33) Kullapere, M.; Mirkhalaf, F.; Tammeveski, K. Electrochemical Behaviour of Glassy Carbon Electrodes Modified with Aryl Groups. *Electrochim. Acta* **2010**, *56* (1), 166–173.
- (34) Ortiz, B.; Saby, C.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of a Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 2. Electrochemistry of 4-Nitrophenyl Modified Glassy Carbon Electrodes in Aqueous Media. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *455* (1), 75–81.
- (35) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13* (25), 6805–6813.
- (36) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (3), 491–501.

156

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 5. Electrodeposición de nanopartículas de oro sobre superficies de HOPG funcionalizadas con una monocapa basada en sales de arildiazonio

- (37) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.
- (38) Ma, H.; Lee, L.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Fraser, S. J.; Gordon, K. C.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopy Evidence for Covalent and Noncovalent Interactions between Aryl Films and Highly Ordered Pyrolytic Graphite. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (11), 5820–5826.
- (39) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; et al. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520–5535.
- (40) Lin, S.; Lin, C. W.; Jhang, J. H.; Hung, W. H. Electrodeposition of Long-Chain Alkylaryl Layers on Au Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (32), 17048–17054.
- (41) DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (20), 4594–4602.
- (42) McCreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108*(7), 2646–2687.
- (43) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Use of Catechol as Selective Redox Mediator in Scanning Electrochemical Microscopy Investigations. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (17), 7518–7524.
- (44) Silien, C.; Lahaye, D.; Caffio, M.; Schaub, R.; Champness, N. R.; Buck, M. Electrodeposition of Palladium onto a Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayer. *Langmuir* **2011**, *27* (6), 2567–2574.
- (45) Qu, D.; Uosaki, K. Electrochemical Metal Deposition on Top of an Organic Monolayer. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (35), 17570–17577.
- (46) Manolova, M.; Ivanova, V.; Kolb, D. M.; Boyen, H. G.; Ziemann, P.; Büttner, M.; Romanyuk, A.; Oelhafen, P. Metal Deposition onto Thiol-Covered Gold: Platinum on a 4-Mercaptopyridine SAM. *Surf. Sci.* **2005**, *590* (2–3), 146–153.
- (47) Clukay, C. J.; Grabill, C. N.; Hettinger, M. A.; Dutta, A.; Freppon, D. J.; Robledo, A.; Heinrich, H.; Bhattacharya, A.; Kuebler, S. M. Controlling Formation of Gold Nanoparticles Generated in Situ at a Polymeric Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *292*, 128–136.
- (48) Hyde, M. E.; Compton, R. G. A Review of the Analysis of Multiple Nucleation with Diffusion Controlled Growth. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *549*, 1–12.
- (49) Scharifker, B.; Hills, G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochim. Acta* **1983**, *28* (7), 879–889.
- (50) Gotti, G.; Fajerweg, K.; Evrard, D.; Gros, P. Electrodeposited Gold Nanoparticles on Glassy Carbon: Correlation between Nanoparticles Characteristics and Oxygen Reduction Kinetics in Neutral Media. *Electrochim. Acta* **2014**, *128*, 412–419.
- (51) Barfidokht, A.; Ciampi, S.; Luais, E.; Darwish, N.; Gooding, J. J. The Influence of Organic-Film Morphology on the Efficient Electron Transfer at Passivated Polymer-Modified Electrodes to Which Nanoparticles Are Attached. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (10), 2190–2197.
- (52) Chazalviel, J. N.; Allongue, P. On the Origin of the Efficient Nanoparticle Mediated Electron Transfer across a Self-Assembled Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (4), 762–764.
- (53) Barfidokht, A.; Ciampi, S.; Luais, E.; Darwish, N.; Gooding, J. J. Distance-Dependent Electron Transfer at Passivated Electrodes Decorated by Gold Nanoparticles. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (2), 1073–1080.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

158

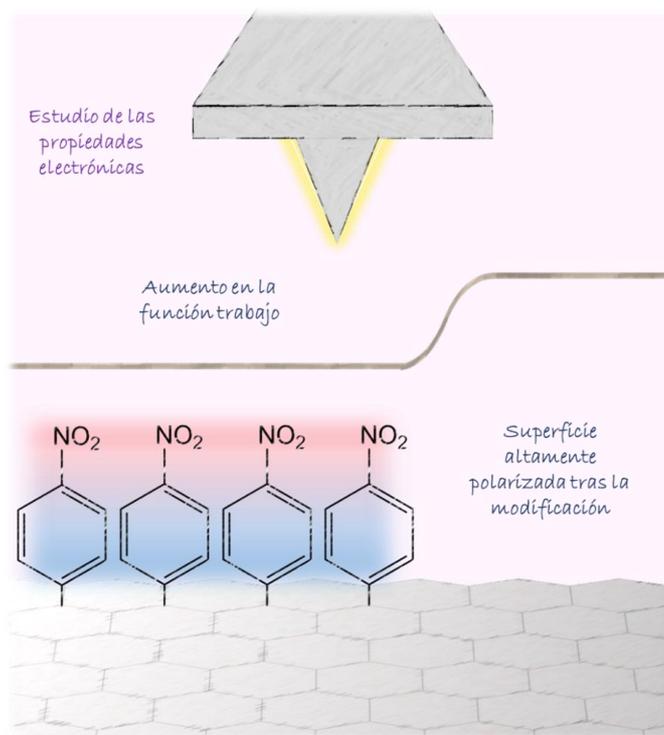
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG



CAPITULO 6. CAMBIOS DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS EN LA NANOESCALA INDUCIDOS POR UNA SUBMONOCAPA DE SALES DE ARILDIAZONIO SOBRE HOPG

La morfología y las propiedades electrónicas de capas basadas en sales de arildiazonio, en concreto 4-nitrobenzenodiazonio (NBD), sobre HOPG han sido estudiadas en la escala nanométrica. Controlando la concentración de 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) durante el crecimiento de la película de NBD se ha controlado su espesor. Las implicaciones que tiene la adsorción de una submonocapa de NBD sobre el sistema ha sido analizada desde un punto de vista teórico, a través de cálculos DFT, AFM y las modalidades eléctricas EFM y KPFM. Las simulaciones de DFT han mostrado que la molécula de NBD se adsorbe casi perpendicularmente en la superficie de HOPG, lo cual ha sido confirmado a través de las imágenes AFM en modo dinámico. Además, los cálculos DFT indican que esta molécula adsorbida tiene un momento dipolar apreciable contra la superficie de HOPG y en la dirección vertical a la superficie. La existencia de este dipolo es el origen del contraste observado en EFM entre las zonas cubierta y no cubiertas cuando se aplica un potencial de -2 V a la punta. Además, las medidas de KPFM muestran que la adsorción de NBD se traduce en un aumento de la función trabajo con respecto al HOPG limpio, lo cual está en muy buen acuerdo con los cálculos teóricos. Es importante destacar que nuestros estudios muestran que la señal de KPFM es sensible al cubrimiento parcial de NBD sobre la superficie de HOPG por debajo de la monocapa.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

6.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.

El estudio de la estructura de la capa que forma el NBD sobre la superficie de HOPG desde un punto de vista teórico es un tema muy interesante y ha provocado una discusión importante acerca de si se trata de un proceso de quimisorción o de fisisorción. Se han realizado algunos estudios basados en DFT sobre la adsorción sobre una superficie de grafeno,^{1,2} pero la adsorción de esta molécula sobre HOPG no ha sido todavía analizada en detalle con un estudio teórico. Los datos experimentales extraídos de estudios de Raman sugieren que se produce un descenso en la reactividad a medida que el número de capas de grafeno apiladas aumenta.³ Con estos resultados, algunos estudios han sugerido que las películas de NBD sobre HOPG consisten básicamente en oligómeros fisisorbidos sobre la superficie, no ocurriendo ninguna quimisorción sobre el plano basal.⁴ Sin embargo, resultados recientes han mostrado que la molécula de NBD se anclan, produciendo un cambio de hibridación de los átomos de C desde sp^2 a sp^3 y un crecimiento 3D posterior para formar películas de alto espesor.⁵

Otro aspecto relevante a considerar es que la incorporación de una especie orgánica en la superficie de un sustrato conductor produce importantes cambios en sus propiedades electrónicas y eléctricas. Debe tenerse en cuenta que el HOPG es un material basado en carbono en el cual las propiedades electrónicas locales dependen fuertemente del estado de su superficie.⁶ Por tanto, cuando la superficie de HOPG se cubre con cualquier molécula orgánica, se espera que se produzcan cambios drásticos en las propiedades electrónicas. Los cambios de este tipo en diferentes sustratos han sido confirmados utilizando AFM, EFM o KPFM.⁷ Sin embargo, a pesar de que las capas basadas en sales de arildiazonio han sido profundamente caracterizadas por AFM desde un punto de vista morfológico, pocos estudios se han centrado en los cambios de estas propiedades eléctricas a nivel nanométrico. Se ha visto por medidas de KPFM áreas de HOPG funcionalizadas con dominios micrométricos en las que se produce un descenso del potencial de superficie cuando la molécula de NBD se adsorbe.⁸ Sin embargo, la posibilidad de controlar el espesor de los films de NBD ofrece una oportunidad única para estudiar cambios producidos por una capa de espesor molecular en las propiedades de la superficie. Por otro lado, el momento dipolar molecular es un parámetro a considerar cuando las muestras se estudian por EFM o KPFM. Basándose en datos de EFM obtenidos para SAMs de tioles sobre oro se ha demostrado que la dirección y magnitud de este parámetro tienen una relación directa con las fuerzas repulsivas y atractivas que se establecen entre punta y muestra.⁹ Por ello, es interesante observar la respuesta de una molécula altamente polarizada como el NBD utilizando esta técnica.

160

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

Debe tenerse muy en cuenta que cubriendo con una capa orgánica cualquier sustrato conductor, es posible modular su función trabajo. Esto es de gran importancia en el campo de dispositivos electrónicos orgánicos en los cuales el uso de moléculas con un momento dipolar permanente es un aspecto crítico para minimizar el *onset* entre los contactos.^{10,11} Por tanto, estudiando las propiedades electrónicas y el cambio en la función trabajo promovido por la adsorción de algunas moléculas orgánicas se pueden conocer aspectos relevantes en el diseño de estos sistemas.

En este capítulo estudiaremos los cambios estructurales y de las propiedades eléctricas y electrónicas en la nanoescala producidos por la adsorción de monocapas de NBD sobre HOPG. Todos nuestros resultados serán contrastados y justificados por cálculos teóricos.

6.2. DETALLES EXPERIMENTALES.

6.2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

La preparación de las muestras se llevó a cabo en una superficie de HOPG recién exfoliada. Las películas se generaron utilizando una disolución de 1 mM de NBD / 0.1 M TBABF₄ en acetonitrilo y variando la concentración de DPPH desde 0 a 2 mM. El potencial del electrodo de trabajo se cicló tres veces desde 0.6 a -0.6 V ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$). A continuación, las muestras se sonicaron en acetonitrilo durante 1 minuto, se enjuagaron abundantemente con agua Milli-Q y se secaron bajo atmosfera de N₂. El cubrimiento superficial se determinó ciclando este electrodo en una disolución 0.1 M de NaOH desde 0 a -1.2 V ($v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$).

6.2.2. DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT.

Para estudiar la energía de adsorción del NBD sobre la superficie de C(0001), se ha empleado el esquema de funcionales no locales propuesto por Dion y colaboradores¹², vdW-DF, y el funcional de intercambio Becke88 optimizado, opt-B88-vdW,¹³ para tener en cuenta las interacciones de vdW. Las funciones de onda electrónicas se expandieron con un conjunto base de ondas planas con una energía para el *cutoff* de 450 eV. El método PAW¹⁴ fue utilizado para los núcleos atómicos con un potencial del tipo PBE. La superficie de C(0001) se representó con cinco capas atómicas, y un vacío de 13 Å separados cada dos *slabs*. Siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack¹⁵, las mallas óptimas de puntos k para la integración numérica en el espacio recíproco de la estructura superficial (2 x 2) en el espacio recíproco fueron 5 x 5 x 1. Se permitió la relajación de las tres capas superiores del grafito del slab y de las coordenadas de las especies adsorbidas. Las posiciones atómicas se relajaron hasta que la fuerza de los átomos

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

sin restricciones fue menor a 0.05 eV/Å. Los adsorbatos se colocaron solamente en un lado del slab y todos los cálculos incluyeron una corrección del dipolo.

El radical NBD aislado fue optimizado en una caja asimétrica de 20 x 24 x 40 Å³. Los parámetros de la celda optimizados para el grafito son a₀=b₀=2.465 Å y c₀=6.663 Å. La distancia C-C en el plano es 1.41 Å y la separación entre capas es 3.331 Å, ambas coinciden razonablemente con los valores experimentales de 1.421 Å y 3.354 Å. La energía de adsorción se calculó según la ecuación 7.1:

$$E_{ads} = E_{NBD-superficie} - E_{superficie} - E_{NBD} \quad (6.1)$$

Donde E_{NBD-superficie}, E_{superficie} y E_{NBD} corresponden a la energía total del sistema adsorbato-sustrato, la energía del slab de grafito cuando se eliminan las especies adsorbidas y la energía de la especie aislada, respectivamente. Un número negativo indica que la adsorción es exotérmica y favorable.

El cambio en la función trabajo, ΔΦ, causado por la adsorción del NBD en comparación con la superficie limpia de C(0001) está definido como:

$$\Delta\Phi = \Phi_{NBD-superficie} - \Phi_{superficie\ limpia} \quad (6.2)$$

Los cambios en la función trabajo, ΔΦ, pueden ser interpretados en términos de cambios en el momento dipolar en superficie, Δμ, debido a la adsorción de NBD.

$$\Delta\mu = \frac{\epsilon_0 A \Delta\Phi}{e} \quad (6.3)$$

Donde ε₀ es la permitividad del vacío, e es la carga elemental y A es el área superficial por molécula. El cambio en el momento dipolar, Δμ, implica dos componentes. El primer componente es μ_{NBD}, es decir, el momento dipolar del NBD a lo largo de la dirección normal en una monocapa aislada (sin el sustrato). El segundo es μ_{CHEM}, que se corresponde con el cambio en el momento dipolar superficial resultante de la transferencia de carga entre el adsorbato y la superficie de C(0001). Hemos calculado μ_{NBD} empleando la siguiente expresión:

$$\mu_{NBD} = \frac{-[V_{NBD}(\infty) - V_{NBD}(-\infty)]A\epsilon_0}{e} \quad (6.4)$$

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

Donde $V_{\text{NBD}}(\infty)$ y $V_{\text{NBD}}(-\infty)$ son los potenciales electrostáticos asintóticos en ambos lados de la capa del NBD de pie. De esta manera se puede obtener μ_{CHEM} a partir de los valores de $\Delta\mu$ y μ_{NBD} .

6.3. CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL SISTEMA DE ESTUDIO.

En la Figura 6.1, se puede encontrar un breve resumen de la información obtenida sobre este sistema en el Capítulo 5, en lo que se refiere tanto a los voltamogramas de formación como a las imágenes AFM correspondientes a cada uno de ellos.

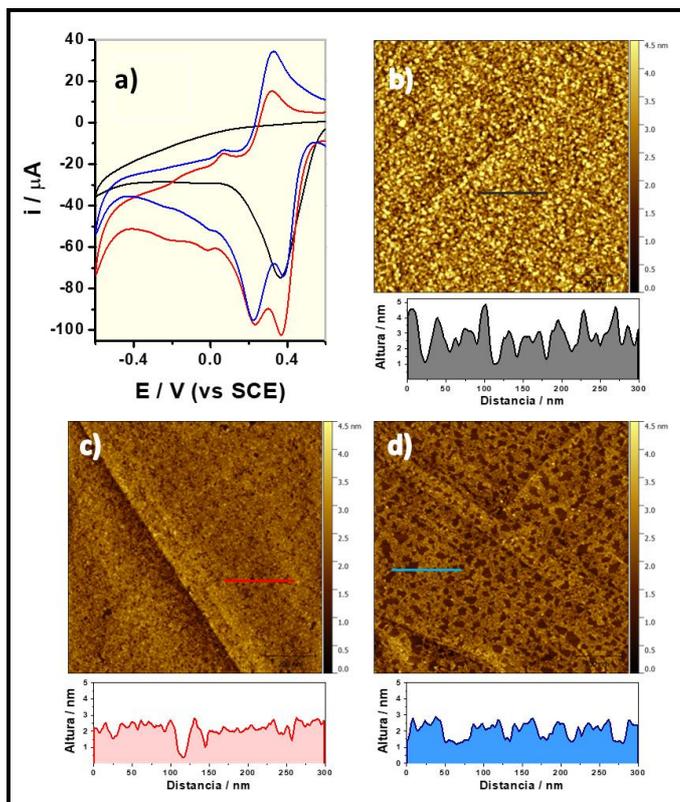


Figura 6.1. a) Voltamogramas cíclicos registrados en 1 mM NBD + 0.1 M TBABF₄ + DPPH (0 mM (negro); 1 mM (rojo); 2 mM (azul)) en acetonitrilo ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$). Imágenes AFM topográficas (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) para estas muestras b) 1 mM NBD, c) 1 mM NBD + 1 mM DPPH y d) 1 mM NBD + 2 mM DPPH. Se incluyen secciones transversales para cada imagen.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Cuando no hay DPPH en la disolución a partir de la cual se realiza el *electrografting* (Figura 6.1a, línea negra), aparece exclusivamente un pico a 0.4 V relacionado con la incorporación de NBD en la superficie. Añadiendo una pequeña cantidad de DPPH (1 mM, línea roja; 2 mM, línea azul), se observan otras señales electroquímicas relacionadas con las especies en disolución, tanto en los barridos catódicos y anódicos. En los siguientes ciclos, desaparece el pico asociado con el NBD, como se puede ver en la figura 6.2.

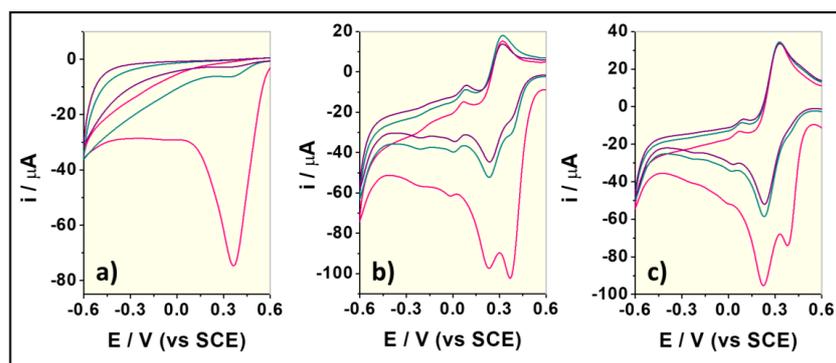


Figura 6.2. Tres voltamogramas cíclicos consecutivos (1º rosa, 2º verde y 3º violeta) para una disolución 1 mM NBD + 0.1 M TBABF₄ con a) 0 mM, b) 1 mM y c) 2 mM de DPPH.

Los cubrimientos superficiales para cada muestra se pueden estimar ciclando el electrodo modificado en una disolución de NaOH 0.1 M, lo cual se produce la reducción de los grupos NO₂ superficiales¹⁷ y se muestra en la Figura 6.3.

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

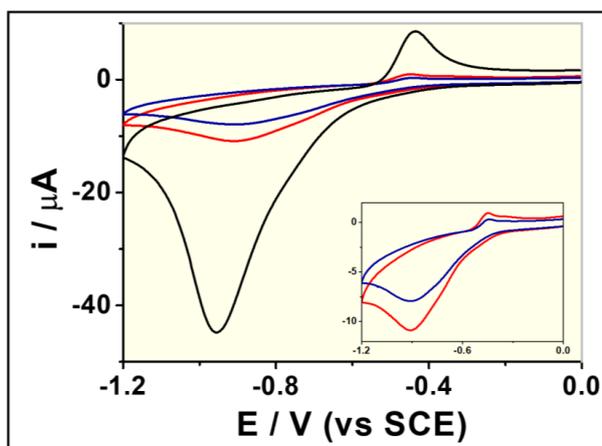


Figura 6.3. Primer ciclo voltamograma registrado en NaOH 0.1 M para un electrodo de HOPG modificado empleando una disolución 1 mM de NBD con 0 mM (negro), 1 mM (rojo) y 2 mM (azul) de DPPH ($v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$). El inset muestra un detalle de los dos últimos casos.

El cubrimiento superficial esperado para una monocapa de nitrofenilos en una superficie plana como PPF es de $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$.¹⁸ En nuestro caso, mientras en ausencia de DPPH se encuentra un cubrimiento de $(10.3 \pm 4.5) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, en presencia de DPPH este cubrimiento disminuye hasta $(3.1 \pm 1.1) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ para la muestra realizada con 1 mM y a $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ cuando se utiliza 2 mM de DPPH. Este último cubrimiento, que está por debajo del esperado para una monocapa, ha sido confirmado por la presencia de una capa incompleta en las imágenes AFM.

Las imágenes AFM de la Figura 6.1 muestran la estructura superficial correspondiente a los voltamogramas comentados anteriormente. Se observa que, si no se añade DPPH, se obtiene una estructura que consiste en partículas globulares aglomeradas cubriendo totalmente la superficie. El espesor de esta capa ha sido medido por un *scratch* en la superficie, y el valor obtenido es de alrededor de 4 nm. Teniendo en cuenta que la altura de una capa de grupos nitrofenilos perpendicular a la superficie es de 0.8 nm, nuestra capa está formada por, al menos, 5 capas en una estructura de multicapas.¹⁸ Este crecimiento eficiente de multicapas es un aspecto muy conocido de los depósitos generados empleando sales de arildiazonio y está basado en el ataque constante de radicales en disolución a las moléculas ya ancladas en la superficie por un mecanismo 3D.⁵ A medida que la concentración de DPPH aumenta, se puede encontrar una disminución en el espesor de la capa y empiezan a aparecer algunos agujeros y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

defectos en la película. La presencia de HOPG libre en la superficie cuando se generan estas capas ha sido comprobada en el Capítulo 5 empleando dopamina como sonda redox, aprovechando la necesidad de esta molécula de adsorberse sobre la superficie de carbono para sufrir el proceso de transferencia electrónica.¹⁹ Además de esta prueba electroquímica, a continuación se muestran los mapas de adhesión local obtenidos para las muestras utilizando la técnica PF-QNM. Con ellos se pretende confirmar que los parches observados sobre la superficie se corresponden con áreas no cubiertas por NBD (Figura 6.4).

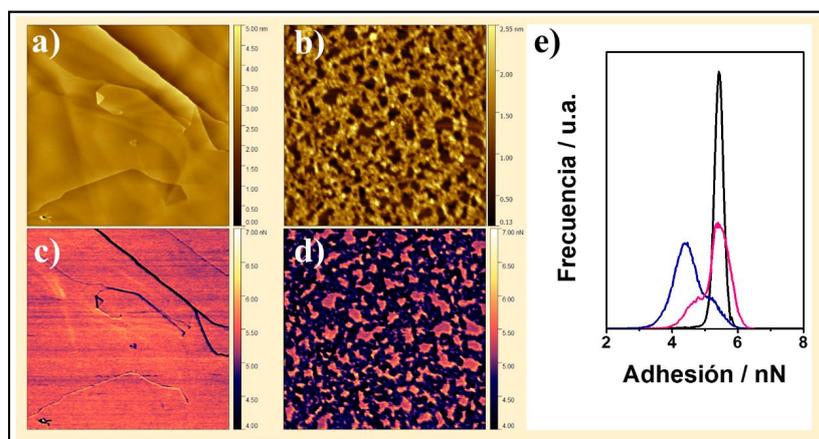


Figura 6.4. Imagen topográfica (0.6 μm x 0.6 μm) para a) HOPG limpio y b) las capas generadas en presencia de 2 mM de DPPH. Los mapas de adhesión obtenidos simultáneamente a una fuerza constante de $F = 5$ nN correspondientes a c) HOPG libre y d) monocapa de NBD. e) Distribución de los mapas de adhesión para HOPG libre (línea negra), áreas cubiertas por NBD (línea azul) y áreas descubiertas (línea rosa).

Como se puede observar, el HOPG libre muestra un mapa de adhesión, prácticamente homogéneo (Figura 6.4 c), que se obtiene simultáneamente con la topografía (Figura 6.4 a). Los escalones de la superficie muestran una adhesión diferente debido a los adsorbatos que pueden estar presentes y que cambian las propiedades superficiales, a pesar de que la contaminación ha sido evitada en la medida de lo posible exfoliando el HOPG. Por otro lado, se pueden observar dos tipos de áreas en el mapa de adhesión correspondiente a la película de NBD sobre la superficie (Figura 6.4 d). Así, se encuentran valores altos y bajos de adhesión para las áreas descubiertas y cubiertas de NBD en la imagen topográfica, respectivamente. Se ha incluido un histograma de los mapas de adhesión para poder ver la información con mayor claridad. Se puede observar que los valores altos (agujeros, línea rosa) coincide perfectamente

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

con la distribución sacada del mapa de adhesión para la superficie de HOPG libre (línea negra). Se puede concluir, por tanto, que estos agujeros son áreas descubiertas y la respuesta de adhesión es la misma que para el HOPG limpio, descartando la presencia de moléculas adsorbidas ya que los valores de adhesión dependen de una manera drástica de la naturaleza de la superficie.

Por último, se puede medir el espesor de estas capas en la imagen topográfica, siendo los valores obtenidos alrededor de 1.5-1.8 nm y 0.7-0.9 nm para las muestras preparadas con 1 mM y 2 mM, respectivamente. El espesor medido para la primera coincide con una bicapa mientras que la segunda es una monocapa. Por tanto, como sabíamos, el DPPH actúa como un inhibidor radicalario impidiendo el crecimiento 3D. A partir de ahora nos vamos a centrar en las muestras de menor cubrimiento debido a que es más sencillo establecer diferencias entre el sustrato modificado y sin modificar con ellas.

6.4. RESULTADOS TEÓRICOS PARA LA ADSORCIÓN DE NBD EN HOPG.

Antes de ver los resultados obtenidos para EFM y KPFM, vamos a comentar los datos obtenidos de los cálculos teóricos, que nos ayudará a interpretar resultados posteriores. Se han realizado cálculos teóricos de la estructura superficial NBD/C(0001).

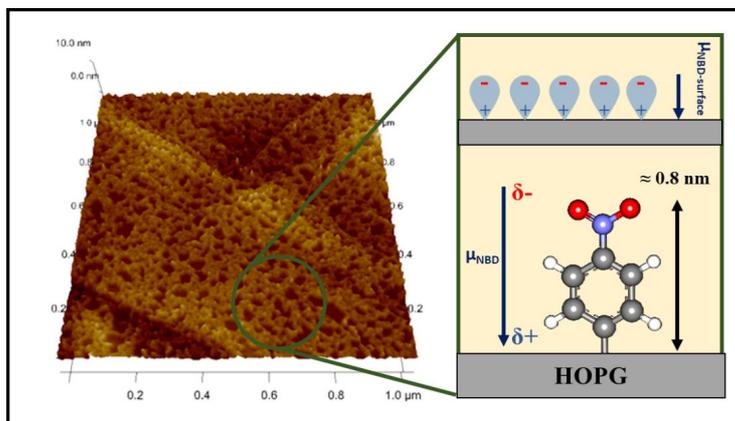


Figura 6.5. Esquema de la molécula de NBD enlazada a la superficie de HOPG y el correspondiente dipolo. Obsérvese que la dirección del dipolo molecular se considera, en nuestro caso, que va desde la parte negativa del dipolo a la parte positiva.

A través de la energía electrónica total obtenida por DFT, se han calculado la energía de adsorción y la distancia de enlace del NBD sobre la superficie de C(0001), así como los cambios

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/		
Identificador del documento: 1609111		Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

en la función trabajo del C(0001) como consecuencia de la presencia del adsorbato. La superficie de HOPG ha sido modelada en una celda unidad (2 x 2) con cinco capas de espesor. Esto se corresponde con un cubrimiento superficial de 1/8, o lo que es lo mismo, un radical NBD por 8 átomos de carbono en la capa superficial. Con el fin de determinar la posición más estable del NBD en la superficie, se han realizado las optimizaciones estructurales del NBD colocado en los sitios de adsorción de alta simetría del plano basal: hollow (H), bridge (B), top alfa (T_α), donde un átomo de carbono se coloca directamente debajo del átomo de carbono de la capa superficial, y top beta (T_β) donde la segunda capa está vacía debajo del átomo de carbono donde se coloca el adsorbato. Los cálculos muestran que los sitios T_α y T_β tienen una energía similar, con una E_b de -0.68 eV y -0.69 eV, respectivamente. La optimización con el NBD colocado en la posición B como punto inicial finaliza optimizado en la posición T_β más cercano. Sin embargo, cuando se sitúa el NBD en la posición H, no se encuentra un mínimo estable. La siguiente Tabla 6.1 resume los parámetros energéticos y geométricos de la configuración más estable, la cual se puede observar a su vez en la Figura 6.7.

Tabla 6.1. Datos energéticos, estructurales y cargas Bader para las estructuras de NBD sobre la superficie de C(0001).

Estructura Superficial	(2 x 2)
Sitio de adsorción	T_β
θ	0.125
E_b / eV	- 0.69
Carga Bader del C / e	
NBD	- 0.11
C (0001)	+ 0.08
$\Delta\Phi$ / eV	+ 3.26
$\Delta\mu$ / D	- 1.85
μ_{NBD} / D	- 2.65
z(C-superficie) / Å	1.61
$\Delta z(C_s\text{-capa superficial})$ / Å	0.46
α / grados	90.0

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

En la Figura 6.8 a, se muestra el cambio en el potencial electrostático calculado a lo largo del eje vertical (z) desde el grafito hasta el nivel de vacío, cruzando la molécula de NBD adsorbida. La línea rosa se corresponde con el nivel de Fermi ($E_F = 0.49$ eV). El primer hecho relevante es la importante estabilización del potencial electrostático que se produce en las proximidades de cada núcleo de los átomos de carbono, lo cual se traduce en su alto valor negativo.

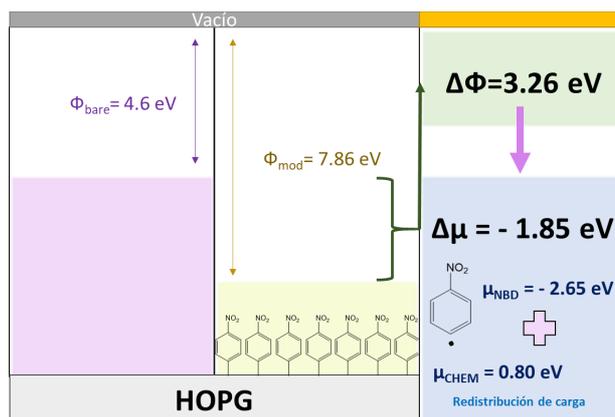


Figura 6.6. Resumen de los cambios calculados para la función trabajo (Φ) y el momento dipolar asociado (μ)

Además, los cálculos muestran cómo la molécula de NBD adsorbida en la superficie de grafito produce un incremento importante en la función trabajo, $\Delta\Phi = +3.26$ eV. Del cambio en la función trabajo, se puede obtener el cambio en el dipolo superficial tras la adsorción, $\Delta\mu$. El valor obtenido para $\Delta\mu = -1.85$ D tiene una contribución por parte del momento dipolar intrínseco del NBD, $\mu_{\text{NBD}} = -2.65$ D, así como de la redistribución de carga en la interfase, μ_{CHEM} . Esta contribución se puede calcular a partir de μ_{CHEM} es $\mu_{\text{CHEM}} = \Delta\mu - \mu_{\text{NBD}} = +0.80$ D. Por tanto, la redistribución de carga en la interfase origina un dipolo con signo opuesto.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

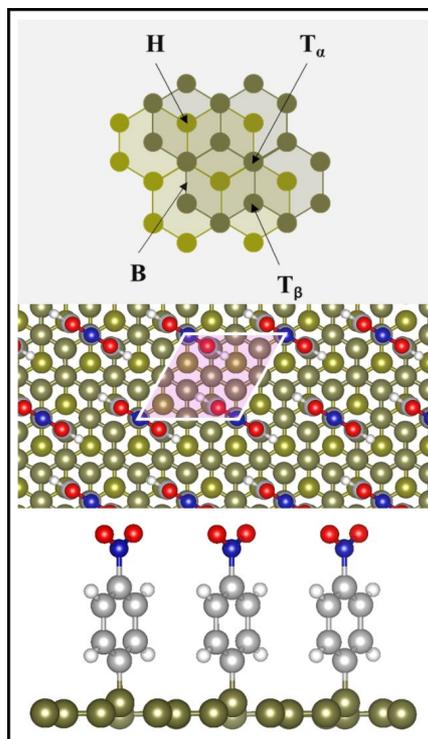


Figura 6.7. Parte superior: esquema mostrando las posiciones hollow (H), bridge (B), top alfa (T_α) y top beta (T_β). Parte inferior: vista desde arriba y lateral de la estructura NBD-(2 x 2)/C(0001) optimizada, con la molécula colocada en el sitio T_β . Color de los átomos: C_{HOPG} (capas inferiores): marrón claro; C_{HOPG} (superficiales): marrón; C: gris; O: rojo; N: azul; H: blanco.

Con el fin de visualizar esta redistribución en la superficie producida por la adsorción de NBD, se ha calculado la diferencia de densidad de carga entre el sistema NBD/HOPG con respecto al sistema de referencia (es decir, con respecto a la molécula de NBD aislada y la superficie de HOPG limpia). Esto se puede ver en detalle en la Figura 6.8 b. Se observa una cierta depleción cerca del grupo NO_2 y una acumulación de carga cerca de los átomos de HOPG debido al enlace covalente. Además, los electrones se transfieren desde la superficie al NBD, así que el átomo de C del NBD acumula carga negativa, y el C de la superficie la pierde, lo cual corrobora los datos obtenidos por el análisis de las cargas Bader.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

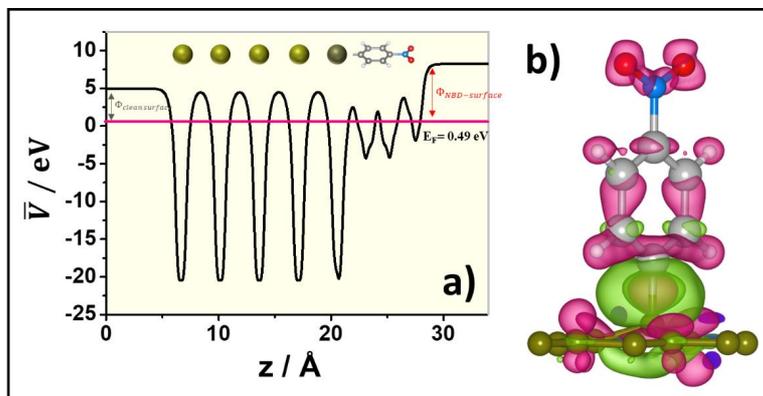


Figura 6.8. a) Potencial electrostático promedio en el plano para un slab consistente en cinco capas de átomos de carbono y una de NBD. Se indica el nivel de Fermi (E_F) con una línea rosa. Se indican la función trabajo de la superficie limpia ($\Phi_{\text{cleansurface}}$, izquierda) y del NBD adsorbido ($\Phi_{\text{NBD-surface}}$, derecha) con respecto al nivel de Fermi. b) Diferencia de densidad de carga para la molécula de NBD adsorbida sobre el HOPG respecto al sistema de referencia (es decir, la molécula aislada de NBD y la superficie limpia de NBD). El déficit de carga electrónica se señala en rosa y la acumulación de carga en verde.

6.5. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FUERZAS ELÉCTRICAS.

Una vez determinados tanto la morfología de las capas como la adsorción de las moléculas desde un punto de vista teórico, se ha pasado a estudiar las propiedades electrónicas y eléctricas en la nanoescala. Se sabe que las capas basadas en sales de arildiazonio modifican las propiedades conductoras de la superficie.¹⁹⁻²¹ Por tanto, las propiedades eléctricas de la superficie deben verse también afectadas en gran medida por la adsorción de la molécula. Para la interpretación de los modos eléctricos de AFM nos será muy útil los datos obtenidos por DFT en lo que se refiere a la orientación y el dipolo de la molécula en la superficie (Esquema 6.5).

La Figura 6.5 muestra la representación del enlace y la orientación del NBD sobre la superficie de HOPG obtenidos por cálculos por DFT y el dipolo molecular resultante. Tanto la orientación como la magnitud del dipolo molecular son factores claves para interpretar los resultado de EFM y KPFM.²² La molécula de NBD se adsorbe perpendicular a la superficie de HOPG, como muestran tanto los datos por AFM como por DFT (ángulo 90° con respecto al plano basal del HOPG). Además, el sistema NBD/HOPG tiene un momento dipolar orientado principalmente a lo largo del eje Z.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

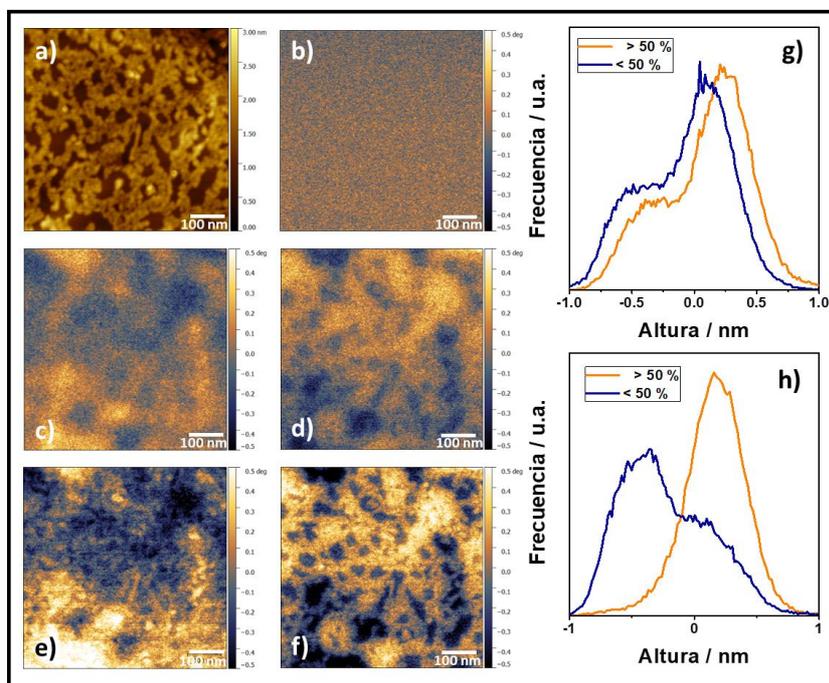


Figura 6.9. a) Imagen topográfica y (b-f) imágenes de EFM ($0.6 \mu\text{m} \times 0.6 \mu\text{m}$) para una capa generada usando 2 mM de DPPH. Las imágenes de EFM fueron obtenidas con *lift height* de 30 nm y aplicando voltajes de continua de b) 0 V, c) 1 V, d) -1 V, e) 2 V y f) -2 V. Distribuciones de altura en las imágenes de contraste de fase para las alturas por encima del 50% del valor máximo de la fase (naranja) y por debajo de dicho valor (azul) para potenciales de g) 2 V y h) -2 V.

Teniendo en cuenta estos datos, se realizaron medidas de EFM para evaluar la respuesta de la muestra bajo un campo eléctrico local. La Figura 6.9 muestra los resultados de EFM para una muestra correspondiente a una submonocapa. Esta figura muestra cómo el contraste de EFM depende fuertemente del potencial aplicado, tanto de su polaridad como de su magnitud. Cuando el potencial es cero, solo se obtiene una imagen de contraste de fase en EFM con ruido (Figura 6.9 b). Sin embargo, cuando se aplica un potencial positivo (punta positiva), aparece un cierto contraste de EFM con regiones que muestran desplazamiento de fase negativos y positivos (azules y amarillo), los cuales corresponden a interacciones punta-muestra atractivas y repulsivas, respectivamente (Figuras 6.9 c-d). Se puede observar también cómo la resolución lateral es mayor a medida que aumenta el valor del potencial (Figuras 6.9 e-f). Sin embargo, si se estudian en detalle las imágenes topográficas y de EFM medidas en

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

simultáneo, no existe una relación directa entre la topografía y la señal de EFM. Esto se confirma cuando se representan las distribuciones de altura de las regiones topográficas que muestran un contraste de fase positivo o negativo. En ambos casos, las distribuciones de altura son similares, y parece evidente que tanto el HOPG como el NBD contribuyen a ambos tipos de contraste de EFM. La situación cambia para potenciales negativos, dado que visualmente la correlación entre las imágenes topográficas y de EFM es más clara. Esto se evidencia sobre todo para potenciales de -2 V donde la resolución espacial del EFM mejora. Este hecho se confirma en la Figura 6.9 h donde se representan las distribuciones de altura de las regiones que muestran contrastes positivos y negativos en la imagen de contraste de fase. Claramente, los valores negativos se corresponden con las regiones más bajas, zonas de HOPG, y los valores positivos se miden mayoritariamente en las zonas altas, zonas de NBD. Este comportamiento implica que el contraste de EFM entre las regiones de HOPG y NBD se exalta cuando el campo eléctrico es aplicado en la dirección contraria a la orientación del dipolo del NBD, es decir, cuando la interacción eléctrica entre la punta y el NBD es repulsiva.

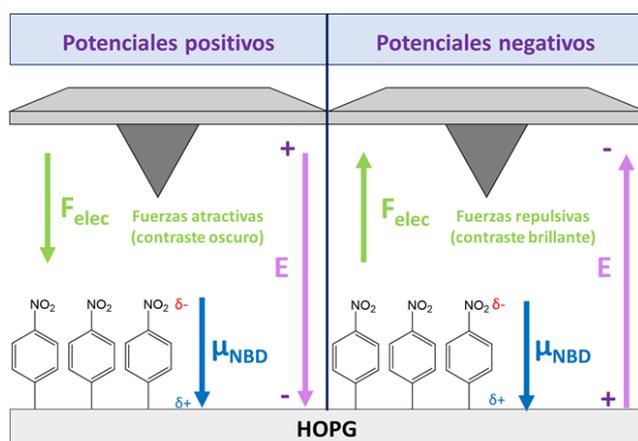


Figura 6.10. Esquema de las fuerzas establecidas según el signo del potencial empleado en EFM.

6.6. RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FUERZAS CON SONDA KELVIN.

Hemos visto por EFM cómo cambian las propiedades eléctricas en la nanoescala del HOPG tras la adsorción del NBD. Además, los cálculos por DFT señalan que la función trabajo local debe aumentar cuando el NBD se adsorbe si lo comparamos con regiones de HOPG sin modificar.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Para comprobar este dato, se han realizado medidas en la nanoescala empleando la técnica KPFM.

La Figura 6.11 muestra el estudio de KPFM, donde se puede medir la diferencia en el potencial de contacto (CPD), que está relacionado con la función trabajo: a medida que el CPD es menor, la función trabajo es mayor. Se puede ver cómo el CPD es mayor en las zonas donde los agujeros de HOPG son mayores. Las áreas con un menor CPD se corresponden con las cubiertas por NBD, como se muestra en la Figura 6.11 b. Puede verse en la sección transversal de la Figura 6.11 b que el CPD disminuye a medida que nos movemos desde las zonas de HOPG descubiertas a las áreas cubiertas por NBD. Este resultado indica que el valor de la función trabajo es mayor para aquellas áreas donde el NBD se adsorbe, como se predice a través de los cálculos DFT.

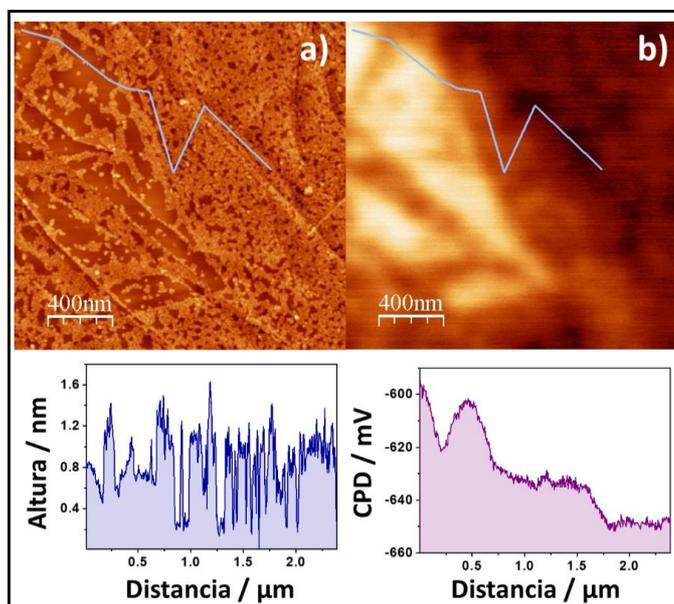


Figura 6.11. a) Imagen topográfica y b) imagen de la diferencia de potencial de contacto (CPD) para una muestra realizada empleando 2 mM de DPPH. Se incluyen secciones transversales en cada imagen. Debe tenerse en cuenta que en la imagen topográfica se suprimió la contribución de las bajas frecuencias con el fin de evitar interferencias en la superficie. De esta manera, se puede realizar la correlación entre los parches de NBD y la señal de KPFM.

Se ha demostrado que el potencial de superficie obtenido para superficies modificadas con moléculas orgánicas depende en gran medida de la estructura molecular (tamaño molecular y

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

grupos funcionales)^{8,22} así como de la orientación y el ángulo respecto a la dirección normal a la superficie.²³ También se conoce que obtener valores cuantitativos del potencial de superficie es difícil con esta técnica.²⁴ Esto es especialmente importante en sistemas basados en sustratos carbonosos, dado que el papel que juegan la contaminación superficial así como los dipolos del agua se ha señalado en varios artículos.^{25,26} Sin embargo, nuestros resultados de EFM y KPFM parecen ser consistente y están correlacionados con la presencia de NBD adsorbidas, en buen acuerdo con los cálculos de DFT. Además, sorprendentemente, nuestros resultados muestran que son consistentes cuantitativamente con la diferencia en función trabajo esperada entre una punta de Co ($\Phi = -4.5 \pm 0.4$ eV) y el grafito ($\Phi = -5.0 \pm 0.4$ eV).²³

Debe tenerse en cuenta que los cambios de potencial en la superficie de HOPG tras la adsorción de sales de arildiazonio ha sido medida en sustratos con dominios micrométricos.⁸ En este estudio, se estudiaron áreas modificadas de varias micras de tamaño, y el valor y la tendencia en las diferencias de potencial de superficie con las áreas descubiertas cuando el NBD se incorporaba a la superficie fueron similares a nuestros datos.

Sin embargo, la posibilidad de controlar el cubrimiento superficial a nivel de submonocapa nos permite registrar los cambios en el potencial de superficie a nivel nanométrico, lo cual no se había realizado hasta ahora con el sistema NBD/HOPG. A pesar de que es evidente que la resolución lateral del KPFM es menor que la de las imágenes de EFM tomadas a -2 V, un análisis profundo de las imágenes revela que hay una correlación entre los valores de potencial medidos y el cubrimiento local de NBD en esa zona. Esto se puede observar mejor en la sección transversal de la Figura 6.11 b. Esta zona muestra una sección transversal de la topografía con valores crecientes de cubrimiento de NBD con valores de CPD decrecientes. Se muestran resultados más detallados en la Figura 6.12.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

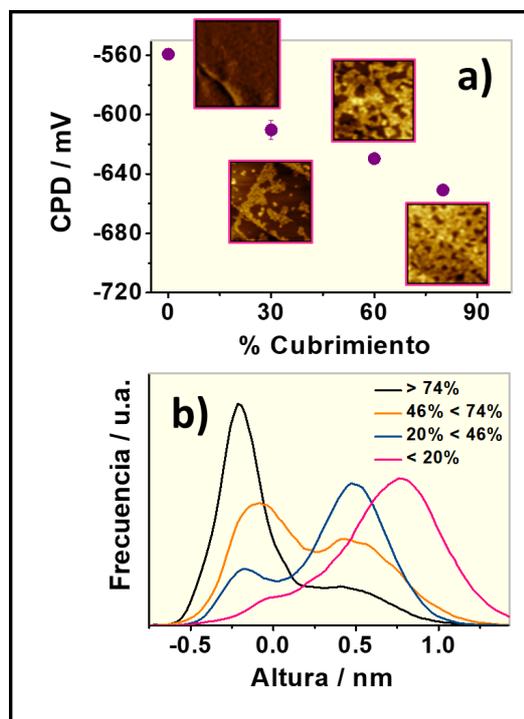


Figura 6.12. a) Dependencia del CPD con el cubrimiento superficial local de NBD sobre HOPG. Las imágenes AFM representativas de cada zona (0.5 μm x 0.5 μm) están incluidas en la gráfica. b) Distribución de alturas obtenidas para estas regiones, que muestran diferentes valores de CPD en la imagen de KPFM: >74% (negro), 46-74% (naranja), 20-46% (azul) y <20% (rojo). El pico situado a valores mínimos corresponde a regiones de HOPG planas mientras que el pico situado al máximo valor corresponde a regiones con NBD adsorbido.

En esta Figura 6.12 se muestra que, a pesar de que la resolución del KPFM es menor que la del EFM, el CPD medido es el resultado de la contribución de las áreas cercanas tanto cubiertas como descubiertas. Una inspección detallada en la Figura 6.11 permite una estimación de la resolución de KPFM de alrededor de 80-100 nm. Así, podemos concluir que la distribución de CPD medida es altamente dependiente del cubrimiento superficial medido. Este hecho se puede confirmar cuantitativamente cuando se representa las distribuciones de altura de las zonas que muestran diferentes rangos de CPD. Claramente, se obtienen valores altos de CPD para áreas planas y bajas en altura, las cuales se corresponden con agujeros de HOPG (línea negra). A medida que el CPD disminuye, la distribución de altura se desplaza a valores mayores y es bimodal (es decir, presenta dos picos), indicando que estamos muestreando también

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

zonas con un cubrimiento mayor de NBD. En este caso, el pico que aparece a valores mayores de altura se corresponden con zonas cubiertas de NBD. Si seguimos realizando la distribución de alturas de zonas con CPD menores, este último pico va aumentando en proporción con el primer pico, indicando que estas zonas tienen cubrimientos mayores. Finalmente, para los valores más bajos de CPD, el primer pico desaparece y sólo se mantiene el último, correspondiente a NBD adsorbido, lo cual confirma que estos valores bajos de CPD está relacionado con regiones de NBD y con un cubrimiento grande.

Podemos concluir a partir de los datos obtenidos de las imágenes AFM y los cálculos de DFT que la molécula de NBD se adsorbe casi perpendicular a la superficie. Además, hemos obtenido a través de DFT que el momento dipolar del NBD se reduce una cierta extensión cuando se adsorbe sobre HOPG. Sin embargo, hemos visto experimentalmente cómo su dipolo juega un papel importante en el contraste de EFM observado entre las regiones de grafito y NBD. Además, hemos observado por KPFM que la adsorción del NBD aumenta la función trabajo, lo cual coincide con lo esperado por DFT, y, por último, que el CPD medido en la superficie es sensible al cubrimiento superficial local de NBD.

6.7. CONCLUSIONES.

- Se han estudiado electrodepósitos de NBD sobre superficies de HOPG con control del espesor de las capas a través de la concentración de DPPH.
- Para caracterizar las propiedades eléctricas locales del sistema NBD/HOPG se han analizado muestras con submonocapa. De esta manera, ha sido posible registrar de manera simultánea regiones cubiertas y descubiertas de NBD.
- Se han realizado cálculos DFT que muestran que la molécula de NBD se adsorbe casi perpendicularmente en la superficie de HOPG. Este hecho fue confirmado experimentalmente por las imágenes AFM. Los cálculos DFT mostraron que el momento dipolar del sistema NBD/HOPG se reduce tras la adsorción de la molécula. Esto es debido al reagrupamiento de carga en la interfase como consecuencia de la adsorción, que provoca un dipolo de sentido contrario, o sea está dirigido hacia la superficie de HOPG.
- La existencia de este dipolo es el origen del contraste observado en el EFM entre las regiones cubiertas y descubiertas con un potencial de -2 V aplicado a la punta.

177

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

- Las medidas de KPFM muestran que la adsorción del NBD da origen a un valor mayor de función trabajo, lo cual es coherente con los cálculos DFT.
- Nuestro estudio muestra que esta señal de KPFM es sensible al cubrimiento parcial de NBD en la superficie de HOPG por debajo del nivel de monocapa.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 6. Identificación de cambios nanométricos en las propiedades electrónicas inducidos por una submonocapa de sales de arildiazonio sobre HOPG

6.8 REFERENCIAS

- (1) Shao, N.; Dai, S.; Jiang, D. Aryl-Surface Bonding: A Density Functional Theory (DFT) Simulation Approach. In *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012; pp 37–52.
- (2) Jiang, D.; Bobby G. Sumpter, A.; Dai, S. How Do Aryl Groups Attach to a Graphene Sheet? *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23628–23632.
- (3) Koehler, F. M.; Jacobsen, A.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Stark, W. J. Selective Chemical Modification of Graphene Surfaces: Distinction between Single- and Bilayer Graphene. *Small* **2010**, *6* (10), 1125–1130.
- (4) Ma, H.; Lee, L.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Fraser, S. J.; Gordon, K. C.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopy Evidence for Covalent and Noncovalent Interactions between Aryl Films and Highly Ordered Pyrolytic Graphite. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (11), 5820–5826.
- (5) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; et al. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520–5535.
- (6) Unwin, P. R.; Güell, A. G.; Zhang, G. Nanoscale Electrochemistry of Sp² Carbon Materials: From Graphite and Graphene to Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (9), 2041–2048.
- (7) Musumeci, C.; Liscio, A.; Palermo, V.; Samori, P. Electronic Characterization of Supramolecular Materials at the Nanoscale by Conductive Atomic Force and Kelvin Probe Force Microscopies. *Materials Today*. **2014**, *10*, 504–517.
- (8) Koehler, F. M.; Luechinger, N. A.; Ziegler, D.; Athanassiou, E. K.; Grass, R. N.; Rossi, A.; Hierold, C.; Stemmer, A.; Stark, W. J. Permanent Pattern-Resolved Adjustment of the Surface Potential of Graphene-like Carbon through Chemical Functionalization. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 224–227.
- (9) Takano, H.; Wong, S. S.; Harnisch, J. A.; Porter, M. D. Mapping the Subsurface Composition of Organic Films by Electric Force Microscopy. *Langmuir* **2000**, *16* (12), 5231–5233.
- (10) Heimel, G.; Romaner, L.; Zojer, E.; Bredas, J. L. The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*(6), 721–729.
- (11) De Boer, B.; Hadipour, A.; Mandoc, M. M.; Van Woudenberg, T.; Blom, P. W. M. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (5), 621–625.
- (12) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24), 246401.
- (13) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Chemical Accuracy for the van Der Waals Density Functional. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22* (2), 22201.
- (14) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (15) Monkhorst, H.; Pack, J. Special Points for Brillouin Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- (16) Pearson, W. B. (William B.); Raynor, G. V. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*.
- (17) Kullapere, M.; Mirkhalaf, F.; Tammeveski, K. Electrochemical Behaviour of Glassy Carbon Electrodes Modified with Aryl Groups. *Electrochim. Acta* **2010**, *56* (1), 166–173.
- (18) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20* (12), 5038–5045.
- (19) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Electrodeposition of Gold

179

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

**Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.**

- Nanoparticles on Aryl Diazonium Monolayer Functionalized HOPG Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (3), 1953–1960.
- (20) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13* (25), 6805–6813.
- (21) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Use of Catechol as Selective Redox Mediator in Scanning Electrochemical Microscopy Investigations. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (17), 7518–7524.
- (22) Lü, J.; Delamarche, E.; Eng, L.; Bennewitz, R.; Meyer, E.; Güntherodt, H. J. Kelvin Probe Force Microscopy on Surfaces: Investigation of the Surface Potential of Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **1999**, *15* (23), 8184–8188.
- (23) Nikiforov, M. P.; Zerweck, U.; Milde, P.; Loppacher, C.; Park, T. H.; Uyeda, H. T.; Therien, M. J.; Eng, L.; Bonnell, D. The Effect of Molecular Orientation on the Potential of Porphyrin-Metal Contacts. *Nano Lett.* **2008**, *8* (1), 110–113.
- (24) Zerweck, U.; Loppacher, C.; Otto, T.; Grafström, S.; Eng, L. M. Accuracy and Resolution Limits of Kelvin Probe Force Microscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71* (12), 125424.
- (25) Moser, J.; Verdaguer, A.; Jiménez, D.; Barreiro, A.; Bachtold, A. The Environment of Graphene Probed by Electrostatic Force Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (12), 123507.
- (26) Sadewasser, S.; Glatzel, T. Comment on “Electrostatic Force Microscopy on Oriented Graphite Surfaces: Coexistence of Insulating and Conducting Behaviors.” *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (26), 269701.

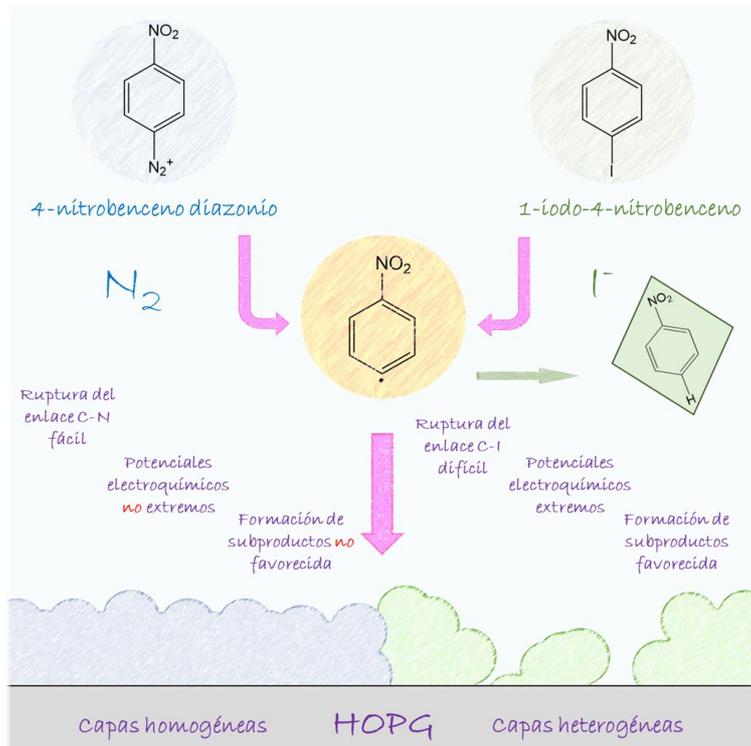
Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo



CAPITULO 7. PELÍCULAS DELGADAS PRODUCIDAS POR ELECTROGRAFTING USANDO SALES DE ARILDIAZONIO O YODUROS DE ARILO

En este capítulo se realizará la comparación del crecimiento de películas basadas en sales de arildiazonio o yoduros de arilo sobre HOPG. Las películas se generan bajo control potencioestático usando 1-iodo-4-nitrobenzene (INB) y 4-nitrobenzene diazonio (NBD). Para comprobar las propiedades de transferencia de carga en ambos sistemas se ha hecho uso de dos sondas redox, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ y dopamina. La morfología en la nanoescala de las películas generadas ha sido caracterizada por AFM. Los resultados muestran que, a pesar de que la reacción de electrografting para ambas especies está basada en la formación de un radical arilo y su anclaje sobre la superficie de HOPG, las condiciones electroquímicas requeridas y la generación de diferentes subproductos determinan las propiedades y la morfología de las películas en la nanoescala. Los resultados teóricos obtenidos por DFT para la evaluación de la adsorción de diferentes productos cuando se usan yoduros de arilo muestran el importante papel que pueden jugar a la hora de determinar la morfología de las películas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

7.1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN.

Como se ha comentado en los capítulos anteriores, el uso de sales de aril diazonio está ampliamente extendido debido a las grandes ventajas que presentan como, por ejemplo, su alta versatilidad.¹⁻³ Sin embargo, estas moléculas presentaban una gran desventaja desde el punto de vista electroquímico: la formación de multicapas de manera rápida que pasiva la superficie del electrodo.⁴

Aunque se han propuesto diferentes métodos para controlar el espesor⁵ de manera sencilla (líquidos iónicos,⁶ grupos protectores voluminosos,⁷ inhibidores radicalarios,⁸ etc.), en los últimos años se ha propuesto la posibilidad de usar otros precursores orgánicos de especies radicalarias para obtener películas de espesor nanométrico. En este sentido, moléculas con diferentes grupos funcionales como sales de sulfonio o iodonio han mostrado una buena actuación como agentes para realizar el *grafting*.⁹⁻¹¹ A pesar de que la estructura de estas moléculas es muy diferente, el mecanismo propuesto para todas ellas incluye la generación de un radical arilo que se ancla a la superficie. Sin embargo, las condiciones donde el *grafting* ocurre para cada especie son extremadamente dependientes de la facilidad para producir ese radical.¹²

Una de las propuestas más recientes dentro de las moléculas orgánicas que pueden actuar como precursores de especies radicalarias es el uso de yoduros de arilo.¹³ A pesar de que los yoduros de alquilo son conocidos como precursores del *grafting* para introducir cadenas alquílicas en superficies conductoras,^{14,15} los yoduros de arilo no han sido explorados en profundidad. Una de las características de estos yoduros de arilo es el alto potencial catódico donde la reacción ocurre. A estos potenciales, algunos radicales arilo (especie que puede sufrir *grafting*) puede ser reducido a un anión arilo (especie que no puede sufrir *grafting*) que evoluciona a una molécula protonada a través de una reacción química. Por ejemplo, si se usa iodobenceno, los productos obtenidos serán yoduro y benceno.¹³ Esta es la razón por la que el número de radicales es menor a medida que el potencial se hace más negativo y consecuentemente el número de moléculas ancladas puede ser controlado de una manera más fácil que para las sales de aril diazonio.⁹ Sin embargo, la manera en la que estas condiciones tan diferentes y los subproductos generados afectan al crecimiento de las capas orgánicas resultantes en la superficie del electrodo no está totalmente entendido.

Por ello, se ha llevado a cabo un estudio comparativo entre las capas generadas a partir de yoduros de arilo y sales de arildiazonio. Para ello, se han elegido dos moléculas equivalentes, que contienen un grupo -NO₂ como grupo funcional.

182

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

Los yoduros de arilo han sido ampliamente estudiados desde un punto de vista fundamental.¹⁶ Sin embargo, mientras que se han realizado algunos estudios basados en el *electrografting* del iodobenceno, la reducción del 1-yodo-4-nitrobenceno (INB) no ha sido estudiada en profundidad todavía. Nos parece interesante usar un yoduro de arilo sustituido con un grupo nitro debido a que se necesita un potencial más bajo para llevar a cabo la reducción comparado con una especie sin un grupo nitro como sustituyente. Esta característica ha sido observada previamente en otros haluros del arilo¹⁷ y puede ser explicada en base a su fuerte efecto inductivo electrón-atrayente, que provoca una importante disminución de la densidad electrónica del anillo aromático. Además, el uso del INB permite su comparación con la sal 4-nitrobenceno diazonio (NBD), que es la sal de arildiazonio más empleada en estudios de *electrografting*, ya que ambos precursores generan el mismo radical.

7.2 DETALLES EXPERIMENTALES.

7.2.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras se realizaron empleando pulsos de potencial. Los potenciales para llevar a cabo el *electrografting* fueron elegidos al mismo sobrepotencial, teniendo como referencia el potencial del pico de reducción, para obtener una fuerza impulsora similar para cada sistema. De esta manera, los potenciales seleccionados fueron de $E_{pulsos} = -1.6$ V y $E_{pulsos} = 0$ V para INB y NBD, respectivamente.

7.2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DFT

Para estudiar la energía de adsorción del nitrobenceno (NB) y el radical arilo sobre la superficie de C(0001), se ha empleado el esquema de funcionales no locales propuesto por Dion y colaboradores¹⁸, vdW-DF, y el funcional de intercambio Becke88 optimizado, opt-B88-vdW,¹⁹ para tener en cuenta las interacciones de vdW. Las funciones de onda electrónicas se expandieron con un conjunto base de ondas planas con una energía para el cutoff de 450 eV. El método PAW²⁰ fue utilizado para los núcleos atómicos con un potencial del tipo PBE. La superficie de C(0001) se representó con cinco capas atómicas, y un vacío de 16 Å separados cada dos *slabs*. Siguiendo el esquema de Monkhorst-Pack²¹, las mallas óptimas de puntos k fueron 3 x 3 x 1 para la integración numérica en el espacio recíproco de la estructura superficial (3 x 3). Se permitió la relajación de las tres capas superiores del grafito y de las coordenadas de las especies adsorbidas. Las posiciones atómicas se relajaron hasta que la fuerza de los átomos sin restricciones fue menor a 0.05 eV/Å. Los adsorbatos se colocaron solamente en un lado del slab y todos los cálculos incluyeron una corrección del dipolo.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Las especies fueron optimizadas en una caja asimétrica de $25 \times 22 \times 22 \text{ \AA}^3$. Los parámetros de la celda optimizados para el grafito fueron de $a_0=b_0=2.465 \text{ \AA}$ y $c_0=6.663 \text{ \AA}$. La distancia C-C en el plano fue de 1.41 \AA y la separación entre capas fue de 3.331 \AA , ambos coinciden razonablemente con los valores experimentales de 1.421 \AA y 3.354 \AA .

La energía de adsorción se calculó según la ecuación 7.1:

$$E_{ads} = E_{@-superficie} - E_{superficie} - E_{@} \quad (7.1)$$

Donde $E_{@-superficie}$, $E_{superficie}$ y $E_{@}$ corresponden a la energía total del sistema adsorbato-sustrato, la energía del slab de grafito cuando se eliminan las especies adsorbidas y la energía de la especie aislada, respectivamente. Un número negativo indica que la adsorción es exotérmica y favorable.

Se ha evaluado la energía libre de Gibbs de la adsorción (γ) en base a la energía total obtenida por DFT y que viene definida como:

$$\gamma = \frac{E_{ads}}{A} \quad (7.2)$$

Donde A es el área de la celda unidad de la superficie.

7.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ELECTROGRAFTING PARA NBD E INB.

Antes de comenzar, es necesario tener en mente la estructura química de las moléculas que vamos a emplear. La estructura química de ambos precursores consiste en un anillo aromático con un grupo nitro como sustituyente, pero se diferencian en el grupo funcional localizado en la posición *para*, un grupo diazonio para el NBD y un yoduro para el INB.

Antes de depositar las películas, se han obtenido los ciclovoltamogramas de ambos sistemas con el fin de caracterizar la ventana de potencial donde ocurre la reducción tanto para INB como para el NBD, sobre todo para el primer caso porque el segundo ya ha sido comentado en capítulos anteriores. En la Figura 7.1 se muestran los resultados obtenidos para el *electrografting* del INB y NBD sobre la superficie de HOPG.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

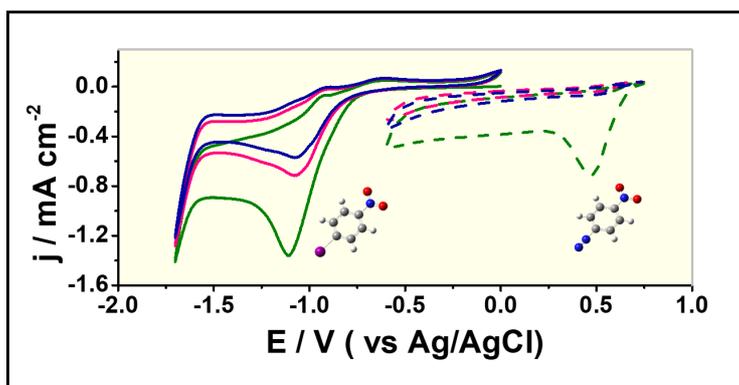


Figura 7.1. Tres voltamogramas cíclicos sucesivos del plano basal del electrodo de HOPG en una disolución 1 mM de INB + 0.1 M TBABF₄ en ACN (línea sólida) y en una disolución 1 mM NBD + 0.1 M TBABF₄ en ACN (línea discontinua). 1^{er} ciclo: verde; 2^o ciclo: rosa; 3^{er} ciclo: azul ($v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$).

En ambos casos el primer ciclo presenta una señal relacionada con la reducción de moléculas, la formación de una especie radicalaria y el anclaje de dicha especie en el plano basal del HOPG. En primer lugar, podemos observar que la diferencia más importante entre el INB y el NBD es la ventana de potencial donde ocurre el *electrografting*. Para el NBD se puede observar un pico situado a 0.45 V mientras que el valor observado para el correspondiente al INB es mucho más catódico, sobre -1.15 V. Además, en el *scan* de vuelta y sólo para el caso del INB, aparecen algunas señales electroquímicas, alrededor de -0.9 V, relacionadas con la oxidación del anión radical nitrobenzeno reducido previamente.²³ Estas respuestas electroquímicas tan diferentes están basadas en la facilidad para reducirse y formar radicales arilo en la disolución del precursor utilizado. Se sabe que las moléculas de yoduros de arilo son más estables que las sales de arildiazonio.¹³ Por tanto, estas últimas pueden formar especies radicalarias en un proceso más favorecido termodinámicamente que el correspondiente a los yoduros de arilo. Esto se ha observado previamente para sales de iodonio, sulfonio o, incluso, yoduros^{9,13} y es la base de que el *grafting* para estas moléculas no sea espontáneo, cosa que sí ocurre para las sales de arildiazonio.

Por otro lado, mientras que en el segundo y tercer ciclo para el NBD el pico de reducción desaparece, para el INB siempre está presente. Este hecho está relacionado con el cubrimiento casi completo de la superficie y la imposibilidad de incorporar nuevas moléculas que existe en el caso del NBD.^{24,25} En otras palabras, esto indica de manera clara que en el primer barrido para el NBD, la superficie de HOPG queda completamente cubierta mientras que las moléculas de

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

INB están constantemente enlazándose al sustrato. Además, hay que tener en cuenta que el pico a -1.15 V para el INB incluye también la reducción de los grupos nitro que hay en la superficie.²⁶

A pesar de que el potencial de reducción es muy diferente para NBD e INB, esta no es la única diferencia en su reducción electroquímica. En cuanto al INB, la ruptura del enlace carbono-halógeno puede, dependiendo de la estructura química de la molécula, tener lugar a través de un solo paso o de dos pasos distintos.¹⁷ En el caso de los haluros de arilo con un sustituyente nitro, la presencia de un grupo desactivante como este, hace que esta reacción se produzca a través de un procesos de dos pasos.^{17,27} Esto es posible debido a la habilidad del grupo nitro para acomodar el primer electrón por su deslocalización en el orbital π^* . Por tanto, este mecanismo implica la formación de un anión radical arilo con una gran estabilidad.¹⁷ En un segundo paso, el enlace C-I se rompe dando lugar a la formación de un radical arilo y anión yoduro. En el potencial donde esto ocurre ($E \approx -0.98$ V vs SCE), puede ocurrir la formación de un anión de arilo y su subsecuente protonación, mientras que en el caso de las sales de arildiazonio, cuyo *electrografting* ocurre a potenciales mucho más positivos, esto es bastante improbable.

En el caso de las sales de arildiazonio, la generación de especies radicalarias consiste en un proceso concertado (ruptura directa sin intermedio).²⁸ Por tanto, tal y como se ha comentado, cuando se usan haluros de arilo, la situación es más compleja. En este caso, se genera un intermedio antes de obtener el radical arilo. Para el INB, el mecanismo debería consistir en un proceso implicando un intermedio y más lento comparado con el NBD.¹⁶ Estos aspectos mecanísticos podrían tener una influencia importante en la cinética y el rendimiento de la reacción de producción de radicales arilo. En el caso de un proceso concertado, los radicales arilo se generan cerca de la superficie del electrodo, mientras que para el caso de los haluros, esto puede ocurrir cerca de la superficie del electrodo (proceso rápido ECE) o en el seno de la disolución (proceso lento DISP).²⁹ Así, el mecanismo de la reducción determina tanto la concentración como la distancia con respecto a la superficie del electrodo donde se generan las especies radicalarias en disolución. Todos estos factores podrían influir en el proceso de *electrografting* y en las propiedades de las capas generadas.

7.4. CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS DE NBD E INB.

Para caracterizar la morfología de las películas generadas se ha realizado un estudio de AFM. La Figura 7.2 muestra las imágenes AFM de la superficie del plano basal del HOPG modificada a partir de INB (Figuras 7.2 a-c) y NBD (Figuras 7.2 d-f). Las películas se han generado aplicando un

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

pulso de potencial para la reducción de los precursores durante diferentes tiempos. El potencial aplicado ha sido elegido en base al potencial de pico de reducción observado para cada precursor. Con el fin de obtener condiciones donde se pudiera realizar una comparación para cada una de las especies, se ha escogido el mismo sobrepotencial de 0.45 V más catódico con respecto al potencial de pico para la preparación de las muestras tanto de INB como de NBD. Por tanto, los potenciales escogidos son de $E_{\text{pulso}} = -1.6$ V para el INB y $E_{\text{pulso}} = 0$ V para el NBD, aplicándose durante tiempos de 10, 60 y 300 s. Cuando se usan para el *electrografting* sales de arildiazonio, una película cubre homogéneamente la superficie entera,³⁰ dependiendo su espesor del tiempo del pulso de potencial.³¹ En las Figuras 7.1a y 7.1d se pueden observar las capas generadas para $t=10$ s en el caso del INB y NBD, respectivamente. Es interesante observar cómo, en contraste con el NBD, cuando se usa INB se pueden observar sólo algunas islas de 1-2 nm de altura sobre la superficie de HOPG. Este bajo cubrimiento (alrededor del 35-45%) se puede relacionar con la baja cantidad de especies radicalarias generadas cuando se usa INB en comparación con el NBD. Además, la altura de estas islas se corresponde con la altura de dos moléculas perpendiculares a la superficie (0.8 nm por molécula²⁵), estando por tanto favorecido un crecimiento 3D para el INB en vez de un crecimiento 2D. Para el NBD, el mecanismo de crecimiento consiste en la formación de un enlace covalente de un radical arilo en la posición orto (con respecto al grupo nitro) de las especies ya ancladas a la superficie. De Feyter y colaboradores han probado a partir de medidas de AFM que estas películas de poliarilos se obtienen incluso en condiciones de baja concentración, mostrando que el anclaje del radical a las moléculas ya adsorbidas está favorecido cinéticamente.³² El punto clave es que durante el crecimiento, las moléculas ancladas desarrollan una capa de difusión local que resulta finalmente en la aparición de zonas de exclusión alrededor de ellas, limitando así el número de moléculas nuevas que pueden sufrir *grafting* alrededor de las moléculas ya ancladas.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

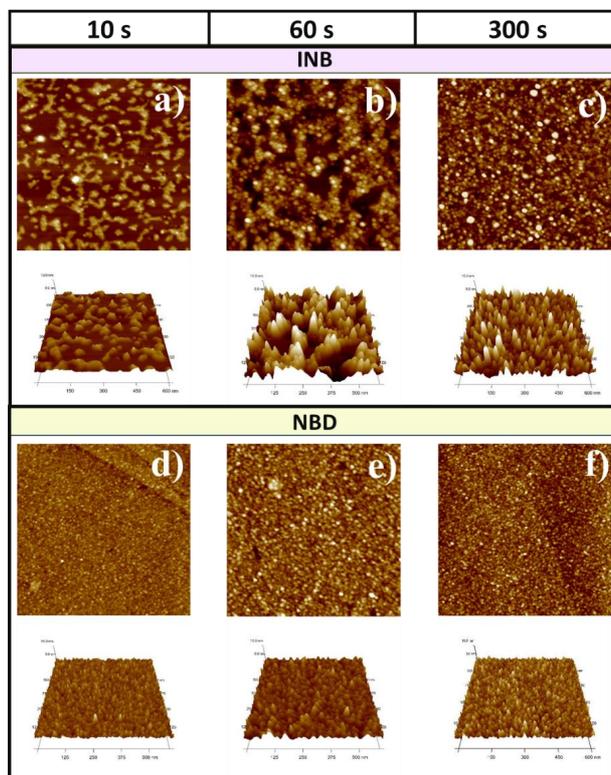


Figura 7.2. Imágenes AFM ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) para: la aplicación de un pulso de potencial de $E_{\text{pulso}} = -1.6\ \text{V}$ en una disolución de $1\ \text{mM INB} + 0.1\ \text{M TBABF}_4$ durante a) 10 s, b) 60 s y c) 300 s; la aplicación de un pulso de potencial de $E_{\text{pulso}} = 0\ \text{V}$ en una disolución de $1\ \text{mM NBD} + 0.1\ \text{M TBABF}_4$ durante d) 10 s, e) 60 s y f) 300 s. Se incluyen imágenes 3D ($0.6\ \mu\text{m} \times 0.6\ \mu\text{m}$) en todos los casos, debajo de la imagen correspondiente en 2D.

Por otro lado, cuando se aplican tiempos largos de pulso en la disolución de NBD, la superficie de HOPG queda todavía cubierta por un film granular muy homogéneo con una cantidad baja de agujeros o defectos. Sin embargo, cuando se analizan las imágenes para tiempos largos en el caso del INB, es evidente que encontramos una superficie claramente más heterogénea. Debe tenerse en cuenta que la superficie de HOPG nunca resulta homogéneamente cubierta cuando se usa INB. Incluso cuando se usan tiempos de $t=300\ \text{s}$, la superficie está todavía modificada por una capa que presenta un importante número de defectos y agujeros. Con estos resultados se puede extraer una conclusión: el NBD tiende a formar capas compactas y homogéneas que

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

cubren la superficie entera mientras que el INB tiende a formar parches 3D distribuidos aleatoriamente en la superficie.

Estos resultados se confirman cuando se realiza un análisis de la rugosidad de las diferentes imágenes. Los valores para este parámetro se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Rugosidad (R_q) extraída de las imágenes topográficas en la Figura 7.2.

Tiempo / s	R_q (NBD) / nm	R_q (INB) / nm
10	0.78	0.87
60	1.12	3.64
300	0.96	2.39

Para las capas generadas usando NBD, la rugosidad es prácticamente constante con el tiempo. Sin embargo, cuando se usa INB los valores son significativamente mayores y muestran una dependencia alta con el tiempo. Es interesante observar cómo para $t=300$ s, la rugosidad de ambos sistemas disminuye, hecho relacionado con la disminución de áreas descubiertas en la superficie.

7.5. ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE NITROBENCENO.

Antes de empezar a realizar el estudio teórico es necesario prestar atención al mecanismo propuesto para el *electrografting* de una especie con fórmula general ArX ($X= N_2^+$, I, etc.), que se muestra en la Figura 7.3.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/	
Identificador del documento: 1609111	Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
 Estudio experimental y teórico.

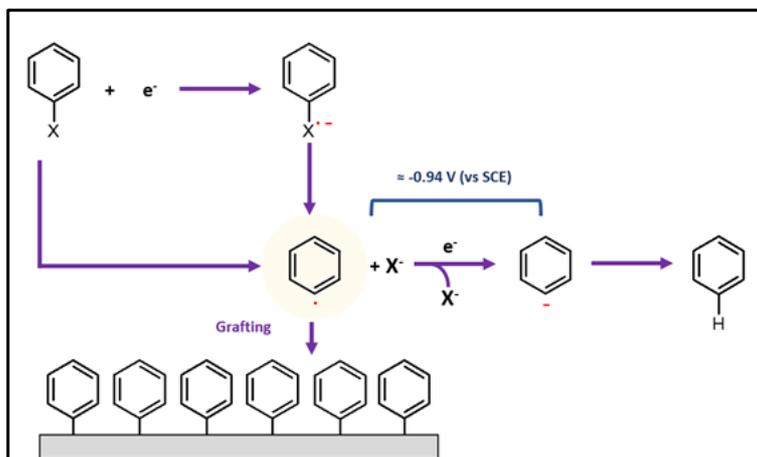


Figura 7.3. Mecanismo general para el *electrografting* de especies ArX (X = N₂⁺, I, etc.)

Un punto crucial para entender las diferencias entre la morfología de las capas generadas a partir de NBD e INB está relacionado con el valor del potencial en el que se reduce el radical arilo. Siguiendo la Figura 7.3, el radical arilo se reduce a anión arilo y subsecuentemente a benceno a un potencial alrededor de -0.98 V vs SCE .¹² Cuando se usa una sal de arildiazonio, el proceso de *grafting* ocurre a un potencial lo suficientemente positivo para impedir esta reacción secundaria. Por el contrario, para el INB, el potencial de reducción es lo suficientemente negativo para producir la reducción de una cierta cantidad de radicales arilo, produciendo una disminución en la cantidad de ellos que pueden sufrir la reacción de *electrografting*. Este efecto es más importante para aquellas moléculas que requieren un potencial más negativo para ser reducidas.¹³

Finalmente se debe tener en cuenta otro factor. La superficie C(0001) es una superficie carbonosa que estabiliza moléculas orgánicas por un proceso de fisorción a través de interacciones π - π stacking. Debe tenerse en cuenta que se genera, como consecuencia de la reducción de los radicales arilo, nitrobenzono (NB), una molécula aromática. Con el objetivo de analizar la posible adsorción competitiva entre el NB y los radicales arilo, se ha realizado un estudio teórico por DFT de la adsorción de estas especies sobre una superficie de HOPG.³³

La superficie de HOPG ha sido modelada con una celda unidad (3 x 3) de cinco capas de espesor. Esto se corresponde con un cubrimiento de 1/18, una molécula adsorbida por dieciocho átomos de carbono de la capa superficial (Figura 7.4).

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

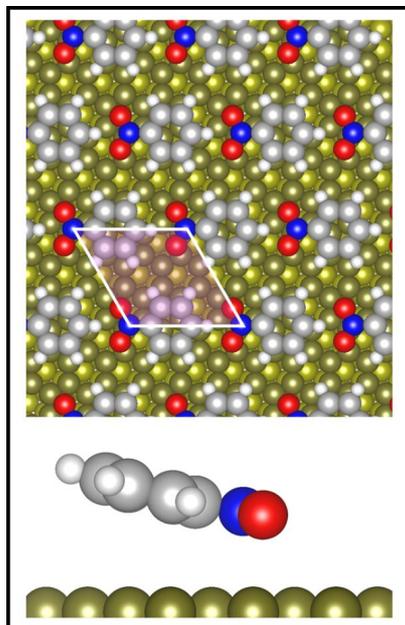


Figura 7.4. Vista desde arriba y lateral de las estructuras optimizadas de la red (3 x 3) para el NB sobre la superficie de C(0001).

Se ha estudiado la estructura electrónica de la molécula de NB y el radical colocado paralelo al plano basal del grafito. Para analizar la adsorción competitiva entre estas especies y el radical arilo anclado desde un punto de vista de los cálculos ab initio, tiene que evaluarse la energía de adsorción. Los valores de la energía de adsorción, E_{ads} , son de -0.99 eV (NB) y -0.62 eV (radical arilo) tal y como se muestra en la Tabla 7.2. En el capítulo anterior vimos que la E_{ads} del radical anclado a la superficie en una configuración perpendicular a la superficie se estimó para una celda unidad (2 x 2)-C(0001) con el mismo funcional, estando su valor alrededor de -0.69 eV. A pesar de que la E_{ads} para el NB es mayor que para el radical arilo anclado, este parámetro, que refleja la fuerza de interacción entre un adsorbato y el sustrato, no es el único parámetro para predecir la estabilidad de una estructura superficial cuando el cubrimiento superficial no es el mismo en dos sistemas. Es necesario tener en cuenta la importante influencia de la concentración del adsorbato, $\theta=0.055$ (NB) y $\theta=0.125$ (radical arilo anclado). La celda unidad (3x3) es la de tamaño más pequeño capaz de acomodar las especies adsorbidas analizadas en el estudio de DFT que se está realizando. En este sentido, la energía libre superficial (γ) es el parámetro apropiado para analizar los datos energéticos en este caso. Así, si observamos la

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Tabla 7.2 vemos que el valor de γ para la molécula de NB es $-20.99 \text{ meV \AA}^{-2}$, ligeramente menos estable que para el radical arilo que ha sufrido el *grafting*, $-32.77 \text{ meV \AA}^{-2}$. Además, hemos calculado la energía superficial para el radical arilo fisisorbido en una configuración paralela al sustrato para compararlo con la especie quimisorbida. El valor obtenido en este caso es de $-13.09 \text{ meV \AA}^{-2}$, mucho menos estable que la especie anclada. Así, la quimisorción de este radical arilo es más estable que la fisisorción del NB o de los radicales arilo.

Tabla 7.2. Parámetros energéticos para los cálculos DFT.

Estructura superficial	NB-(3 x 3)	Radical-(3 x 3)	Radical-(2 x 2)
Sitio de adsorción	Paralelo	Paralelo	Perpendicular (top)
θ	0.055	0.055	0.125
E_{ads} / eV	-0.99	-0.62	-0.69
$\gamma / \text{meV \AA}^{-2}$	-20.99	-13.09	-32.77

Teniendo en cuenta estos resultados por DFT, la fisisorción de la molécula de NB es competitiva con el *grafting* del radical arilo sobre la superficie. Además, a pesar de que el yoduro se adsorbe específicamente en electrodos metálicos, sobre superficies carbonosas y a potenciales tan negativos, la competición de este adsorbato no es tan importante como la de la molécula de NB¹⁷ y por esa razón no ha sido incluido en este estudio. Este comportamiento contrasta con la reducción de sales de arildiazonio donde sólo se genera N₂ como subproducto y se usan condiciones donde se evita en gran medida la formación del anión arilo. Por otro lado, la presencia de intermedios, dímeros o polímeros generados durante el proceso de *electrografting* no puede ser descartada. No obstante, estas especies no parecen ser las principales implicadas en el mecanismo comentado.

En conclusión, la presencia de estos agujeros en las capas generadas a partir del INB como precursor podrían ser explicadas por la fisisorción de moléculas producidas por la reducción del anión arilo, que bloquean el acceso de los radicales arilo a la superficie.

Para apoyar esta conclusión se han realizado algunos experimentos usando voltametría cíclica en vez de pulsos potencioestáticos, y que se muestran en la Figura 7.5. Durante el ciclado del potencial se desorben las especies fisisorbidas y, como consecuencia, se obtiene un alto

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

recubrimiento superficial. Tras registrar 10 ciclos de potencial en la disolución de INB, las capas obtenidas muestran un perfil irregular en su altura, que confirma el crecimiento no homogéneo de las capas y la importancia de las especies adsorbidas.

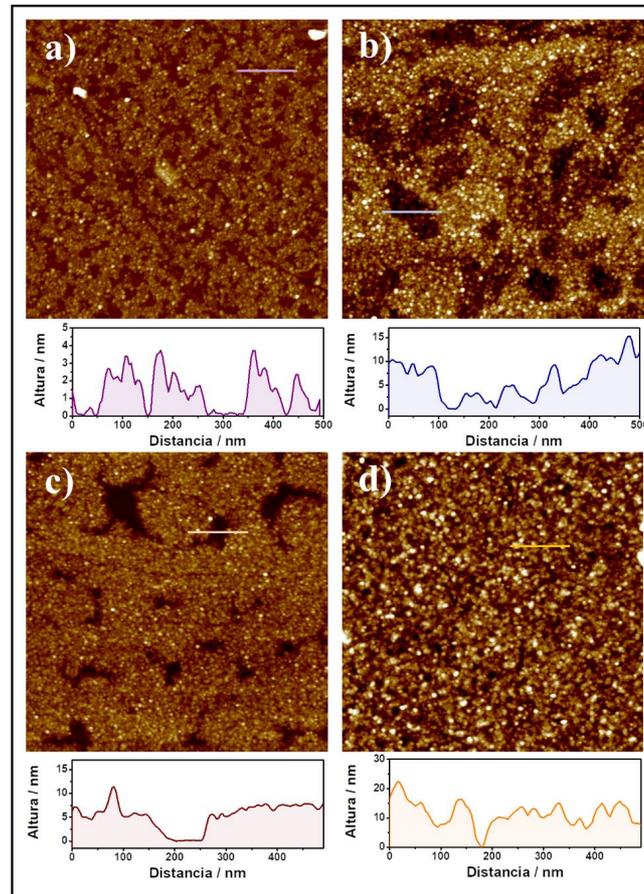


Figura 7.5. Imágenes AFM (2 μm x 2 μm) obtenidas en una disolución 0.1mM INB + 0.1 M TBABF₄ tras a) 1 ciclo y b) 10 ciclos y una disolución 1mM INB + 0.1 M TBABF₄ tras c) 1 ciclo y d) 10 ciclos. Se incluye una sección transversal en cada imagen.

7.6. PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA DE CARGA EN PELÍCULAS DE INB Y NBD.

Para comprobar la transferencia electrónica en las superficies modificadas con INB y NBD bajo diferentes condiciones, se han empleado las sondas redox Fe(CN)₆³⁻/ Fe(CN)₆⁴⁻ y dopamina. Los resultados se pueden observar en la Figura 7.6.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015. Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección https://sede.ull.es/validacion/		
Identificador del documento: 1609111		Código de verificación: ATzJxj2V
Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA		25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

Como se ha comentado anteriormente, la sonda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es capaz de sufrir el proceso de transferencia de carga a través de las capas por efecto túnel si el espesor de dicha película es lo suficientemente bajo. Por el contrario, esto no ocurre para la dopamina, que debe primero adsorberse sobre el electrodo limpio.^{34,35} Este hecho fue comentado extensamente para las capas de NBD en el Capítulo 5.³⁰ Como se puede observar en la Figuras 7.6 a y c, para las capas utilizando INB, cuanto mayor espesor tiene la película, más irreversible es la respuesta electroquímica, a pesar de que las dos sondas utilizadas dan una señal apreciable.

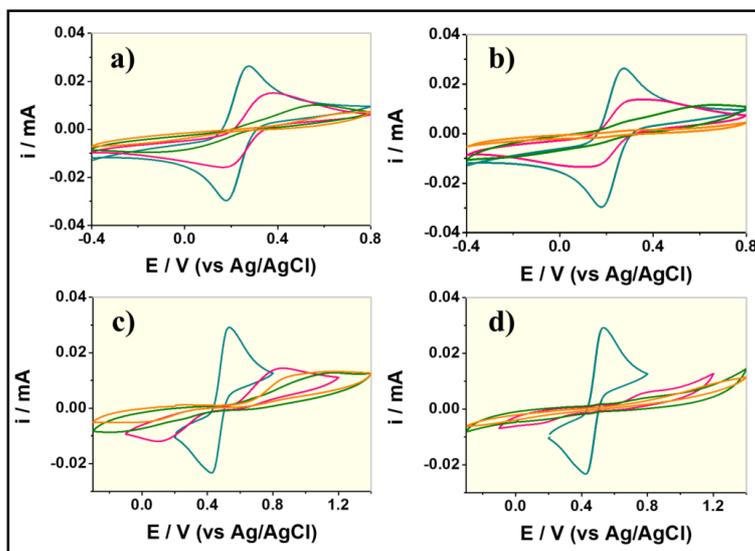


Figura 7.6. Voltamogramas cíclicos mostrando la respuesta electroquímica (cian: HOPG limpio; rosa: pulso de 10 s; verde: pulso de 60 s; naranja: pulso de 300 s) de a) 1 mM de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 0.1 M KCl para las capas de INB; b) 1 mM de dopamina + 0.01 M H_2SO_4 para las capas de INB; c) 1 mM de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 0.1 M KCl para las capas de NBD; d) 1 mM de dopamina + 0.01 M H_2SO_4 para las capas de NBD.

Para tiempos largos ($t=300$ s), la superficie resulta casi prácticamente bloqueada para las sondas redox en el caso del NBD mientras que para el INB siempre existe una cierta respuesta.

Lo interesante es que mientras que el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es útil para caracterizar el comportamiento electroquímico de la superficie de una manera global, el uso de la dopamina nos ayuda a detectar diferencias en el estado de la superficie.^{35,36} La dopamina es muy sensible a la presencia de pequeños agujeros o defectos en la capa orgánica.^{30,36} Esto es debido a que necesita penetrar y difundir a través de los poros y agujeros de la capa orgánica para entrar en

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

contacto con la superficie libre de HOPG. Así, en el caso del NBD, mientras que la dopamina es detectable para tiempos bajos, su respuesta resulta totalmente bloqueada para tiempos mayores de 60 s. Por el contrario, para el caso del INB, la dopamina siempre muestra una respuesta observable para cualquier tiempo. Este hecho está de acuerdo con la presencia de defectos, agujeros e irregularidades detectadas por AFM en la superficie.

En conclusión, nuestros resultados muestran que los yoduros de arilo pueden ser usados para funcionalizar superficies de HOPG. Con una combinación de datos electroquímicos e imágenes de AFM hemos podido determinar que las condiciones extremas que se usan para obtener estas capas resulta en un crecimiento heterogéneo con una alta densidad de agujeros y defectos comparándolo con las películas basadas en sales de arildiazonio. Este hecho permite la fabricación de capas con diferentes espesores dependiendo del tiempo de *electrografting* usado a pesar de que aparecen algunas áreas de sustrato libres. Estas áreas podrían ser usadas en un futuro para incorporar un segundo elemento, bien sea un metal por electrodeposición u otras moléculas para generar capas mixtas, y como consecuencia se pueden emplear en la generación de superficies bifuncionales.

7.7. CONCLUSIONES.

- Se han empleado dos precursores distintos para la obtención de capas orgánicas basadas en grupos arilo. A través de experimentos de voltamperometría cíclica se han determinado los potenciales de reducción, siendo -1.15 V para el INB y + 0.45 V para el NBD.
- Las imágenes de AFM revelan que las capas generadas para el INB son menos homogéneas que las correspondientes a NBD.
- La presencia de agujeros y defectos fue confirmada mediante el uso de dos sondas redox, dopamina y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.
- Todos los datos obtenidos muestran que, a pesar de que la formación del radical es la base para el proceso electroquímico, el uso de diferentes precursores y, en consecuencia, diferentes condiciones de *electrografting*, afecta de manera drástica a la homogeneidad y morfología de las capas generadas.
- Estos hechos pueden ser explicados por la reducción parcial del radical arilo, vía una reacción lateral, a nitrobenceno en el caso de utilizar INB que es improbable que ocurra empleando NBD.

195

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

- Los cálculos teóricos realizados muestran que la adsorción competitiva del nitrobenzeno, NB, con el *grafting* del radical arilo sobre la superficie puede explicar la presencia de agujeros en las películas generadas por este precursor.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34

Capítulo 7. Comparación de la morfología en películas delgadas producidas por electrografting usando sales de arildiazonio o yoduros de arilo

7.8. REFERENCIAS.

- (1) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3995.
- (2) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429.
- (3) Bard, A. J.; Zoski, C. G. *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances. Volume 26*; 2015.
- (4) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570–4575.
- (5) Breton, T.; Downard, A. J. Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers. *Australian Journal of Chemistry.* **2017**, *70*(9), 960–972.
- (6) Fontaine, O.; Ghilane, J.; Martin, P.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. Ionic Liquid Viscosity Effects on the Functionalization of Electrode Material through the Electroreduction of Diazonium. *Langmuir* **2010**, *26* (23), 18542–18549.
- (7) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14039–14041.
- (8) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (14), 2905–2909.
- (9) Koefoed, L.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Grafting of Aryl Diazonium, Iodonium, and Sulfonium Salts in Unusual Patterns by Exploiting the Potential Gradient in Bipolar Electrochemistry. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (3), 495–501.
- (10) Vase, K. H.; Holm, A. H.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Immobilization of Aryl and Alkynyl Groups onto Glassy Carbon Surfaces by Electrochemical Reduction of Iodonium Salts. *Langmuir* **2005**, *21* (18), 8085–8089.
- (11) Vase, K. H.; Holm, A. H.; Norrman, K.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electrochemical Surface Derivatization of Glassy Carbon by the Reduction of Triaryl- And Alkyldiphenylsulfonium Salts. *Langmuir* **2008**, *24* (1), 182–188.
- (12) Koefoed, L.; Vase, K. H.; Stenlid, J. H.; Brinck, T.; Yoshimura, Y.; Lund, H.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. On the Kinetic and Thermodynamic Properties of Aryl Radicals Using Electrochemical and Theoretical Approaches. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (12), 3212–3221.
- (13) Koefoed, L.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Covalent Modification of Glassy Carbon Surfaces by Electrochemical Grafting of Aryl Iodides. *Langmuir* **2017**, *33* (13), 3217–3222.
- (14) Hetemi, D.; Hazimeh, H.; Decorse, P.; Galtayries, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. One-Step Formation of Bifunctional Aryl/Alkyl Grafted Films on Conducting Surfaces by the Reduction of Diazonium Salts in the Presence of Alkyl Iodides. *Langmuir* **2015**, *31* (19), 5406–5415.
- (15) Hetemi, D.; Kanoufi, F.; Combellas, C.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Electrografting of Alkyl Films at Low Driving Force by Diverting the Reactivity of Aryl Radicals Derived from Diazonium Salts. *Langmuir* **2014**, *30* (46), 13907–13913.
- (16) Hammerich, O.; Speiser, B. *Organic Electrochemistry*; 2016.
- (17) Isse, A. A.; Berzi, G.; Falciola, L.; Rossi, M.; Mussini, P. R.; Gennaro, A. Electrocatalysis and Electron Transfer Mechanisms in the Reduction of Organic Halides at Ag. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39* (11), 2217–2225.
- (18) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24), 246401.
- (19) Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Chemical Accuracy for the van Der Waals Density

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATZJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

- Functional. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22* (2), 22201.
- (20) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (21) Monkhorst, H.; Pack, J. Special Points for Brillouin Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- (22) Pearson, W. B. (William B.; Raynor, G. V. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*.
- (23) Ceccato, M.; Bousquet, A.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts to Prepare Conducting Organic Films of High Thickness. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (6), 1551–1557.
- (24) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884.
- (25) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20* (12), 5038–5045.
- (26) Lawless, J. G.; Hawley, M. D. Mechanistic Studies of the Decomposition of Halonitrobenzene Anion Radicals. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1969**, *21* (2), 365–375.
- (27) Gallardo, I.; Soler, S. Electrochemically Promoted Arylation of Iodoaromatics. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *799*, 9–16.
- (28) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (1), 201–207.
- (29) Pause, L.; Robert, M.; Savéant, J. M. Can Single-Electron Transfer Break an Aromatic Carbon - Heteroatom Bond in One Step? A Novel Example of Transition between Stepwise and Concerted Mechanisms in the Reduction of Aromatic Iodides. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(30), 7158–7159.
- (30) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Electrodeposition of Gold Nanoparticles on Aryl Diazonium Monolayer Functionalized HOPG Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (3), 1953–1960.
- (31) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (14), 2905–2909.
- (32) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; et al. Covalent Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520–5535.
- (33) González, M. C. R.; Carro, P.; Vázquez, L.; Creus, A. H. Mapping Nanometric Electronic Property Changes Induced by an Aryl Diazonium Sub-Monolayer on HOPG. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (42), 29218–29225.
- (34) McCreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108*(7), 2646–2687.
- (35) DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (20), 4594–4602.
- (36) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Use of Catechol as Selective Redox Mediator in Scanning Electrochemical Microscopy Investigations. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (17), 7518–7524.

198

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Conclusiones.

CONCLUSIONES

Como hemos visto a lo largo de esta tesis, entender cómo se adsorbe una molécula sobre una superficie no es una tarea sencilla. Sin embargo, la combinación del estudio de su adsorción en la nanoescala combinado con los datos resultantes de los modelos teóricos pueden ayudar a dilucidar tanto su estructura como aspectos fundamentales de las interacciones con la superficie o entre moléculas, que tienen un papel importante en lo que está ocurriendo en la superficie. Aunque en cada uno de los capítulos se han comentado las conclusiones obtenidas durante su desarrollo, a continuación, se comentarán las principales conclusiones extraídas durante la realización y preparación de esta tesis doctoral.

- *Moléculas organosulfuradas sobre superficies de Au(111).*
 1. Se han estudiado la adsorción sobre Au(111) de sistemas binarios aromáticos-alifáticos formados por ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) y undecanotiol (UDT). A partir del estudio de las curvas de electrodesorción de SAMs formadas por coadsorción de ambos componentes, se ha podido observar que la estabilidad del 4-MBA mejora en presencia de UDT. Esto ha sido interpretado en términos de una interacción atractiva entre moléculas de naturaleza aromática y alifática. Otra observación experimental significativa para estas SAMs es que, a igualdad de proporción en la superficie para ambas moléculas, no se observan *pits* en las imágenes STM. Esto ha sido explicado en base a los modelos estructurales propuestos para ambos tioles.
 2. Se han estudiado también SAMs puras de cada uno de los componentes. Las imágenes STM de las SAMs de 4-MBA a baja concentración revelan una red diluida ($\sqrt{3} \times 4$) que se caracteriza por la ausencia de islas de vacancias o *pits*, lo que se relaciona con la no presencia de adátomos de Au en la superficie. También se procedió a la formación y

199

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

caracterización de una red más densa para este tiol, aumentando la concentración y el tiempo de autoensamblado. El análisis por STM confirma que esta red sí presenta *pits*, proponiéndose, por tanto, la existencia de complejos tipo 4-MBA-Au_{ad}-4-MBA para este caso. Ambas redes fueron estudiadas desde el punto de vista teórico confirmando los datos obtenidos experimentalmente en cuanto a la estructura y estabilidad de las redes.

3. La SAM pura de UDT presenta la red ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, típica de los alcanotioles de cadena larga sobre Au(111). Las imágenes STM muestran una cantidad importante de islas de vacancias. Este hecho es coherente con la formación de complejos “*staples*” del adsorbato con los adátomos de Au.
4. Mediante Espectroscopia de Efecto Túnel (STS) se ha demostrado que las SAMs de 4-MBA y UDT tienen una conductancia claramente diferente. Esto tiene su explicación en la presencia de estados llenos cerca del nivel de Fermi correspondientes al S y al anillo bencénico del 4-MBA.
5. Se ha comparado la estructura superficial de las SAMs sobre Au(111) de dos isómeros de la misma molécula, ácido 4-mercaptobenzoico (4-MBA) y ácido 2-mercaptobenzoico (2-MBA). A través de este estudio, se ha evaluado el efecto de las interacciones O-metal en la estructura, cubrimiento y evolución temporal de las SAMs. Los resultados de DFT, STM y XPS indican que, en el caso del 2-MBA, la difusión superficial está impedida debido a las barreras de energía adicionales que introduce la interacción O-metal. Esta baja difusión resulta en un desorden mayor, dominios de tamaño más pequeño y la imposibilidad de la transición a fases más densas.

- **Electrografting de especies altamente reactivas sobre superficies basadas en carbón.**

6. Se han descrito las condiciones experimentales para realizar una modificación controlada, desde una multicapa hasta una submonocapa, de un sustrato bien definido como el Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG). Mediante el uso de un inhibidor del proceso de polimerización de las sales de arildiazonio (2,2-difenil-1-picrilhidracilo, DPPH) se ha generado una superficie funcionalizada con potenciales aplicaciones electroquímicas.
7. Las monocapas generadas mostraron un recubrimiento del 70-80% y un espesor de 0.8 nm, coherente con la altura de una molécula. Además, estos sustratos modificados presentan conductividad eléctrica suficiente para permitir realizar procesos electroquímicos sobre el electrodo modificado.

200

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Conclusiones.

8. Se ha estudiado la electrodeposición de oro sobre la superficie de HOPG modificada. Los resultados indican que este proceso resulta altamente favorecido sobre la capa orgánica en comparación con el sustrato sin modificar. El mecanismo de nucleación y crecimiento es progresivo y da lugar a nanopartículas de oro hemisféricas distribuidas de manera homogénea sobre la superficie y con tamaño bien controlado dependiente del potencial.
9. Se han realizado cálculos teóricos basados en DFT cuyos resultados muestran que la molécula de NBD se adsorbe casi perpendicularmente a la superficie de C(0001). Además, se produce una reducción del momento dipolar del sistema NBD/C(0001) tras la adsorción de la molécula, que tiene su origen en el reagrupamiento de carga en la interfase como consecuencia de la adsorción. También se ha encontrado que la adsorción del NBD da origen a un aumento de la función trabajo.
10. Se han medido las propiedades eléctricas en la nanoescala de la monocapa de NBD sobre la superficie de HOPG. Los resultados muestran que existe un contraste claro entre las zonas cubiertas y descubiertas cuando se realizan medidas de EFM aplicando -2 V a la punta. Esto tiene su origen en la existencia del dipolo calculado teóricamente. Por último, las medidas de KPFM muestran zonas con diferente potencial de superficie dependiente del cubrimiento parcial en cada zona. Esto puede ser explicado en términos de las diferencias en la función trabajo.
11. Se han comparado dos precursores de radicales arilo con distintos grupos salientes, 4-nitrobenceno diazonio (NBD) y 1-iodo-4-nitrobenceno (INB). Se ha demostrado mediante el uso de voltamperometría cíclica que los potenciales de reducción son muy diferentes para cada especie. Las imágenes de AFM muestran que la formación de las capas empleando INB da lugar a capas menos homogéneas que para el NBD. A pesar de que la formación del mismo radical es la base para el proceso de *electrografting* en ambos, las diferentes condiciones electroquímicas para su formación afecta de manera drástica a la homogeneidad y morfología de las capas generadas.
12. Se ha explicado el origen de esta inhomogeneidad en base a la reducción parcial del radical arilo, vía una reacción lateral, a nitrobenceno en el caso de utilizar INB que es improbable que ocurra empleando NBD. Los cálculos teóricos realizados muestran que la adsorción competitiva del nitrobenceno, NB, con el *grafting* del radical arilo sobre la superficie puede explicar la presencia de agujeros en las películas generadas por este precursor.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

202

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Conclusions

CONCLUSIONS

To understand how a molecule is adsorbed on a surface is not an easy task, as it has been demonstrated in this thesis. However, the combination of experimental information in the nanoscale and theoretical data can shed light to both the structure and the molecule-surface and molecule-molecule interactions. These facts play an important role on the physicochemical phenomena on the surface. Although the main conclusions have been included in each chapter, the general ideas and conclusions of this thesis will be commented in the following.

- *Organosulfur compounds on Au(111) surfaces.*
1. Binary aromatic/aliphatic systems formed by 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) and undecanethiol (UDT) have been characterized. Their electrodesorption curves for SAMs generated by coadsorption of the components show an improvement in the 4-MBA stability when UDT molecules are incorporated. This fact implies the existence of aromatic-aliphatic attractive interactions. Another significant observation for these binary systems is that, for equivalent amount of both molecules on the surface, there are not vacancy islands in the STM images. This absence of pits has been explained in terms of the structural models proposed for each molecules.

203

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas. Estudio experimental y teórico.

2. Pure SAMs for both components have been deeply characterized. For 4-MBA, a ($\sqrt{3} \times 4$) surface lattice has been found on Au(111) for low concentrations. Moreover, the absence of vacancy islands can be observed in the STM images. This fact can be explained in terms of non-formation of adatoms complexes. In contrast, for higher concentrations of 4-MBA, a dense and disordered lattice can be found. In this case, STM images show the presence of vacancy islands on the surface related with the formation of 4-MBA-Au_{ad}-4-MBA complexes. These experimental observations have been confirmed by structural and energetic data obtained through DFT-based calculations.
 3. For UDT, a ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° typical structure for alkanethiols has been found. Moreover, STM images show a high amount of vacancy islands. This fact is related with the formation of staples complex of the adsorbate with adatoms of the surface.
 4. Using STS measurements, it has been demonstrated that 4-MBA and UDT SAMs have a very different conductance. This can be explained in terms of the presence of filled-states of 4-MBA near the Fermi level coming from the S atom and the phenyl ring.
 5. The influence of the O-metal interactions on the structure, coverage and phase transitions of SAMs has been studied through the analysis of two isomers: 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) and 2-mercaptobenzoic acid (2-MBA). DFT, XPS and STM results show that the surface diffusion is impeded by the additional energy barriers induced by the O-metal interaction. This leads to a higher disorder, smaller domains and the impossibility of transitions to denser phases.
- *Electrografting of highly reactive species on carbon surfaces.*
6. The experimental conditions for a controlled modification of a well-defined HOPG surface have been described, from a multilayer to a submonolayer. The electrografting has been carried out using DPPH as an inhibitor of the polymerization process of aryl diazonium salts which leads to the obtaining of a functionalized surface with potential electrochemical applications.
 7. In our conditions, the organic monolayer covers the 70-80% of the surface and its thickness is around 0.8 nm, in good agreement with the height of a molecule. Its conductivity is high enough to carry out electrochemical processes on it.
 8. Electrodeposition of gold has been carried out on the modified HOPG. The results show that this process is highly-favored on the organic layer compared to the bare substrate. The nucleation and growth mechanism is progressive and hemispheric gold

204

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Conclusions

nanoparticles are obtained homogeneously distributed on the surface and with a controlled size dependent on the applied potential.

9. Theoretical data through DFT have been obtained regarding the NBD adsorption on the surface. NBD molecule is adsorbed perpendicularly to the surface. Moreover, a reduction of the dipolar moment of the system NBD/C(0001) is found after the adsorption of the molecule due to the charge rearrangement in the interface. It has been observed that NBD leads to an increase in the work function as well.
10. Measurements at the nanoscale about the electrical properties of the NBD submonolayer on the surface have been carried out. Our results show that a phase contrast between covered and uncovered areas in EFM images when a potential of -2V is applied to the tip. This can be explained in terms of the existence of the dipole found theoretically. Finally, KPFM images show a different contact surface potential dependent on the surface coverage due to differences in the work function after the molecule adsorption.
11. A comparison between two different aryl radical precursors has been done using 4-nitrobenzene diazonium (NBD) and 1-iodo-4-nitrobenzene (INB). It has been demonstrated by cyclic voltammetry that the potential of reduction is different for each precursor. AFM images show that the employment of INB gives rise to less homogeneous films than the one obtained for NBD. Although the grafting species is the same in both cases, the homogeneity and the morphology of the films by using different conditions is drastically different.
12. This inhomogeneity has been explained by the partial reduction of the aryl radical to nitrobenzene when INB is used. This reaction is not favored when NBD is employed. Theoretical results show that the adsorption on the surface is competitive between nitrobenzene and the aryl radical. Thus, the presence of holes in the generated films can be related to the production and adsorption of nitrobenzene.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por:	Fecha:
Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Caracterización en la nanoescala de superficies conductoras modificadas con moléculas orgánicas y bio-orgánicas.
Estudio experimental y teórico.

206

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

PUBLICACIONES

A continuación, se detallan las publicaciones incluidas en los capítulos de la presente tesis doctoral:

- 1) **Rodríguez González, M.C.**; González Orive, A.; Carro, P.; Salvarezza, R.C.; Hernández Creus, A. Structure and Electronic and Charge-Transfer Properties of Mercaptobenzoic Acid and Mercaptobenzoic Acid–Undecanethiol Mixed Monolayers on Au (111). *J Phys Chem C* **2014**, 118(51), 30013-30022
- 2) **Rodríguez González, M.C.**; González Orive, A.; Salvarezza, R.C.; Hernández Creus, A.H.. Electrodeposition of gold nanoparticles on aryl diazonium monolayer functionalized HOPG surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18(3), 1953-1960
- 3) **Rodríguez González, M.C.**; Carro, P.; Vázquez, L.; Hernández Creus, A. Mapping nanometric electronic property changes induced by an aryl diazonium sub-monolayer on HOPG. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18(42), 29218-29225
- 4) **Rodríguez González, M.C.**; Carro, P.; Pensa, E.; Vericat, C.; Salvarezza, R.; Hernández Creus, A. The Role of a Double Molecular Anchor on the Mobility and Self-Assembly of Thiols on Au (111): The Case of Mercaptobenzoic Acid. *ChemPhysChem* **2017**, 18(7), 804-811.
- 5) **Rodríguez González, M.C.**; Carro, P.; Hernández Creus, A. Morphological changes in electrografted aryl-based thin films induced by the use of diazonium salts or aryl iodides. *ChemElectroChem* **2018**, 5, 464-470

Adicionalmente, son destacables los siguientes artículos, relacionados directamente con las líneas de investigación incluidas en esta tesis y desarrollados durante la misma:

- 6) **Rodríguez González, M.C.**; Hernández Creus, A.; Carro, P. Combining Electrochemistry and Computational Chemistry to Understand Aryl-Radical Formation in Electrografting Processes. *J. Chem. Edu.* **2018**, 95 (8), 1386–1391
- 7) **Rodríguez-González, M.C.**; Rivera, L.M.; Pastor, E.; Hernández-Creus, A.; García, G. A Facile Method for the Fabrication of Hierarchical Nanosized Metal Catalysts. *Journal of Catalysis* **2018**, 366, 1-7

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

GLOSARIO

α	Ángulo de inclinación
γ	Energía libre de Gibbs de adsorción
θ_{sup}	Cubrimiento superficial
μ	Momento dipolar
ϕ	Función trabajo
A	Área
E	Potencial electroquímico
E_b	Energía de Binding (DFT)
E_{bias}	Potencial bias (STM)
E_p	Potencial de pico
F	Fuerza
i	Corriente
i_t	Corriente túnel
j	Densidad de corriente
k	Constante de fuerza
q	Carga electroquímica
v	Velocidad de barrido
2-MBA	Ácido 2-mercaptobenzoico
4-MBA	Ácido 4-mercaptobenzoico
AFM	Microscopia de Fuerzas Atómicas
BE	Energía de Binding (XPS)
C-AFM	AFM Conductivo
CE	Contraelectrodo
CPD	Potencial de Contacto
CV	Ciclovoltamperometría Cíclica
DFT	Teoría del Funcional de Densidad
DPPH	2,2-Difenil-1-picrilhidracilo
EFM	Microscopia de Fuerzas Eléctricas
GC	Carbón Vítreo
GGA	Aproximación del Gradiente Generalizado
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía
HOPG	Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado
INB	1-yodo-4-nitrobenceno
ITO	Óxido de Indio y Estaño
KE	Energía Cinética
KPFM	Microscopia de Fuerzas Atómicas con Sonda Kelvin
LDA	Aproximación de Densidad Local

LDOS	Densidad Local de Estados Electrónicos
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía
NB	Nitrobenceno
NBD	4-nitrobenceno diazonio
PDOS	Densidad de estados proyectada
PM-IRRAS	Espectroscopia Infrarroja de Reflexión y Absorción con Modulación de la Polarización
PPF	Películas de Fotoresina Pirolicada
RE	Electrodo de Referencia
SAM	Monocapa Autoensamblada
SCE	Electrodo de Calomelano Saturado
SCF	Campo autoconsistente
SPM	Microscopia de barrido de sonda
STM	Microscopia de Efecto Túnel
STS	Espectroscopia de Efecto Túnel
UDT	Undecanotiol
vdW	van der Waals
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
 Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 15/10/2018 10:45:43

Alberto Hernández Creus
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:19:42

María Pilar Carro Reglero
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

17/10/2018 14:30:42

Ernesto Pereda de Pablo
 UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

AGRADECIMIENTOS

Completar una tesis doctoral no solo es un logro académico, sino también personal. Todo esto hubiera sido casi imposible sin las personas que han confiado en mí y que me han ayudado a perseverar en todo momento y a no perder la ilusión cada uno de los días de estos cuatro años.

Esta tesis no sería lo que es sin dos personas, mis directores, el Dr. Alberto Hernández Creus y la Dra. Pilar Carro. Me han hecho crecer tanto científicamente como personalmente durante este periodo. Me han acogido en sus vidas como si fuera casi una hija, muchísimas gracias, esta tesis es tal como es gracias a muchas de sus horas de esfuerzo y dedicación, espero haber respondido en consecuencia. Quiero agradecer especialmente a Alberto, por su buen humor, siendo imposible estar un día sin reírse, los buenos y los “malos” momentos, todo el conocimiento que me ha transmitido, su infinita capacidad de trabajo y, sobre todo, por su perseverancia cuando las cosas se ponían en contra, aunque a veces no fuera fácil... (adjunto prueba gráfica de que no ha sido fácil ni siquiera la corrección de la tesis! Jajajaja)



Quisiera hacer un agradecimiento especial al Dr. Alejandro González Orive, por enseñarme todo lo que sabías cuando empecé y por estar ahí siempre, respondiendo todas las dudas que se me podían ocurrir, sin importar ni la hora ni el lugar donde estuvieras.

Toda mi formación superior se ha realizado en la Sección de Química. Durante estos años he podido coincidir con muchas personas que han dado lo mejor de sí mismos en cada uno de los aspectos del día a día, desde profesores hasta el PAS y, por supuesto, mis compañeros. El camino recorrido no hubiera sido igual sin cada una de esas personas.

A toda el Área de Química Física, gracias a todos por acogerme como una más desde el principio, he sentido siempre muchísimo aprecio, es recíproco sin duda. A todos los profesores, sobre todo a aquellos con los que he coincidido durante mis venias y que me han aportado su experiencia y conocimientos, lo que sin duda ha contribuido a mi formación como docente. A Manolo Valencia, que se merece una mención especial por todas las veces que me ha sacado de los apuros administrativos propios de la universidad actual. También a Bea, Sandra y Fernando, por su disponibilidad en todo momento. A todos los compañeros de Química Física a lo largo de mi tesis: Abenchara, Lucho, Rubén, Gonzalo, Bibiana, Sergio, Pércibal, etc. y a los que vinieron un breve periodo de tiempo a hacer parte de su tesis como Flavia o Carla. Quiero destacar especialmente en esta última etapa de mi tesis a Abenchara, este periodo no lo hubiera sobrellevado de la misma forma sin las horas de conversación acompañadas de una cerveza, o dos.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

También quiero agradecer a los que en algún momento puntual de mi tesis han aportado su granito de arena. Siempre guardaré como oro en paño los conocimientos que me aportaron la Dra. Patricia Schilardi y los profesores Roberto Salvarezza y Luis Vázquez durante sus estancias en La Laguna.

No quisiera olvidarme de la gente que conocí durante mi estancia en Stuttgart. Mi más sincero agradecimiento al Prof. Klaus Kern por aceptarme en su grupo con las puertas abiertas. A la artífice de todo, la Dra. Doris Grumelli, por todas las horas que pasó conmigo para enseñarme a usar el UHV, pero sobre todo por abrirme las puertas de su casa y de su vida sin ningún tipo de reparo. Al Dr. Rico Gutzler, por su ayuda y atención impagable durante mi estancia, y, por supuesto, a mis compañeros de laboratorio en esa etapa, Anton Makoreev, Diana Hötger y Patrick Alexa. Por supuesto no me quiero olvidar de Carmen Rubio y Bogdana Borca, no se imaginan la suerte que tuve de encontrarles, lo que ha unido el STM que no lo separe nadie!

Quiero agradecer a mis amigos, por aguantar muchas veces mis rollos científicos, por celebrar los éxitos conmigo y animarme en mis fracasos.

Por supuesto, esta tesis no hubiera sido igual sin la financiación del Ministerio de Educación, el cual me proporcionó la Ayuda de Formación de Profesorado Universitario (FPU) para que pudiera realizarla.

Por último, pero no por ello menos importante, gracias a mi familia. Aunque esta tesis se lea en 2019, el proceso empezó mucho antes, empezó con unos padres que siempre apoyaron cada decisión, aunque no la entendieran, que siempre pensaron que era posible y que siempre hicieron todo lo que estuvo en sus manos para que lo fuera. Millones de gracias.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

CURRICULUM VITAE

DATOS PERSONALES

Nombre: Miriam Candelaria Rodríguez González
DNI: 79072940-K
Fecha de nacimiento: 23rd November 1990
Santa Cruz de Tenerife, España
Unidad Departamental de Química Física, Departamento de Química
Universidad de La Laguna
Email: miriam.candelaria@gmail.com / mrodrigon@ull.edu.es
ResearchID: B-6466-2015
ORCID: 0000-0002-7084-1599

FORMACIÓN ACADÉMICA

- Máster en Química.
Universidad de La Laguna. Junio 2014.
Mención de Honor al mejor expediente.
- Licenciatura en Química, Orientación Química Fundamental
Universidad de La Laguna. Junio 2013.
Premio extraordinario de licenciatura.

AYUDAS Y BECAS RECIBIDAS

- Ayudas para contratos predoctorales de Formación del Profesorado Universitario
Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.
Fecha de concesión: 28/08/2015
Entidad de realización: Unidad Departamental de Química Física, Departamento de Química,
Universidad de La Laguna.
- Beca de colaboración
Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.
Fecha: 10/2012 a 06/2013
Entidad de realización: Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna.
- Beca de excelencia.
Consejería de Educación, Universidades y Sostenibilidad.
Curso 2010/2011

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

- (10) 2018. C. Espinoza; [M. C. Rodríguez González](#); G. Mendoza; A. Hernández Creus; A. Trigos; J. Fernández. Exploring photosensitization as an efficient antifungal method. Scientific Reports 8, 14489
- (9) 2018. [M. C. Rodríguez González](#); L. M. Rivera; E. Pastor; A. Hernández Creus; G. Garcia. A Facile Method for the Fabrication of Hierarchical Nanosized Metal Catalysts. Journal of Catalysis. Journal of Catalysis 2018, 366, 1-7

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

- (8) 2018. [M. C. Rodríguez González*](#); A. Hernández Creus; P. Carro. Combining Electrochemistry and Computational Chemistry to Understand Aryl-Radical Formation in Electrografting Processes. Journal of Chemical Education 95 (8), 1386–1391
- (7) 2018. F. Ghilini; [M. C. Rodríguez González](#); A. Miñán; D. Pissinis; A. Hernández Creus; R. C. Salvarezza; P. L. Schilardi. Highly Stabilized Nanoparticles on Poly-L-Lysine-Coated Oxidized Metals: A Versatile Platform with Enhanced Antimicrobial Activity. ACS Applied Materials and Interfaces. 10 – 28, 23657-23666.
- (6) 2018. [M. C. Rodríguez González](#); P. Carro; A. Hernández Creus. Morphological changes in electrografted aryl-based thin films induced by the use of diazonium salts or aryl iodides. ChemElectroChem. 5, pp. 464 - 470.
- (5) 2017. [M. C. Rodríguez González](#); P. Carro; E. Pensa; C. Vericat; R. Salvarezza; A. Hernández Creus. The Role of a Double Molecular Anchor on the Mobility and Self-Assembly of Thiols on Au(111): The Case of Mercaptobenzoic Acid. ChemPhysChem. 18 - 7, pp. 804 - 811.
- (4) 2016. [M. C. Rodríguez González](#); A. González Orive; R. C. Salvarezza; A. Hernández Creus. Electrodeposition of gold nanoparticles on aryl diazonium monolayer functionalized HOPG surfaces. Phys. Chem. Chem. Phys. 18, pp. 1953 - 1960.
- (3) 2016. [M. C. Rodríguez González](#); P. Carro; L. Vázquez; A. Hernández Creus. Mapping nanometric electronic properties changes induced by aryl diazonium sub-monolayer on HOPG. Phys. Chem. Chem. Phys. 18, pp. 29218 - 29225.
- (2) 2014. [M. C. Rodríguez González](#); A. González Orive; P. Carro; R. C. Salvarezza; A. Hernández Creus. Structure and electronic and charge-transfer properties of mercaptobenzoic acid and mercaptobenzoic acid-undecanethiol mixed monolayers on Au(111). Journal of Physical Chemistry C. 118 - 51, pp. 30013 - 30022. 2014.
- (1) 2012. D. A. Cruz Perdomo; [M. C. Rodríguez González](#); J. M. López Soria; V. M. Herrera Noda; A. González Orive; A. Hernández Creus. Nanopartículas Metálicas y Plasmones de Superficie: Una Relación Profunda. Avances en Ciencia e Ingeniería. 3 - 2, pp. 67 - 78.

TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS NACIONALES O INTERNACIONALES

- (21) **Título del trabajo:** Mapping electronic properties of electrografted thin films on HOPG at the nanoscale
Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Pilar Carro; Alberto Hernández Creus.
Póster
Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials (SPMonSPM 2018)
Fecha: 20/08/2018 a 24/08/2018
- (20) **Título del trabajo:** Electrografting of aryl diazonium salts on HOPG. A suitable system for the electrodeposition of metallic nanoparticles.
Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Pilar Carro; Alberto Hernández Creus.
Ponencia oral (comunicación oral)
XXXIX Meeting of the Electrochemistry Group of the Spanish Royal Society of Chemistry and 3rd E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy, Madrid, España
Fecha: 02/07/2018 a 05/07/2018
- (19) **Título del trabajo:** Morphological Changes at the Nanoscale in Electrografted Aryl-Based Thin Films Induced by the use of Diazonium Salts or Aryl Iodides
Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Pilar Carro; Alberto Hernández Creus.

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Póster
Fuerzas y Túnel 2018, Jaca, España
Fecha: 27/06/2018 a 29/06/2018

(18) **Título del trabajo:** Desarrollo de un ejercicio para entender la formación de radicales en los procesos de electrografting

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#)

Ponencia oral (comunicación oral)

XIV Congreso de Estudiantes de la Sección de Química de la Universidad de La Laguna, La Laguna, España

Fecha: 10/04/2018 a 12/04/2018

*Premio de la Real Sociedad Española de Química (Otorgado por el Comité Científico)

(17) **Título del trabajo:** La funcionalización de superficies con moléculas orgánicas como base para modificar las propiedades superficiales en la nanoescala

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Pilar Carro; Alberto Hernández Creus.

Póster

XXI SEMANA CIENTIFICA ANTONIO GONZÁLEZ, La Laguna, España

Fecha: 24/10/2017 a 26/10/2017

(16) **Título del trabajo:** Electrocatalytic properties of mixed iron and cobalt phthalocyanines toward oxygen reduction reaction

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Diana Hötger; Rico Gutzler; Alberto Hernández Creus; Klaus Kern; Doris Grumelli.

Póster

PhotoElectroCatalysis at the Atomic Scale (PECAS), San Sebastian, España

Fecha: 26/06/2017 a 30/06/2017

(15) **Título del trabajo:** Electroquímica y ultra alto vacío: el amor no está en el aire

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#)

Ponencia oral (comunicación oral)

XIII Congreso de Estudiantes de la Sección de Química de la Universidad de La Laguna, La Laguna, España

Fecha: 24/04/2017 a 26/04/2017

(14) **Título del trabajo:** La influencia de la interacción sustrato-heteroátomo en el autoensamblaje de isómeros de ácido mercaptobenzoico sobre Au(111)

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Pilar Carro; Roberto Salvarezza; Alberto Hernández Creus.

Comunicación Flash

XX SEMANA CIENTIFICA ANTONIO GONZÁLEZ, La Laguna, España

Fecha: 04/10/2016 a 07/10/2016

(13) **Título del trabajo:** Nanoscale Characterization of Aryl Diazonium Films On HOPG. A Suitable Surface for Electrodeposition of Gold Nanoparticles.

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Roberto C. Salvarezza; Pilar Carro; Alberto Hernández Creus.

Póster

ELECNANO7 (Nanomaterials for sensing and energy driven applications), Lille, Francia

Fecha: 23/05/2016 a 25/05/2016

(12) **Título del trabajo:** Propiedades conductoras y electrónicas en la nanoescala de películas orgánicas

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Roberto C. Salvarezza; Pilar Carro; Alberto Hernández Creus.

Póster

XII Congreso de Estudiantes de la Sección de Química, La Laguna, España

Fecha: 11/04/2016 a 13/04/2016

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

***Premio de la Real Sociedad Española de Química (Otorgado por el Comité Científico)**

(11) **Título del trabajo:** Electrografting: uso de sales de aril diazonio para la modificación controlada de grafito

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Alberto Hernández Creus.

Comunicación Flash

XIX SEMANA CIENTIFICA ANTONIO GONZÁLEZ, La Laguna, España

Fecha: 06/10/2015 a 09/10/2015

(10) **Título del trabajo:** Propiedades Electrocatalíticas, Magnéticas y Mecánicas de Películas Ultradelgadas y Nanoestructuradas de Melanina sobre HOPG

Autores: Alejandro González Orive; [Miriam C. Rodríguez González](#); Alberto Hernández Creus.

Póster

XIX SEMANA CIENTIFICA ANTONIO GONZÁLEZ, La Laguna, España

Fecha: 06/10/2015 a 09/10/2015

(9) **Título del trabajo:** Nanoestructura y propiedades electrónicas de monocapas autoensambladas MBA/UDT sobre electrodos de Au(111)

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Pilar Carro; Roberto Salvarezza; Alberto Hernández Creus.

Ponencia oral (comunicación oral)

XXXVI Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ y XVII Encontro Ibérico de Electroquímica, Vigo, España

Fecha: 13/07/2015 a 15/07/2015

(8) **Título del trabajo:** Alcanotioles sobre Au(111), buscando un modelo definitivo para un sistema "sencillo"

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#)

Ponencia oral (comunicación oral)

XI Congreso de Estudiantes de la Sección de Química, La Laguna, España

Fecha: 13/04/2015 – 15/04/2015

***Premio de la Real Sociedad Española de Química (Otorgado por el Comité Científico)**

(7) **Título del trabajo:** Formación y caracterización de monocapas autoensambladas de ácido 4-mercaptobenzoico y undecanotiol sobre Au(111)

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Pilar Carro; Roberto Salvarezza; Alberto Hernández Creus.

Póster

XVIII SEMANA CIENTIFICA ANTONIO GONZÁLEZ, La Laguna, España

Fecha: 08/10/2014 a 08/10/2014

(6) **Título del trabajo:** Au(111) electrodes modified with binary undecanethiol (C11) – 4-mercaptobenzoic acid (MBA) Self Assembled Monolayer

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Pilar Carro; Alberto Hernández Creus; Roberto Salvarezza.

Póster

ELECNANO6 (Electrochemistry at the nanoscale from basic aspect to applications), Paris, Francia

Fecha: 26/05/2014 a 28/05/2014

(5) **Título del trabajo:** Películas de flagelina sobre Au(111) y HOPG: Caracterización Físicoquímica, Nanoestructura y propiedades conductoras.

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Alberto Hernández Creus.

Póster

XVII SEMANA CIENTIFICA ANTONIO GONZÁLEZ, La Laguna, España

Fecha: 07/10/2013 a 11/10/2013

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

(4) **Título del trabajo:** Electrodo de Au (111) modificados con monocapas autoensambladas de ácido 4-mercaptobenzoico (MBA)

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Evangelina Pensa; Alejandro González Orive; Pilar Carro; Alberto Hernández Creus; Carolina Vericat; Roberto Salvarezza.

Póster

XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química y XV Encuentro Ibérico de Electroquímica, Valencia, España

Fecha: 15/07/2013 a 17/07/2013

(3) **Título del trabajo:** Monocapas autoensambladas de tioles: un desafío para el aprendizaje de la Nanociencia.

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#).

Ponencia oral (comunicación oral)

IX CONGRESO DE ESTUDIANTES DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, La Laguna, España

Fecha: 08/04/2013 a 10/04/2013

*Premio a la mejor comunicación oral otorgado por el comité científico

(2) **Título del trabajo:** Estudio por STM de monocapas autoensambladas de ácido Mercaptobenzoico sobre Au(111): un sistema apto para comprobar modelos de la formación de SAMs

Autores: [Miriam C. Rodríguez González](#); Alejandro González Orive; Pilar Carro; Alberto Hernández Creus.

Póster

XVI SEMANA CIENTÍFICA ANTONIO GONZÁLEZ, La Laguna, España

Fecha: 01/10/2012 a 05/10/2012

(1) **Título del trabajo:** Nanopartículas de plata y plasmones: una relación profunda

Autores: Daniel Cruz Perdomo; [Miriam C. Rodríguez González](#).

Ponencia oral (comunicación oral)

VII CONGRESO DE ESTUDIANTES DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, La Laguna, España

Fecha: 11/04/2011 a 13/04/2011

ESTANCIAS PREDOCTORALES REALIZADAS

- 08/08/2017 a 22/08/2017 Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Alemania.

Estancia predoctoral supervisada por la Dra. Doris Grumelli en el grupo de Nanoscale Science, dirigido por el Prof. Klaus Kern. Estudio de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de ftalocianinas metálicas adsorbidas sobre monocristales de Au(111) y preparadas en UHV.

- 08/01/2017 a 10/04/2017 Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Alemania.

Estancia predoctoral supervisada por la Dra. Doris Grumelli en el grupo de Nanoscale Science, dirigido por el Prof. Klaus Kern. Estudio de especies orgánicas adsorbidas sobre monocristales de Au(111) y preparadas en UHV; Aprendizaje del uso de una cámara de STM UHV acoplada a un sistema de transferencia para la realización de experimentos electroquímicos.

DOCENCIA IMPARTIDA Y SUPERVISIÓN DE TRABAJOS DE FIN DE CARRERA

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

- (6) **Curso 2017/2018.** Co-dirección del Trabajo de Fin de Grado de Javier Darías Rosales titulado "Introducción a la Nanociencia. El Plasmón de Superficie en Nanoestructuras Metálicas." Fecha Defensa: 16/07/2018.
- (5) **Curso 2017/2018.** Experimentación en Química Física. 3º Grado en Química (3.0 créditos impartidos)
- (4) **Curso 2017/2018.** Introducción Experimental en Química Física. 2º Grado en Química (2.6 créditos impartidos)
- (3) **Curso 2016/2017.** Co-dirección del Trabajo de Fin de Grado de María Judit Montes de Oca Estévez titulado "Modificación superficial por generación de capas orgánicas mediante electrografting" Fecha Defensa: 14/07/2017.
- (2) **Curso 2016/2017.** Naturaleza de los Materiales. 2º Grado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales. (1 crédito impartido)
- (1) **Curso 2016/2017.** Introducción Experimental en Química Física. 2º Grado en Química (4.6 créditos impartidos)

PUBLICACIONES DOCENTES

- **Miriam Rodríguez González:** Pilar Carro Reglero; Alberto Hernández Creus. Ejercicios Computacionales de Mecánica Cuántica y Termodinámica Estadística. Canarias (España): 01/06/2018. ISBN 978-84-09-02553-4. Manual de Prácticas de Química Cuántica.

OTROS MÉRITOS RELEVANTE

Seminarios y talleres

- **2018.** Iniciación a la dirección de proyectos de investigación (20 h; Escuela de Doctorado y Estudios de Posgrado, ULL)
- **2017.** Taller: Cómo escribir un Proyecto de investigación (20 h; Programa de Doctorado en Química e Ingeniería Química)
- **2016.** Taller: Cómo escribir un artículo científico (10 h; Programa de Doctorado en Química e Ingeniería Química)
- **2015.** Recursos de Información para el Doctorado en Química (Nivel III) (30 h, Universidad de La Laguna)

Idiomas

- Nivel Avanzado Idioma Francés. Escuela Oficial de Idiomas de Santa Cruz de Tenerife. 06/2009
- Nivel B.2.4 Idioma Inglés. Servicio de Idiomas de la Universidad de la Laguna. 06/2013

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34



Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34

Esta tesis está centrada en el estudio de películas orgánicas delgadas sobre sustratos conductores ampliamente empleados como son el oro y el Grafito Piroclítico Altamente Orientado (HOPG). A través de la combinación de técnicas experimentales electroquímicas y de superficies, sobre todo aquellas para el estudio en la nanoescala, y de cálculos teóricos, se ha realizado el estudio de sistemas de moléculas tioladas autoensambladas y de la polimerización o electrografting de especies altamente reactivas. Los cambios en la estructura y en las propiedades fisicoquímicas de la superficie tras la adsorción de las moléculas han sido ampliamente caracterizados con el fin de elucidar los procesos de formación de estas películas y cómo afectan a la estructura y propiedades de la superficie.

This thesis deals with the formation and characterization of thin organic films on commonly used conductive substrates. The study of self-assembled organosulphur compounds and electrografted highly-reactive radicalary species has been carried out through the combination of experimental - electrochemical and surface characterization techniques - and theoretical data. The structure and the changes in physicochemical properties caused by the molecules adsorption have been explored.



Universidad
de La Laguna

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.
Su autenticidad puede ser contrastada en la siguiente dirección <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 1609111

Código de verificación: ATzJxj2V

Firmado por: Miriam Candelaria Rodríguez González UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	Fecha: 15/10/2018 10:45:43
Alberto Hernández Creus UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:19:42
María Pilar Carro Reglero UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	17/10/2018 14:30:42
Ernesto Pereda de Pablo UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA	25/10/2018 14:37:34