



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**“VISUALIZACIÓN DE MACROMOLECULAS ADSORBIDAS
EN SUPERFICIE METÁLICA MONOCRISTALINA, MEDIANTE
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE EFECTO TÚNEL (STM)”**

TESIS QUE PRESENTA

YOLANDA TRINIDAD REYES

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

ABRIL 2003

ASESOR:

DR. NIKOLA BATINA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
SECRETARÍA ACADÉMICA
Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F. C.P. 09340

DEDICATORIA:

A mis padres:

Carmen Reyes Camacho y
Francisco Trinidad Jiménez.

Por todos los consejos, la confianza
y ánimos que me dieron para
seguir adelante. Y a quienes les
debo mi vida entera.

A mi esposo:

Alonso, con todo mi cariño por
el apoyo y comprensión que
me ha mostrado desde que nos
conocimos.

A mis hermanos:

Ignacio, Graciela y Abraham
Quienes forman parte
importante de mi vida,
esperando nuestra unión se
conservé por siempre...

... A todos ellos gracias por todo y a pesar de que a veces no lo demuestre los
quiero inmensamente!!

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa (UAM-I) por haberme permitido continuar con mis estudios y a los profesores de la misma que me transmitieron sus enseñanzas durante la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT):

Por la beca de maestría y el apoyo económico del proyecto de Investigación 36482-E: "Estructura electrónica de proteínas y relaciones estructura función", otorgados para la realización de éste trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP):

Por el apoyo económico de beca de maestría del proyecto FIES-98-100-I: "Mecanismos de deposición de compuestos orgánicos pesados en flujo de petróleos en ductos".

Deseo agradecer infinitamente al jurado calificador por haberse tomado el tiempo necesario para las sugerencias y comentarios de la versión final de este trabajo de tesis:

Dr. Marcelo Galván Espinosa

Dr. Nikola Batina

Dr. José Valenzuela Benavides

Al Dr. Nikola Batina por el tiempo y la paciencia que tuvo conmigo durante mis estudios de maestría, por los conocimientos transmitidos para la realización de este trabajo, para mi desarrollo y crecimiento profesional en el área de investigación.

A mis familiares que me brindaron alojamiento en sus hogares.

A todo el equipo de trabajo del área de electroquímica; a mis amigos y compañeros: Yara, Verónica, Nacho, Carlos, Ramsés, Alejandro, Francisco, Cristina, Aristeo, Gerardo, Angélica y Melina por el apoyo y la amistad que me han brindado todo el tiempo.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la nanotecnología es considerada como una disciplina científica, ya que se han realizado un gran número de estudios visualizando y caracterizando capas moleculares con estructuras detalladas y propiedades específicas, reconociendo mecanismos de adsorción y otras reacciones de la superficie; lo que ha abierto un gran campo de estudio e investigación (DiNardo N. John, 1994), desarrollando nuevas técnicas, como lo es Microscopía Electrónica de Efecto Túnel (STM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), permitiendo la caracterización de monocapas a nivel atómico y molecular, obteniendo información que no es posible conocer con ninguna otra técnica.

Un estudio característico de STM implica la recopilación de resultados obtenidos para tomar una decisión de lo que en realidad sucede en la superficie. La información que nos proporciona STM es la siguiente:

- Visualización de la superficie con una alta resolución, tanto del substrato como del adsorbato.
- Identificación de moléculas por dimensión y forma geométrica.
- Observación e identificación del tipo de arreglo molecular (ordenado, desordenado y definición del arreglo estructural).
- Información sobre registro atómico (adsorbato contra substrato).
- Información de arreglo atómico para el adsorbato.
- Determinación de la orientación de moléculas en capas adsorbidas.
- Definición de interacciones intermoleculares adsorbato-adsorbato y adsorbato-substrato.

Así, conjuntando e interpretando todo este tipo de información, podemos decidir detalladamente en que posición se encuentra adsorbida la molécula y que tipo de interacción presenta con la superficie.

Se han realizado todo tipo de trabajos utilizando Microscopía Electrónica de Efecto Túnel (STM); revelando detalladamente la orientación y arreglo estructural de

empaquetamiento del adsorbato a nivel atómico y molecular (Batina N., Kunitake M e Itaya K., 1996), (J. P. Rabe, 1992); en ambientes como: vacío, aire, soluciones en medio acuoso y soluciones en medio no acuoso (ex-situ).

Como ejemplos, se podría mencionar una serie de estudios, sobre la caracterización estructural de moléculas orgánicas adsorbidas en superficies cristalinas de oro, superficie (111) modificadas con yodo, Au(111)-I mediante STM en medio acuoso: como son: 5,10,15,20-Tetraquis-(N-metilpiridinio-4-il)-21H-23H-porfina tetraquis-(p-toluensulfonato) (TMPyP) (Kunitake M., et. al., 1997), (Kunitake M., Batina N. e Itaya K., 1995); cristal violeta (C.V.) y methyl-pyridina fenilenodivinileno (PPV) (Batina N., Kunitake M e Itaya K., 1996). En superficies como rodio, Rh (111); platino, Pt (111) y Ag (111). Otros como: naftaleno en Rh (111) (Yau S-L., Kim Y-G. e Itaya K., 1996 y 1997); benceno en Rh (111) y Pt (111) (Yau S-L. e Itaya K., 1997); p-xileno en Rh (111) (Wakisaka M., et. al., 2002); naftaleno y bifenil en Rh (111) y Pt (111) (Yau S-L., Kim Y-G. e Itaya K., 1996 y 1997); y 5,10,15,20-tetraquis-(N-metilpiridinio-4-il)-21H-23H-porfina tetraquis-(p-toluensulfonato) (TMPyP) en superficie de Ag(111) modificada con Yodo (Ag-I) (Ogaki K., et. al., 1996); entre otros. En todos estos estudios, las moléculas adsorbidas fueron identificadas a nivel molecular, con arreglo molecular definido y la posición de las moléculas en superficie.

De acuerdo con lo antes mencionado, en el presente trabajo se intentará describir la adsorción de N, N'-Ditridecil-3,4,9,10-perilene-tetracarboxil-diimida (Solar Dye) en superficies cristalinas de oro, Au(111) y oro modificado con yodo, Au(111)-I; basándose en la aplicación de la técnica de Microscopía Electrónica de Efecto Túnel (STM).

La descripción servirá para desarrollar una metodología de caracterización durante los procesos de adsorción de moléculas sobre superficies metálicas; en éste caso los utilizaremos como modelos que expliquen de alguna manera los procesos y mecanismos de depósito de material molecular en tuberías de pozos. La formación de estos depósitos (asfaltenos, y parafinas) actúa bloqueando frecuentemente las tuberías lo cual representa un gran problema.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1. Microscopio Electrónico de Efecto Túnel (STM)

La invención del STM en 1982 por G. Binnig y H. Rohrer hace posible probar y visualizar superficies en la escala de nanómetros, ya que puede relacionarse geometría y estructura electrónica en superficies átomo por átomo.

La capacidad de tunelamiento del STM en ambientes líquidos, aire y en vacío, permite un análisis directo de procesos en interfaces líquido-sólido, de estructuras biológicas y procesos in-vivo. Una gran ventaja comparándolo con otras técnicas de microscopía es la gran resolución en ambas direcciones: lateral y vertical; como se muestra en la *figura 1*, (DiNardo N. John, 1994).

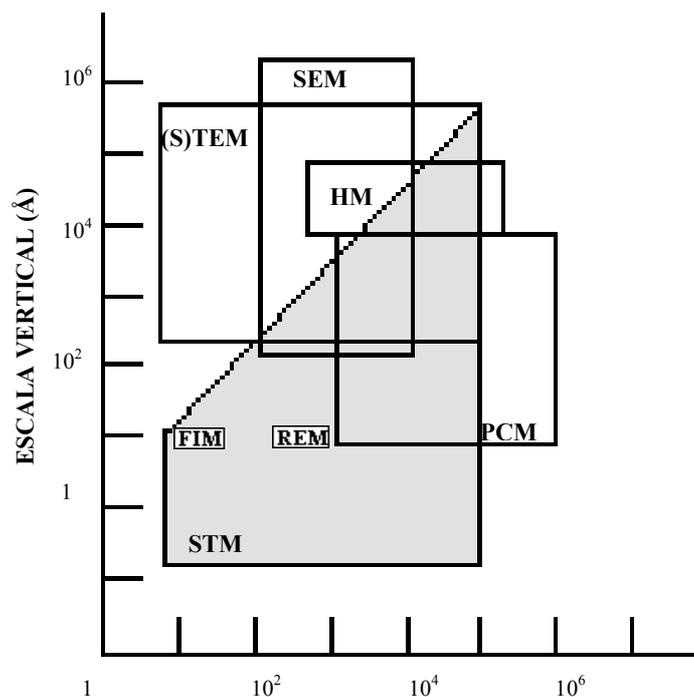


Fig. 1. Comparación de la resolución de varios microscopios; HM: Microscopio de alta resolución óptica; PCM: Microscopio de contraste de fase; (S)TEM: (exploración) Microscopio de transmisión electrónica; SEM: Microscopio de barrido de electrones; FIM: Microscopio de campo iónico, etc. (Kuk y Silverman, 1989)

Recientemente el STM se ha utilizado para visualizar muestras en tiempo real, ya que debido a las reacciones de adsorción y a la manipulación de muestras, una molécula adsorbida en una posición y orientación determinada, podría modificar las propiedades de la superficie metálica.

Cabe señalar que ésta es una de las técnicas adecuadas para muestras que contengan propiedades conductivas, y puede resolver o evidenciar características y propiedades de superficies metálicas a nivel atómico.

1.2. Principio de operación STM

El equipo de microscopía del STM en general consiste en lo siguiente: cabeza del microscopio, elemento piezo-eléctrico que sostiene la punta para tunelaje, controlador electrónico y todo los elementos anteriores están controlados por una computadora. Mecanismo esquematizado en la *figura 2*. Para realizar la caracterización de una muestra por STM, ésta es barrida por un explorador piezo-eléctrico, el cual sostiene una punta metálica muy afilada con la cual se produce el fenómeno de tunelaje; el piezo-eléctrico y punta se encuentran en la cabeza del microscopio, *figura 3*; dicha cabeza se encuentra ubicada sobre 3 tornillos de alta precisión; los dos tornillos frontales son utilizados para aproximación manual punta-muestra, y el tercer tornillo es ajustado electrónicamente a través de un motor a pasos. La operación del STM está basado principalmente por el fenómeno de tunelaje que se produce entre la punta y la muestra; es decir, cuando se establece una diferencia de potencial entre estos y con una separación de fracciones de nanómetros (N. Magonov y Whangbo M-H., 1996). Particularmente el piezo es uno de los elementos fundamentales del microscopio, y está compuesto por un solo tubo de material piezo-eléctrico el cual es metalizado en cuatro cuadrantes exteriores (electrodos). El tubo se puede utilizar como explorador que realiza movimientos tridimensionales, por lo que el movimiento de la punta es controlado en 3 dimensiones. El tubo se flexiona al aplicar un voltaje (campo eléctrico), es decir, los pares opuestos de los segmentos de los electrodos exteriores, son excitados por un voltaje, provocando una torsión del tubo el cual esta fijo en un extremo permitiendo el movimiento en el eje x , y y z ; así mismo el movimiento en el eje z se produce por expansión o contracción del

tubo que controla ese eje, dependiendo de la corriente de tunelaje. La *figura 4*, muestra un esquema de los movimientos del tubo en dependencia de los voltajes aplicados a los electrodos (Binnig G. y Smith, 1986), (Germano C. P., 1959).

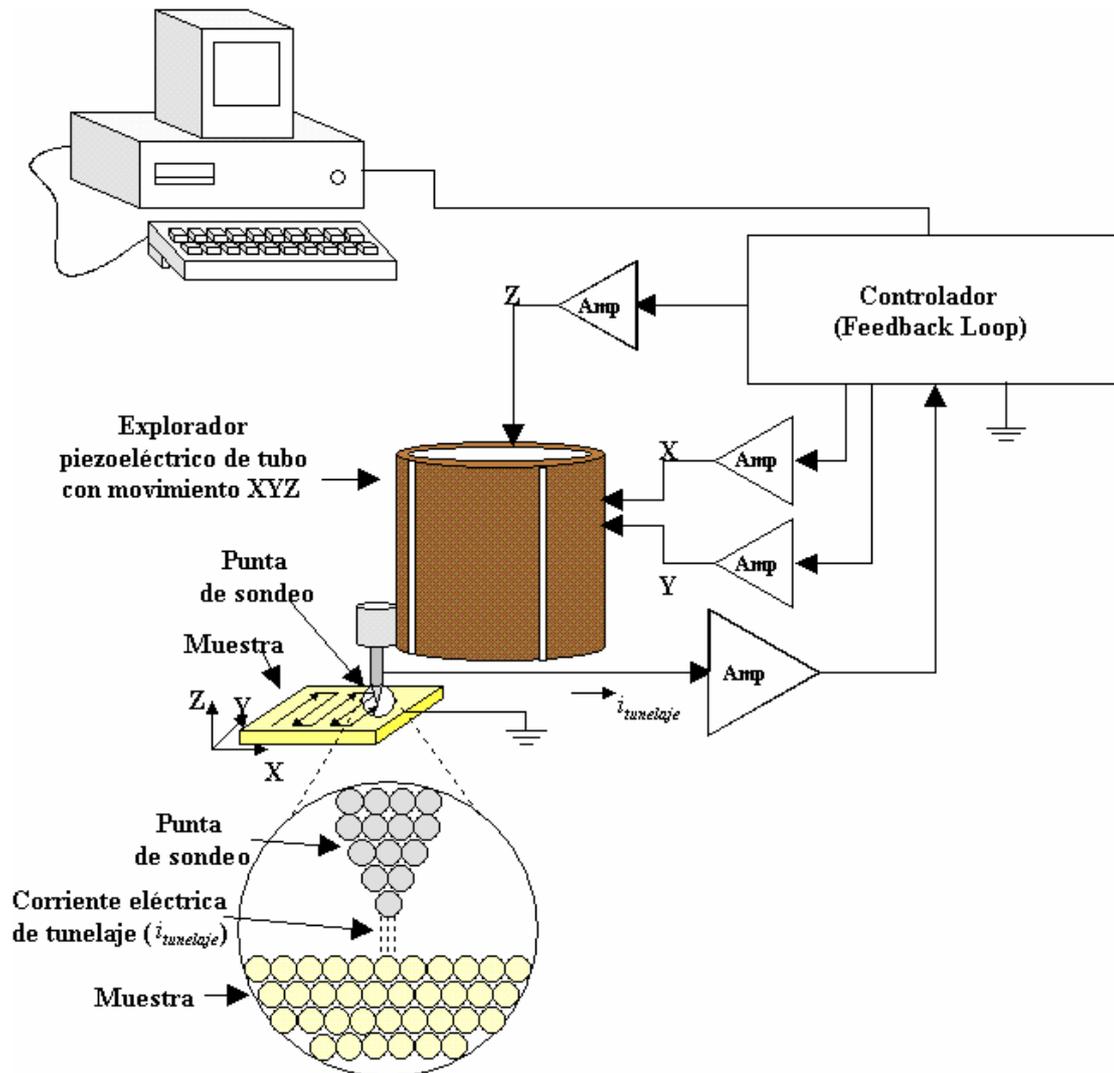


Fig. 2. Esquema del Microscopio Electrónico de Efecto Túnel (STM).

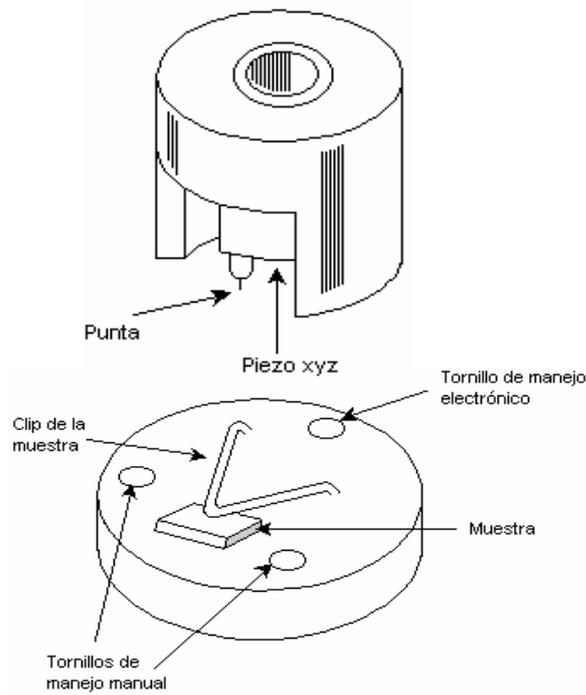


Fig. 3. Muestra de la cabeza del STM con una punta adherida al tubo piezo-eléctrico. (Wiesendanger R. y Guntherodt H.-J., 1992)

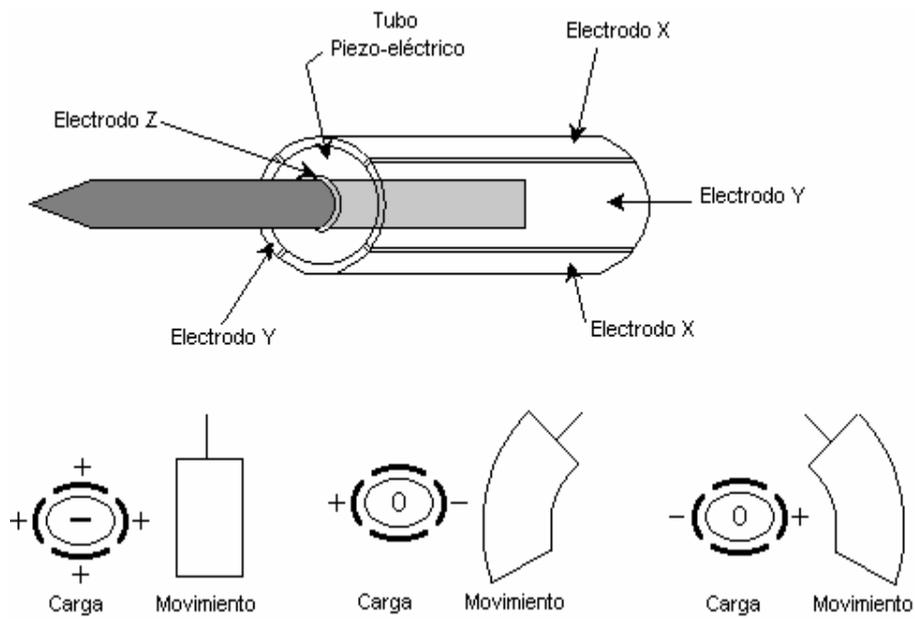


Fig. 4. Control de un tubo piezo-eléctrico. Arriba: vista ampliada. Abajo: principio del control de movimiento de la punta del STM.

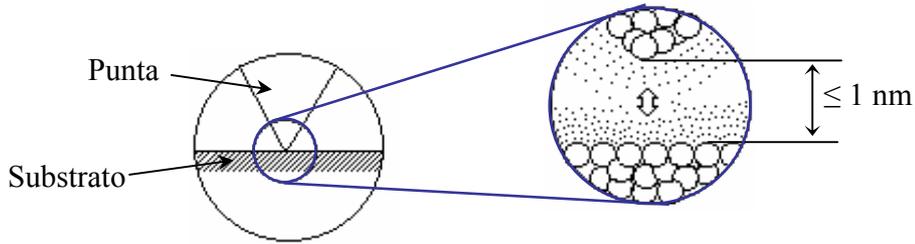


Fig. 5. Diagrama esquemático del principio de tunelaje, (Binnig y Rohrer, 1983)

En concreto, el principio básico de operación del STM es ilustrado en la *figura 5*, el cual esta provisto por una punta muy aguda y fina, colocada a una distancia ≤ 1 nm, de la superficie, una corriente del orden de nanoamperes (1 nA) circula entre la punta y la muestra, corriente suficiente para poder ser detectada electrónicamente.

La corriente disminuye exponencialmente a medida que la distancia del hueco incrementa, usando la ecuación de Fowler-Nordheim, expresión para la resistencia de tunelaje R es definida como una función de separación s . (DiNardo N., 1994)

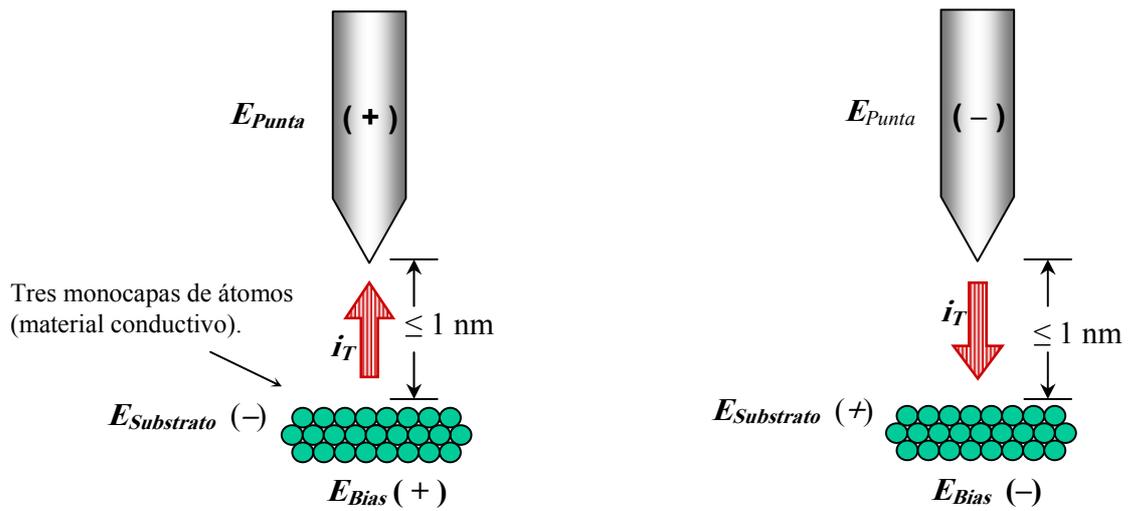
$$R (s) \approx \exp(A\phi^{1/2}s)$$

De acuerdo a la ecuación anterior A es el área de la superficie, ϕ la función trabajo y s la distancia, a medida que se incrementa la la distancia entre la punta y la corriente disminuye exponencialmente, e inversamente, al disminuir la distancia entre ambos aumenta la corriente.

El “potencial bias” (E_{Bias}) por definición es: la diferencia de potenciales inducidos entre el potencial de la punta (E_{Punta}) y el potencial del substrato o muestra ($E_{Substrato}$), es decir:

$$E_{Bias} \cong E_{Punta} - E_{Substrato}$$

Dependiendo del signo de potencial bias, la corriente puede fluir de muestra a punta o viceversa, como se muestra en la *figura 6*, si el potencial bias es igual a cero, no existe tunelaje. En algunos instrumentos modernos la corriente de tunelaje (I_t) se controla en intervalos de 1pA→100nA y el potencial bias de -10 Volts→10 Volts.



E_{Punta} = Potencial de la punta. $E_{Substrato}$ = Potencial del sustrato. E_{Bias} = Potencial bias.

Teóricamente, la alta resolución que puede lograrse por STM está relacionada con la fineza del movimiento de aproximadamente 0.1 \AA para los ejes x y y por cada sitio explorado durante el recorrido de la punta, y de 0.01 \AA en la dirección z ; además, la forma atómica de la punta influye de manera significativa, por lo que éste es uno de los elementos decisivos durante el experimento.

1.3. Microscopio Electroquímico de Efecto Túnel (EC-STM)

Uno de los modos de operación del STM desarrollada en 1990 fué el EC-STM, este modo de operación mostró por primera vez imágenes de alta resolución obtenidas en solución electrolítica, denominado como STM en medio acuoso, este modo de operación ofrece la ventaja de una investigación en tiempo real *in situ*, ya que fue diseñado para el estudio de las interfaces sólido/líquido, combinando una celda electroquímica y el control de los potenciales.

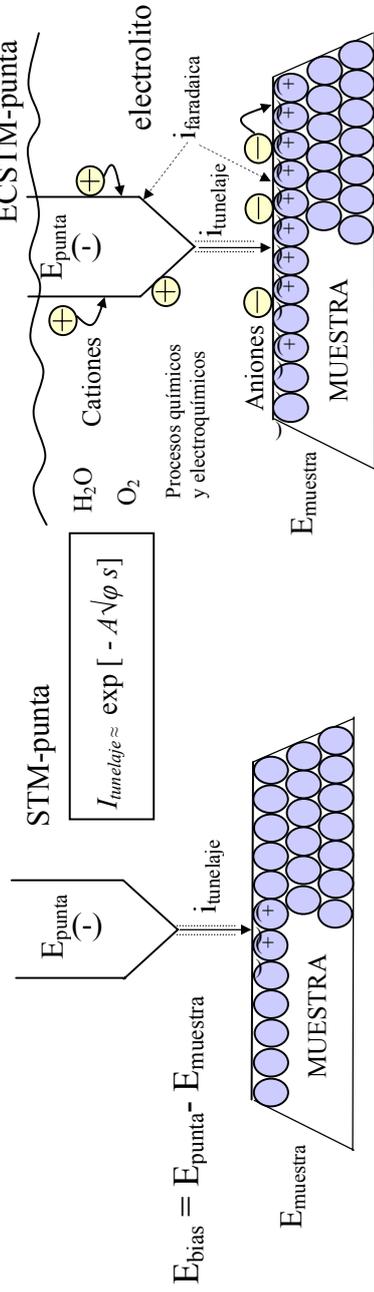
El Microscopio Electroquímico de Efecto Túnel (EC-STM), es una celda electroquímica ensamblada al STM. El principio de transferencia electrónica para el STM en aire (*ex-situ*) y para el EC-STM en medio acuoso (*in-situ*) es el mismo, *figura 7*.

Cabe señalar que en el modo de operación *ex-situ*, solo se maneja la diferencia de potencial “bias”; en el modo de operación *in-situ*, el potencial de la punta (E_{Punta}), el potencial del sustrato ($E_{Substrato}$) y la corriente de tunelaje inducida (I_{Set}) se manejan y manipulan independientemente, con un bipotenciostato.

Para la operación del microscopio EC-STM, se ensambla una celda electroquímica, (*ver figura 8*); dentro de la celda se adiciona una solución electrolítica ($HClO_4$ o H_2SO_4) y dentro de ella cuatro se colocan cuatro electrodos: punta ensamblada al piezo-eléctrico (alambre de tungsteno), electrodo de referencia (alambre de Pt), electrodo auxiliar (alambre de Pt) y electrodo de trabajo (placa de vidrio con la película de Au(111)).

PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

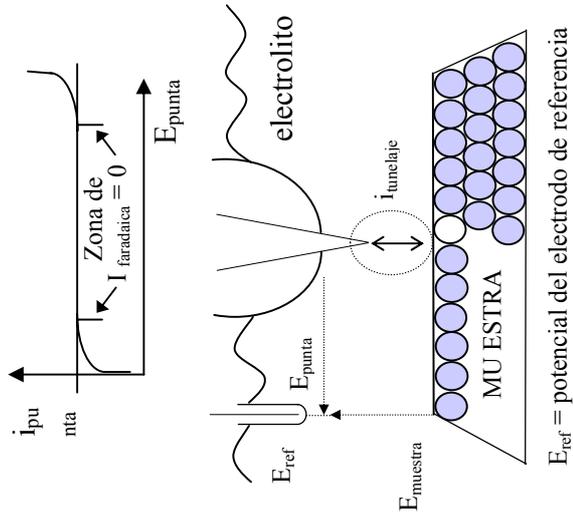
MEDIO AIRE



SOLUCIÓN:

CONDICIÓN $i_{\text{faradaica}} \approx 0$

Voltamograma cíclico de la ECSTM-punta



FUNCIONAMIENTO DE BIPOTENCIOSTATO

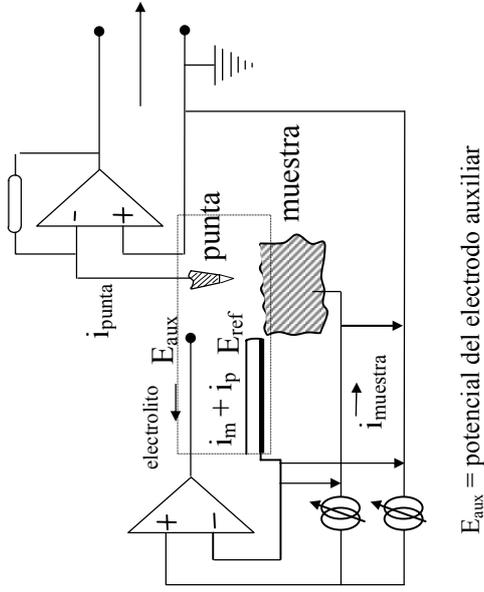


Fig. 7. Esquema del Microscopio Electroquímico de Efecto Túnel (EC-STM)

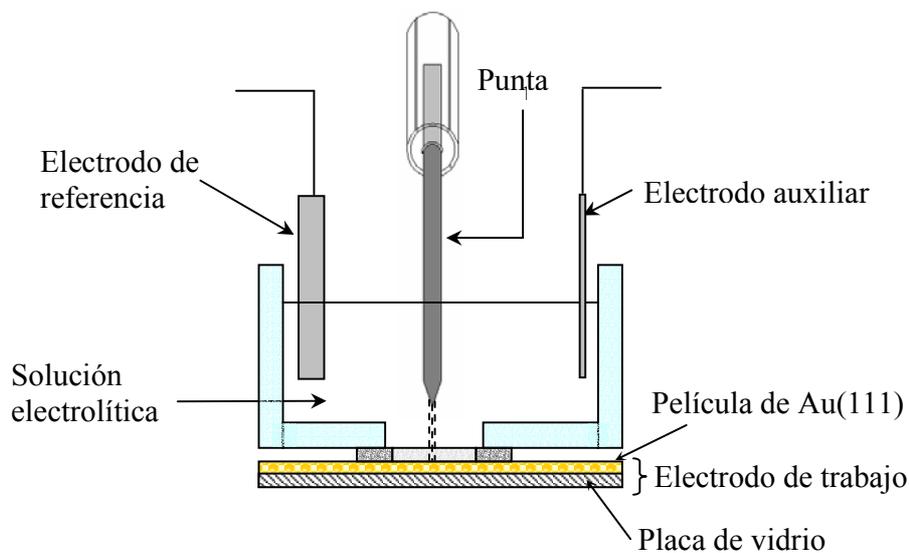


Fig. 8 Celda electroquímica para EC-STM

Es importante notar que en el caso EC-STM in-situ (cuando la punta es inmersa en el medio acuoso), se debe manejar lo mínimo de corriente faradaica (punta y solución); por esta razón la punta debe ser aislada eléctricamente (cubriarla con material polimérico), para minimizar el contacto punta-solución.

Otra manera para minimizar corriente faradaica es aplicar un potencial en la punta, de manera que el flujo de corriente punta-solución sea mínima. Durante la operación del EC-STM, se debe cumplir la condición $I_{Tun} > I_{Faradaica}$.

1.4. Modos de exploración por STM

Con la técnica STM podemos visualizar en modos de barrido: modo de corriente constante o topográfico y modo de altura constante o electrónico.

Algunos instrumentos modernos pueden explorar zonas de $1 \times 1 \text{ \AA}^2 \rightarrow 15 \times 15 \text{ \mu m}^2$, con rapidez de barrido a 200 Hz, una línea de barrido normal puede tomar hasta 512 muestras.

Modo de barrido de corriente constante o topográfico

En este modo de operación la altura que se registra entre la punta y la muestra se mantiene constante, por lo que la corriente de tunelaje se mantiene en cada posición $x - y$; representando así una imagen topográfica de la superficie, *figura 9-a*.

Modo de barrido con altura constante o electrónico

Detectando la modulación de la corriente de tunelaje en función de la posición. Este modo de barrido es preferido para barrido en alta rapidez, utilizado preferentemente para obtener información electrónica, *figura 9-b*. (DiNardo N., 1994)

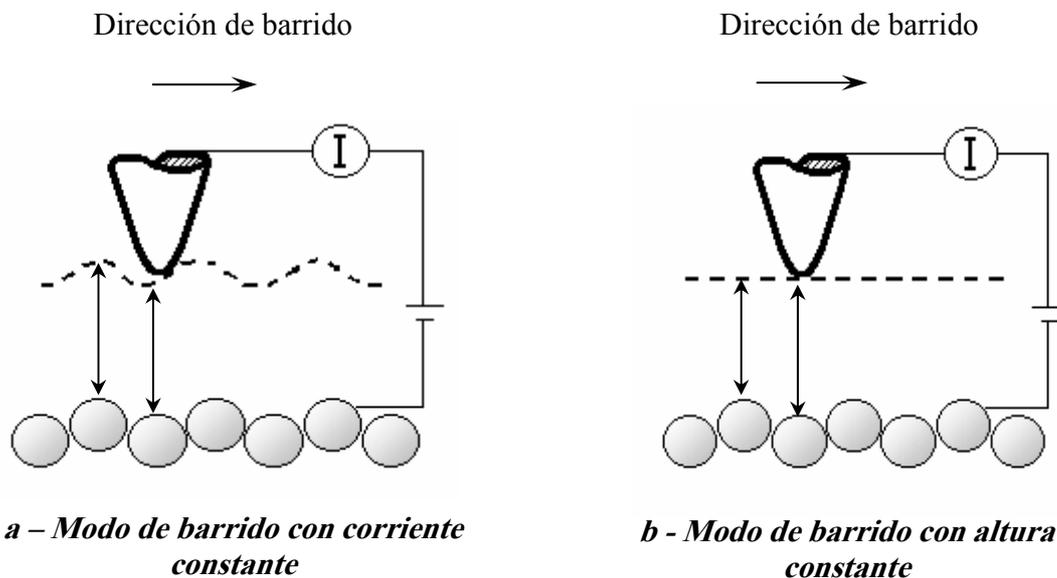


Fig. 9. Modos de barrido en el STM.(Hansma y Tersoff, 1987)

1.5. Presentación de imágenes obtenidas con STM

Las imágenes se pueden presentar en diferentes formas: una de ellas es en forma bi-dimensional o mejor conocida como 2D y otra es en forma tri-dimensional, conocida como 3D.

1.5.1. Imágenes bi-dimensionales “2D” (vista superior)

Como se mencionó, por STM se pueden obtener distintos tipos de imágenes, una de ellas es la que se muestra en la *figura 10*, dicha imagen es una representación en 2 dimensiones, donde se muestran los ejes $x - y$, de modo que en este tipo de imágenes podemos conocer la morfología por medio de la coloración que presenta la imagen, siendo los contrastes claros las partes más altas de la superficie y los más oscuros las partes más profundas de la superficie. En este tipo de imágenes es difícil conocer las distancias verticales, rugosidad, distancias intramoleculares y adsorbato-substrato de la superficie en estudio, este tipo de imagen es sólo una vista topográfica.

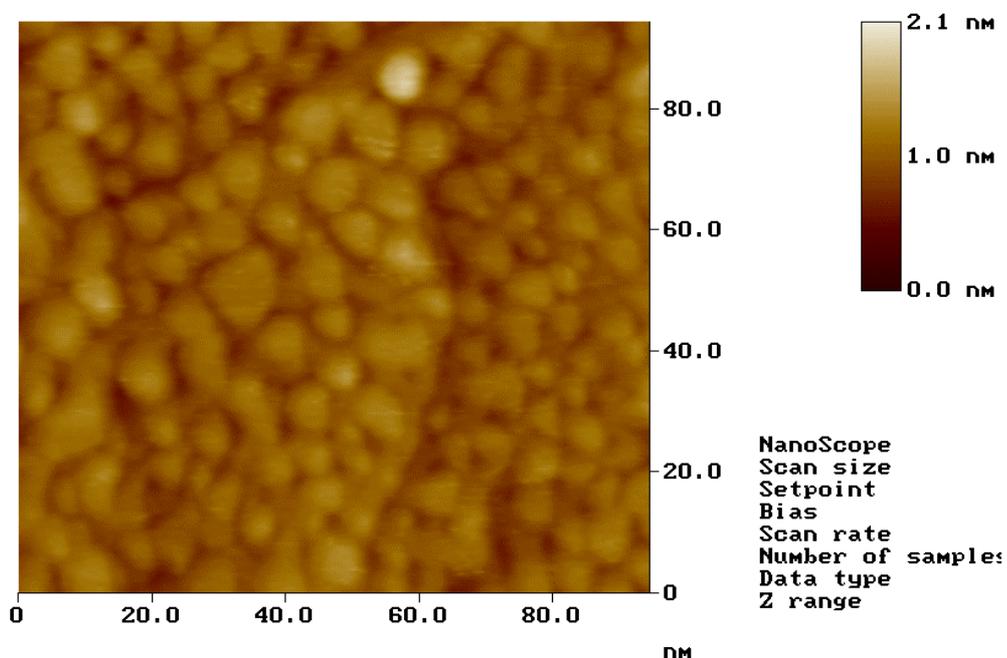


Fig. 10. Imagen Bi-dimensional “2D”, obtenida por STM.

1.5.2. Imágenes Tri-dimENSIONAL “3D”

Dentro de las imágenes tri-dimensionales podemos encontrar una gran cantidad de información requerida para este tipo de estudios. Por ejemplo, podemos conocer los sitios de barrido, en un gráfico que muestra el trayecto de tunelaje de la punta sobre la superficie por medio de líneas, este tipo de imágenes son conocidas como gráfico de líneas, *figura 11-a*.

La *figura 11-b*, ejemplifica una imagen 3D conocida como gráfico de superficie, en este caso podemos observar que existe un eje más (z), que nos permite conocer la dimensión de lo que se está visualizando; es decir, existen dos tonalidades o contrastes muy evidentes (oscuros y claros), los cuales nos indican lo siguiente: los lugares con contrastes oscuros son áreas más bajas o profundas de la superficie y los más claros indican las partes o lugares más altos de la superficie, de modo que podemos tener una idea más amplia de la cantidad de material que se deposita en el sustrato, así como en algunos casos posiciones, orientaciones y arreglo estructural de la superficie, en escalas de alta resolución (< 1 nm) y controlando los parámetros de operación del equipo.

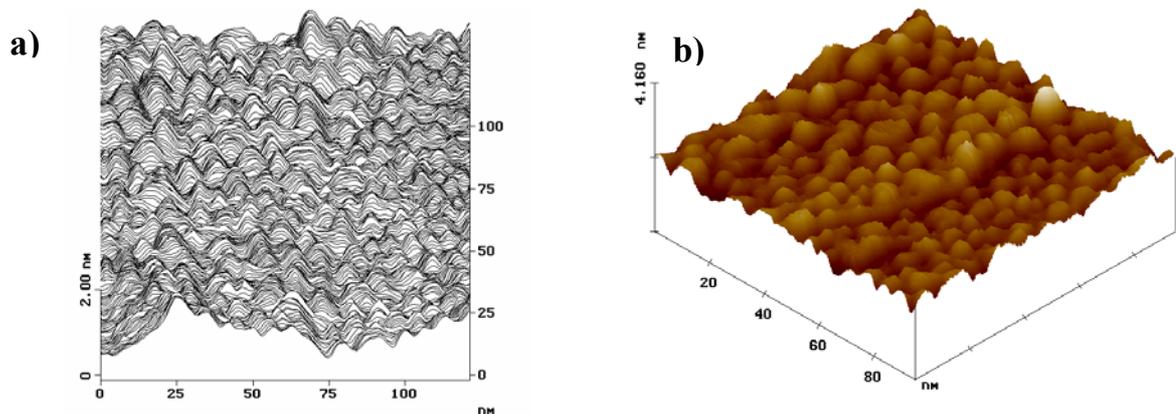


Fig. 11. Imágenes Tri-dimensionales “3D”, obtenidas por STM

a) Gráfico de líneas; b) Gráfico de superficie con perspectiva.

1.6. Condiciones necesarias para experimentos STM

Una vez que el equipo STM ha sido seleccionado para operar en cualquier ambiente (al vacío, medio acuoso y en aire), los resultados se ven afectados por perturbaciones mecánicas que rodean al equipo, como son las vibraciones. Existen diversos tipos de vibraciones presentes durante la operación del instrumento, como son: mecánica, acústica, eléctrica y por temperatura.

Uno de los orígenes típicos de vibraciones es ocasionada por el piso del edificio (< 5 Hz); de dispositivos electro analíticos, sistemas de ventilación, y transformadores (típicamente < 120 Hz, con actividad particular en frecuencias múltiples de la frecuencia de líneas); y de interferencia acústica. Por lo que el equipo de STM debe ser aislado de altas frecuencias vibratorias (>1 kHz) por un factor de aproximadamente 10^6 utilizando suspensiones de resorte o soportes elásticos, creando el espacio del STM como una estructura rígida y de este modo disminuir las perturbaciones vibratorias. También existe un sistema práctico anti-vibracional, el cual consiste de una cámara suspendida en las bases o por medio de suspensiones de resorte (DiNardo N., 1994), además una pequeña cámara de aislamiento en forma de cubo correspondiendo al tamaño del STM.

1.7. Substratos

Superficie metálica cristalina

La adsorción de especies con estructura, ordenamiento y posición de adsorción definida, depende en su mayoría del arreglo estructural del sustrato; por lo que se han utilizado distintos tipos de superficies o sustratos monocristalinas como son: Au(111), Ag(111), Pt(111), Rh(111) y Pd(111); en la mayoría de los trabajos que actualmente se realizan, el tipo de sustrato más utilizado es el de oro superficie (111), de fcc (celda cúbica centrada en las caras). El sustrato Au(111) es considerado monocristalino, ya que microscópicamente este sustrato está formado por una acumulación de átomos de oro, es decir, por granos, con una dimensión aproximada a $1 \mu\text{m}$ (1000 nm), sin embargo las últimas

capas de la parte superior de estos granos están formados por escalones o terrazas con superficie (111) y estas pueden ser visualizadas por STM a una escala de 0.6 μm (600 nm).

La *figura 12*, es una representación del arreglo estructural de la última capa de la superficie Au(111), donde se observa la celda unitaria con un vector de longitud a de 0.2885 nm y un ángulo α de 60° , mostrándose además, que cada átomo de oro se encuentra rodeado por seis átomos más. Esta estructura es interesante, ya que dependiendo del arreglo del substrato las moléculas podrían en un momento dado adsorberse y arreglarse respetando la estructura del substrato. Es interesante observar y hacer notar la posición que adoptan los átomos de una capa sobre otra. En la *figura 13*, se presenta una vista superior de la estructura geométrica de dos capas de oro, en la cual se puede observar que cada uno de los átomos de la capa superior, se encuentran sobre el espacio creado entre tres átomos de la capa inferior, este registro atómico es conocido como uno entre tres. Por esta razón, se puede conocer la distancia real entre las dos capas (superior e inferior), siendo esta de 0.235 nm (distancia teórica). Lo que significa que teóricamente la altura monoatómica del escalón superficie (111) es 0.235 nm. Esto último lo podemos corroborar con las imágenes mostradas en las *figuras 14* y *15*. La *figura 14*, muestra una superficie de oro superficie (111) sin material molecular adsorbido y en la *figura 15* se distingue la distancia monoatómica entre dos escalones.

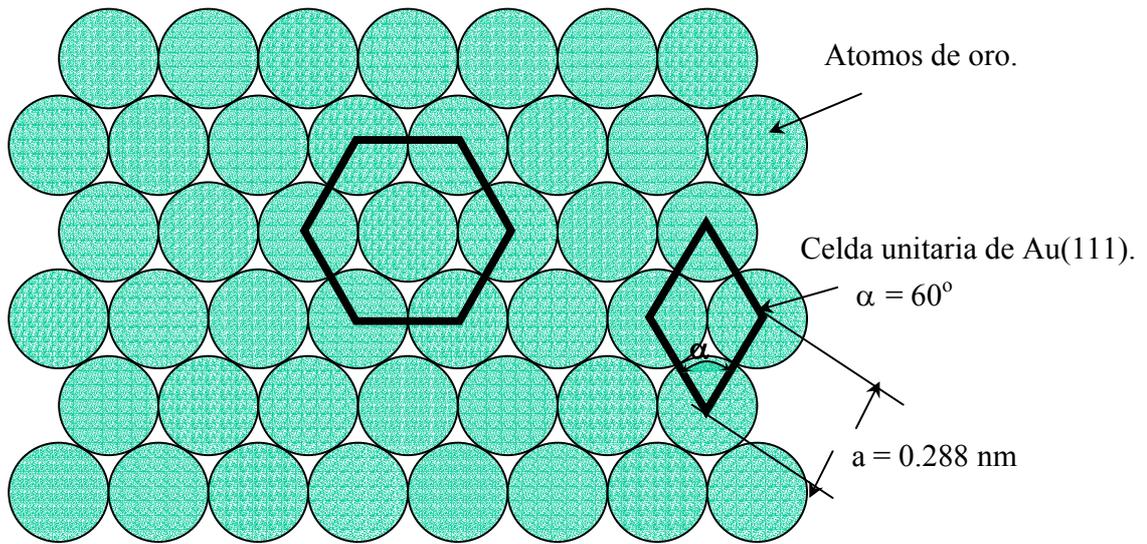


Fig. 12. Arreglo estructural de la última capa de una superficie Au(111).

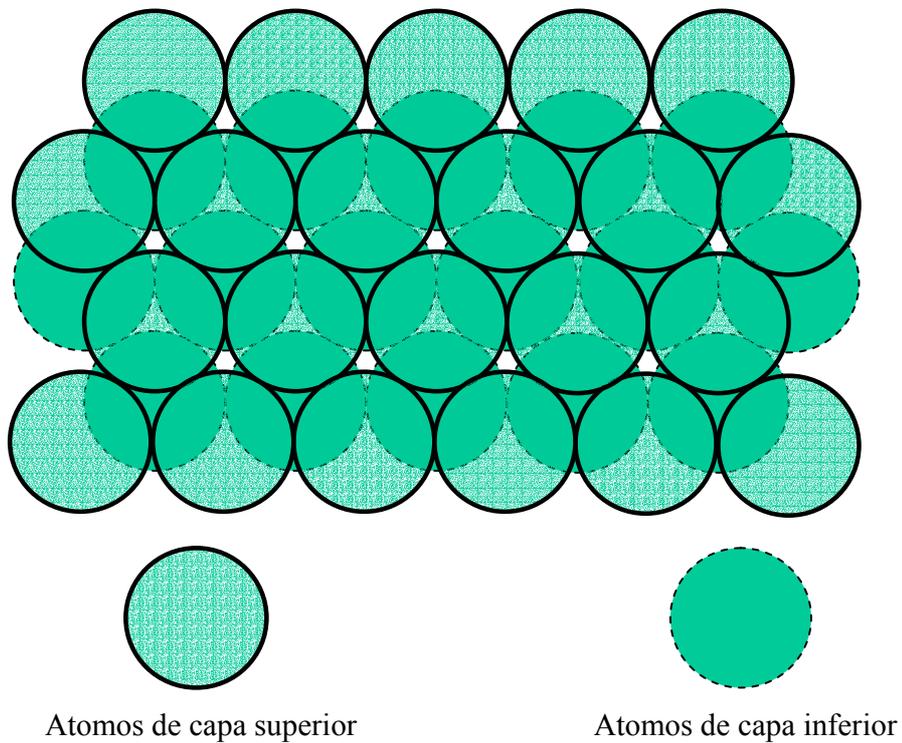


Fig. 13. Vista superior de dos capas de una superficie Au(111)

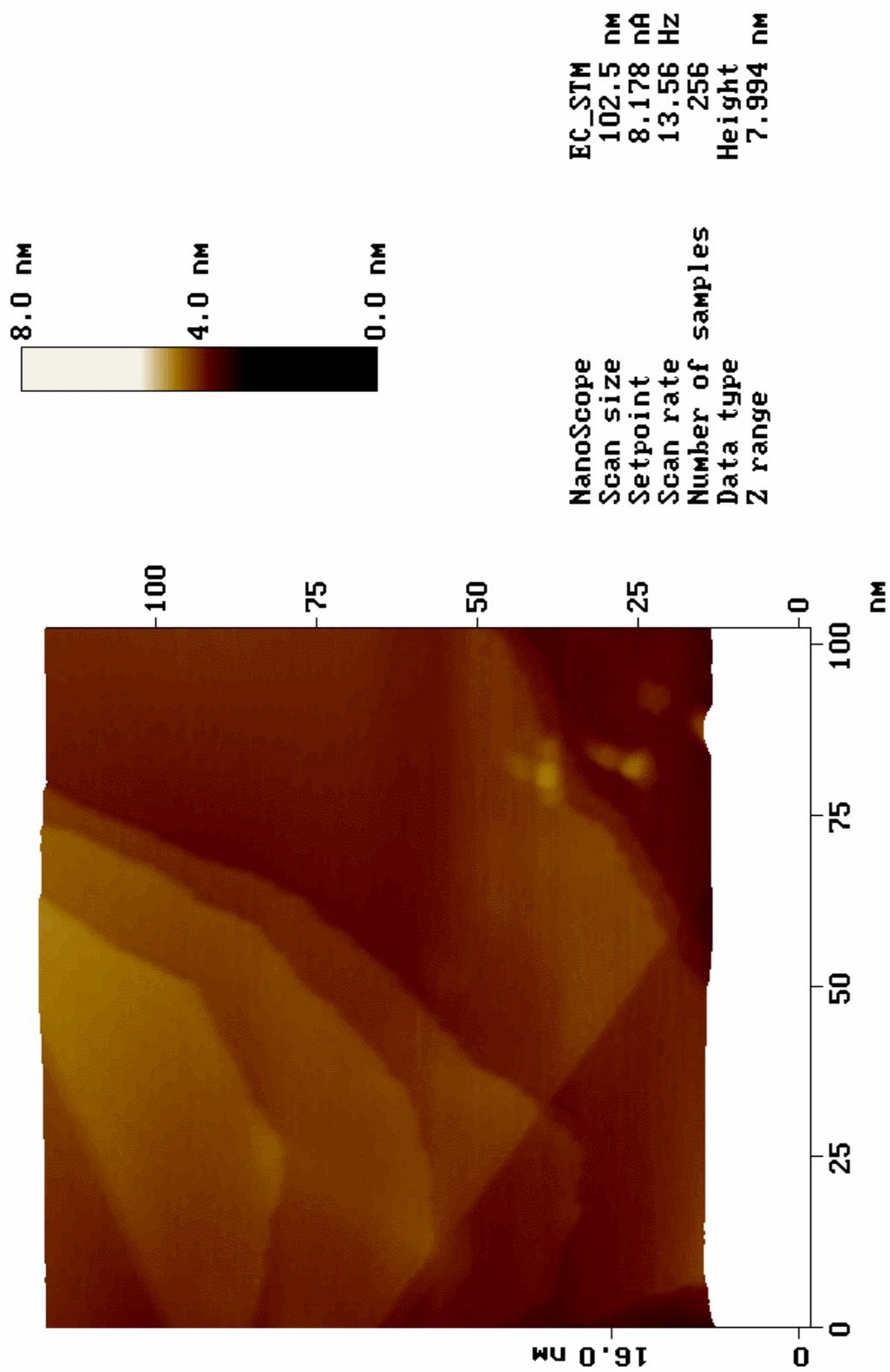
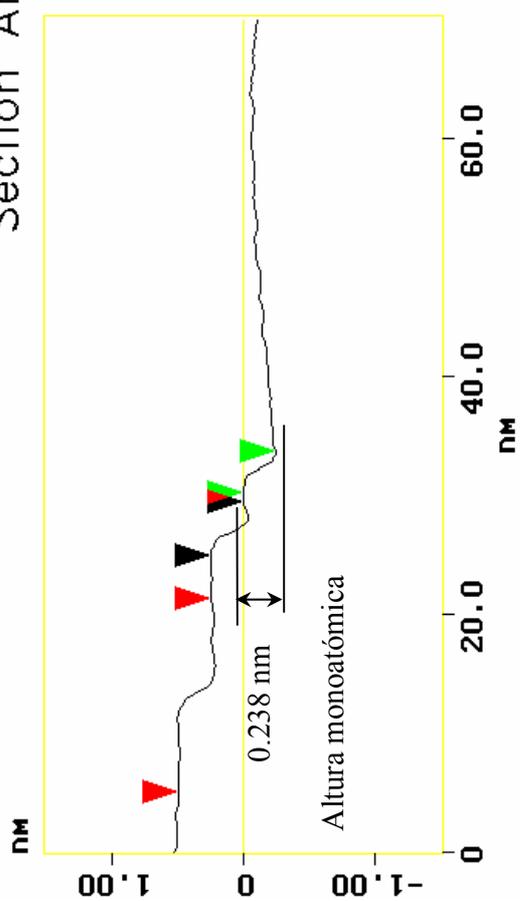
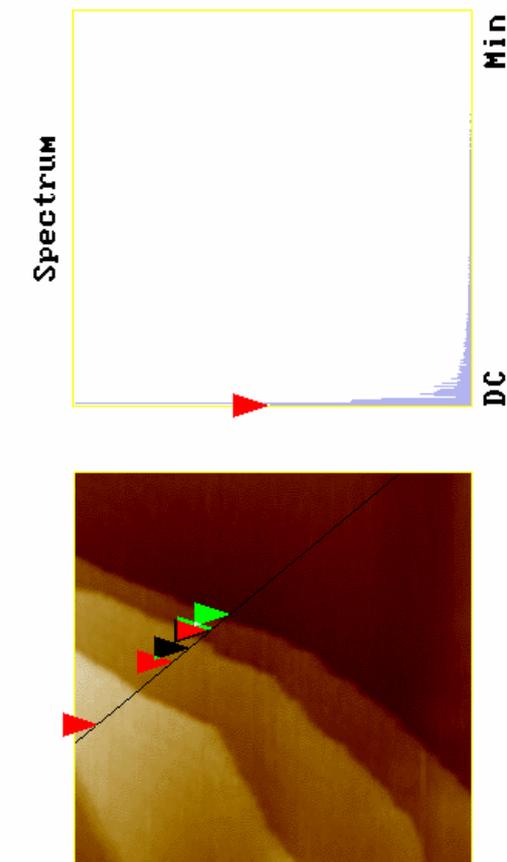


Fig. 14. Imagen STM, topografía de sustrato Au(111), sin adsorción molecular (sustrato de oro limpio). Tamaño de barrido 102.5 nm x 102.5 nm.

Section Analysis



L	4.386	nm
RMS	0.111	nm
Ic	DC	
Ra(Ic)	0.039	nm
Rmax	0.160	nm
Rz	0.108	nm
Rz Cnt	4	



Horiz distance(L)	16.254	nm
Vert distance	0.247	nm
Angle	0.872	deg
Horiz distance	3.612	nm
Vert distance	0.238	nm
Angle	3.777	deg
Horiz distance	4.386	nm
Vert distance	0.250	nm
Angle	3.265	deg
Spectral period	DC	
Spectral freq	0	Hz
Spectral RMS amp	0.109	nm

Fig. 15. Análisis de sección transversal de sustrato Au(111), sin adsorción molecular (sustrato de oro limpio). La imagen muestra escalones definidos (monoatómicos) con una altura de 0.238 nm. Tamaño de barrido 60 nm x 60 nm. Aunque sólo uno de los tres escalones dio una lectura de 0.238 nm, los otros de 0.247 nm y 0.250 nm por alguna razón no dieron exactamente el valor aceptado. Pero están dentro del error de medición y calibración del STM.

La adsorción de yodo en superficies monocristalinas es uno de los procesos electroquímicos más estudiados, no sólo mediante voltametría cíclica, ya que se han desarrollado nuevas técnicas superficiales muy sensitivas. Recientemente, debido a una variación específica en la estructura de la capa adsorbida, se han reconocido varios tipos de estructuras de las capas de yodo adsorbidas en substratos de Au(111), (Ocko B., Watson G y Wang J., 1994). Así mismo en estudios realizados, se ha reconocido una de las fases de red de yodo adsorbidas en Au(111), designada como la fase rectangular $c(p \times \sqrt{3})R-30^\circ$ *figura 16*. Siendo claramente demostradas utilizando SXS in-situ.

Recientemente se ha confirmado que el uso complementario de técnicas tales como STM in-situ y difracción de electrones de baja energía (LEED) ex-situ, son de gran utilidad para la caracterización de estructuras atómicas. En la fase $c(p \times \sqrt{3})R-30^\circ$, todos los átomos de yodo aparecen con alturas iguales de corrugación, sugiriendo que todos los átomos de yodo están situados en posiciones físicas equivalentes.

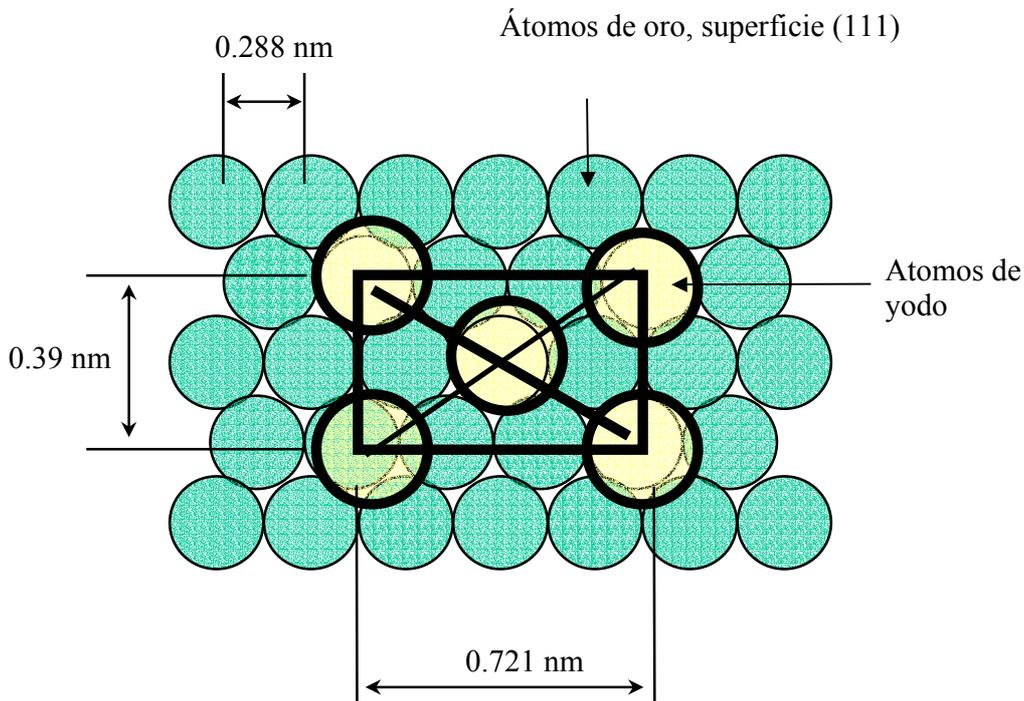


Fig. 16. Arreglo estructural de la monocapa de yodo sobre sustrato Au(111), estructura $c(p \times \sqrt{3})R 30^\circ-I/Au(111)$, con $p = 2.5$.

1.8 Características de las moléculas utilizadas para nuestro estudio

Nombre IUPAC: N, N'-Ditridecil-3,4,9,10-perilenetetracarboxili-diimida.

Nombre comercial: Solar Dye (SD).

Fórmula molecular: C₅₀H₆₂N₂O₄.

Pureza: 95%.

P. M. 755.06 g/mol

Volumen: 1211.00 Å³.

Uso: Tinte fluorescente utilizado en celdas solares.

No. de registro: 38,378-3; Aldrich 2000-2001.

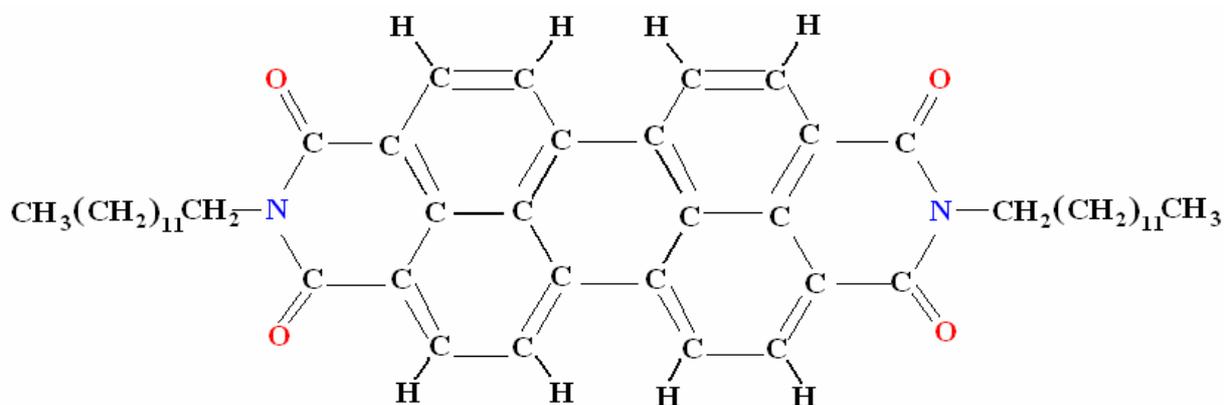


Fig. 17. Estructura molecular de N, N'-Ditridecil-3,4,9,10-perilenetetracarboxili-diimida (SD).

Actualmente no se tiene información acerca de las propiedades fisicoquímicas del reactivo mencionado, ya que es de reciente elaboración.

En la *figura 17*, se puede observar que la molécula contiene parte aromática (anillos bencénicos) y dos cadenas alifáticas. Esta es una de las moléculas que no han sido estudiadas, por lo que ha sido considerada para realizar pruebas de adsorción en superficies cristalinas de Au(111) y superficies de oro modificadas con yodo.

Simultáneamente se ha propuesto experimentar con la adsorción de la molécula dianhidrido 3,4,9,10 perilene-tetracarboxílico, (PTCDA), debido a la similitud con SD en cuanto a su fórmula estructural, *fig. 18*; con el objetivo de comparar los procesos de adsorción molecular.

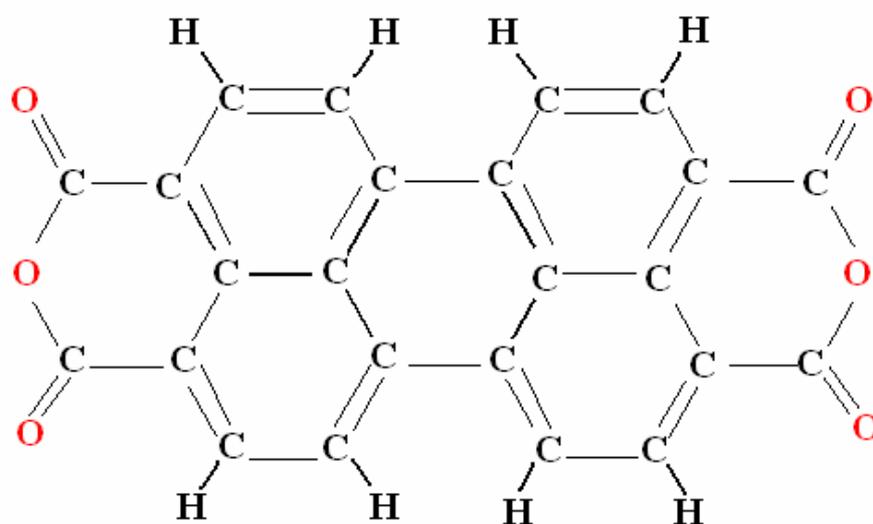


Fig. 18. Estructura molecular de dianhidrido 3,4,9,10 perilene-tetracarboxílico (PTCDA).

La molécula PTCDA ha sido estudiada y frecuentemente investigada durante los últimos años, debido a la capacidad de formar películas delgadas en superficies como HOPG (C. Kendrick, A. Khan y S. R. Forrest, 1996) y en Cu(111) (D. Wang et. al., 2001); además de sus propiedades electrónicas para el desarrollo de dispositivos semiconductores (I. Chizov, A. Khan y G. Scoles, 2000)

CAPITULO II

OBJETIVOS

2.1. Objetivo principal:

Visualización de macromoléculas adsorbidas en sustrato de Au(111) y sustrato de oro modificado con yodo, Au(111)-I; mediante la técnica experimental de Microscopía Electrónica de Efecto Túnel (STM), en aire (ex-situ) y en medio acuoso (in-situ).

2.2. Objetivos particulares:

- Desarrollo de una metodología para la adsorción y formación de capas de N, N'-Ditridecil-3,4,9,10-perileno-tetracarboxil-diimida (SD) y Dianhidrido 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico (PTCDA) en superficies metálicas monocristalinas de Au(111) y Au(111)-I, en diferentes formas: monocapas y multicapas a partir de soluciones acuosas y no-acuosas.
- Desarrollo de una metodología para la identificación de moléculas adsorbidas en sustrato metálico; basado en tamaño, forma geométrica y dimensiones.
- Desarrollo de una metodología para la preparación definitiva de capas adsorbidas con estructura definida, monocapas vs. multicapas, ordenada vs. desordenada.
- Determinación de características topográficas y estructura detallada de capas macromoleculares adsorbidas.
- Determinación de posición de moléculas de capa adsorbida.
- Visualización y caracterización de las capas de macromoléculas adsorbidas mediante STM.

CAPITULO III

METODOLOGÍA

3.1. Equipo y reactivos

El equipo STM utilizado para la visualización fue un microscopio Nanoscope III-multimode, de la firma Digital Instruments, USA; el cual se encuentra formado por tres elementos: monitor, controlador y microscopio.

El sustrato utilizado es una película de oro evaporada en una placa de vidrio, el espesor de la capa de oro sobre vidrio “robax” es de 200 nm (AF, Berliner Glas KG, Germany), se ha reportado previamente que estas películas tienen la morfología de una superficie ordenada Au(111), (Batina N., Will T. y Kolb D. M.).

Los reactivos utilizados son: N, N'-Ditridecil-3,4,9,10-perilene-tetracarboxil-diimida (SD), marca Aldrich 95% pureza; Dianhidrido 3,4,9,10 perilene-tetracarboxílico (PTCDA), marca Aldrich, agua purificada Milli-Q grado ultrapuro, dicromato de potasio marca Reasol, ácido sulfúrico, ácido nítrico, peróxido, yoduro de sodio, yoduro de potasio marcas Merck, pureza del 99%; como solventes: tolueno, heptano y diclorometano todos grado reactivos pureza 99%, marca J. T. Baker. Para la elaboración de puntas se utilizó alambre de tungsteno, marca Alfa Aesar, 0.25 mm de diámetro, pureza 99.95%. Todo el material de vidrio utilizado durante la preparación de soluciones, muestras y manipulación de las mismas, fue lavado previamente con mezcla crómica y enjuagado con agua desionizada ultra pura.

3.2. Construcción de la molécula en estudio

Por medio del programa Spartan-PC se construyeron las moléculas SD y PTCDA para obtener información de dimensiones y conformaciones estructurales. Se utilizó el método semiempírico PM3 (método de parametrización 3), para obtener mínimos estructurales locales.

Utilizando el programa Microsoft Paint-drawing se construyeron distintas posibilidades y formas de adsorción molecular de SD en sustratos metálicos de Au(111) y Au(111)-I, (dimensiones proporcionales de sustrato y adsorbato).

3.3. Preparación de soluciones

Soluciones de SD 1×10^{-4} M:

Para preparar 1×10^{-4} M se utilizaron 3.77×10^{-4} g del reactivo SD, y se colocó en un matraz de 5 ml, aforándolo posteriormente con agua ultra pura. El mismo procedimiento se siguió para la preparación de soluciones de SD en diclorometano, heptano y tolueno. Luego, cada una de las soluciones fue sometida a ultrasonido por 1 hora con la finalidad de obtener las soluciones mejor disueltas por medio de ondas de sonido. El principio básico de las ondas ultrasónicas es que, por medio de las vibraciones las moléculas que forman agregados o cúmulos se separen unas de otras, y de esta manera intentar diluir la solución.

Solución de SD 1×10^{-8} M en tolueno:

De la solución preparada previamente de SD 1×10^{-4} M, con una micro pipeta se tomaron 0.0005 ml (0.5λ) y se colocaron en un matraz volumétrico de 5 ml, aforándolo con el solvente (en este caso tolueno); se expuso posteriormente a ultrasonido.

Solución de yodo en tolueno 1×10^{-3} M:

Se preparó la solución con 0.015 gr. de yoduro de sodio, se colocó en un matraz de 100 ml, aforándolo posteriormente con tolueno.

Las soluciones de PTCDA fueron preparadas con un procedimiento similar para experimentos STM.

3.4. Preparación de sustratos y muestras

Preparación de sustrato Au(111):

- El sustrato (película de Au(111) depositada en una placa de vidrio con un área de aproximada de 1 cm^2), fue sumergido en una solución de H_2SO_4 y H_2O_2 , 50:50 por 30 segundos, luego lavado con agua desionizada ultrapura, dejándolo secar a temperatura ambiente.

- Posteriormente, se recristalizó la superficie de Au(111) con flama de hidrógeno a una temperatura aproximada de $800^{\circ}\text{C} \rightarrow 900^{\circ}\text{C}$ de 25 \rightarrow 30 segundos, dejándola enfriar a temperatura ambiente sobre un bloque de cerámica (Will. T, Diettele M. and Kolb D. M.). Es importante mencionar el efecto de la flama de hidrógeno, ya que la necesidad de recristalizar la superficie es obtener la mayor área “plana” posible de átomos de oro con el arreglo estructural (111), haciendo notar que la flama de hidrógeno no funde la superficie de oro para formar dicho arreglo estructural. Este substrato tiene la morfología de una superficie ordenada Au(111).

Preparación de substrato Au(111)-I:

- Siguiendo el procedimiento anterior y después de haber alcanzado la temperatura ambiente, los substratos limpios y recristalizados se sumergieron en una la solución de KI/H₂O 10^{-3}M por 3 minutos; esto con la finalidad de crear una monocapa de yodo sobre el substrato Au(111).
- Se enjuagaron abundantemente con agua ultra pura. Se siguió el mismo procedimiento para crear la monocapa de yodo con la solución de NaI/tolueno 10^{-3}M .

Preparación de muestras para experimentos STM ex-situ:

- Se colocó una gota de la disolución de SD en agua sobre los substratos ya preparados previamente de Au(111) y Au(111)-I.
- Posteriormente cada muestra fue sometida a movimientos rotatorios (spin coating) durante 4 minutos, para una mejor dispersión de la solución sobre el substrato.
- Se dejó secar la muestra y se colocaron en cajas petri de vidrio para protección contra el ambiente. (Se siguió el mismo procedimiento para cada una de las disoluciones).

En la *figura 19*, se esquematiza la preparación de substratos y preparación de muestras de acuerdo al procedimiento descrito, para posteriormente visualizarlas en el STM ex-situ.

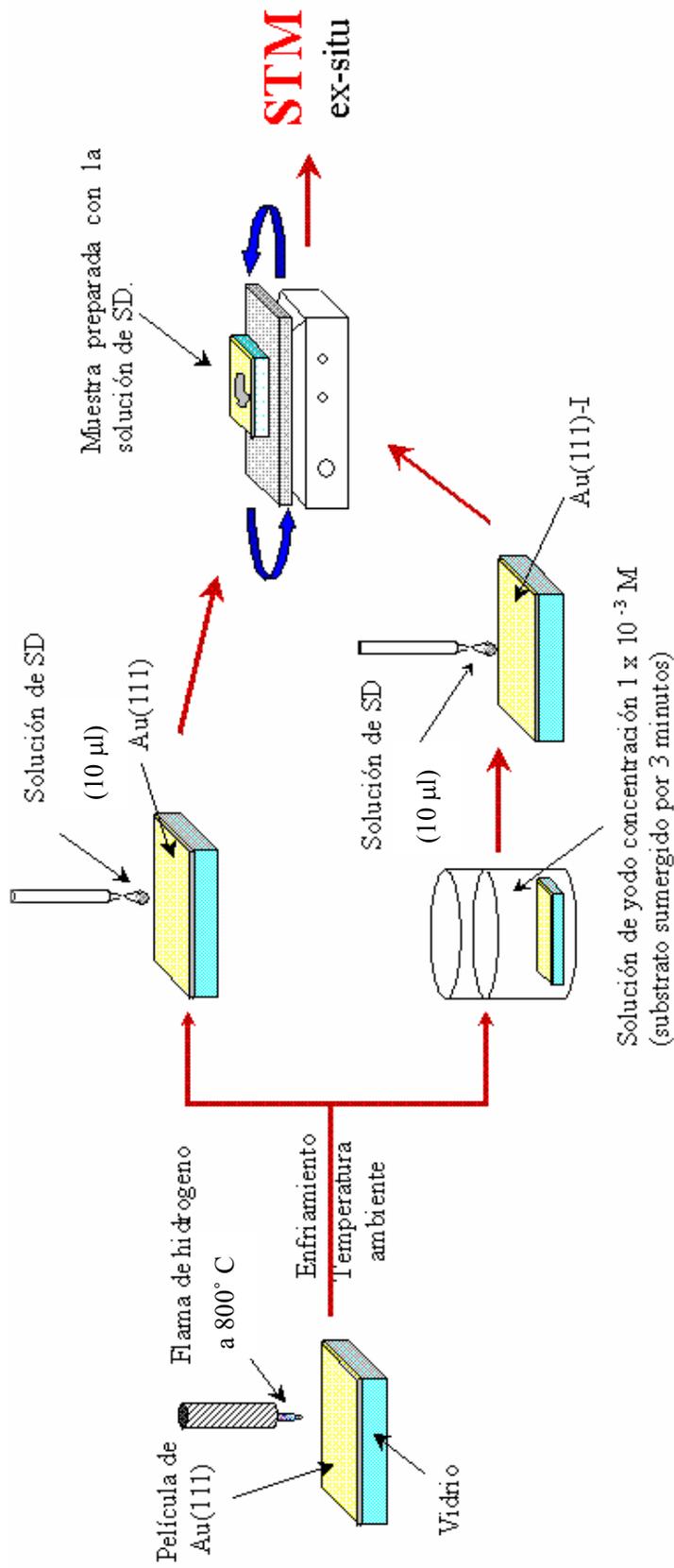


Fig. 19. Esquema del método de preparación de sustratos y muestras.

3.5. Preparación electroquímica de puntas de Tungsteno para la exploración por STM

En cuanto al tipo de puntas utilizadas, estas deben consistir de alambre metálico (tungsteno, oro, platino/iridio, rodio/iridio) (Kunitake M., Batina N. e Itaya K., 1995); en general, el alambre de tungsteno es uno de los materiales más utilizados para la elaboración de puntas, particularmente por la superficie de la cara (110) de metales de b.c.c. (celda cúbica centrada-cuerpo) (Binnig G. y Smith 1986), proporcionando una estructura adecuada para el tipo de análisis que se requiere; por lo que se ha decidido utilizar éste tipo de material para los experimentos.

Una técnica ha sido desarrollada para la elaboración de puntas, el proceso involucra alambre de tungsteno (W), una circunferencia de Iridio “Iridium Loop” del tamaño de una gota y utilizando soluciones de hidróxido de potasio (KOH) en dos diferentes concentraciones 2 y 0.1 M; la elaboración es en 2 pasos. El primer paso consiste en la aplicación de un voltaje de corriente directa (DC) de 3 volts entre los electrodos, usando la solución de 2 M de KOH; en el segundo paso se aplica un voltaje DC de 0.5 volts utilizando una solución de 0.2 M de KOH, y según la literatura mediante este procedimiento se pueden fabricar de manera efectiva puntas con estructura adecuada. (L. Guise et. al., 2002)

Debido a la complejidad de este procedimiento, se decidió utilizar otro método convencional, el proceso que a continuación se describe se lleva a cabo por medio del principio de corrosión, con un alambre de platino (Pt) actuando como electrodo de referencia (cátodo), se corta aproximadamente 1.5 cm de alambre de tungsteno (W) el cual actúa como ánodo. Uno de los extremos se sumerge en solución de ácido nítrico - ácido sulfúrico (50:50) para mayor limpieza del alambre de tungsteno, enjuagándose con agua desionizada ultra pura. Se introduce aproximadamente 1 mm del alambre de W (extremo donde se formará la punta) en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a una concentración de 6 N, aplicando un potencial de 9 Volts (corriente alterna, AC). La corrosión del alambre de tungsteno tiene lugar cuando estos se encuentran en contacto (alambre de W y solución de NaOH) y comienza a burbujear la solución de NaOH alrededor del alambre de W. El proceso de corrosión finaliza cuando deja de burbujear la solución, esto indica que en ese momento deja de reaccionar la

solución y el alambre de W, formando una punta afilada, de tal manera que ese es el momento preciso en el que debe de levantarse la punta manualmente. Posteriormente se des-ensambla el alambre de W y se enjuaga muy bien con agua ultra pura, cuidando que la punta ya preparada no sea tocada por ningún objeto. Para asegurar la correcta y adecuada formación de puntas se visualizaron en un microscopio óptico. En la *figura 20*, se muestra el ensamble de la celda y los electrodos para la fabricación electroquímica de puntas de tungsteno para STM. En el caso del EC-STM las puntas ya fabricadas deben ser aisladas con material polimérico como se menciona en la la páina 12 del apartado 1.3.

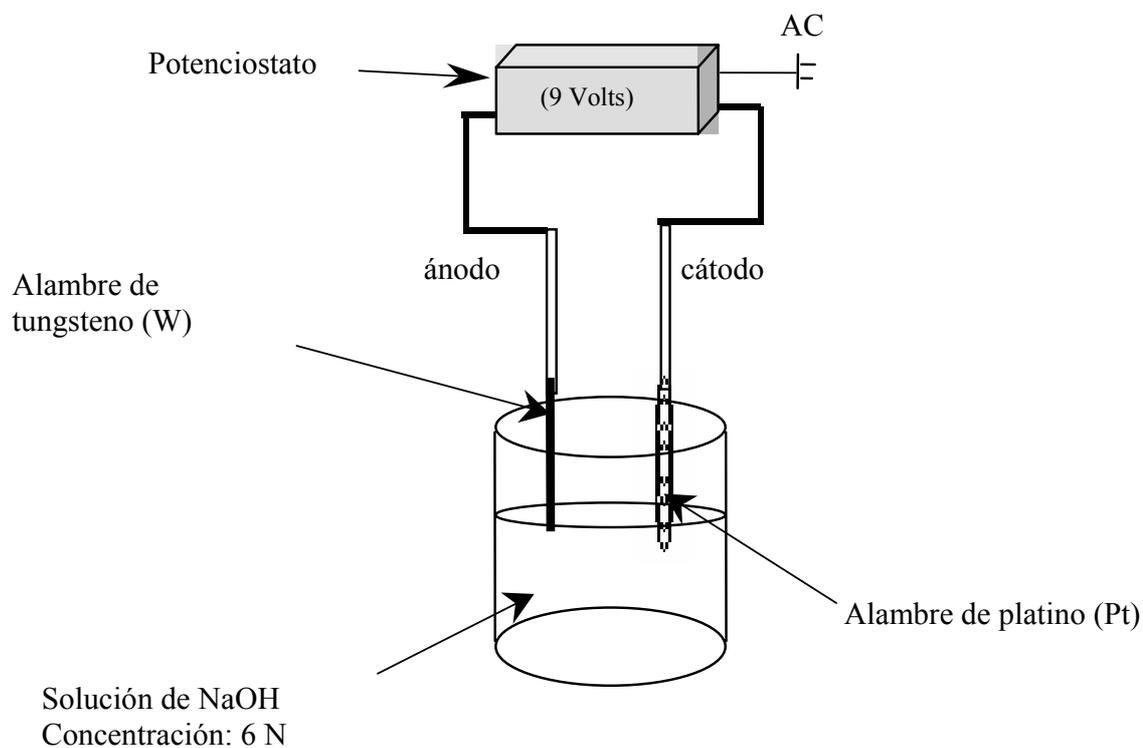


Fig. 20. Fabricación electroquímica (corrosión metálica) de las puntas para STM.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultado de la construcción de la molécula en estudio (Solar Dye)

Para explorar el espacio conformacional de la molécula Solar Dye se utilizó el método PM3, programa Spartan-PC; estructuras mostradas en la *tabla 1*. Dentro de estos resultados se muestran dos mínimos estructurales locales, estructura *a* y *e*, siendo ésta última simulada en colaboración con Juan Radilla y Marcelo Galván Espinosa. En las *figuras 21-29*, se muestran sus respectivas dimensiones.

La construcción de estas estructuras no garantiza qué conformación podría tomar la molécula SD sobre la superficie de Au(111) y Au(111)-I, ya que su posible adsorción depende de un gran número de elementos, como es el solvente de dilución, concentración de la disolución, preparación de las puntas, preparación de la muestra, temperatura empleada, ambiente de la molécula (in-situ, ex-situ), perturbaciones mecánicas y control de parámetros entre otros.

A continuación, se presentan las dimensiones de las conformaciones construídas de la molécula SD presentadas en la *tabla 1*, de las cuales se espera que una de ellas se adsorba en la superficie metálica, *figuras 21-29*. De las dimensiones, se puede observar que la molécula de SD es lo suficientemente grande, lo que implica que la molécula se puede identificar y difícilmente confundir con otras moléculas como son las contenidas en los diferentes solventes, ya que la dimensión es sumamente pequeña entre 0.2 nm y 0.6 nm.

De acuerdo con las dimensiones obtenidas para las distintas conformaciones construídas, se realizaron cálculos de la cantidad de moléculas de SD que podrían formar la primera monocapa sobre el substrato denominado, este valor es definido como la densidad de moléculas por centímetro cuadrado de superficie. Para tal demostración presentamos cálculos de las áreas perpendiculares (A_p), horizontales (A_h) y verticales (A_v) que ocupan las moléculas individuales y la densidad (moléculas por centímetro cuadrado) para cada una de las posiciones ($\Gamma_p, \Gamma_h, \Gamma_v$) respectivamente, *figuras 30 – 34*; de acuerdo al orden de las estructuras propuestas en la *Tabla 1*.

Con este tipo de estimaciones podemos conocer la densidad de empaquetamiento, lo cual nos da una idea de las posibles áreas de interacción y afinidad de la molécula con el substrato, indicando en que posibles lugares existe una transferencia electrónica y comparar a que potenciales se adsorbe de una forma o de otra, si es ordenada, en una dirección y en una posición determinada.

Esta parte de los estudios permite establecer una posibilidad de visualización para la interpretación de imágenes.

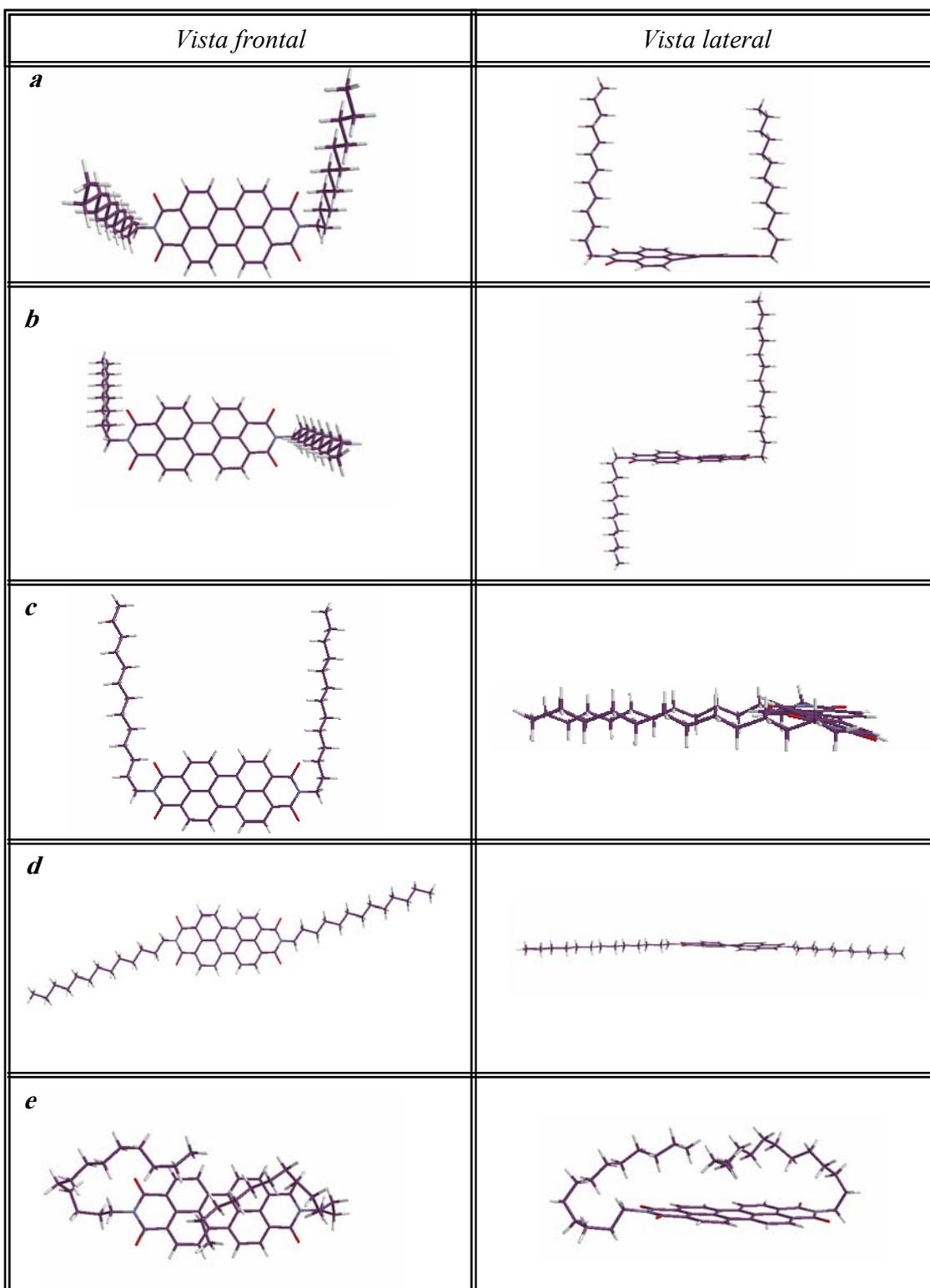


Tabla 1. Distintas conformaciones estructurales que puede presentar la molécula SD.

Nombre IUPAC: N, N'-Ditridecil-3,4,9,10-perileno-tetracarboxili-diimida
Nombre comercial: SOLAR DYE (SD)
Formula Molecular: $C_{50}H_{62}N_2O_4$
P.M.: 755.06 g/mol.
Modelo SPARTAN-PC (PM3)
Carga: 0
Multiplicidad: 1

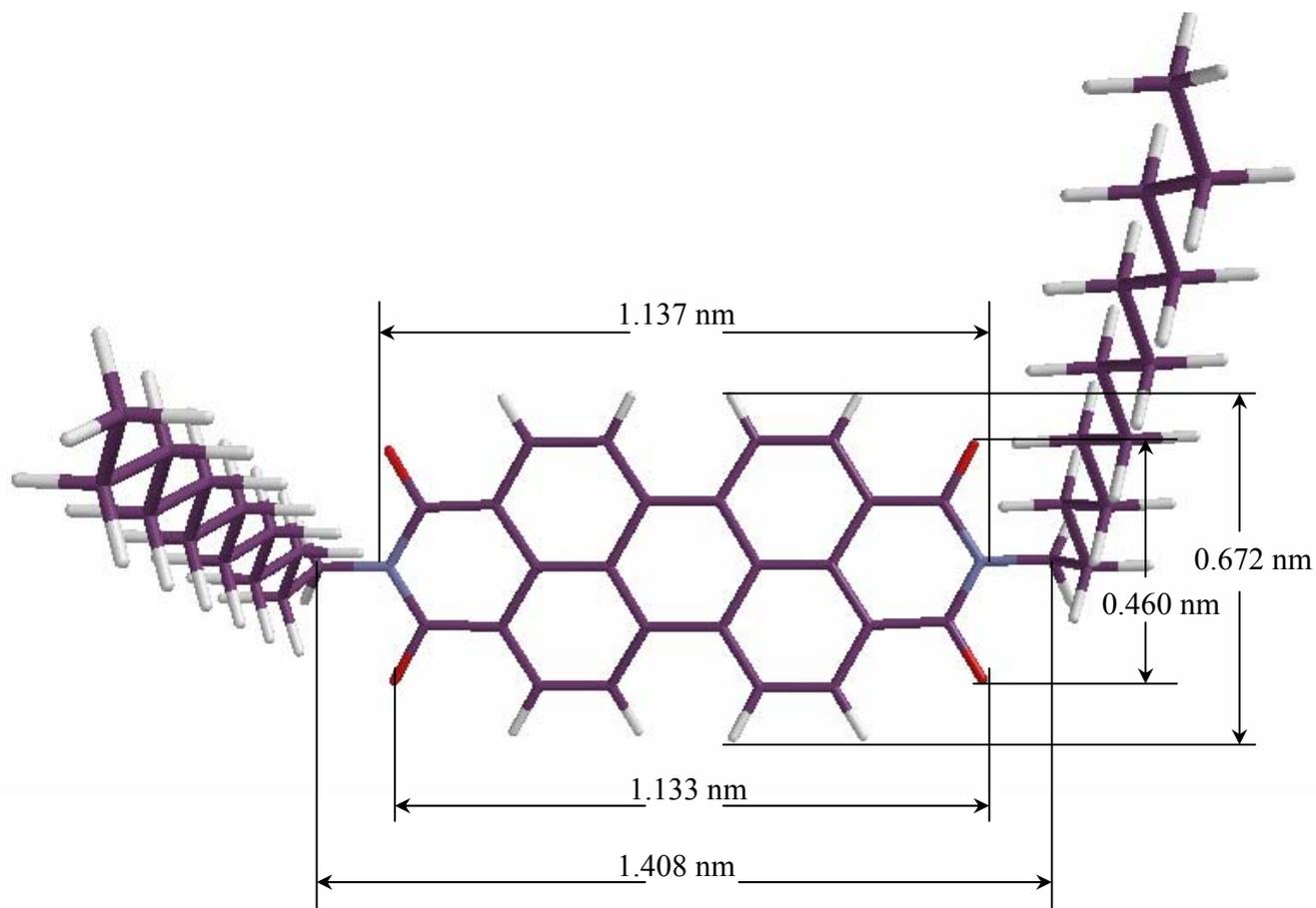


Fig. 21. Vista superior y dimensiones de SD, estructura 1-a.

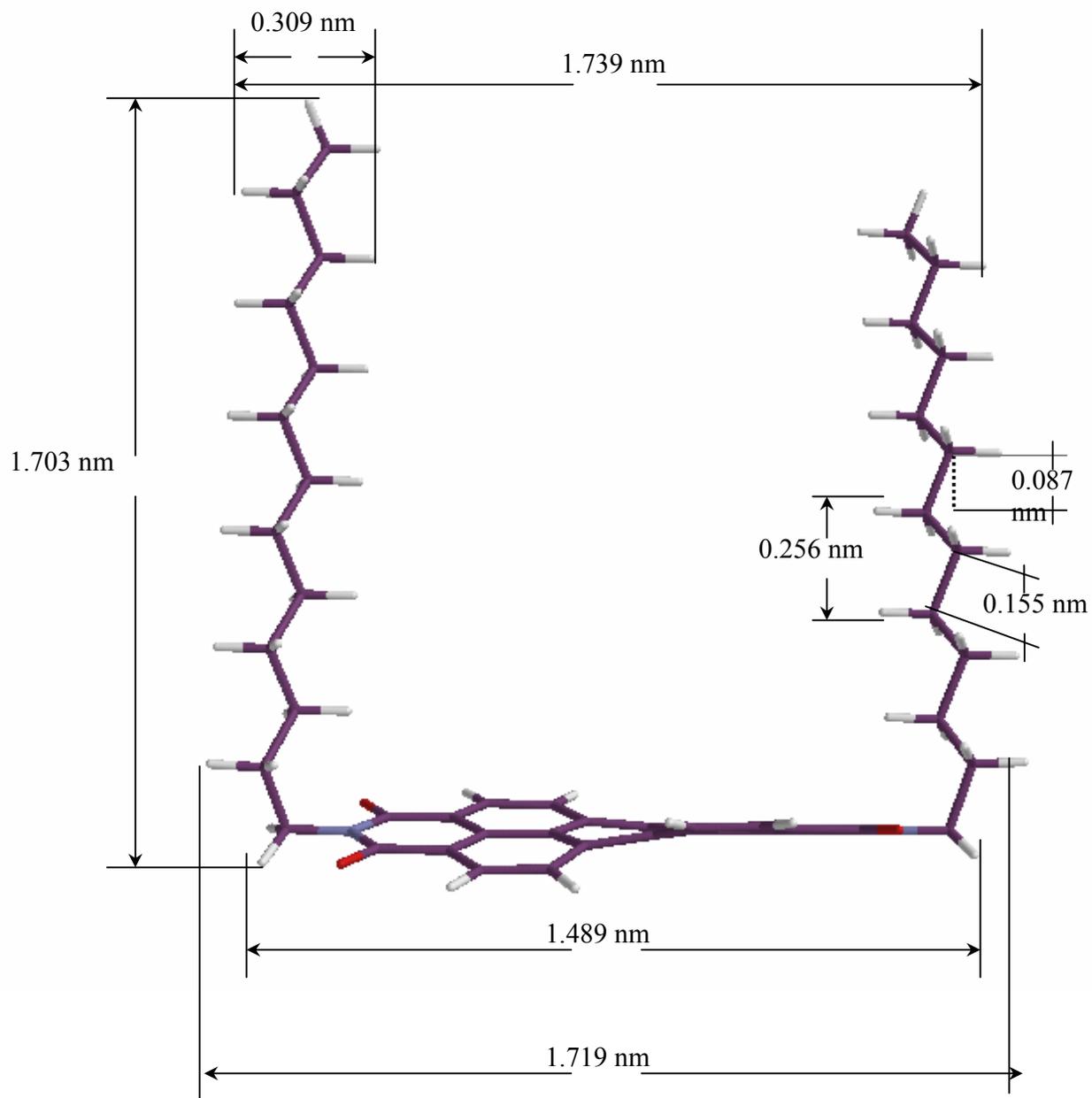


Fig. 22. Vista lateral y dimensiones de SD, estructura 1-a.

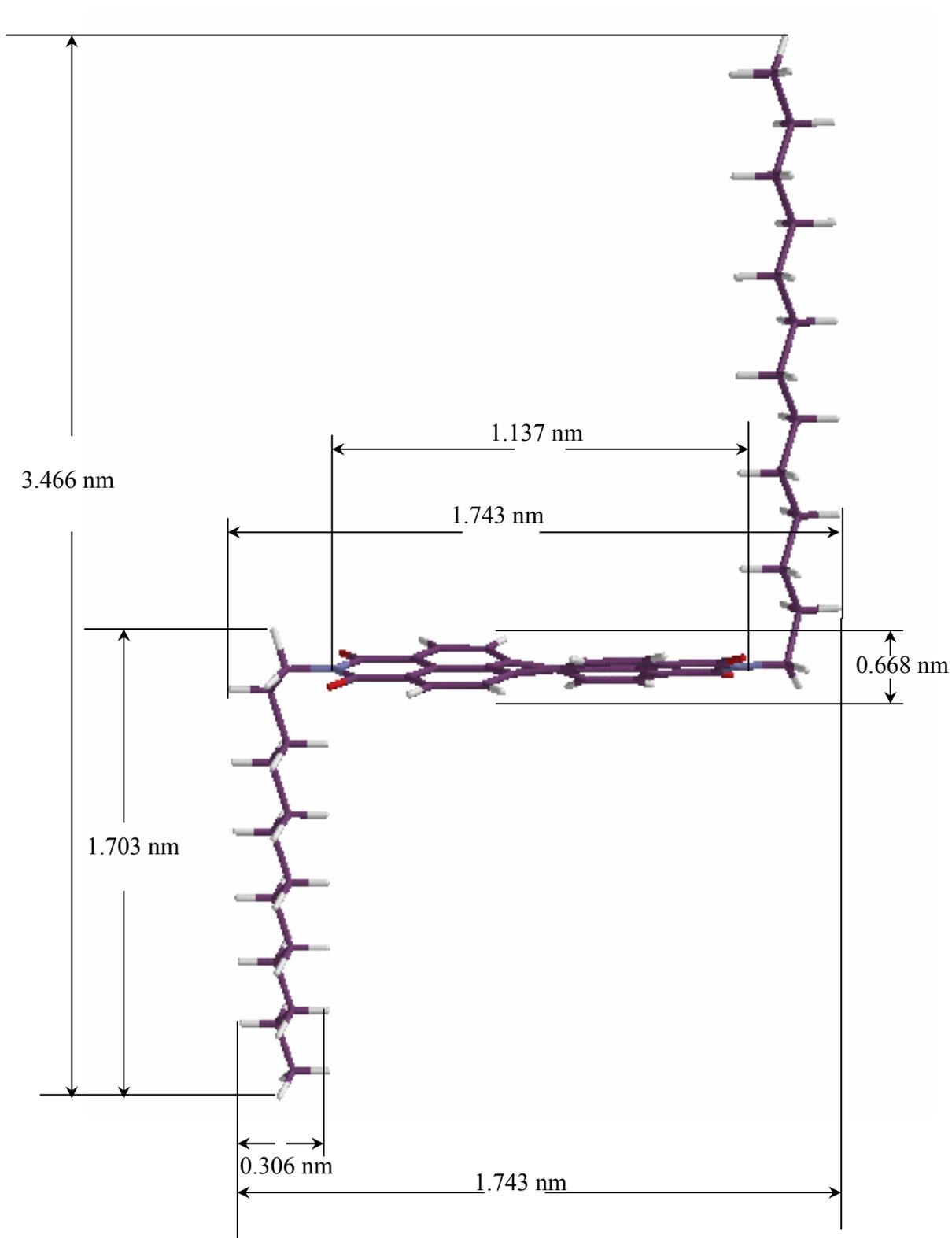


Fig. 23. Vista lateral y dimensiones de SD, estructura 1-b.

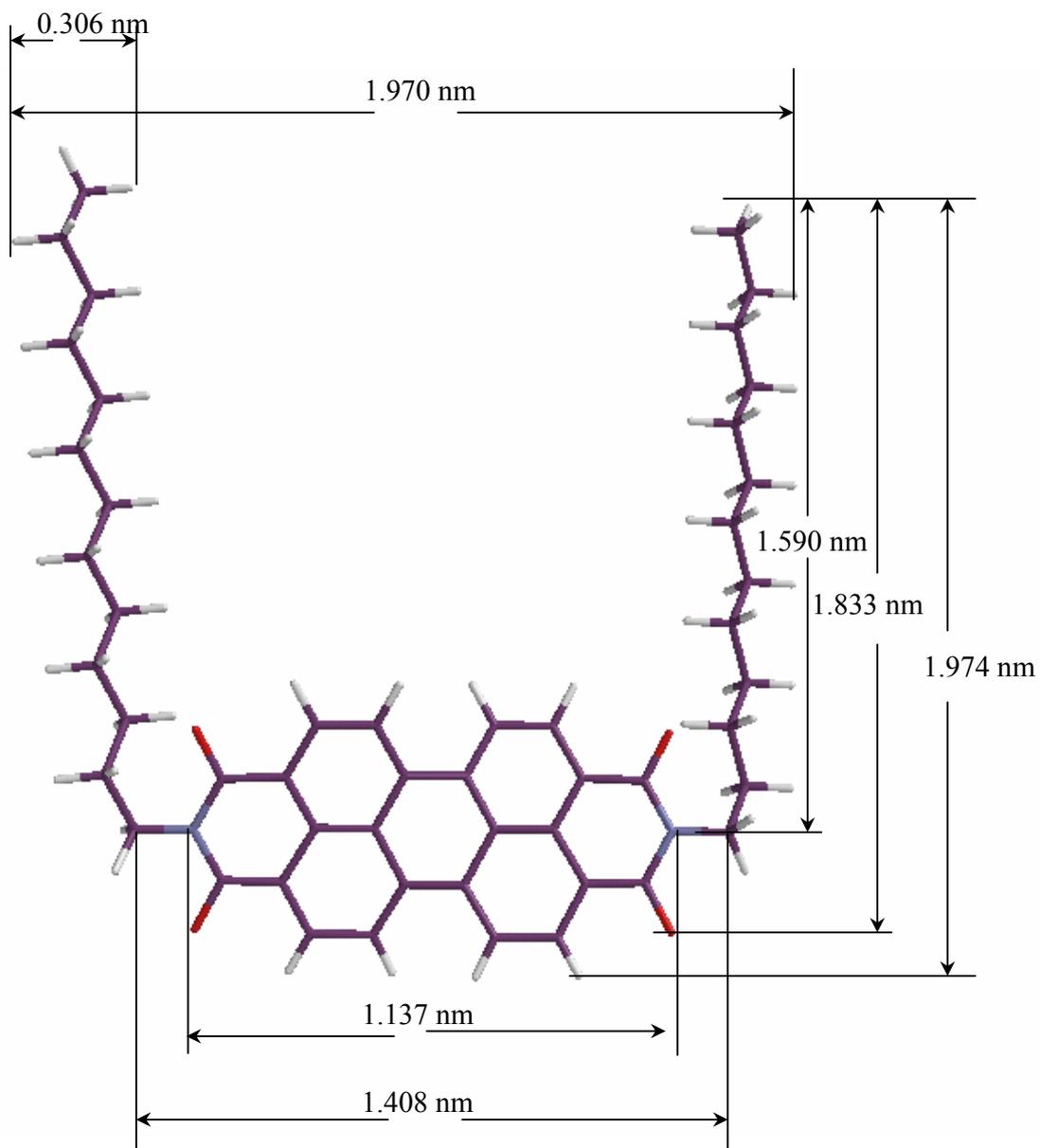


Fig. 24. Vista superior y dimensiones de SD, estructura 1-c.

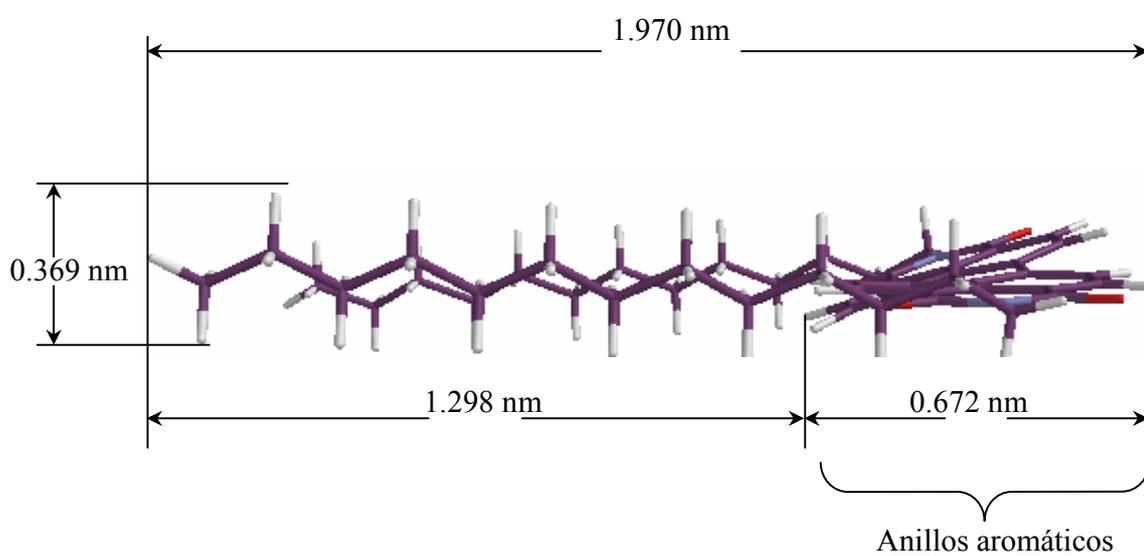


Fig. 25. Vista lateral y dimensiones de SD, estructura 1-c.

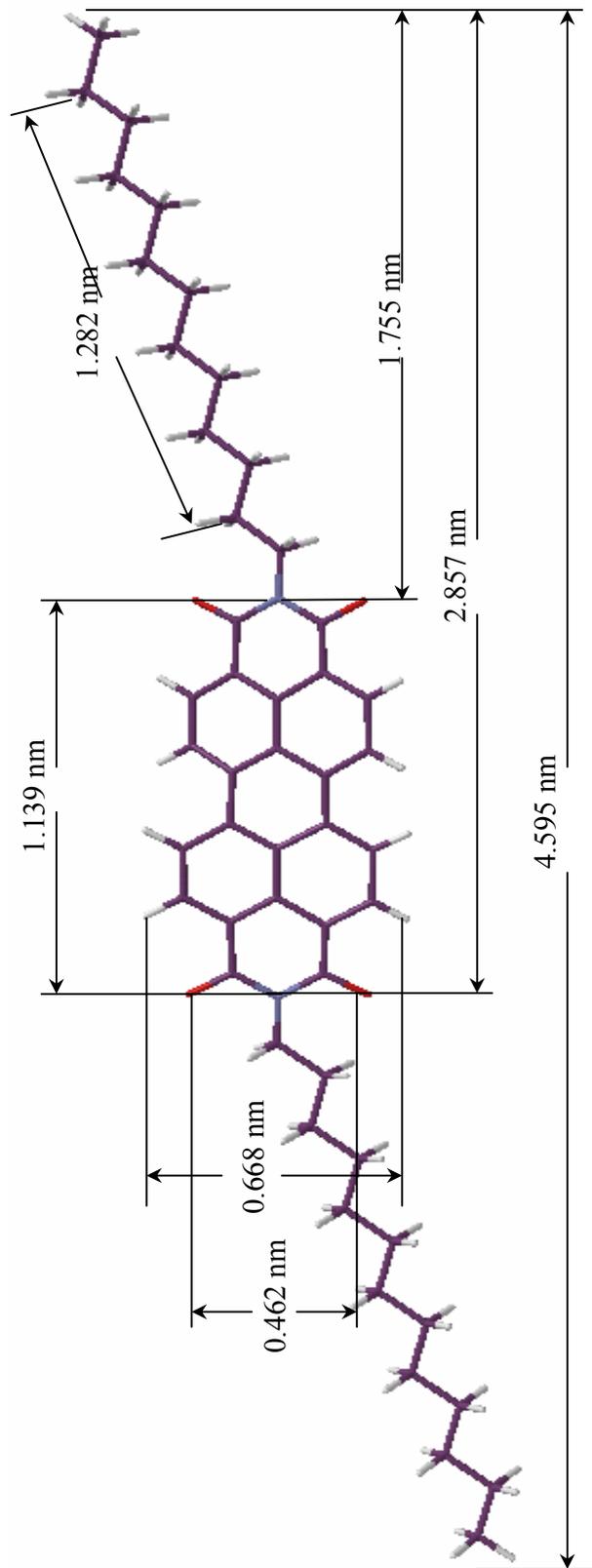


Fig. 26. Vista superior y dimensiones de SD, estructura 1-d.

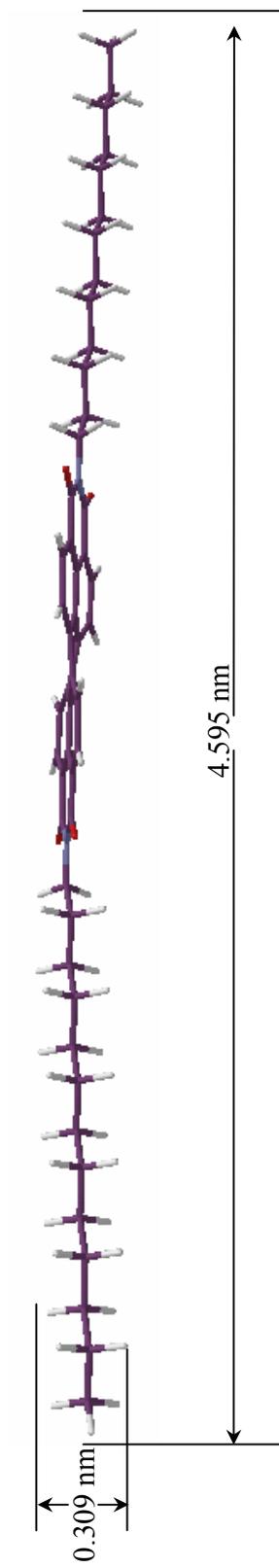


Fig. 27. Vista lateral y dimensiones de SD, estructura 1-d.

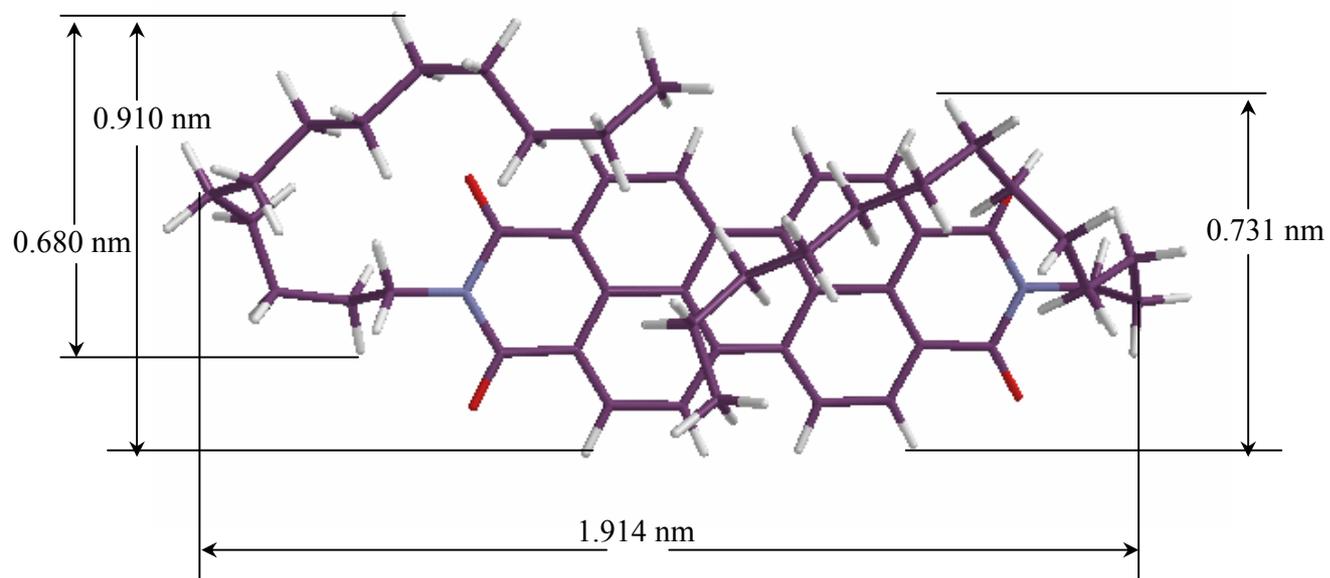


Fig. 28. Vista superior y dimensiones de SD, estructura 1-e.

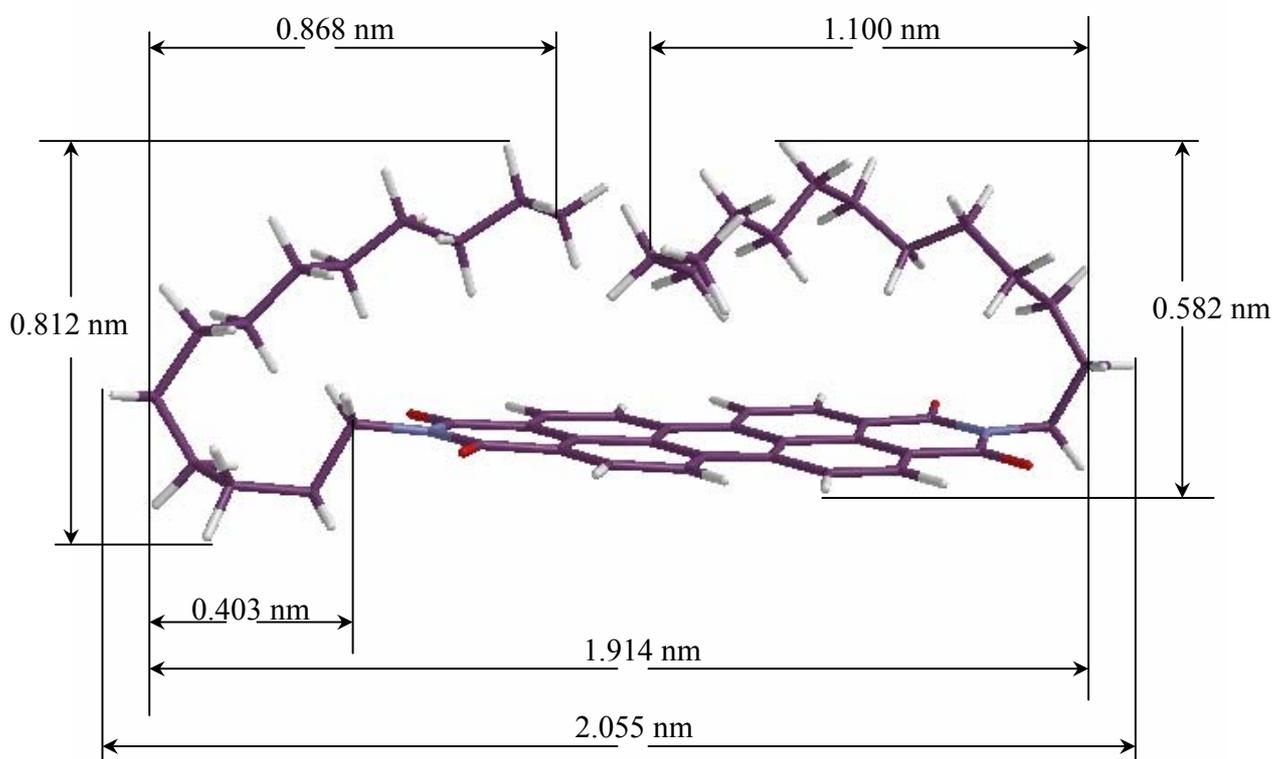
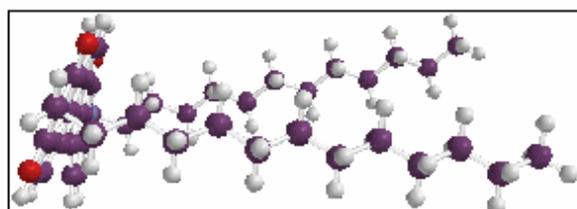


Fig. 29. Vista lateral y dimensiones de SD, estructura 1-e.

$$A_p = 1.06219 \text{ nm}^2.$$

$$A_p = 1.06219 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_p = 1.564600 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$



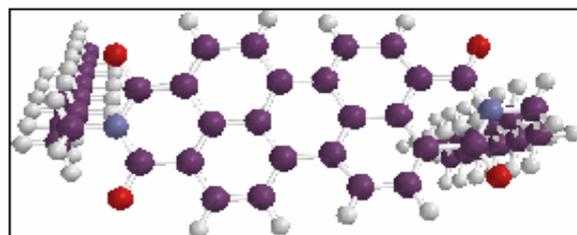
0.623 nm

1.703 nm

$$A_h = 1.15550 \text{ nm}^2.$$

$$A_h = 1.1555 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_h = 1.43706 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$



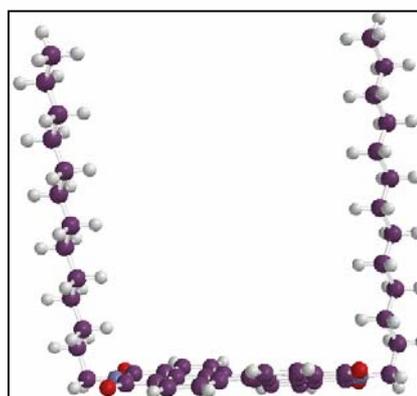
0.672 nm

1.7195 nm

$$A_v = 2.92934 \text{ nm}^2.$$

$$A_v = 2.92934 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_v = 5.6713716 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2.$$



1.703 nm

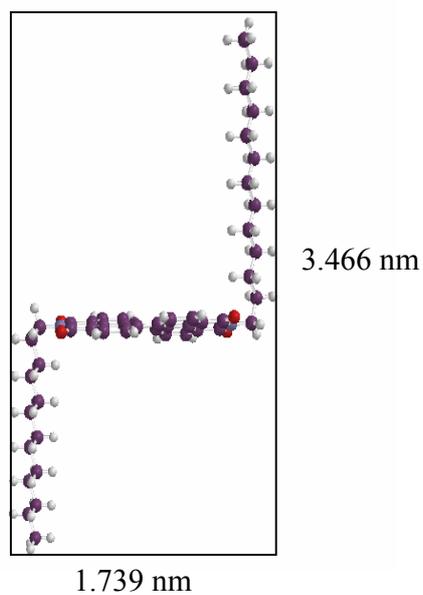
1.719 nm

Fig. 30. Cálculos de áreas y densidades de SD ocupadas por cm^2 , para la estructura 1-a.

$$A_p = 6.027374 \text{ nm}^2.$$

$$A_p = 6.027374 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

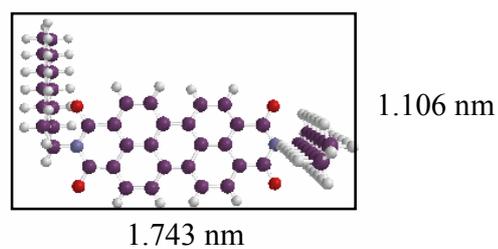
$$\Gamma_p = 2.74093 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_h = 1.92910 \text{ nm}^2.$$

$$A_h = 1.92910 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_h = 8.607 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_v = 3.83452 \text{ nm}^2.$$

$$A_v = 3.83452 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_v = 4.330787 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2.$$

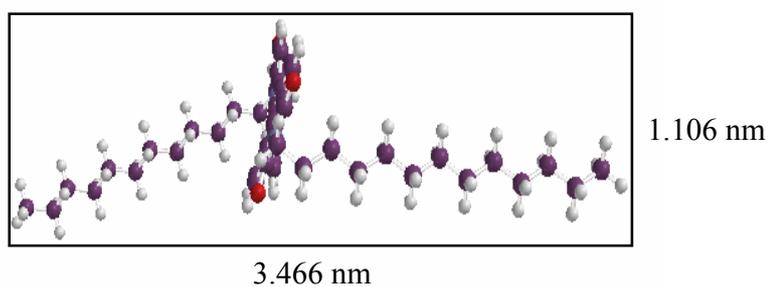
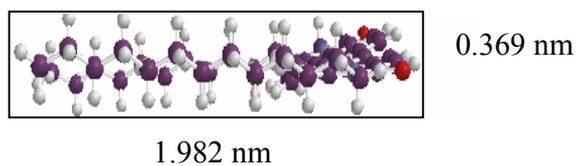


Fig. 31. Cálculos de áreas y densidades de SD ocupadas por cm^2 , para la estructura 1-b.

$$A_p = 0.731358 \text{ nm}^2.$$

$$A_p = 0.731358 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

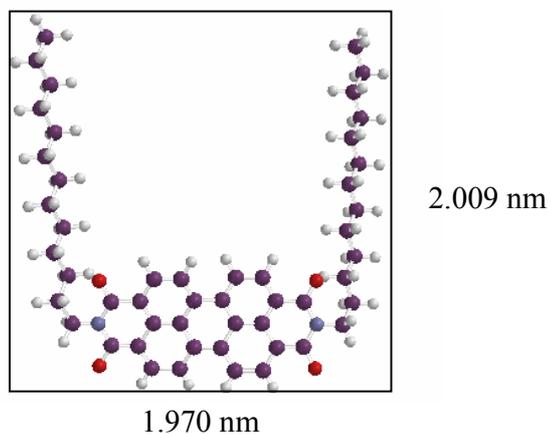
$$\Gamma_p = 2.26718 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_h = 3.95932 \text{ nm}^2.$$

$$A_h = 3.95932 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_h = 4.1954 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_v = 0.65116985 \text{ nm}^2.$$

$$A_v = 0.65116985 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_v = 2.5499 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$

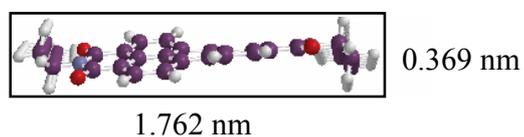
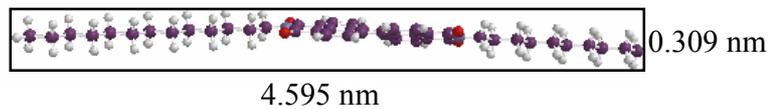


Fig. 32. . Cálculos de áreas y densidades de SD ocupadas por cm^2 , para la estructura 1-c.

$$A_p = 1.41988 \text{ nm}^2.$$

$$A_p = 1.41988 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

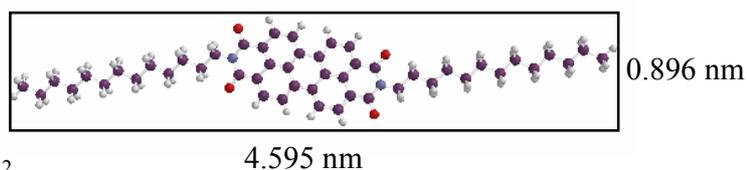
$$\Gamma_p = 1.1695 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_h = 4.11996 \text{ nm}^2.$$

$$A_h = 4.11996 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_h = 4.03022 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_v = 0.276864 \text{ nm}^2.$$

$$A_v = 0.276864 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_v = 5.09707 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$

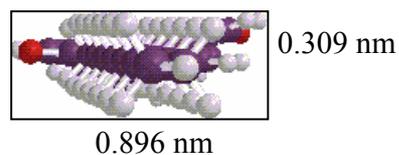
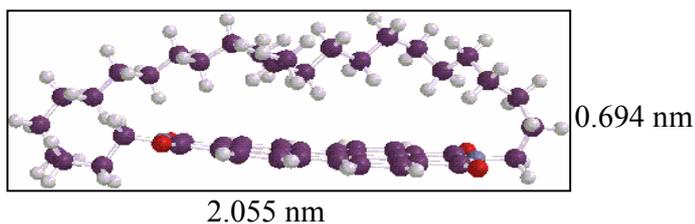


Fig. 33. Cálculos de áreas y densidades de SD ocupadas por cm^2 , para la estructura 1-d.

$$A_p = 1.42781 \text{ nm}^2.$$

$$A_p = 1.42781 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

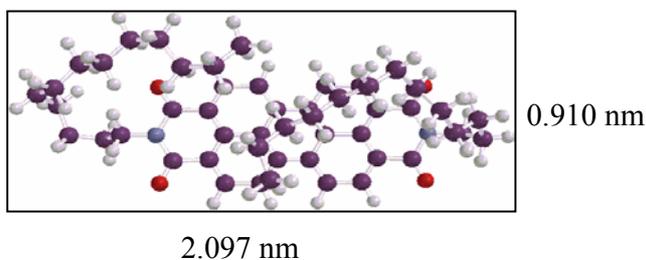
$$\Gamma_p = 1.1630 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_h = 1.90974 \text{ nm}^2.$$

$$A_h = 1.90974 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_h = 8.695 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2.$$



$$A_v = 0.69635 \text{ nm}^2.$$

$$A_v = 0.69635 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

$$\Gamma_v = 2.38458 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2.$$

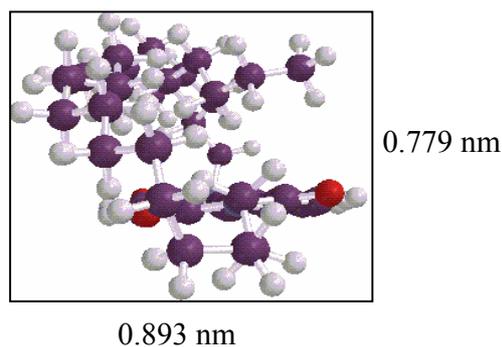


Fig. 34. Cálculos de áreas y densidades de SD ocupadas por cm^2 , para la estructura 1-e.

4.2. Construcción de posibles configuraciones estructurales de SD en sustrato metálico monocristalino.

A continuación se muestran algunas de las posibilidades de adsorción de la molécula de SD en sustrato de oro modificado con yodo, Au(111)-I; en las distintas posiciones y conformaciones de acuerdo al orden propuesto en la *tabla 1*. En los diagramas que se presentarán mas adelante, los círculos verdes denotan los átomos de oro, los círculos amarillos y transparentes (sin color) denotan los átomos de yodo; y las moléculas en modo de space filling (espacio lleno o radios de Van der Walls), en los cuales los colores varían de acuerdo al átomo que se presenta (átomos de carbón: lila, azufre: azul, oxígeno: rojo e hidrógeno: blanco). De modo que este tipo de esquemas se utilizan para poder tener una idea de los posibles arreglos estructurales que en un momento dado tendría la molécula al adsorberse en el sustrato.

Estructura 1-a

Figura 35. Se observa la posible interacción de la parte aromática con la superficie, como interacción dominante.

Figura 36. Muestra interacción de las cadenas alifáticas y la parte aromática con la superficie, presentando interacciones intermoleculares entre las cadenas alifáticas de una molécula y la estructura aromática de otra.

Figura 37. Representación de dos moléculas entrelazadas, formando una especie de dímeros, aunque puede ser muy difícil que se presente, debido a la complejidad de la estructura planteada.

Figura 38. Se muestra, un arreglo estructural al parecer más compleja que la anterior, pero puede en un dado caso explicar la aparición de multicapas.

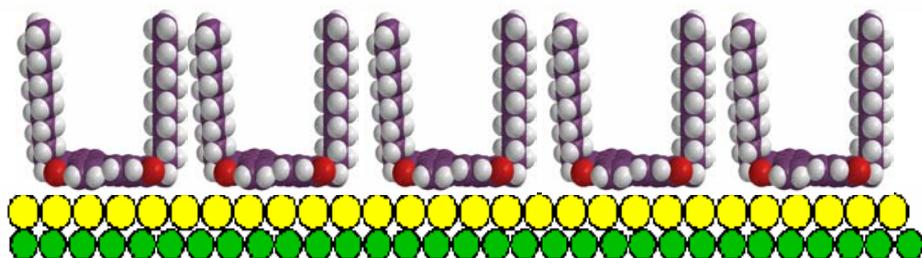
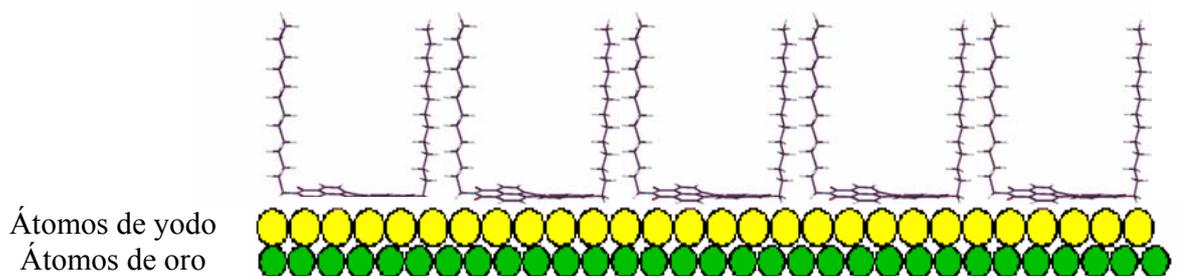
Figura 39. Muestra un arreglo con interacciones intermoleculares en mayor proporción, mostrando que la superficie cristalina puede tener un comportamiento hidrofóbico, además de un posible enlazamiento entre moléculas.

Figura 40. Representa posibles interacciones aromáticas con las cadenas alquílicas.

Estructura 1-b

Figura 41. Estructura *1-b*, presenta interacciones de cadenas alifáticas de una molécula con la parte aromática de otra molécula.

Figura 42. Se observa un acomodo molecular lateral en la superficie cristalina; debido a ésta conformación estructural podría en algún momento existir una ligera atracción entre los anillos aromáticos.



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

Átomos de oro superficie (111)

Átomos de yodo

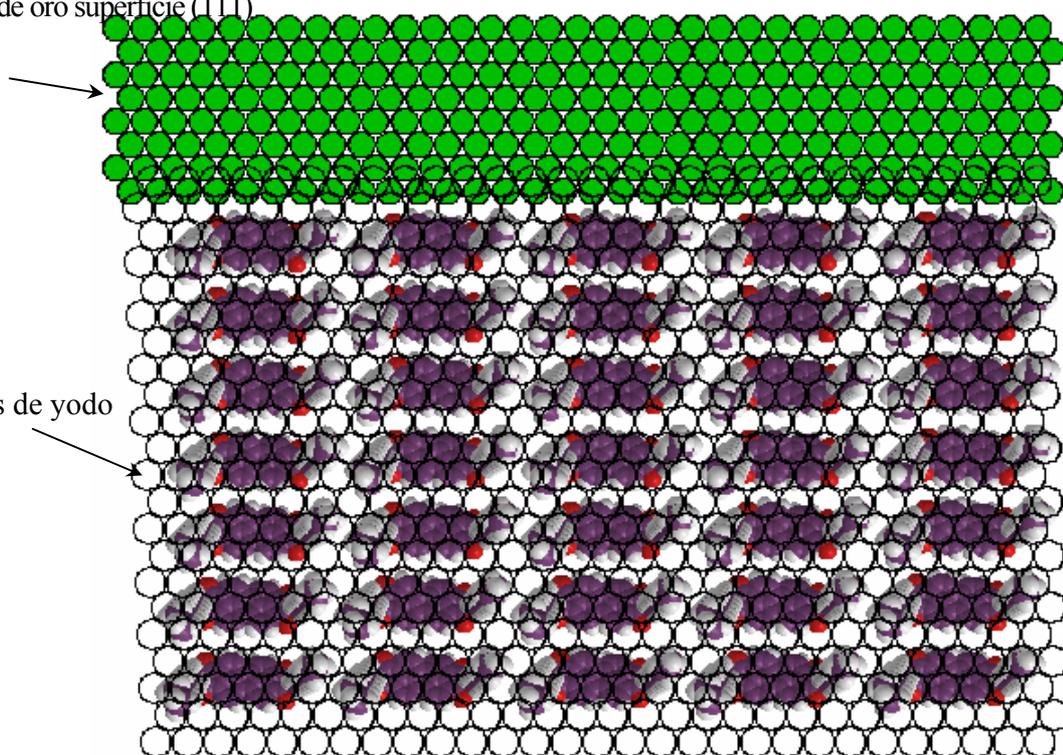
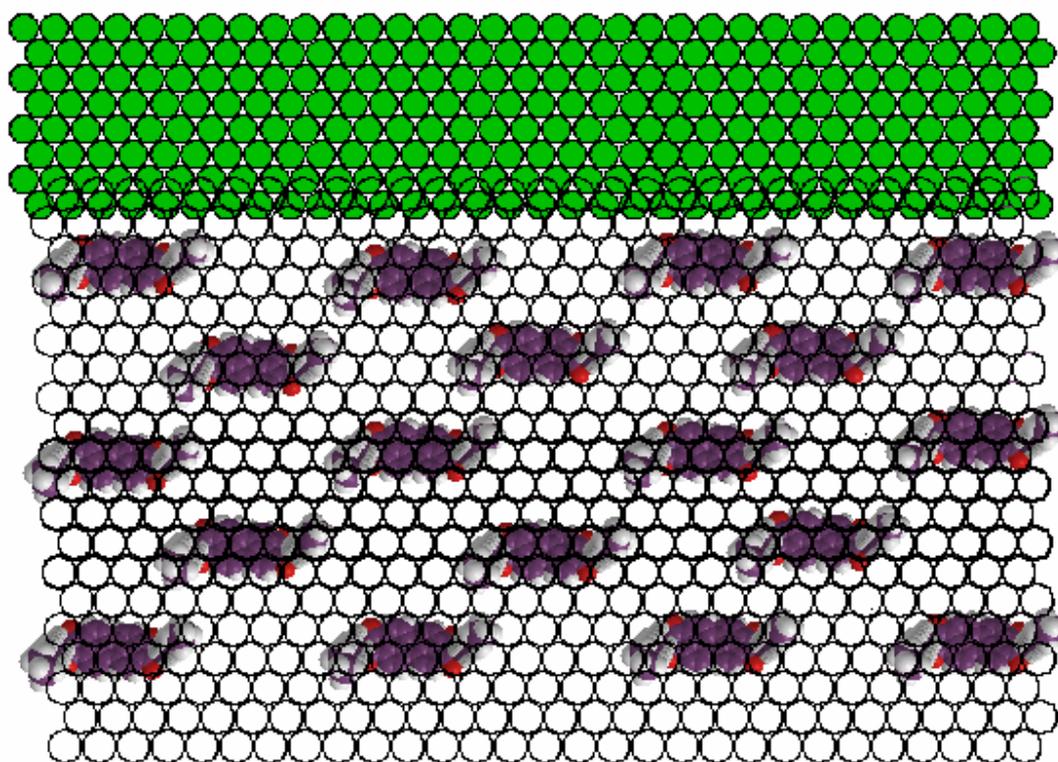
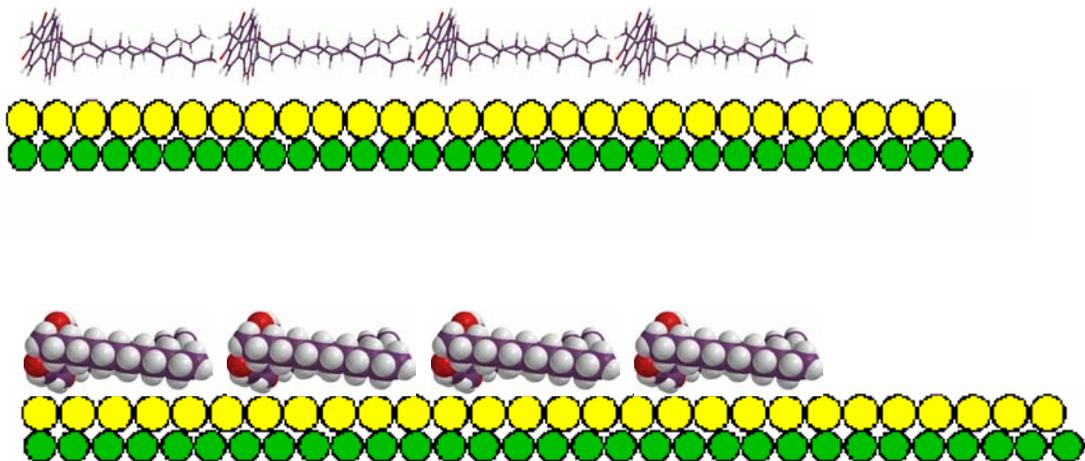


Fig. 35. Posibles arreglos moleculares de la estructura 1-a.

Representación topográfica de SD en I-Au(111)



Continuación *fig.35*



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

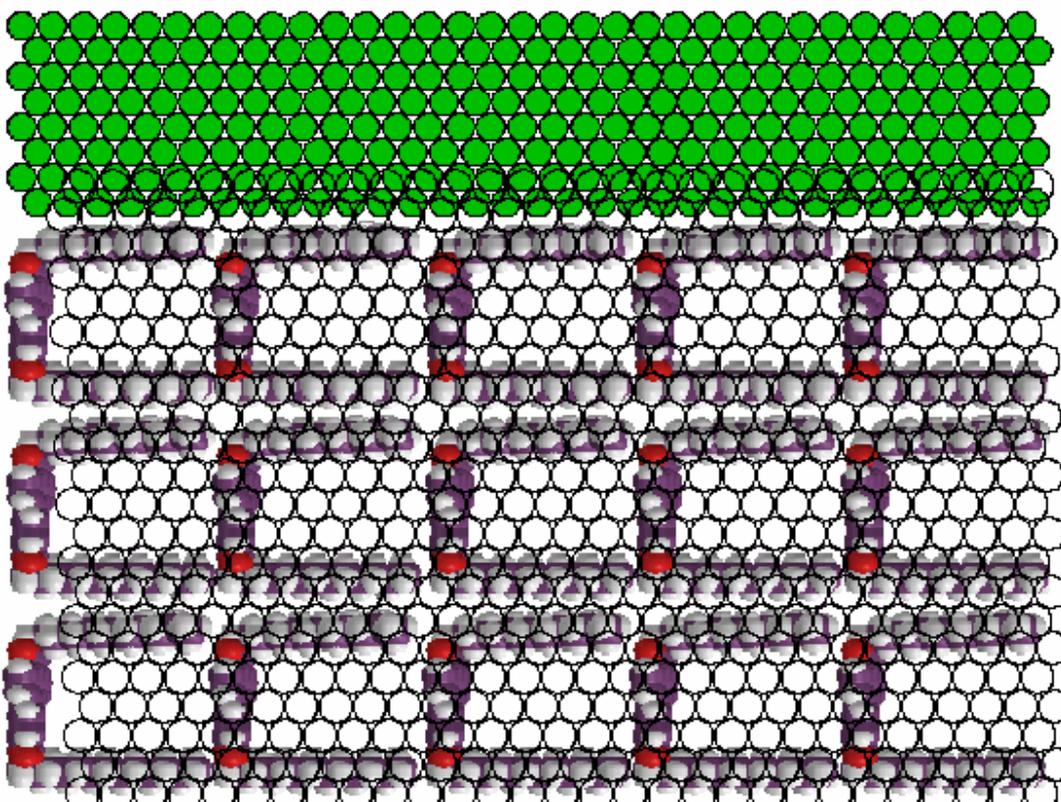
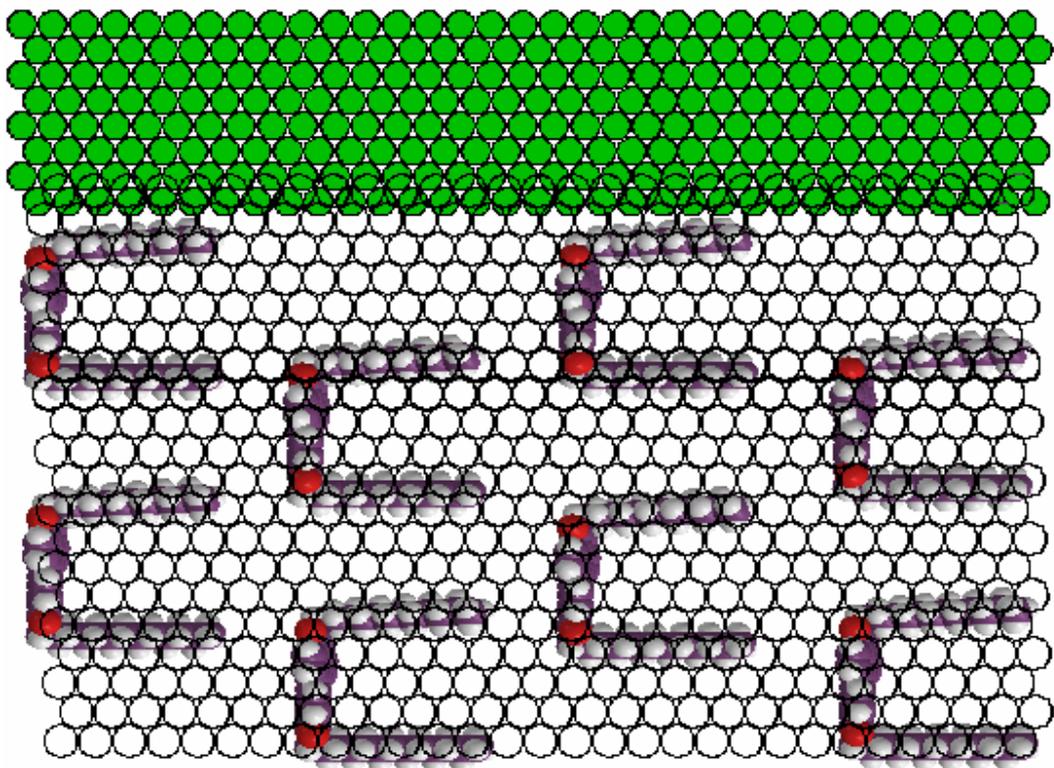
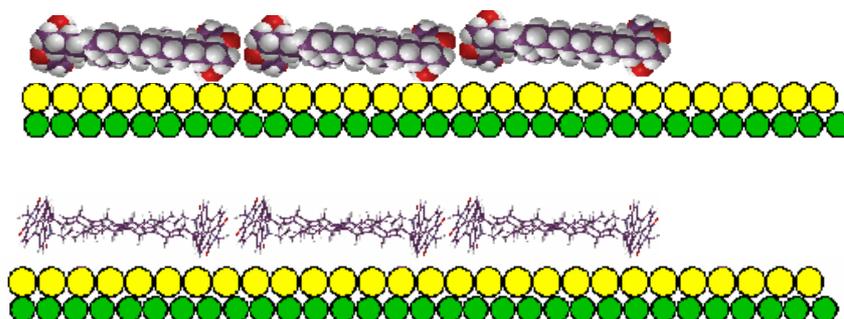


Fig. 36. Posible interacción de cadenas alquílicas e interacción parcial de la parte aromática (estructura 1-a).

Representación topográfica de SD en I-Au(111)



Continuación fig.36



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

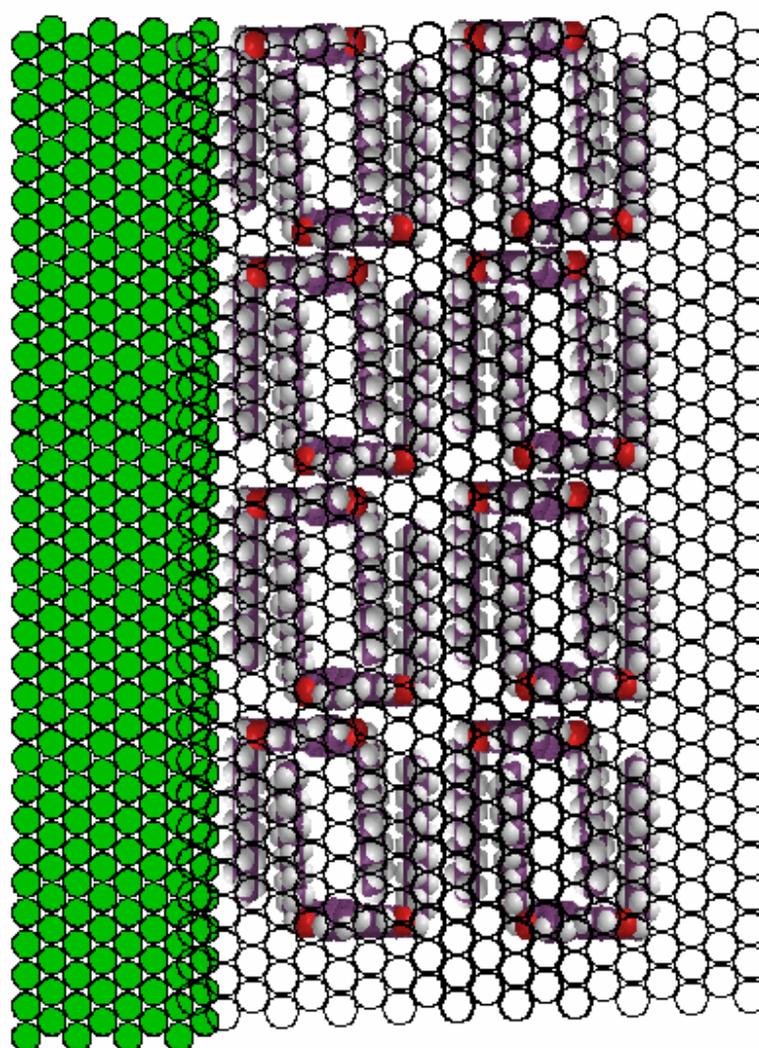


Fig. 37. Posible interacción de cadenas alquílicas y aromáticas entre moléculas (estructura 1-a).

Dimensión estructural de posibles dímeros de SD

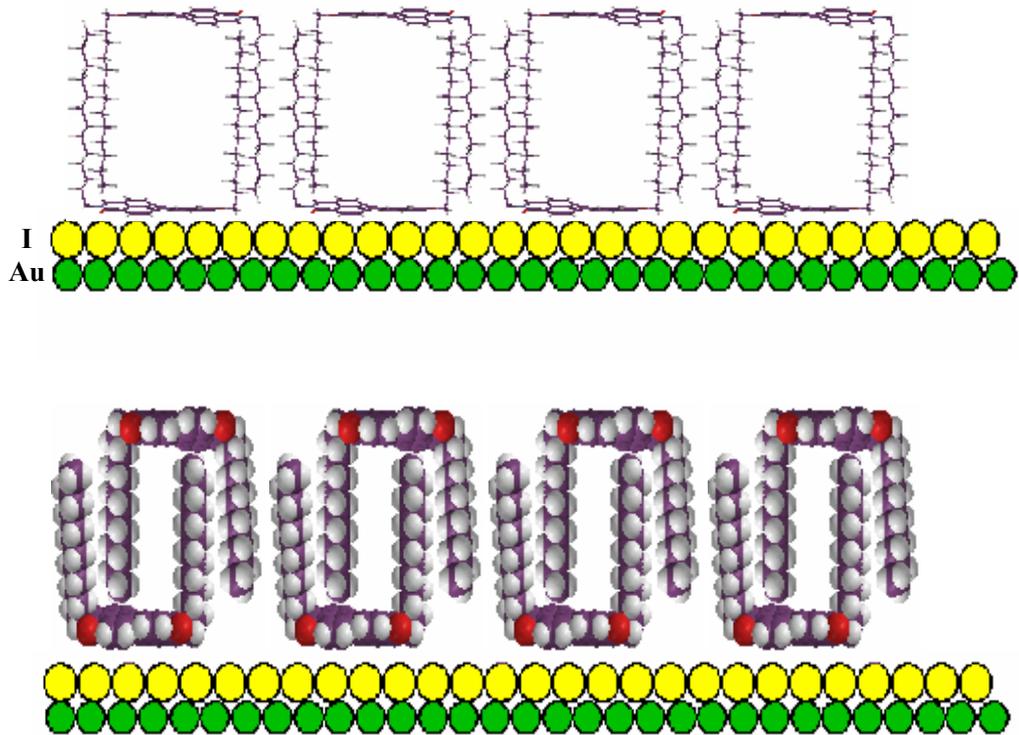
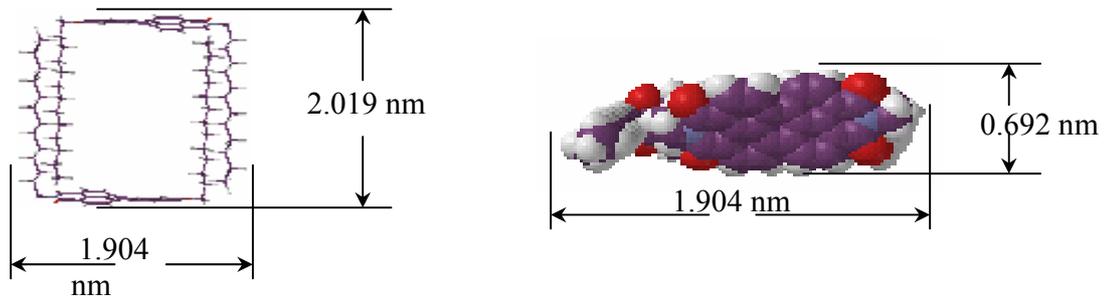
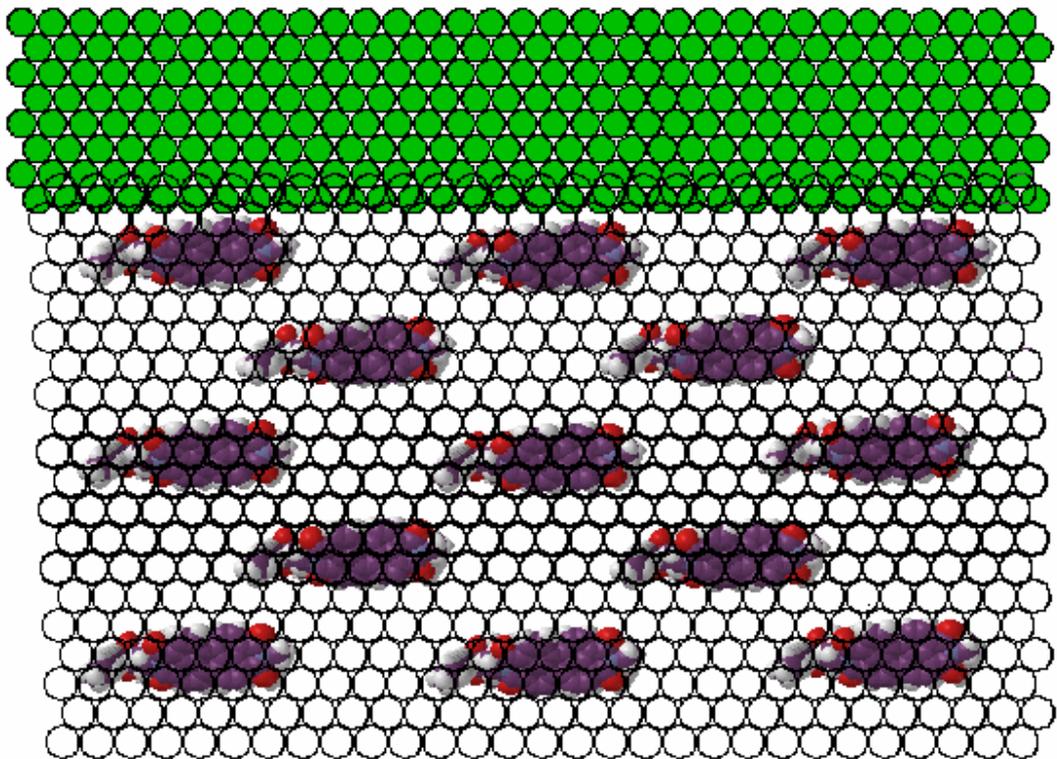
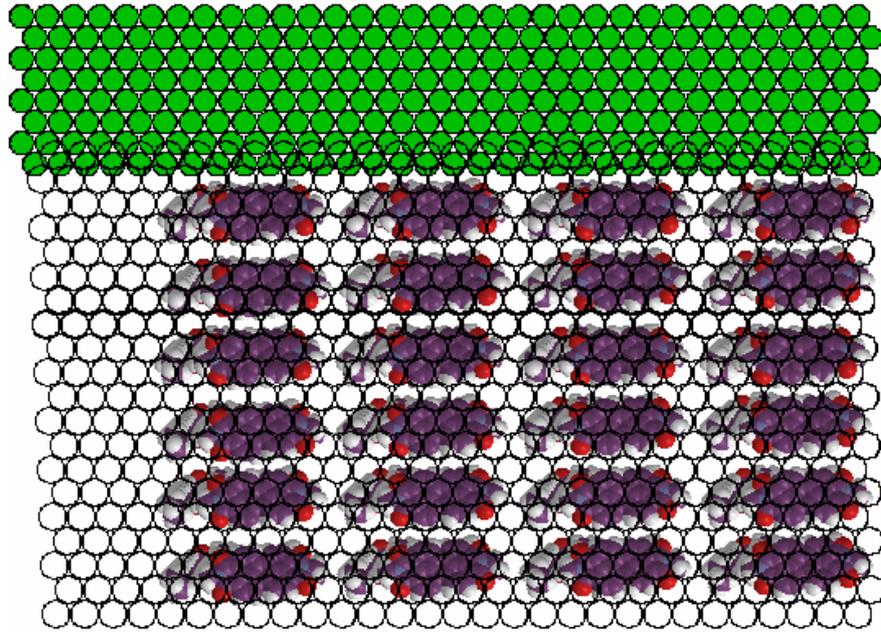
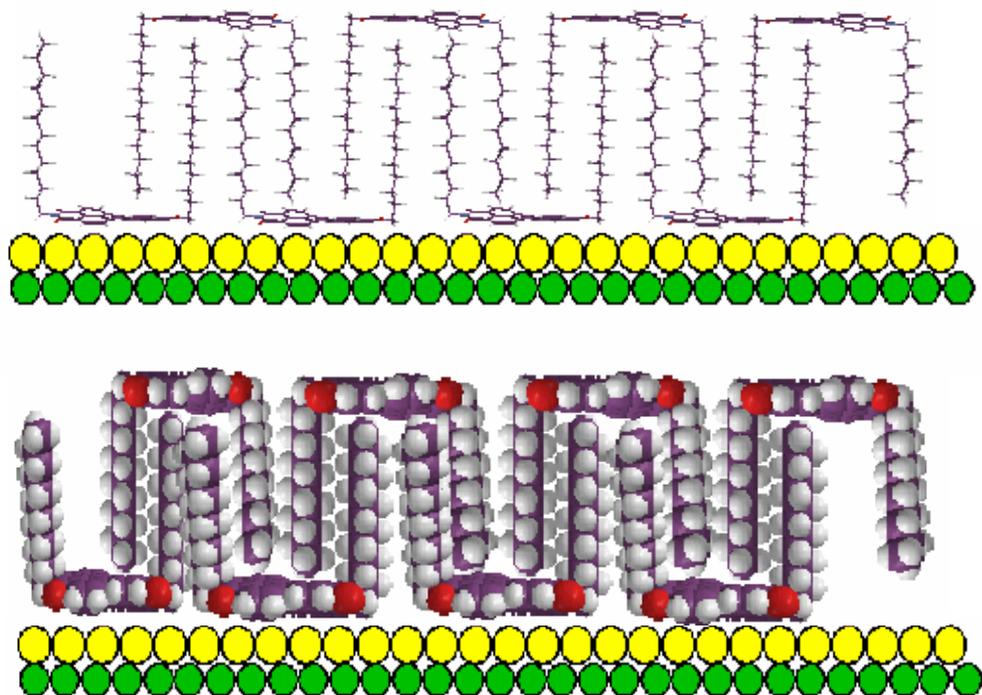


Fig. 38. Posible interacción entre cadenas alquílicas y anillos aromáticos de SD (estructura 1-a).

Representaciones topográficas de SD en I-Au(111)



Continuación *fig.38*



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

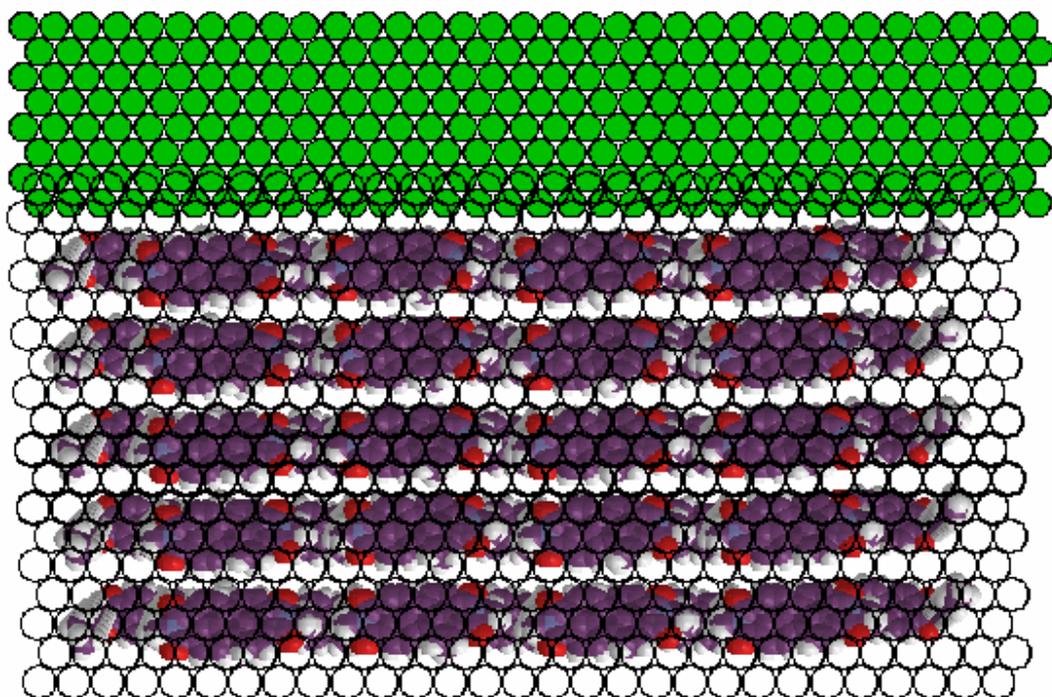
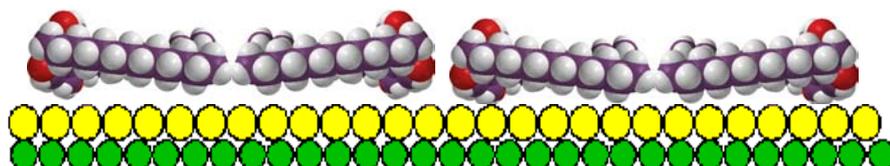
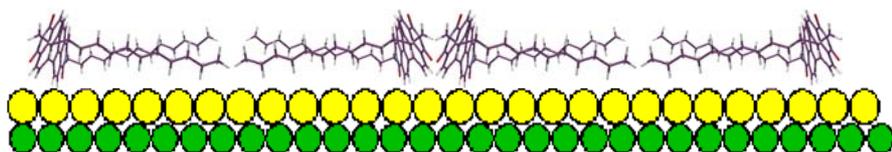


Fig. 39. Posible interacción de cadenas alquílicas y anillos aromáticos entre varias moléculas de SD (estructura 1-a).



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

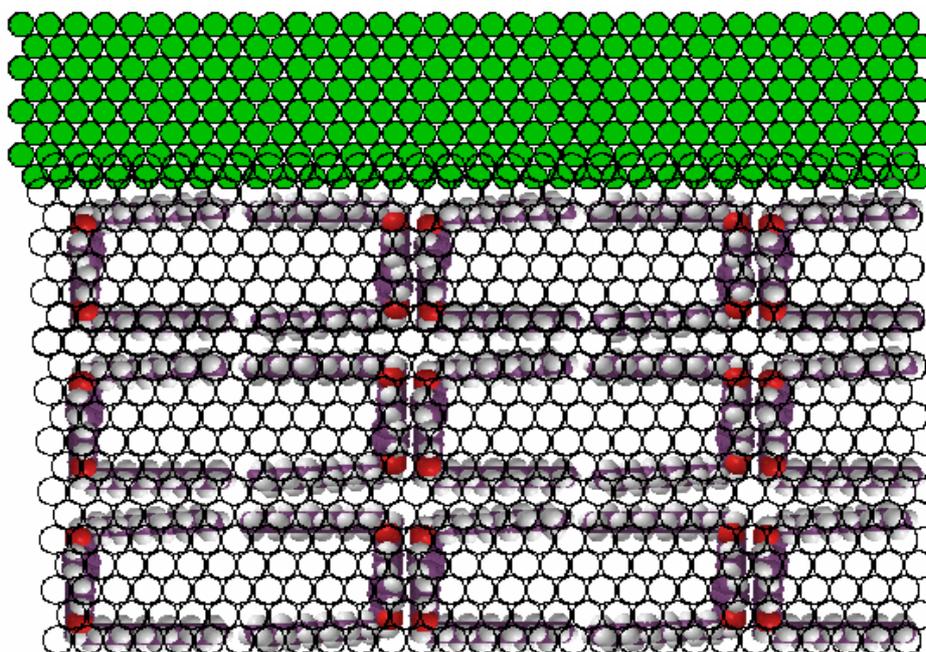
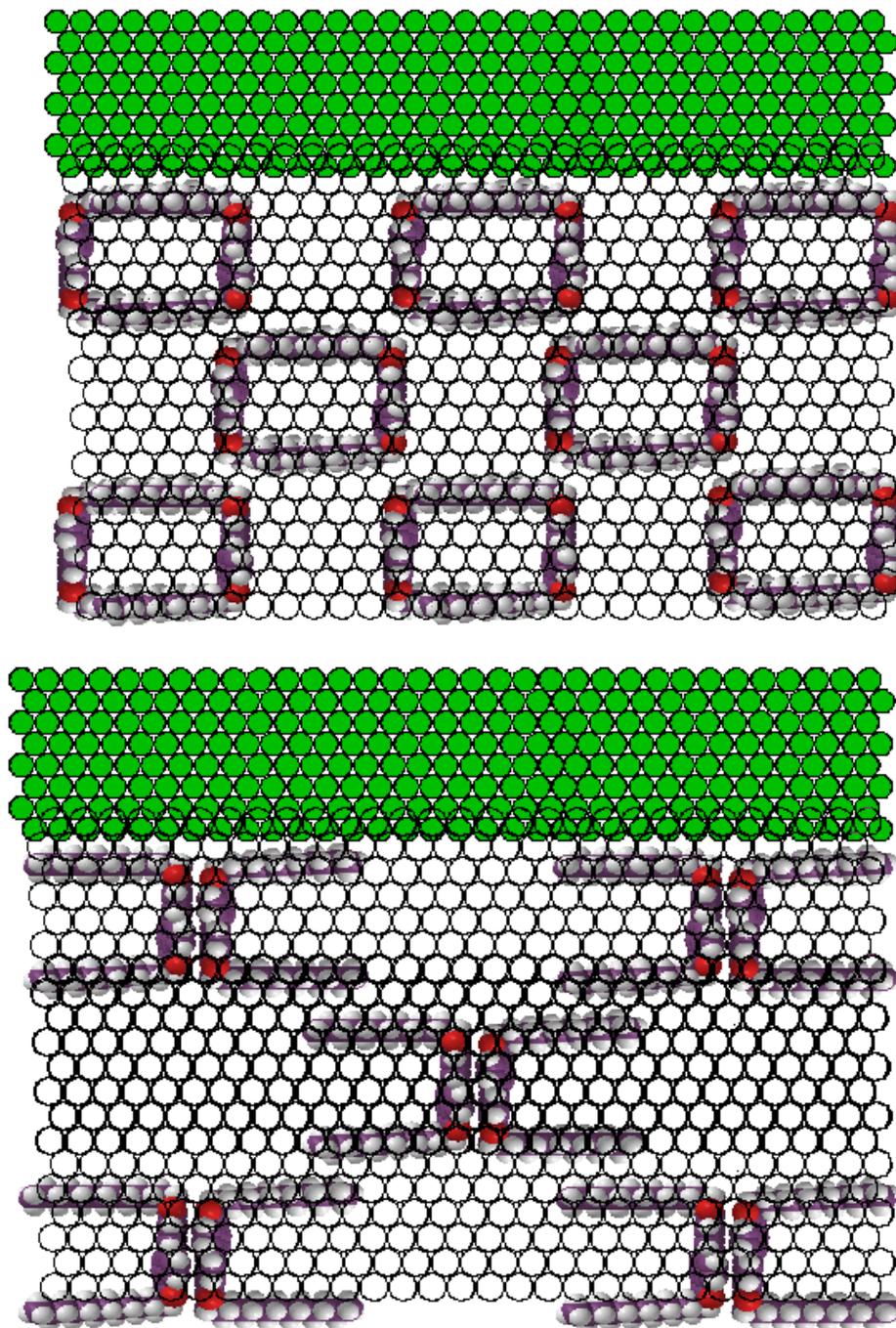
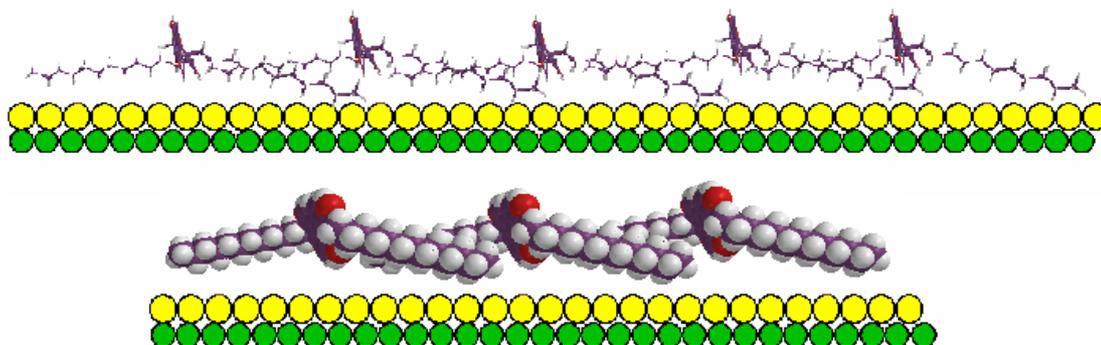


Fig. 40. Posible interacción entre cadenas alquílicas y anillos aromáticos de SD (estructura 1-a).

Representación topográfica de SD en I-Au(111)



Continuación *fig.40*



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

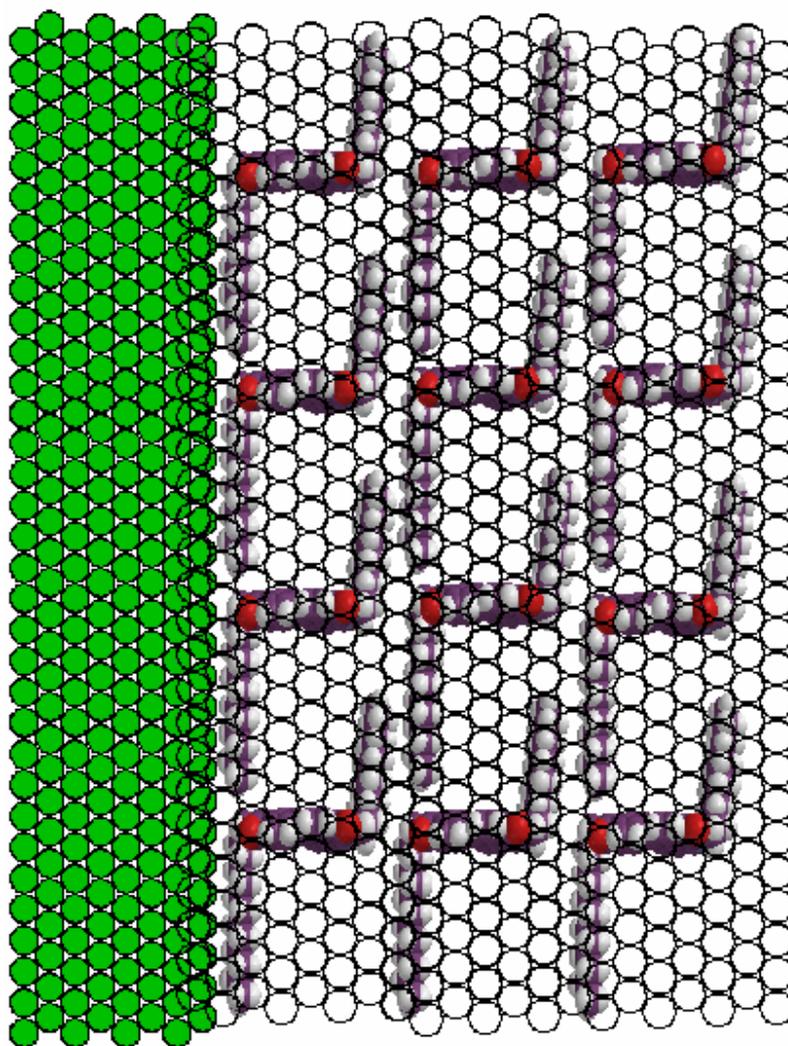
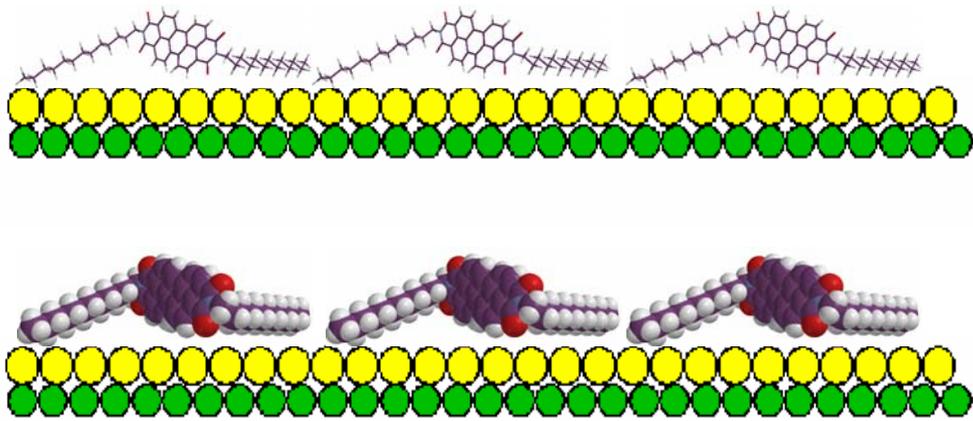


Fig. 41. Posible arreglo molecular de la estructura 1-b.



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

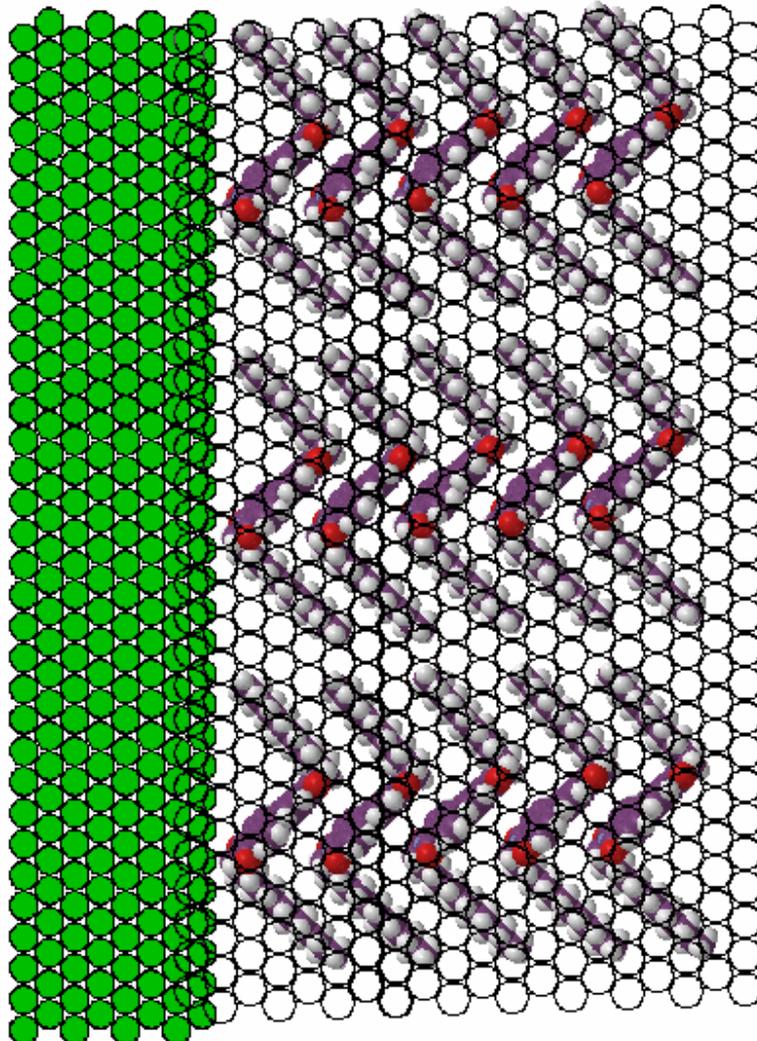


Fig. 42. Posible arreglo molecular de la estructura 1-b.

Estructura 1-c

Figura 43. Muestra la adsorción de la molécula en un tipo especial de empaquetamiento conocido como “close-packing” (empacamiento cerrado), el cual podría ser una de las adsorciones ideales para esta molécula, ya que muestra una mayor densidad de moléculas adsorbidas en la superficie cristalina.

Estructura 1-d

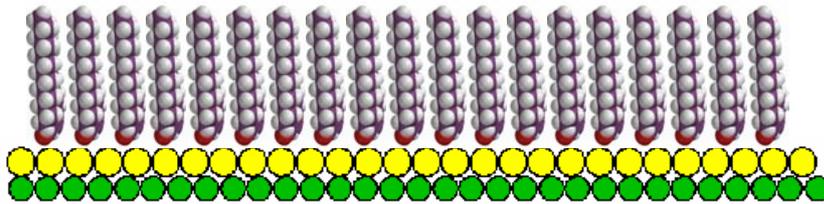
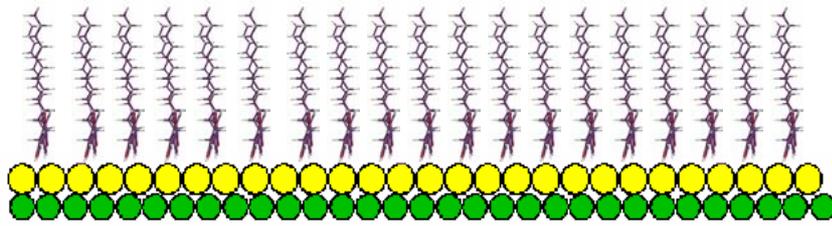
Figura 44. Esta estructura abarca la adsorción completa de la molécula de SD en la superficie, presentándose una repulsión entre las cadenas alifáticas entre moléculas.

Figura 45. Se observa interacción con la superficie similar a la figura 44, aunque en este caso podría existir una fuerte interacción entre las cadenas alifáticas y la parte aromática.

No se elaboraron representaciones de la estructura *e*, debido a que su forma y estructura no son definidas, además de no ser una estructura simétrica.

Por otro lado, se logró observar en base a las representaciones de las distintas formas de adsorción que la molécula SD tiene distintas posibilidades para acomodarse en la superficie de manera ordenada (respetando la estructura y orden de superficie cristalina), o en manera desordenada; estos dibujos son simples y limitados para el desarrollo de monocapas; otras posibilidades más complejas para este tipo de esquemas son aquellas que involucran interacciones asociativas, formación de agregados o multicapas. Por lo que estas figuras representan hipótesis de posibles arreglos macromoleculares; el desarrollo de estos dibujos ayudarán más adelante para tener una idea más clara de lo que se puede esperar de las imágenes de STM, y facilitar el proceso de identificación tanto de monocapas como moléculas individuales.

De acuerdo con la técnica experimental planteada, lo siguiente consistió en la preparación de las soluciones.



Representación topográfica de SD en superficie Au (111)

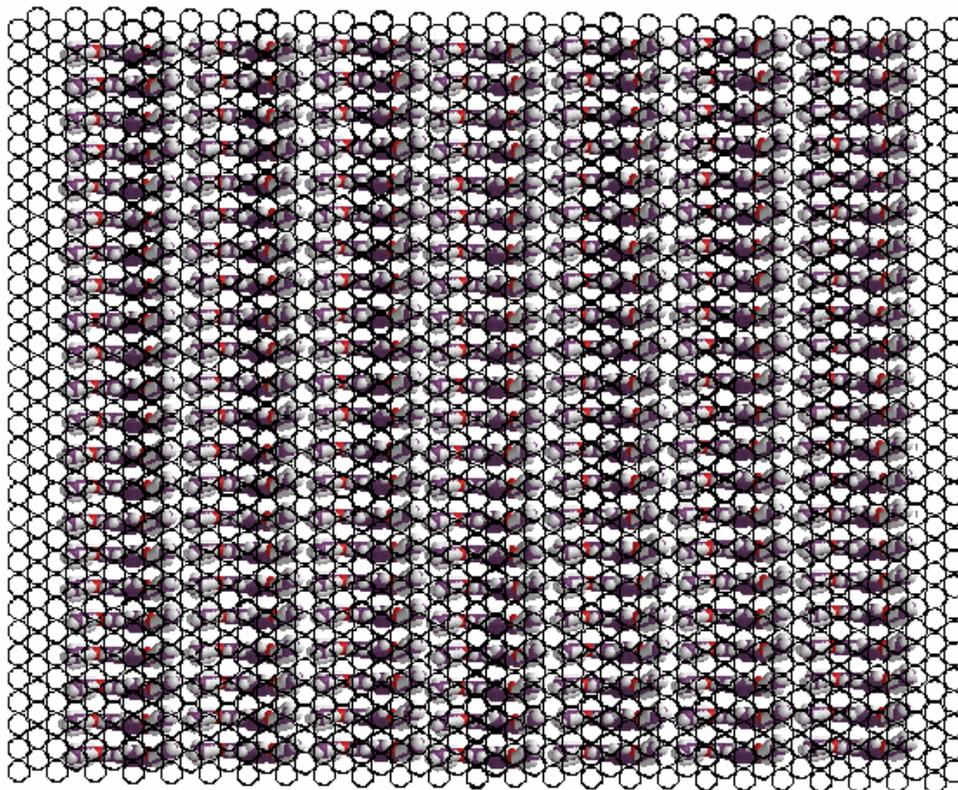
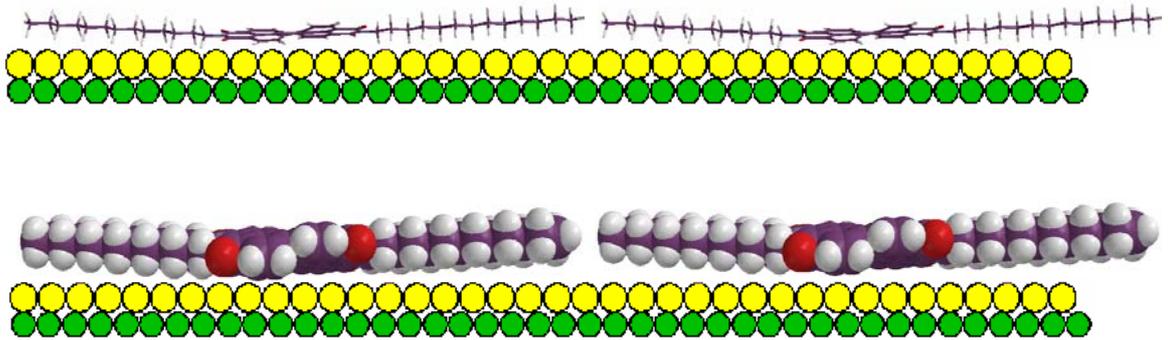


Fig. 43. Posible arreglo molecular de la estructura 1-c.



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

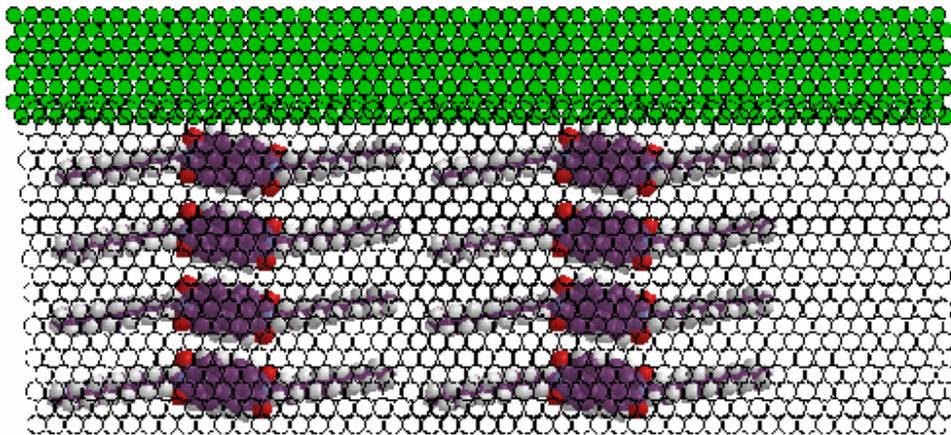
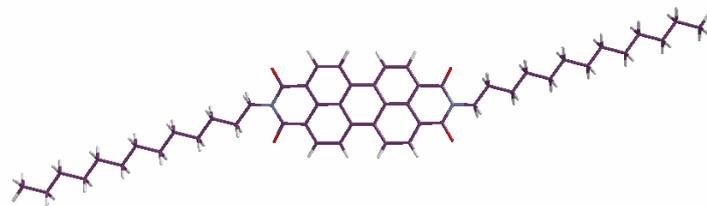


Fig. 44. Posible arreglo molecular de la estructura 1-d.



Representación topográfica de SD en I-Au(111)

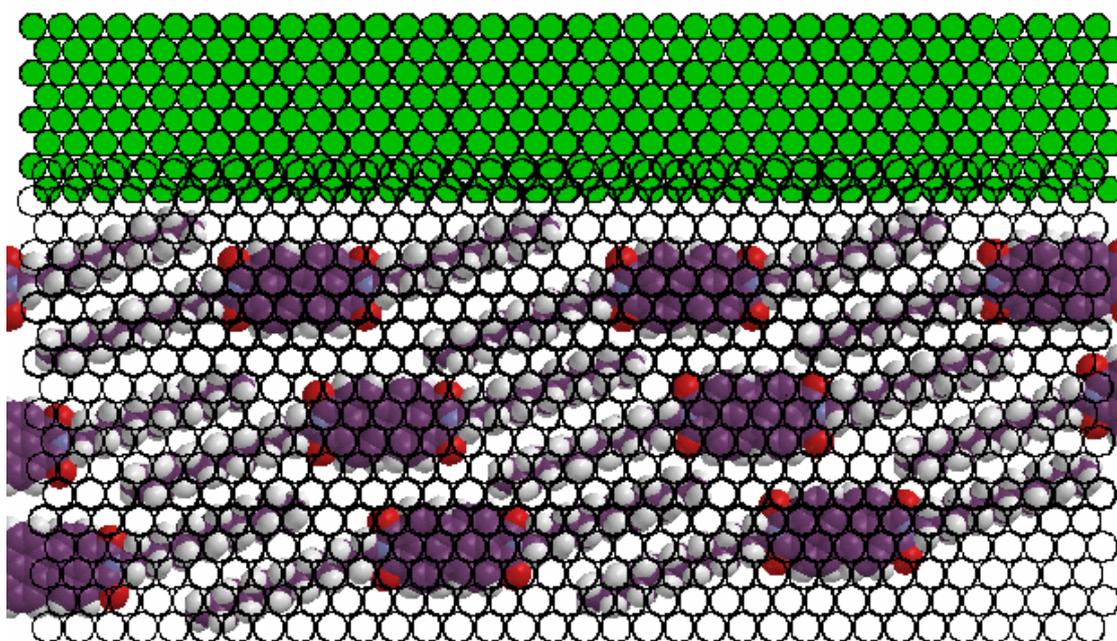


Fig. 45. Posible arreglo molecular de la estructura 1-d.

Este tipo de correlaciones fue repetido en todo detalle para PTCDA. El desarrollo de éstos esquemas o representaciones son necesarios y útiles para una fácil determinación o identificación de partículas observadas en las imágenes de STM.

4.3. Solubilidad de SD

Hasta el momento, en la literatura revisada no se conocen datos con respecto a la solubilidad de SD.

Para conocer la solubilidad del reactivo, preparamos disoluciones de SD en diferentes solventes (agua, diclorometano, heptano, y tolueno), con concentración de 1×10^{-4} M. A continuación se presenta en la *tabla 2*, algunas observaciones de las soluciones elaboradas.

Solventes	Solubilidad	Coloración	Observaciones
Agua	No soluble	No presentó	Suspensión de sólidos.
Diclorometano	Parcialmente soluble	Violeta- púrpura	Suspensión de sólidos.
Heptano	Parcialmente soluble	Violeta	Muy pocos sólidos en el fondo del recipiente.
Tolueno	Soluble	Amarillo	Precipitado.

Tabla 2. Solubilidad de SD en solventes como: agua, diclorometano, heptano y tolueno; comportamiento determinado en nuestro experimento.

Durante la preparación de las soluciones, en tres de los solventes (agua, diclorometano y heptano), no se presentó solubilidad completa, solo con tolueno; definitivamente después de lo observado, la molécula no se disuelve en solventes polares. Después de colocar las soluciones en ultrasonido por una hora, conservaron las mismas características.

4.4. Características de los substratos y muestras preparadas

La preparación de substratos de Au(111); y de oro modificado con yodo, Au(111)-I; se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en la *figura 19*,

En las muestras preparadas sobre Au(111); se observó que la mayor dispersión se presentó con la solución de SD en tolueno; y la menor dispersión se presentó con la solución de SD en agua, este comportamiento puede deberse a la posible propiedad hidrofóbica del substrato Au(111).

Respecto a las muestras preparadas en sustrato de oro modificado con yodo, Au(111)-I; se observó que todas las soluciones preparadas de SD se dispersaron homogéneamente, por lo que podemos afirmar que la monocapa de yodo, contribuye a modificar las propiedades de la superficie de hidrofóbica a hidrofílica.

Nota: en el texto se habla de concentraciones de 10^{-4} M. Sin embargo, es importante mencionar que durante la preparación de muestras utilizamos solo una gota de solución preparada de SD, por lo que, debido a las pruebas de solubilidad y la cantidad de material colocado en los sustratos, la concentración utilizada en realidad fué menor a 10^{-4} M. Como en el caso de las soluciones preparadas en agua, esta concentración de 10^{-4} M es un agregado en la solución y no está disuelto.

Para dar una idea de la cantidad de muestras elaboradas, a continuación se presenta un esquema, *figura 46*.

Cabe mencionar que, para la preparación de soluciones y muestras de PTCDA, fué aplicada la misma metodología. PTCDA no mostró solubilidad completa en ninguno de los solventes utilizados.

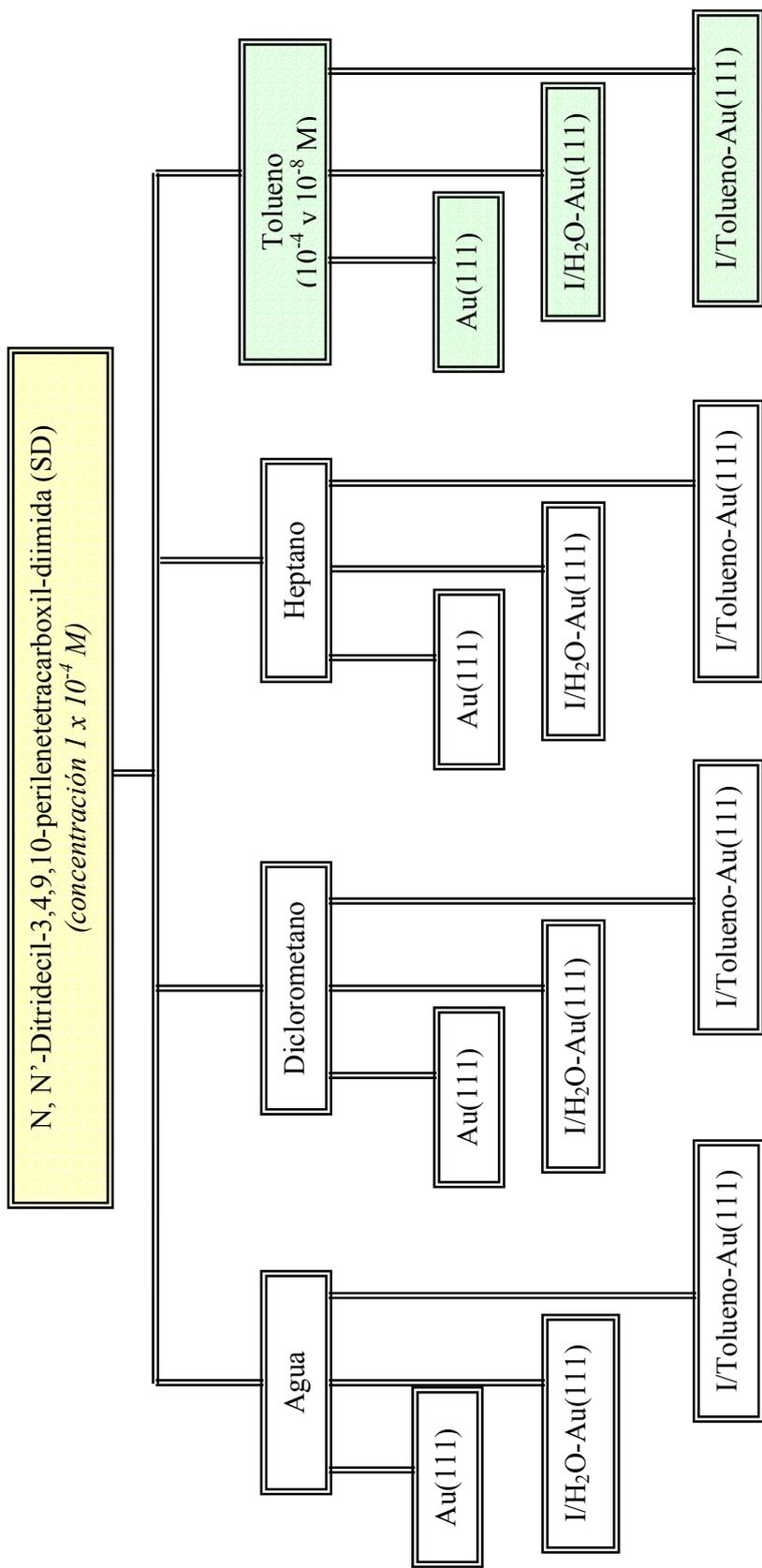


Fig. 46. Esquema de proporción de muestras de SD en diferentes solventes, para visualizarlas por STM ex-situ.

En este tipo de estudios es crucial y de vital importancia conocer la topografía de las muestras, en ambos tipos de sustratos, por tal motivo se mostrarán los resultados más sobresalientes y de mayor interés para los objetivos y propósitos planteados; inicialmente, se describirán los resultados obtenidos de la visualización en STM (*ex-situ*) de muestras de SD preparadas en sustratos de Au(111).

4.5. Visualización por STM *ex-situ*

4.5.1. Visualización de muestras de SD en sustrato Au(111)

Durante la visualización de los sustratos de oro, cubiertos con soluciones de SD con máxima concentración de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ en agua, diclorometano y heptano, no se logró observar material molecular adsorbido, por lo que se concluye que estos solventes no son adecuados para establecer su uso dentro de la metodología que se desea plantear, ya que no se obtuvieron resultados significativos. No se observa adsorción detallada por STM.

Las *figuras 47a - 47c*, presentan imágenes topográficas de la muestra con la solución de SD con concentración 10^{-4}M disuelta en tolueno, muestran resultados interesantes, ya que se observa la adsorción de moléculas no organizadas ni ordenadas. En la *figura 47-b*, se observa material adsorbido de la dimensión correspondiente a SD. La dimensión de SD es de 1.4 nm x 1.7 nm, dependiendo del tipo de conformación que adopte durante la adsorción, y ésta es la dimensión que se tiene en la fase desordenada de la *figura 47-c*. Es importante hacer notar que es imposible confundir la dimensión de la molécula de SD con la dimensión del solvente, en este caso tolueno, ya que tiene una dimensión aproximada de 0.4 nm.

Por análisis de tamaño molecular del adsorbato y por dimensiones teóricas, podemos concluir que con STM observamos moléculas individuales de SD. Probablemente la parte aromática de SD toca la superficie, ya que experimentalmente es difícil tener alguna indicación de la presencia de cadenas alifáticas.

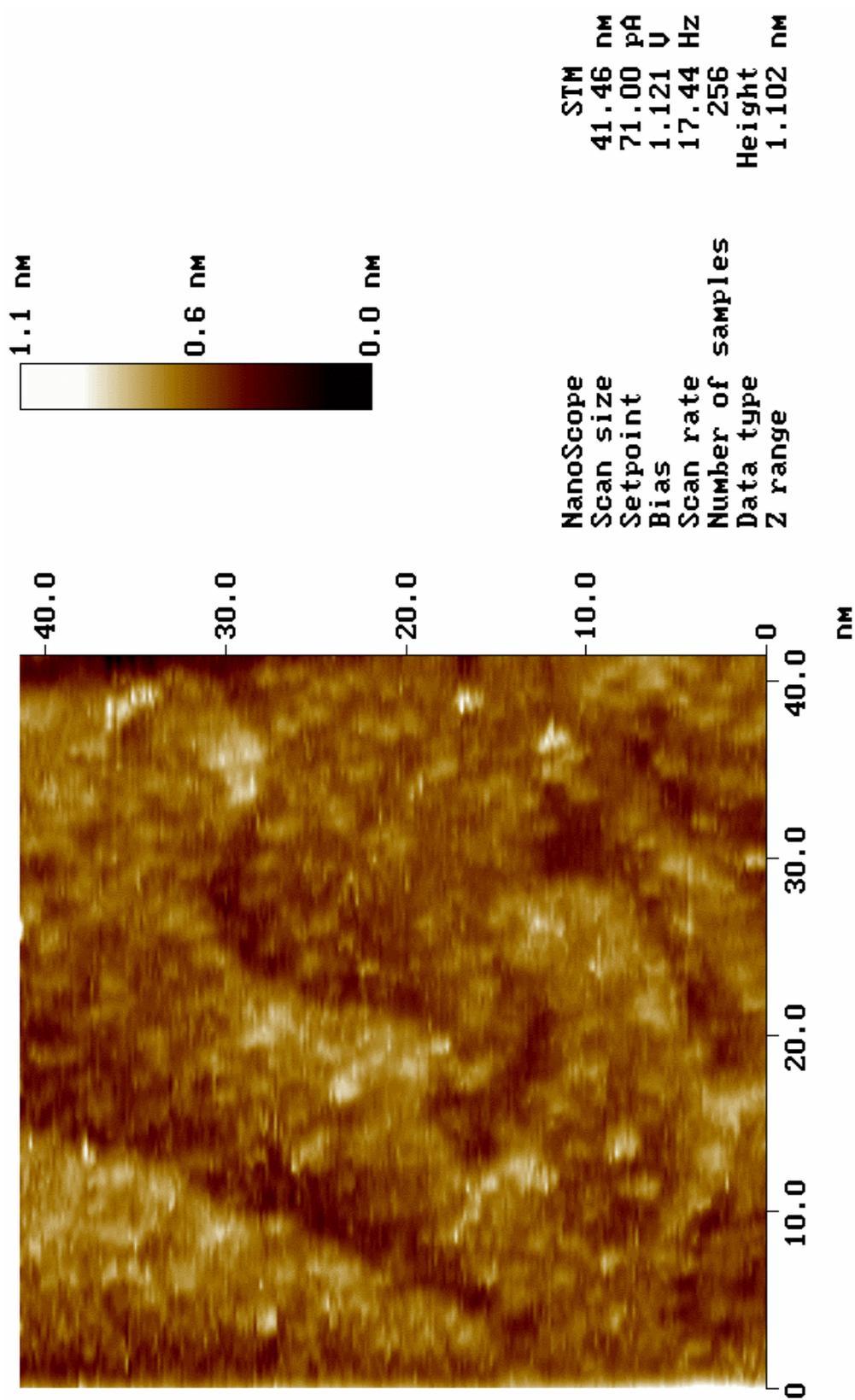


Fig. 47-a. Imagen STM, topografía de sustrato de Au(111) cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, se observa material molecular adsorbido sobre terrazas definidas de oro con superficie (111). Tamaño de barrido: 41.46 nm x 41.46 nm, escala z = 0 -1.1 nm, $E_{Bias} = 1.121$ V.

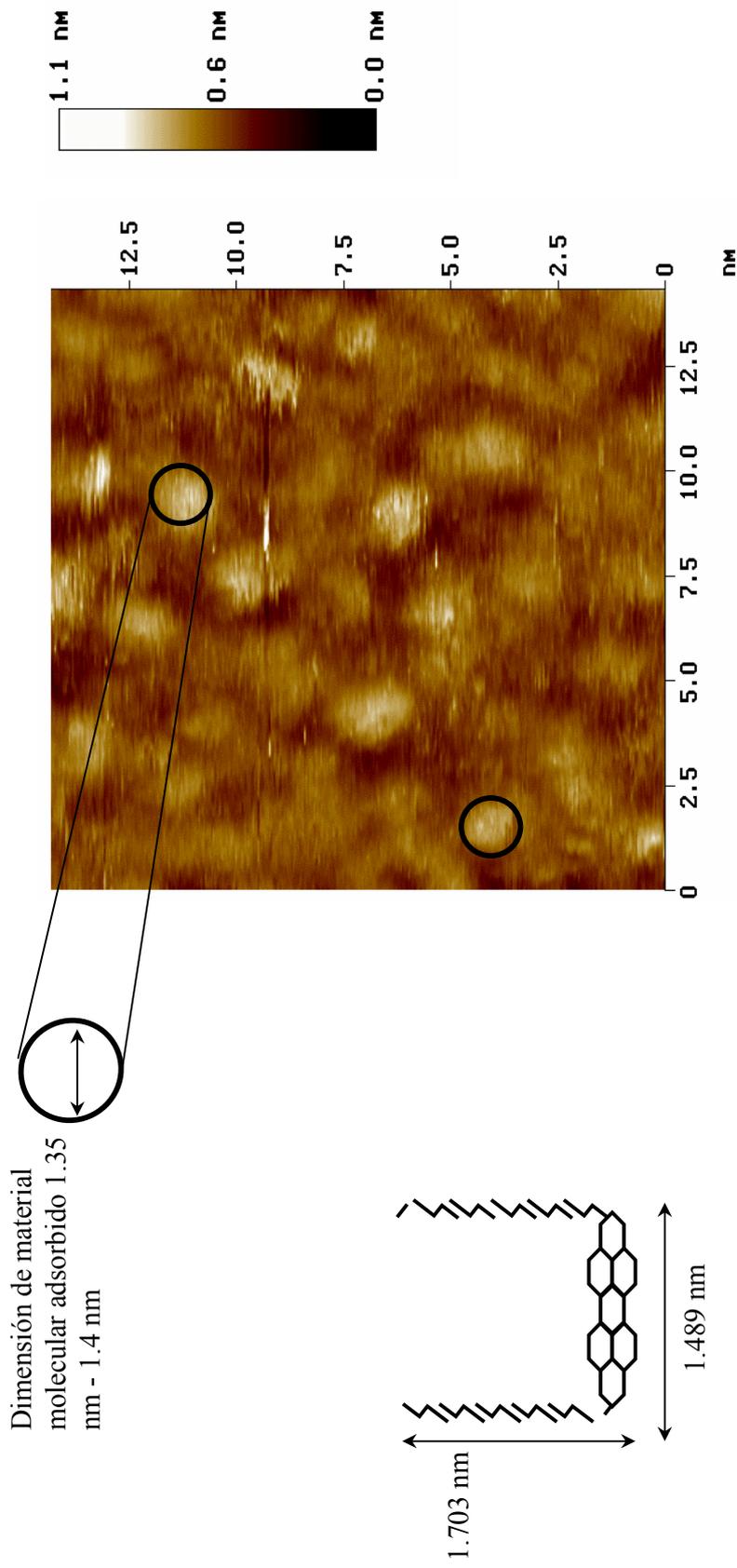


Fig. 47-b. Imagen de STM, topografía de sustrato de Au(111) cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, la dimensión del material adsorbido corresponde al tamaño de moléculas de SD. Tamaño de barrido: 14.33 nm x 14.33 nm, escala z = 0 – 1.1 nm, $E_{\text{Bias}} = 1.138$ V.

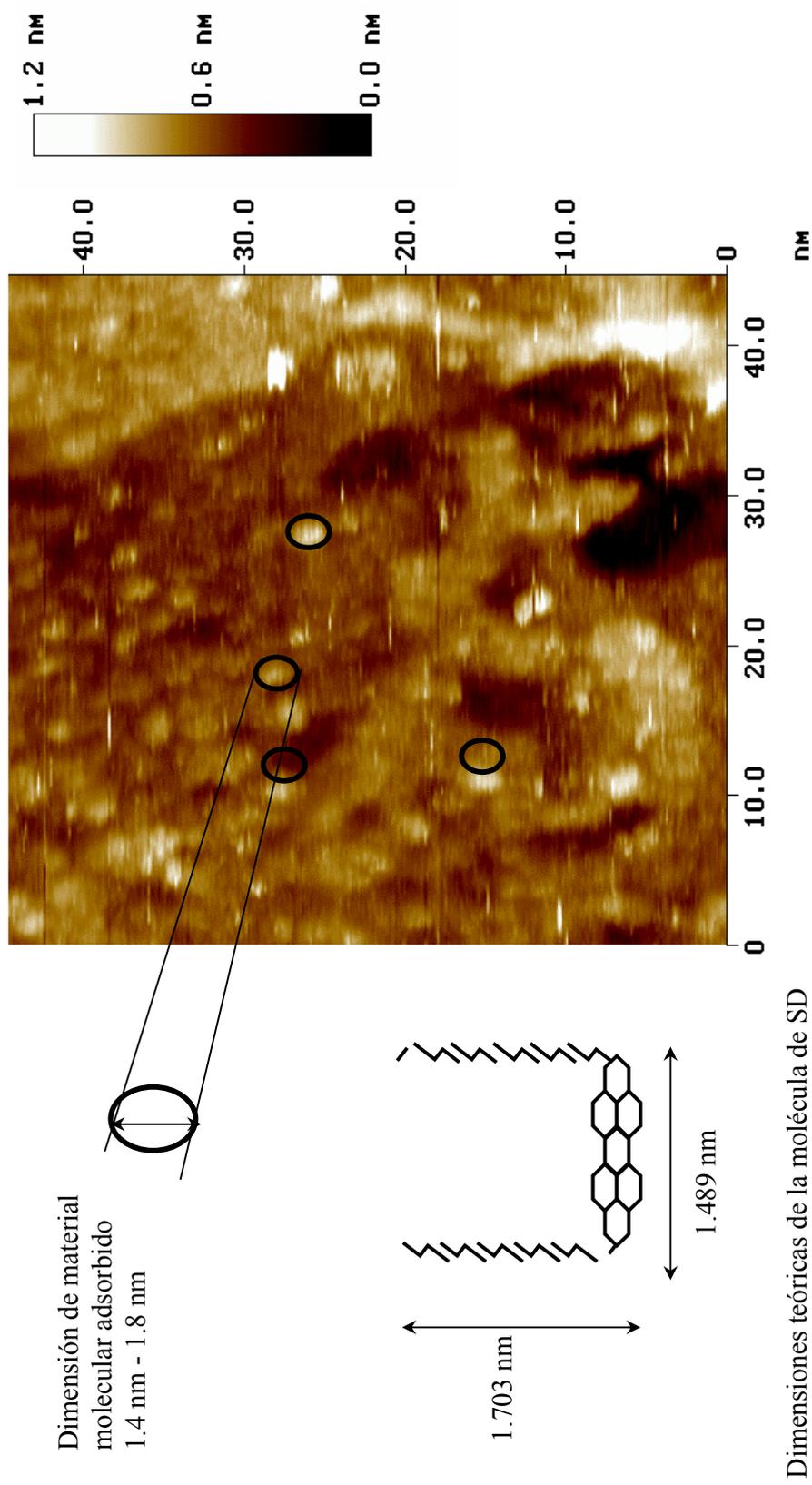


Fig. 47-c. Imagen de STM, topografía de sustrato de Au(111) cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno. Tamaño de barrido: 44.74 nm x 44.74 nm, escala z = 0 - 1.2 nm, $E_{Bias} = 1.138$ V.

Para intentar mejorar el modo de adsorción, calidad de muestra, calidad de imágenes y también para introducir ordenamiento, involucramos tratamientos térmicos a las muestras, a una temperatura de 80°C, arriba del punto de evaporación del tolueno. La idea principal del tratamiento térmico es evaporar o eliminar la mayor cantidad posible de solvente, en este caso de tolueno, para que de alguna manera solo quede adsorbido material molecular correspondiente a SD.

Por tal motivo, la muestra de la solución de SD con concentración de 10^{-4} M en tolueno, fue tratada térmicamente por espacio de una hora a 80°C. En la *figura 48-a*, se observa que la superficie de oro, superficie (111); se encuentra cubierta con material orgánico, apreciándose la silueta o contorno de una terraza correspondiente a un escalón de la superficie de oro, la dimensión aproximada del material orgánico observado es de 3.7 nm a 3.8 nm, que al parecer demuestra la presencia de multicapas.

Las siguientes imágenes fueron obtenidas bajo condiciones específicas, removiendo con la punta del STM por medio de una alta cantidad de corriente y una exploración veloz aproximadamente de 37Hz, la última capa de la superficie de material molecular adsorbido en el substrato. Este es un experimento muy especial, que permite mostrar la morfología y estructura del depósito tri-dimensional (3D).

La *figura 48-b*, con una imagen de superficie en modo 3D, muestra la dimensión del material molecular adsorbido sobre el substrato. La parte superior de esta imagen se observa intacta (no se removió material molecular). De acuerdo con los contrastes observados, los sitios más oscuros son los sitios o lugares más profundos de la muestra.

En la *figura 48-c*, se presenta una imagen 2D que muestra la formación de dos fases de material molecular adsorbido, esto fue determinado de la diferencia de tamaño de las partículas adsorbidas. La fase de la parte inferior de la imagen, al parecer se encuentra en contacto con el substrato, posiblemente es la primera capa de material molecular adsorbida, podemos concluir que posiblemente el material molecular corresponde al tamaño de moléculas individuales de SD en una probable fase no ordenada, con un espesor de 0.23 nm,

además, se puede observar el contorno de los escalones y terrazas que corresponden a la estructura característica del substrato de oro, por lo que la cantidad de material que cubre el substrato de oro, corresponde a una monocapa muy delgada de adsorbato. Este tipo de adsorciones puede deberse a las fuerzas de interacciones involucradas entre molécula y substrato. En la parte superior de la imagen, se observa una fase rugosa con gran cantidad de material adsorbido con dimensiones de 2.8 nm – 3.4 nm, y el espesor de esta “multicapa” es de 0.6 nm – 0.8 nm, medida correspondiente posiblemente a una gran cantidad de moléculas de SD, lo que significa que probablemente son agregados moleculares adsorbidos en forma plana horizontal, no respetando el arreglo estructural del substrato.

Por análisis de tamaño, se puede suponer que tenemos agregados de moléculas de SD, *figura 48-d* como se muestra en la imagen. De tal manera que controlando y manipulando los parámetros del equipo, y por medio de la punta solo puede ser removida la última capa o la capa más alta que al parecer esta formada por agregados.

La *figura 48-e*, nos muestra con mas detalle la dimensión del material molecular adsorbido de la fase rugosa, así como también el espesor de la capa adsorbida, realizado por un análisis de sección transversal dentro de la imagen.

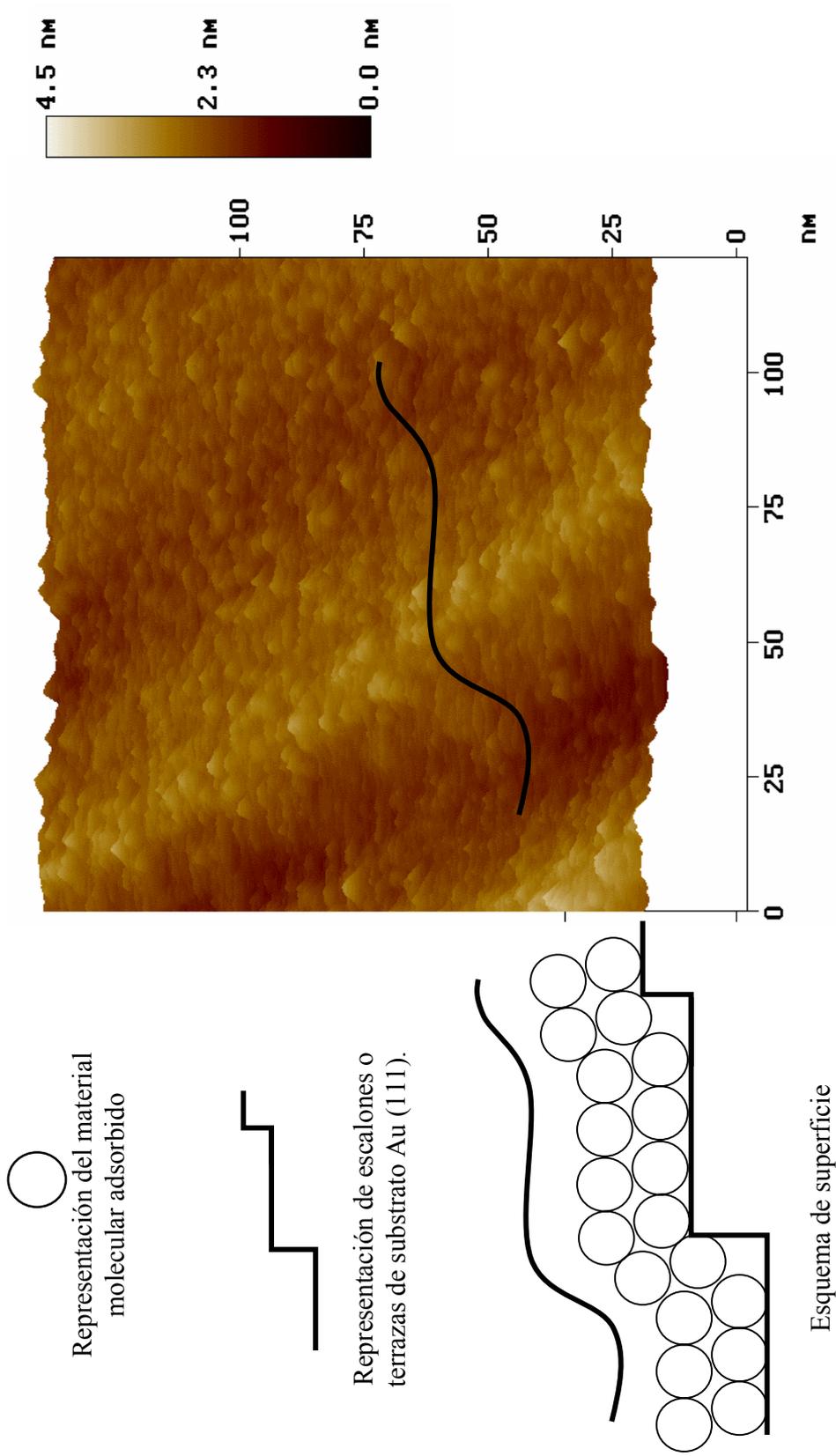


Fig. 48-a. Imagen de STM, gráfico de superficie; de Au(111) cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, después de tratamiento térmico. Tamaño de barrido: 121.5 nm x 121.5 nm, escala z = 0 – 4.5 nm, $E_{\text{Bias}} = 0.298$ V.

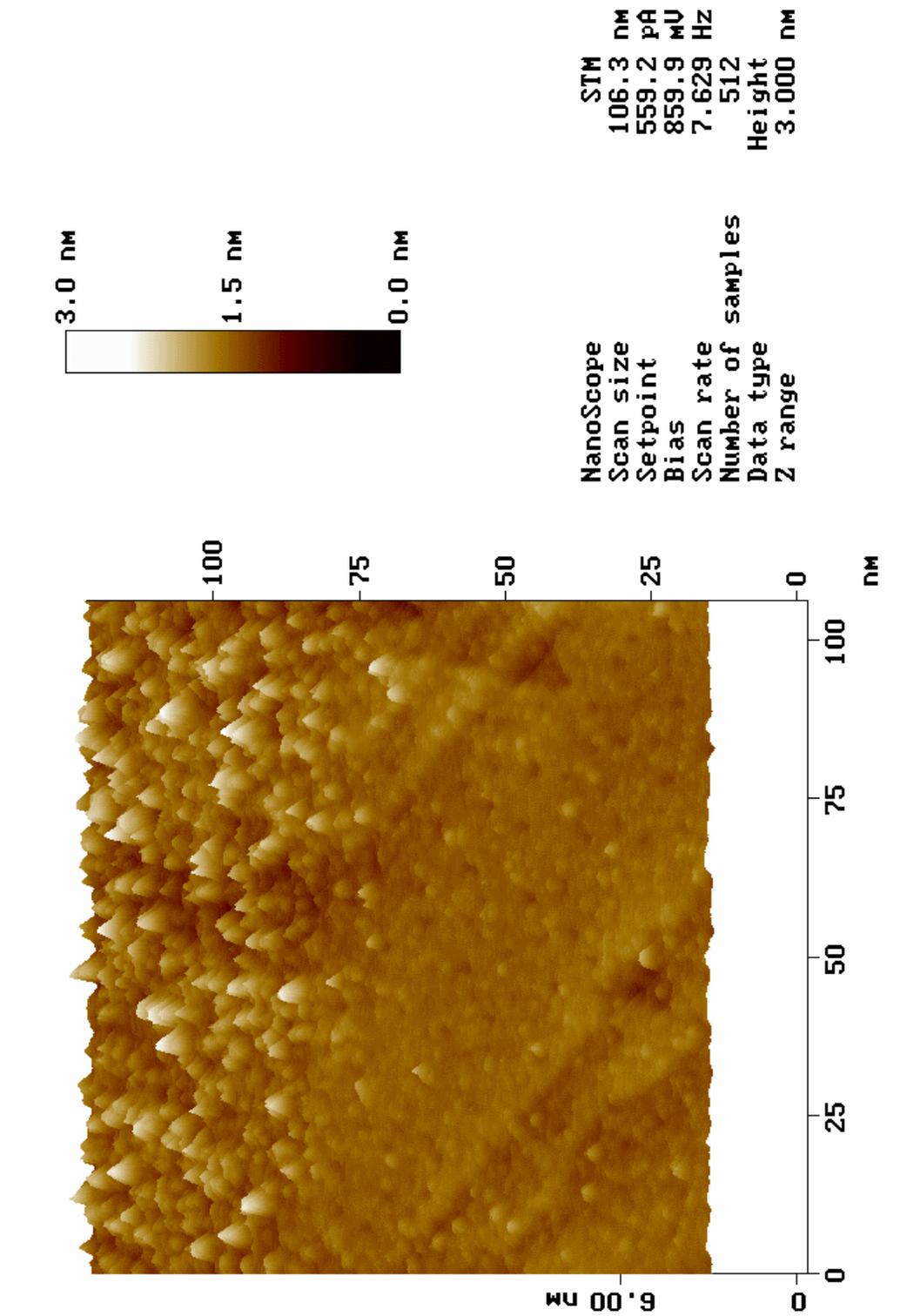


Fig. 48-b. Imagen de superficie STM; sustrato de Au(111) cubierto con la solución de $SD\ 10^{-4}\ M$ en tolueno. Tamaño de barrido: 106.3 nm x 106.3 nm, escala $z = 0 - 3\ nm$, $E_{Bias} = 0.859\ V$.

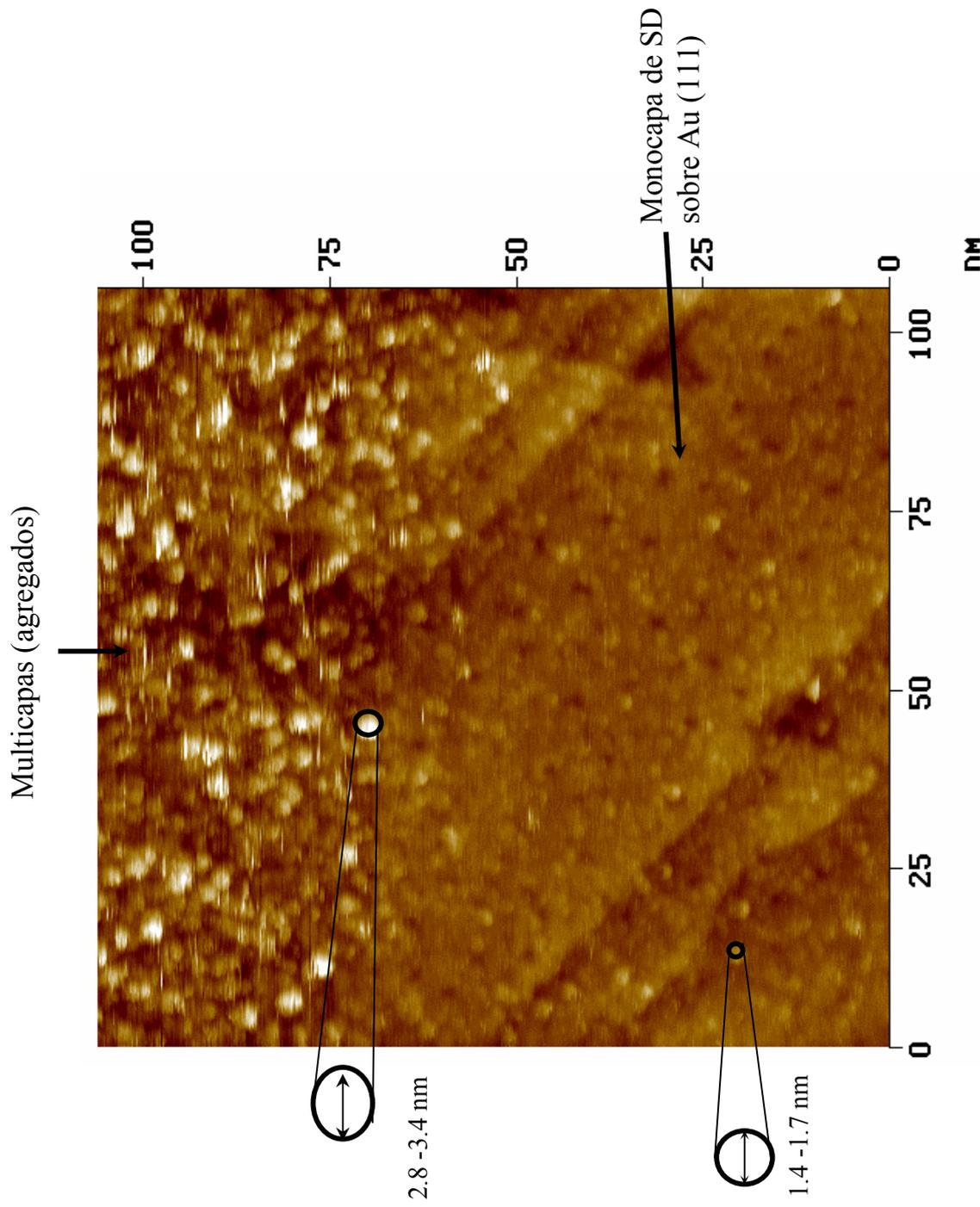


Fig. 48-c. Imagen STM, topografía de sustrato de Au(111) cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, expuesta a tratamiento térmico (monocapa y multicapa). Tamaño de barrido: 106.3 nm x 106.3 nm, escala z = 0 – 1.5 nm, E_{Bias} = 0.859 V.

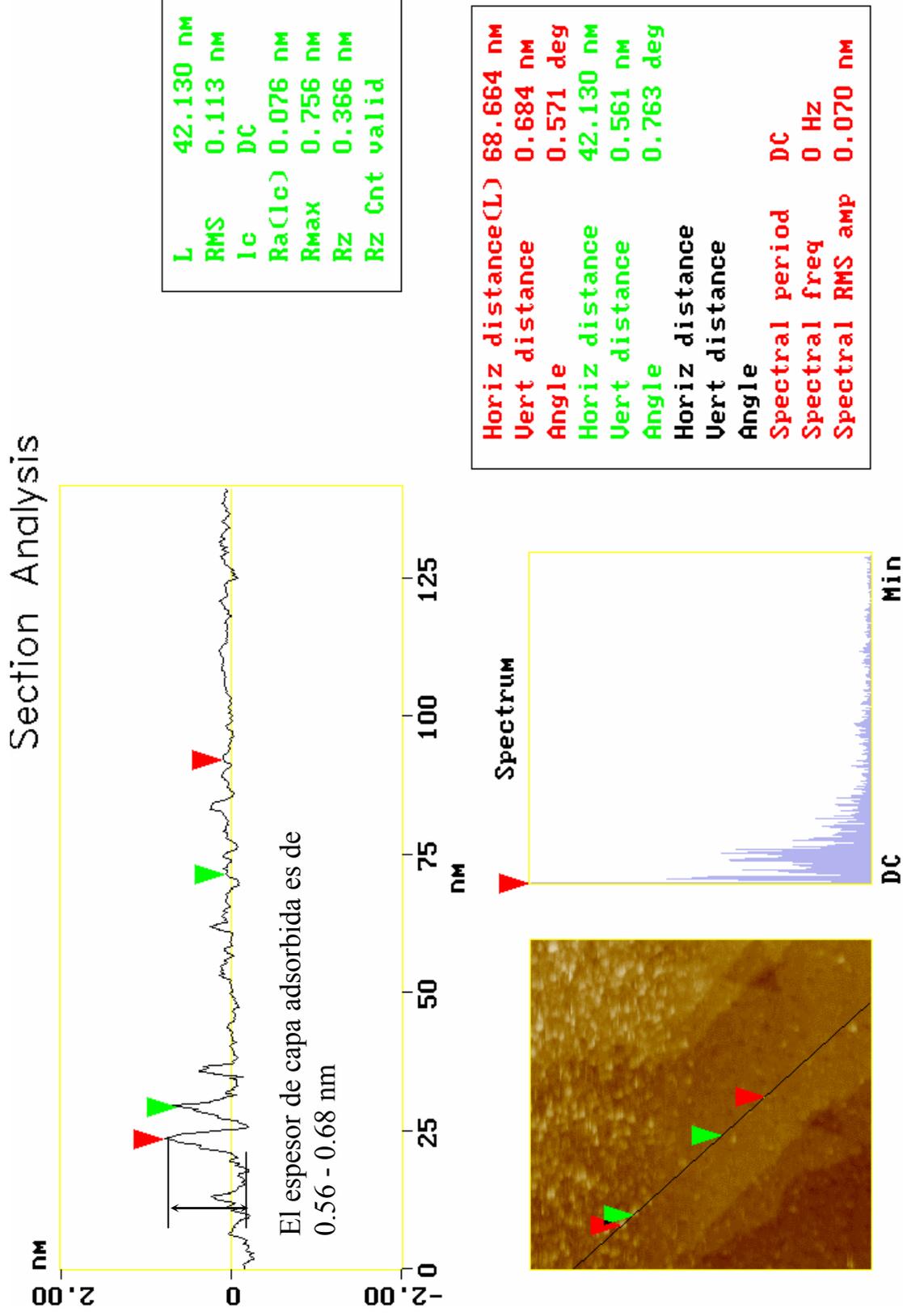
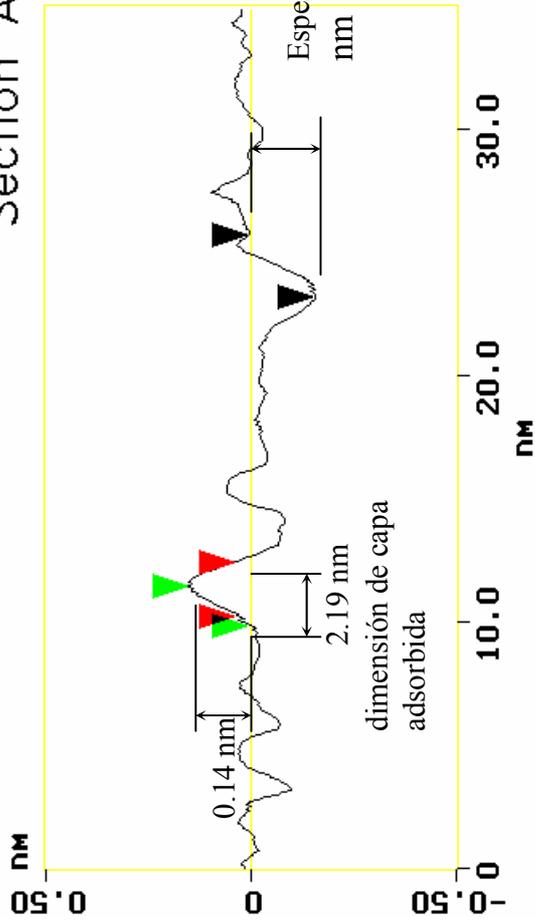
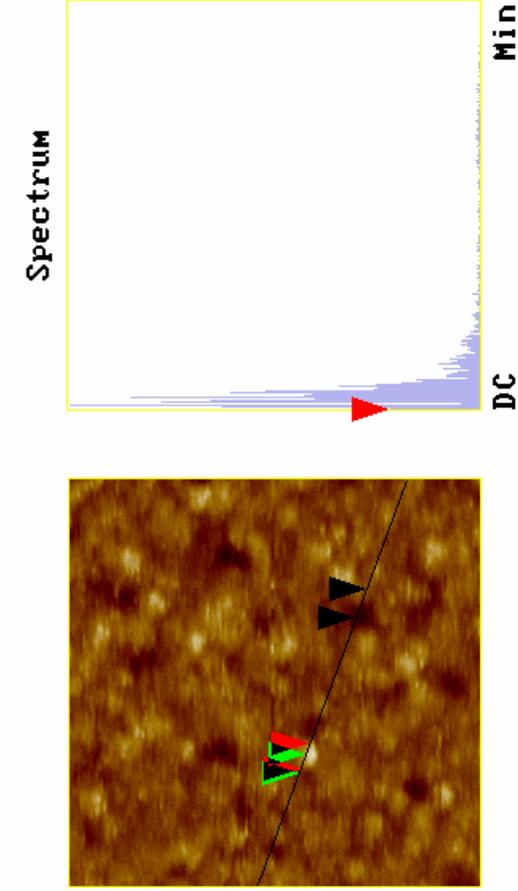


Fig. 48-d. Análisis de sección de sustrato cubierto con SD₃ (imagen STM de 125 nm x 125 nm), escala z = 0 – 2 nm. Se muestra la diferencia entre dos fases.

Section Analysis



L	2.514 nm
RMS	0.070 nm
Ic	DC
Ra(Ic)	0.015 nm
Rmax	0.084 nm
Rz	0.044 nm
Rz Cnt	6



Horiz distance(L)	2.192 nm
Vert distance	0.001 nm
Angle	0.032 deg
Horiz distance	1.611 nm
Vert distance	0.143 nm
Angle	5.062 deg
Horiz distance	2.514 nm
Vert distance	0.157 nm
Angle	3.575 deg
Spectral period	DC
Spectral freq	0 Hz
Spectral RMS amp	0.005 nm

Fig. 48-e. Análisis de sección transversal de la fase multicapa de SD, (imagen STM de 20 nm x 20 nm), se logra apreciar el espesor y dimensión de capa adsorbida, escala z = 0 – 0.5 nm.

Como resultado de este análisis, se presentan tres esquemas para entender la estructura de las capas adsorbidas sobre el sustrato de oro, superficie (111); tomando en cuenta las dimensiones obtenidas en las figuras anteriores, *figuras 49 (a-c)*.

Todos los esquemas aquí presentados se tomaron de los resultados obtenidos por imágenes de STM, y son proporcionales a las medidas reales. Han sido dibujadas moléculas individuales y agregados moleculares.

Independientemente del tipo de fuerzas y de interacciones moleculares involucradas, podemos concluir que pueden existir mecanismos de adsorción de capas moleculares, es decir, iniciando con la adsorción de moléculas individuales sobre el sustrato, seguidas de adsorción de agregados, posiblemente de 6 a 8 moléculas dependiendo de la conformación adoptada por éstas en el sustrato, y de este modo concluir con la formación de multicapas.

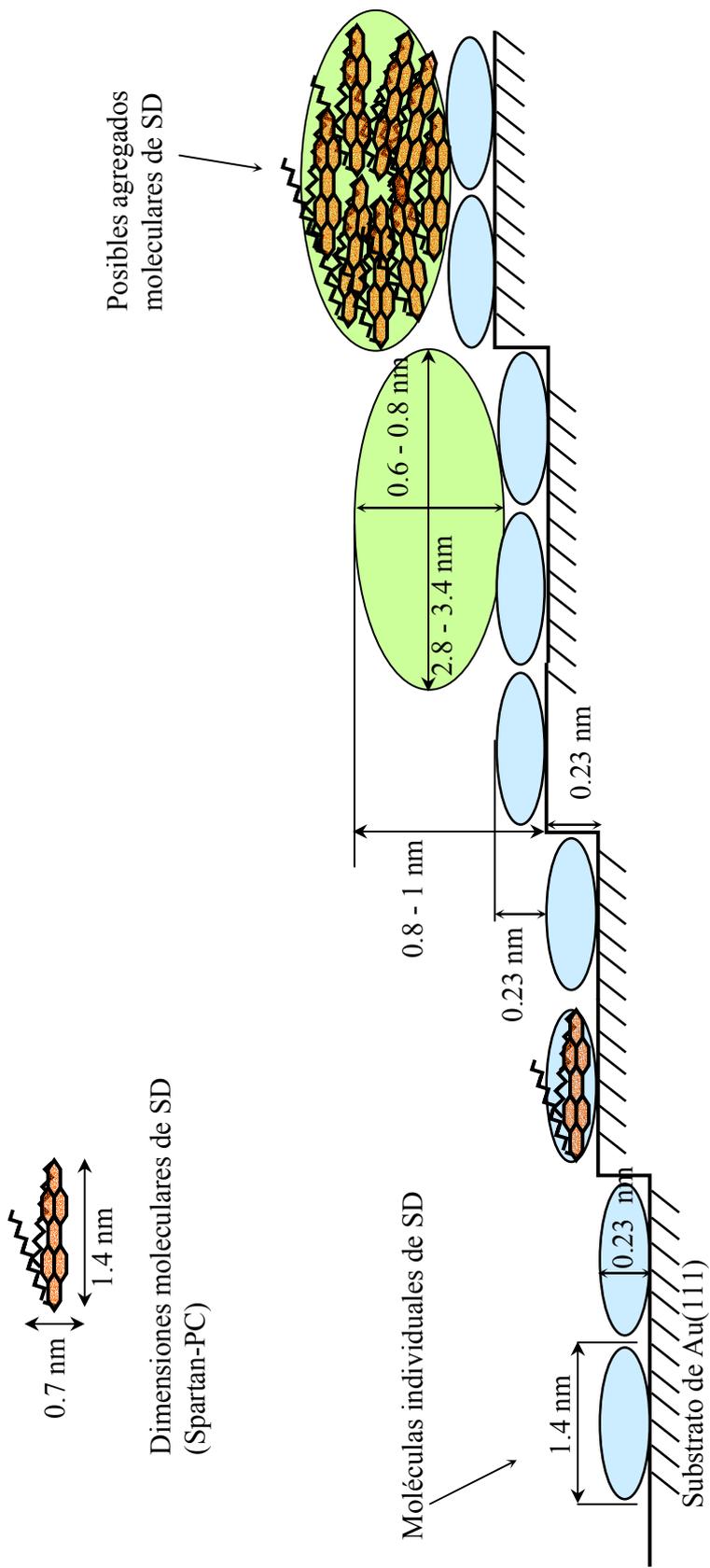


Fig. 49-a. Esquema de estructura de las capas adsorbidas de moléculas de SD en Au(111), tomado de imágenes reales, con respecto a las dos fases y dimensiones presentes.

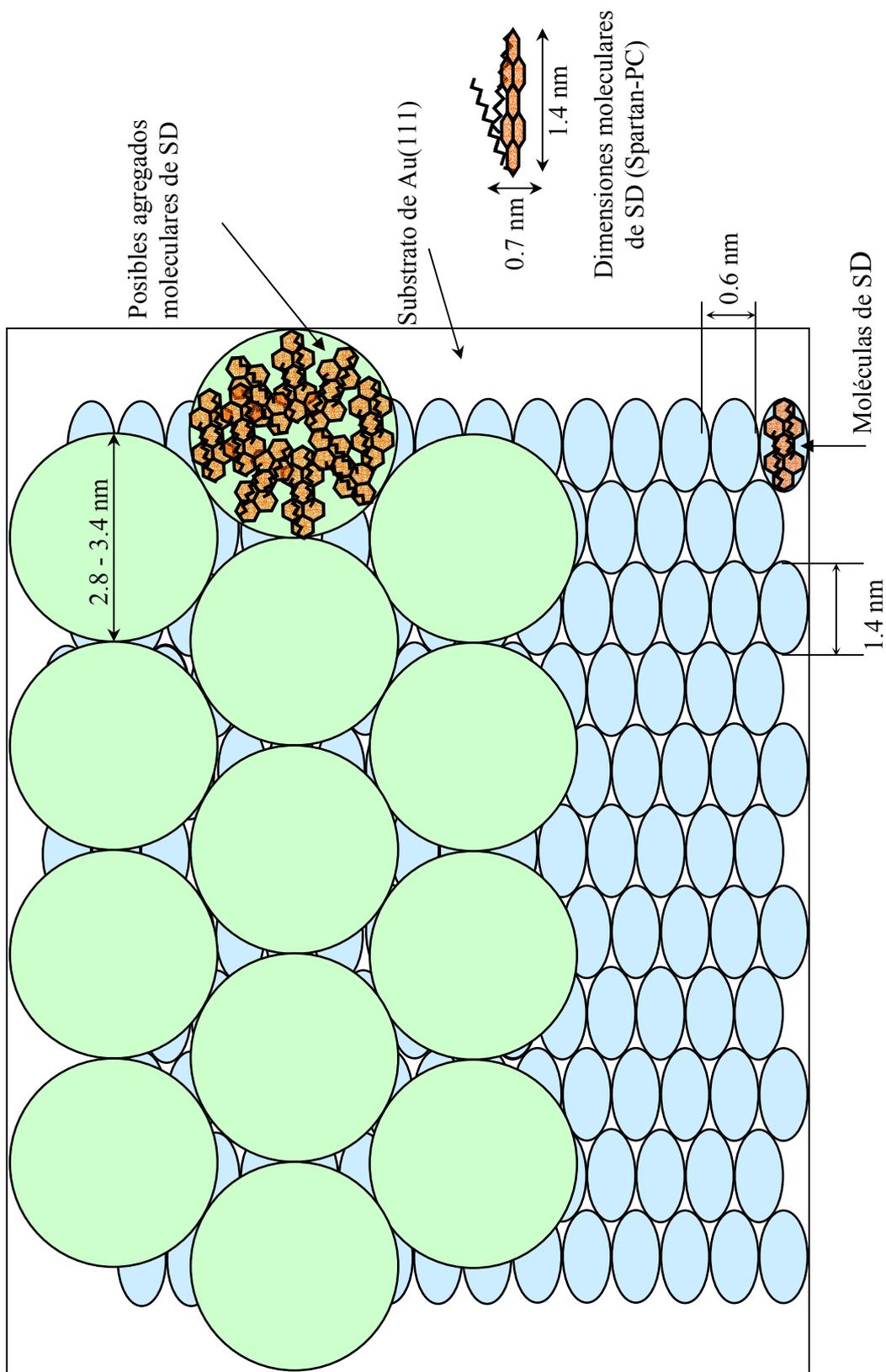


Fig. 49-b. Estructura con representación (top view) bi-dimensional de acuerdo a imágenes STM, se muestra la adsorción de material molecular de SD en Au(111).

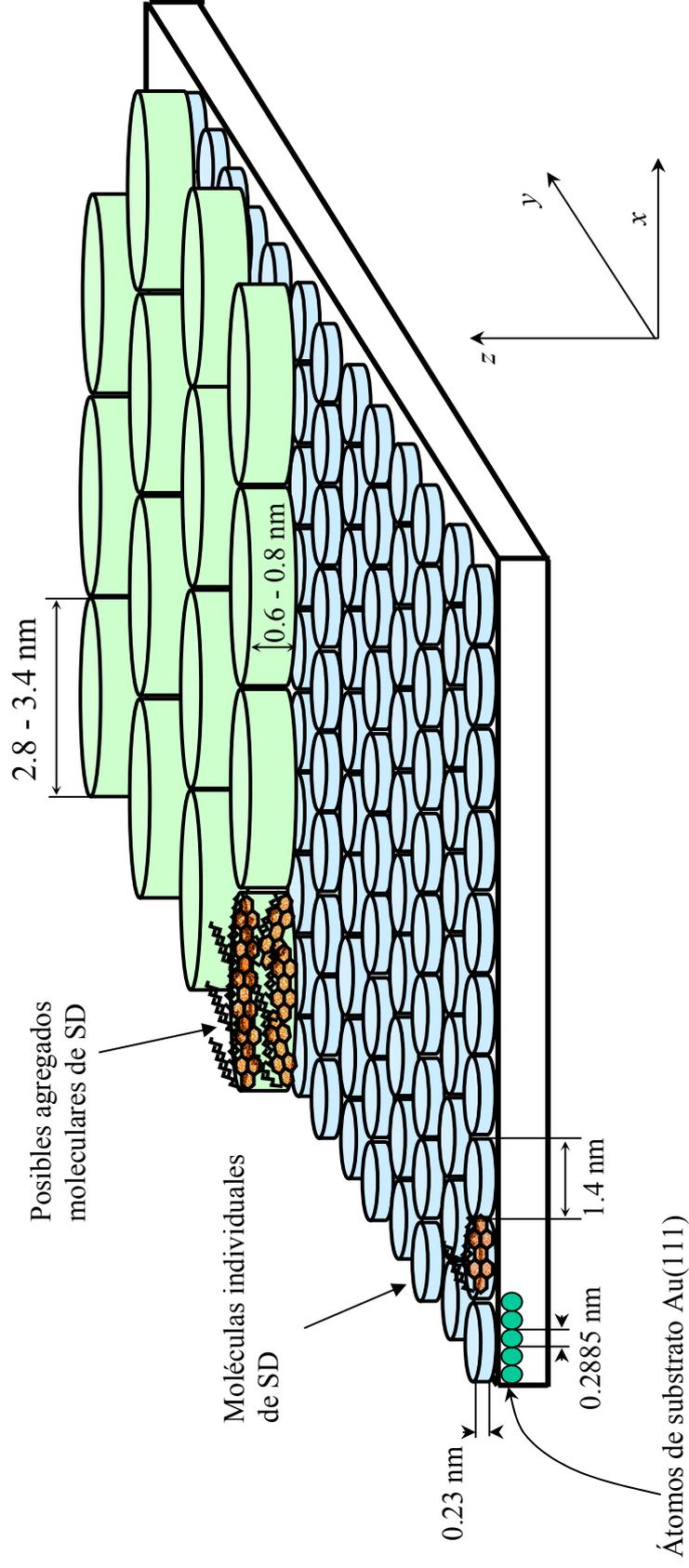


Fig. 49-c. Esquema con representación tridimensional (3D en espacio real) de la adsorción de material molecular de SD en Au(111).

En las siguientes imágenes se observa el sustrato de oro cubierto con la solución de SD en tolueno con una concentración de 1×10^{-4} M, después la muestra fue lavada con agua ultra pura y posteriormente expuesta a tratamiento térmico a 80°C por espacio de una hora. En la *figura 50*, se logran apreciar las siluetas de las terrazas características del sustrato de oro, por lo que el sustrato se encuentra cubierto por una capa delgada de material orgánico. Además, se logra apreciar un parcial y ligero ordenamiento uni-dimensional (1D) de adsorbato sobre las orillas de las terrazas, de tal manera que por medio de este procedimiento podemos obtener capas delgadas, posiblemente monocapas. Estos resultados claramente indican que el solvente tiene influencia en las interacciones molécula-sustrato. Al parecer el solvente (tolueno) influye en la distribución y en un posible modo de orientación del material adsorbido de SD. Después de remover el solvente (lavado con agua o tratamiento térmico), algunas moléculas (7 a 10 moléculas) al parecer se organizan unidimensionalmente, según lo muestra la *figura 50*.

Para determinar la influencia de la concentración de moléculas en solución se preparó una muestra de sustrato de oro, cubierto con solución de SD a una concentración mas baja, es decir, de 1×10^{-8} M en tolueno y del mismo modo expuesta a tratamiento térmico de 80°C por 15 minutos, la idea básica fue preparar una solución muy diluida, para crear una capa delgada con una menor densidad de material molecular. En la *figura 51*, se logra observar el contorno de la estructura característica de la superficie de oro superficie (111). La cantidad de material molecular adsorbido al parecer cubre completamente toda la superficie de oro, tal vez de manera uniforme, pero, en grandes cantidades de material molecular sin arreglo estructural ordenado. No se logra distinguir claramente la dimensión y estructura del material, por lo que puede ser adsorción de agregados en forma irregular sobre las terrazas. Por tal motivo, hasta el momento podemos hacer notar que la concentración de las soluciones de SD en este tipo de sustrato, Au(111); no influyen de manera significativa para crear películas delgadas de adsorbato sobre superficies metálicas cristalinas.

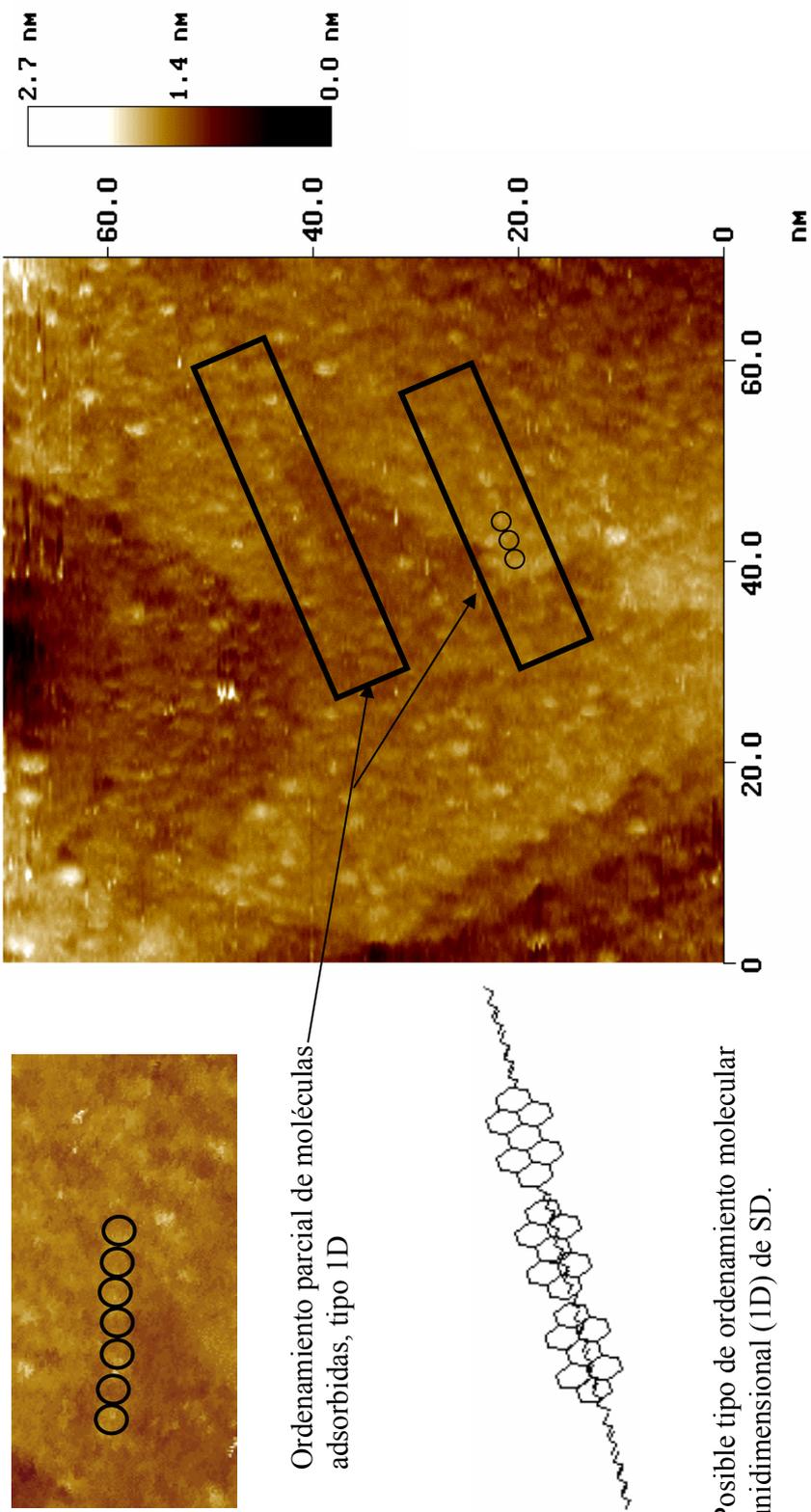


Fig. 50. Imagen de STM, topografía de sustrato de Au(111), cubierto con solución de SD 10^{-4} M en tolueno. Visualización de moléculas de SD, en una muestra expuesta a tratamientos de lavado y térmico. Tamaño de barrido: 70.35 nm x 70.35 nm, escala z = 0 – 2.7 nm, $E_{Bias} = 1.221$ V.

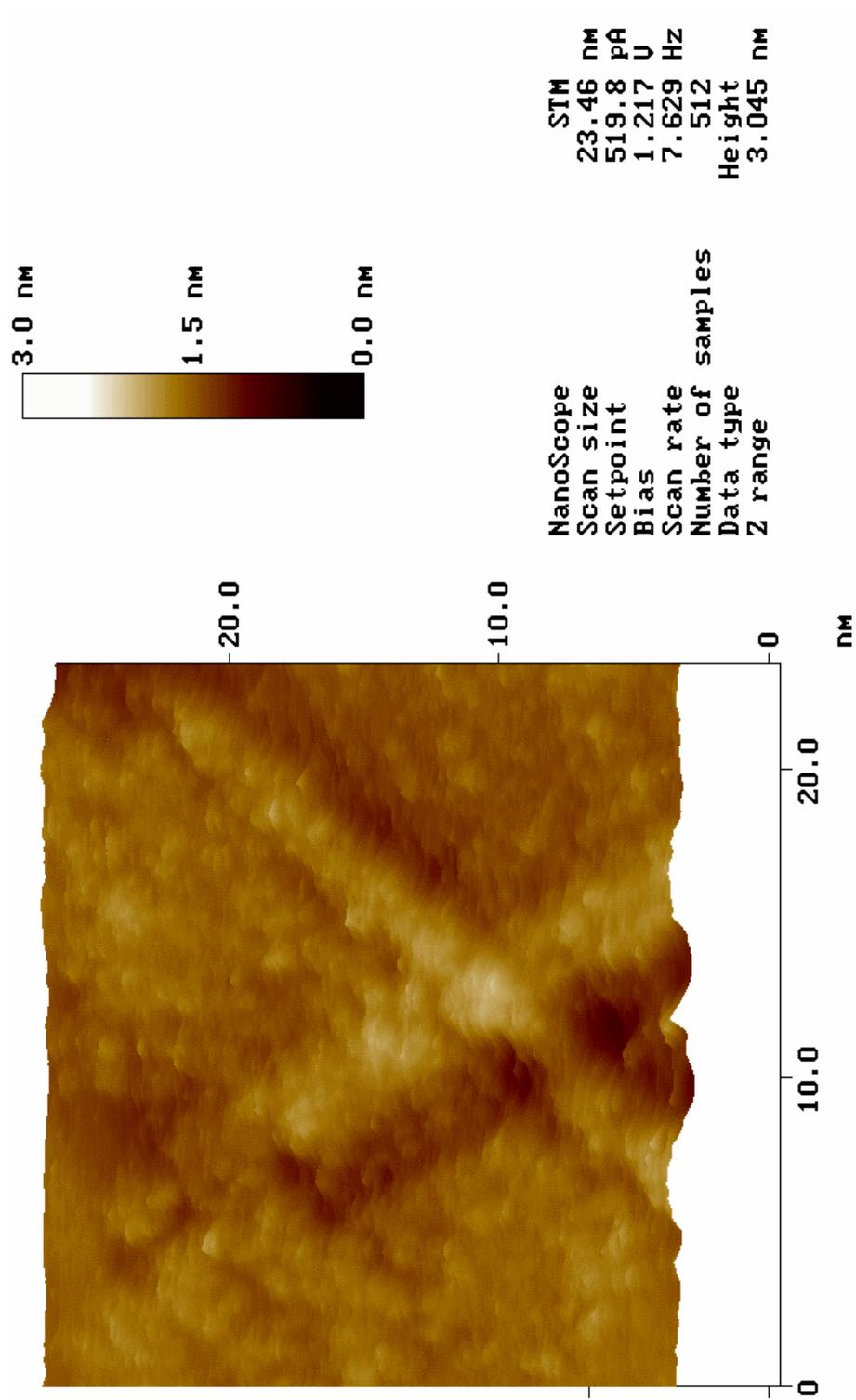


Fig. 51. Imagen STM (gráfico de superficie), sustrato de Au(111), cubierto con la solución de SD 10^{-8} M en tolueno (tratamiento de lavado con tolueno y térmico). Tamaño de barrido: 23.46 nm x 23.46 nm, escala z = 0 – 3 nm, $E_{Bias} = 1.217$ V.

4.5.2. Visualización de muestras de SD en substratos de oro modificado con Yodo (de la solución de yodo en agua), Au(111) – I

La idea central en estos experimentos, fue minimizar las interacciones molécula-substrato, por medio de una capa de yodo entre ellos, y generar cambios en el proceso de adsorción molecular. Se ha comprobado en otros experimentos que la monocapa de yodo juega un papel crucial en la formación o adsorción de capas orgánicas altamente ordenadas. (Kunitake M., Akiba U., Batina N. e Itaya K.)

Los experimentos realizados de los substratos de Au(111)-I, cubiertos con soluciones de SD con concentraciones de 1×10^{-4} M en agua, diclorometano y heptano, tuvieron un comportamiento semejante a lo obtenido con los substratos de oro (limpios), es decir, dichos solventes (agua, diclorometano y heptano) no son adecuados para este tipo de experimentos, por tal motivo, no se presentan resultados de la visualización de estas muestras, y del mismo modo, no son adecuados para establecer su uso dentro de la metodología que se desea plantear.

En cuanto a la muestra con la solución de SD con concentración de 1×10^{-4} M en tolueno, se observa la adsorción de material molecular con una mejor distribución, que contribuye a la adsorción de moléculas aisladas, con dimensiones correspondientes a SD en una de las posiciones o conformaciones planteadas, de tal manera que posiblemente es una monocapa molecular, aunque desorganizada y sin arreglo estructural, además de no estar cubierta completamente, ver *figura 52-a*.

En la *figura 52-b*, se aprecia un ligero ordenamiento lineal unidimensional de moléculas adsorbidas en las orillas de los escalones de la superficie de oro, de tal manera que podemos asumir que éste substrato induce al ordenamiento en esa área específicamente (escalones) para este tipo de moléculas.

La *figura 52-c*, presenta la adsorción de material molecular con una morfología “lineal” (arreglo molecular), indicando la adsorción de la primera monocapa. La distancia

entre las “líneas” de adsorción molecular es de 3.6 nm, indicando que posiblemente puede ser algún tipo de ordenamiento de moléculas que prefieren dimerizarse antes de organizarse sobre el sustrato, posiblemente este modo de organización puede deberse a magnitudes similares entre las fuerzas involucradas (molécula-molécula y molécula-sustrato), es decir, compitiendo ambas interacciones. Simultáneamente, mostramos una representación esquemática para darnos una idea de la posible posición adoptada de las moléculas sobre el sustrato. Algo muy interesante que presenta la imagen en la parte inferior derecha es, una pequeña zona de adsorción molecular con diferente orientación a la observada en el resto de la imagen, este tipo de adsorción molecular es conocido como crecimiento por dominios, en este caso se observan alineamientos de material molecular en dos direcciones, formando un ángulo $\theta = 63^\circ$, indicando que efectivamente la monocapa de yodo influye en la distribución y organización del material orgánico adsorbido.

Estos resultados claramente indican que la presencia de la monocapa de yodo, promueve la formación de capas moleculares organizadas.

En la figura 52-c, evidentemente las moléculas de SD se encuentran organizadas como una monocapa (en escalones definidos). En este punto no es claro cual es el mecanismo de acción o influencia de la capa de yodo en esta organización. Posiblemente, con la capa de yodo adsorbido, las moléculas del solvente no muestran afinidad para adsorberse en el sustrato, y este comportamiento influye para una fácil organización de moléculas adsorbidas de SD.

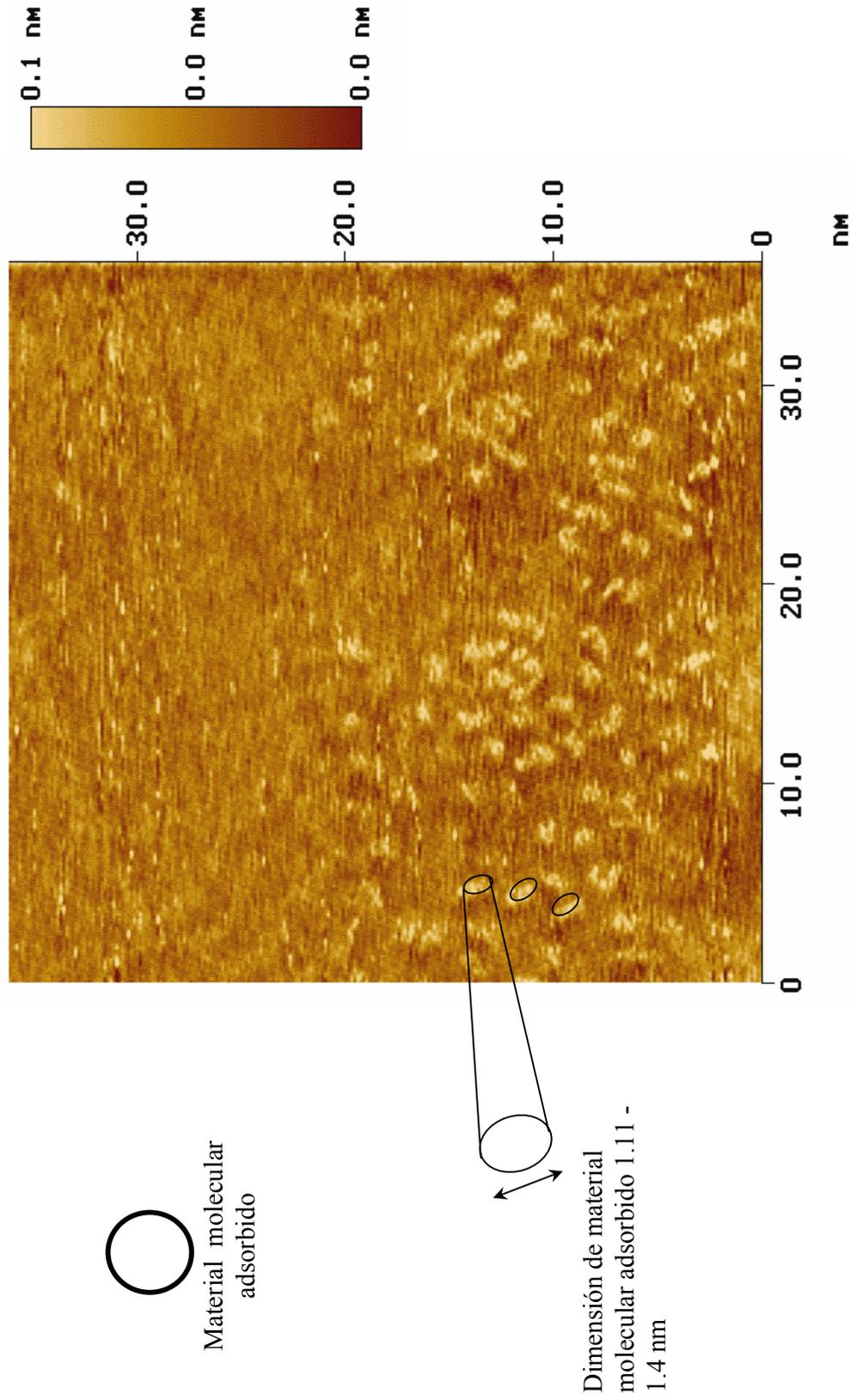


Fig. 52-a. Imagen STM, topografía de sustrato de Au(111)-I, cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, visualización de moléculas aisladas correspondientes a las dimensiones moleculares de SD. La imagen muestra moléculas individuales cubriendo parcialmente una terraza grande de Au(111), sin ordenamiento y sin interacciones intermoleculares. Tamaño de barrido: 30 m x 30 nm; escala z = 0- 0.1 nm.

Ordenamiento de material molecular adsorbido, en la orilla del escalón del escalón de la terraza, en forma unidimensional (1D), preferentemente.

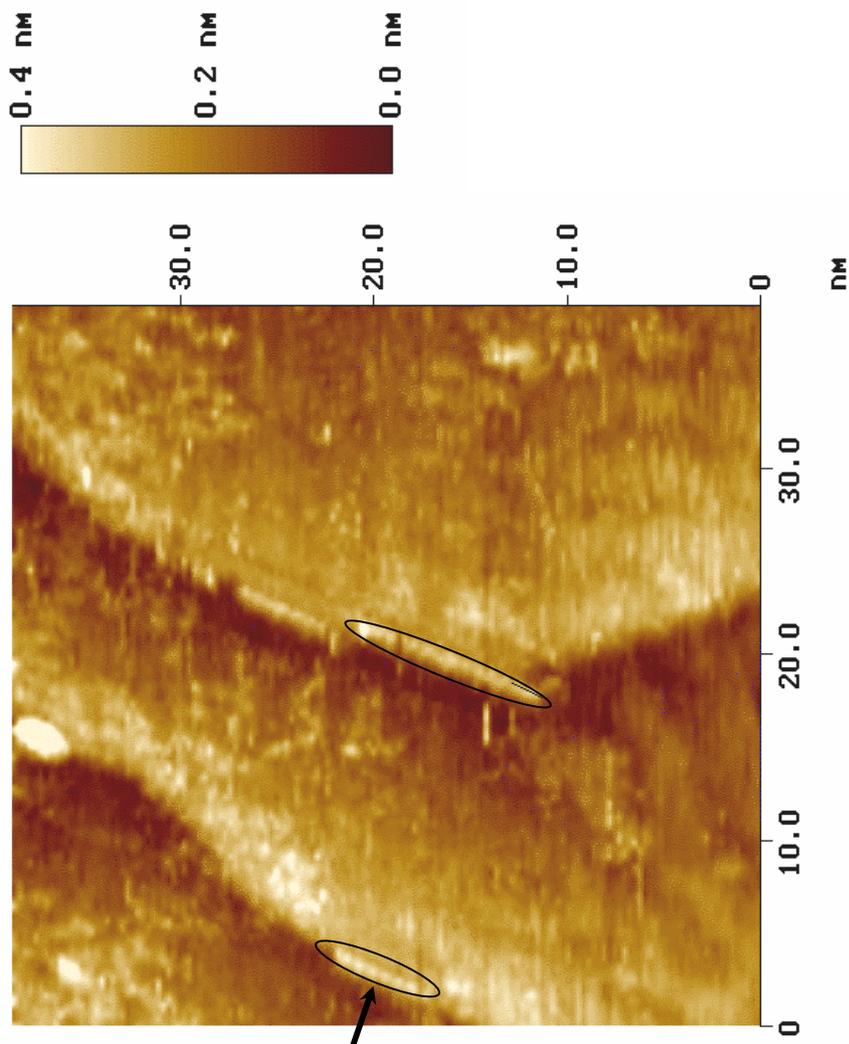


Fig. 52-b. Imagen STM, topografía de sustrato de Au(111)-I, cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, visualización de ordenamiento molecular unidimensional (1D). Tamaño de barrido: 38.75 nm x 38.75 nm; escala z = 0-0.4 nm, $E_{Bias} = 0.948$ V.

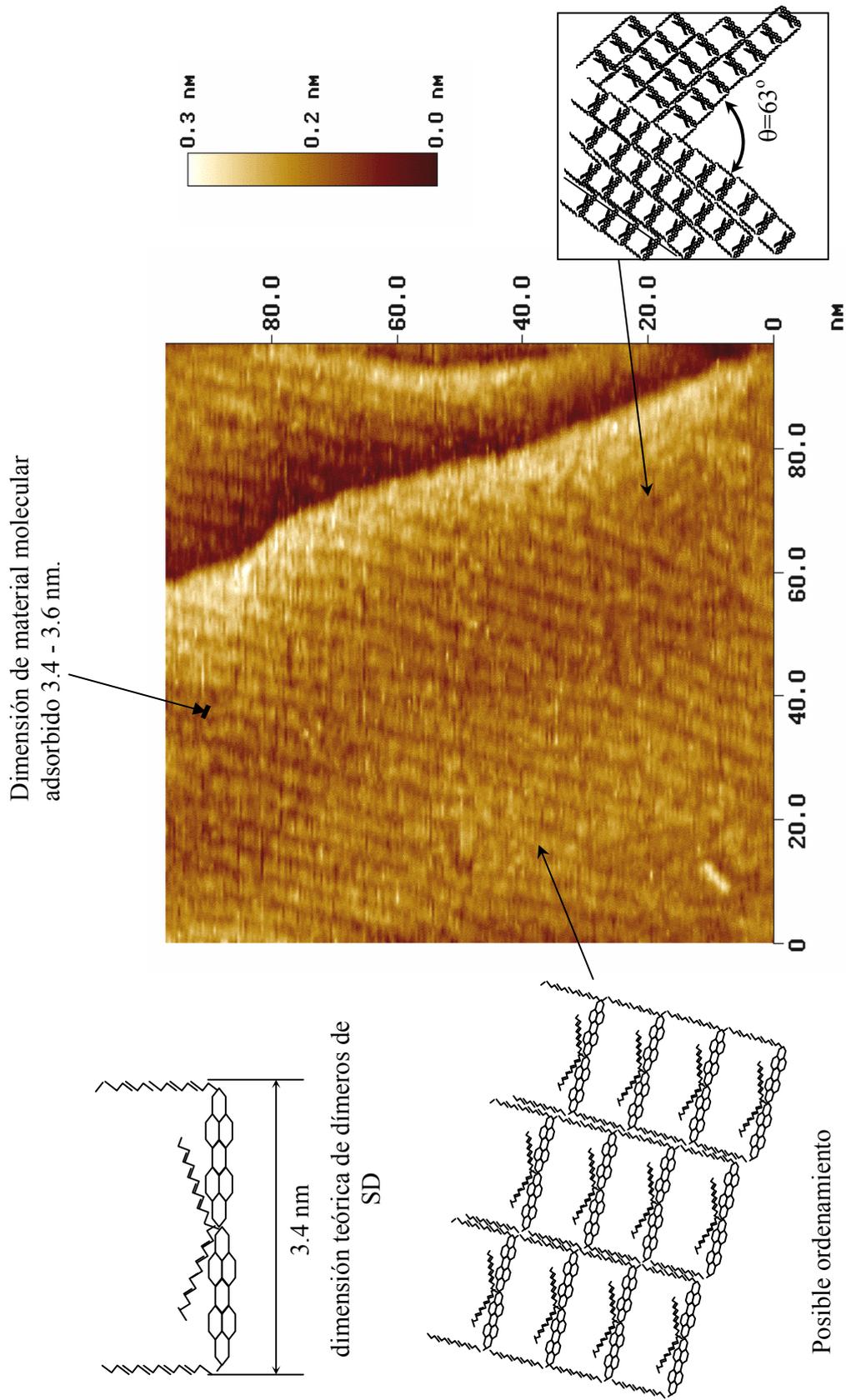


Fig. 52-c. Imagen STM, topografía de sustrato de Au(111)-I, cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, visualización de ordenamiento lineal de posibles dímeros de SD en superficie. Tamaño de barrido: 97 nm x 97 nm; escala z = 0-0.3 nm, $E_{Bias} = 1.340$.

Debido a los resultados obtenidos en la muestra de la solución de SD con concentración de 1×10^{-4} M en tolueno, depositada en Au(111)-I, se decidió continuar con la muestra preparada en este mismo tipo de sustrato con la disolución de SD con concentración de 1×10^{-8} M en tolueno, la cual fué expuesta a tratamiento térmico a una temperatura de 80° C por dos horas.

La *figura 53-a* muestra un claro ordenamiento molecular de una capa delgada de moléculas adsorbidas en el sustrato de oro modificado con yodo, lo cual significa que éste sustrato es capaz de distribuir, organizar y orientar la posición de adsorción de moléculas en una dirección determinada, a simple vista y solo con la imagen topográfica, es difícil decidir qué posición y conformación ha adoptado la molécula de SD para adsorberse en este sustrato, aunque debido a que la imagen es definida y más detallada, permite pensar en alguna conformación y posición de adsorción; por tal motivo se muestra una representación esquemática de las posibles posiciones de adsorción molecular.

Es importante tomar en cuenta la distancia que existe entre las líneas de material adsorbido, por lo que en la *figura 53-b* se muestra el análisis de la sección transversal de la imagen anterior, indicando que la dimensión entre dos líneas de moléculas adsorbidas es de 1.19 nm, que es un poco menor al tamaño molecular de SD, debido a que es difícil decidir el área exacta que ocupa una molécula adsorbida. Sin embargo, éste es uno de los datos más interesantes porque la magnitud es repetitiva a lo largo de la sección transversal tomada, conservándose en cada una de las líneas.

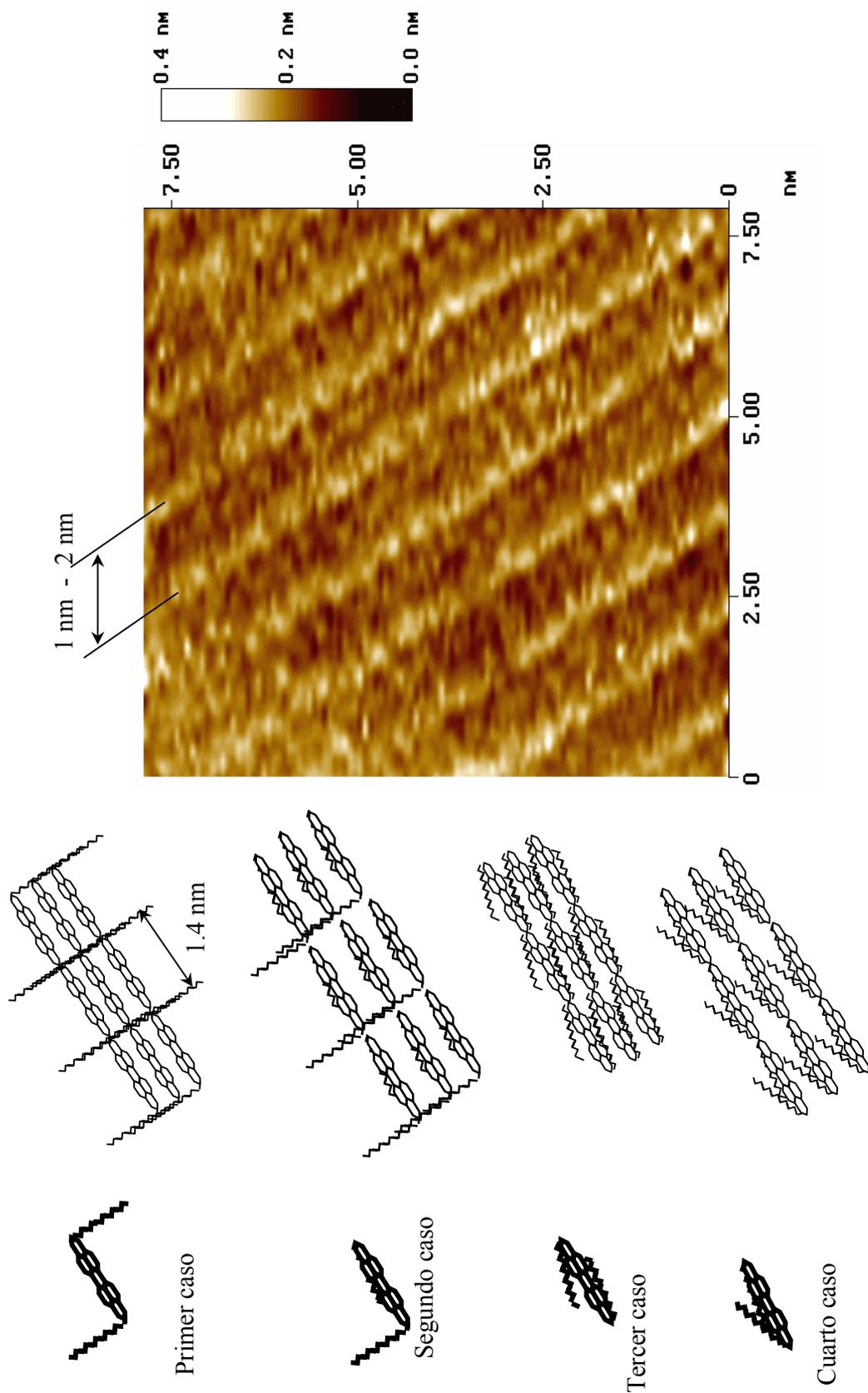
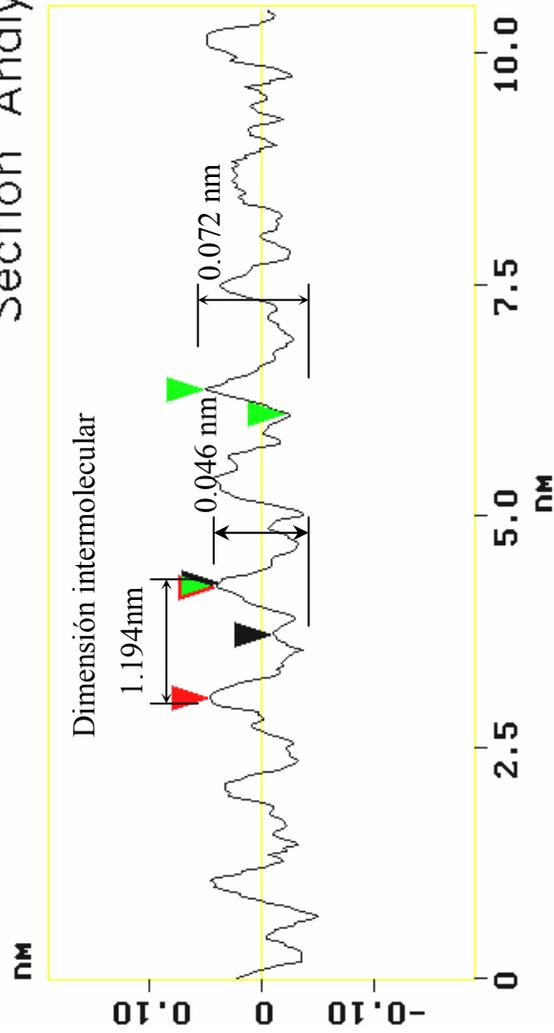
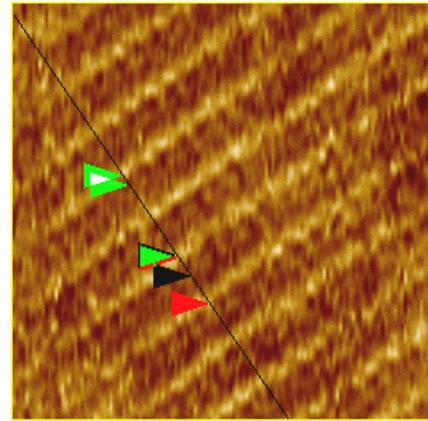


Fig. 53-a. Imagen STM, topografía de sustrato Au(111)-I, cubierto con la solución de SD 10^{-8} M en tolueno, visualización de material molecular en forma ordenada “arreglo molecular”, después de tratamiento térmico, Tamaño de barrido: 7.889 nm x 7.889 nm; escala $z = 0-0.4$ nm, $E_{\text{Bias}} = 0.453$ V.

Section Analysis



L	0.562	nm
RMS	0.024	nm
Ic	DC	
Ra(Ic)	0.008	nm
Rmax	0.042	nm
Rz	0.028	nm
Rz Cnt	4	



Dimensiones teóricas moleculares de SD

Horiz distance(L)	1.194	nm
Vert distance	0.006	nm
Angle	0.300	deg
Horiz distance	0.246	nm
Vert distance	0.072	nm
Angle	16.320	deg
Horiz distance	0.562	nm
Vert distance	0.046	nm
Angle	4.662	deg
Spectral period	DC	
Spectral freq	0	Hz
Spectral RMS amp	0.002	nm

Fig. 53-b. Análisis de sección transversal (imagen STM de 10 nm x 10 nm) de sustrato de Au(111)-I, cubierto con la solución de SD 10^{-8} M en tolueno. Separación entre “líneas” de arreglo molecular.

4.5.3. Visualización de muestras de SD en substrato de oro modificado con yodo (de la solución de yodo en tolueno), Au(111) – I.

Para modificar las propiedades de la monocapa de yodo, el substrato fue preparado con la solución de yodo en tolueno. Todos los experimentos realizados en los substratos de Au(111)-I (de la solución de tolueno), cubiertos con disoluciones de SD (con concentración de $1 \times 10^{-4} \text{M}$) en agua, diclorometano y heptano, tuvieron un comportamiento semejante a lo obtenido con los substratos anteriores; del mismo modo no se presentan resultados de la visualización de estas muestras.

La muestra de substrato de Au(111)-I, cubierta con la disolución de SD (10^{-4}M) en tolueno fue tratada térmicamente ($T=80^{\circ}\text{C}$) por espacio de una hora. La *figura 54*, muestra la adsorción de material molecular en dos dimensiones, ordenamiento parcial de una capa delgada de material orgánico (SD) sobre la superficie de oro modificada con yodo; lo cual muestra que las interacciones molécula-substrato y molécula-molécula son débiles, demostrándose así una gran posibilidad para la distribución y formación de un arreglo organizado de moléculas. Las dimensiones de las moléculas adsorbidas son de 1.7 a 1.8 nm, medidas que corresponden a la dimensión obtenida por el programa Spartan de SD. De tal manera que del resultado obtenido se observó que este tipo de substrato influye para una mejor distribución y ordenamiento parcial de moléculas de SD.

A continuación se presentan dos imágenes que muestran la influencia del tratamiento térmico en la muestra que contiene la película de SD (10^{-4}M) en tolueno. Después de ser expuestas a las siguientes temperaturas: *figura 55-a* 80°C y *figura 55-b* 120°C , ambas por una hora. En estas dos imágenes se observa como la temperatura influye de manera significativa; mostrando en la *figura 55-a* una gran cantidad de moléculas orgánicas en una posible adsorción bidimensional, es interesante hacer notar que a pesar de que se logran observar una gran cantidad de moléculas, se logran visualizar los escalones correspondientes al substrato; esto significa que el material molecular adsorbido se encuentra uniformemente distribuido sobre el substrato, en la *figura 55-b* se observa que bajo las condiciones anteriormente

señaladas (temperatura 120 ° C) se desorbe una gran cantidad de material molecular en el mismo tipo de sustrato.

De acuerdo con los resultados obtenidos de tratamiento térmico, podemos asumir que la temperatura por arriba de los 80°C, contribuye tanto a la reorganización como a la desorción de moléculas de SD, eliminando de esta manera tanto material molecular adsorbido SD como moléculas del solvente, creando una capa muy delgada de moléculas de SD.

Es interesante hacer notar, que cuando el material orgánico se evaporó, las moléculas no se agruparon en “islas”. La acción de temperatura alta, influye debilitando la atracción o interacción molécula-sustrato, proporcionándole movilidad a la molécula para desplazarse por medio de un mecanismo conocido como difusión superficial, incrementando la probabilidad para agregarse bidimensionalmente “2D”. En la *figura 55-b*, las moléculas se encuentran aisladas después de una temperatura de 120°C, lo cual es resultado de la posible evaporación de las mismas e interacción repulsiva debido a los factores antes mencionados, así como también de la estructura o conformación molecular adoptada por las mismas.

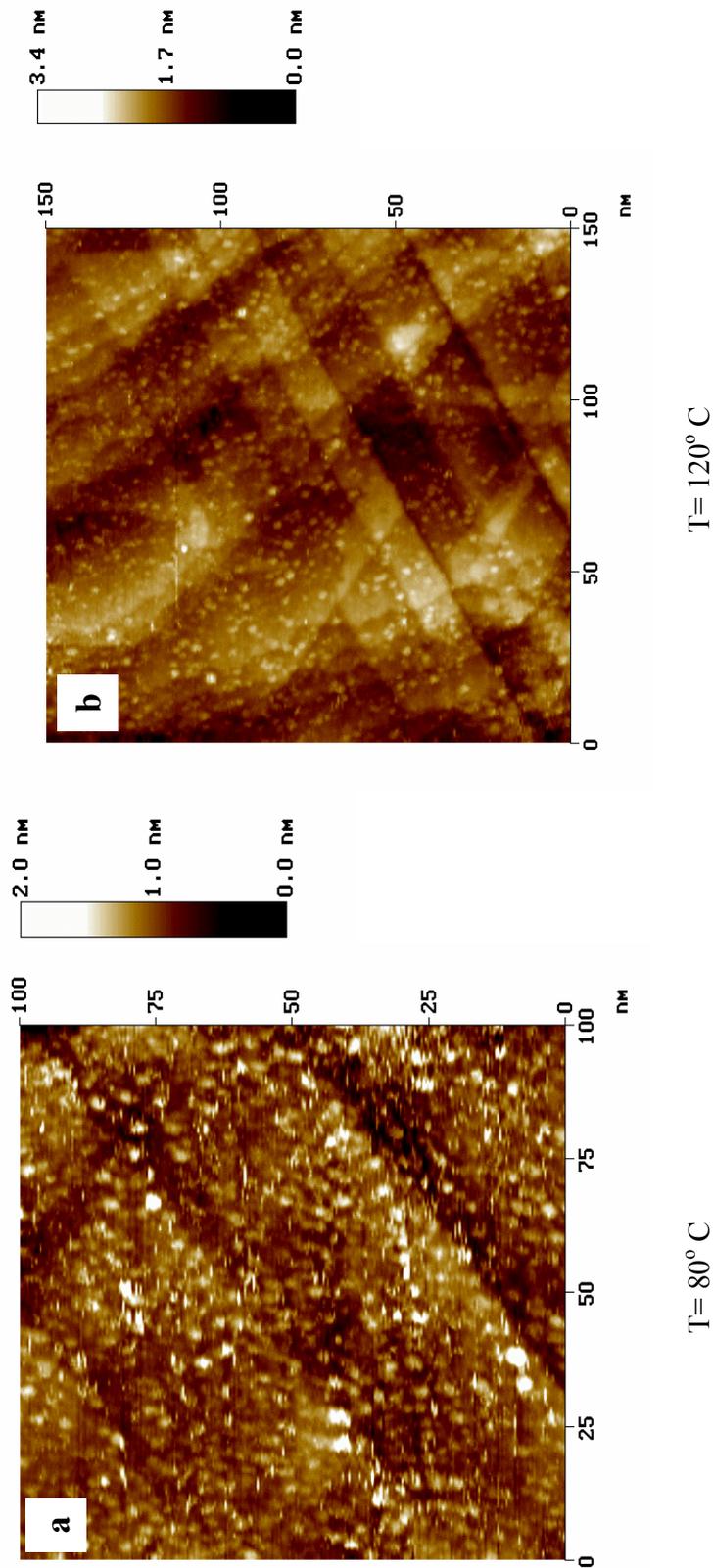


Fig. 55. Imágenes STM, topografía de sustrato de Au(111)-I, cubierto con la solución de SD 10^{-4} M en tolueno, efecto del tratamiento térmico.

a) 80° C. Tamaño de barrido 100 nm x 100 nm. Escala z = 0 - 2 nm. $E_{Bias} = 1.199$ V.

b) 120° C, Tamaño de barrido 150 nm x 150 nm. Escala z = 0 - 3.4 nm. $E_{Bias} = 0.841$ V.

4.5.4. Visualización de moléculas individuales adsorbidas en sustrato de oro modificado con yodo Au(111) – I.

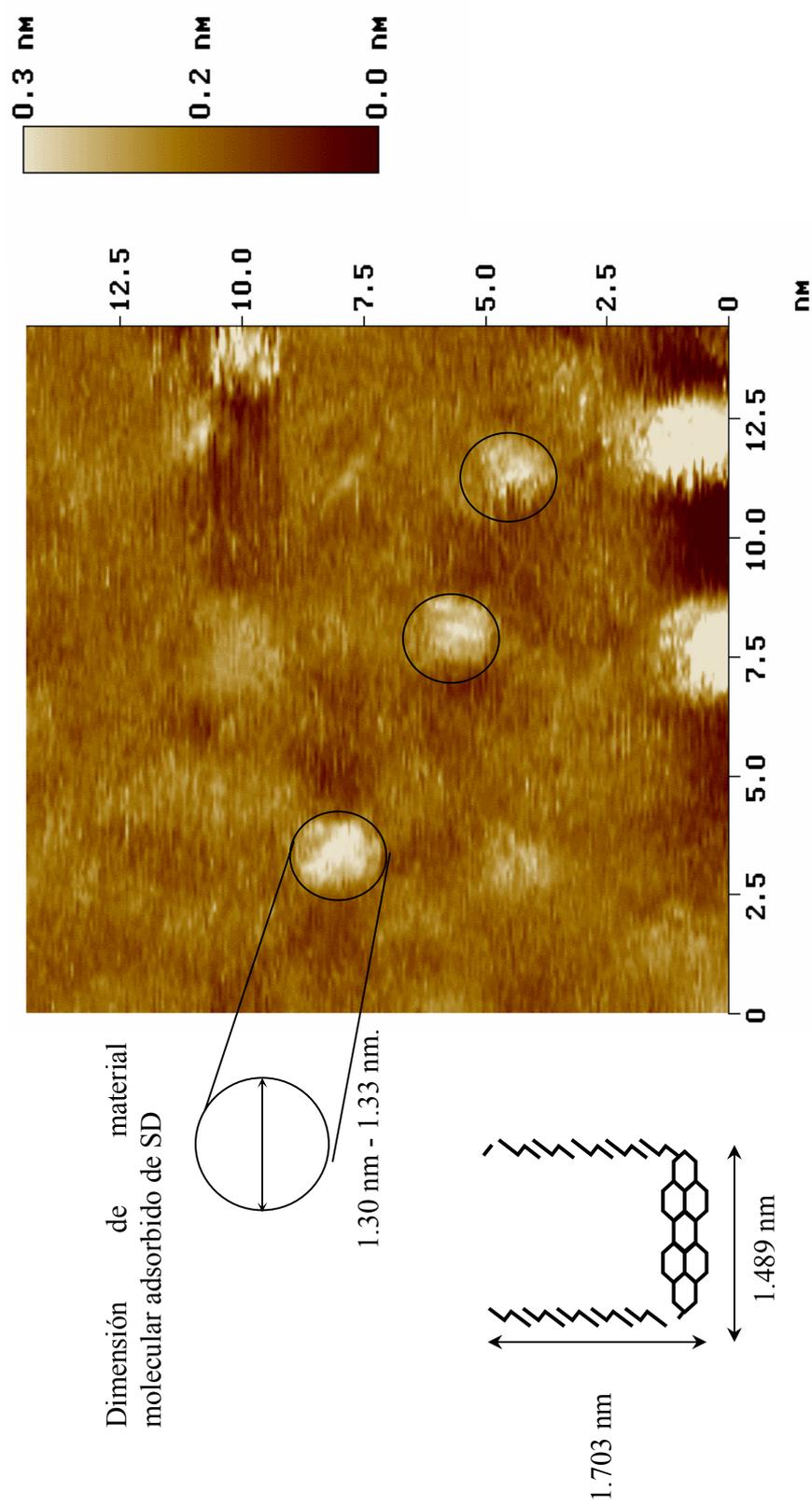
Otro de los resultados significativos e interesantes obtenidos fue la visualización de un pequeño grupo de moléculas, *figura 56-a*. En ésta figura, se aprecia una distancia considerable, aproximadamente de 2 a 3 nm (entre una y otra molécula); además, es interesante hacer notar que la distancia que existe entre ellas puede estar influenciada por la posición de adsorción y por las cadenas alifáticas.

Una demostración de la alta resolución obtenida por STM, fue la visualización de una sola molécula mostrada en la *figura 56-b*, ya que la dimensión de la molécula observada corresponde a la molécula de SD. En la *figura 56-c*, se muestra un análisis de sección transversal de la molécula de SD, donde se observa que la dimensión registrada corresponde a la dimensión conocida de SD. Por otro lado, observamos que en la sección transversal se logran visualizar dos máximos centrales que pueden estar relacionados con una de las conformaciones propuestas para la molécula SD; por tal motivo, simultáneamente se presenta la conformación propuesta de SD (se piensa que corresponde a la imagen obtenida). Sin embargo, es importante tomar en cuenta la influencia que puede originar el tipo de sustrato utilizado durante la adsorción y los tratamientos térmicos realizados durante las diferentes series de experimentos.

En la imagen de la *figura 56-d*, se lograron observar tres óvalos de contraste claro, lo que posiblemente mostraría la estructura interna de la molécula, es decir, posiblemente la densidad electrónica de los anillos aromáticos de SD, aunque se hace hincapié de que éste proyecto no se enfoca al estudio de la estructura electrónica del mismo.

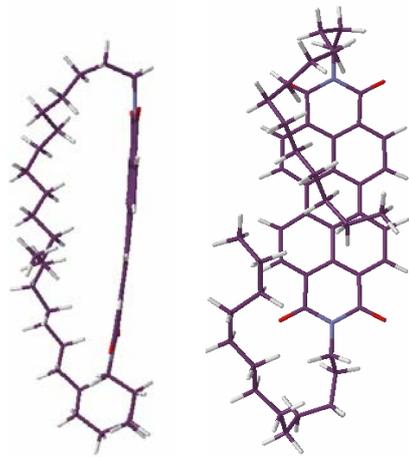
Hasta el momento podemos asegurar un procedimiento o metodología para formar monocapas o capas delgadas de material molecular adsorbido de SD. Se tiene evidencia de que en la mayoría de los casos el material adsorbido es no ordenado ni organizado, por lo que los resultados obtenidos son producto tanto del tipo de sustrato utilizado como de los tratamientos térmicos practicados a diferentes temperaturas, los cuales influyen de manera

significativa sobre las fuerzas interactivas de adsorción molecular sobre los substratos; de modo que el efecto de temperatura influye para formar monocapas y aislar o distribuir moléculas individuales depositadas en superficie metálica.

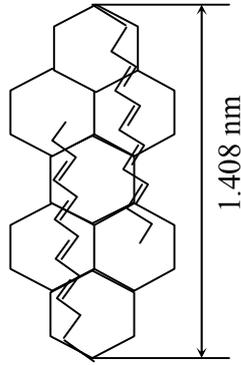


Dimensiones teóricas moleculares de SD

Fig. 56-a. Imagen de STM, topografía de sustrato de Au(111)-I, cubierto con la solución de SD en tolueno. Visualización de moléculas individuales. Tamaño de barrido: 14.45 nm x 14.45 nm; escala z = 0-0.32 nm. $E_{Bias} = 0.549$ V.



Possible conformation adopted by SD molecules adsorbed on the substrate.



Theoretical molecular dimensions of SD

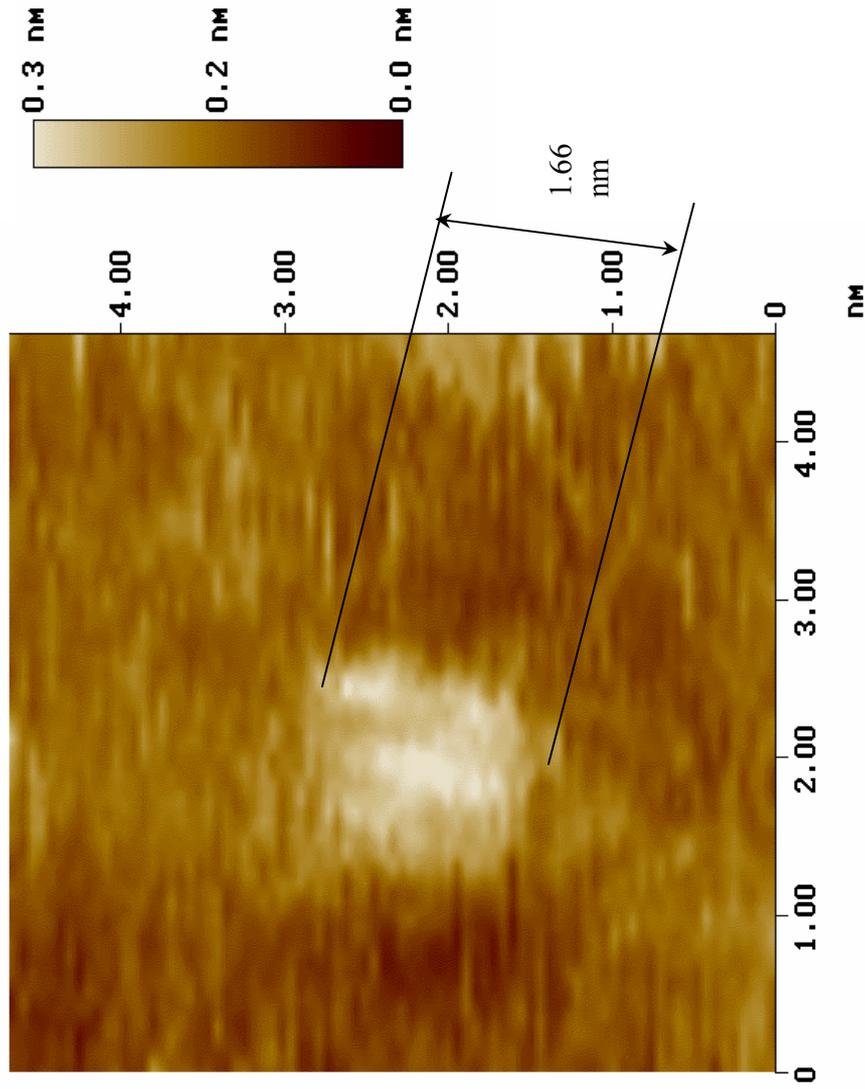


Fig. 56-b. STM image. Magnification of the previous figure (fig. 56-a), visualization of a single molecule. Scanning size: 4.686 nm x 4.686 nm; scale $z=0-0.3$ nm. $E_{Bias} = 0.549$ V.

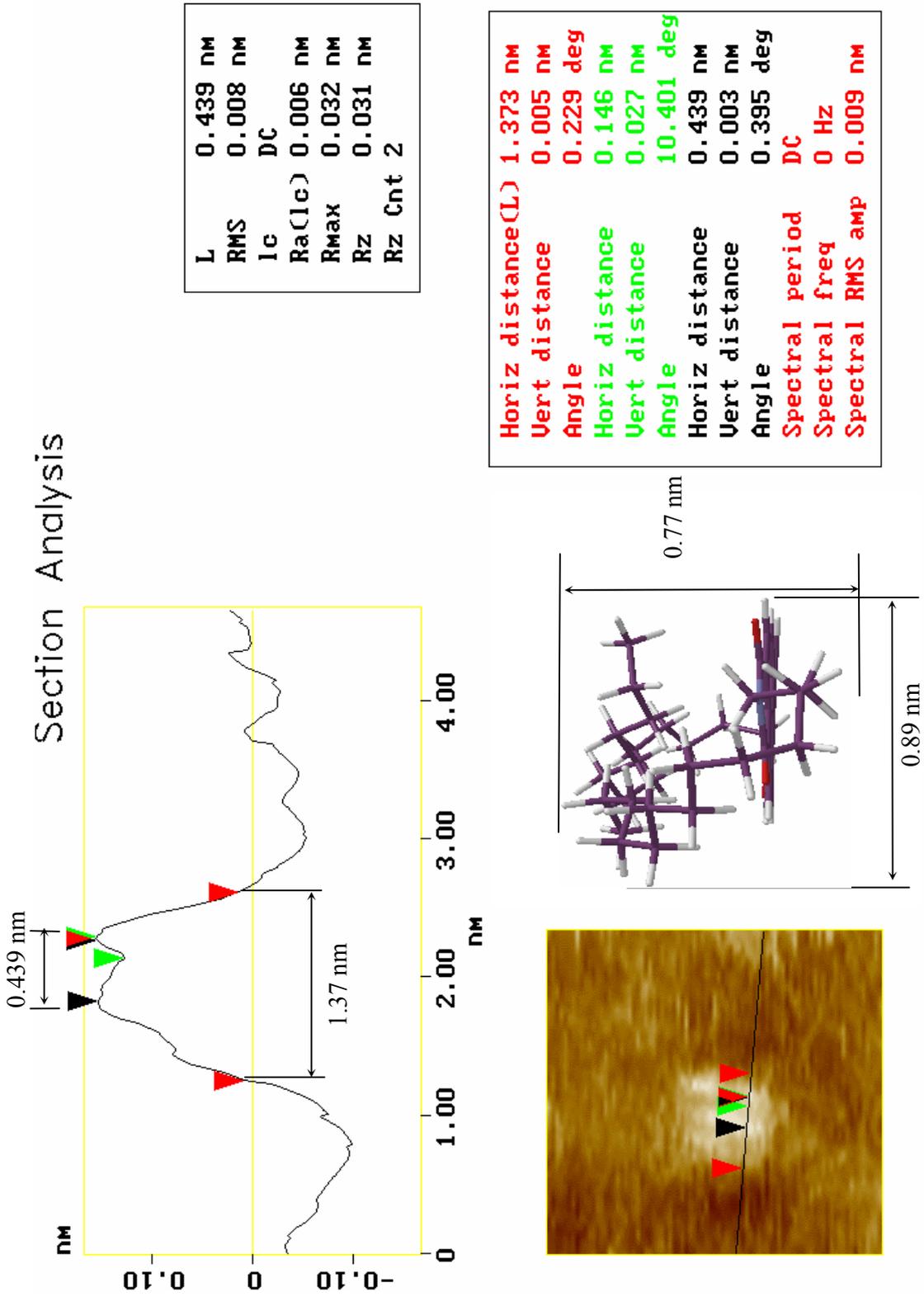


Fig. 56-c Análisis de sección transversal (imagen STM de 4 nm x 4 nm), de sustrato cubierto con la solución de SD en tolueno.

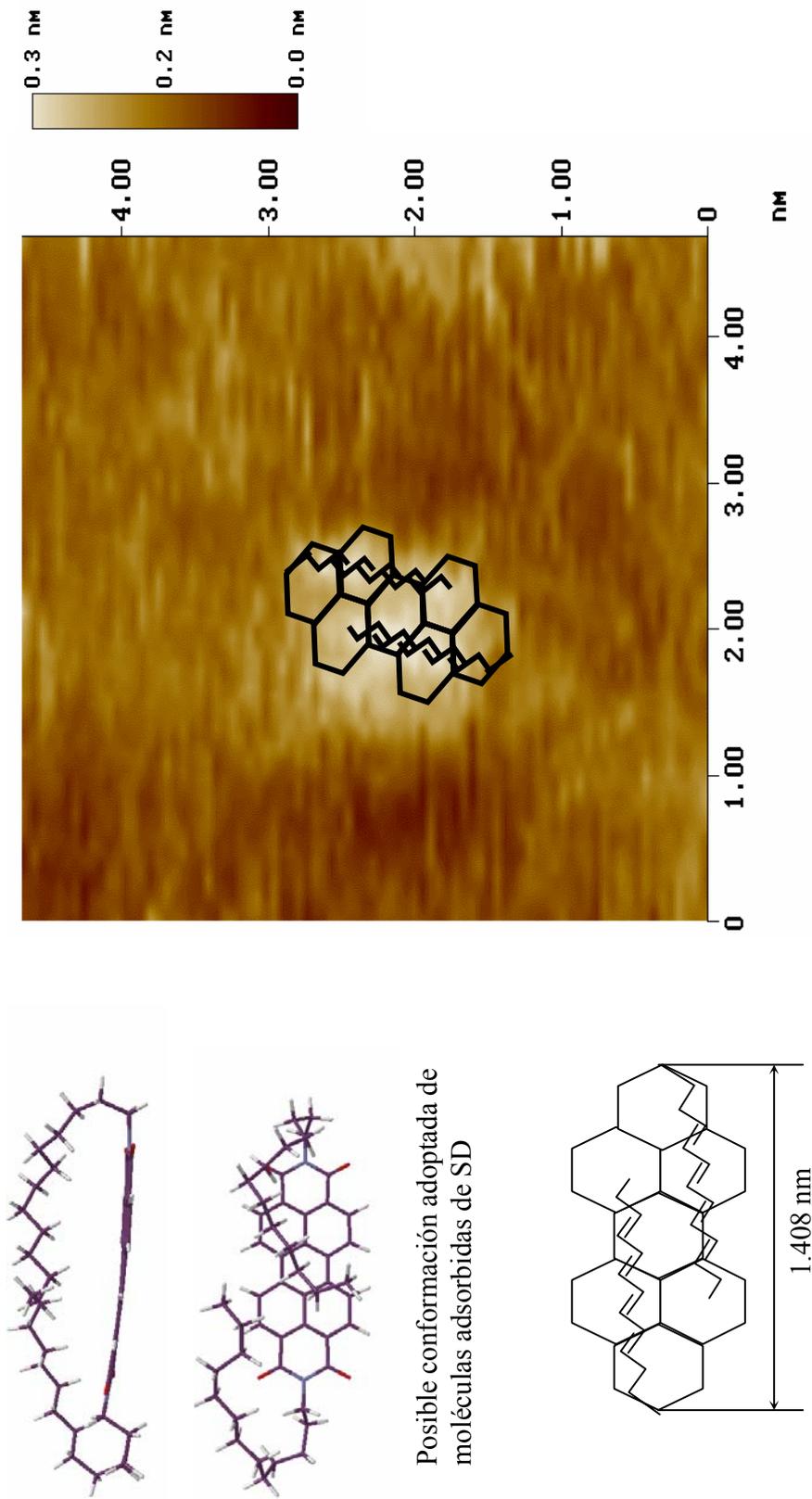


Fig. 56-d. STM image. Magnification of the fig. 56-a visualization of a single molecule. Scanning size: 4.686 nm x 4.686 nm; scale $z=0-0.3$ nm. $E_{Bias} = 0.549$ V.

Recordando que se propuso una molécula con estructura similar a la estructura de la molécula SD para conocer y estudiar la influencia de las cadenas alifáticas en el proceso de adsorción sobre la superficie cristalina, preparamos muestras de PTCDA en substratos de Au(111); y substrato de oro modificado con yodo, Au(111)-I; de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

4.5.5. Visualización de muestras de PTCDA en substrato Au(111)

Los substratos cubiertos con las soluciones de PTCDA en agua, diclorometano y heptano con concentraciones cada uno de 1×10^{-4} M y 1×10^{-8} M, presentaron relativamente el mismo comportamiento observado con las muestras de SD y no se observó presencia de partículas adsorbidas. De igual forma que en el caso de los experimentos realizados con SD, las imágenes observadas de PTCDA, fueron de las muestras preparadas con solución de PTCDA con concentración de 10^{-4} M en tolueno. A continuación se presenta una secuencia de imágenes en las que se observa la influencia del voltaje en el proceso de visualización de la adsorción de PTCDA (10^{-4} M en tolueno), *figura 57-a a la figura 57-d*. Variando la diferencia de potencial (E_{Bias}), se demuestra que es posible manipular el proceso de visualización de moléculas adsorbidas y de esta manera entender el posible proceso de adsorción sobre substrato Au(111). En la *figura 57-a*, se inició visualizando la superficie sin material molecular adsorbido (se observa la superficie limpia), con una diferencia de potencial $E_{\text{Bias}} = 0.090$ V, posteriormente se incrementó positivamente el E_{Bias} a 1.306 V y 1.738 V, originando la visualización de una posible polimerización de material orgánico, *figura 57-d*, con una diferencia de potencial $E_{\text{Bias}} = 1.738$ V. Lo anterior demuestra que posiblemente a potenciales positivos se lleva a cabo una mayor contribución electrónica por parte de las moléculas y de esta manera se logra observar la cantidad de material molecular de PTCDA adsorbido sobre el substrato.

De acuerdo con la secuencia de imágenes presentadas, podemos entender y predecir el proceso involucrado durante el depósito macroscópico del material molecular. Observando que el material orgánico adsorbido ha formado monocapas, multicapas y depósito tridimensional (3D), notando además un fenómeno muy interesante, ya que se durante los

cambios de potenciales se visualizó que la mayoría de las moléculas se encuentran depositadas sobre escalones o terrazas del sustrato. Este resultado indica que posiblemente existe una mayor afinidad de adsorción o depósito sobre los escalones, originando un reacomodo entre las moléculas de PTCDA adsorbidas. Esto significa que la adsorción molecular de PTCDA es diferente a la adsorción molecular de SD, induciendo diferentes tipos de interacciones molécula-sustrato.

La muestra de PTCDA 10^{-4} M en tolueno, fue tratada térmicamente a una temperatura de 80° C por una hora, obteniendo resultados similares a los de SD, ya que al parecer la temperatura tiene un efecto significativo al formarse capas delgadas de adsorbato, específicamente sobre las orillas de los escalones, imagen mostrada en la *figura 58*; en dicha imagen se logra observar levemente el contorno de la estructura del sustrato, lo que significa que posiblemente el material adsorbido es solo una capa delgada no ordenada, además; aunque no se observan estructuras completamente simétricas, las dimensiones del material adsorbido en esta superficie, son relativamente similares a los de PTCDA, ya que son de 1.5 a 1.7 nm.

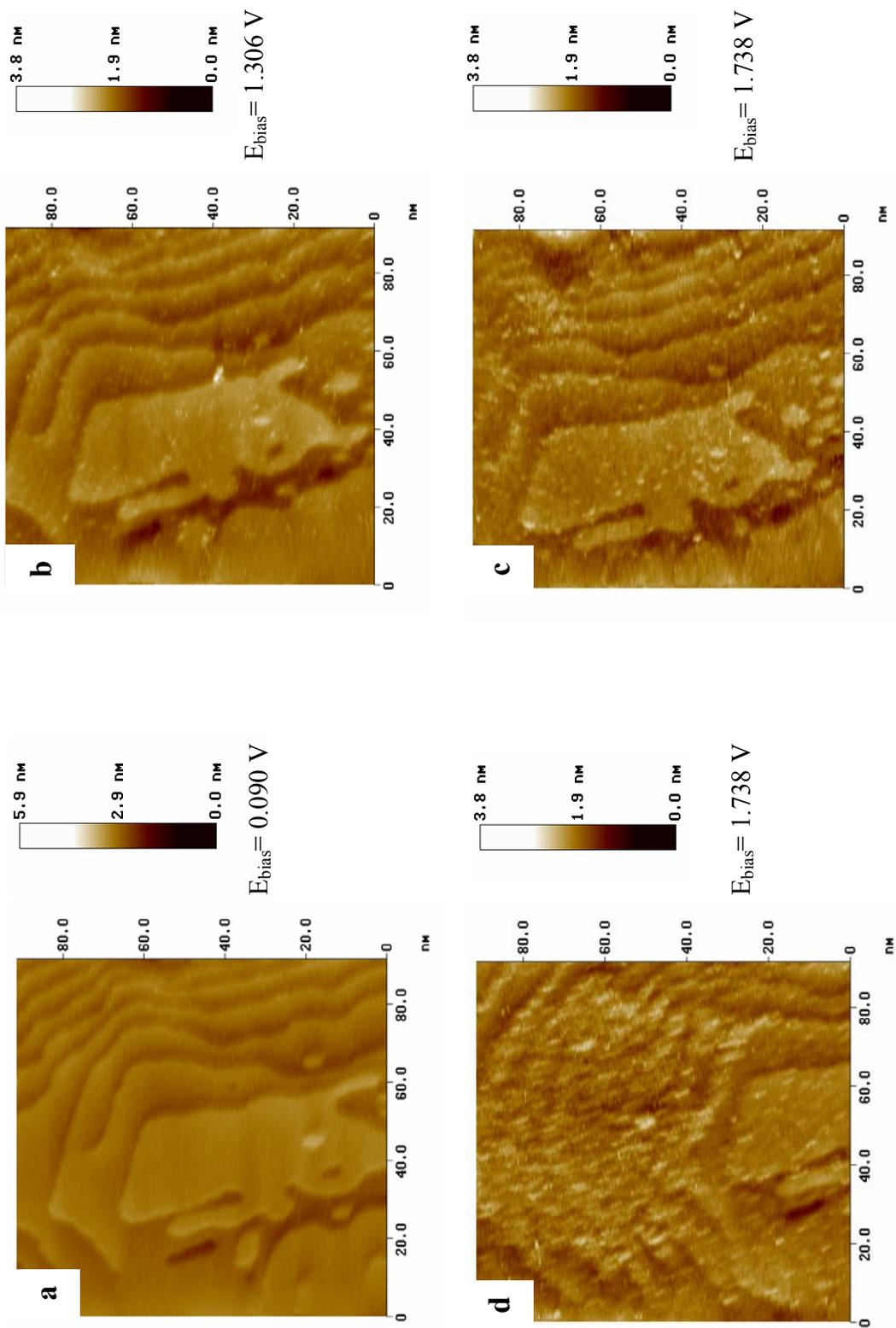
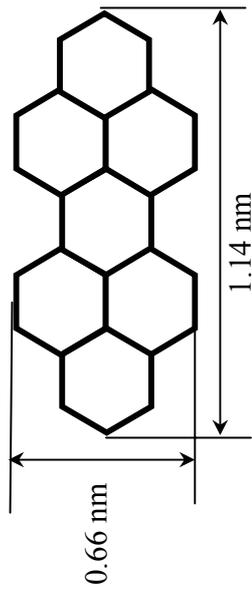


Fig. 57. Secuencia de imágenes STM ex-situ, topografía de sustrato de Au(111) cubierto con solución de PTCA. Tamaño de barridos: 91.66 nm x 91.66 nm; escala z = 0 - 3.8 nm. Influencia de voltajes (E_{bias}) desde 0.090 V hasta 1.738 V.



Dimensiones teóricas moleculares de PTCDA

Dimensión de material molecular adsorbido de PTCDA.
1.5 nm - 1.7 nm.



Escalón de sustrato de Au(111) cubierto con material molecular de PTCDA.

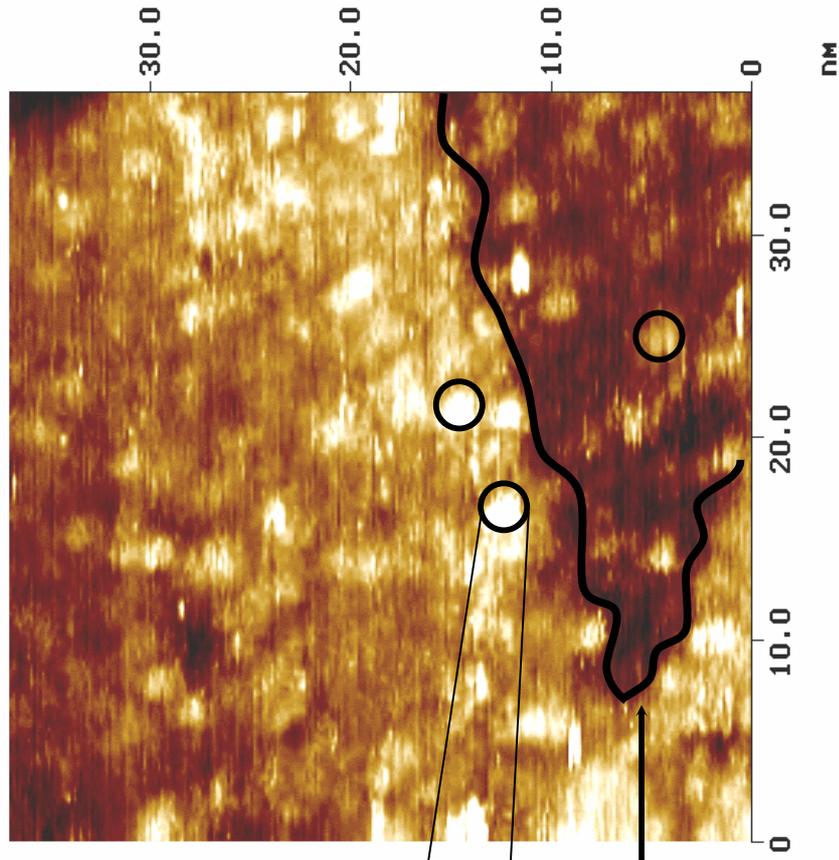


Fig. 58. Imagen STM, topografía de sustrato Au(111), cubierto con solución de PTCDA 10^{-4} M en tolueno, después de tratamiento térmico a 80° C. Tamaño de barrido: $37.04 \text{ nm} \times 37.04 \text{ nm}$; escala $z = 0 - 1.2 \text{ nm}$. $E_{\text{Bias}} = 1.483 \text{ V}$.

Como se han expuesto las muestras a distintos tipos de tratamientos: térmicos y de lavado con agua ultra pura, en la *figura 59* se presentan los resultados obtenidos de la visualización de la muestra de PTCDA en sustrato de oro, observándose que, por medio de los efectos de estos tratamientos se muestra la posibilidad de modificar la posición de la adsorción para distribuir las moléculas como moléculas individuales y en forma de dímeros, además, es interesante hacer notar que al parecer las moléculas tienen una mayor afinidad para adsorberse en las orillas de los escalones, como se observó en el caso anterior, posiblemente el crecimiento es bidimensional, ya que no se logra observar claramente la estructura geométrica del sustrato.

De acuerdo con los resultados obtenidos, al parecer estos resultados nos indican que PTCDA tiene en algunos casos, comportamientos similares a SD, ya que ambas moléculas pueden adsorberse en forma de monocapas y también de multicapas, además, tienden a formar agregados y adsorberse en lugares específicos del sustrato. El crecimiento que experimenta PTCDA cuando se deposita sobre el sustrato (depósito inicial desde la preparación de la muestra), puede ser visualizado con el suministro de los diferentes potenciales para conocer en que forma se distribuyeron las moléculas durante el proceso de adsorción.

Es importante hacer notar que para la molécula de PTCDA, los experimentos realizados con STM ex-situ, solo fueron en sustrato Au(111). Los experimentos con sustrato de oro modificado con yodo Au(111)-I, fueron con EC-STM in-situ, los cuales se presentarán mas adelante.

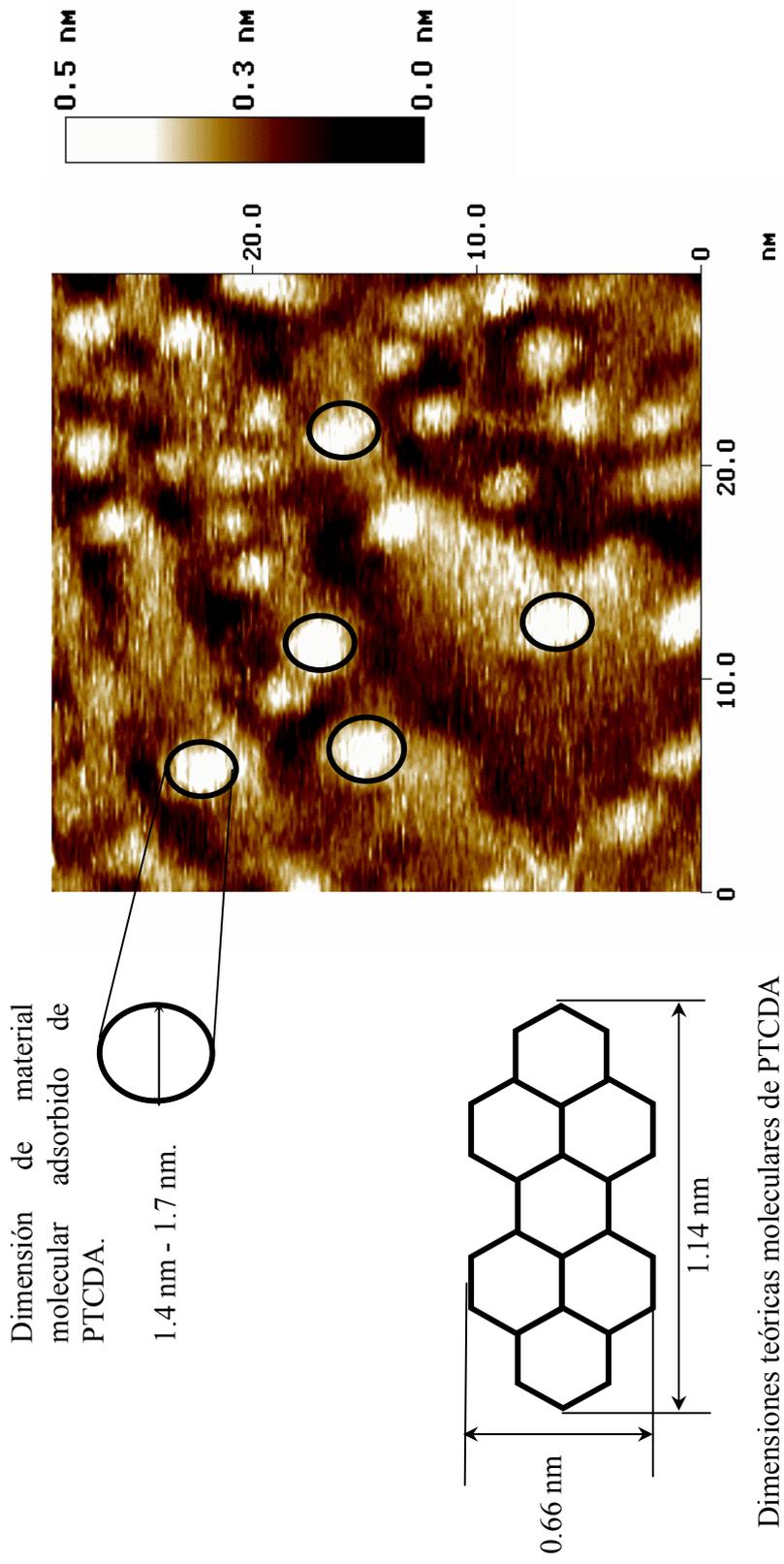


Fig. 59. Imagen STM, topografía de sustrato de Au(111), cubierto con solución de PTCDA 10^{-4} M. Después de tratamientos térmicos y de lavado. Tamaño de barrido: 28.98 nm x 28.98 nm; escala z = 0 - 0.5 nm. $E_{Bias} = 0.1$ V.

4.6. Visualización por EC-STM in situ, en HClO₄ 0.1 M, electrodo de referencia Pt.

Es necesario mencionar que EC-STM es en realidad STM trabajando dentro de una celda electroquímica, por esta razón a veces es denominado como STM in-situ.

4.6.1. Visualización por EC-STM de SD en substrato Au(111).

Antes de presentar resultados de visualización con STM in-situ en solución, es necesario notar lo siguiente:

Esta metodología se lleva a cabo con un pequeño número de moléculas y fué desarrollado recientemente solo para soluciones en medio acuoso. Hasta el momento, todos los experimentos in-situ se realizan con disoluciones de reactivos en agua, ya que no existe algún método o procedimiento para trabajar en medio no-acuoso como tolueno, etc.

En segundo lugar, la importancia para un estudio detallado es notar la influencia del potencial. En el caso de EC-STM, el potencial del substrato y punta se pueden cambiar independientemente, lo que significa que en el caso de estos experimentos se puede determinar la influencia e interacciones de la película en el proceso de adsorción molecular. Cabe mencionar que estos experimentos son diferentes de los realizados con STM ex-situ, por esta razón es muy importante primero, determinar el rango de potenciales de exploración de las muestras. Todos los experimentos se realizaron en HClO₄ 0.1 M como solución electrolítica, un alambre de platino actuando como electrodo de referencia y otro alambre de platino actuando como electrodo auxiliar. En todos los casos se comenzó con el barrido y visualización de substrato limpio.

El primer paso para este tipo de experimentos fué investigar qué rango de potenciales son los indicados para realizar la exploración adecuada para el substrato Au(111): este intervalo fué entre -0.8 V y +0.2 V contra alambre de platino (Pt) como electrodo de referencia. Cabe mencionar que la equivalencia entre el electrodo de Pt y el electrodo de

referencia de hidrógeno (RHE) es la siguiente: $0V$ vs Pt \leftrightarrow $1V$ vs RHE. La zona de intervalo: $-0.8 V \rightarrow +0.2 V$ contra alambre de Pt en $HClO_4$ $0.1 M$, es conocida en el sustrato de oro como zona de doble capa, la cual está dentro de los límites donde a potenciales positivos (+) se lleva a cabo la oxidación de oro, y a potenciales negativos (-) el desarrollo o evolución de hidrógeno (H_2). En esta zona de doble capa se mantiene al mínimo la corriente, es decir, no se llevan a cabo reacciones “redox”. (Y. Nagatani et al.)

Como se mencionó anteriormente, en una primera etapa del experimento, se evalúa la estructura del sustrato (arreglo atómico, escalas verticales y presencia de terrazas) ya sea de Au(111) o de Au(111)-I; y dentro del intervalo de potenciales descritos anteriormente se adiciona por medio de una micro-pipeta una cantidad suficiente de la solución previamente preparada de SD con concentración $10^{-4} M$ en agua. Es importante mencionar que dentro de la celda electroquímica la concentración final de reactivo en solución fue de $10^{-6} M$ (sin embargo, se hace referencia a la nota especificada en la pág. 70). En modo continuo, después de haber adicionado la solución de moléculas a la celda, se explora la muestra por topografía. Cabe mencionar que el mismo procedimiento se llevó a cabo para todas las exploraciones de PTCDA in-situ.

En la *figura 60-a*, se observan partículas de material orgánico adsorbidas sobre el sustrato, no se logra observar completamente el sustrato, por lo que posiblemente son dos capas de adsorbato. Se visualizan pequeños círculos por “pares” lo cual indicaría que podrían ser las zonas de mayor densidad electrónica en las moléculas; y posiblemente son las primeras moléculas sobre la superficie, el tamaño de las partículas adsorbidas son de $1.3 nm$ a $1.5 nm$, lo que indica que son dimensiones correspondientes a las dimensiones calculadas para SD, cabe mencionar que, debido a que se observan círculos por pares estos podrían corresponder a una de las conformaciones propuestas para la molécula de SD, como es la mostrada en la *figura 35*; las condiciones de tunelaje fueron: $E_{Substrato} = 0.311 V$ y $E_{Punta} = -0.595 V$.

En la *figura 60-b*, se observa una gran cantidad de material molecular adsorbido de forma desordenada sobre posibles terrazas en bloques de distintos tamaños, las dimensiones del material adsorbido son de $1.5 nm$ a $1.7 nm$, indicando que son moléculas de SD en alguna

de las conformaciones expuestas. Al parecer no se logra observar el sustrato, por lo que posiblemente puede estar presente más de una monocapa de material orgánico o, pueden ser dos capas presentando un crecimiento 2D. Las condiciones de tunelaje fueron las siguientes: $E_{\text{Sustrato}} = -0.652 \text{ V}$ y $E_{\text{Punta}} = -1.05 \text{ V}$.

Hasta el momento con los resultados obtenidos para la visualización de SD con ECSTM *in situ*, observamos que las moléculas de SD tienen la capacidad de adsorberse a potenciales positivos y negativos, sin embargo, tienen una mayor afinidad a depositarse en forma parcialmente ordenada a potenciales positivos del sustrato y con una gran diferencia de voltajes como la mostrada en la figura 60-a.

En todos los potenciales que se investigaron para esta molécula y este sustrato (tanto negativos como positivos $+0.311 \text{ V}$ hasta -0.652 V), nunca se observó alguna monocapa ordenada de material orgánico.

En cuanto a las demás especies en solución como son los percloratos, estos se adsorben muy suavemente en la superficie de oro y la adsorción de los mismos dependen de su orientación y posición, durante la visualización de muestras es imposible confundirla ya que la dimensión de los percloratos comparados con las moléculas en estudio son mucho más pequeños, es decir las moléculas tienen una dimensión aproximada de 1.4 nm a 1.7 nm , mientras que los percloratos tienen un tamaño aproximado de 0.4 nm a 0.6 nm .

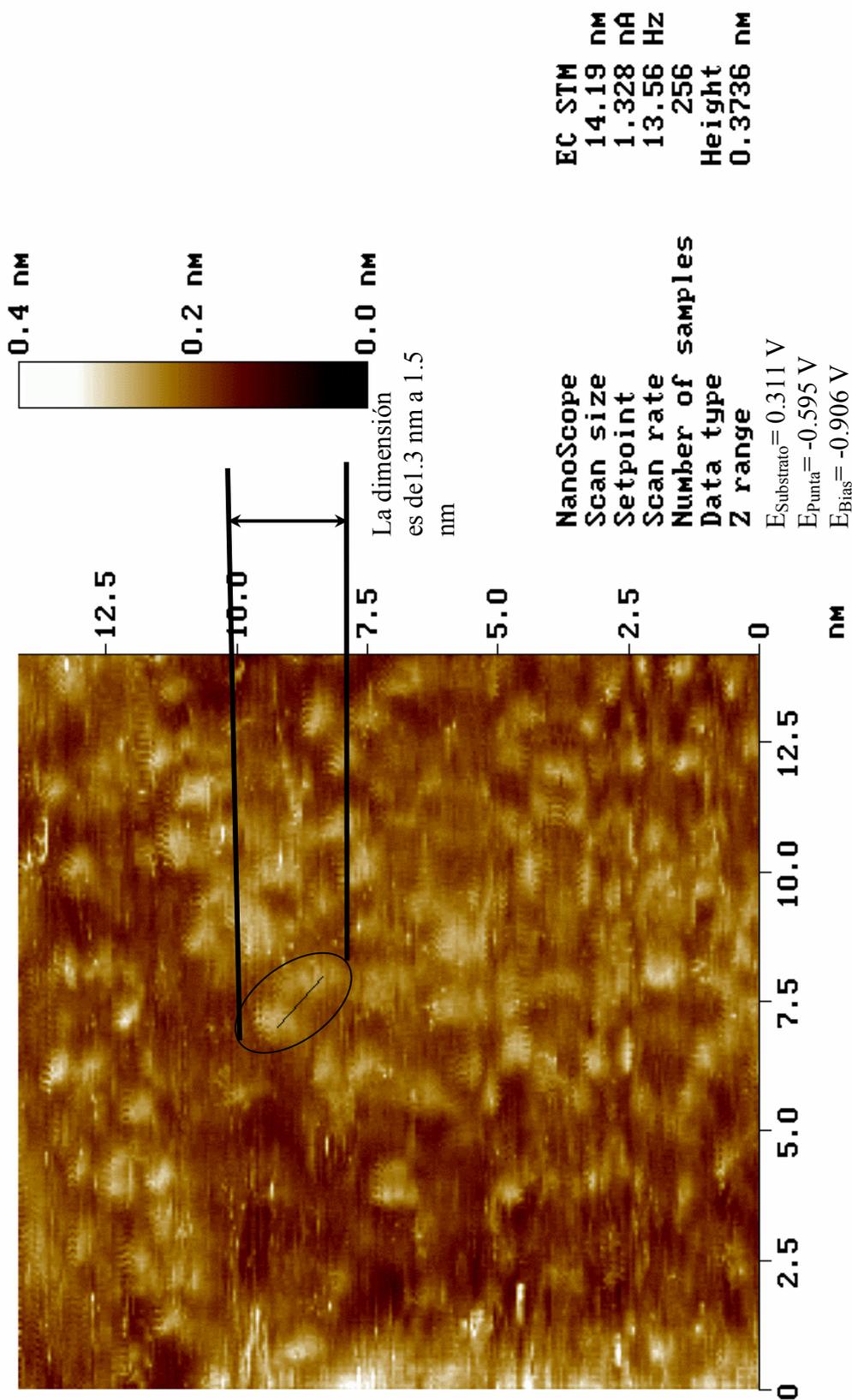


Fig. 60-a. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de SD sobre sustrato de Au(111), en HClO₄ 0.1 M. Material molecular adsorbido dimensión de SD. Tamaño de barrido: 14.19 nm x 14.19 nm, escala z = 0 – 0.4 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = 0.311 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -0.595 \text{ V}$, $E_{\text{Bias}} = -0.906 \text{ V}$ vs electrodo de Pt.

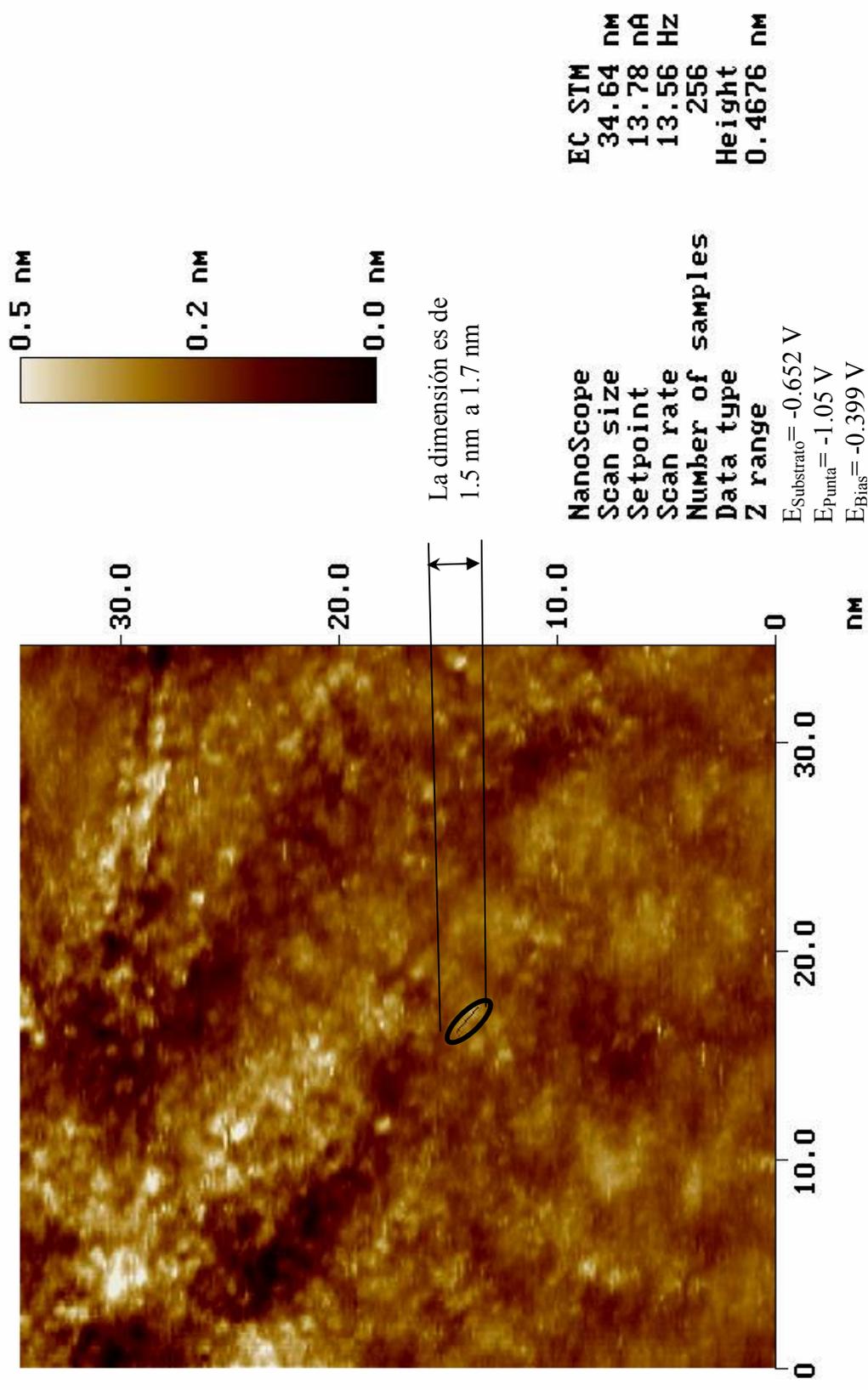


Fig. 60-b. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de SD sobre sustrato de Au(111), en HClO₄ 0.1 M. Material molecular adsorbido parcialmente ordenado. Tamaño de barrido: 34.64 nm x 34.64 nm, escala z = 0 – 0.5 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = -0.652 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -1.05 \text{ V}$, $E_{\text{Bias}} = -0.399 \text{ V}$ vs Pt.

4.6.2. Visualización por EC-STM de SD en sustrato de oro modificado con Yodo, Au(111)-I.

El sustrato de oro modificado con yodo se utilizó bajo la idea de distribuir y organizar mejor a las moléculas de SD. Del mismo modo, es indispensable considerar el intervalo de la zona de doble capa para el sustrato de oro superficie (111) cubierto con una monocapa de Yodo. Para el sustrato de oro cubierto con yodo, con estructura $c(p \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -I/Au(111), se utilizó HClO_4 0.1 M como solución electrolítica, la zona de doble capa se encuentra de -0.8 a $+0.4$ V contra alambre de Pt actuando como electrodo de referencia. (Batina et al., Y. Nagatani et al.), de acuerdo con las referencias y con las pruebas realizadas, la monocapa de yodo “pasiva” el sustrato de Au(111), aumentando el intervalo o zona de doble capa.

En la imagen STM de la *figura 61*, se muestra la adsorción de material molecular de manera irregular, posiblemente una o varias multicapas, ya que no se puede observar la estructura del sustrato de Au(111) con definidos escalones y terrazas planas. La dimensión de las partículas adsorbidas son de 1.7 nm a 1.8 nm, de tal manera que son muy similares a las dimensiones teóricas de SD. Las condiciones de tunelaje son: $E_{\text{Sustrato}} = 0.342$ V y $E_{\text{Punta}} = -1.03$ V. Lo que corrobora que las moléculas en solución tienen una afinidad con el potencial positivo del sustrato.

En ambos sustratos se observó el mismo tamaño de partícula, pero al parecer, las cadenas alquílicas no ayudan a la adsorción ordenada de moléculas; posiblemente se debe a cambios de potencial, a la presencia de carga electrostática y a interacciones de sustrato que en un momento dado dirigen el arreglo de moléculas. Pero en este caso, posiblemente el efecto estérico de las cadenas alquílicas no lo permiten.

Definitivamente, SD tiene problemas y dificultades para organizarse en sustratos de Au(111) y oro modificado con yodo Au(111)-I. Es importante hacer notar que estas conclusiones son válidas solo para estas condiciones de experimentos. Posiblemente en otras condiciones, SD se organiza en algún momento con estructura definida.

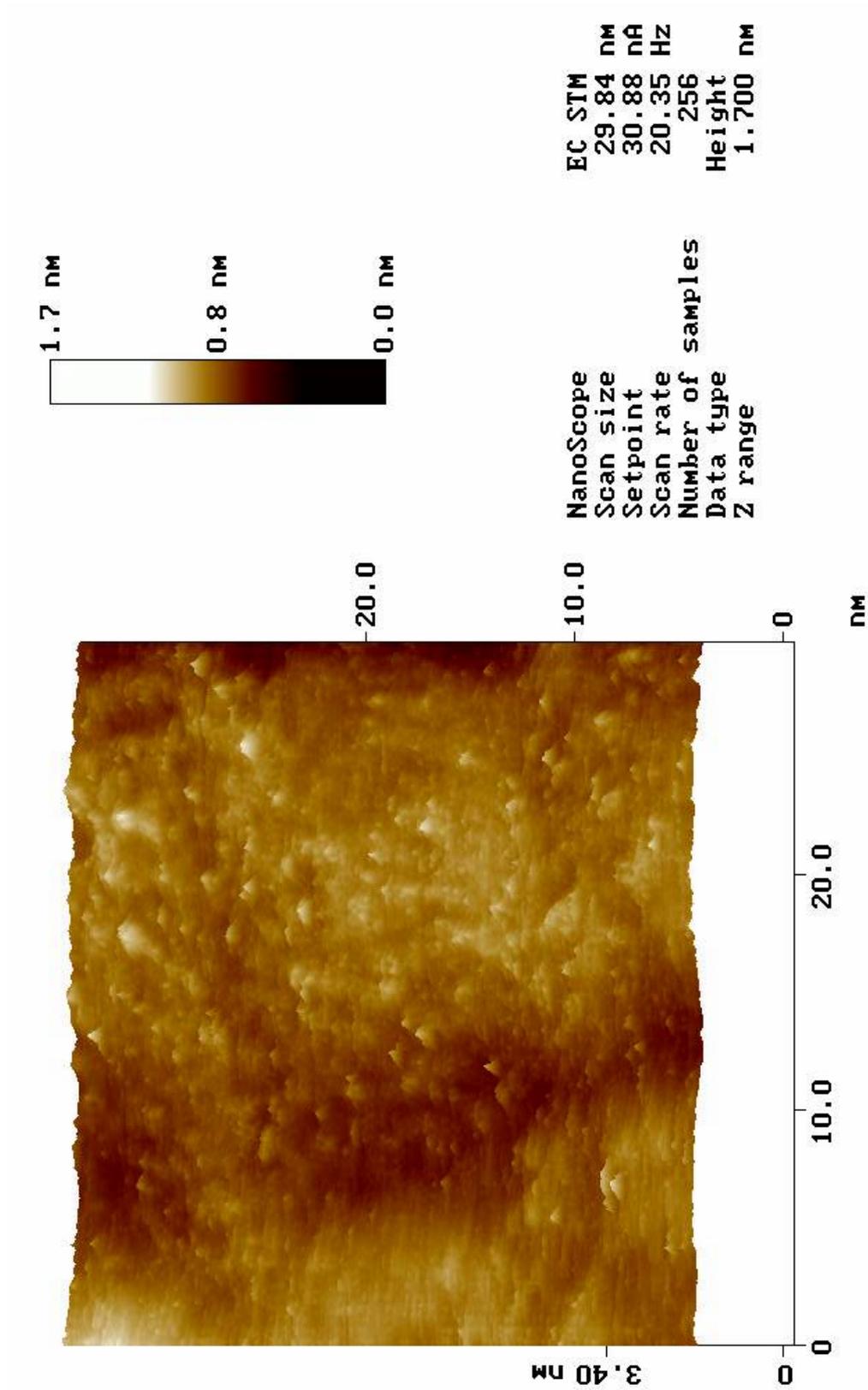


Fig. 61. Imagen EC-STM *in situ*, superficie de SD sobre sustrato de Au(111)-I, en HClO₄ 0.1 M. Material molecular adsorbido en forma de una o varias posibles multicapas completamente desordenada. Tamaño de barrido: 29.84 nm x 29.84 nm, escala z = 0 – 1.7 nm. Condiciones de tunelaje: E_{Substrato} = 0.342 V, E_{Punta} = -1.03 V, E_{Bias} = -1.43 V vs Pt.

4.6.3. Visualización por EC-STM de PTCDA en substrato de Au(111).

Como se mencionó en un principio, la idea para trabajar con PTCDA es observar el comportamiento de una molécula, para después comparar los resultados con SD, haciendo notar que PTCDA no tiene cadenas alifáticas.

En la *figura 62*, se observa material molecular orgánico adsorbido de manera irregular, no ordenada, y posiblemente se llevó a cabo una polimerización. La dimensión del material molecular adsorbido es difícil de definirla al parecer es de 3.5 nm a 3.8 nm, ya que posiblemente es un depósito de crecimiento tridimensional de adsorbato molecular, sin dirección ni forma definida, pudiéndose acumular en varias direcciones. Las condiciones de tunelaje son: $E_{\text{Substrato}} = -0.099$ V y $E_{\text{Punta}} = -0.935$ V. Al parecer, la imagen demuestra que se tiene una asociación o agregación local; posiblemente de 6 a 8 moléculas agregadas en un cúmulo y disperso en la superficie; no es una película de forma compacta; parece una gregación no ordenada. Esto significa una acumulación de material molecular.

La *figura 63-a*, muestra una terraza parcialmente cubierta de material orgánico adsorbido con una zona sin adsorción molecular, seguida de un depósito molecular. Así mismo en la *figura 63-b*, se presentan las dimensiones de un corte transversal mostrando el espesor de material orgánico adsorbido sobre el substrato, estas medidas no garantizan que necesariamente es un depósito tridimensional; sin embargo, de acuerdo con las dimensiones presentadas en las figuras 25 y 27, se podría pensar que existe la posibilidad de que las moléculas se encuentren empaquetadas o acumuladas en dichas conformaciones, la cual sería una idea más aceptable comparando las distancias verticales con la altura monoatómica entre terrazas (parte baja de la imagen). Esto significa que posiblemente existe una fuerte interacción con el substrato. Las condiciones de tunelaje son: $E_{\text{Substrato}} = -0.157$ V y $E_{\text{Punta}} = 0.121$ V.

La *figura 64-a*, se muestra el substrato lleno de hoyos o huecos, este es un comportamiento de corrosión del substrato a potenciales más negativos, en la siguiente imagen (*figura 64-b*), se observa que en realidad a estos potenciales se provoca el

levantamiento de islas atómicas, esto se puede corroborar con la dimensión teórica calculada, la cual es de 0.23 nm correspondiente a la distancia creada entre dos capas monoatómicas de oro, dimensiones mostradas en el análisis de sección transversal. Las condiciones de tunelaje son: $E_{\text{Substrato}} = -0.975 \text{ V}$ y $E_{\text{Punta}} = -0.709 \text{ V}$.

De acuerdo con los resultados y las imágenes expuestas, se logra observar que la visualización *in situ* de PTCDA en sustrato de Au(111) a potenciales negativos bajos ($E_{\text{Substrato}} = -0.099 \text{ V}$) como en el caso de la *figura 62*, las moléculas de PTCDA tienden a polimerizarse de forma irregular con un crecimiento de adsorción en varias direcciones. En el caso de la *figura 63-a*, el suministro de potencial más negativo ($E_{\text{Substrato}} = -0.157 \text{ V}$) induce a la adsorción de multicapas de material orgánico, adsorción de moléculas totalmente desordenadas.

Caso contrario fué el experimentado con potenciales muy negativos de sustrato ($E_{\text{Substrato}} = -0.975 \text{ V}$), provocando un efecto de corrosión (presencia de huecos) sobre la mayor parte del sustrato (*figura 64-a*). También se observan algunas islas (posiblemente son de oro, donde la altura monoatómica es de 0.235 nm). Este fenómeno está relacionado con un proceso molécula-sustrato, adsorción-desorción. Se observó que PTCDA no se ordena a potenciales positivos en este tipo de sustrato; posiblemente debido a la fuerte interacción entre la molécula y la superficie. Es importante mencionar que también se observó un fenómeno similar, en las muestras de $SD 10^{-4} \text{ M}$ en agua, sobre sustrato de Au(111) con STM *ex-situ*; la visualización de éste efecto fue en menor proporción en cuanto a la visibilidad de vacancias, sin embargo se logró observar el posible levantamiento de islas del sustrato a potenciales positivos bajos. Con PTCDA, este efecto se hizo visible a cambios bruscos de potenciales bias (E_{Bias}), es decir, de potenciales positivos a potenciales menos positivos. Cabe mencionar que estos datos no indican que la superficie se encuentre libre de material orgánico, ya que posiblemente la capa adsorbida de material orgánico se encuentra lo suficientemente uniforme y adherida al sustrato, al momento de “reaccionar” con el potencial, posiblemente el material adsorbido tiene la habilidad de levantarse con el sustrato y formar estas islas con las alturas monoatómicas del sustrato de Au(111).

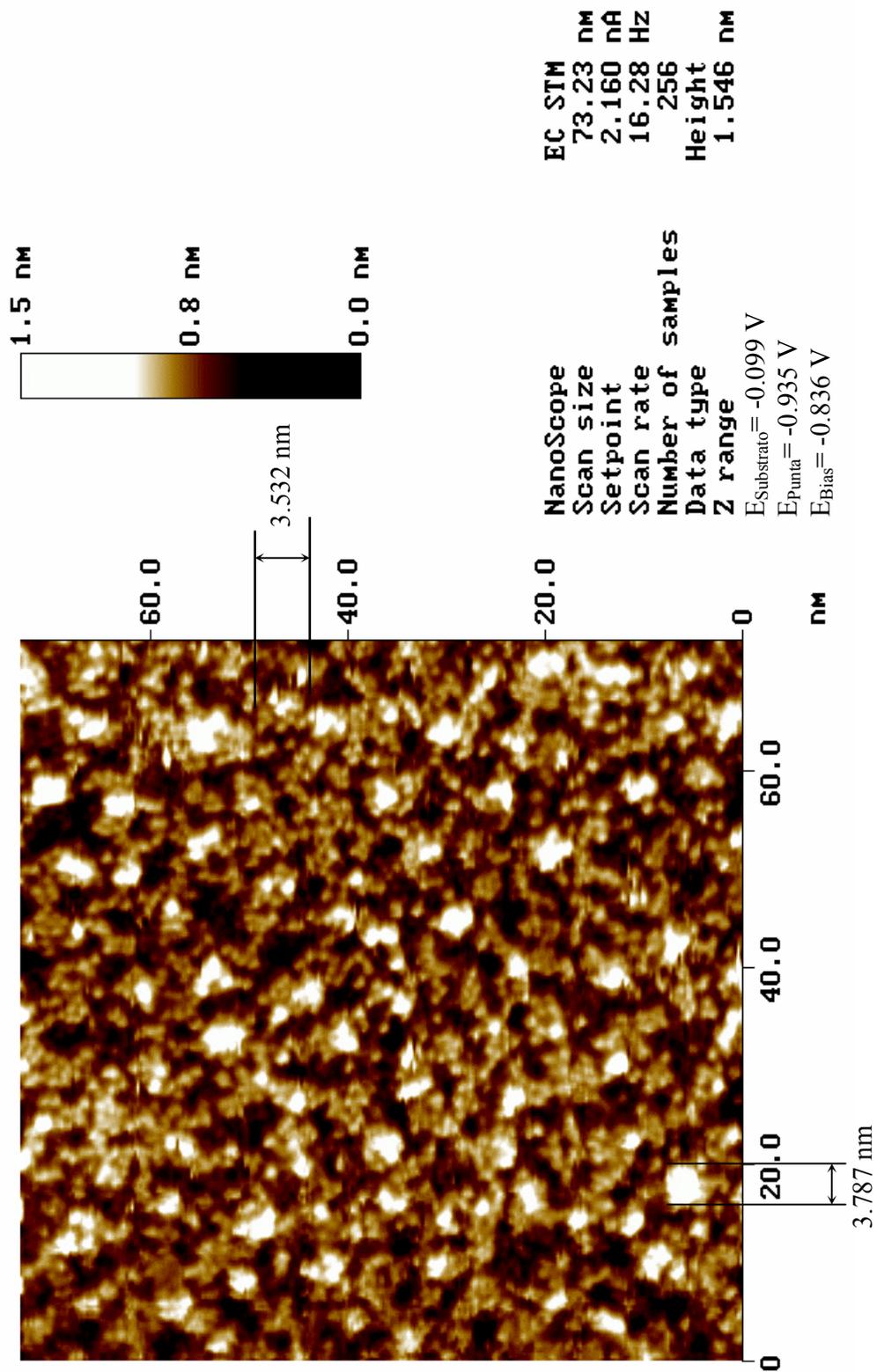


Fig. 62. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCD A sobre sustrato de Au(111), en HClO₄ 0.1 M. Posible polimerización de material orgánico. Tamaño de barrido: 73.23 nm x 73.23 nm, escala z = 0 – 1.5 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = -0.099 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -0.935 \text{ V}$, $E_{\text{Bias}} = -0.836 \text{ V}$ vs Pt.

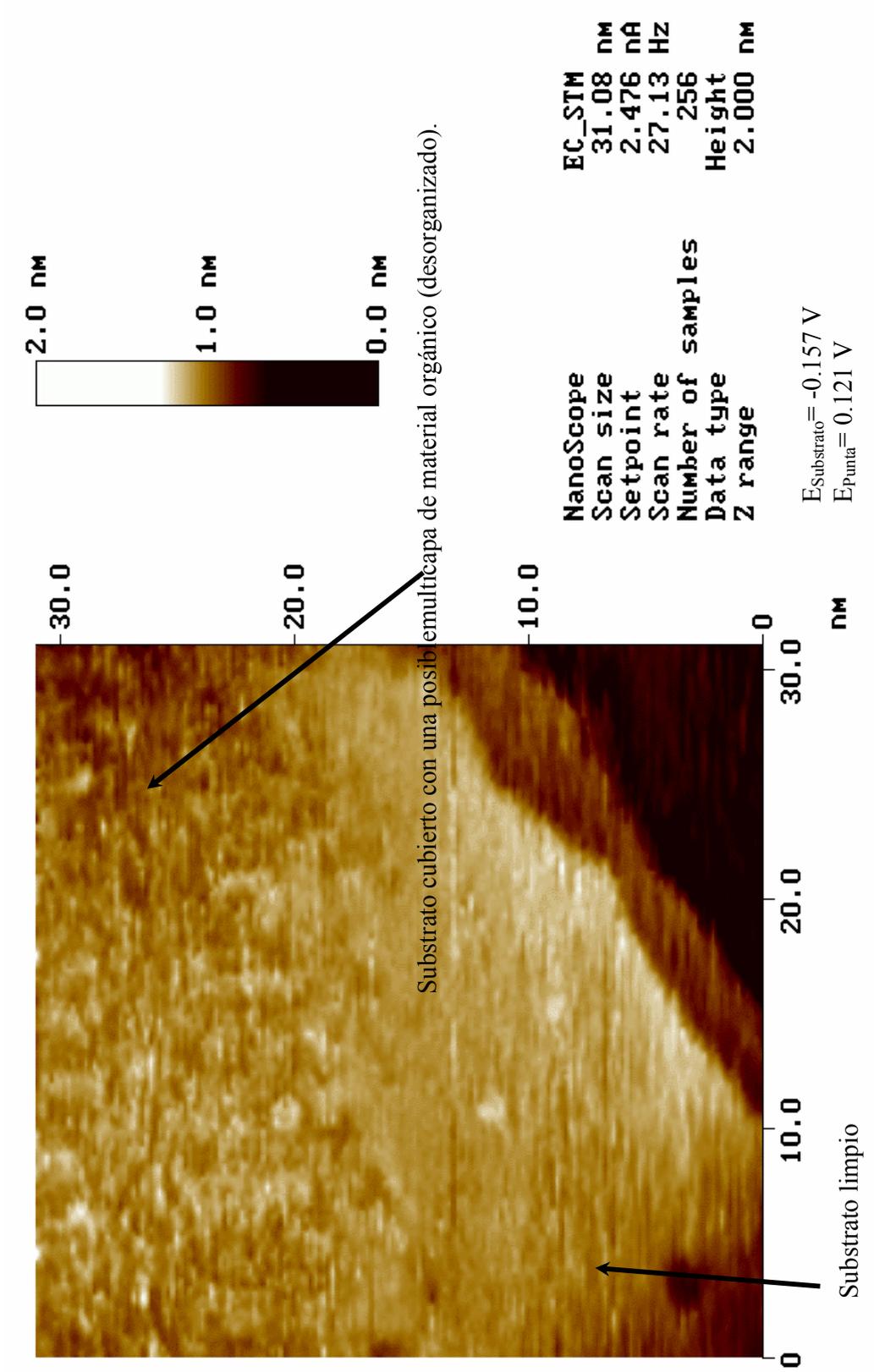


Fig. 63-a. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCDA sobre sustrato de Au(111), en HClO₄ 0.1 M. Visualización de sustrato limpio y adsorción de multicapa. Tamaño de barrido: 31.08 nm x 31.08 nm, escala z = 0 – 2 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = -0.157 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = 0.121 \text{ V}$ vs Pt.

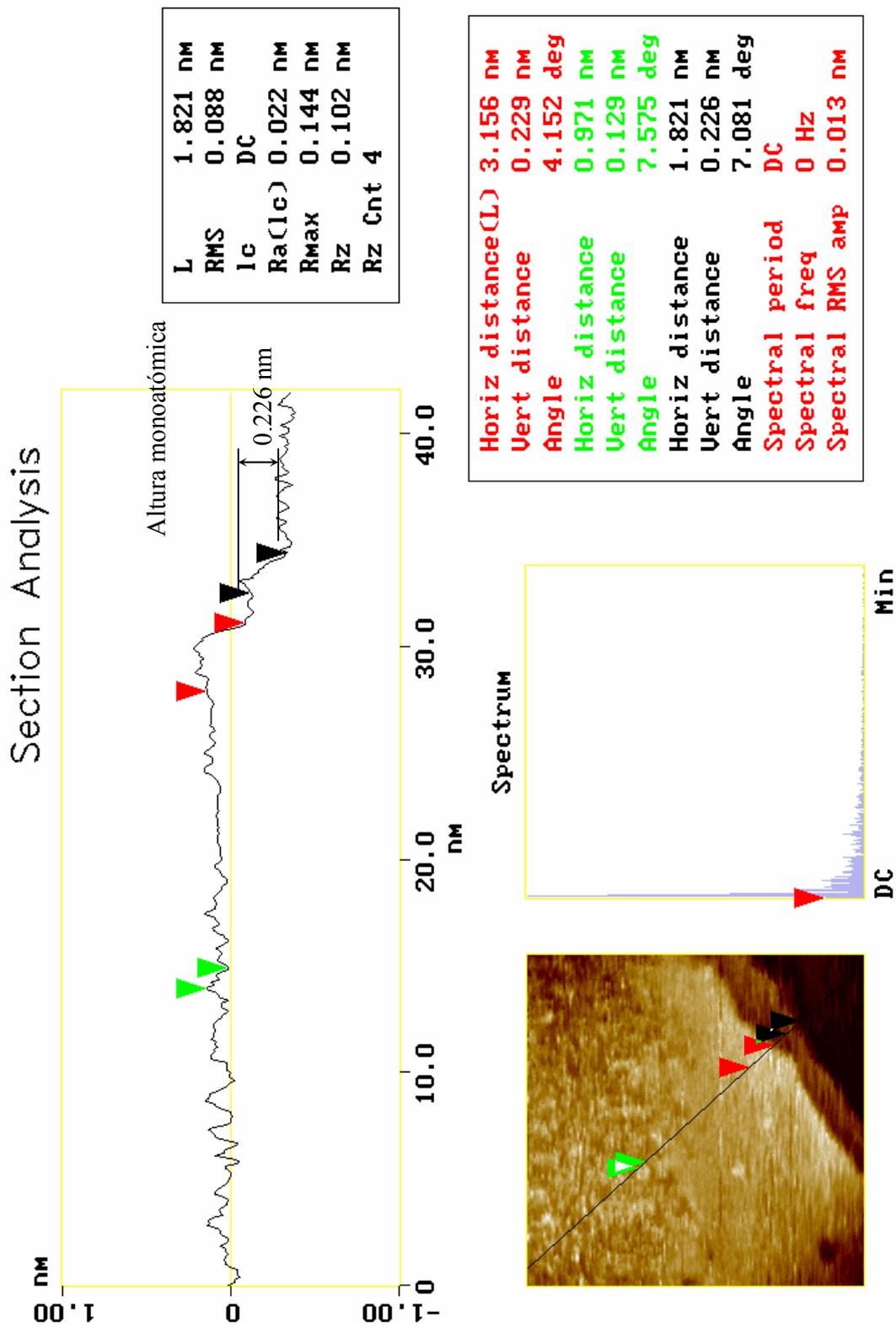


Fig. 63-b. Análisis de sección transversal de sustrato de Au(111), cubierto con moléculas de PTCDA. Espesor de la multicapa adsorbida y distancia monoatómica entre escalones.

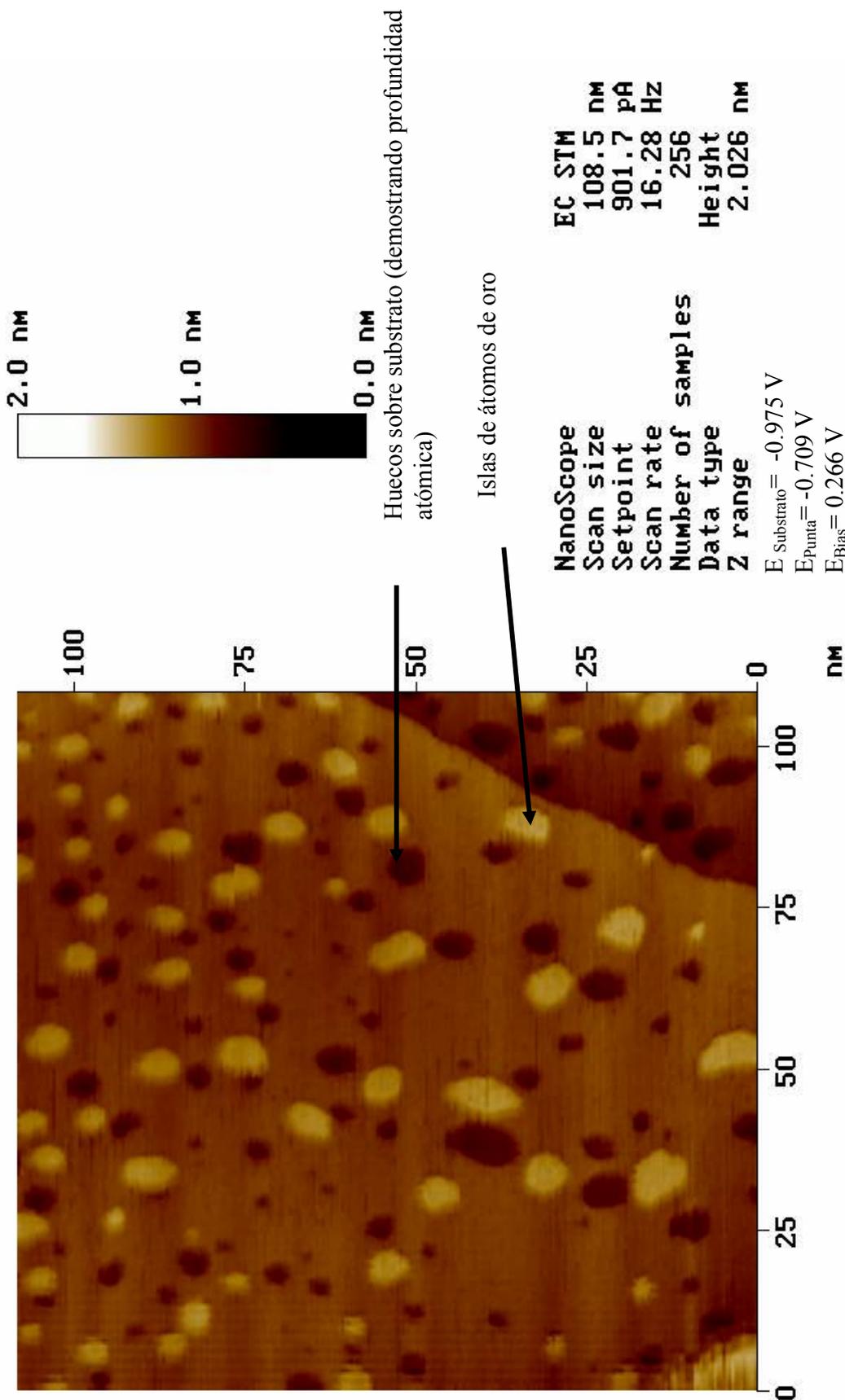
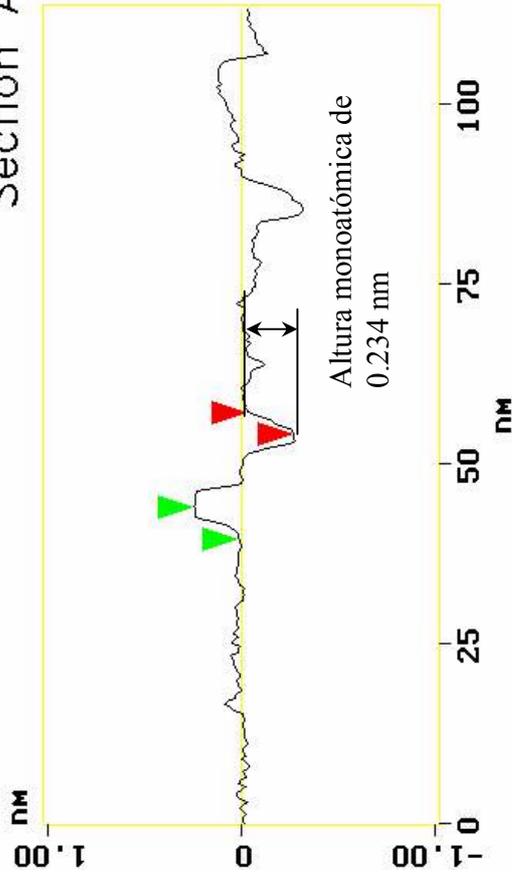


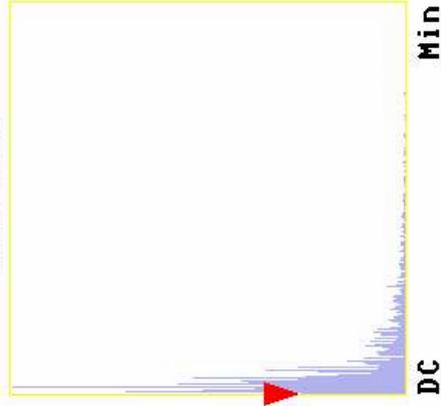
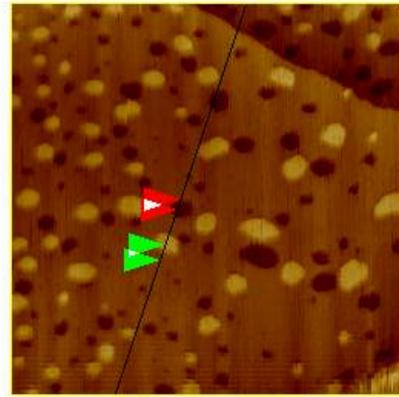
Fig. 64-a. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCDA sobre sustrato de Au(111), en HClO₄ 0.1 M. Formación de huecos debido al posible efecto de corrosión. Tamaño de barrido: 108.5 nm x 108.5 nm, escala z = 0 – 2 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = -0.975 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -0.709 \text{ V}$, $E_{\text{Bias}} = 0.266 \text{ V}$ vs Pt.

Section Analysis



L	
RMS	
1c	
Ra(1c)	
Rmax	
Rz	
Rz Cnt	

Surface distance	2.979 nm
Horiz distance(L)	2.967 nm
Vert distance	0.234 nm
Angle	4.512 deg
Surface distance	4.676 nm
Horiz distance	4.662 nm
Vert distance	0.230 nm
Angle	2.829 deg
Surface distance	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Spectral period	DC
Spectral freq	0 Hz
Spectral RMS amp	0.013 nm



05301553.002

Fig. 64-b. Análisis de sección transversal de sustrato de Au(111) con solución de PTCDA. Profundidad y dimensión de los huecos debido al efecto de corrosión.

4.6.4. Visualización por EC-STM in situ, depósito de PTCDA en sustrato de oro modificado con Yodo, Au(111)-I.

La *figura 65*, muestra un claro ordenamiento de moléculas orgánicas de PTCDA cubriendo el sustrato de Au(111)-I, a lo largo de terrazas angostas de los escalones de manera ordenada y en una dirección definida. Las condiciones de tunelaje fueron: $E_{\text{Sustrato}} = -0.200 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -0.649 \text{ V}$.

En la *figura 66-a*, nuevamente se observa ordenamiento molecular sobre una larga terraza de sustrato Au(111)-I, lo que significa que la molécula PTCDA tiene la capacidad de ordenarse uniformemente sobre el sustrato, sobre una terraza plana; una molécula se ve como puntos blancos, al parecer se encuentra adsorbida en posición horizontal. Es interesante hacer notar que forma un arreglo estructural hexagonal similar a la red cristalina de oro superficie (111), sin embargo la escala es mucho mayor y con una ligera rotación de aproximadamente 30° ; de igual modo se logra notar que cada molécula está rodeada por seis moléculas más, adsorbidas en la misma posición y hacia la misma dirección. Este ordenamiento tiene tres direcciones de vectores que se cruzan. Al parecer es la primera etapa de adsorción donde no están empaçadas compactamente.

En la *figura 66-b*, se presenta un corte de sección transversal, donde se logra observar el espesor de las moléculas adsorbidas, así como también la dimensión promedio entre ellas.

Estudiando la simetría se puede determinar la celda unitaria de este arreglo de dos dimensiones (2D). De la relación del sustrato-molécula se puede construir y determinar el modelo de adsorción. Lo que indica que bajo estas condiciones es posible obtener la adsorción ordenada de moléculas de PTCDA en sustrato de Au(111)-I. Por tal motivo, en este tipo de análisis es necesario calcular la estructura de la celda unitaria así como también la estructura de adsorción molecular; se presenta en la *figura 67* una imagen topográfica donde se muestra la estructura y dirección de los átomos de yodo, así como también de la posición, estructura y dirección de adsorción de las moléculas de PTCDA, y de esta manera se relacionaron ambas estructuras y calculándose el arreglo estructural de las moléculas de PTCDA adsorbidas en el

substrato de Au(111)-I, el cual es: $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R-30^\circ$. Es interesante este arreglo, obtenido solo en un intervalo de potenciales de -0.2 V a 0.1 V contra electrodo de Pt.

En la *figura 68*, se presenta la propuesta del arreglo estructural obtenido para la adsorción de PTCDA, este esquema se realizó en base al arreglo de PTCDA contra Au(111).

Con los resultados obtenidos podemos conocer en que posición y bajo que condiciones podemos adsorber la molécula de PTCDA en este tipo de substrato. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente se han realizado una gran cantidad de estudios de la molécula PTCDA en diferentes tipos de substratos como es: PTCDA en HOPG (grafito altamente ordenado) (C. Kendrick, A. Khan y S. R. Forrest), PTCDA en Cu(110) (Q. Chen, et. al., 2002), PTCDA en Au(111) (R. Straub M. et. al., 2000) entre otros; cabe mencionar que los métodos de preparación de estas referencias son distintos (depósitos en ultra alto vacío (UHV)) a los utilizados en este trabajo.

De acuerdo con la literatura, los resultados aquí presentados de PTCDA en EC-STM in-situ, son los primeros obtenidos de una solución acuosa con un arreglo molecular definido y determinado.

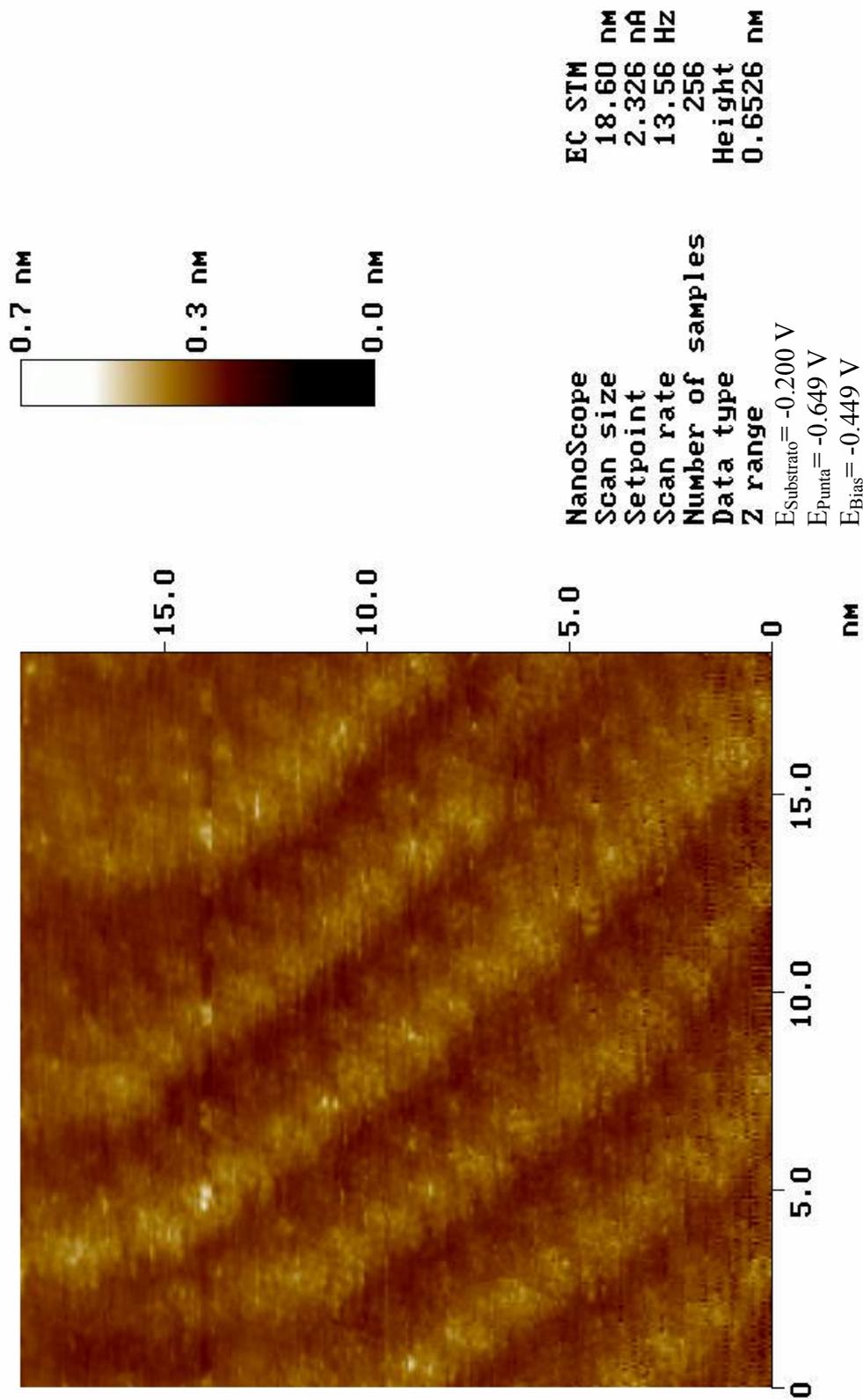
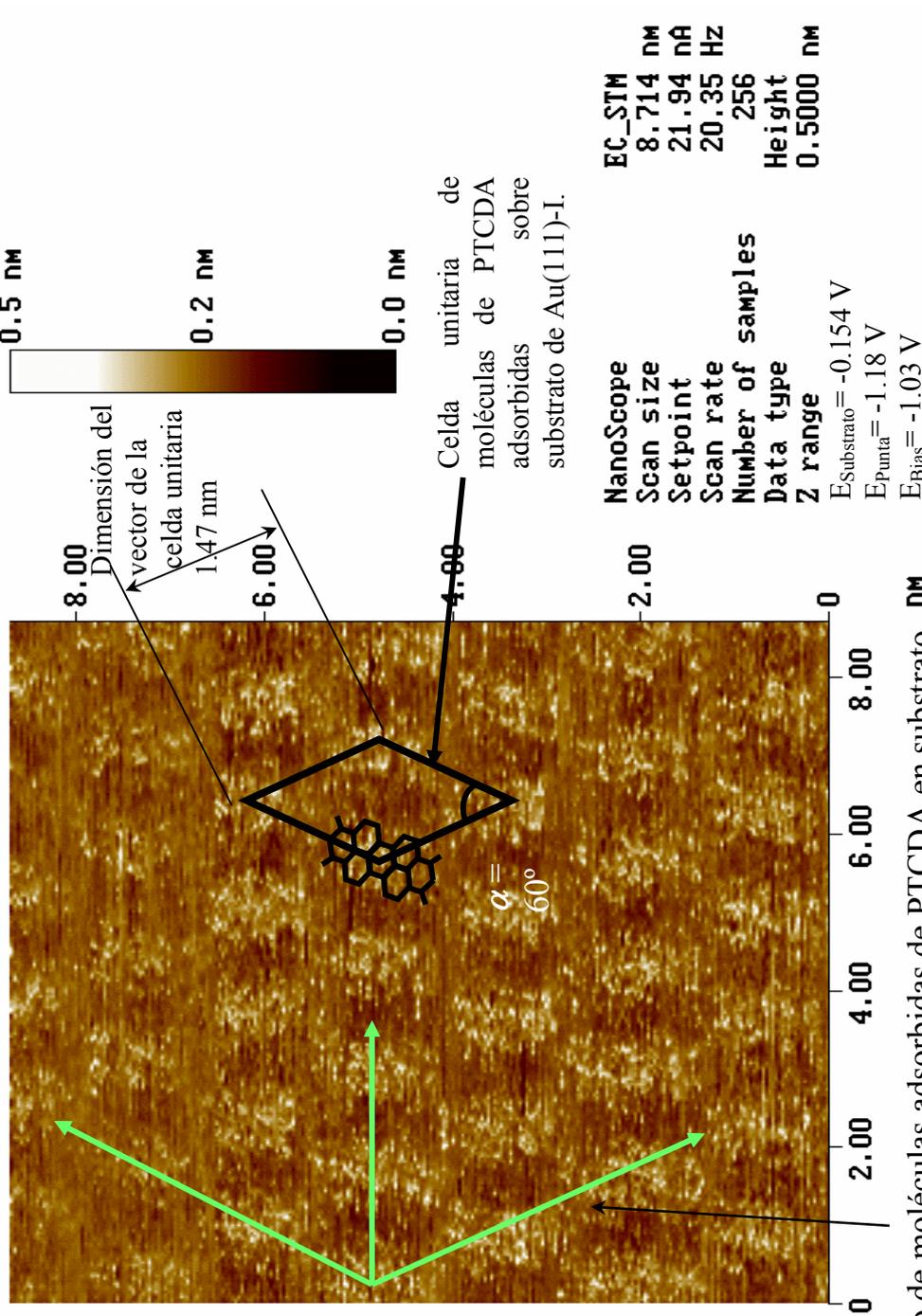


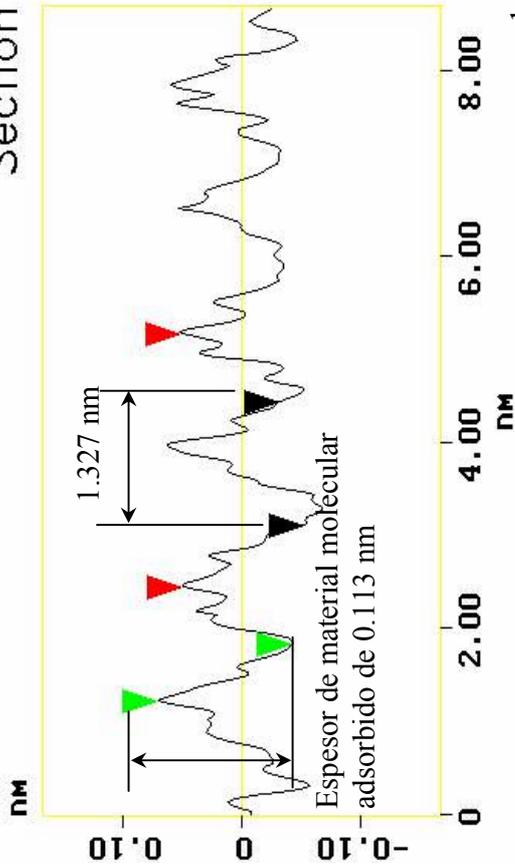
Fig. 65. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCDA sobre sustrato de Au (111)-I, en HClO₄ 0.1 M. Ordenamiento de moléculas sobre terrazas cortas (2 a 3 nm de ancho) de sustrato (ensamble molecular 2D). Tamaño de barrido: 18.60 nm x 18.60 nm, escala z = 0 – 0.7 nm. Condiciones de tunelaje: E_{Substrato} = - 0.200 V, E_{Punta} = -0.649 V, E_{Bias} = - 0.449 V vs Pt.



Dirección del ordenamiento de moléculas adsorbidas de PTCDA en sustrato de Au(111)-I.

Fig. 66-a. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCDA sobre sustrato de Au(111)-I, en HClO₄ 0.1 M. Adsorción de PTCDA como estructura ordenada sobre terraza plana, en posición horizontal. Tamaño de barrido: 8.714 nm x 8.714 nm, escala z = 0 – 0.5 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = -0.154 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -1.18 \text{ V}$, $E_{\text{Bias}} = -1.03 \text{ V}$ vs Pt.

Section Analysis



L	1.327	nm
RMS	0.039	nm
1c	DC	
Ra(1c)	0.026	nm
Rmax	0.123	nm
Rz	0.122	nm
Rz Cnt 2		

Surface distance	2.835	nm
Horiz distance(L)	2.723	nm
Vert distance	0.003	nm
Angle	0.064	deg
Surface distance	0.630	nm
Horiz distance	0.613	nm
Vert distance	0.113	nm
Angle	10.476	deg
Surface distance	1.377	nm
Horiz distance	1.327	nm
Vert distance	0.021	nm
Angle	0.927	deg
Spectral period	DC	
Spectral freq	0	Hz
Spectral RMS amp	0.001	nm

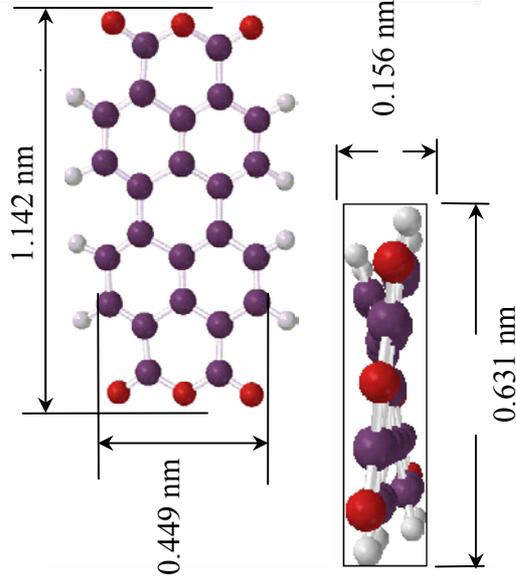
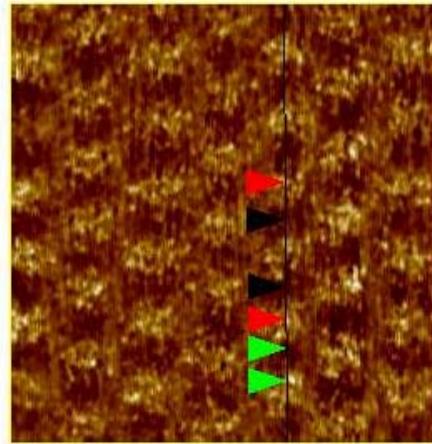


Fig. 66-b. Análisis de sección transversal de la adsorción de PTCDA en sustrato de Au(111)-I. Se muestra la dimensión promedio de moléculas adsorbidas, tamaño de moléculas y espesor de moléculas.

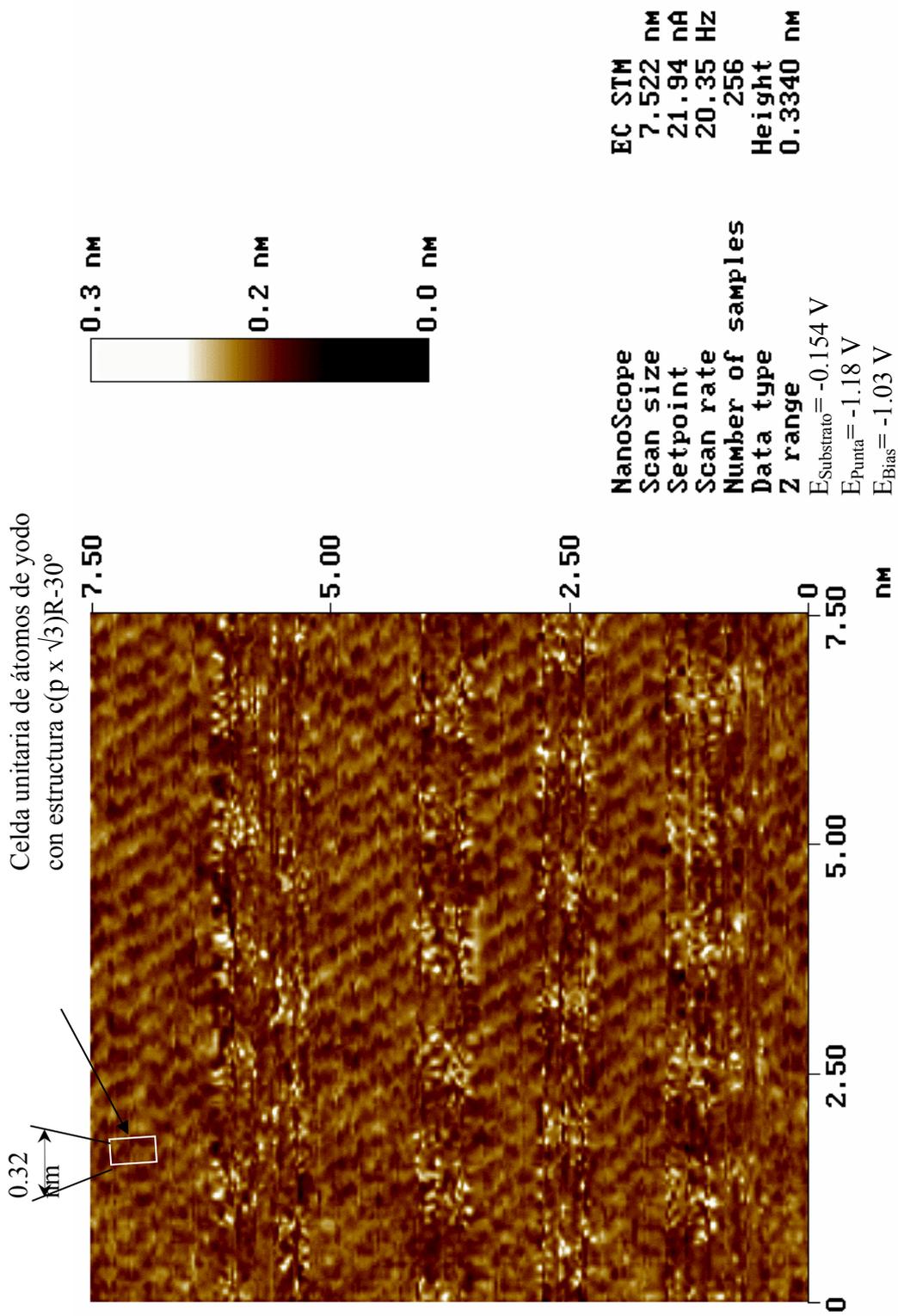
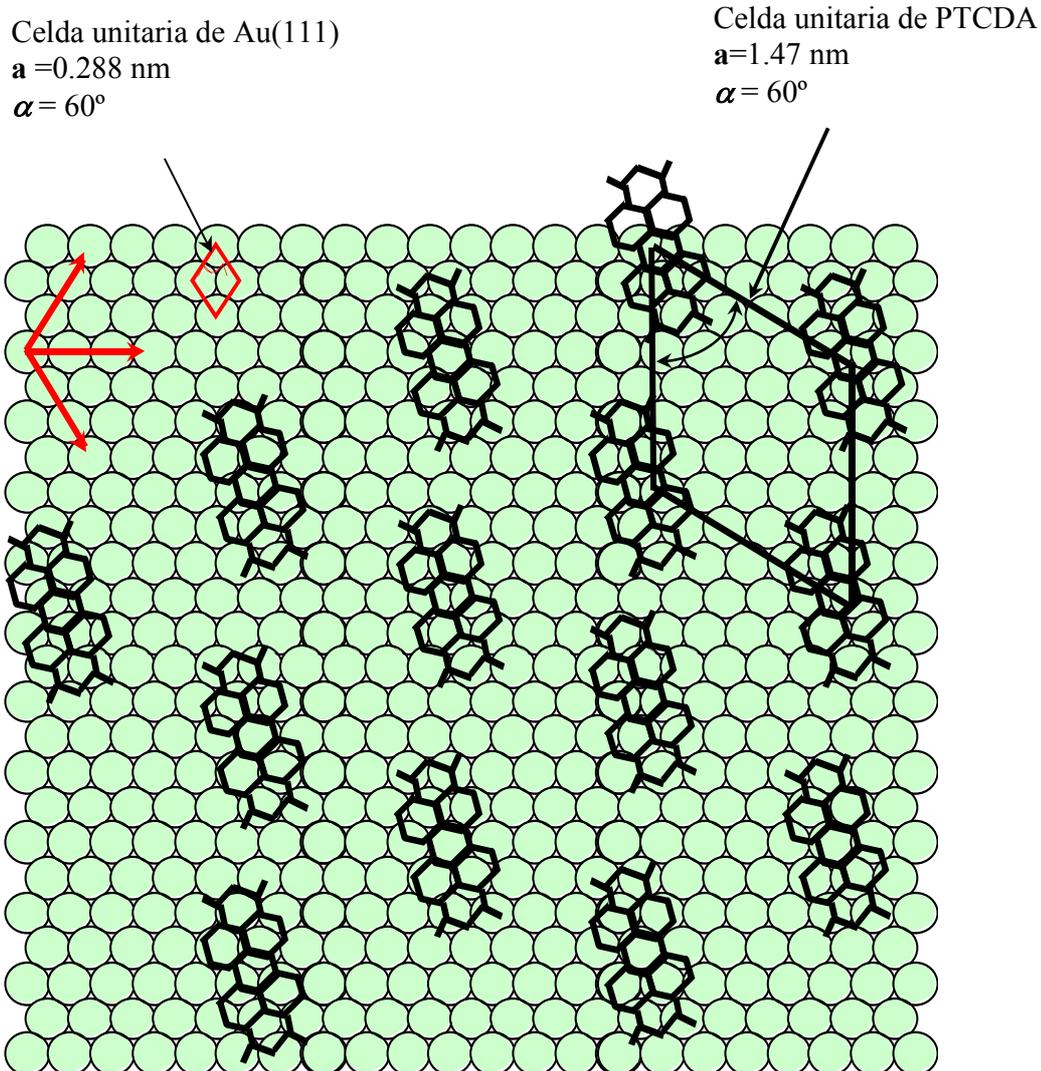


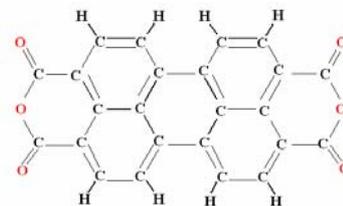
Fig. 67. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCDA sobre sustrato de Au(111)-I, en HClO₄ 0.1 M. Visualización de átomos de yodo y moléculas adsorbidas de PTCD. Tamaño de barrido: 7.522 nm x 7.522 nm, escala z = 0 – 0.3 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = -0.154 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -1.18 \text{ V}$, $E_{\text{Bias}} = -1.03 \text{ V}$ vs Pt.



Representación de
 Átomos de Au



Representación
 de PTCDA



Fórmula estructural de PTCDA

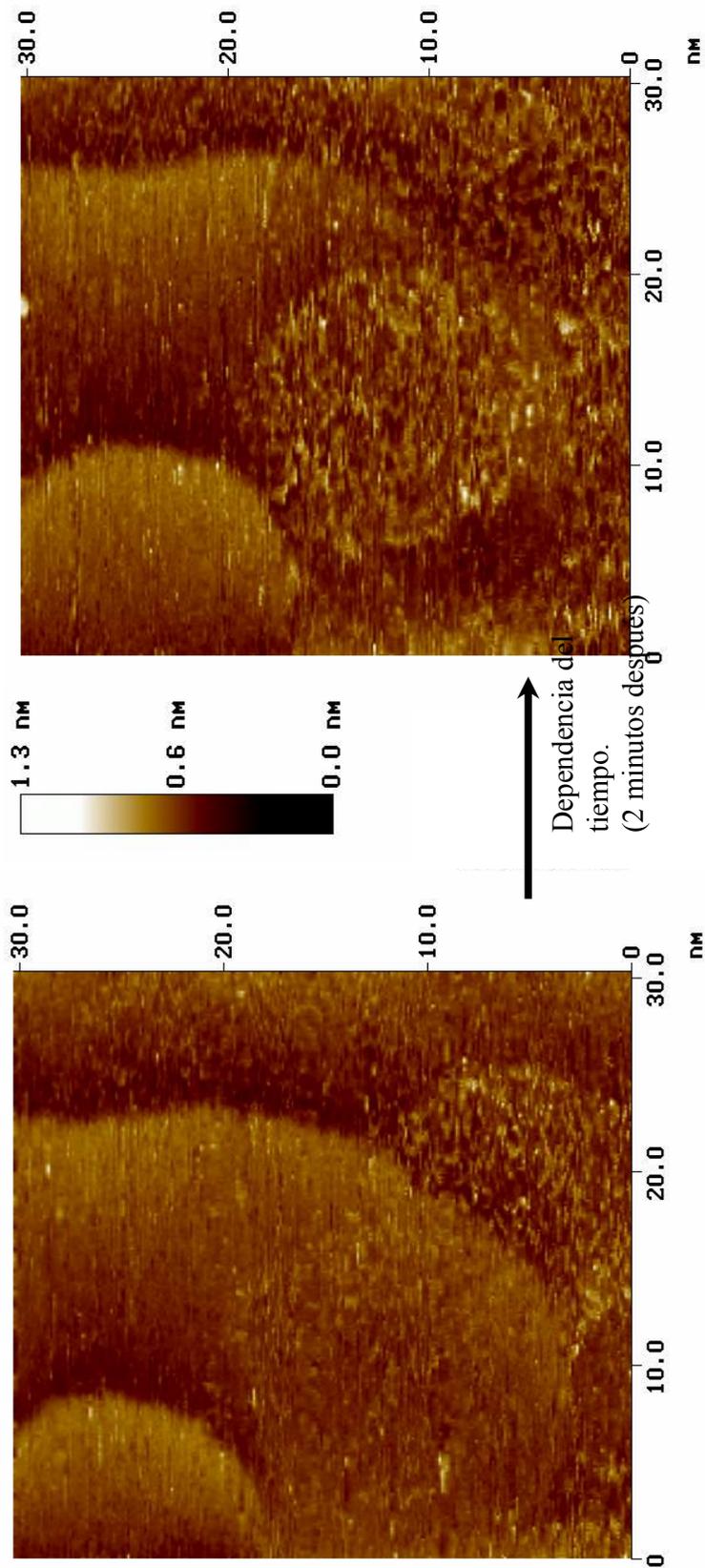
Fig. 68. Modelo de adsorción de PTCDA con estructura $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R-30^\circ$ contra sustrato de Au(111),

Entre otras observaciones y experimentos que se realizaron con STM in-situ, se encuentra el proceso de adsorción dependiente del tiempo y dependiente de los potenciales. En la *figura 69*, se muestra la influencia del tiempo en el proceso de adsorción de PTCDA sobre sustrato de Au(111)-I, es importante mencionar que durante todo el proceso se mantuvieron las condiciones de tunelaje constantes: $E_{\text{Substrato}} = -0.180 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -0.779 \text{ V}$ vs electrodo de referencia Pt. En el primer caso se observa la posible adsorción de la primera monocapa de material orgánico, mostrándose ésta como una capa muy delgada ya que se logra observar el sustrato, a partir de esta imagen se tomó la lectura de los minutos transcurridos. Después de dos minutos a condiciones de tunelaje constante, se observó la acumulación o depósito de una gran cantidad de material sobre la misma área de superficie. Lo cual nos muestra la dinámica durante el mecanismo de adsorción dependiente del tiempo. Estos resultados nos muestran el posible inicio de la formación de adsorción de fases ordenadas o desordenadas. Las imágenes muestran la formación de una fase desordenada.

Otro ejemplo, es el presentado en la *figura 70*, en el cual se muestra una clara evidencia de la influencia del potencial suministrado en el sustrato de manera significativa (el potencial de la punta se mantuvo constante), induciendo de esta forma la adsorción de material orgánico sobre el sustrato. La capa adsorbida se encuentra completamente desordenada y con una gran cantidad de material molecular (adsorción formada por efecto del potencial). Los potenciales que se suministraron fueron los siguientes: en la parte superior de la imagen durante la exploración el potencial inducido en el sustrato fue de -0.898 V observándose esta área de superficie “limpia”, sin material molecular adsorbido. Posteriormente, a mitad de la exploración se le indujo al sustrato un potencial de -0.679 V , observándose la adsorción de material molecular orgánico, no definido, completamente desordenado y sin arreglo estructural. Lo anterior significa que posiblemente las moléculas adquieren una carga parcial negativa, por lo que al suministrarle potencial más positivo al sustrato, se ejerce una fuerte atracción o interacción con las moléculas, adsorbiéndolas de manera irregular y no ordenada. Además, claramente se puede observar la diferencia entre un área del sustrato limpio y otra área cubierta con material orgánico.

Los resultados obtenidos de la visualización con EC-STM, de la molécula de PTCDA en substrato de oro modificado con yodo, Au(111)-I; muestran que PTCDA tiene la capacidad de adsorberse y ordenarse bajo una alta diferencia de potencial entre el substrato y la punta, el cual es de $E_{bias} = -1.03$ V. En el caso de inducir una diferencia de voltaje mas baja, se adsorben de manera desordenada formando posiblemente de dos a tres monocapas indistinguibles entre ellas. Cabe mencionar que para obtener la adsorción de la primera monocapa de moléculas de PTCDA altamente ordenadas con un arreglo estructural definido sobre el substrato de oro modificado con yodo, es necesario mantener condiciones específicas para tunelaje, ya que al parecer para el depósito de moléculas existe un intervalo de potenciales efectivos del substrato, el cual es de -0.2 V a -0.154 V.

Dentro de estos resultados se muestra el proceso o mecanismo de adsorción o deposito de material orgánico, así como también la influencia de los potenciales inducidos para manipular y controlar los efectos de adsorción de PTCDA en los diferentes tipos de substratos.



Condiciones constantes: $E_{\text{Substrato}} = -0.180 \text{ V}$
 $E_{\text{Punta}} = -0.779 \text{ V}$
 $E_{\text{Bias}} = -0.599 \text{ V}$

Fig. 69. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCDA sobre sustrato de Au(111)-I, en HClO₄ 0.1 M. Proceso de adsorción de material molecular dependiente del tiempo. Tamaño de barrido: 30.33 nm x 30.33 nm, escala z = 0 – 1.3 nm. Condiciones de tunelaje: $E_{\text{Substrato}} = -0.180 \text{ V}$, $E_{\text{Punta}} = -0.779 \text{ V}$, $E_{\text{Bias}} = -0.599 \text{ V}$ vs Pt.

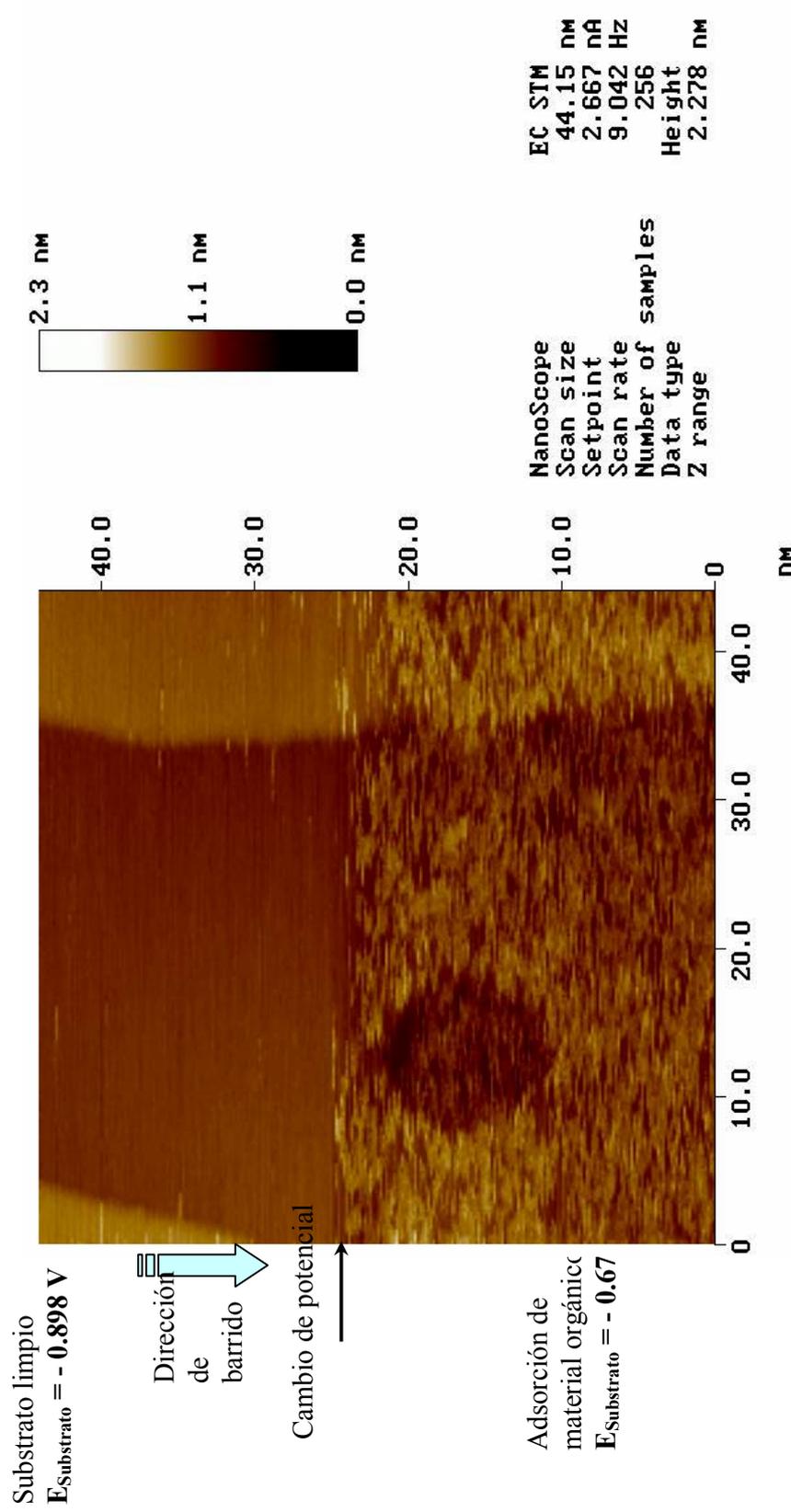


Fig. 70. Imagen EC-STM *in situ*, topografía de PTCDA sobre sustrato de Au(111)-I, en HClO₄ 0.1 M. Influencia del potencial suministrado al sustrato. Tamaño de barrido: 44.15 nm x 44.15 nm, escala z = 0 – 2.3 nm.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este estudio se mostró que no se tenía ninguna información del comportamiento de SD y PTCDA en solución, tampoco una metodología para visualizar películas delgadas o agregados en superficie metálica. Los resultados obtenidos de estos estudios ofrecen nuevos conocimientos como son los siguientes:

- Para la molécula de SD se determinó tamaño y estructura molecular (obtenida por la construcción con Spartan-PC).
- Solubilidad de SD en diferentes solventes (agua, diclorometano, heptano y tolueno).
- Se desarrolló una metodología para preparar sustratos con películas de material molecular adsorbidos, los cuales han sido definidos como: monocapa, multicapa, película de asociados, etc.
- Se desarrolló una nueva metodología para la visualización de películas ordenadas y desordenadas en sustrato metálico monocristalino mediante STM ex-situ y EC-STM in-situ.
- La visualización fué exitosa en condiciones ex-situ e in-situ.
- Se determinó la influencia de factores como: potencial de sustrato y potencial de la punta en la visualización de moléculas adsorbidas en superficie metálica.
- De las imágenes se demostró la influencia de la monocapa de yodo sobre Au(111) durante el proceso de adsorción molecular.
- Los datos obtenidos de las imágenes demuestran interacciones molécula-molécula y molécula sustrato, los cuales explican porqué una molécula como SD con cadenas alifáticas no puede organizarse en superficie de Au(111).

En cuanto a las pruebas de solubilidad realizadas, ahora sabemos que Solar Dye es soluble en tolueno y menos solubles en otros solventes (agua, diclorometano y heptano). De los solventes restantes solo dos de ellos logran disolver parcialmente el reactivo (SD). Estas pruebas se realizaron debido a que no se encontró información acerca de la solubilidad del reactivo SD.

La visualización de moléculas orgánicas por la técnica de Microscopía Electrónica de Efecto Túnel (STM), ha demostrado ser una poderosa herramienta para la caracterización de superficies a nivel atómico y molecular, ya que se ha logrado identificar y visualizar la

adsorción de las moléculas orgánicas, así como también se obtuvo información valiosa de material molecular adsorbido en forma de monocapas, en algunos casos monocapas ordenadas parcialmente, visualización de multicapas y agregados moleculares para las dos moléculas estudiadas (SD y PTCDA), en los dos diferentes tipos de sustrato: sustrato Au(111) y sustrato de oro modificado con yodo, Au(111)-I.

Definitivamente el sustrato de oro modificado con yodo de estructura $c(p \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -I/Au(111) modifica las propiedades del sustrato monocristalino de oro, Au(111) de hidrofóbica a hidrofílica. La monocapa de yodo forma una especie de capa protectora o película de aislamiento del sustrato cristalino de oro, evitando la corrosión del mismo y contribuyendo de esta manera a una mejor distribución de moléculas durante la adsorción molecular, ya que en los resultados obtenidos de la visualización de muestras con STM ex-situ, se demostró que en el sustrato de oro cubierto con la monocapa de yodo las moléculas de SD parecen ser más organizadas. Del mismo modo, las fuerzas interactivas entre la molécula adsorbida y la superficie cristalina de oro influyen de manera significativa, disminuyendo la formación de agregados y crecimientos tri-dimensionales.

Con las imágenes presentadas, demostramos la existencia y formación de diferentes tipos de fases y adsorciones moleculares en sustratos de oro modificados con yodo, lo que implica diferencias entre las fuerzas atractivas tanto adsorbato-adsorbato como adsorbato-sustrato. Además, en los experimentos con STM ex-situ, se demostró la influencia de temperatura por medio de los tratamientos térmicos de 80° a 120° C, permitiendo un “reacomodo” o distribución molecular de moléculas de SD, sobre los distintos tipos de sustrato, contribuyendo a la formación de capas o películas muy delgadas (monocapas) de moléculas adsorbidas no compactas. En cuanto a las concentraciones de las disoluciones, estas no presentan una gran influencia en el proceso de adsorción. Por otro lado, comparando los resultados de la visualización con STM ex-situ, de Solar Dye con los resultados de PTCDA [éste último en sustrato de oro cristalino, Au(111)] se demostró que posiblemente las cadenas alifáticas de Solar Dye influyen de manera significativa no permitiendo un arreglo estructural definido en su totalidad. Sin embargo, PTCDA demostró la posibilidad de agruparse en tres o cuatro moléculas dependiendo del voltaje suministrado (en el sustrato) hasta llegar a una

posible polimerización, esto significa que aunque la molécula no contenga cadenas alifáticas puede presentar el mismo comportamiento de agrupación.

También, se ha demostrado que la visualización con el Microscopio Electroquímico de Efecto Túnel (EC-STM) en modo de trabajo in-situ, nos ha ayudado de manera significativa para entender la influencia de la estructura química de SD comparándola con PTCDA en los experimentos en momento real, basándose en ello y con la información obtenida con experimentos ex-situ e in-situ se pueden entender y asimilar los procesos de depósitos o adsorciones de partículas orgánicas. Con el manejo de la celda electroquímica ensamblada al STM se pueden controlar distintos tipos de procesos; cuando, como y de que manera se adsorbe el material molecular contenido en la solución electrolítica.

En el caso de las visualizaciones de SD en sustratos de oro, Au(111); ésta molécula orgánica experimenta una mayor afinidad para adsorberse de forma parcialmente ordenada a potenciales positivos. Caso contrario es el experimentado en la adsorción de SD en sustrato de oro modificado con Yodo, Au(111)-I; ya que se deposita en forma de multicapa, no respetando la estructura del sustrato.

Sin embargo, para el caso del depósito de PTCDA, el comportamiento es totalmente opuesto al observado por SD. En sustrato Au(111); PTCDA se adsorbe de forma “polimérica”, creciendo el depósito en varias direcciones. En sustrato de oro modificado con Yodo, Au(111)-I; el resultado es la adsorción altamente ordenada de la primera monocapa de PTCDA a lo largo de una gran área de sustrato, con estructura $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R-30^\circ$ (estructura calculada con respecto del sustrato de oro); lo que significa que en condiciones específicas la molécula de PTCDA tiene una gran afinidad para adsorberse, respetando la estructura del sustrato.

Los resultados indican que los dos tipos de moléculas (SD y PTCDA), tienen comportamientos totalmente distintos, lo que significa que posiblemente las diferencias de adsorción entre ellas es debido a las estructuras químicas, ya que como se ha mencionado, el uso de PTCDA en este estudio ha sido para observar la influencia entre las dos estructuras y

compararlas; por lo que posiblemente las cadenas alquílicas de SD influyen en el modo, orientación y posición de adsorción sobre los sustratos, originando de esta manera el depósito de forma desordenada y en algunos casos en forma de cúmulos, tanto en potenciales positivos como negativos.

Sin embargo, en los resultados mostrados de experimentos *ex situ*, SD tiende a distribuirse mejor, organizarse, formar capas delgadas, multicapas y en algunos casos a predecir el posible mecanismo de adsorción, obteniéndose mejores resultados después de tratamientos térmicos

Finalmente, complementando y comparando toda la información obtenida durante el desarrollo de este estudio, se ha cumplido con los objetivos planteados, ya que con esta técnica y siguiendo una metodología con condiciones estrictamente específicas (control de parámetros y tratamientos de muestras) se pueden desarrollar de manera controlada distintos tipos de sustratos; es decir, superficies metálicas monocristalinas con material orgánico adsorbido en forma de monocapas, multicapas, agregados, cúmulos, etc.

De tal forma, que en general los resultados demuestran una gran posibilidad de ser un impacto significativo para el desarrollo de nuevas metodologías dentro del estudio de la nanotecnología.

BIBLIOGRAFIA

- Batina N., and Yamada T. “Atomic level Characterization of the Iodine-Modified Au(111) Electrode Surface in Perchloric Acid Solution by in-situ STM and ex-situ LEED”, *Langmuir*, 1995, Vol. 11, No. 11, 4568 – 4576.
- Batina N., Kunitake M. and Itaya K., “Highly-Ordered Molecular Arrays Formed on the Iodine-Modified Au(111)/Electrolyte Interface: An In Situ STM Study”; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 405 (1996) 245-250.
- Binnig G., and Smith, D.P.E., *Rev. sci. Instrum.*, 57 (1986) 1688.
- Binnig G., Rohrer H., Gerber C. and Weibel H.; *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983b) 120 – 123.
- Binnig G., Rohrer H., Gerber C. and Weibel H.; *Surf. Sci. Lett.* 131 (1983a) L379 – L384.
- C. Kendrick, A. Khan and S. R. Forrest; *Appl. Surf. Science* 1996, 586, 104-105.
- D. Wang, L-J. Wan, Q-M. Xu, Ch. Wang, Ch-L. Bai; *Surface Science* 2001, 478, 320-326.
- DiNardo N. John en **NANOSCALE CHARACTERIZATION OF SURFACE AND INTERFACES**, Cap. 1 “Introducción” pp. 7-9; Cap. 2 “Scanning Tunneling Microscopy (STM)” pp. 17, 39. Ed. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994.
- Germano, C.P., *IRE Trans. Audio*, 4 (1959) 96.
- Hansma P. K. and Tersoff J.; *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) R1-R23.
- I. Ghizhov, A. Kahn and G. Scoles; *Journal of Crystal Growth* 2000, 208, 44-458.

Itaya K., Batina N., Kunitake M., Ogaki K., Kim Y.-G., Wan L.-J., and Yamada T. "In Situ STM of Organic Molecules Adsorbed on Iodine-Modified Au(111), Ag (111) and Pt(111) Electrodes", ACS-Monography in "Electron Spectroscopy and STM/AFM Analysis of the Solid-Liquid Electrochemical Interface", Eds. G. Jerkiewicz, A. Weckowski, K. Uosaki and M. P. Soriaga, A.C.S. Symposium Series, No. 656, Chapter 13 (1997) 171-188.

J. P. Rabe, *Ultramicroscopy*, 42-44 (1992) 41.

Kuk Y., Silverman P. J.; *Rev. Sci. Instrum.*, 60 (1989) 165-180.

Kunitake M., Akiba U., Batina N. and Itaya K. "Structures and Dynamic Formation of Porphyrin Adlayers on Iodine-Modified Au(111) in Solution: In Situ STM Study", *Langmuir*, 13 (6) (1997) 1607-1615.

Kunitake M., Batina N., Itaya K.; "Self-Organized Porphyrin Array on Iodine-Modified Au(111) in Electrolytic Solutions: In situ Scanning Tunneling Microscopy Study", *Langmuir*, 1995, 11, 2337-2340.

L. Guise Oliver, W. Ahner Joachim, Jung M.-Ch., C. Goughnour Peter and T. Yates John, "Reproducible Electrochemical Etching of Tungsten Probe Tips", *Nano Letters* 2002, Vol.2, No. 3, 191-193.

Lipkowski Jacek and N. Ross Phillip; **IMAGING OF SURFACES AND INTERFACES**, Capitulo 3 "Imaging Metal Electrocrystallization at High Resolution" pp.120. Ed. Wiley-VCH New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto 1999.

N. Magonov Segei, Whangbo Myung-Hwan, **SURFACE ANALYSIS WITH STM AND AFM**, Cap. 3 "Scanning Probe Microscopes", pp. 27, 28. Ed. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. 1996.

Ocko, B., Watson, G. and Wang, J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 897-905.

- Ogaki K., Batina N., Kunitake M. and Itaya K., "In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Ordering Process on Iodine-Modified Ag(111)", *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 7185-7190.
- Q. Chen, T. Rada, A. McDowall, and N. V. Richardson; *Chem. Mater.*, 14 (2002) 743-749.
- R. Straub, M. Toerker, T. Fritz, T. Schmitz-Hübsc, F. Sellam, K. Leo.; *Surface Science*, 445 (2000) 368-379.
- T. Schmitz-Hübsh, F. Sellam, R. Staub, M. Torcker, T. Fritz, Ch. Kuber, K. Mullen, K. Leo.; *Surface Science*, 445 (2000) 358-367.
- Y. Nagatani, T. Hayashi, T. Yamada and K. Itaya, "Scanning Tunneling Spectroscopic Study of Bare and Iodine Modified Au(111) and Pt(111) en Aqueous Solution and in Vacuum, *J. Appl. Phys.*, Vol. 35 (1996) 720-728 (Pt. 1, No. 2A).
- Wakisaka M., Suto K., Inukai J. and Itaya K.; *Langmiur*, 2002, 18, 729-733.
- Wiesendanger R., Guntherodt H.-J., **SCANNING TUNNELING MICROSCOPY II**, Springer Series in Surface Science No. 28, Cap. 3 "The Scanning Tunneling Microscope in Biology" pp. 89, Ed. Springer-Verlag, Berlin Herdelgerg, New York, London, Paris, Tokyo Hong Kong, Barcelona, Budapest 1992.
- Yau S.-L. and Itaya K., "Structures and Dynamic Processes of Molecular Adlayer on Rbh(111) and Pt(111) in HF Solution: Naphthalene and Biphenyl", *ITAYA-Electrochemiscopy Project* (1997)(9)(30) 209-216.
- Yau S-L, Kim Y-G, and Itaya K.; "High-Roselution Imaging of Aromatic Molecules Adsorbed on Rh (1211) and Pt (111) in Hydrofluoric Acid Solution: In Situ STM Study"; *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 3547-3553.

Yau S-L., Kim Y-G. and Itaya K.; "In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Benzene Adsorbed on Rh(111) and Pt(111) in HF Solution"; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7795-7803.

Yau, S. L., Kim, Y. G. and Itaya, K.; in *Electrode Processes: Proceedings of the Sixth International Symposium VI*, a. Wieckowski and K. Itaya (Eds.), The Electrochem. Soc. Inc., NJ, 1996.