

Estudio de la formación y estabilidad de monocapas mixtas de 11-ferrocenil-1-undecanotiol y ácido 16-mercaptohexadecanoico auto-ensambladas en una superficie de oro

Karen Marcela Carrillo Chacón

Pasantía de investigación para optar al título de físico

Director

Sandra Patricia Corzo Mantilla, Ph.D(c)

Codirector

David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D
Profesor Titular, Escuela de Física.

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de física
Bucaramanga
2019**

Agradecimientos

Primeramente, agradezco a Dios por permitirme vivir experiencias únicas durante este proceso de formación. Agradezco a mis padres por apoyarme incondicionalmente en la decisión de explorar y amar la física ya que, sin su ayuda nada de esto sería posible. A mi codirector y profesor David Miranda, quién me enseñó a conocerme y a creer en mis capacidades como investigadora. A mi directora Sandra Corzo, por permitirme conocer el mundo experimental. A mis compañeros de física, por todas las experiencias compartidas y vividas. A Alejandro Hernandez, por brindarme su apoyo y compañía durante estos años. Finalmente, agradezco al grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores (CIMBIOS), al laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), y al laboratorio de Ciencias de Superficies (SurfLab), por todos los conocimientos aportados para el desarrollo de esta pasantía de investigación.

Tabla de contenido

Introducción.....10

1. Marco teórico.....13

1.1 Monocapas autoensambladas de tioles.....13

1.2 Voltamperometría cíclica (CV).....16

1.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....18

2. Metodología experimental.....22

2.1 Evaluación del empaquetamiento de la SAMs de acuerdo con el tiempo de formación.....22

2.1.1 Pretratamiento de la superficie del electrodo.....22

2.1.2 Formación de las monocapas mixtas autoensambladas.....22

2.1.3 Caracterización de las SAMs mediante voltamperometria cíclica (CV).....23

2.1.4 Caracterización de las SAMs mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....23

2.2 Evaluación de la estabilidad de las SAMs en función del tiempo de exposición a $TBACLO_4$24

2.2.1 Pretratamiento de la superficie del electrodo.....24

2.2.2 Exposición de las SAMs a $TBACLO_4$ caracterización por CV y XPS.....24

3. Resultados y discusión.....25

3.1 Evaluación del empaquetamiento de la SAMs de acuerdo con el tiempo de formación.....25

3.2 Evaluación de la estabilidad de las SAMs en función del tiempo de exposición a $TBACLO_4$34

4. Conclusiones.....40

Referencias bibliográficas.....41

Lista de tablas

Tabla 1. Condiciones de la voltamperometria cíclica reversible, diferencia de potenciales de pico anódico y catódico $E_{pa}-E_{pc}$, Potencial de media onda $(E_{pa}+E_{pc})/2$, cociente de corriente catódica y anódica ipc/ipa . Para las SAMs en función del tiempo de formación.....29

Tabla 2. Valor porcentual de la cuantificación de Fe2p, S2p, C1s y Au4f para las SAMs en función del tiempo de formación.....32

Tabla 3. Valor porcentual de la cuantificación de los contaminantes Cu2p y Ag3d para las SAMs en función del tiempo de formación.....34

Tabla 4. Condiciones de la voltamperometria cíclica reversible, diferencia de potenciales de pico anódico y catódico $E_{pa}-E_{pc}$, Potencial de media onda $(E_{pa}+E_{pc})/2$, cociente de corriente catódica y anódica ipc/ipa . Para las SAMs expuestas a $TBACLO_4$36

Tabla 5. Valor porcentual de la cuantificación de Fe2p, S2p, C1s y Au4f para las SAMs expuestas a $TBACLO_4$38

Lista de figuras

Figura 1. Representación esquemática de la estructura molecular de las SAMs sobre una superficie de oro.....14

Figura 2. Representación esquemática del proceso de organización de la SAM. A) Adsorción física espontánea, B) Adsorción química espontánea, C) Proceso de nucleación, D) Monocapa auto-organizada ideal (Figura tomada de [11])..... 15

Figura 3. Representación del modelo de una celda electroquímica..... 17

Figura 4. A. Barrido cíclico de potencial. B Voltagrama cíclico resultante (Figura tomada de [14]). 17

Figura 5. Componentes de análisis del espectro XPS general (Figura tomada de [19])..... 20

Figura 6. Fórmula estructural de la SAM mixta de (a) 11-ferrocenil-1-undecanotiol y (b) ácido 16-mercaptohexadecanoico.....26

Figura 7. Comportamiento electroquímico de las superficies de oro seleccionadas para evaluar la formación de las SAMs después de 5 horas, 16 horas y 20 horas.....27

Figura 8. Voltamperograma cíclico del sustrato de oro (0h) y las SAMs mixtas formadas durante los tiempos de 5 horas, 16 horas y 20 horas..... 29

Figura 9. Espectros XPS completo de los compuestos químicos de las SAMs mixtas formadas en diferentes tiempos, y sus contaminantes: Ag3d y Cu2p..... 30

Figura 10. Espectros XPS de los compuestos químicos de las SAMs formadas en diferentes tiempos. (a) Fe2p. (b) S2p. (c)C1s. (d) Au4f..... 32

Figura. 11 Comparación de las voltamperometrias cíclicas de las SAMs mixtas, (A) Antes y (B) Después de la exposición a TBACLO₄ durante diferentes tiempos: 0h, 4h y 8h.....35

Figura. 12 Comparación de las voltamperometrias cíclicas de las SAMs antes y después de exponerlas a TBACLO₄ durante los tiempos de (a) 4 horas y (b) 8 horas..... 35

Figura 13. Espectros XPS general de los compuestos químicos de las SAMs expuestas a TBACLO₄ durante diferentes tiempos: 0h, 4h y 8h..... 37

Figura 14. Espectros XPS de los compuestos químicos de las SAMs expuestas a TBACLO₄ durante diferentes tiempos. (a) Fe2p. (b) S2p. (c) C1s. (d) Au4f..... 38

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE MONOCAPAS MIXTAS DE 11-FERROCENIL-1-UNDECANOTIOL Y ÁCIDO 16-MERCAPTOHEXADECANOICO AUTO-ENSAMBLADAS EN UNA SUPERFICIE DE ORO ¹

AUTOR: KAREN MARCELA CARRILLO CHACÓN ²

PALABRAS CLAVES: Monocapas auto-ensambladas mixtas, espectroscopia XPS, voltamperometría cíclica.

DESCRIPCIÓN:

Se presentan las monocapas auto-ensambladas (SAMs) como una alternativa para modificar superficies sólidas aplicables al estudio de transferencia de electrones interfacial, electrónica molecular, sensores, biosensores, entre otras. En esta pasantía de investigación se evaluó la formación de SAMs mixtas de 11-ferrocenil-1-undecanotiol y ácido 16-mercaptohexadecanoico en función del tiempo, y su estabilidad ante la exposición a perclorato de tetrabutilamonio ($TBACLO_4$). Para diferentes tiempos se formaron SAMs mixtas sobre una superficie de oro, y se caracterizaron mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS) y voltamperometría cíclica (CV). Una vez escogido el tiempo más óptimo para la formación completa de la SAM, se evaluó el efecto de la exposición a $TBACLO_4$ durante diferentes intervalos de tiempo mediante la caracterización con XPS y CV. Como resultado, se observó una dependencia directa entre el tiempo de formación de la SAM y la calidad de empaquetamiento de la misma con tendencia a estabilizarse entre las 16 y 20 horas, mientras que la solución de $TBACLO_4$ generó variaciones negativas en la estabilidad de la SAM degradándolas paulatinamente.

¹ Pasantía de investigación

² Facultad de ciencias. Escuela de Física. Director: Sandra Patricia Corzo Mantilla. Co-Director: David Alejandro Miranda Mercado.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE FORMATION AND STABILITY OF MIXED MONOLAYERS OF 11-FERROCENYL-1-UNDECANETHIOL AND ACID 16-MERCAPTOHEXADECANOIC SELF-ASSEMBLED IN A GOLD SURFACE ³

AUTHOR: KAREN MARCELA CARRILLO CHACÓN ⁴

KEYWORDS: Self-assembled mixed monolayer, XPS spectroscopy, cyclic voltammetry

DESCRIPTION:

The self-assembled monolayers (SAMs) are presented as an alternative to modify solid surfaces applicable to the study of interfacial electron transfer, molecular electronics, sensors, biosensors, among others. In this research internship the formation of mixed SAMs of 11-ferrocenyl-1-undecanethiol and 16-mercaptohexadecanoic acid was evaluated as a function of time, and its stability against exposure to tetrabutylammonium perchlorate ($TBACLO_4$). For different times, mixed SAMs were formed on a gold surface, and were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and cyclic voltammetry (CV). Once the most optimal time for the complete formation of the SAM was chosen, the effect of exposure to $TBACLO_4$ was evaluated during different time intervals by characterization with XPS and CV. As a result, a direct dependence was observed between the formation time of the SAM and its packaging quality with a tendency to stabilize between 16 and 20 hours, while the $TBACLO_4$ solution generated negative variations in stability SAM gradually degrading them.

³ Research internship

⁴ Facultad de ciencias. Escuela de Física. Director: Sandra Patricia Corzo Mantilla. Co-Director: David Alejandro Miranda Mercado.

Introducción

La superficie de los metales tiene la particularidad de adsorber el material orgánico del ambiente que lo rodea, de esta forma, logran disminuir la energía libre de la interfaz entre la superficie metálica y el ambiente. Estos adsorbatos alteran las propiedades interfaciales, (humectabilidad, conductividad, resistencia a la corrosión, etc.) con una influencia significativa en la estabilidad del metal. Sin embargo, aquellas superficies que poseen un recubrimiento con materiales adventicios no presentan funciones químicas específicas, y la reproducibilidad de sus propiedades físicas es nula. Por tal razón, se presentan las monocapas autoensambladas (SAMs por su iniciales en inglés '*Self assembled monolayers*') como un sistema simple que permite la adaptación de las propiedades interfaciales de metales, a través de la afinidad entre su funcionalidad química y el sustrato.

Las SAMs son estructuras moleculares, obtenidas a partir de la adsorción espontánea de moléculas orgánicas, desde una disolución o fase gaseosa, sobre la superficie de un metal. Las SAMs de alcanotioles sobre oro, han sido de gran interés en los últimos 20 años ya que la alta afinidad que presentan los tioles por las superficies de metales nobles, hace posible generar superficies orgánicas bien definidas con funcionalidades químicas específicas en la interfaz expuesta. La modificación de superficies sólidas mediante monocapas autoensambladas, se ha convertido en un sistema modelo para el estudio de la transferencia de electrones interfacial, el medio ambiente, electrónica molecular, sensores, biosensores, ingeniería de superficies, entre otras.

Las SAMs mixtas son monocapas que comprenden una mezcla de dos o más moléculas diferentes, a partir de la cual es posible combinar diferentes funcionalidades. Dependiendo de la funcionalidad terminal o de la variación en la longitud de cadena de las

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

monocapas producidas por autoensamblaje, es posible obtener una alta flexibilidad con respecto a diversas aplicaciones. Tal es el ejemplo de las SAMs de tioles de cadena larga, las cuales producen una superficie muy compacta y ordenada, que es capaz de proporcionar un microambiente similar al de una membrana, útil para inmovilizar moléculas biológicas. La alta selectividad que presentan las moléculas biológicas al ser integradas a un modo de transducción electroquímico capaz de reconocer analitos, presenta a las SAMs de tioles como una gran promesa para ser ejecutadas como biosensores eficientes y precisos.

La eficiencia de biosensores que incluyen monocapas en su ensamblaje depende de la uniformidad de la SAM. Para garantizar un correcto anclaje y organización de las moléculas sobre la superficie, se emplean diferentes técnicas de caracterización tales como: Microscopía de barrido por efecto túnel (STM), microscopía de fuerzas atómicas (AFM), espectroscopia Raman amplificada por superficies (SERS), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopia de capacitancia electroquímica (ECE), voltamperometría cíclica (CV), entre otras. Las técnicas de caracterización electroquímicas permiten conocer el comportamiento redox de las superficiales modificadas por SAMs. Específicamente la voltamperometría cíclica proporciona información útil acerca de los mecanismos de oxidación y reducción, evidenciando si el anclaje de las moléculas es el deseado; siendo las SAMs de alcanotioles terminados en ferroceno utilizadas ampliamente en estudios electroquímicos debido a su capacidad de realizar procesos reversibles de oxidación-reducción de un único electrón. Por otro lado, técnicas de estudios superficiales como la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), proporcionan información acerca de la estequiometría, estructura electrónica, y el estado químico de los elementos existentes en un material.

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

Esta pasantía de investigación se encuentra anidada en una tesis doctoral en la que se utilizan SAMs de moléculas tioladas para la preparación de superficies de biosensores, basados en espectroscopia de capacitancia electroquímica (ECE). En el estudio de biosensores basados en ECE, es de vital importancia caracterizar la superficie en la que interactúa la muestra con el biosensor, para así garantizar la sensibilidad, especificidad y reproducibilidad de los resultados. En este sentido, se desarrolla un estudio a nivel de pasantía de investigación, en el cual se utilizan espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X y voltamperometría cíclica, para caracterizar la formación de SAMs mixtas de 11-ferrocenil-1-undecanotiol y ácido 16-mercaptohexadecanoico sobre una superficie de oro, y evaluar su estabilidad al estar expuestas a perclorato de tetrabutilamonio ($TBACLO_4$), el cual se utiliza como medio base para las medidas de ECE.

1. Marco teórico

1.1 Monocapas autoensambladas de tioles

Se definen las monocapas autoensambladas (SAMs) como ensamblajes orgánicos organizados espontáneamente sobre la superficie de un sólido; cuyo proceso de formación se obtiene a partir de la adsorción de moléculas orgánicas, desde una disolución o fase gaseosa. La auto-organización describe un conjunto de procesos mediante el cual, un sistema desordenado, con componentes preexistentes, forma una estructura organizada como consecuencia de las interacciones locales entre estos componentes. El bajo costo energético implicado y la velocidad a la que ocurre este fenómeno, lo convierten en uno de los recursos más empleados por la naturaleza para la construcción de macroestructuras.

Diferentes tipos de SAMs han sido estudiados en los últimos 10 años: derivados de organosilicatos sobre superficies hidroxiladas, ácidos grasos sobre óxidos metálicos y organotioles sobre superficies metálicas y de semiconductores; siendo estas últimas, las que mayor interés han generado. Esto se debe a la gran afinidad de adsorción que presenta el grupo tiol sobre metales como el oro, plata y mercurio. Las estructuras de las monocapas han sido mayormente estudiadas sobre sustratos de oro, ya que este es un metal inerte que no reacciona con el O_2 atmosférico, ni se oxida a temperaturas inferiores a su punto de fusión, facilitando su manipulación en condiciones normales.

La representación ideal de un esquema estructural de SAMs de tioles formadas sobre una superficie de oro, se ilustra en la figura 1 y se compone de tres partes básicas: El grupo de anclaje, la cadena hidrocarbonada y el grupo terminal. El grupo de anclaje se caracteriza

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

por presentar una alta afinidad por el sustrato, tal es el caso de las SAMs de alcanotioles sobre oro, cuyo enlace covalente le proporciona una alta estabilidad a la molécula. La cadena hidrocarbonada actúa como puente molecular entre el electrodo metálico y la solución, permitiendo la formación de una estructura densamente empaquetada con espesor específico. Finalmente, el grupo terminal funcional es el encargado de determinar las propiedades superficiales de la monocapa.

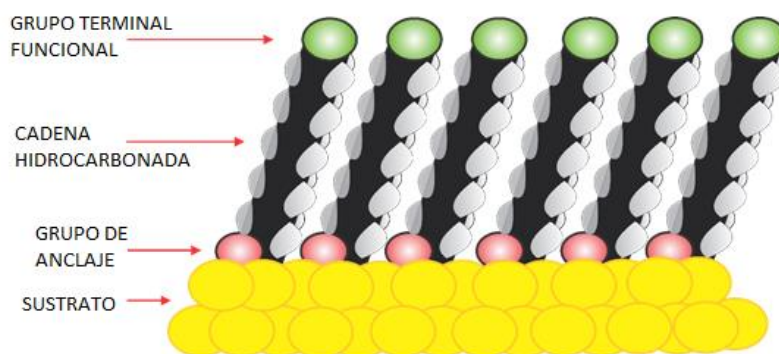


Figura 1. Representación esquemática de la estructura molecular de las SAMs sobre una superficie de oro

La forma más simple de describir el proceso de ensamblado de alcanotioles sobre oro, consiste en la descripción de una serie de cuatro etapas (Figura 2). La etapa inicial implica la adsorción física espontánea de las moléculas, seguida de una adsorción química espontánea. Durante estas etapas, las moléculas se alinean paralelamente a la superficie del sustrato formando dominios ordenados. Luego, al agregar más moléculas, ocurre una transición paralela-vertical respecto a la superficie. Seguido a la anterior fase, la organización comienza a ser gobernada por interacciones de Van der Waals, resultando en un aumento discreto del ángulo entre las cadenas hidrocarbonadas y la superficie del sustrato. Durante la etapa de nucleación, aquellos dominios ya formados y organizados proporcionan un aumento

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

en la adsorción de otras moléculas en lugares cercanos, permitiendo el máximo recubrimiento de la SAMs, para finalmente obtener las monocapas auto-organizadas densamente empaquetadas.

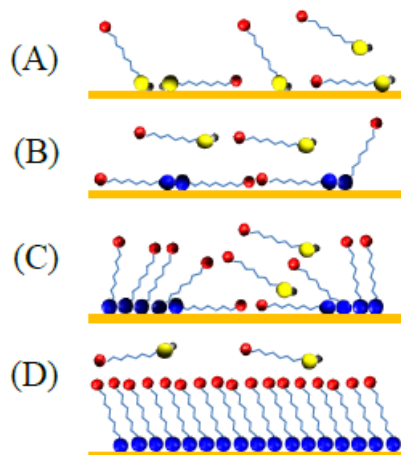


Figura 2. Representación esquemática del proceso de organización de la SAM. A) Adsorción física espontánea, B) Adsorción química espontánea, C) Proceso de nucleación, D) Monocapa auto-organizada ideal (Figura tomada de Coelho, 2007).

Uno de los protocolos experimentales más utilizados en la preparación de las SAMs desde una fase líquida, consiste en la inmersión de un sustrato de oro limpio en una disolución etanólica diluida del tiol durante 12-18 horas a temperatura ambiente. Sin embargo, existe una serie de factores experimentales que pueden afectar la estructura de la SAM resultante y la velocidad de formación, como son:

- El Disolvente: El etanol es el disolvente más utilizado para preparar las SAMs, esto se debe a su carácter polar, que permite la formación de monocapas densamente empaquetadas.
- La temperatura: Un aumento en la temperatura durante el proceso de formación producirá una reducción en los defectos en las SAMs

- La concentración de tiol y el tiempo de inmersión: Presentan una relación inversa, ya que un aumento en el tiempo de deposición conlleva a una disminución de la concentración de tiol para la obtención de una monocapa con iguales características.

1.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica de microelectrólisis, que aporta información sobre las reacciones químicas asociadas a procesos de transferencia electrónica; permitiendo estudiar las estructuras de la interfaz, y las propiedades redox de compuestos químicos. Una de las características más importantes de esta técnica es su versatilidad, que facilita la identificación de potenciales de oxidación y reducción, proporcionando un rango amplio de potenciales con una escala de tiempo variable.

La VC se realiza en una celda electroquímica de tres electrodos como la ilustrada en la figura 3. El electrodo de referencia impone un valor de potencial constante y conocido, respecto al cual se mide el potencial en el que ocurre el proceso de reducción u oxidación a estudiar. El contraelectrodo que se caracteriza por ser no polarizable; y en el electrodo de trabajo ocurren las reacciones de interés para la investigación. La medida se realiza en una solución electrolítica adecuada, que disminuye corrientes de migración como consecuencia del movimiento de partículas cargadas en el campo eléctrico.

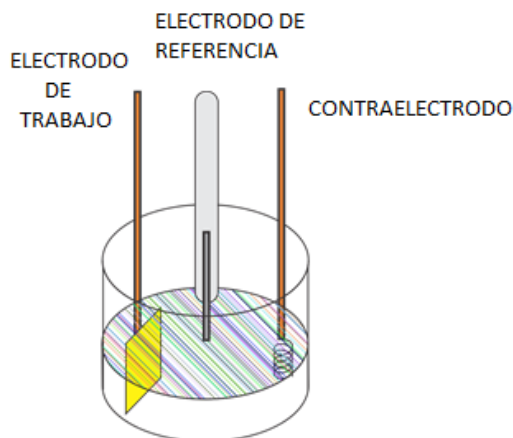


Figura 3. Representación del modelo de una celda electroquímica

El desarrollo experimental se basa en la aplicación de un barrido de potencial al electrodo de trabajo, denominado barrido triangular de potencial, el cual es de forma lineal y va en sentido directo e inverso, iniciando con un valor inicial E_i hasta un valor final E_f . El registro de la respuesta a la perturbación se denomina voltagrama, y se representa como la corriente en función del potencial aplicado. Cuando la corriente es graficada, se obtienen curvas de corriente vs potencial (i vs. E), las cuales aportan información acerca del potencial redox, las velocidades de las reacciones electroquímicas de los compuestos, y la concentración de especies electroactivas. (Ver figura 4).

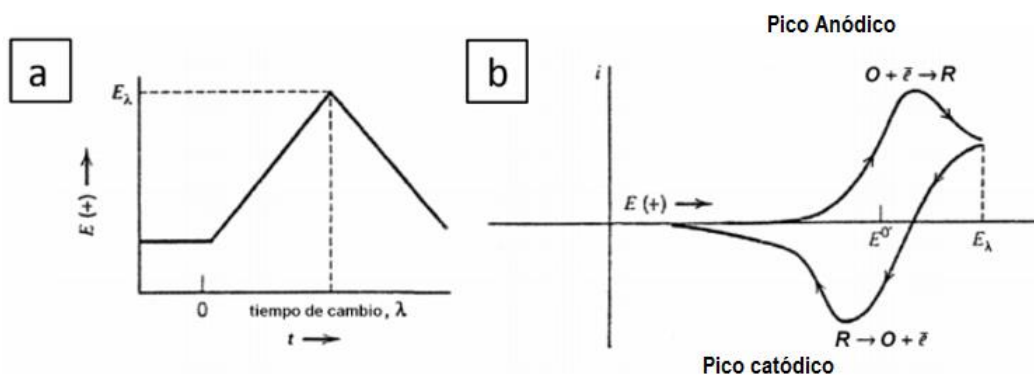


Figura 4. (A). Barrido cíclico de potencial. (B) Voltagrama cíclico resultante (Figura tomada de Daza, 2011).

1.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS)

El auge de las técnicas de análisis de superficies tiene sus inicios en la década de 1960, junto al desarrollo de la espectroscopia electrónica. La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), es el método de caracterización de superficies más utilizado hoy en día. Su eficacia se debe a que es una técnica cuantitativa no destructiva, que aporta un alto contenido de información de la muestra a estudiar; tal como, el estado químico, estequiometría y estructura electrónica de los elementos existentes en un material. Los fundamentos de la técnica XPS, están íntimamente ligados al desenvolvimiento de la teoría de dualidad onda-partícula, la cual tiene su origen en las investigaciones del efecto fotoeléctrico descubierto en 1883 por Heinrich Hertz. El efecto fotoeléctrico es un fenómeno en el cual, los electrones son emitidos de la materia (Sólido, líquida, gaseosa) debido a la interacción con una radiación electromagnética. Los electrones emitidos se denominan *fotoelectrones*. Para un átomo libre se cumple la relación de Einstein

$$h\nu = E_k + E_B \quad (1)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón excitante, E_k es la energía cinética del electrón emitido y E_B es la energía de ligadura del electrón en el átomo; la cual se define como la energía positiva necesaria para expulsar el electrón del átomo, y situarlo a una distancia lejana de éste.

Cuando se analiza la superficie de un sólido, una energía adicional, denominada función de trabajo ϕ , es necesaria para remover un electrón del material, y se define como la energía mínima necesaria para llevar un electrón del nivel de Fermi al nivel de vacío. El

proceso fotoeléctrico en un sólido, se describe a partir del modelo de Berglund y Spicer, que se divide en tres etapas.

Etapas 1: Cuando existe una interacción entre el fotón incidente y un electrón del átomo del sólido, se genera una excitación en el electrón, llevándolo desde un nivel de energía inicial E_i hasta un estado libre $E_j = E_i + h\nu$.

Etapas 2: Cuando el electrón excitado se propaga hacia la superficie del sólido, se produce cualquiera de los siguientes sucesos:

- El electrón experimenta colisiones elásticas, permitiéndole llegar a la superficie del sólido con la misma energía cinética con la que fue expulsado del átomo. Estos electrones contribuyen a los picos fotoelectrónicos primarios del espectro XPS.
- El electrón experimenta colisiones inelásticas, perdiendo parte de la energía cinética con la cual fue expulsado del átomo.
- El electrón experimenta múltiples colisiones inelásticas, generando grandes pérdidas de energía cinética, de tal forma que un electrón secundario es obtenido y forma parte del espectro XPS.
- El electrón jamás logrará alcanzar la superficie del sólido.

Etapas 3: Cuando el electrón posee una energía suficiente para superar la barrera de la superficie del sólido, el efecto fotoeléctrico tiene la forma:

$$h\nu = E_B + E_k + \phi \quad (2)$$

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

Donde E_B es la energía de ligadura del electrón, E_k la energía cinética del electrón y ϕ la función de trabajo del sólido.

Los electrones de la capa interna de los átomos se cuantifican, por tal razón los espectros de energía resultantes presentan picos de resonancia característicos de la estructura electrónica de los átomos que conforman la superficie a analizar. Aquellos electrones que durante el proceso de fotoemisión tuvieron pérdidas nulas de energía, constituyen los picos fotoeléctricos primarios bien definidos. Por otro lado, aquellos electrones que sí experimentan pérdidas de energía, contribuyen a la señal de fondo (Background). También existen diversos picos XPS que no corresponden a la emisión de un electrón por una interacción directa con el fotón incidente; los más destacables son los picos Auger, los cuales se describen a partir de la descomposición de un electrón más energético para llenar el agujero vacío creado por el fotón de rayos X, combinado con la emisión de un electrón que posee una energía característica originada de la diferencia entre el estados involucrados durante el proceso (Ver figura 5).

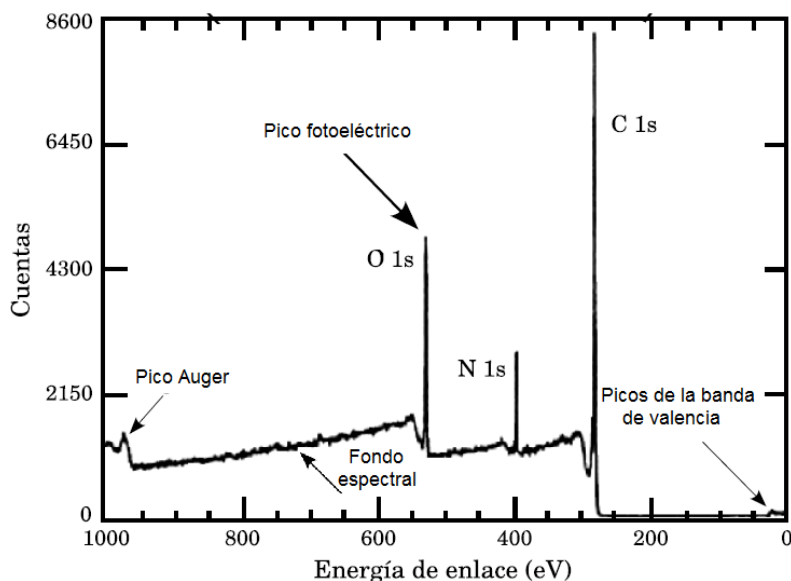


Figura 5. Componentes de análisis del espectro XPS general (Figura tomada de Br. Keibys, 2008).

Los espectros XPS se cuantifican en términos de intensidades y posiciones de picos. Aquellas intensidades máximas, representan la cantidad existente de un material en la superficie analizada, mientras que las posiciones de los picos indican la composición química y elemental. Existen otros valores que complementan el análisis del espectro, como el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM), el cual indica los cambios de estado químico (Cambio en el número de enlaces químicos) y las influencias físicas (Cambio en la condición de la muestra).

El montaje experimental de XPS se caracteriza por implementar una fuente de rayos X, un sistema de vacío, un analizador de energía, y un sistema de adquisición de datos. Durante el análisis, la muestra se expone al vacío con el fin de que los fotoelectrones emitidos viajen desde la muestra hasta el detector, sin presentar colisiones o desviaciones durante su trayectoria. Para lograr la emisión de los fotoelectrones, una fuente de rayos X es requerida, de tal forma que los rayos X producidos por el choque de un haz de electrones de alta energía contra un ánodo, colisionen contra un electrón de un nivel profundo de la muestra. Los fotoelectrones emitidos atraviesan un sistema analizador de energía, que permite únicamente el paso de electrones que se encuentran en cierto rango estrecho de energía. Una vez que éstos han pasado a través del analizador de energía, son contados. Para realizar un análisis de datos en XPS, diversos sistemas computarizados son utilizados, proporcionando los espectros interpretados por gráficas que representan el número de cuentas o intensidad, contra la energía cinética de los electrones.

2. Metodología experimental

2.1 Experimento 1: *Evaluación del empaquetamiento de la SAMs de acuerdo con el tiempo de formación.*

2.1.1 Pretratamiento de la superficie del electrodo. La superficie de oro se limpió con etanol, se lavó con agua Milli-Q y se secó con nitrógeno antes de ser sometida a una desorción electroquímica en una solución 0.5M de Hidróxido de sodio ($NaOH$) en una ventana de potencial entre $-1.5V$ y $-0.5V$, con velocidad de barrido de $100mV/s$. Una vez terminada la desorción, se realizó una limpieza electroquímica de la superficie en una solución 0.5M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) saturada con nitrógeno, y se realizaron 50 ciclos de CV variando el potencial entre $-0,2V$ y $1,5V$ a una velocidad de barrido de $100mV/s$. Se utilizó el último ciclo de la voltamperometria para evaluar el estado de la superficie, donde se buscó obtener el perfil característico del oro para proceder con la ejecución de la siguiente etapa, de lo contrario se repitió el pretratamiento del electrodo.

2.1.2 Formación de las monocapas mixtas autoensambladas. Una vez finalizada la limpieza, se procedió con la formación de las SAMs por inmersión de los electrodos pretratados, en una solución 9:1 de 11-ferrocenil-1-undecanotiol y ácido 16-mercaptohexadecanoico disuelto en etanol. Con el fin de estudiar la evolución de las SAMs en función del tiempo de formación, cada electrodo se dejó en la solución durante los tiempos seleccionados: 5h, 16h, 20h y 168h. Cumplidos los tiempos, se eliminaron los excesos mediante el lavado con etanol y agua Milli-Q, y se secaron con nitrógeno gaseoso. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

2.1.3 Caracterización de las SAMs mediante voltamperometría cíclica (CV). Una vez ensamblada la monocapa, se caracterizó la superficie modificada por voltamperometría cíclica en una solución de Perclorato de tetrabutilamonio ($TBACLO_4$) 20mM disuelto en acetonitrilo y H_2O en una relación 20:80. Las medidas se realizaron con un potenciostato PGSTAT204 de Autolab implementando una celda electroquímica de tres puntas. La velocidad de barrido de la CV fue de 100mV/s para una ventana de potencial de $-0.1V$ a $0.5V$ con relación a un electrodo de referencia $Ag/AgCl(NaCl)$ 3M.

2.1.4 Caracterización de las SAMs mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Los experimentos XPS se grabaron usando la plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS / UPS construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Durante el análisis la presión en la cámara de análisis fue aproximadamente $1 \times 10^{-9} [Pa]$. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al $K\alpha$ monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 30 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un *Flood Gun* (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a $58\mu A - 3.0eV$. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis. Una vez ensamblada la monocapa, se caracterizó la superficie modificada por voltamperometría cíclica en una solución de Perclorato de tetrabutilamonio ($TBACLO_4$) 20mM disuelto en acetonitrilo y H_2O en una relación 20:80. Las medidas se realizaron con un potenciostato PGSTAT204 de Autolab implementando una celda electroquímica de tres puntas. La velocidad de barrido de

la CV fue de 100mV/s para una ventana de potencial de $-0.1V$ a $0.5V$ con relación a un electrodo de referencia $Ag/AgCl(NaCl) 3M$.

2.2 Experimento 2: *Evaluación de la estabilidad de las SAMs en función del tiempo de exposición a $TBACLO_4$*

2.2.1 Pretratamiento de la superficie del electrodo. La superficie de oro fue sometida a limpieza por ultrasonido en etanol. Al finalizar el ultrasonido se jugó la superficie con agua MilliQ y se secó con gas de nitrógeno.

2.2.2 Exposición de las SAMs a $TBACLO_4$. Para este experimento se seleccionó un tiempo de formación de las monocapas de 16 horas. Una vez cumplido este tiempo, se procedió a caracterizar las superficies mediante voltamperometría cíclica (Ver sección 3.1.3), para finalmente exponerlas a una solución de $TBACLO_4$, durante 0h, 4h y 8h; tiempos seleccionados para evaluar la estabilidad de las SAMs. Una vez finalizado los tiempo de exposición a $TBACLO_4$, se caracterizaron nuevamente las SAMs mediante las técnicas CV y XPS (Ver secciones 3.1.3 y 3.1.4

3. Resultados y discusión

3.1 Experimento 1: *empaquetamiento de las SAMs de acuerdo con el tiempo de formación*

Durante el desarrollo de esta primera parte experimental, se evaluó la formación de monocapas mixtas auto-ensambladas en función del tiempo, mediante el uso de voltamperometría cíclica y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. La SAM mixta se compone de dos moléculas: 11-ferrocenil-1-undecanotiol y ácido 16-mercaptohexadecanoico en una relación 9:1 (Ver figura 6). La molécula de la figura 6(a) posee un ferroceno como grupo funcional que está unido a un tiol mediante una cadena carbonada, mientras que la figura 6(b) posee un hidroxilo como grupo funcional unido a un tiol mediante una cadena carbonada.

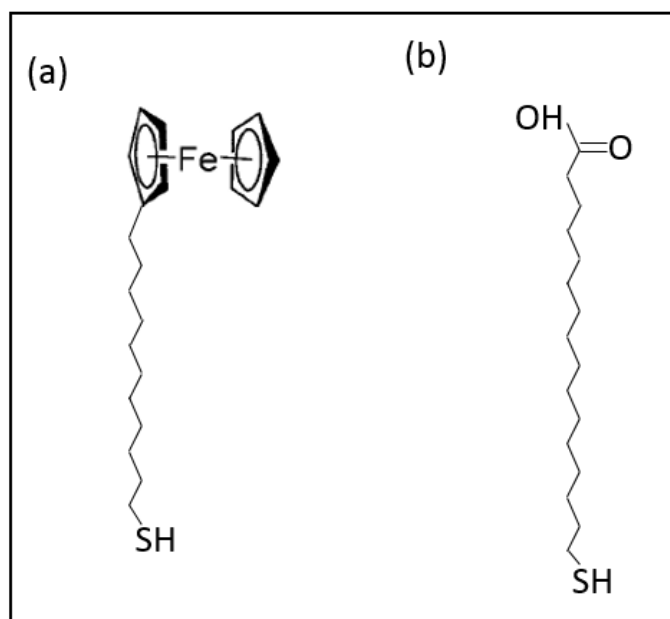


Figura 6. Fórmula estructural de la SAM mixta de (a) 11-ferrocenil-1-undecanotiol y (b) ácido 16-mercaptohexadecanoico

Con el objetivo de conseguir las mejores condiciones del sustrato de oro, se realizó una limpieza electroquímica en ácido sulfúrico de los electrodos escogidos para los diferentes tiempos de formación de las SAMs; los cuales presentaron picos redox característicos del oro en un medio ácido (figura 7).

En la figura 7 se puede observar que las condiciones iniciales de las superficies seleccionadas para las medidas de 5, 16 y 20 horas son similares y presentan el perfil característico del oro, por lo que se puede inferir que la superficie está limpia y es óptima para la formación de la monocapa. La superficie correspondiente a 5 horas (color negro en la gráfica) presentó una disminución en el pico de reducción de óxido, lo cual puede ser asociado a una menor rugosidad.

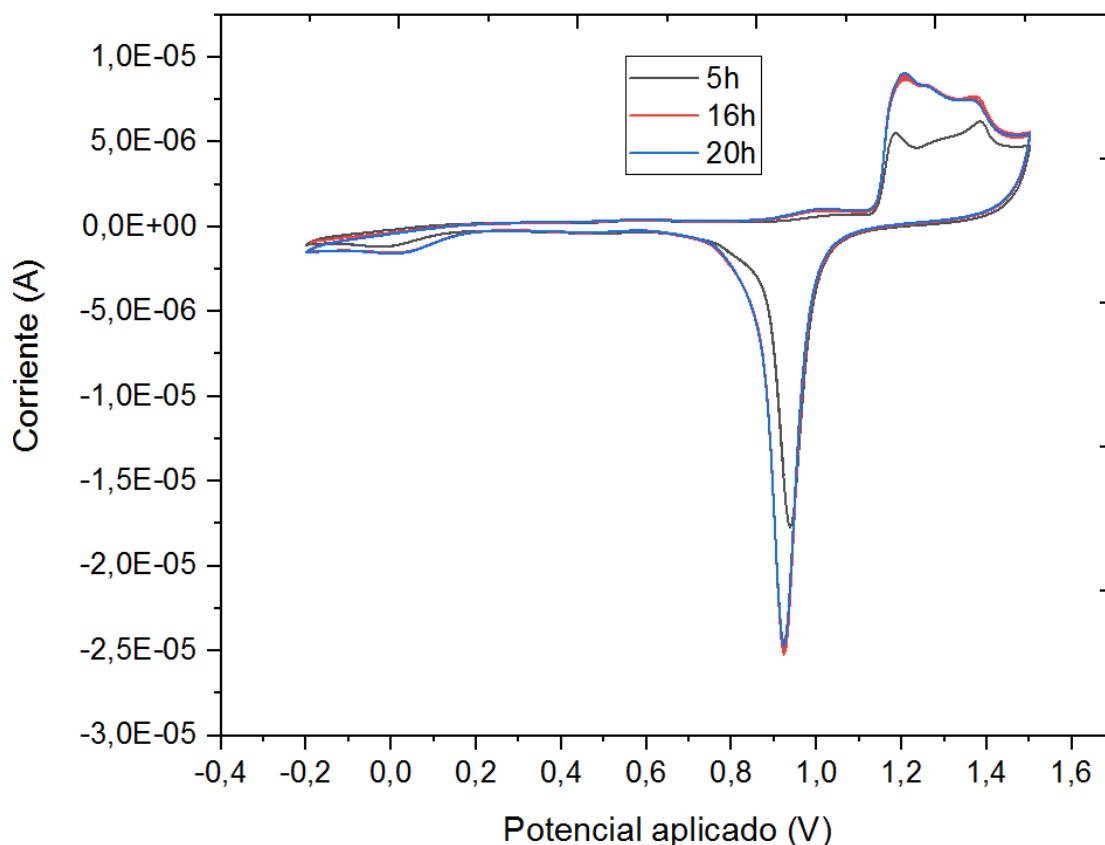


Figura 7. Comportamiento electroquímico de las superficies de oro seleccionadas para evaluar la formación de las SAMs después de 5 horas, 16 horas y 20 horas.

Una vez finalizada la etapa de limpieza y cumplidos los tiempos de formación de las SAMs, se procedió a realizar la caracterización mediante la técnica electroquímica de CV. La figura 8 presenta un conjunto de voltamperogramas de los diferentes tiempos de formación de las SAMs, siendo 0 horas el sustrato de oro limpio. Como resultado de las mediciones electroquímicas se obtuvo picos de ondas redox entre los 0,4 y 0,46 V; los cuales están de acuerdo con los reportados en investigaciones anteriores, confirmando las reacciones redox del grupo ferroceno inmovilizado sobre una superficie de oro. A partir de las 5 horas se observa un crecimiento en los picos de corriente; tal incremento corresponde al ensamble y ordenamiento de la SAM sobre el sustrato de oro, siendo óptimo el correspondiente a los tiempos de 16 y 20 horas, ya que a las 5 horas de formación el ensamble y ordenamiento de

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

la SAM es incompleto debido a que el pico de corriente es mucho menor. De los resultados anteriores es posible confirmar que el comportamiento redox de las SAMs está controlado por la presencia de grupos ferrocenos, adicionalmente se presenta una dependencia entre los picos de corriente y el tiempo de formación de las SAMs, atribuyendo una mejora en la calidad de empaquetamiento de la SAM en el tiempo.

Los datos electroquímicos extraídos de los voltamperogramas como la separación de los picos redox ($E_{pa} - E_{pc}$), el cociente entre los picos de corriente catódica y anódica (i_{pc}/i_{pa}), y el potencial de media onda ($(E_{pa} + E_{pc})/2$) se registran en la tabla 1. Al analizar la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico, se obtienen valores menores a los 0.06 V para cada tiempo, lo cual es característico de un proceso reversible y es el esperado durante las mediciones electroquímicas ya que garantiza que los procesos de oxidación y reducción permanezcan constantes, y que la superficie no presente modificaciones. También se comprobó la reversibilidad del experimento mediante el cociente de los picos de corriente catódica y anódica para procesos de electro-oxidación, siendo 1 el valor esperado para cada una de las relaciones. Finalmente, el potencial de media onda obtenido para las monocapas estudiadas (entre 0.44 y 0.46 V) están en el rango de potencial esperado para una monocapa formada a partir de derivados de ferroceno, que contienen un grupo carbonilo.

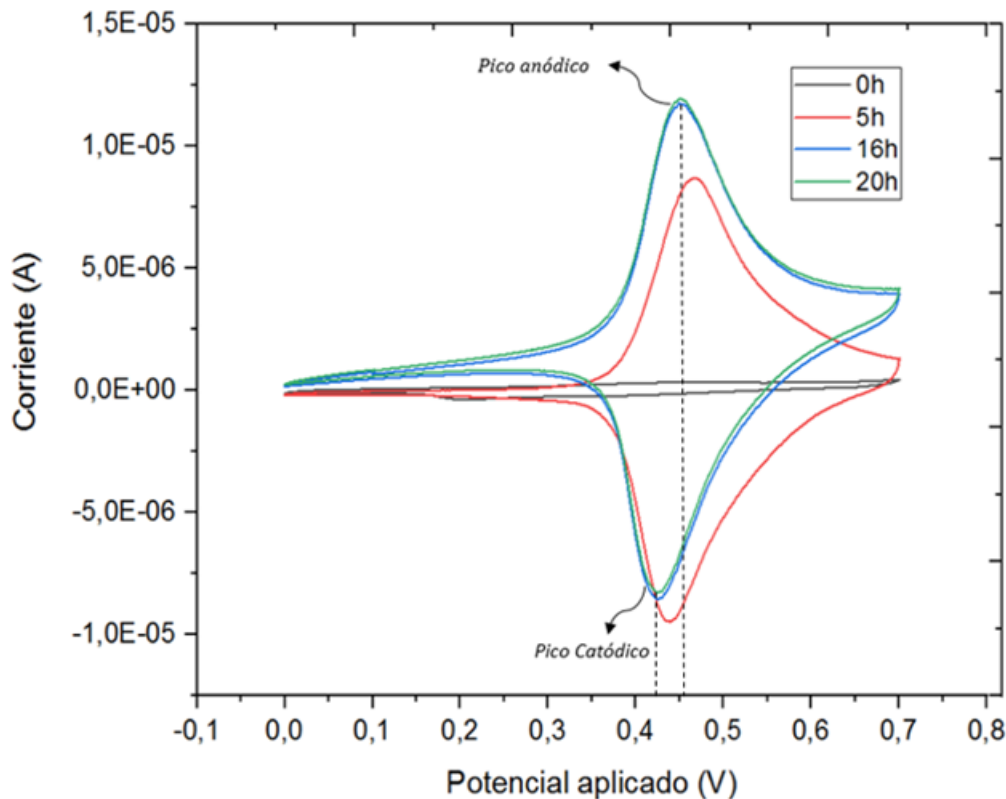


Figura 8. Voltamperograma cíclico del sustrato de oro (0h) y las SAMs mixtas formadas durante los tiempos de 5 horas, 16 horas y 20 horas.

Tabla 1.
Condiciones de la voltamperometria cíclica reversible

Horas	$E_{pa} - E_{pc}$ (V)	$(E_{pa} - E_{pc})/2$ (V)	i_{pc}/i_{pa}
5	0.03	0.46	1.07
16	0.03	0.44	0.68
20	0.03	0.44	0.7

Diferencia de potenciales de pico anódico y catódico $E_{pa}-E_{pc}$. Potencial de media onda $(E_{pa}+E_{pc})/2$. cociente de corriente catódica y anódica i_{pc}/i_{pa} .
Para las SAMs en función del tiempo de formación

Los espectros XPS se cuantifican en términos de intensidades y posiciones de picos, por lo tanto, las intensidades máximas representan la cantidad existente de un material en la superficie analizada, mientras que las posiciones de los picos indican la composición química y elemental. De acuerdo a lo anterior, se procede a analizar los datos extraídos del espectro

XPS como: la posición de los picos de energía de unión y la cuantificación porcentual de los elementos químicos que conforman la SAM.

La figura 9 corresponde a un conjunto de espectros XPS generales de las muestras de las SAMs mixtas, formadas durante diferentes tiempos: 5h, 16h y 20h. En estos espectros se obtienen los compuestos químicos esperados durante la formación de la monocapa, tales como: el hierro Fe2p del cual está compuesta principalmente la SAM, el carbono C1s relacionado a la cadena carbonada, el azufre S2p representativo de los grupos tiol, y el Au4f del cual está compuesto la superficie sobre la cual se ensambla la SAM.

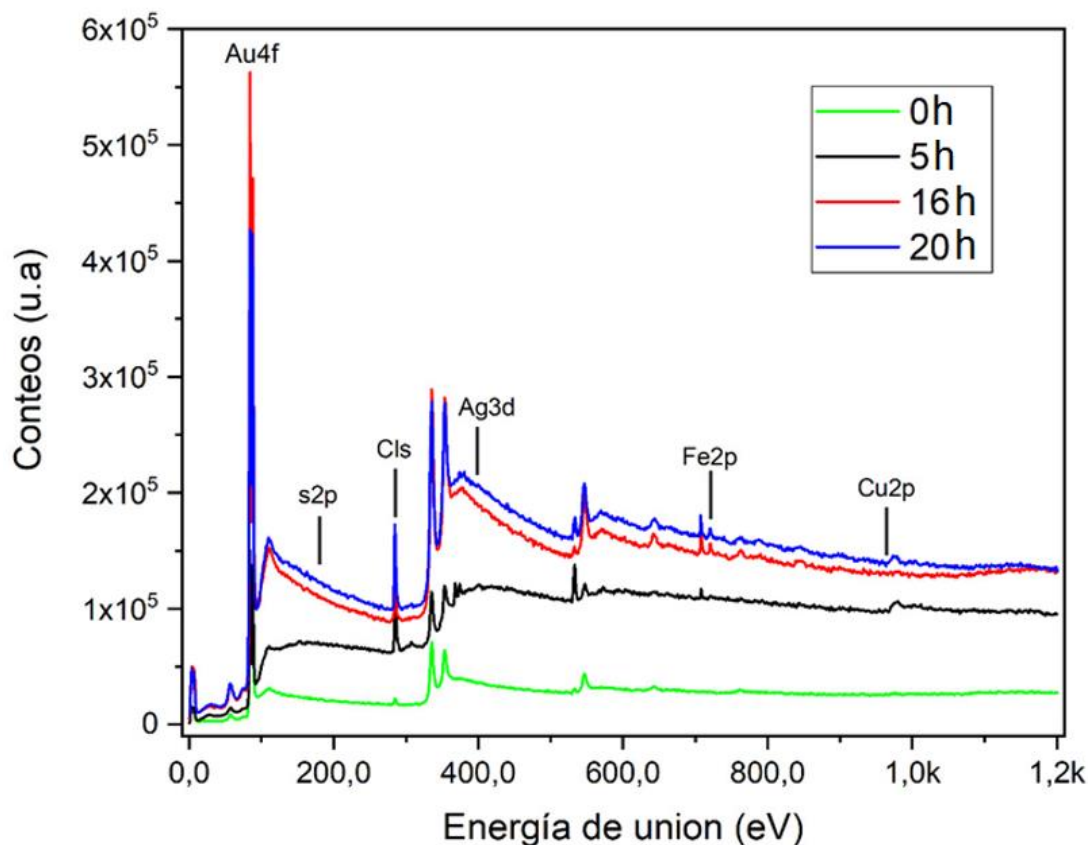


Figura 9. Espectros XPS completo de los elementos químicos de las SAMs mixtas formadas en diferentes tiempos, y sus contaminantes: Ag3d y Cu2p.

La figura 10 corresponde a un conjunto de espectros XPS de los elementos químicos que conforman las SAMs mixtas formadas durante diferentes tiempos. En la figura 10(a) se observa un aumento en la intensidad de los picos de Fe2p a medida que el tiempo de formación incrementa, siendo la de 16 y 20 horas muy cercanas entre sí. En la figura 10(b), también se observa un crecimiento en la intensidad del pico S2p cuando el tiempo de formación aumenta, sin embargo, tal crecimiento es mucho menor que el presentado por los picos de Fe2p, indicando que el número total de moléculas de tiol ancladas en el sustrato presenta poca variación en los tiempos evaluados, mientras que el número de moléculas de ferrocenil en el sustrato aumenta. Tal comportamiento es atribuido a la interacción inmediata (del orden de pocos segundos) entre los tioles y el oro, mientras que los ferrocenos presentes en la monocapa sufren procesos de organización en el orden de horas, y entre más organizada esté la monocapa, mayor cantidad de ferrocenos quedarán expuestos a la superficie. La figura 10(c) presenta un incremento en la intensidad de los espectros XPS de C1s a medida que avanza el tiempo de formación. Los anteriores resultados se comprueban con los datos obtenidos de la cuantificación de las intensidades de los picos de alta resolución (Ver figura 10) que representan la cantidad porcentual existente de los elementos químicos que conforman la monocapa, y están registrados en la tabla 2. Los anteriores comportamientos establecen una dependencia del ensamble y ordenamiento de la SAM, con respecto al tiempo de formación; resultado también obtenido en las mediciones con voltamperometría cíclica.

Tabla 2.
Cuantificación elemental

Horas	C1s	S2p	Fe2p _{3/2}	Fe2p _{1/2}	Au4f	O1s
0	22.65	0	0	0	68.47	5.88
5	67.99	0.79	0.91	0.82	12.03	15.2
16	52.06	1.22	2.21	2.03	38	3.18
20	56.54	1.41	1.98	1.84	30.17	7.49

Valor porcentual de la cuantificación de Fe2p, S2p, C1s y Au4f para las SAMs en función del tiempo de formación

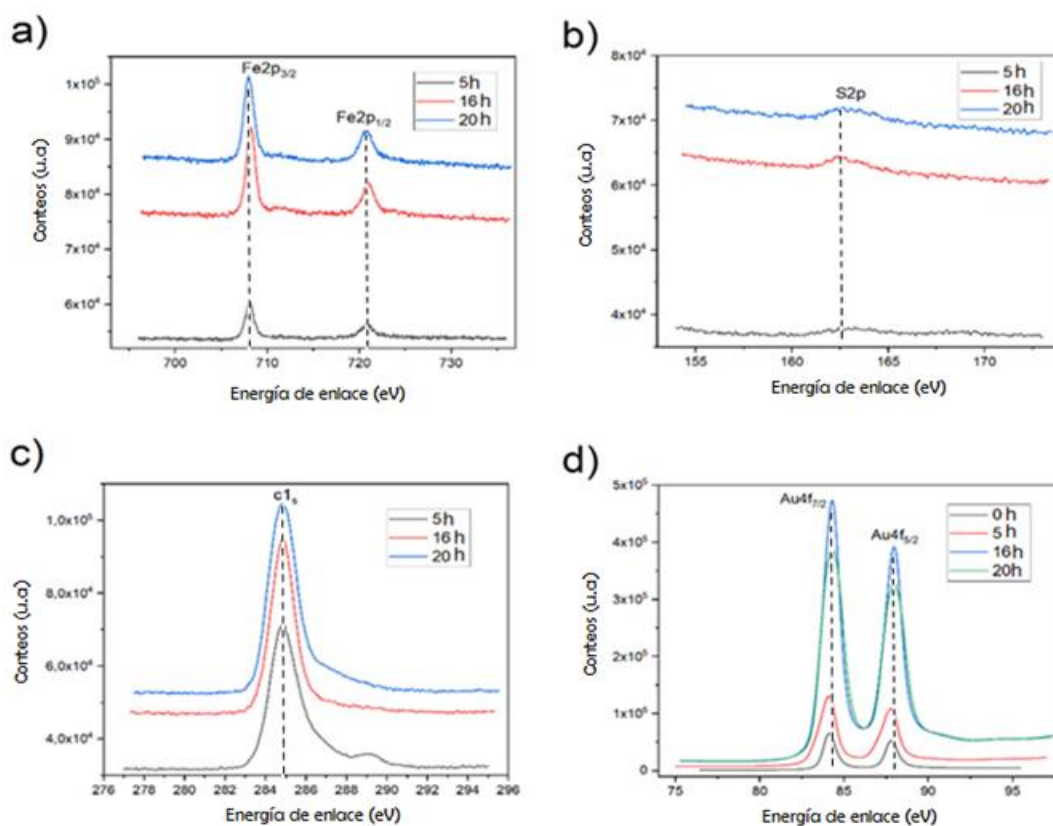


Figura 10. Espectros XPS de los elementos químicos de las SAMs formadas en diferentes tiempos. (a) Fe2p. (b) S2p. (c) C1s. (d) Au4f

Analizando la posición de los picos de energía de unión de cada uno de los elementos químicos que conforman la monocapa, se observa que los valores correspondientes a los niveles Fe2p_{3/2} y Fe2p_{1/2} se ubican entre los 708 y 721 eV, y concuerdan con los reportados

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

para la adsorción del ferroceno. Para la región S2p la posición de los picos de energía se presentan a 162.8 eV para las 16 horas, y 162.7 eV para las 20 horas, lo cual es característico de los tioles unidos a superficies de oro, confirmando la formación esperada del enlace covalente entre el tiol orgánico y el sustrato de oro [28]. Sin embargo para el tiempo de 5 horas la energía fue mayor a los 163 eV, que se atribuye a grupos tiol no unidos covalentemente al sustrato, indicando que la cobertura superficial no ha sido completada debido al corto tiempo de formación de la SAM, y la organización molecular está incompleta. El espectro XPS de C1s está compuesto por un único pico con energía de unión de 284.8 eV para cada tiempo de formación, esto es atribuido a la presencia de los átomos de carbón en las moléculas. Finalmente se obtienen los dobletes de energía esperados para los niveles Au4f_{7/2} (entre los 84.1 y 84.3 eV) y Au4f_{5/2} (entre los 87.8 y 88 eV), correspondientes a todos los casos anteriormente registrados.

Para comprobar la unión entre S y Fe, se determinó la relación [S]/[Fe] cuyos resultados fueron: 0,8 para 5 horas, 0,6 para 16 horas, y 0,6 para 20 horas. En este caso, teniendo en cuenta que se trabajó con una monocapa mixta de 11-ferrocenil-1-undecanotiol y ácido 16 mercaptohexadecanoico (9:1), el valor esperado de [S]/[Fe] es 0,9, ya que sólo el 90% de las moléculas presentes en la monocapa tienen un grupo ferroceno C₁₀H₁₀Fe, mientras que el 100% de las molécula contienen un grupo tiol (-SH), y al aumentar el tiempo de formación de la monocapa ocurre un proceso de organización donde los grupos ferroceno quedan más expuestos superficialmente hasta estabilizarse, lo que puede explicar por qué el valor de [S]/[Fe] cambia de 0,8 a 0,6 entre las 5 y las 16 horas.

Durante el proceso de formación de las SAMs, se presentaron contaminantes que fueron registrados en el espectro XPS general (Ver figura 9), cuya composición elemental

fue cuantificada y registrada en la tabla 3; informando un incremento en el porcentaje de $Cu2p$ y una disminución de $Ag3d$, a medida que aumenta el tiempo de formación de las SAMs.

Tabla 3.
Cuantificación elemental

Horas	$Cu2p$	$Ag3d$
5	0.15	2.11
16	0.56	0.74
20	0.15	0.42

valor porcentual de la cuantificación de los contaminantes $Cu2p$ y $Ag3d$ para las SAMs en función del tiempo de formación

3.2 Experimento 2: *evaluación de la estabilidad de las SAMs en función del tiempo de exposición a $TBACLO_4$*

Para evaluar la estabilidad de las SAMs en $TBACLO_4$ se formaron 3 monocapas por inmersión en la solución de tioles durante 16 horas, (mejor tiempo de formación de acuerdo con los resultados del experimento 1) cada una de las monocapas fue caracterizada por CV en $TBACLO_4$ y por XPS.

La figura 11(a) presenta los voltamperogramas obtenidos de la caracterización de cada una de las 3 monocapas justo después de cumplir las 16 horas de formación. Los voltamperogramas de la figura 11(b) corresponden a la caracterización de las mismas monocapas después de permanecer expuestas a $TBACLO_4$ durante 0 horas la primera, 4 horas la segunda y 8 horas la última. En esta última se observa una disminución en los picos de corriente a medida que aumenta el tiempo de inmersión en $TBACLO_4$. El anterior comportamiento atribuye un deterioro a la monocapa mixta al ser expuesta a una solución de $TBACLO_4$, lo cual puede ser fácilmente evidenciado en la figura 12, donde se comparan las

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

CV antes y después de la exposición a TBACLO₄ para las monocapas correspondientes a 4 hora y 8 horas.

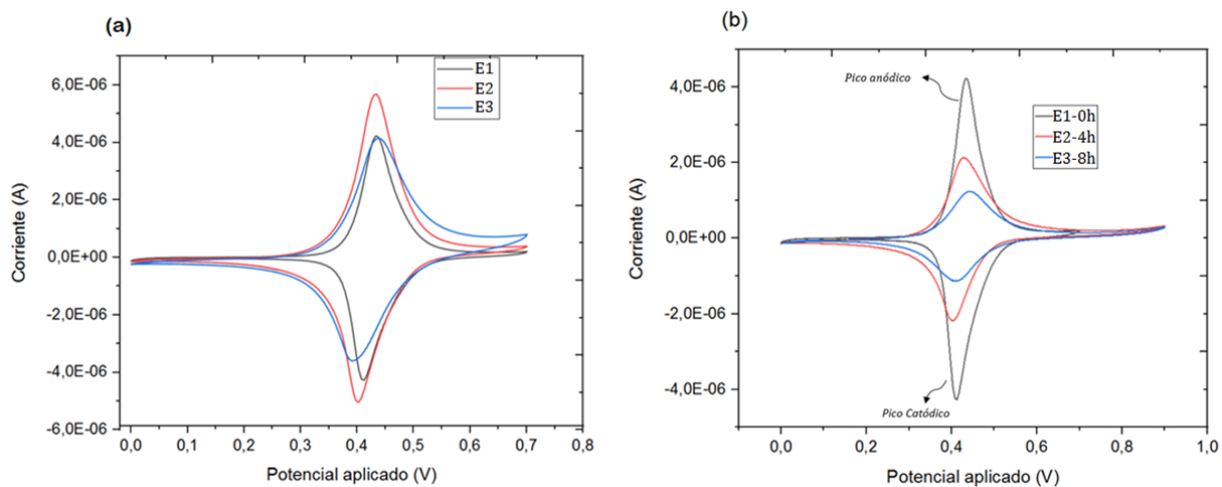


Figura. 11 Comparación de las voltamperometrias cíclicas de las SAMs mixtas, (A) Antes y (B) Después de la exposición a TBACLO₄ durante diferentes tiempos: 0h, 4h y 8h.

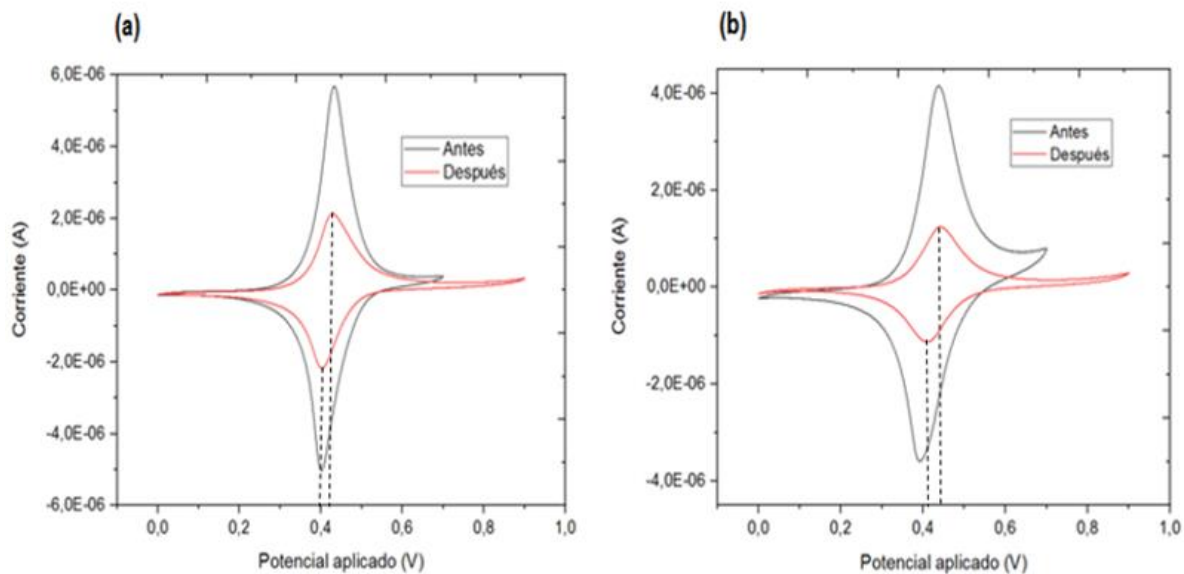


Figura. 12 Comparación de las voltamperometrias cíclicas de las SAMs antes y después de exponerlas a TBACLO₄ durante los tiempos de (a) 4 horas y (b) 8 horas

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

Al analizar la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico, y los cocientes entre los picos de corriente correspondientes a cada tiempo de exposición, se comprueba nuevamente que el sistema conserva su comportamiento reversible, pese a estar expuesto a $TBACLO_4$, y el potencial de media onda permanece estable en los valores admitidos para la especie estudiada (Ver tabla 4); indicando que la naturaleza de la superficie no ha sido alterada.

Tabla 4.
Condiciones de la voltamperometría cíclica reversible

Horas	$E_{pa} - E_{pc}$ (V)	$(E_{pa} - E_{pc})/2$ (V)	i_{pc}/i_{pa}
0	0.02	0.42	1.02
4 (Antes)	0.02	0.40	0.90
4 (Después)	0.01	0.41	1.00
8 (Antes)	0.03	0.42	0.90
8 (Después)	0.03	0.41	1.00

Diferencia de potenciales de pico anódico y catódico $E_{pa}-E_{pc}$.
Potencial de media onda $(E_{pa}+E_{pc})/2$. cociente de corriente catódica y anódica i_{pc}/i_{pa} . Para las SAMs expuestas a $TBACLO_4$

Los espectros XPS completos de las SAMs expuestas a $TBACLO_4$ se presentan en la figura 13, donde se observan nuevamente los compuestos químicos esperados de la monocapa, y obtenidos en la sección 5.1 ($Fe2p, S2p, C1s, Au4f$).

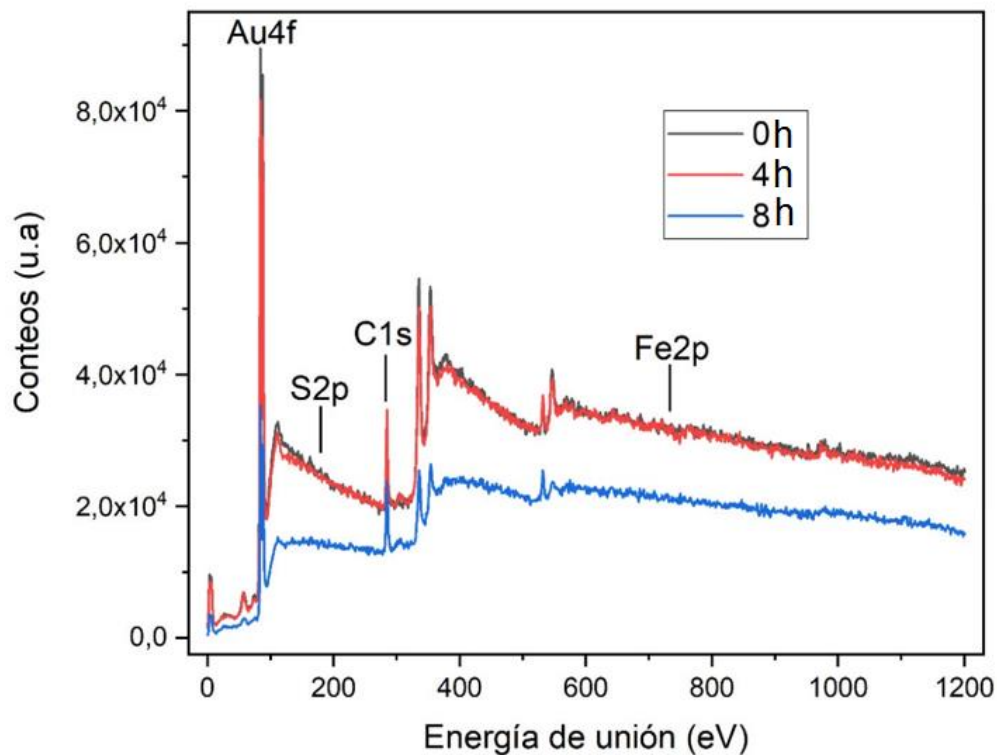


Figura 13. Espectros XPS general de los elementos químicos de las SAMs expuestas a $TBACLO_4$ durante diferentes tiempos: 0h, 4h y 8h.

Analizando las intensidades de los picos de energía de unión, se observa (en la figura 14(a)) una disminución en la intensidad de los picos Fe2p a medida que el tiempo de exposición aumenta, lo cual confirma que la naturaleza de la superficie no ha sido alterada, pero indica una pérdida en el cubrimiento superficial de los tioles proporcional al tiempo de exposición. Para el conjunto de espectros S2p ilustrado en la figura 14(b), se observa una disminución en la intensidad de los picos de 4 y 8 horas, lo cual sugiere una adsorción débil de las moléculas tioladas. En la figura 14(c) se presenta un crecimiento en la intensidad de los picos C1s, señalando una mayor concentración de la cadena carbonada a mayor tiempo de exposición. Finalmente, al analizar los porcentajes obtenidos en la cuantificación de la intensidad de los espectros elementales (registrados en la tabla 5), se evidencia una relación inversa entre la intensidad de los picos de los compuestos Fe2p, S2p, C1s, Au4f y el tiempo

de exposición de la monocapa en una solución de TBACLO₄, confirmando que se presenta un deterioro de la monocapa al ser expuesta a esta solución, la cual incrementa con el tiempo de exposición. Los resultados de la caracterización por XPS corroboran los de la caracterización por voltamperometría cíclica.

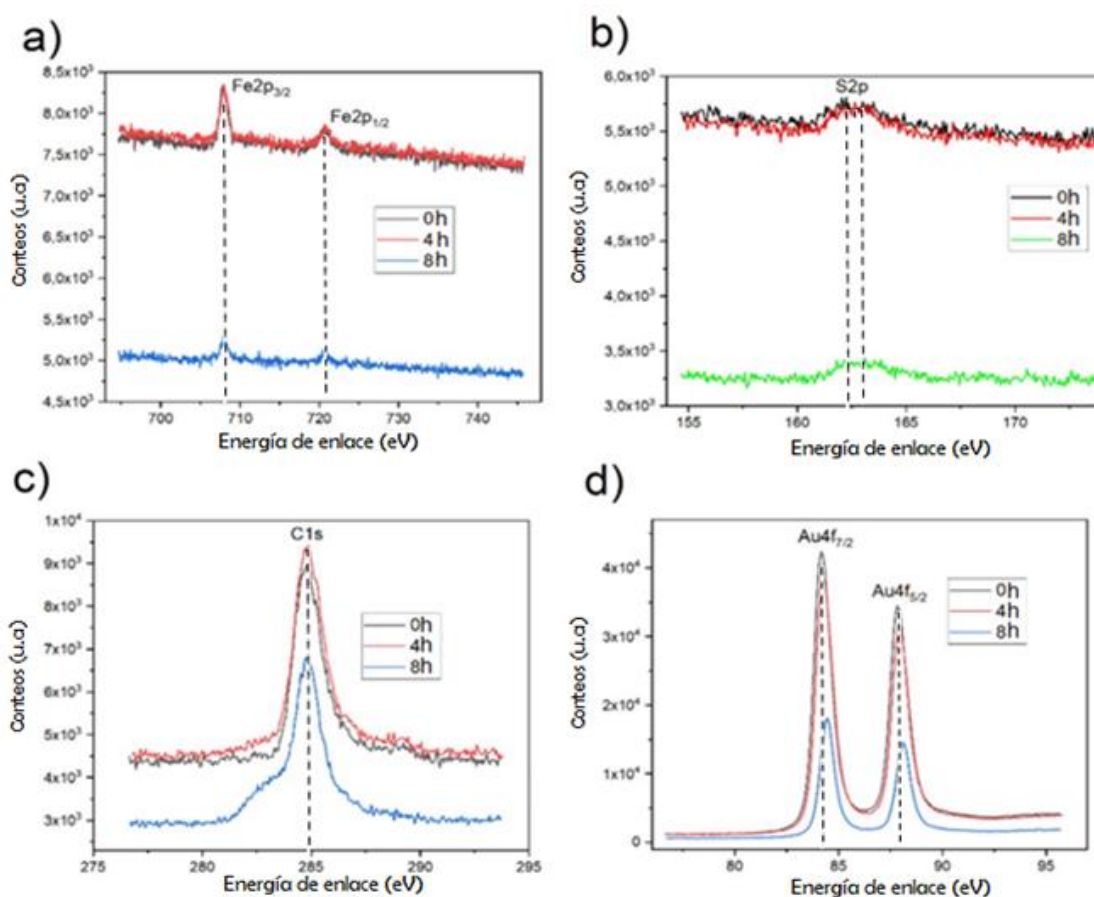


Figura 14. Espectros XPS de los elementos químicos de las SAMs expuestas a TBACLO₄ durante diferentes tiempos. (a) Fe2p. (b) S2p. (c) C1s. (d) Au4f

Tabla 5.
Cuantificación elemental

Horas	C1s	S2p	Fe2p _{3/2}	Fe2p _{1/2}	Au4f	O1s
0	48.60	2.30	1.04	0.70	25.02	9.89
4	52.10	1.70	0.75	0.45	24.05	9.72
8	65.49	2.32	0.27	0.50	13.54	11.76

Valor porcentual de la cuantificación de Fe2p, S2p, C1s y Au4f para las SAMs expuestas a TBACLO₄

Analizando nuevamente la posición de los picos de energía de unión, se observa que los valores correspondientes a los niveles $\text{Fe}2p_{3/2}$ y $\text{Fe}2p_{1/2}$ ubicados a 708 y 720.8 eV concuerdan con los obtenidos en la sección 5.1 y con los reportados en la literatura para la adsorción del ferroceno de las SAMs de tioles. Adicionalmente, la posición de los picos de energía del $\text{S}2p$ para las 4 y 8 horas presenta un valor ligeramente mayor a los 163 eV, que es atribuido a la existencia de grupos tiol no unidos covalentemente al sustrato de oro. Teniendo en cuenta que en este caso se utilizó un tiempo de formación de monocapa de 16 horas de acuerdo con los resultados del experimento 1, la SAM debe haber alcanzado un empaquetamiento óptimo, por tanto la presencia de grupos tiol no anclados covalentemente puede indicar el inicio de procesos de degradación en la monocapa. Finalmente, en la figura 14 (c) y (d) se observa nuevamente el doblete de energía esperado para los niveles $\text{Au}4f_{7/2}$ (entre los 84.2 y 84.5 eV) y $\text{Au}4f_{5/2}$ (entre los 87.9 y 88.1 eV), y el pico de energía de unión de $\text{C}1s$ localizado a 284.8 eV, correspondiente a los átomos de carbono presentes en las moléculas; para cada tiempo de exposición.

4. Conclusiones

Se ensamblaron monocapas mixtas de 11-ferrocenil-1-undecanotiol y ácido 16 mercaptohexadecanoico sobre oro con diferentes tiempos de formación y se caracterizaron por XPS y CV. Para los tiempos evaluados se encontró que los picos máximos de corriente en la CV incrementan con el tiempo, indicando mayor concentración de centros redox anclados a la superficie, lo cual fue corroborado por los resultados de XPS donde la concentración de hierro aumentó con el tiempo. Se puede entonces inferir una dependencia directa entre el tiempo de formación de la SAM y la calidad de empaquetamiento de la misma con tendencia a estabilizarse entre las 16 y 20 horas.

En el segundo experimento se evaluó la estabilidad de las SAMs mixtas con 16 horas de formación expuestas a una solución 0,5M de TBACLO₄. Los resultados mostraron una reducción en el pico máximo de corriente de la CV, así como en los picos de *Fe2p* en XPS a medida que aumenta el tiempo de exposición a TBACLO₄. Para 2 horas y 4 horas de exposición, se evidenció la presencia de grupos tiol no anclados covalentemente a la superficie. Lo anterior sugiere que la solución de TBACLO₄ genera variaciones negativas en la estabilidad de la SAM's degradándolas paulatinamente.

Referencias bibliográficas

Amo, P. R. (2008). Transferencia y almacenamiento de carga en monocapas autoensambladas de tioles. Universidad de Sevilla.

Baeza, A. (2010). 1.0 Principios de electroquímica analítica (Colección de documentos de apoyo, Universidad nacional Autónoma de México)

Benites, T. A., Ribeiro, W. C., Góes, M. S., Ferreira, A. A., & Bueno, P. R. (2014). Efeitos da rugosidade superficial nas propriedades de passivação de monocamadas orgânicas automontadas. *Química Nova*, 1533-1537.

Bourg, M. C., Badia, A., & Lennox, R. B. (2000). Gold– sulfur bonding in 2D and 3D self-assembled monolayers: XPS characterization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(28), 6562-6567.

Br. Keibys E. Colmenares. (2008). Estudios de espectroscopia de Fotoelectrones (XPS) y Termogravimetria (TG) del Catalizador 10Mg-90La-20Ni (Tesis de pregrado, Universidad de los Andes)

Bueno, P. R., Mizzon, G., & Davis, J. J. (2012). Capacitance spectroscopy: a versatile approach to resolving the redox density of states and kinetics in redox-active self-assembled monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(30), 8822-8829.

Chaki, N. K., & Vijayamohanan, K. (2002). Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 17(1-2), 1-12.

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

Coelho, D. (2007). Caracterização eletroquímica de uma monocamada auto-organizada mista composta por ácido 3-mercaptopropiônico e ácido 11-mercaptoundecanóico (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Daw, M. S., & Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12), 6443.

Daza Millone, M. A. (2011). Monocapas Autoensambladas de Alcanotioles y α , ω -alcanoditioles sobre Oro: Adsorción no específica de Moléculas Bioactivas, Biomoléculas y Vesículas (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas).

Eckermann, A. L., Feld, D. J., Shaw, J. A., & Meade, T. J. (2010). Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coordination chemistry reviews*, 254(15-16), 1769-1802.

Estrada Aldrete, J. (2012). Electroodos de pasta de carbón modificados con residuos de café para cuantificar metales pesados en solución acuosa (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).

Fairley, N. (2009). CasaXPS Manual 2.3. 15: Introduction to XPS and AES. Casa Software.

Fujii, S., Kurokawa, S., Murase, K., Lee, K. H., Sakai, A., & Sugimura, H. (2007). Self-assembled mixed monolayer containing ferrocenylthiol molecules: STM observations and electrochemical investigations. *Electrochimica acta*, 52(13), 4436-4442.

Ganesh, V., Pal, S. K., Kumar, S., & Lakshminarayanan, V. (2006). Self-assembled monolayers (SAMs) of alkoxy cyanobiphenyl thiols on gold—A study of electron transfer reaction using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of colloid and interface science*, 296(1), 195-203.

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS MIXTAS

Han, D., Kim, Y. R., Oh, J. W., Kim, T. H., Mahajan, R. K., Kim, J. S., & Kim, H. (2009). A regenerative electrochemical sensor based on oligonucleotide for the selective determination of mercury (II). *Analyst*, 134(9), 1857-1862.

Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., & Whitesides, G. M. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical reviews*, 105(4), 1103-1170.

Mendes, F. M. T. (2011). *Introdução à Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por raios X (XPS)*. Rio de Janeiro. Synergia: FAPERJ.

Mendez De Leo, L. P., de la Llave, E., Scherlis, D., & Williams, F. J. (2013). Molecular and electronic structure of electroactive self-assembled monolayers. *The Journal of chemical physics*, 138(11), 114707.

Raya, D. G. (2009). *Monocapas autoensambladas (sams) y nanoparticulas metalicas (mpcs) como elementos en la arquitectura de interfases funcionales* (Doctoral dissertation, Universidad de Córdoba).

Shogen, S., Kawasaki, M., Kondo, T., Sato, Y., & Uosaki, K. (1992). Structural study of self-assembled monolayers of ferrocenylalkanethiols on gold by angleresolved X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied organometallic chemistry*, 6(6), 533-536.

Ulman, A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical reviews*, 96(4), 1533-1554.

Viana, A. S., Jones, A. H., Abrantes, L. M., & Kalaji, M. (2001). Redox induced orientational changes in a series of short chain ferrocenyl alkyl thiols self-assembled on gold (111) electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1-2), 290-298.

Watcharinyanon, S., Moons, E., & Johansson, L. S. (2009). Mixed self-assembled monolayers of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: surface structure and work function. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(5), 1972-1979.

Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2003). An introduction to surface analysis by XPS and AES. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, by John F. Watts, John Wolstenholme, pp. 224. ISBN 0-470-84713-1. Wiley-VCH, May 2003. 224.

Woodbridge, C. M., Pugmire, D. L., Johnson, R. C., Boag, N. M., & Langell, M. A. (2000). HREELS and XPS Studies of Ferrocene on Ag (100). *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(14), 3085-3093.

Yuso, M. D. V. M. (2016). Aplicaciones de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la caracterización de materiales funcionales (Doctoral dissertation, Universidad de Málaga).