



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

*"VISUALIZACIÓN DE RODAMINA-B ADSORBIDA EN LA INTERFASE
ELECTRODO (I-Au(111))-ELECTROLITO (HClO₄), MEDIANTE
MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE EFECTO TÚNEL (ECSTM)"*

TESIS QUE PRESENTA

OSCAR MANUEL AGUIRRE LÓPEZ

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

DICIEMBRE DE 1999

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

DEDICATORIAS

A mis padres con muchísimo amor:

Sra. María Elena López de Aguirre, por su gran amor y apoyo que me ha dado siempre y de manera incondicional y por estar a mi lado en momentos buenos y malos. Eres super lindísima y te quiero muchísimo.

Sr. Juan Manuel Aguirre Esquivel, por su apoyo y ser quien me ha enseñado a valorar lo que tengo. Te quiero y gracias por todo.

A mis hermanos con gran cariño y en especial a Bubba:

Araceli, Alejandro y Maura, que siempre me han apoyado y con los que he pasado momentos muy lindos. Eres uno de los mejores cuñado. Los quiero a todos.

A mis dos grandes amorcitos:

Mohammed y Jean, que todavía no saben de que se trata esto, pero ya se darán cuenta un día y espero les sirva. Verdad que nos hemos divertido mucho niños????

A una personita (Vidis) que es super especial e importante en mi vida:

Por todos los momentos lindísimos que hemos pasado juntos, por toda la comprensión y el apoyo que me has dado, por todo ese gran amor que me das sin condición alguna y por estar a mi lado en todo momento. Sabes ... TE AMO Ana.

A la familia Larios Chaparro:

Que aunque no podemos convivir muy seguido, nos lo hemos pasado muy bien.

A mis Abuelos Ramón, Geno, Meche y Lorenzo:

Aunque algunos ya no están, hubo muy bellos momentos que siempre tender conmigo y siempre los recordare.

AGRADECIMIENTOS

A mis sinodales:

Dr. Manuel Salmón S. (Instituto de Química, UNAM).
Dr. Marcelo Galvan (UAM-Iztapalapa).
Dr. Ignacio González (UAM-Iztapalapa).
Dr. Nikola Batina (UAM-Iztapalapa).

Por el tiempo dedicado a la revisión de éste manuscrito así como por sus valiosos comentarios, que ayudaron al mejoramiento del mismo.

Al Dr. Nikola Batina:

Por todo el tiempo dedicado durante mi estancia en la maestría y por todas sus enseñanzas y consejos.

Al Dr. Ignacio González:

Por todo el apoyo que me brindo durante el tiempo que fui parte del laboratorio de electroquímica.

A mis compañeros del laboratorio de electroquímica y en especial a una persona humilde, sencillita y carismática:

Por los ánimos que siempre me dieron y por su amistad incondicional.

Al Ing. Miguel Morales:

Por ser un excelente compañero y amigo, además por haber colaborado en la realización de este manuscrito.

A Ulises y Vicente:

Que me ayudaron muchísimo para poder terminar este trabajo.

A Rodrigo González, Francisco Buenrostro, Sra. Schettino y Alfredo Willis:

Que siempre confiaron en mi y me dieron ánimos para terminar la maestría.

A CONACyT:

Por la beca otorgada para la realización de mis estudios.

MUCHAS GRACIAS A TODOS

INDICE

INDICE	1
INTRODUCCIÓN.	2
ANTECEDENTES.	4
GENERALIDADES.	4
El microscopio de STM.	6
Microscopio de Tunelaje Electroquímico (ElectroChemical Scanning Tunneling Microscope: ECSTM).	15
Estructuras de la adsorción de yodo.	19
Adsorción de moléculas orgánicas en superficies de I-Au(111) y visualización en ECSTM.	21
Estructura y efecto del pH en la estructura de Rodamina-B.	22
OBJETIVOS.	29
Objetivo general.	29
Objetivos específicos.	29
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	30
Preparación de soluciones.	30
Preparación del sustrato de Au (111) y I-Au(111).	31
Preparación de la muestra ex-situ.	32
Montaje del sustrato en la celda electroquímica y colocación de la misma en el microscopio de efecto túnel (ECSTM).	33
Preparación de la muestra in-situ.	33
Fabricación de las puntas del microscopio.	34
RESULTADOS Y DISCUSION.	37
Caracterización electroquímica en HClO ₄ de las superficies de Au(111) puro, I-Au(111) y I-Au(111) con Rodamina-B.	38
Estudio de Au(111) en HClO ₄ 0.1 M.	38
Estudio de I-Au(111) en HClO ₄ 0.1 M.	39
Estudio de I-Au(111) en HClO ₄ 0.1 M pH = 1 con Rh-B.	44
Estudio de I-Au(111) en HClO ₄ 0.1 M pH = 4 con Rh-B.	46
Estudio de I-Au(111) en HClO ₄ 1.0 M pH = 0 con y sin Rh-B	49
Visualización del arreglo de la superficie de Au(111) y I-Au(111) mediante ECSTM.	51
Adsorción in-situ y visualización de Rodamina-B en I-Au(111) mediante ECSTM en HClO ₄ 0.1 M.	63
Caracterización estructural, topográfica y electrónica de la molécula de Rodamina-B.	71
Caracterización estructural de la molécula de Rodamina-B.	71
Caracterización electrónica de la molécula de Rodamina-B.	74
CONCLUSIONES.	82
BIBLIOGRAFIA.	84

INTRODUCCIÓN.

La electroquímica orgánica y biológica se encarga del estudio y caracterización de sistemas orgánicos y biológicos. Entre las actividades relacionadas con esta área se incluyen el estudio del mecanismo de reacciones de transferencia de electrones, el desarrollo de procesos para la síntesis de compuestos de interés comercial, la detección y cuantificación de compuestos orgánicos y biológicos, así como la investigación del comportamiento redox de moléculas de importancia biológica. Dentro de estas últimas es necesario hacer énfasis en un grupo de moléculas con propiedades redox importantes; como son: el citocromo c, metaloproteína que participa en la transferencia de electrones en la cadena respiratoria; la ferredoxina de las plantas, proteína que participa en la transferencia de electrones en el proceso de la fotosíntesis; así como, la mioglobina y hemoglobina quienes a través de sus estados de oxidación, participan en el control de la captura y liberación de oxígeno. Debido a esto, la preparación de interfaces donde se lleven a cabo reacciones rápidas de transferencia de electrones, es de gran importancia en el estudio por técnicas electroquímicas de funciones biológicas de estas metaloproteínas, y para el diseño de sistemas bioelectroquímicos (electrodos funcionales). La utilización de técnicas electroquímicas convencionales, como la voltametría cíclica, para la caracterización de las propiedades de dichas superficies modificadas con las metaloproteínas, no ha tenido buenos resultados.

Recientes desarrollos en técnicas de microscopía tales como la microscopía de fuerza atómica (AFM), la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía electroquímica de efecto túnel (ECSTM), han hecho posible la obtención de imágenes con detalles precisos a nivel atómico y molecular de la adsorción de

moléculas orgánicas en superficies metálicas de electrodos, además de permitir la descripción de estructuras interfaciales durante los procesos electroquímicos.

La manipulación experimental de las metaloproteínas requiere de cuidados especiales debido a la facilidad de reacción con el medio ambiente, por lo que es poco viable establecer las condiciones de operación para hacer estudios de ECSTM in-situ con este tipo de moléculas. Debido a que en México, no se habían establecido las condiciones experimentales para obtener imágenes de especies químicas adsorbidas en un sustrato metálico utilizando ECSTM, en este trabajo se decidió trabajar con la molécula orgánica Rodamina-B, como molécula de prueba.

En el presente trabajo se caracteriza y describe por medio de microscopía electroquímica de efecto túnel (ECSTM) in-situ y técnicas electroquímicas convencionales (voltametría cíclica), la interface electrodo-electrolito para la adsorción de moléculas orgánicas como Rodamina-B en superficies de Au(111) y I-Au(111). Los resultados experimentales permitieron establecer las condiciones de operación para estudiar moléculas orgánicas en la interface metal-solución.

ANTECEDENTES.

GENERALIDADES.

En la actualidad, es de considerable interés la adsorción de capas altamente ordenadas en superficies metálicas y de semiconductores, debido al uso potencial de éstas en futuros dispositivos opto-electrónicos (Batina, N. et. al., 1995), basados en materiales orgánicos. La adsorción de moléculas orgánicas en la superficie de electrodos en soluciones electrolíticas, ha sido un campo de estudio de gran interés en electroquímica durante algunos años, para elucidar el papel de dichas moléculas en varias reacciones electródicas. En contraste a pesar del esfuerzo realizado por describir el arreglo de las moléculas orgánicas adsorbidas en el sustrato y en interfaces aire y ultra alto vacío ex-situ (UHV), las descripciones no han sido acertadas (Kumitake, M. et. al., 1995). Aunque diversas técnicas han sido aplicadas en el estudio de la formación y caracterización de capas de moléculas orgánicas adsorbidas al sustrato, solo la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía electroquímica de efecto túnel (ECSTM), han hecho posible la obtención de imágenes de alta resolución (nivel atómico). Estas técnicas permiten la visualización directa de la orientación, arreglo y estructuras internas de moléculas orgánicas adsorbidas, en superficies e interfaces electrodo-electrolito en tiempo real (Giancarlo, L. et. al., 1998).

El fenómeno del tunelaje juega un papel muy importante en la física del estado sólido, física nuclear, fisicoquímica, así como en la biología (Engel, A., 1991, Hasma, P. 1988).

Para poder proponer un modelo de interacción entre la punta del STM y las moléculas sobre la superficie, es necesario conocer el principio general del

funcionamiento del STM. En el STM un voltaje es aplicado entre la punta (tungsteno) del microscopio y una muestra conductora (metálica o semiconductor). Después de acercar la punta a la superficie de la muestra a una separación de unos pocos Angstroms, puede comenzar a fluir una corriente de electrones (tunelaje) en una dirección determinada por los potenciales eléctricos aplicados como se muestra en la figura 1. Esta corriente de tunelaje puede ser empleada para rastrear las propiedades físicas en la superficie de la muestra.

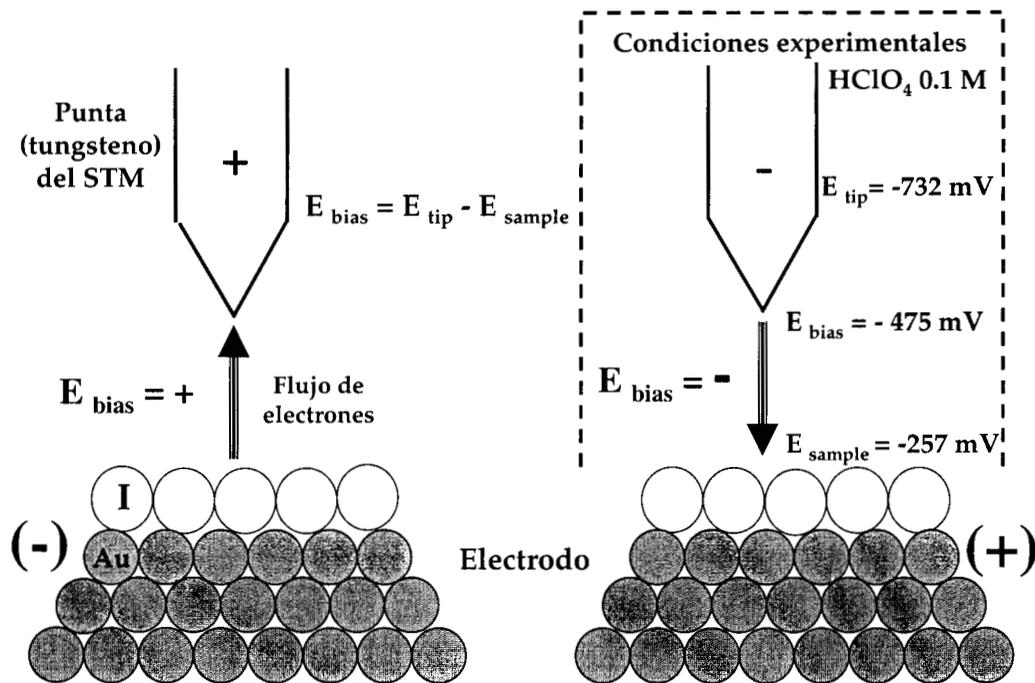


Figura 1. Descripción del funcionamiento del microscopio STM.

El microscopio de STM.

El principio del funcionamiento del STM consiste en utilizar el efecto de túnel (figura 1) presente entre dos electrodos muy próximos (1-2 Å). Algunos de los problemas encontrados en el desarrollo de dispositivos de este tipo son los siguientes: el aislamiento de la vibración mecánica y los dispositivos de control de posición, los cuales se describen a continuación:

Problemas que se presentan en el desarrollo de respuestas del STM

Aislamiento de la vibración mecánica.

La vibración ha sido uno de los problemas más difíciles a superar, para lograr una exitosa operación del STM. La vibración de una unidad de tunelaje puede provenir tanto de la vibración del edificio así como por ruido acústico. Para obtener una resolución vertical de 0.01 Å (alta resolución) en el STM, se requiere una estabilidad del espacio entre la punta y la muestra del orden de 0.001 Å. Este valor es al menos seis órdenes de magnitud más pequeño que las amplitudes típicas de vibración de un piso (0.1-1 μm). La estabilidad necesaria puede ser alcanzada por medio de una combinación de un sistema efectivo de aislamiento de vibraciones y un diseño rígido del instrumento.

Los sistemas antivibratorios pueden ser pasivos o activos. La mayoría de los instrumentos de STM utilizan sistemas de atenuación pasivos. La atenuación pasiva se puede lograr utilizando materiales viscoelásticos como caucho o Viton, o bien resortes metálicos combinados con algún otro sistema. Los materiales viscoelásticos son los más efectivos contra vibraciones de gran amplitud y alta

frecuencia. Sin embargo, si son utilizados como separadores de placas metálicas, pueden sufrir una gran compresión provocando rigidez en el material, lo que provoca un incremento (10-100 Hz) de la frecuencia de resonancia. Las altas frecuencias no son deseables debido a que por debajo o en la frecuencia de resonancia del sistema de aislamiento, aumentan las perturbaciones en lugar de reducirlas. Por lo tanto, la frecuencia de resonancia del sistema de aislamiento debe ser lo más bajo posible. Los resortes de metal generalmente tienen una frecuencia de resonancia menor (típicamente 1-6 Hz) lo cual depende solamente de la compresión del resorte.

Para su primer diseño del STM en 1982, Binnig et al, usaron levitación magnética en un plato superconductor combinado con un sistema antivibratorio de corriente de remolino, el cual trabajaba solamente a temperatura de helio líquido. La segunda generación de STM incluía un sistema de resortes de dos etapas combinado con elementos de Viton. El sistema de resortes fue combinado posteriormente con un sistema antivibratorio de corriente de remolino. Se comprobó que un sistema de resortes de dos etapas daba mayor aislamiento vibracional que un sistema de una etapa (Park, M. y Quate, C. 1987). Para el STM "de bolsillo", una columna de platos metálicos separados por Viton y resortes se utilizaron como sistema antivibratorio. Esto permitió una considerable reducción del tamaño de la unidad del STM comparado con los sistemas de resortes de dos etapas. Estos sistemas simples antivibratorios son utilizados comúnmente combinados con sistemas neumáticos antivibratorios comerciales.

Dispositivos de control de posición.

El diseño de el STM debe permitir el movimiento en tres dimensiones del sensor, e idealmente, el posicionamiento tridimensional de la muestra. El movimiento en tres dimensiones de la punta del STM es posible utilizando controladores piezo-

eléctricos. Estos pueden tener diferentes formas, pero los modelos más utilizados son los de forma de barra y de tubo. Algunos tipos de estos dispositivos pueden observarse en la figura 2.

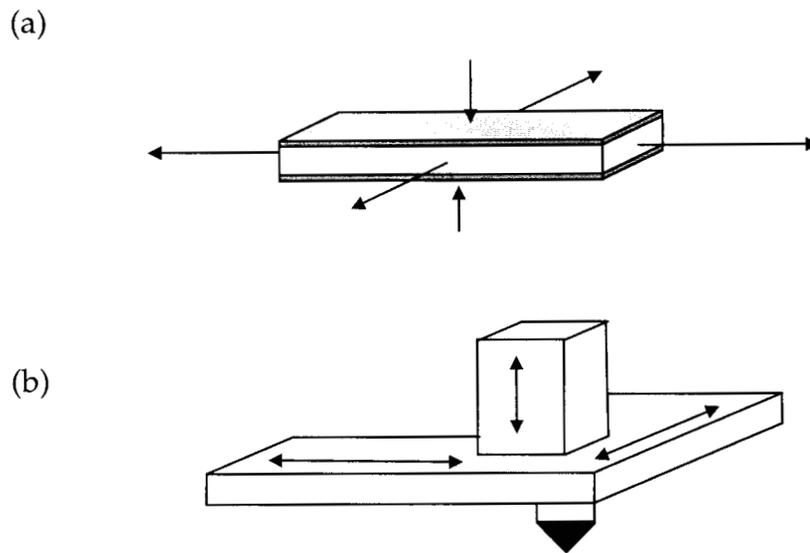


Figura 2. Barras piezoeléctricas utilizadas en el control del STM. (a) Barra piezoeléctrica. (b) Trípode piezoeléctrico utilizado como escáner. Las barras piezoeléctricas son perpendiculares entre sí.

La mayor sensibilidad de los tubos comparada con las barra de un mismo tamaño resulta del hecho en que el espesor de pared de los tubos es mucho menor que el espesor de las barras. Se pueden combinar tres tubos piezoeléctricos para tener movimiento en tres dimensiones de la punta.

Como una alternativa, un solo tubo se puede utilizar como rastreador que realice un movimiento totalmente tridimensional si el electrodo exterior es dividido en cuatro segmentos los cuales se pueden observar en la Figura 3. Los pares opuestos de los segmentos de los electrodos exteriores, pueden ser excitados por un voltaje que lleve a curvarse al tubo fijado en un extremo, y de esta manera permitiendo el movimiento el movimiento en el eje $x-y$, en adición al movimiento en el eje Z por expansión o contracción del tubo que controla ese eje (Bining, G. y Smith, D. 1986).

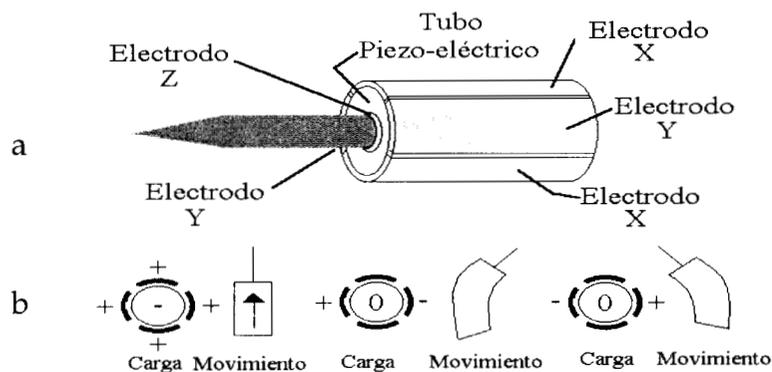


Figura 3. Control de un tubo piezo-eléctrico. a) vista ampliada. b) Principio del control de movimiento de la punta del STM.

Electrónica.

La parte electrónica del STM ha sido diseñada con el propósito de evitar y minimizar el ruido eléctrico y las inestabilidades en el circuito electrónico, por mencionar sólo algunos de los más importantes problemas que pueden surgir.

El voltaje entre la punta del STM y la muestra (típicamente del orden de 1mV y 4 V) puede ser suministrado por una fuente de CD o un convertidor digital-análogo (Digital-to-Analog: DAC) controlado por computadora. Después de aproximar la punta a la muestra, la corriente de tunelaje es medida por un preamplificador con una ganancia del intervalo de $10^6 - 10^9 \text{ VA}^{-1}$. La señal de la

corriente de tunelaje, la cual es exponencialmente dependiente de la separación entre la punta y la muestra, puede ser linealizada por medio de un amplificador logarítmico con el suficiente rango dinámico. Esto es particularmente importante para superficies relativamente rugosas, ya que para superficies atómicamente planas, una aproximación lineal por medio del amplificador logarítmico, no es necesaria. La medición de la corriente de tunelaje es entonces comparada con la corriente demandada (típicamente entre 100 pA y 10nA) y la señal resultante del error entra de nuevo al circuito de retroalimentación de los amplificadores; que generalmente consiste de un amplificador proporcional y un integrador analógico. La señal del circuito de retroalimentación es finalmente suministrada al amplificador de alto voltaje el cual genera la señal de voltaje amplificada que se aplica al controlador piezoeléctrico Z. Se puede muestrear con la punta del STM en el plano x - y , ya sea utilizando los DACs controlados por computadora o generadores de señal, sincronizados con una subsecuente amplificación de la señal por amplificadores de alto voltaje (Kuk, Y. y Silverman, P. 1989).

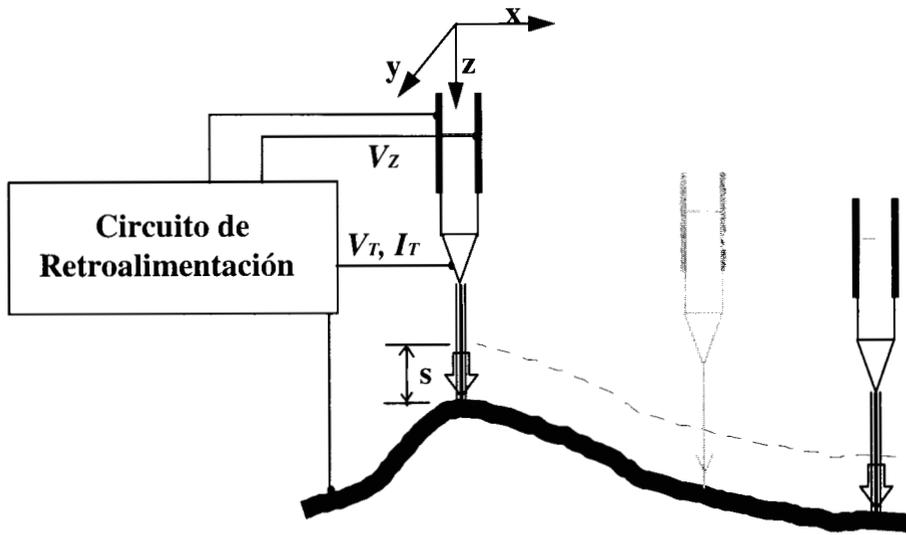
Se puede insertar un amplificador en el porta-muestra que esté conectado al circuito de retroalimentación y conectado a los amplificadores lo que permite que el error de señal se mantenga en cero durante un periodo largo de tiempo para que el voltaje del piezocontrolador Z no cambie y la separación entre la punta del STM y la muestra se mantenga constante. Durante este periodo, el voltaje punta del STM-muestra puede ser variado y la corriente de tunelaje puede ser medida, resultando en una caracterización de la separación punta-muestra. Consecuentemente, información espectroscópica de la superficie puede ser obtenida.

Modos de operación del STM.

Los modos de operación en los cuales trabaja un microscopio de tunelaje (STM) pueden ser dos. El más usado modo de operación de un STM es el modo de corriente constante (Constant Current Imaging: CCI). Un circuito de retroalimentación ajusta la altura de la punta del STM durante el muestreo, de modo que la corriente de tunelaje que fluye entre la punta del STM y la muestra se mantenga constante. El ajuste de la altura z es ejecutado al aplicar un voltaje apropiado V_z al controlador piezoeléctrico del eje z , mientras la posición lateral de la punta del STM (x,y) es determinada por los voltajes correspondientes V_x y V_y aplicados a los controladores piezoeléctricos de los ejes x y y . Así la señal grabada $V_z(V_x, V_y)$ puede ser transformada hacia una "topografía" $z(x,y)$, tomando en cuenta que la sensibilidad de cada uno de los tres controladores piezoeléctricos es conocida.

El principio del modo de corriente constante (Figura 4) parece simple. Sin embargo, la interpretación del mapa del contorno obtenido $z(x,y)$ no es trivial. Ya que aunque el mapeo $z(x,y)$ obtenido es también conocido como la "imagen topográfica" de la superficie de la muestra, este no es solamente determinado por el arreglo de átomos de la superficie. El mapeo $z(x,y)$ es una imagen que refleja una superficie de corriente constante acorde al procedimiento experimental de medición (primero se asume el caso ideal donde la respuesta del circuito de retroalimentación es infinitamente rápida, de modo que mantenga una corriente constante en todo el muestreo). Para interpretar adecuadamente el mapa $z(x,y)$ obtenido, se tiene que evaluar las contribuciones específicas de cada muestra, así como de la punta del STM a la corriente de tunelaje (Binnig, G. y Rohrer, H. 1982).

a) Modo de Corriente Constante



b) MODO DE CORRIENTE CONSTANTE

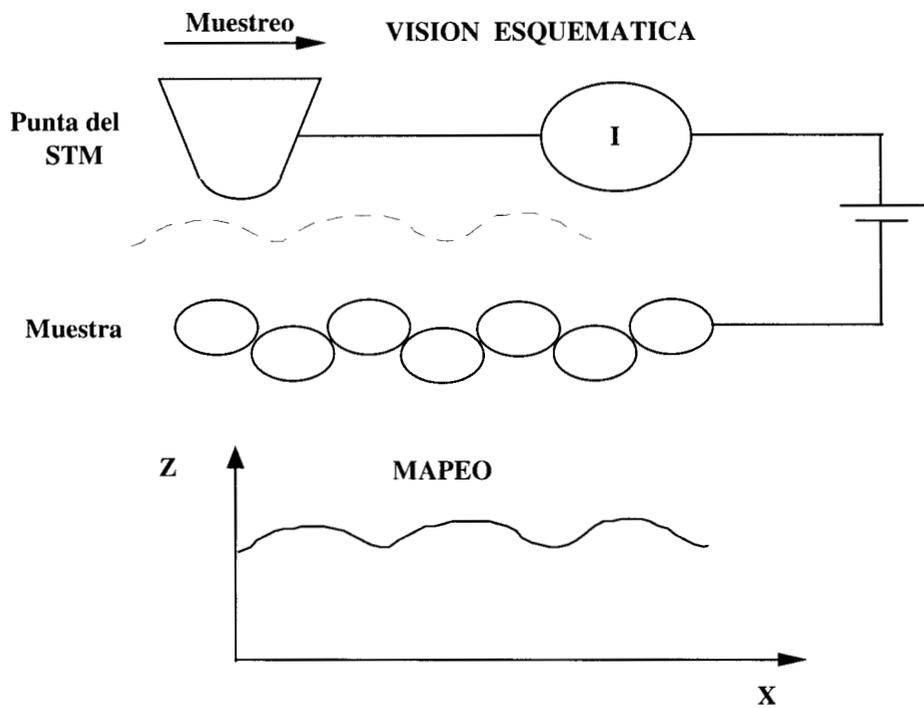


Figura 4. Esquemas del funcionamiento del Modo de Corriente Constante en un STM (Bining, G. y Rohrer, H. 1982).

Un inconveniente muy importante del Modo de Corriente Constante (CCI), es que este modo puede falsear la información en el tiempo de respuesta finito del circuito de retroalimentación, lo que limita considerablemente la velocidad de muestreo y adquisición de datos.

En principio, la punta del STM puede ser muestreada por el circuito de retroalimentación más rápidamente que la velocidad de respuesta del mismo circuito. En consecuencia, el circuito de retroalimentación puede sólo mantener una corriente de tunelaje promedio y no puede responder a una frecuencia mayor que lo que es modulado por los componentes que controlan a la corriente de tunelaje; los cuales varían sus parámetros de acuerdo a la topografía de la muestra. De modo alterno, el circuito puede ser desconectado. La modulación de la corriente de tunelaje que registra su dependencia exponencial del espaciamiento de la punta del STM-muestra, es registrada por el amplificador que tiene una velocidad de respuesta aun mayor que la velocidad del muestreo (Brayant, G. et. al. 1986). Este Modo de Altura Constante (Constant Height Imaging: CHI), o de Corriente Variable, el cual se observa en la Figura 5, puede ser usado para coleccionar imágenes en tiempo real, ofreciendo la oportunidad de observar procesos dinámicos en superficies a escala atómica, como lo es un proceso de difusión.

MODO DE ALTURA CONSTANTE

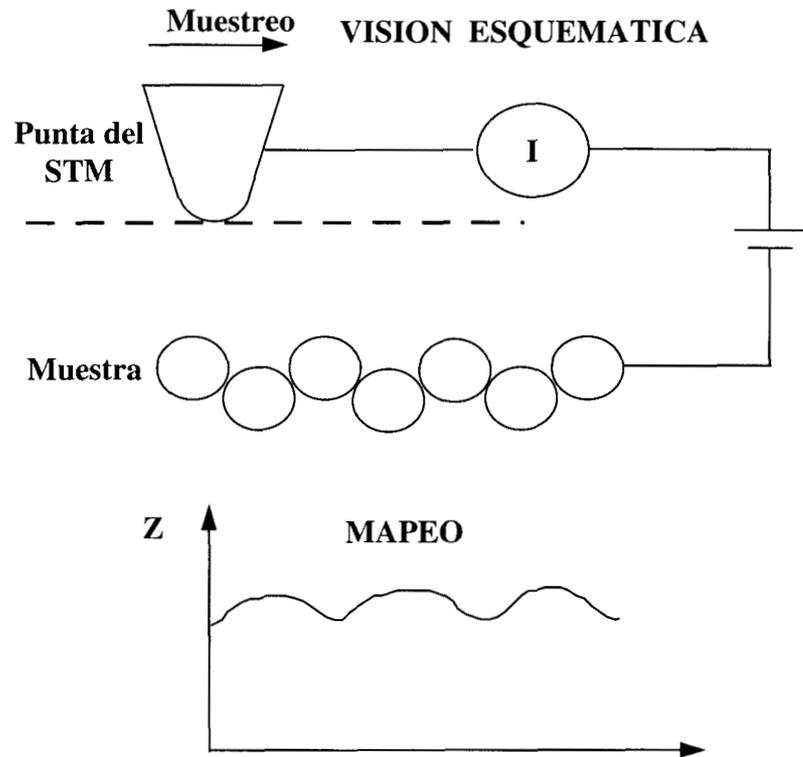


Figura 5. Esquema del modo de operación de Altura Constante en un STM (Brayant, G. et. al. 1986).

La operación del STM usualmente es mejorada en este modo debido a que el microscopio llega a ser insensible a las frecuencias más bajas de perturbación incluyendo la vibración mecánica, ruido eléctrico y ruido de baja frecuencia inherente al proceso de tunelaje. Además los corrimientos térmicos en el STM causan menos distorsión de las imágenes.

La velocidad de muestreo en el modo de altura constante está dada por la más baja frecuencia de resonancia de la unidad del STM. Además, la aplicación en este modo está limitada a superficies que están atómicamente llanas y en las regiones donde las amplitudes en la topografía de la superficie sean menores que el espaciamiento punta del STM-superficie. El inconveniente más significativo

del Modo de Altura Constante comparado con el Modo de Corriente Constante, es el hecho de que el primero no es confiable en la medición de la altura en el eje z. Esta información podría ser extraída de los datos en el Modo de Altura Constante sólo si se conoce el valor de la barrera de potencial local en función de la posición. Usualmente, los datos topográficos a gran escala son obtenidos con el STM utilizando el Modo de Corriente Constante, de modo que el Modo de Altura Constante debe ser utilizado solamente después de hacer un acercamiento a un área suficientemente llana.

Microscopio de Tunelaje Electroquímico (Electro Chemical Scanning Tunneling Microscope: ECSTM).

El STM electroquímico (ECSTM) fue diseñado para el estudio de las interfaces sólido/líquido, y combina a una celda electroquímica bajo el control de un bipotenciostato/galvanostato con un microscopio de tunelaje. La celda electroquímica es un sistema de cuatro electrodos, los cuales son: electrodo de referencia, contraelectrodo (auxiliar), de trabajo (muestra) y tip (punta de prueba del STM) (Manual de operación del STM Electroquímico Nanoscope III, Digital Instrument, 1992).

En este tipo de microscopio se pueden realizar mediciones de voltametría (I vs. V) tanto en el electrodo de trabajo como en la punta del STM. La operación del STM es posible en todos los modos electroquímicos. En la figura 6 se muestra una vista frontal de ECSTM así como de las partes que lo componen.

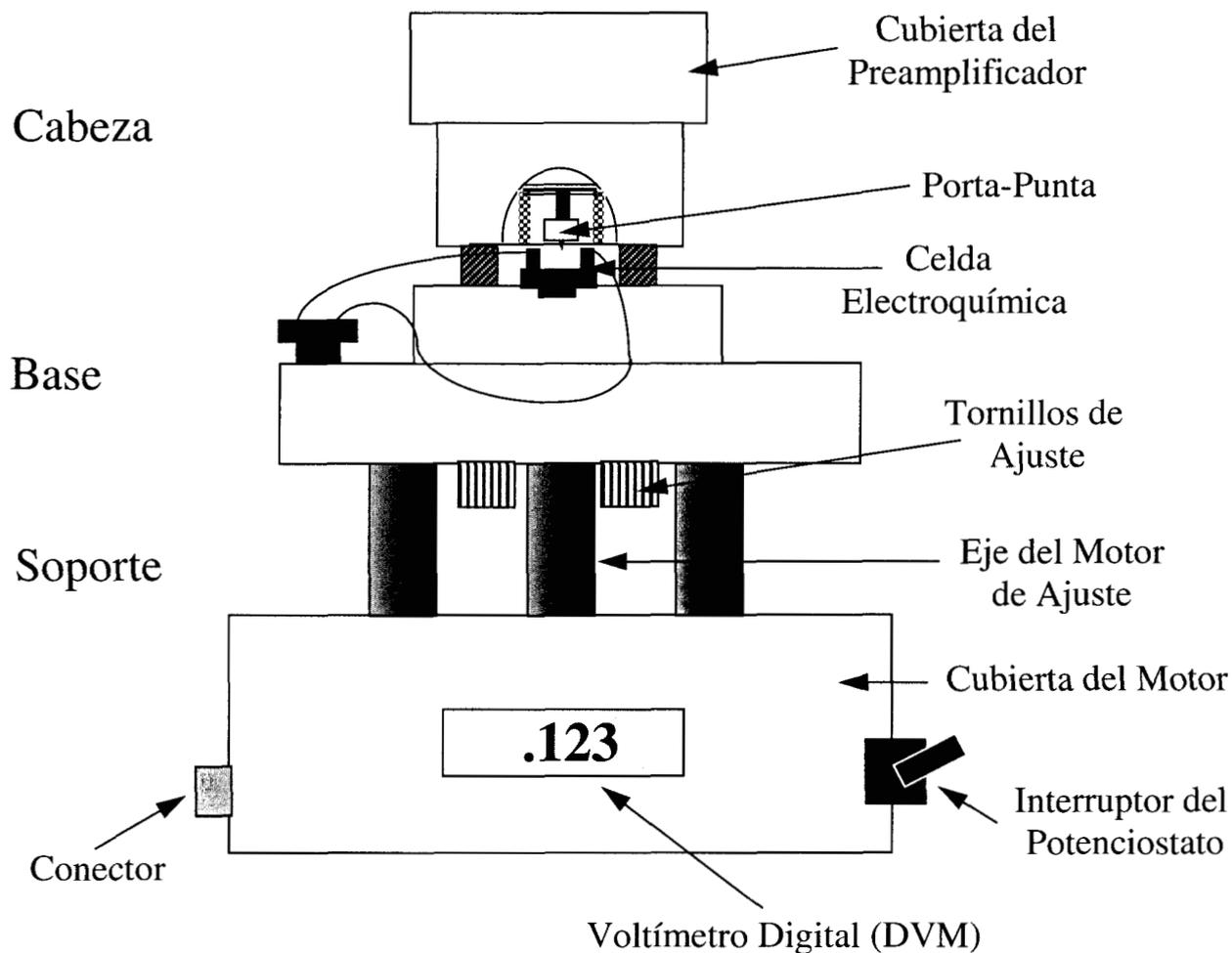


Figura 6. Vista Frontal del ECSTM (Manual de operación del STM Electroquímico Nanoscope III, Digital Instrument, 1992).

Comparación con el STM estándar.

El ECSTM utiliza un soporte especial el cual aloja a un bipotenciostato con un interruptor (interruptor del potenciostato) y a un voltímetro digital (DVM). El DVM indica el potencial del electrodo de trabajo cuando el interruptor está en la posición superior. Cuando el interruptor está en la posición inferior, se desconecta el contraelectrodo. Entonces el DVM indica el potencial de circuito abierto. La base del ECSTM tiene una ranura para recibir a la celda

electroquímica. Para ver muestras convencionales de STM, la base del ECSTM puedes ser remplazada por una base estándar de STM.

Operación del ECSTM.

Cuando se utiliza un STM convencional, un voltaje (el voltaje entre la punta y la muestra llamado E_{bias}) es seleccionado por el usuario del microscopio. De modo que para tener control sobre la superficie de la muestra y la punta en un medio en solución, el ECSTM controla dos voltajes adicionales. Estos valores de voltaje son el potencial del electrodo de la punta del STM (E_{tip}), y el del electrodo de trabajo (E), ambos medidos relativos a un potencial de electrodo de referencia fija (E_{ref}).

Operación en potencioestado.

Cuando se opera en el modo de potencioestado, el circuito del bipotencioestado del ECSTM permite controlar independientemente a E y a E_{tip} . El software del ECSTM permite que cualquiera de E , E_{tip} o E_{bias} sea fijo ó variable. Mientras una onda triangular le es aplicada a un electrodo y el otro es fijado a un voltaje constante, gráficos I versus E o I_{tip} versus E_{tip} pueden ser analizados. Para la mayoría de los experimentos, E_{tip} debe tener un valor que minimice la corriente faradaica ($I_{faradaic}$) en al menos un 10 % del total de la corriente de tunelaje I_{tun} . E es entonces muestreado e I es grabada. El software permite que los voltamogramas sean generados con o sin imágenes de STM. Cuando las imágenes son capturadas, los datos de E versus I se guardarán con cada imagen

Operación en galvanostato.

Cuando se opera en el modo de Galvanostato, la corriente en la celda electroquímica, I_{we} es ajustada por el circuito electrónico al valor del panel de control. El potencial del electrodo de trabajo, E , es ajustado a un valor que hace posible el valor de I_{we} . Los valores de E y de I_{we} son monitoreados continuamente y graficados como una función del tiempo. El voltaje entre la punta y la muestra, E_{bias} , es mantenido en el valor especificado en el panel de control del ECSTM durante todas las operaciones en el modo galvanostato.

Imágenes de STM y AFM de especies adsorbidas.

Como ha sido mencionado anteriormente, la adsorción y visualización de moléculas orgánicas en la interfaces electrodo-electrolito mediante el STM y ECSTM, puede considerarse como una de las más prometedoras aproximaciones no sólo para la preparación de capas adsorbidas, sino también para elucidar las propiedades de moléculas adsorbidas, y la naturaleza de la interface electrodo-electrolito. En un gran número de reportes se describe la observación de moléculas orgánicas adsorbidas en UHV, aire y solventes orgánicos por STM y técnicas relacionadas tales como microscopía de fuerza atómica (AFM). Algunos estudios por STM in-situ, han sido realizados para moléculas orgánicas adsorbidas en la interfaces electrodo-electrolito, bajo condiciones electroquímicas. Algunos de estos han sido realizados (Othani, H. et. al. 1988) en electrodos tales como Au(111), Pt(111), Cu(111), Ag(111), Pd(111) y Rh(111), con superficies mono-capa uniformes y bien definidas de moléculas orgánicas adsorbidas. Recientemente, superficies mono-cristalinas modificadas tales como I-Au(111), I-Ag(111) y I-Pt(111), han sido estudiadas (Nagatani, Y. et. al., 1996).

Es bien conocido que varias reacciones electroquímicas dependen fuertemente de aniones co-adsorbidos tales como cloruros, bromuros y yoduros. En particular los iones yoduro son fuertemente adsorbidos en superficies de Au y Pt para formar una capa de yodo neutra. Esta capa adsorbida de yodo sirve de protección para superficies de metales monocristalinos altamente sensibles a las condiciones ambientales, proveyendo una fácil preparación y manejo de muestras limpias durante mediciones electroquímicas. Esto ha permitido obtener imágenes de STM y ECSTM con mejor definición, por esta razón es de sumo interés caracterizar este tipo de capas adsorbidas sobre sustratos metálicos.

Estructuras de la adsorción de yodo.

Mediante estudios de rayos X en superficie (SXS) in-situ se ha podido observar el arreglo de los átomos en una superficie de Au(111) el cual se muestra en la figura 7.

La adsorción de yodo en electrodos monocristalinos tales como Au(111), Ag(111), Pt(111), Rh(111) y Pd(111) es uno de los procesos electroquímicos más estudiados no sólo mediante voltametría, ya que se han desarrollado nuevas técnicas superficiales muy sensitivas. Recientemente se ha reconocido que las estructuras de las capas de yodo adsorbidas en sustratos tales como Au(111) y Ag(111), son muy complicadas con respecto a las observadas en Pt(111). Actualmente los estudios se han enfocado a la estructura de yodo adsorbido en Au(111) debido a una variación específica en la estructura de su capa adsorbida. Así mismo en estudios realizados utilizando SXS in-situ (Ocko et al., 1994), se han reconocido dos fases diferentes de redes de yodo adsorbidas en Au(111), designadas como la fase rectangular $c(p \times \sqrt{3})R-30^\circ$ figura 8 y la fase hexagonal rotada (rot-hex) figura 9. 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 y la fase de transición de las capas adsorbidas de yodo en Au(111) y Ag(111) (Itaya, I. et. al., 1997). Mediante estudios de STM in-situ se ha podido observar el espacio atómico real de las capas de yodo adsorbido en ambas fases. En la fase $c(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R-30^\circ$, todos los átomos de yodo aparecen con alturas iguales de corrugación, sugiriendo que todos los átomos de yodo están situados en posiciones físicas equivalentes.

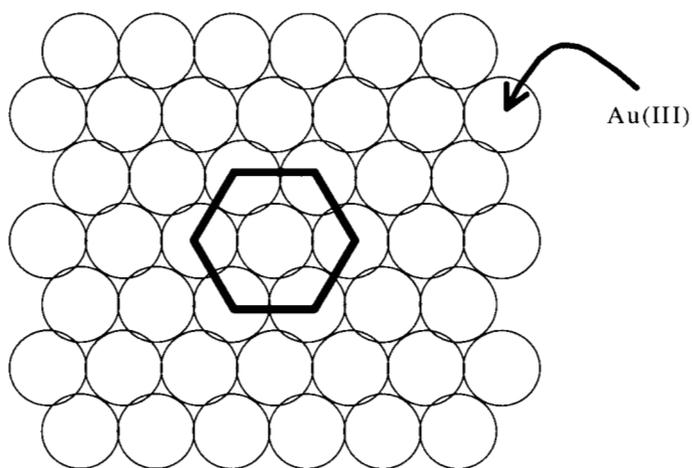


Figura 7. Arreglo estructural de una superficie de Au(111).

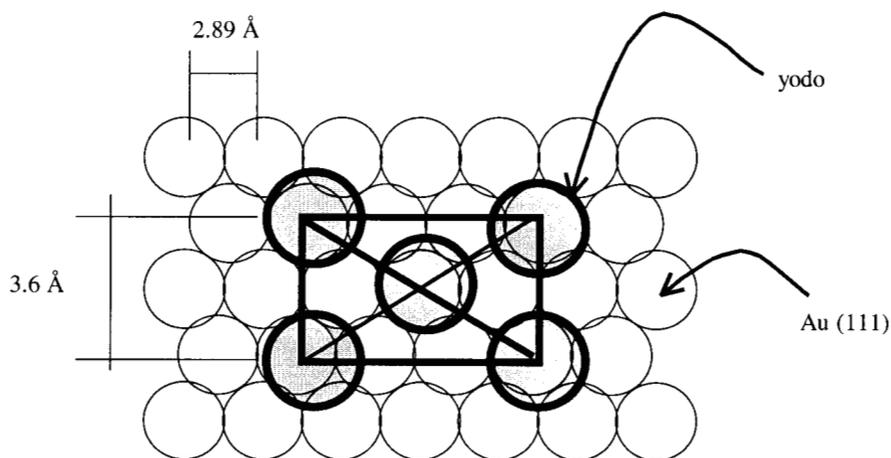


Figura 8. Estructura $c(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R-30^\circ$ de yodo adsorbido en una superficie de Au(111).

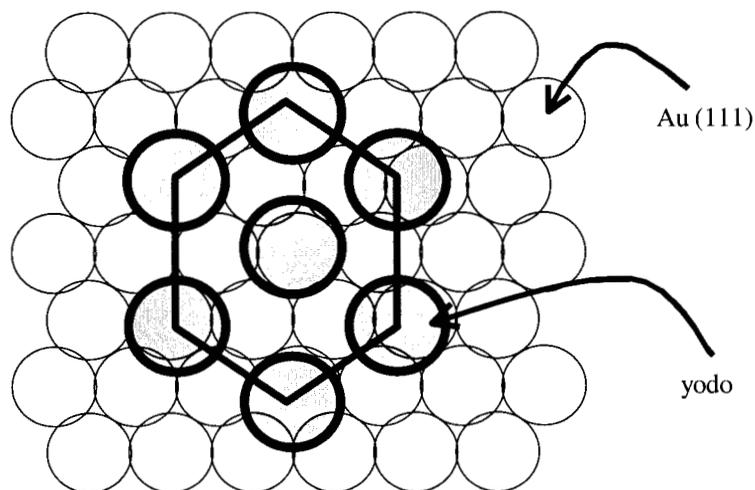


Figura 9. Estructura (hex-rot) de yodo adsorbido en una superficie de Au(111).

Adsorción de moléculas orgánicas en superficies de I-Au(111) y visualización en ECSTM.

Algunas de las moléculas orgánicas adsorbidas en superficies de I-Au(111) que se han estudiado (Kunitake, M. et. al., 1995), son la hexametilpararosanilina (cristal violeta ó CV) y el 5,10,15,20-tetrakis(n-metilpiridinio-4-yl)-21H,23H-tetrakis-(p-toluensulfonato) ó TMPyP en soluciones electrolíticas. Se ha encontrado que electrodos de I-Au(111) pueden ser empleados como un sustrato ideal para obtener imágenes por STM in-situ de moléculas orgánicas en solución ya que dichas moléculas presentan arreglos altamente ordenados en la superficie de mono capas de yodo adsorbido previamente en Au(111). En dichos estudios se ha encontrado que uno de los factores que más afectan al ordenamiento de las moléculas orgánicas en dichas superficies, es la capa de yodo adsorbida en Au(111).

Estructura y efecto del pH en la estructura de Rodamina-B.

En la actualidad existe un gran número de moléculas orgánicas las cuales no han sido adsorbidas sobre una superficie metálica ni han sido estudiadas mediante técnicas de STM o ECSTM, una de ellas es la Rodamina-B la cual es el tema central de este trabajo. La Rodamina-B es un compuesto aromático heterocíclico de oxígeno con anillos bencénicos y dos sustituyentes dietil amino en puntos terminales. La estructura presenta tres anillos aromáticos planos y un grupo dietil amino en el mismo plano. El último de los anillos aromáticos contiene un grupo carboxilo y se encuentra ubicado en forma casi perpendicular (70°) con el plano formado por los tres anillos aromáticos planos como se muestra en la figura 10.

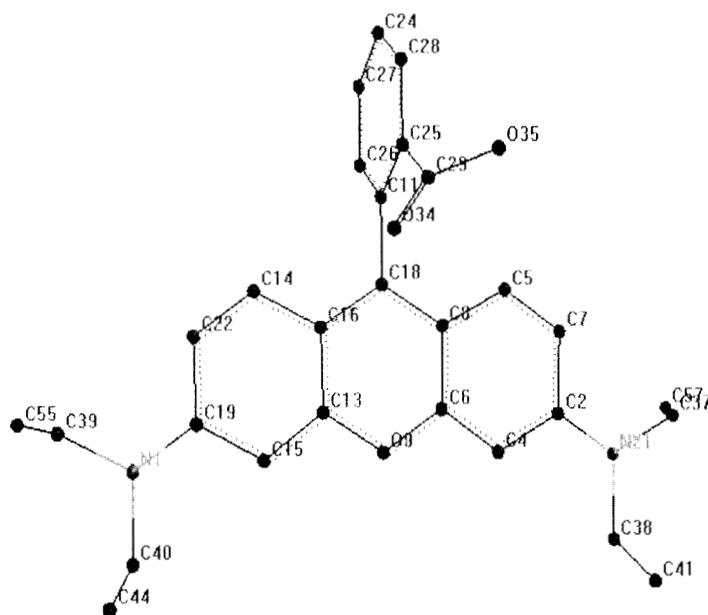
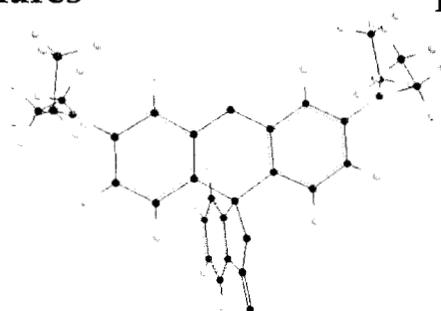


Figura 10. Estructura de la molécula de Rodamina-B (Ramette, R. et al., 1956).

Además dicha molécula es un catión con carga +1 a pH de 1, que presenta propiedades ácido-base y adquiere un estado de ionización característico del pH del medio en que se encuentre dicha molécula. En estudios publicados (Ramette, R. and Sandell, E., 1956), se encontró que la Rodamina-B presenta dos principales formas en solución: la primera en forma de lactona (R^0) y la segunda en forma de sal (RHCl) las cuales se muestran en la figura 11. También se ha encontrado que la molécula de Rodamina-B en solución, puede presentar otras formas en equilibrio. En solventes polares tales como acetona, alcohol o agua el anillo lactónico de la forma (R^0) tiende a abrirse, resultando en una separación de cargas formando un zwitterion (R^{+}) el cual se observa en la figura 12.

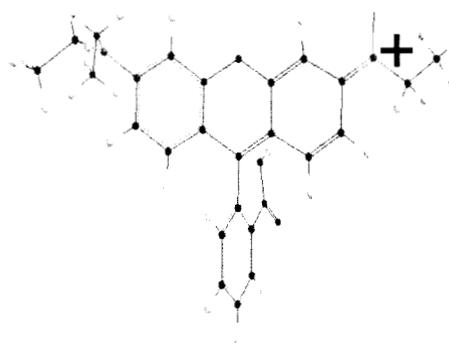
Solventes no polares

Forma de lactona



R^0

Forma de sal



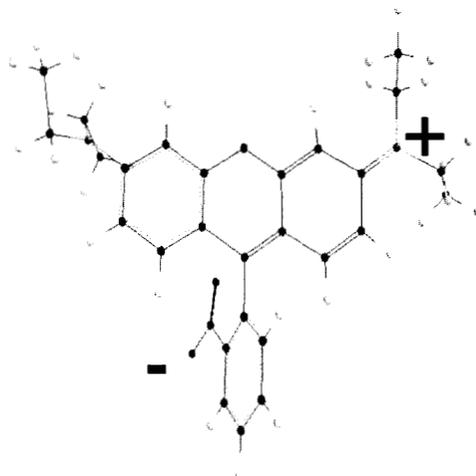
Cl^-

$pH > 3$

R^{+}

Figura 11. Principales conformaciones adquiridas por la molécula de Rodamina-B en solución (Ramette, R. et al., 1956). Los átomos en color rojo corresponden a oxígeno, los de color negro a carbono, los de color azul a nitrógeno y los de color blanco a hidrógeno.

pH > 3



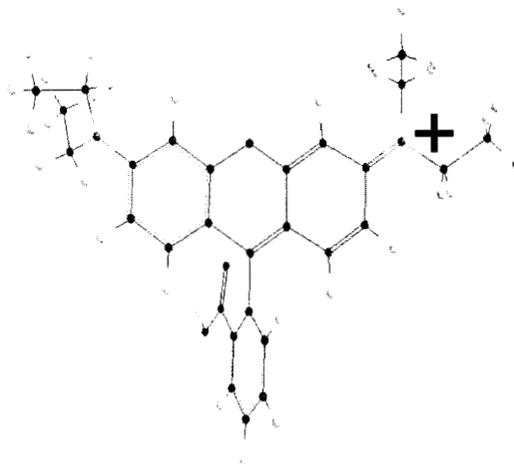
Zwitterion

R⁺ -

Figura 12. Estructura de zwitterion de la molécula de Rodamina-B (Ramette, R. et al., 1956). Los átomos en color rojo corresponden a oxígeno, los de color negro a carbono, los de color azul a nitrógeno y las de color blanco a hidrógeno.

Cuando el pH del medio es cercano a un valor de 3, el grupo carboxilo de la forma R⁺ - toma un protón del medio, adquiriendo la forma (RH⁺) la cual se muestra en la figura 13.

pH 1 - 3



RH⁺

Figura 13. Estructura de la molécula de Rodamina-B (RH⁺) (Ramette, R. et al., 1956). Los átomos en color rojo corresponden a oxígeno, los de color negro a carbono, los de color azul a nitrógeno y los de color blanco a hidrógeno.

Si la acidez del medio aumenta otro protón puede adicionarse al catión, probablemente a uno de los nitrógenos de los grupos amino dando como

resultado la estructura (RH⁺⁺). Al adicionar ácido sulfúrico concentrado al medio, un tercer protón podría ser adicionado al siguiente nitrógeno de los grupos amino dando la estructura (RH⁺⁺⁺). Estas dos estructuras pueden observarse en la figura 14.

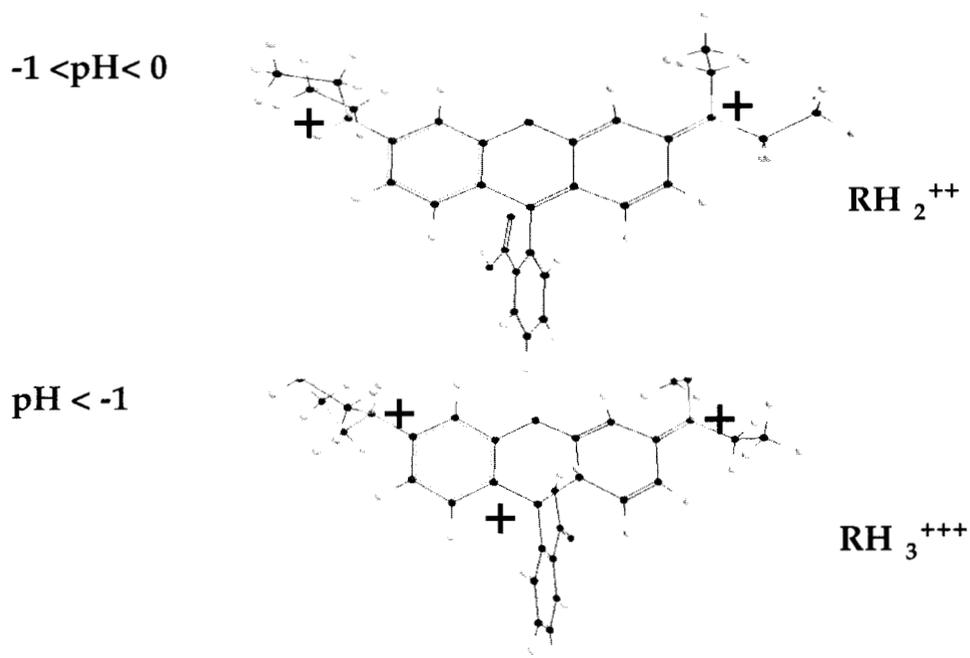


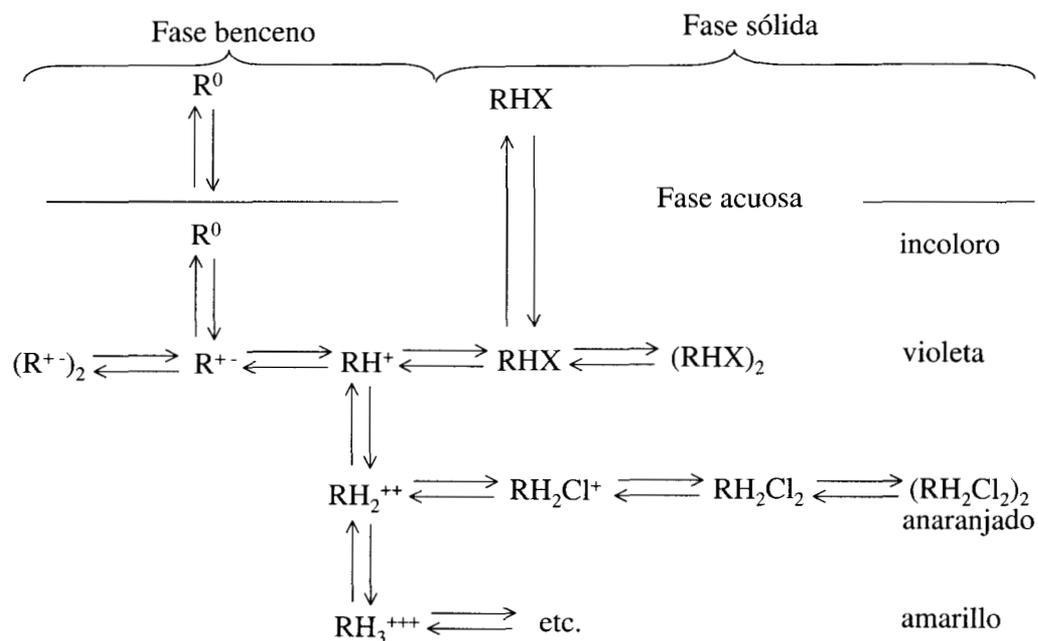
Figura 14. Estructuras RH⁺⁺ y RH⁺⁺⁺ de la molécula de Rodamina-B, adquiridas al cambiar el pH del medio (Ramette, R. et al., 1956). Los átomos en color rojo corresponden a oxígeno, los de color negro a carbono, los de color azul a nitrógeno y los de color blanco a hidrógeno.

Las formas de la molécula de Rodamina-B y algunas de sus características son resumidas en la tabla 1.

Tabla 1. Estructuras adquiridas y color de la solución de Rodamina-B en función del pH (Ramette, R. et al., 1956).

Símbolo	Color	Rango de pH
R^0	Sin color	
R^{+-}	Violeta	> 3
RH^+	Violeta	1 - 3
RH_2^{++}	Anaranjado	- 1 - 0
RH_3^{+++}	Amarillo	< - 1

El sistema de equilibrio para las variadas especies de Rodamina-B se representa como sigue (Ramette, R. et al., 1956):



Las constantes de equilibrio están definidas en términos de la concentración de las especies involucradas y son como sigue (Ramette, R. et al., 1956):

Coeficiente de reparto

$$D = \frac{[R^{\circ}]_{C_6H_6}}{[R^{\circ}]_{H_2O}}$$

Constante de formación de especie neutra

$$Z = \frac{[R^{+-}]}{[R^{\circ}]_{H_2O}}$$

Constantes de acidez y complejación

$$K_1 = \frac{[R^{+-}]^2}{\left[\left(R^{+-} \right) \right]_2}$$

$$K_2 = \frac{[R^{+-}][H^+]}{[RH^+]}$$

$$K_3 = \frac{[R^{+-}][X^-]}{[RHX]}$$

$$K_4 = \frac{[RHX]^2}{\left[(RHX)_2 \right]}$$

$$K_5 = \frac{[RH^+][H^+]}{[RH_2^{++}]}$$

$$K_6 = \frac{[RH_2^{++}][H^-]}{[RH_3^{+++}]}$$

$$K_7 = \frac{[RH_2X^+][X^-]}{[RH_2X_2]}$$

$$K_8 = \frac{[RH_2X_2]^2}{\left[(RH_2X_2)_2 \right]}$$

$$K_6 = \frac{[RH_2^{++}][X^-]}{[RH_2X^+]}$$

Algunos valores calculados de las constantes de equilibrio a 25 ° C por Ramette y Sandell en 1956 se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de constantes de equilibrio para cloruro de Rodamina-B. Los valores son referidos a soluciones 1 M.

Constante	Valor
$[\text{RHCl}]_2$	1.7×10^{-4}
D'	2.8×10^3
K ₁	1.0×10^{-3}
K ₂ '	4.3×10^{-4}
K ₂	6.0×10^{-4}
K ₃	3.4×10^{-3}
K ₄	1.9×10^{-3}
K ₅ '	2.1×10^{-1}
K ₆	Muy pequeña
K ₇	Muy pequeña
K ₈	8.0×10^{-4}

Para realizar la parte experimental se utilizó como electrolito ácido perclórico (HClO₄) grado ultra puro. Esto debido a que el ion perclorato no se adsorbe fuertemente sobre la superficie de oro, además de no interactuar con el yodo adsorbido sobre la superficie de oro. Existe la posibilidad de poder emplear otros ácido como electrolitos, tal es el caso de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF). El empleo de algunos de estos ácido presenta algunas desventajas como la formación de estructuras complejas con la superficie de oro.

OBJETIVOS.

Objetivo general.

- Realizar la caracterización y visualización de la interface electrodo-electrolito para la adsorción de moléculas orgánicas (Rodamina-B), mediante microscopía electroquímica de efecto túnel (ECSTM) in-situ.

Objetivos específicos.

- Preparar y caracterizar superficies monocristalinas de Au(111) y I-Au(111).
- Realizar estudios electroquímicos (voltametría cíclica) de los sistemas: Au(111) en HClO₄ (0.1 M, pH = 0; 0.1 M, pH = 4 y 1.0 M), I-Au(111) con Rodamina-B (1 × 10⁻⁵ M, 1 × 10⁻⁴ M y 1 × 10⁻³ M) en HClO₄ (0.1 M, pH = 0; 0.1 M, pH = 4 y 1.0 M).
- Investigar el arreglo de moléculas orgánicas (Rodamina-B) sobre superficies monocristalinas de I-Au(111).
- Establecer un modelo teórico para la adsorción de Rodamina-B en superficies de I-Au(111).

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para el desarrollo experimental del presente proyecto se realizaron las siguientes actividades:

Preparación de soluciones.

Todo el material de vidrio utilizado para la preparación de soluciones fue previamente lavado con mezcla crómica y enjuagado abundantemente con agua ultra pura, la cual fue obtenida mediante un sistema de desionización Millipore Ultrapore.

Solución de ácido perclórico (HClO_4) 0.1 M, 0.1 M $\text{pH} = 4$ y 1.0 M. Se prepararon 500 ml. de solución, adicionando la cantidad necesaria de ácido perclórico al 70 % grado ultra puro marca Merck para obtener la concentración deseada, en un matraz volumétrico y aforando a 500 ml. con agua ultra pura. Para la solución de $\text{pH} 4$ se ajustó a dicho valor adicionando hidróxido de sodio.

Solución de yoduro de potasio (KI) 1×10^{-3} M. Se prepararon 1000 ml. de solución, pesando 0.166 g de yoduro de potasio grado ultra puro marca Merck, los cuales se colocaron en un matraz volumétrico para posteriormente aforar a 1000 ml. con agua ultra pura.

Solución de Rodamina-B 1×10^{-2} M. Se prepararon 100 ml. de solución, pesando 4.43×10^{-3} g de Rodamina-B grado ultra puro marca Kanto Chemical, los cuales se colocaron en un matraz volumétrico para posteriormente aforar a 100 ml. con agua ultra pura. A partir de dicha solución se prepararon soluciones con concentraciones de 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M y 1×10^{-3} M.

Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 6.0 N. Se prepararon 500 ml. de solución, pesando 24 g de hidróxido de sodio, los cuales se colocaron en un matraz volumétrico para posteriormente aforar a 500 ml. con agua ultra pura.

Preparación del sustrato de Au (111) y I-Au(111).

Se cortó una placa de vidrio (Berliner Glas Co. Alemania) con una película de Au(111) depositada en su superficie, la cual fue enjuagada con agua ultra pura para eliminar las impurezas generadas por el corte. Posteriormente se realizó un recocido a dicha placa mediante una flama de hidrógeno la cual tiene una temperatura aproximada de 400 °C (figura 15), para obtener una superficie con terrazas planas. Después se enfrió al aire libre, cubriéndola con una caja petri para evitar que se adsorban impurezas. Una vez enfriada, dicha placa es utilizada para realizar la caracterización electroquímica de las superficies de Au(111), además de ser utilizada para la caracterización visual con el ECSTM.

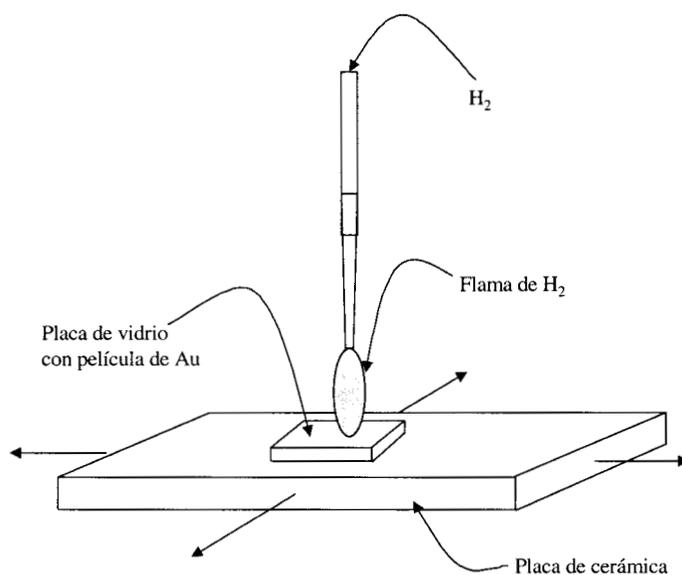


Figura 15. Esquema del proceso de recocido de la película de oro depositada sobre vidrio.

Para la preparación del sustrato modificado con yodo se realiza el procedimiento antes mencionado, pero después de haber dejado enfriar la placa de vidrio, ésta se sumergió en una solución de KI 1×10^{-3} M durante un tiempo de tres minutos exactos. Una vez transcurrido el tiempo se sustrajo de la solución de KI y se enjuagó con solución de HClO_4 0.1 M. Todas las manipulaciones para la preparación de la placa de vidrio con Au(111) y I-Au(111), se realizan utilizando unas pinzas.

Preparación de la muestra ex-situ.

Para la preparación de la muestra ex-situ, primeramente se prepara el sustrato modificado con yodo mediante el procedimiento antes mencionado. Este se coloca en una solución de Rodamina-B 1×10^{-4} M durante un periodo de 20 minutos (figura 16). Después de que ha transcurrido este tiempo, se retira de la solución el sustrato y se coloca en la celda electroquímica del microscopio para poder realizar la visualización de la superficie.

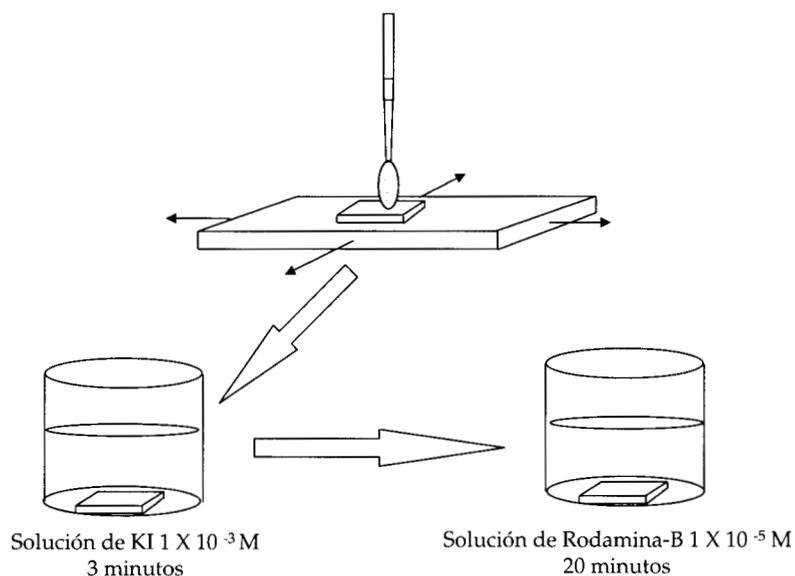


Figura 16. Esquema del proceso de preparación de la muestra I-Au(111) con Rodamina-B adsorbida ex-situ.

Montaje del sustrato en la celda electroquímica y colocación de la misma en el microscopio de efecto túnel (ECSTM).

El sustrato de Au(111) o I-Au(111) es montado en la celda electroquímica del ECSTM como se muestra en la figura 17.

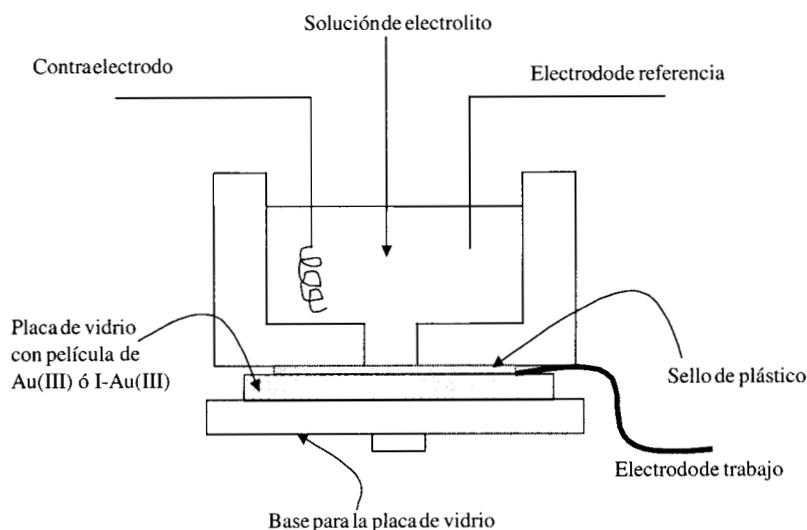


Figura 17. Esquema de la celda electroquímica del microscopio de efecto túnel.

Una vez montado el sustrato en la celda electroquímica, dicha celda es colocada en el microscopio de efecto túnel y llenada con la solución del electrolito para posteriormente ajustar los parámetros del microscopio (potenciales, tamaño de barrido, velocidad de barrido, etc.) y poder realizar los barridos.

Preparación de la muestra in-situ.

Con la celda colocada en el microscopio de efecto túnel, se aplica el potencial deseado a dicha celda y se realizan barridos a un tamaño determinado de la muestra, durante aproximadamente dos horas, esto con la finalidad de que el microscopio se estabilice. Pasado este tiempo se adiciona una cantidad de la solución de la muestra (Rodamina-B) que se quiere adsorber sobre el sustrato (Figura 18), después de lo cual se ajustan los parámetros necesarios (potencial,

corriente de tunelaje, etc.) para que pueda llevarse a cabo la adsorción y posteriormente la visualización de la molécula orgánica sobre la superficie.

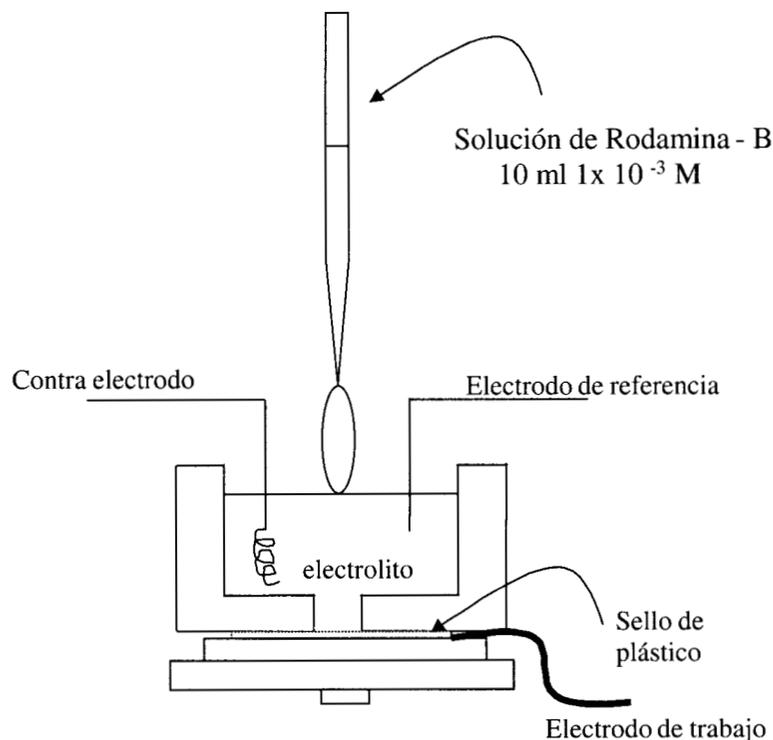


Figura 18. Preparación de la superficie in-situ.

Fabricación de las puntas del microscopio.

Las puntas fueron fabricadas electroquímicamente con alambre de tungsteno de 0.25 mm. de diámetro, del cual se sumergió solamente 1mm en una solución de NaOH 6.0 N y se le aplicó corriente directa durante algunos segundos (13 V) como se muestra en la figura 19. En la figura 20 se puede observar una micrografía en SEM de la punta de tungsteno fabricada y antes de ser aislada con esmalte de uñas.

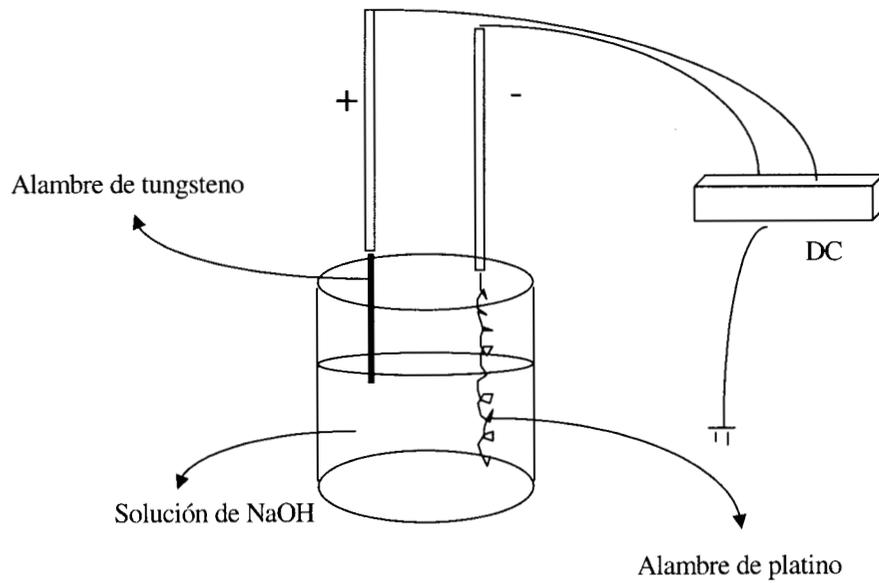


Figura 19. Esquema de la fabricación electroquímica de las puntas del ECSTM.



Figura 20. Micrografía en SEM de una punta de tungsteno sin recubrimiento, con un aumento de 5000X y una resolución de 18 $\mu\text{m}/\text{cm}$.

Después de la corrosión la punta fue enjuagada con agua ultra pura. Posteriormente fue aislada con esmalte para uñas, dejando libre de esmalte solo una pequeña parte de 10 - 100 μm como se puede observar en la figura 21, con la

finalidad de proteger a la punta del contacto con la solución de electrolito y minimizar la contribución de la corriente Faradaica (corriente de la punta) a menos del 10 % del la corriente total. Por ejemplo si la corriente de tunelaje es de 5 nA, la corriente de la punta no debe exceder 0.05 nA. Una vez fabricada la punta, esta se coloca en la cabeza del microscopio.

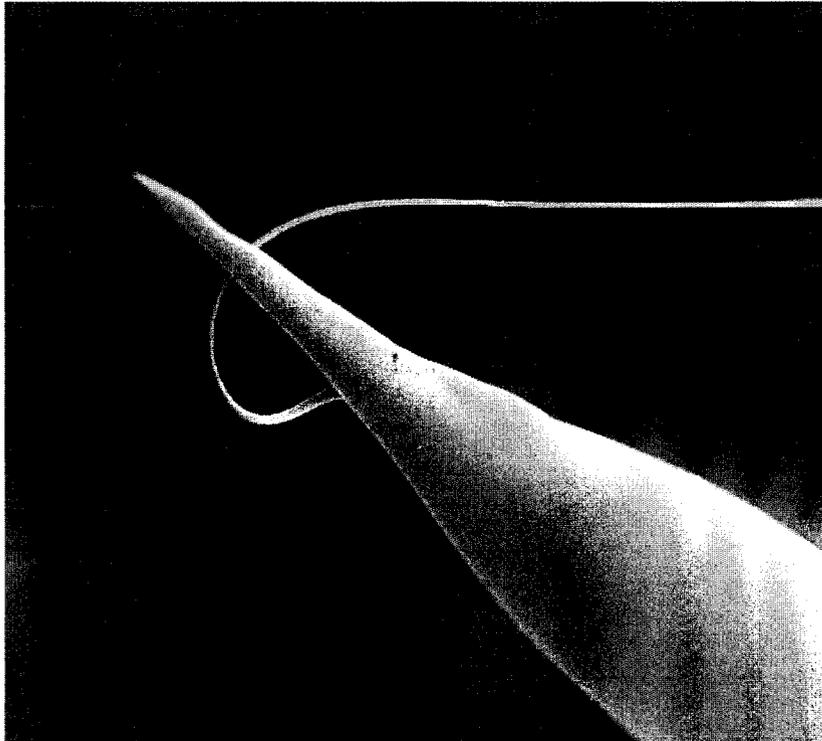


Figura 21. Micrografía en SEM de una punta de tungsteno con recubrimiento, con un aumento de 100X y una resolución de 900 $\mu\text{m}/\text{cm}$.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Se realizó una caracterización electroquímica, mediante voltametría cíclica de las superficies de Au(111) con y sin Rodamina-B, en tres diferentes concentraciones de electrolito (HClO_4 0.1 M, pH = 0; 0.1 M pH = 4 y 1.0 M). Esto con la finalidad de poder establecer los intervalos de potencial en los que se evita la oxidación y reducción de la superficie de Au(111), evolución de hidrógeno y oxidación de yodo, ya que estos procesos que pueden provocar una modificación en la adsorción de la molécula orgánica o una desorción de la misma. Una vez establecido el intervalo de potencial en el que se va a trabajar, se realizó la caracterización visual mediante el microscopio electroquímico de efecto túnel (ECSTM), de las superficies de Au(111) así como también la adsorción in-situ de Rodamina-B en superficies de Au(111) modificadas con yodo. Posteriormente se realizó una caracterización teórica de la molécula orgánica (Rodamina-B) mediante el empleo de un programa computacional, para poder obtener las dimensiones de ésta así como su estructura y arreglo espacial. Por último, con las imágenes obtenidas se estableció un modelo estructural teórico para la adsorción de Rodamina-B sobre superficies de I-Au(111).

A continuación se realiza una descripción más detallada de las etapas realizadas durante la parte experimental así como de los resultados obtenidos.

Caracterización electroquímica en HClO₄ de las superficies de Au(111) puro, I-Au(111) y I-Au(111) con Rodamina-B.

Para el estudio del comportamiento de las superficies de Au(111) , I-Au(111) y I-Au(111) en HClO₄ con Rodamina-B, se realizaron voltametrías cíclicas utilizando como electrodo de trabajo una placa de vidrio con una película de Au(111) y Au(111) con yodo adsorbido, en soluciones de HClO₄ 0.1 M, pH = 0, HClO₄ 0.1 M pH = 4 y HClO₄ 1.0 M, conteniendo diferentes concentraciones de Rodamina-B (1x10⁻⁵ M, 1x10⁻⁴ M y 1x10⁻³ M). La finalidad de utilizar HClO₄ de diferentes concentraciones y pH fue para poder tener a la molécula de Rodamina-B con diferente carga (0, +1 y +2) ya que de esto dependerá lo que se observe en el ECSTM y la forma de adsorción de la misma.

Estudio de Au(111) en HClO₄ 0.1 M.

En la figura 22 se muestra el voltamograma cíclico para la superficie de Au(111) en HClO₄ 0.1 M en un intervalo de potencial de - 0.9 a + 0.95 V vs Hg/Hg₂SO₄ y velocidad de barrido de 15 mV/s. En éste se puede observar que en el intervalo entre -0.9 V y + 0.6 V vs Hg/Hg₂SO₄ se encuentra una región plana, es decir la superficie de Au(111) se encuentra limpia. En la región comprendida entre +0.6 V y +0.95 V vs Hg/Hg₂SO₄ (barrido de potencial anódico) se pueden observar tres picos los cuales son característicos de la oxidación de Au(111) en HClO₄. En el barrido inverso de potencial se puede observar otro pico a + 0.37 V (barrido de potencial inverso) que representa la reducción del óxido de oro formado durante el barrido directo de potencial. A potenciales mayores de -0.9 V, se presenta el pico que corresponde a la evolución de hidrógeno.

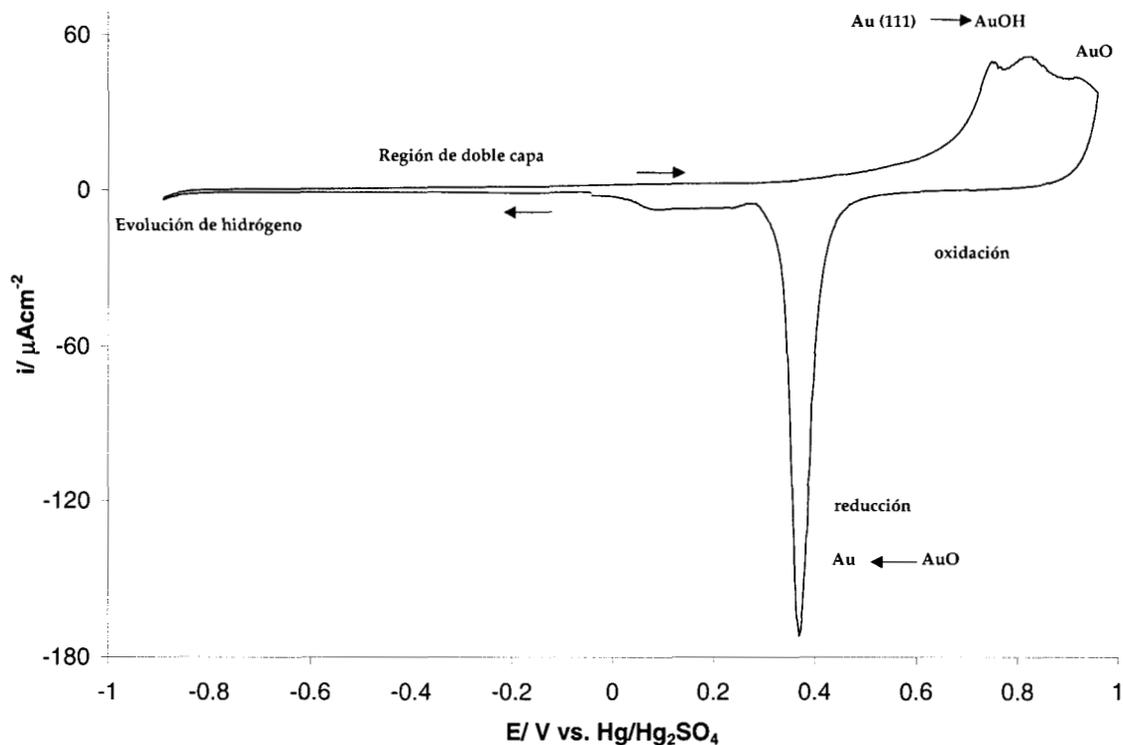


Figura 22. Voltametría cíclica de la superficie de Au (111) en HClO_4 0.1 M vs $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$. Velocidad de barrido de 15 mV/s y $E_{\text{inicial}} = -0.1$ V.

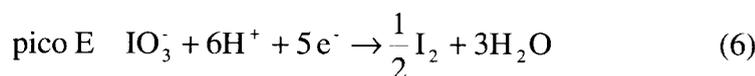
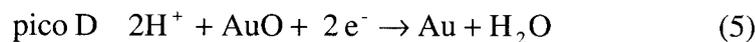
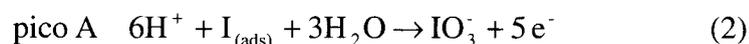
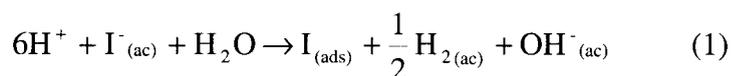
Estudio de I-Au(111) en HClO_4 0.1 M.

En la figura 23 se muestra el voltamograma correspondiente a una monocapa de I en Au(111) la cual fue preparada fuera de la celda electroquímica como se explicó en la parte experimental. En este se pueden observar tres picos (A, B y C) en la región de oxidación. El pico A se encuentra a + 0.84 V vs. $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ que representa la oxidación de yodo ($\text{I} \rightarrow \text{IO}_3^-$), los picos B y C se encuentran a + 0.95 y 1.0 V vs. $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ respectivamente y corresponden a la oxidación de Au(111) ($\text{Au} \rightarrow \text{AuO}$). El pico D (barrido catódico) se encuentra a 0.43 V vs. $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, el cual corresponde a la reducción de los productos formados durante el proceso

de oxidación de Au (111): $\text{AuO} \rightarrow \text{Au}$. Así mismo, aparece otro pico de reducción pequeño (E), correspondiente a la reducción del IO_3^- formado en el barrido directo de potencial.

Es importante notar que en la región comprendida entre -0.7 V y $+0.7 \text{ V}$ no se lleva a cabo ninguna reacción por lo que ésta es la región que será utilizada para estudiar los procesos de adsorción de yodo. Para estudiar la adsorción de la molécula de Rodamina-B, la región que interesa es la comprendida entre -0.7 V y $+0.7 \text{ V}$, ya que en dicha región la superficie de oro se encuentra cubierta por átomos de yodo (Batina, N. y Yamada, T., 1995).

A continuación se muestran las reacciones balanceadas para el proceso de adsorción de yodo (ecuación 1), oxidación de yodo (ecuación 2) oxidación de Au(111) (ecuaciones 3 y 4), reducción de Au(111) (ecuación 5) y reducción de productos oxidados de yodo (ecuación 6).



Las reacciones 1 y 2 corresponden a la adsorción de yodo que se llevo a cabo ex-situ, antes del estudio electroquímico.

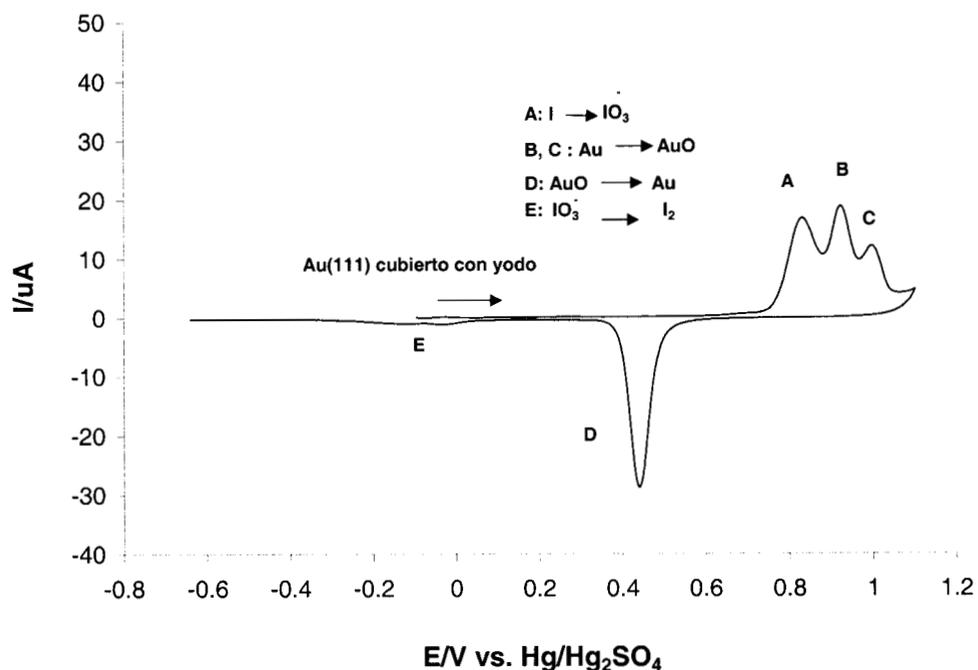


Figura 23. Voltametría cíclica de la superficie I-Au (111) en HClO₄ 0.1 M vs. Hg/Hg₂SO₄. Velocidad de barrido de 10 mV/s y E_{inicial} = - 0.095 V dirección anódica.

En la figura 24 se muestra un voltamograma cíclico de la superficie de Au modificada con yodo. Dicha voltametría fue realizada para determinar en qué región de potencial se mantiene la monocapa de yodo sobre la superficie de oro. En ésta se pueden observar los picos característicos para la oxidación de yodo y oro, así como para la reducción de oro. Posteriormente a la misma superficie se le realizaron dos barridos adicionales, mostrándose el segundo de éstos en la figura antes mencionada. Se observa que el voltamograma obtenido después del tercer barrido es muy similar al de una superficie de Au(111) puro, indicando que si el barrido directo de potencial se lleva hasta 1.1 V., el yodo oxidado (IO₃⁻) se desorbe y queda libre la superficie de Au(111). Como se puede ver, en la región

comprendida entre -0.65 V y $+0.63\text{ V}$ vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ no existen procesos de oxidación o reducción de yodo u oro, por lo que esta región es en la que se mantiene la monocapa de yodo.

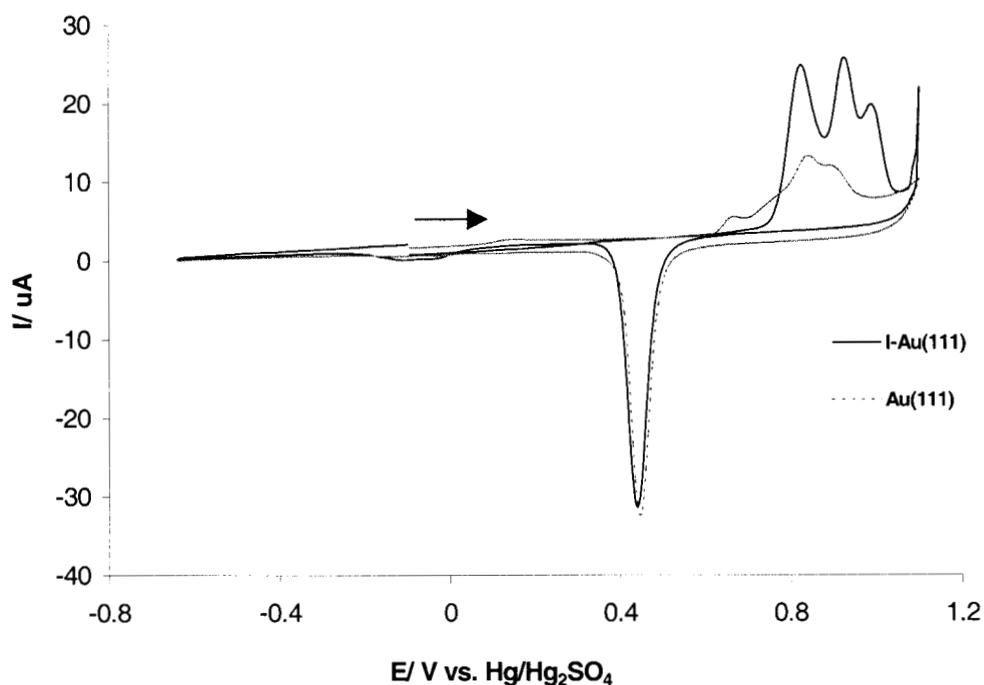


Figura 24. Voltametría cíclica (3 barridos) de I-Au (111) en HClO_4 0.1 M vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. La línea continua corresponde a una superficie de I-Au(111) (primer barrido) y la línea discontinua a una superficie de Au(111) puro (tercer barrido). Velocidad de barrido de 10 mV/s.

Posteriormente, se realizaron voltametrías cíclicas de la superficie de I-Au(111) en soluciones de electrolito con diferentes valores de pH (0, 1 y 4) para poder determinar el efecto del pH en la aparición de los procesos de oxidación y reducción tanto del yodo como del oro. Los resultados se muestran en la figura 25, en donde se puede observar que al aumentar el pH del electrolito, los picos de reducción y de oxidación se desplazan hacia potenciales más negativos.

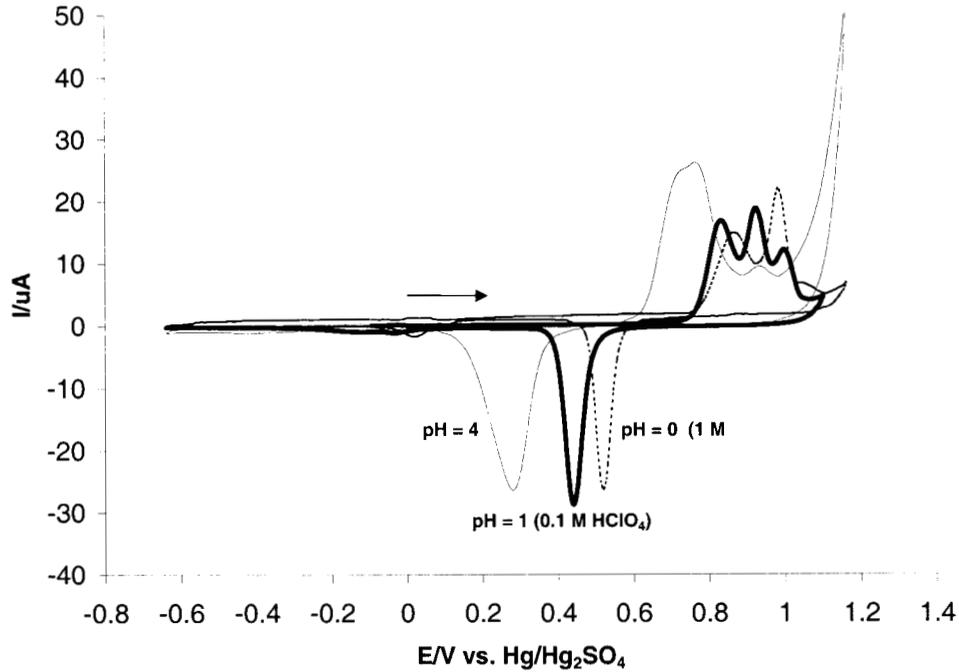


Figura 25. Voltametría cíclica de la superficie I-Au(111) en solución de electrolito con diferentes valores de pH (0, 1 y 4). La línea discontinua corresponde a una voltametría en HClO₄ pH = 0, la línea gruesa continua corresponde a HClO₄ pH = 1 y la línea delgada continua corresponde a HClO₄ pH = 4. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En la figura 26 se muestra los valores del potencial de oxidación (primer pico) y potencial de reducción, en función del pH. En esta figura se puede observar que al ir aumentando el pH los valores de potencial del proceso de oxidación y reducción disminuyen paralelamente. Para el caso del proceso de reducción, se puede observar que la diferencia de potencial entre pH = 0 y pH = 1, es de 75 mV. Para el caso de pH = 0 y pH = 4, la diferencia de potencial es de 245 mV, como era esperado, de acuerdo a la reacción electroquímica ocurrida en este proceso ($2\text{H}^+ + \text{AuO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + \text{H}_2\text{O}$).

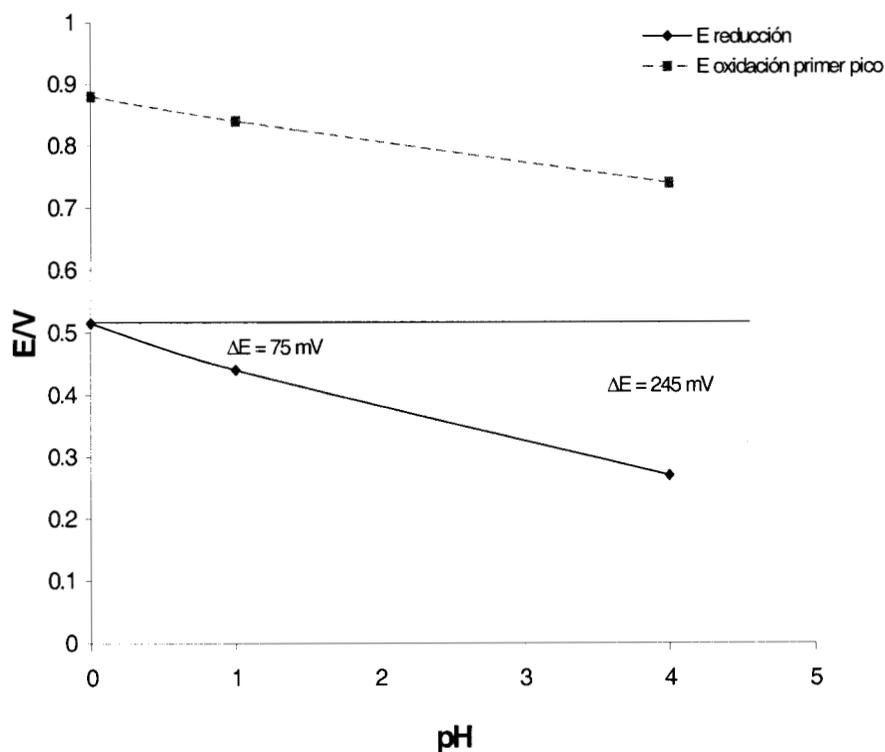


Figura 26. Efecto del pH en la manifestación de los procesos de oxidación y reducción de la superficie I-Au(111).

Estudio de I-Au(111) en HClO_4 0.1 M pH = 1 con Rh-B.

En la figura 27 se muestran los voltamogramas cíclicos correspondientes a la superficie I-Au(111) en solución de HClO_4 0.1 M pH = 1 sin Rh-B (línea discontinua) y con Rh-B 1×10^{-4} M (línea continua). En la figura antes mencionada, se puede observar que el voltamograma correspondiente a la superficie I-Au(111) es característico de dicha superficie, en donde se puede ver los picos de oxidación de yodo así como los picos de oxidación y reducción de oro. Para el caso del voltamograma correspondiente a la superficie I-Au(111) en HClO_4 0.1 M pH = 1 con Rh-B 1×10^{-4} M se tienen tres picos distintos (A, B y C). La diferencia en el comportamiento electroquímico observado en presencia de la

Rh-B indica una modificación importante del proceso de adsorción del yodo y en los picos de oxidación de éste, así como del oro se modifica considerablemente. De manera tentativa se propone que el pico A se encuentra a un potencial de + 0.46 V vs. Hg/Hg₂SO₄ y el cual podría corresponder a la oxidación de las moléculas de Rodamina-B adsorbidas, el pico B se encuentra a un potencial de + 0.7 V vs. Hg/Hg₂SO₄ aproximadamente y éste podría corresponder a la oxidación de moléculas de Rodamina-B en solución así como a la oxidación de yodo; y el pico C, que se encuentra a + 1.0 V vs. Hg/Hg₂SO₄, podría corresponder a los procesos de oxidación de Rodamina-B en solución, yodo y oro. En la región comprendida entre - 0.7 V y +0.3 V vs. Hg/Hg₂SO₄ no se presenta ningún proceso de oxidación o reducción por lo que ésta región podría ser utilizada para los estudios de adsorción de la molécula de Rodamina-B.

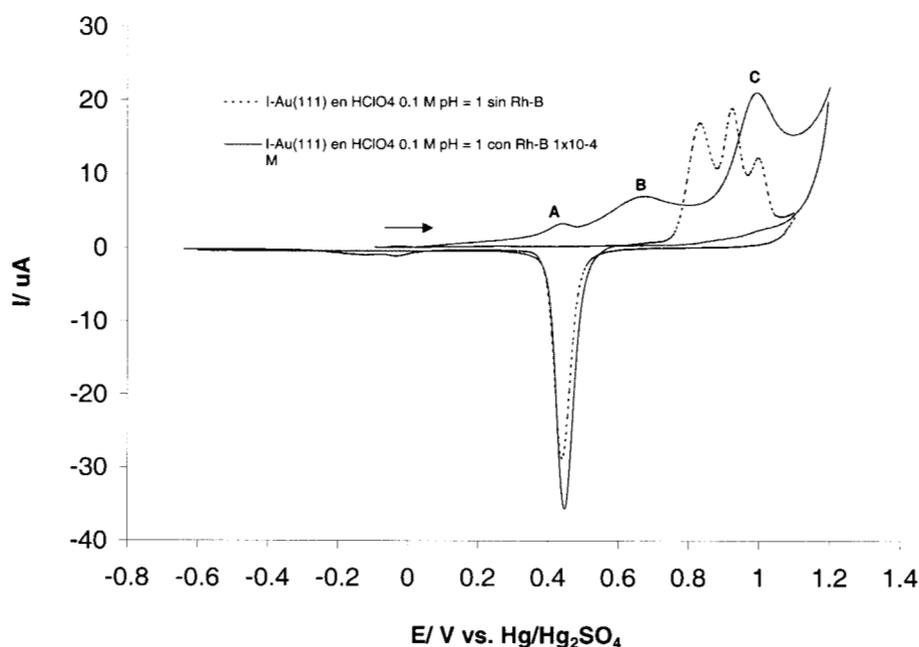


Figura 27. Voltametría cíclica de la superficie I-Au(111) en solución de HClO₄ 0.1 M pH = 1 sin Rodamina-B (línea discontinua) y con Rodamina-B 1x 10⁻⁴ M (línea continua). Velocidad de barrido 10 mV/s. E_{inicial}= - 0.095 V.

En la figura 28 se muestra las voltametrías cíclicas para la superficie I-Au(111) en HClO₄ 0.1 M pH = 1 con Rh-B 1x10⁻⁴ M (línea discontinua) y Rh-B 1x10⁻⁵ M (línea continua). En esta se observa que al incrementar la concentración de Rodamina-B en la solución de electrolito, los pico de oxidación de Rodamina-B aumentan, indicando esto la influencia de la concentración en el tamaño de los picos.

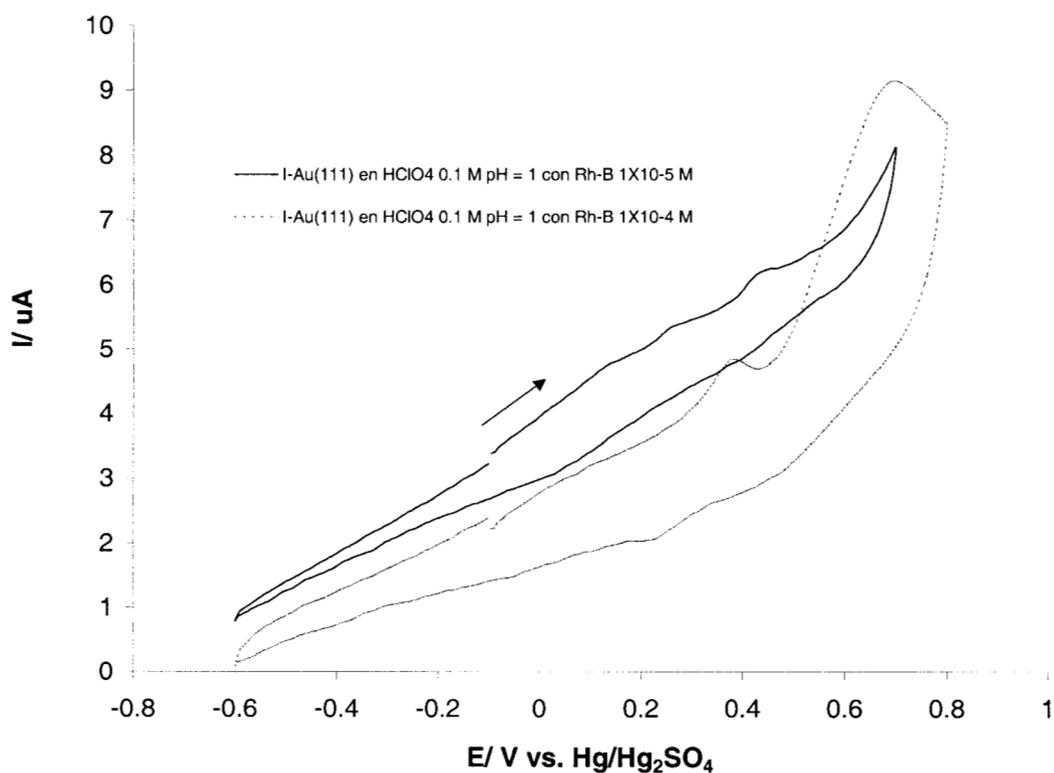


Figura 28. Voltametrías cíclicas para la superficie I-Au(111) en HClO₄ 0.1 M pH = 1 con Rh-B 1x10⁻⁴ M (línea discontinua) y Rh-B 1x10⁻⁵ M (línea continua). Velocidad de barrido 10 mV/s. E_{inicial} = - 0.095 V.

Estudio de I-Au(111) en HClO₄ 0.1 M pH = 4 con Rh-B.

En la figura 29 se muestran las voltametrías cíclicas para la superficie I-Au(111)

en HClO_4 0.1 M pH = 4 sin Rh-B (línea discontinua) y con Rh-B 1×10^{-4} M (línea continua). Se observa que para I-Au(111) con Rodamina-B, el proceso de oxidación de la molécula orgánica es a + 0.57 V vs. Hg/Hg₂SO₄. Así mismo se observa que en la región comprendida entre - 0.3 V y 0.37 V vs. Hg/Hg₂SO₄ no se tienen procesos de oxidación o reducción, por lo que bajo estas condiciones es posible utilizar dicha región para la adsorción de Rodamina-B. Para el caso del voltamograma de I-Au(111) sin Rodamina-B, se observan los picos correspondientes a la oxidación y reducción de oro y yodo.

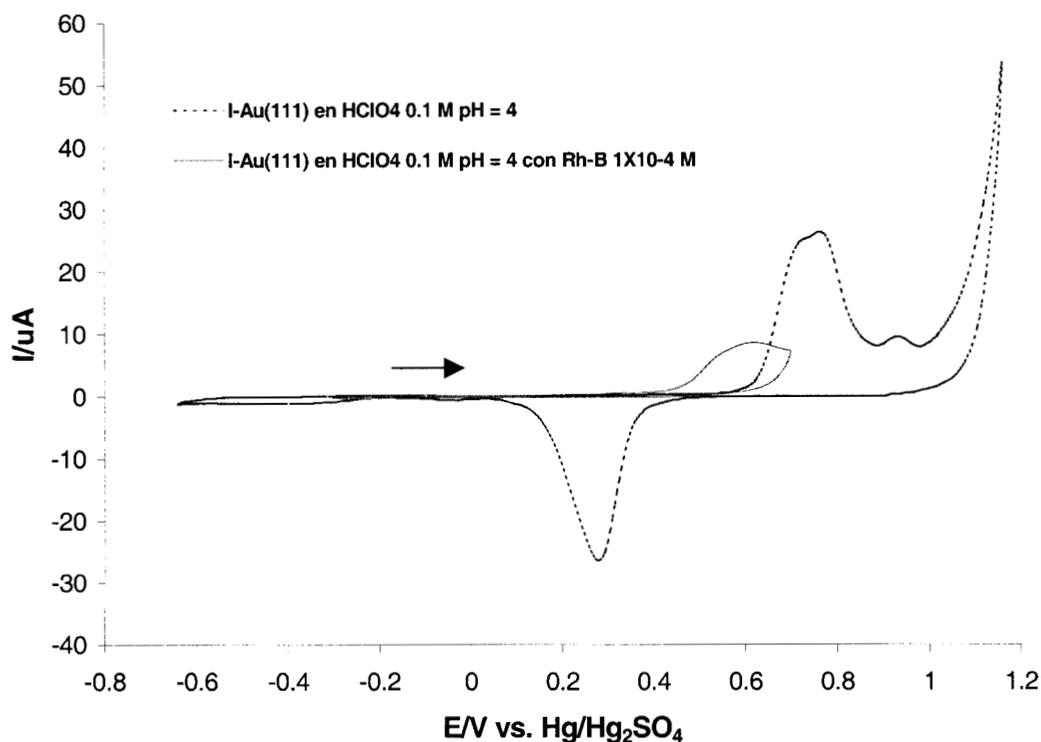


Figura 29. Voltametrías cíclicas para las superficies I-Au(111) en HClO_4 0.1 M pH = 4 sin Rh-B (línea discontinua) y con Rh-B 1×10^{-4} M (línea continua). Velocidad de barrido 10 mV/s. $E_{\text{inicial}} = -0.095$ V.

En la figura 30 se presentan voltamogramas cíclicos para la superficie I-Au(111) en HClO_4 0.1 M pH = 4 y con diferentes concentraciones de Rodamina-B (1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M y 1×10^{-3} M), observándose que al aumentar la concentración de

Rodamina-B en solución, el pico de oxidación de este compuesto también aumenta, esto significa que a mayores concentraciones en solución de Rodamina-B, se tiene mayor actividad. Además se puede observar que para el voltamograma con una concentración de Rodamina-B 1×10^{-5} en solución, el proceso de oxidación comienza en aproximadamente $+ 0.33$ V vs. Hg/Hg₂SO₄. Para el caso de los voltamogramas para la superficie con concentraciones de Rodamina-B 1×10^{-4} M y 1×10^{-3} M en solución, el proceso de oxidación de la molécula orgánica, comienza en $+ 0.24$ V vs. Hg/Hg₂SO₄. Además a un potencial de $+ 0.33$ V (barrido catódico) se puede apreciar un pico que podría corresponder a la reducción de especies oxidadas de Rodamina-B, adsorbidas sobre la monocapa de yodo. Para poder utilizar esta superficie para estudios de adsorción bajo las condiciones antes descritas, tendría que ser de $- 0.30$ V hasta $+ 0.24$ V.

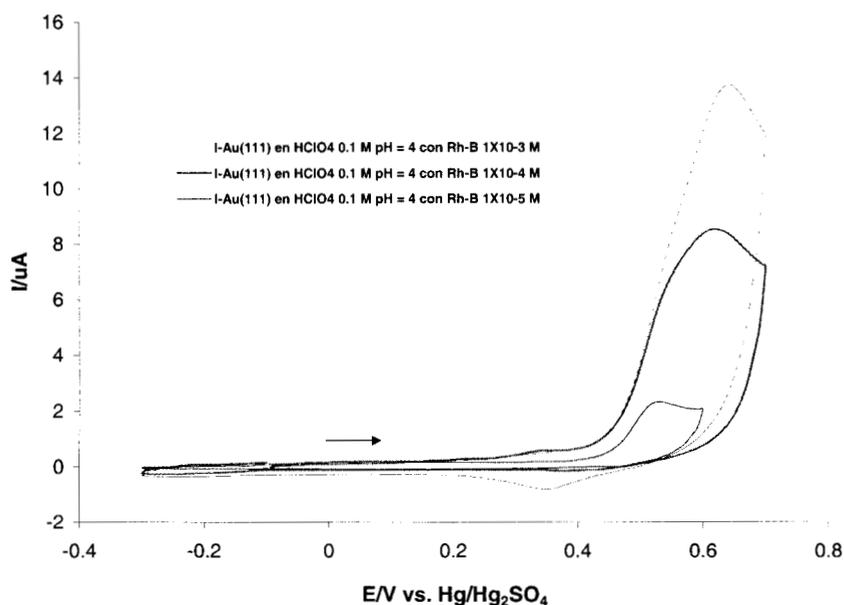


Figura 30. Comparación de voltamogramas cíclicos para la superficie I-Au(111) en HClO₄ 0.1 M pH = 4, con diferentes concentraciones de Rodamina-B en solución: 1×10^{-5} M (línea delgada), 1×10^{-4} M (línea gruesa) y 1×10^{-3} M (línea discontinua). Velocidad de barrido 10 mV/s. $E_{inicial} = - 0.095$ V.

Estudio de I-Au(111) en HClO₄ 1.0 M pH = 0 con y sin Rh-B

En la figura 31 se presentan los voltamogramas cíclicos para la superficie I-Au(111) en HClO₄ 1.0 M pH = 0 sin Rh-B y con Rh-B 1x10⁻⁴ M. Para el caso de la superficie I-Au(111), se observan los picos de oxidación para oro y yodo, además de observarse el pico de reducción para AuO. El proceso de oxidación de las moléculas de Rodamina-B adsorbidas empieza en aproximadamente + 0.37 V vs. Hg/Hg₂SO₄. En la región comprendida entre - 0.64 V y + 0.37 V vs Hg/Hg₂SO₄ no se observa ningún proceso electroquímico.

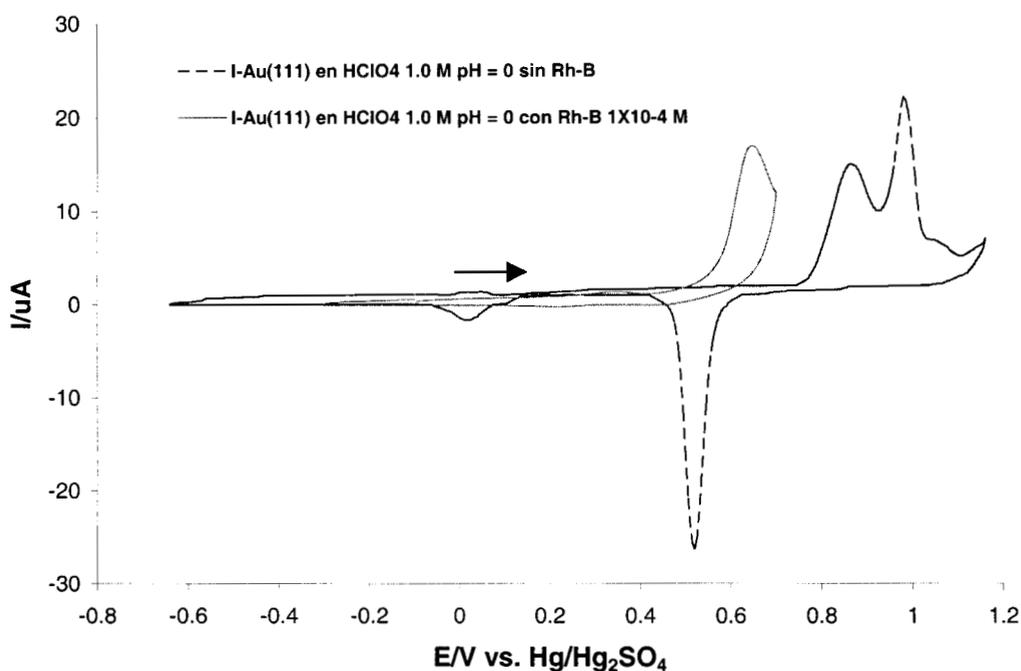


Figura 31. Voltametrías cíclicas para la superficie I-Au(111) en HClO₄ 1.0 M pH = 0 sin Rh-B (línea discontinua) y con Rh-B 1x10⁻⁴ M (línea continua). Velocidad de barrido 10 mV/s. E_{inicial}= - 0.095 V.

En la figura 32, se muestran los voltamogramas cíclicos para la superficie I-Au(111) en HClO₄ 1.0 M pH = 0 con diferentes concentraciones de Rodamina-B en solución (1x10⁻⁵ M, 1x10⁻⁴ M y 1x10⁻³ M). En ésta figura se observa que para una concentración de Rodamina-B de 1x10⁻⁵ M, el pico de oxidación es casi imperceptible. Para las concentraciones de 1x10⁻⁴ M y 1x10⁻³ M de Rodamina-B los valores de corriente son grandes, esto debido posiblemente a una modificación de la reacción de oxidación de Rh-B. Para un potencial de + 0.34 V se presenta un pico reversible de reducción que podría deberse a la reducción de especies adsorbidas de Rodamina-B oxidadas.

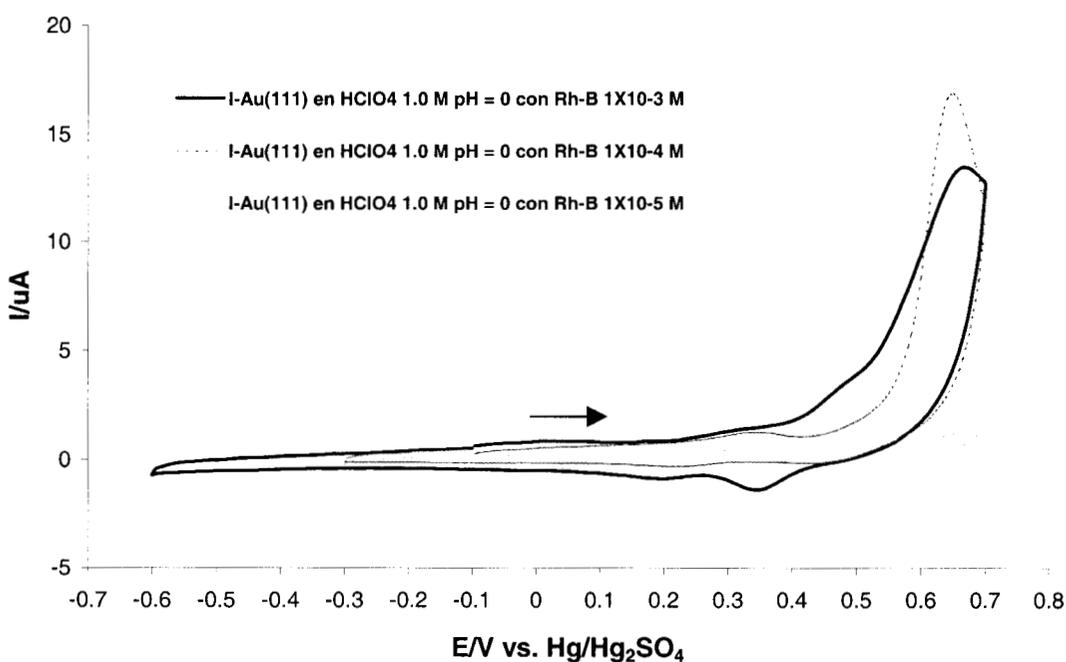


Figura 32. Comparación de voltamogramas cíclicos para la superficie I-Au(111) con diferentes concentraciones de Rodamina-B 1x10⁻⁵ (línea delgada), Rodamina-B 1x10⁻⁴ (línea discontinua) y Rodamina-B 1X10⁻³ (línea gruesa), todas en HClO₄ 1.0 M pH = 0. Velocidad de barrido 10 mV/s.

Conclusiones de la caracterización electroquímica

Con base en los resultados anteriores, es posible mediante estudios electroquímicos obtener voltamogramas típicos para Au(111) y para Au(111) modificado con yodo.

Para el caso de la superficie de Au(111) modificada con yodo se encontró una dependencia con el pH del electrolito (HClO_4) empleado en los procesos de oxidación y reducción. A pH bajo (cero) la superficie I-Au(111) resiste más al proceso de oxidación por lo que se considera más estable. Para poder aumentar la estabilidad de la superficie modificada con yodo sería necesario trabajar a valores de pH menores de cero.

Por otro lado, se encontró que el inicio del proceso de oxidación de Rodamina-B adsorbida no se ve afectado por el pH (0, 1 y 4), ya que el proceso de oxidación se lleva a cabo aproximadamente a + 0.35 V vs Hg/Hg₂SO₄ en todos los casos. Este potencial está relacionado con la oxidación y reducción de especies de Rodamina-B adsorbidas. El pico encontrado a + 0.6 V vs Hg/Hg₂SO₄ relacionado con la oxidación de especies de Rodamina-B en solución, mostró una fuerte dependencia con la concentración de dicha molécula.

Visualización del arreglo de la superficie de Au(111) y I-Au(111) mediante ECSTM.

Para la adsorción de moléculas orgánicas de gran tamaño en superficies de Au(111), es necesario contar con áreas grandes y planas en dicha superficie. Esto se consiguió realizando un proceso de recocido a la superficie de Au(111) mediante una flama de hidrógeno, provocando que los átomos de oro formen

agregados planos y de mayor tamaño. Una vez obtenidas las terrazas de Au(111) grandes y planas, se depositó yodo sobre dichas terrazas con la finalidad de que estos átomos sirvan de anclaje para la molécula orgánica utilizada (Rodamina-B), observándose que los átomos de yodo forman arreglos altamente ordenados como se muestra en las figuras 33 a 46.

En la figura 33 se muestra una imagen a gran escala (125 nm) obtenida mediante ECSTM en solución de HClO₄ 0.1 M, de terrazas planas de Au(111) cubiertas con yodo.

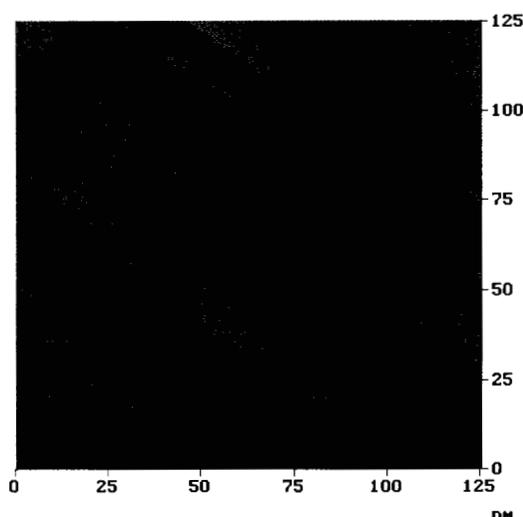


Figura 33. Imagen de alta resolución (125 nm x 125 nm) con ECSTM de terrazas planas de Au(111) cubiertas con yodo, en HClO₄ 0.1 M para un $E = -134$ mV, $E_{tip} = -607$ mV y $E_{bias} = -474$ mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

En la figura 34 se muestra una imagen 3D a gran escala (120 nm x 120 nm x 6nm) de terrazas planas de Au(111) cubiertas con yodo, dicha imagen fue obtenida mediante ECSTM en HClO₄ 0.1 M. En la figura 35 se muestra una imagen del análisis de sección transversal de los escalones formados por terrazas de Au(111),

en esta se puede observar que la distancia entre los escalones es de aproximadamente 2.6 Å.

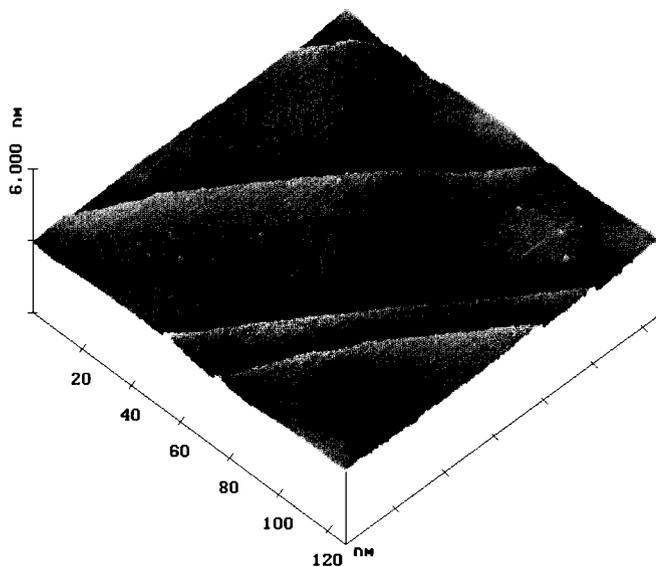


Figura 34. Imagen 3D de alta resolución (120 nm x 120 nm x 6 nm) con ECSTM de terrazas planas de Au(111) cubiertas con yodo, en HClO₄ 0.1 M para un E= -134 mV, E_{tip}= -607 mV y E_{bias}= -474 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

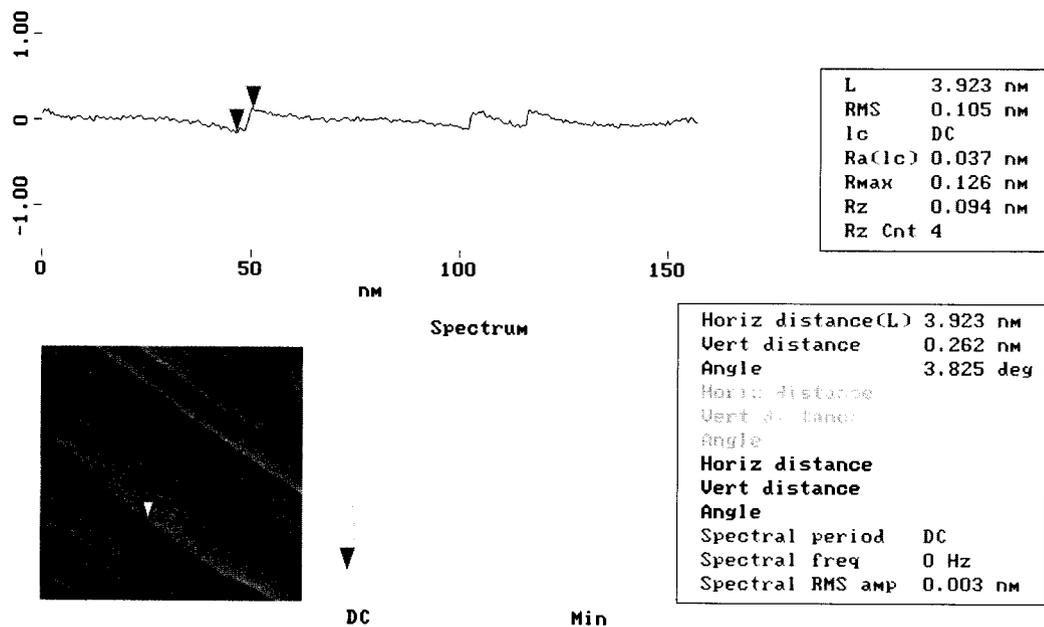


Figura 35. Análisis de la sección transversal de arreglo ordenado de terrazas planas(análisis de un escalón) de Au(111) cubiertas con yodo, en HClO₄ 0.1 M para un E= -134 mV, E_{tip}= -607 mV y E_{bias}= -474 mV.

En las figura 36 y 37 se muestran imágenes 3D con resolución atómica (12.5 nm x 12.5 nm x 2.512 nm) y otra normal con resolución atómica (6.95 nm x 6.95 nm) respectivamente, en las que se pueden observar átomos de yodo adsorbidos sobre terrazas de Au(111).

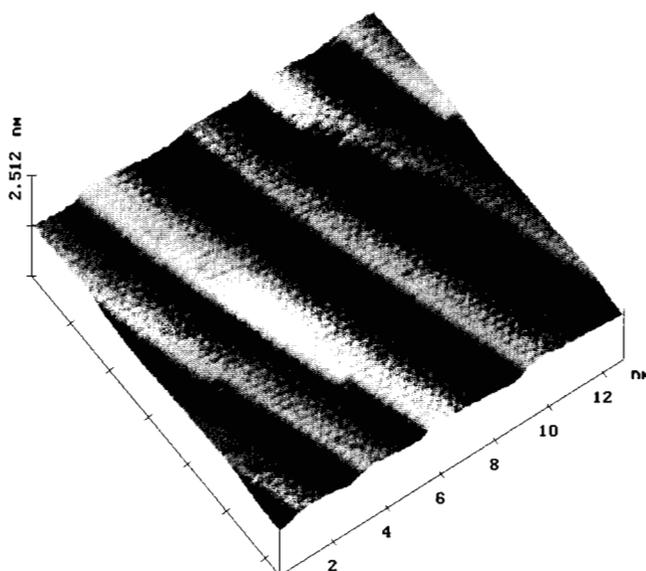


Figura 36. Imagen de alta resolución (12.5 nm 12.5 nm x 2.512 nm) con ECSTM de átomos de yodo adsorbidos sobre terrazas planas de Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= -251 mV, E_{tip}= -489 mV y E_{bias}= -238 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

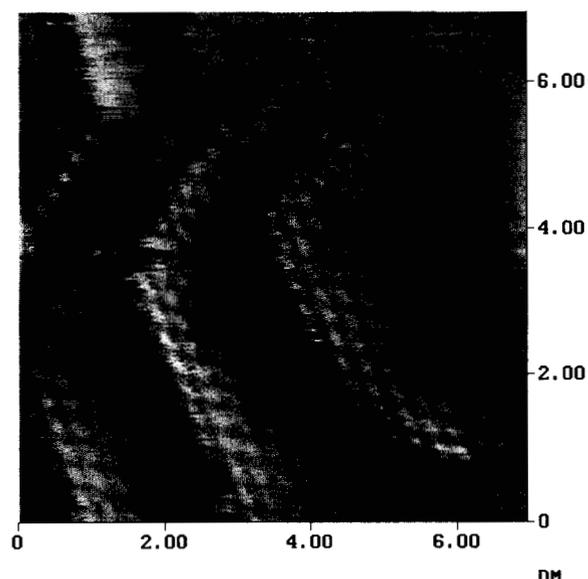


Figura 37. Imagen de alta resolución (6.95 nm x 6.95 nm) con ECSTM de átomos de yodo adsorbidos sobre terrazas planas de Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= -251 mV, E_{tip}= -489 mV y E_{bias}= -238 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

En la figura 38 se muestra una imagen 3D de alta resolución (6.95 nm x 6.95 nm x 1.93 nm) de terrazas planas de Au(111) cubiertas con yodo, dicha imagen fue obtenida mediante ECSTM en HClO₄ 0.1 M. Con la figura 39 se muestra una imagen del análisis de sección transversal de los escalones formados por terrazas de Au(111) cubiertas con yodo. En ésta se determinó la altura de los escalones formados entre terraza y terraza, la cual fue de aproximadamente 1.6 Å.

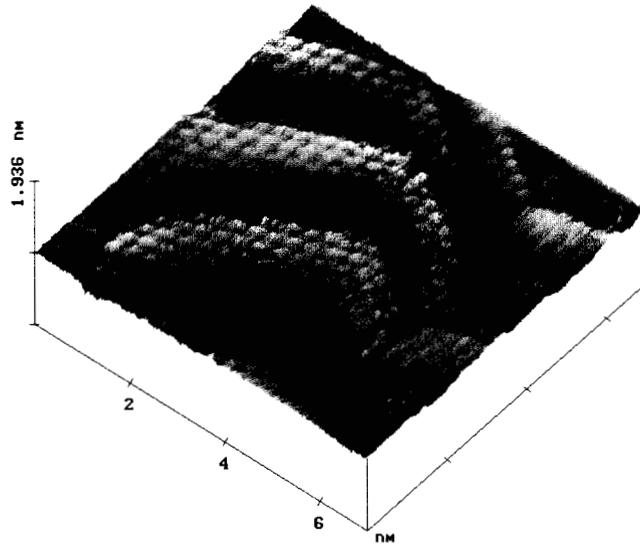


Figura 38. Imagen 3D de alta resolución (6.95 nm x 6.95 nm x 1.93 nm) con ECSTM de átomos de yodo adsorbidos sobre terrazas planas de Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= -251 mV, E_{tip}= -489 mV y E_{bias}= -238 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

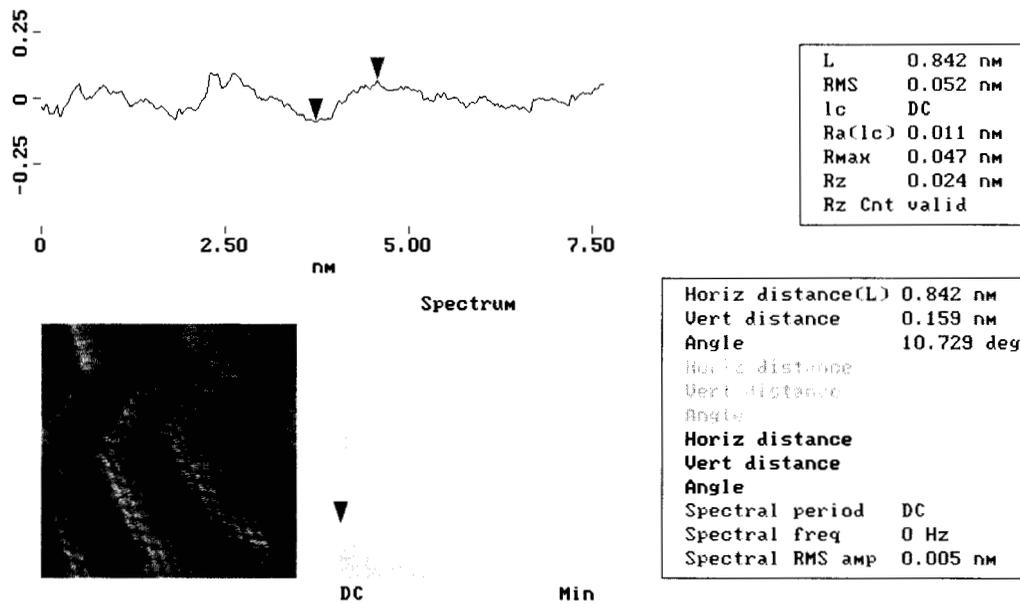


Figura 39. Análisis de la sección transversal (análisis de un escalón) del arreglo ordenado de átomos de yodo adsorbidos sobre terrazas planas de Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= -251 mV, E_{tip}= -489 mV y E_{bias}= -238 mV.

Con la figura 40 se muestra un acercamiento (4.42 nm) de la esquina de una terraza de Au(111) la cual tiene un ángulo de 122.28° y está cubierta con átomos de yodo con un promedio interatómico de 3.6 \AA .

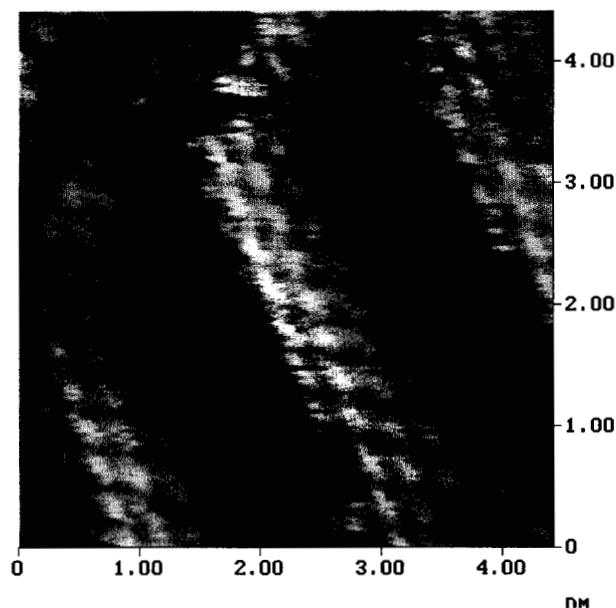


Figura 40. Imagen de alta resolución (4.42 nm x 4.42 nm) con ECSTM de una esquina de una terraza de Au(111) cubierta con átomos de yodo, en HClO_4 0.1 M para un $E = -251 \text{ mV}$, $E_{\text{tip}} = -489 \text{ mV}$ y $E_{\text{bias}} = -238 \text{ mV}$. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

Con la figura 41 se observa una imagen 3D de alta resolución (4.5 nm x 4.5 nm x 1.93 nm) de la esquina de una superficie de Au(111) cubierta con átomos de yodo y en la cual se puede observar el arreglo estructural de los átomos de yodo.

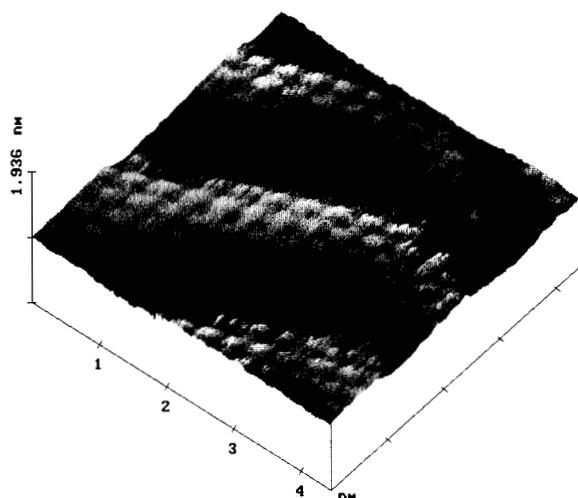


Figura 41. Imagen 3D de alta resolución (6.95 nm x 6.95 nm x 1.93 nm) con ECSTM de una esquina de una terraza de Au(111) cubierta con átomos de yodo, en HClO₄ 0.1 M para un E= - 251 mV, E_{tip}= - 489 mV y E_{bias}= - 238 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

Con la figura 42 se muestra una imagen con resolución atómica (5.021 nm x 5.021 nm) de los átomos de yodo sobre una superficie de Au(111), en la cual se puede observar el arreglo altamente ordenado de dichos átomos.

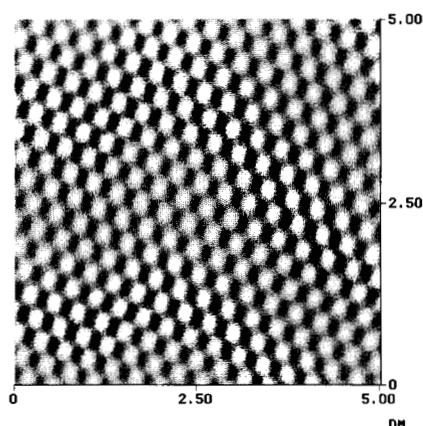


Figura 42. Imagen de alta resolución (5.021 nm x 5.021 nm) con ECSTM de átomos de yodo depositados sobre una superficie de Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= 350 mV, E_{tip}= - 22.1 mV y E_{bias}= - 372 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

Con la figura 43 se muestra una imagen 3D (5.021 nm x 5.021 nm x 1.581 nm) de átomos de yodo sobre una superficie de Au(111), obtenida mediante ECSTM en HClO₄ 0.1 M.

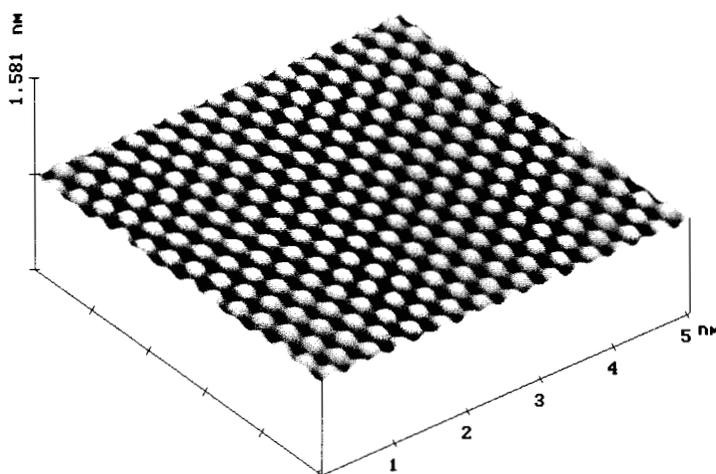


Figura 43. Imagen 3D de alta resolución (5.021 nm x 5.021 nm x 1.581 nm) con ECSTM de átomos de yodo sobre una superficie de Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un $E = 350$ mV, $E_{tip} = -22.1$ mV y $E_{bias} = -372$ mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

Con la figura 44 se muestra un análisis de sección para los átomos de yodo sobre una superficie de Au(111) en la cual se puede observar que la distancia interatómica de los átomos de yodo es de 3.33 Å en la dirección señalada.

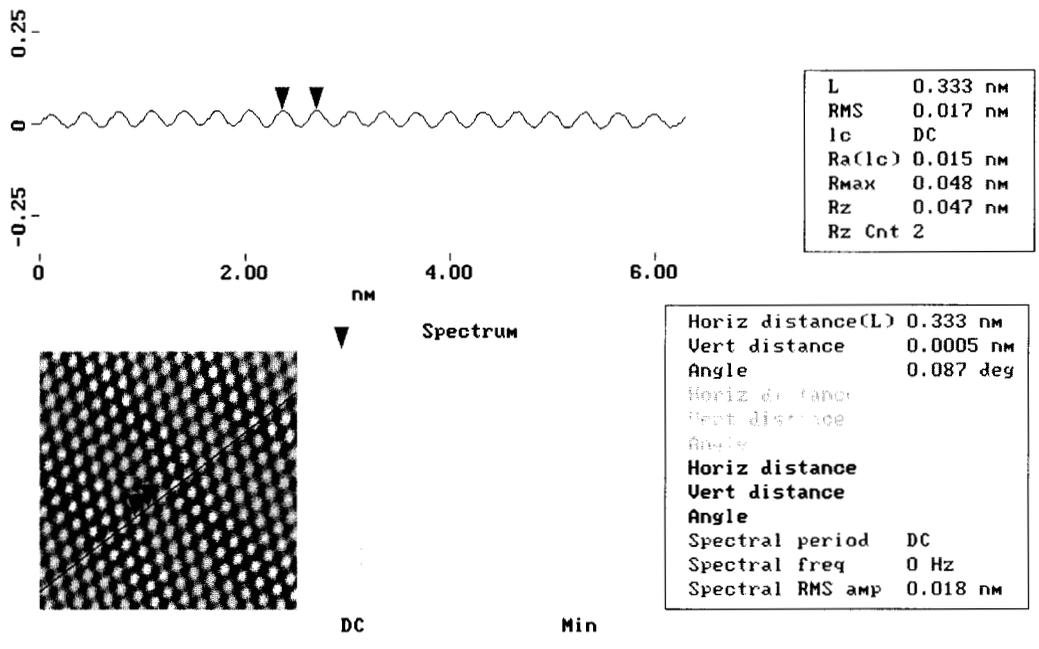


Figura 44. Análisis de la sección transversal de arreglo ordenado de átomos de yodo sobre Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= 350 mV, E_{tip}= - 22.1 mV y E_{bias}= - 372 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

Con la figura 45 se muestra un análisis de sección para los átomos de yodo sobre una superficie de Au(111) en la cual se puede observar que la distancia interatómica es de 3.53 Å en la dirección señalada.

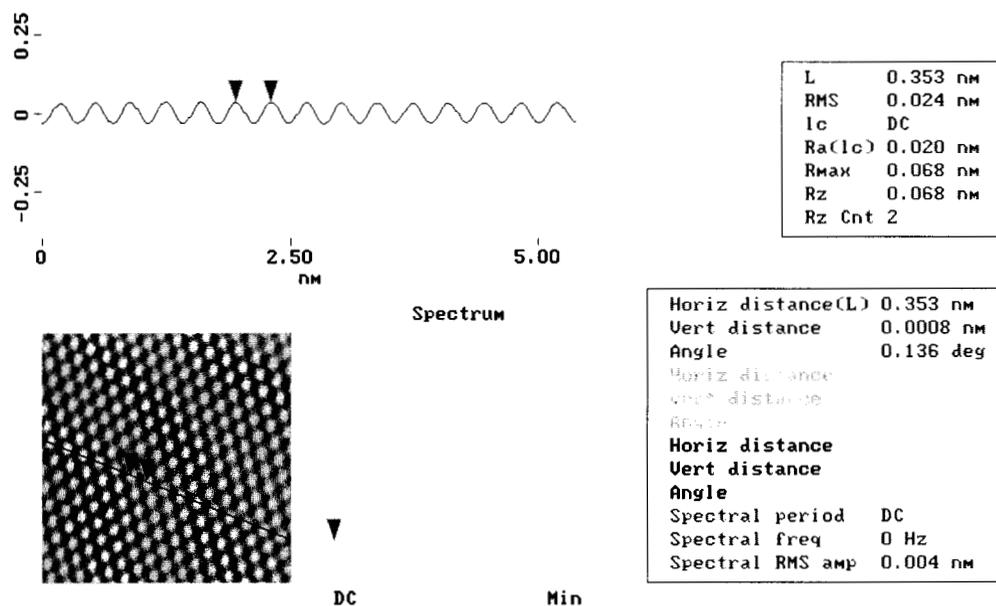


Figura 45. Análisis de la sección transversal de arreglo ordenado de átomos de yodo sobre Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= 350 mV, E_{tip}= - 22.1 mV y E_{bias}= - 372 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

Con la figura 46 se muestra un análisis de sección para la superficie de Au(111) cubierta con átomos de yodo, en la cual se puede observar que la distancia interatómica es de 5.69 Å en la dirección señalada.

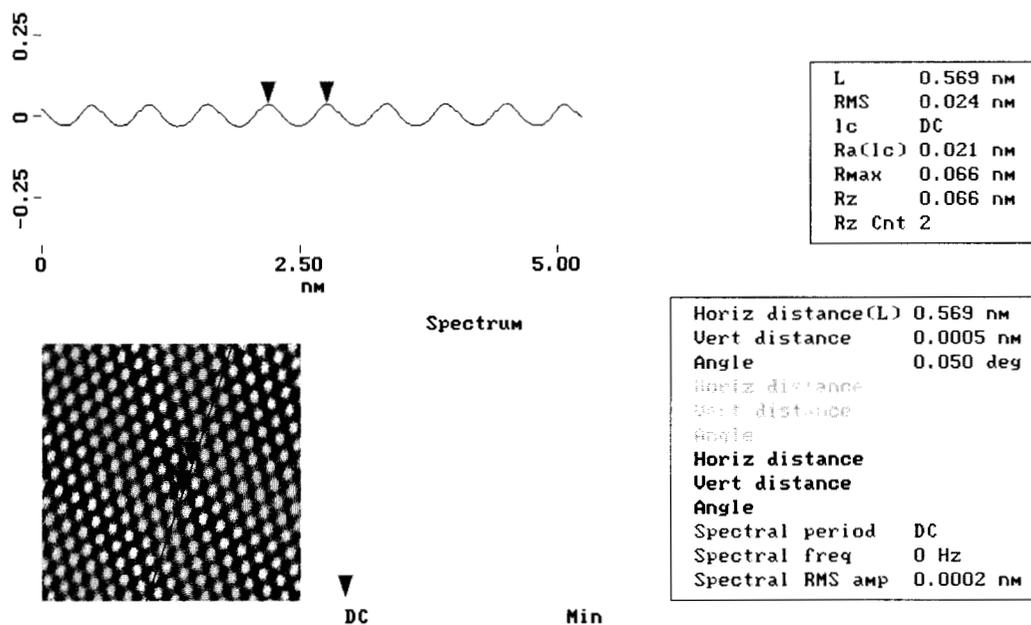


Figura 46. Análisis de la sección transversal de arreglo ordenado de átomos de yodo sobre Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= 350 mV, E_{tip}= - 22.1 mV y E_{bias}= - 372 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

Con base en los resultados de los cálculos realizados mediante el análisis de sección transversal, de la monocapa de yodo adsorbido sobre la superficie de oro, el arreglo estructural que se propone es el de $c(px\sqrt{3})R-30^\circ$ (figura 7), que corresponde a lo reportado en literatura para la adsorción de yodo sobre oro. Este resultado es de gran utilidad ya que con esto se demuestra que las imágenes obtenidas con el ECSTM no son un artificio del microscopio, además de que se obtiene resolución atómica con el ECSTM, bajo las condiciones experimentales trabajadas.

Adsorción in-situ y visualización de Rodamina-B en I-Au(111) mediante ECSTM en HClO₄ 0.1 M.

La adsorción de Rodamina-B 1×10^{-6} M sobre I-Au(III) en HClO₄ 0.1 M, se realizó in-situ. Se observa que las moléculas adquieren arreglos altamente ordenados como se muestra en la figura 47 y 48. En la figura 47 se observa una imagen obtenida mediante ECSTM con resolución atómica (10 nm x 10 nm) del momento en el cual las moléculas de Rodamina-B comienzan a adquirir un arreglo ordenado sobre la superficie de I-Au(111).

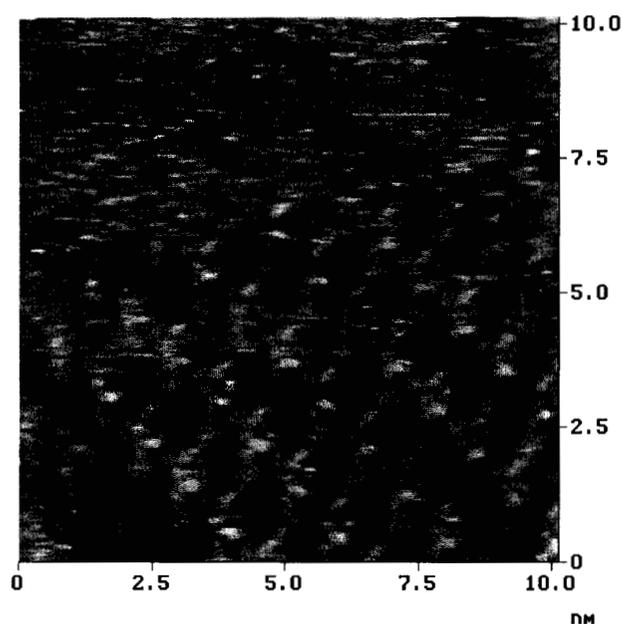


Figura 47. Imagen de alta resolución (10 nm X 10 nm) con ECSTM del momento en el cual las de moléculas de Rodamina-B empiezan a adquirir un arreglo ordenado sobre una superficie de I-Au(111) en HClO₄ 0.1 M para un $E = -205$ mV, $E_{tip} = -825$ mV y $E_{bias} = -620$ mV. Los potenciales son con referencia a alambre de platino.

En la figura 48 se observa una imagen con resolución atómica (10 nm x 10 nm) del arreglo altamente ordenado de las moléculas de Rodamina-B sobre la

superficie de I-Au(111), la cual fue obtenida después de un cierto periodo de barrido y a otros potenciales de trabajo.

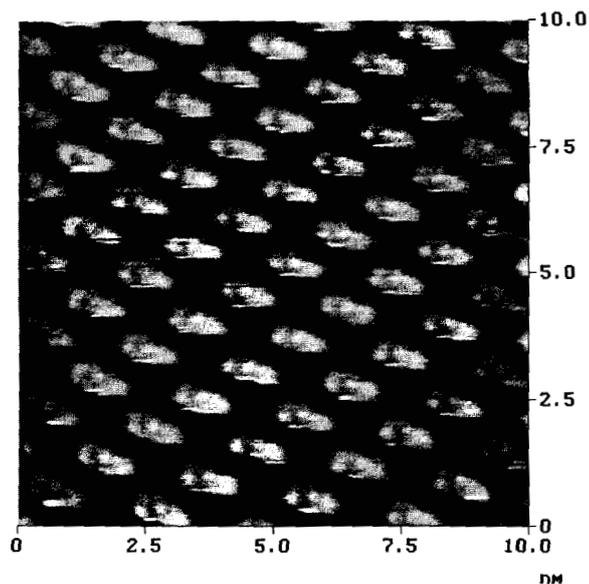


Figura 48. Imagen de alta resolución (10 nm X 10 nm) con ECSTM del arreglo ordenado de moléculas de Rodamina-B, depositadas sobre una superficie de I-Au(111) en HClO₄ 0.1 M para un $E = -31.6$ mV, $E_{tip} = -732$ mV y $E_{bias} = -915$ mV. Los potenciales son con referencia a alambre de platino.

En la figura 49 se muestra una imagen 3D de acercamiento con alta resolución (5 nm x 5 nm x 1 nm) de la superficie de I-Au(111) cubierta con moléculas de Rodamina-B, donde se observa que tienen un arreglo altamente ordenado.

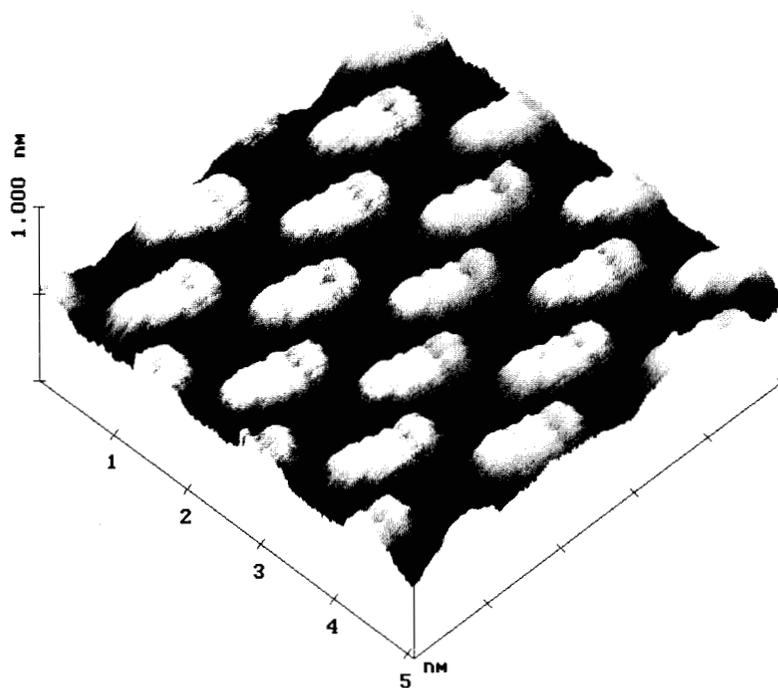


Figura 49. Imagen 3D de alta resolución (5.0 nm x 5.0 nm x 1.0 nm) con ECSTM de moléculas de Rodamina-B sobre una superficie de I-Au(111), en HClO₄ 0.1 M para un E= -31.6 mV, E_{tip}= -732 mV y E_{bias}= -915 mV. Los potenciales son usando como referencia alambre de platino.

En la figura 50 se puede observar que las moléculas adquieren 3 diferentes arreglos de simetría entre ellas, en donde es posible detectar que el ángulo que se forma entre los arreglos I y II es de 110°, entre los arreglos I y III es de 38°. También se puede observar la celda unitaria formada por las moléculas de Rodamina-B sobre la superficie de I-Au(111), así como las dimensiones de la misma (a= 11.32 Å, b= 14.10 Å y α= 71.65 °).

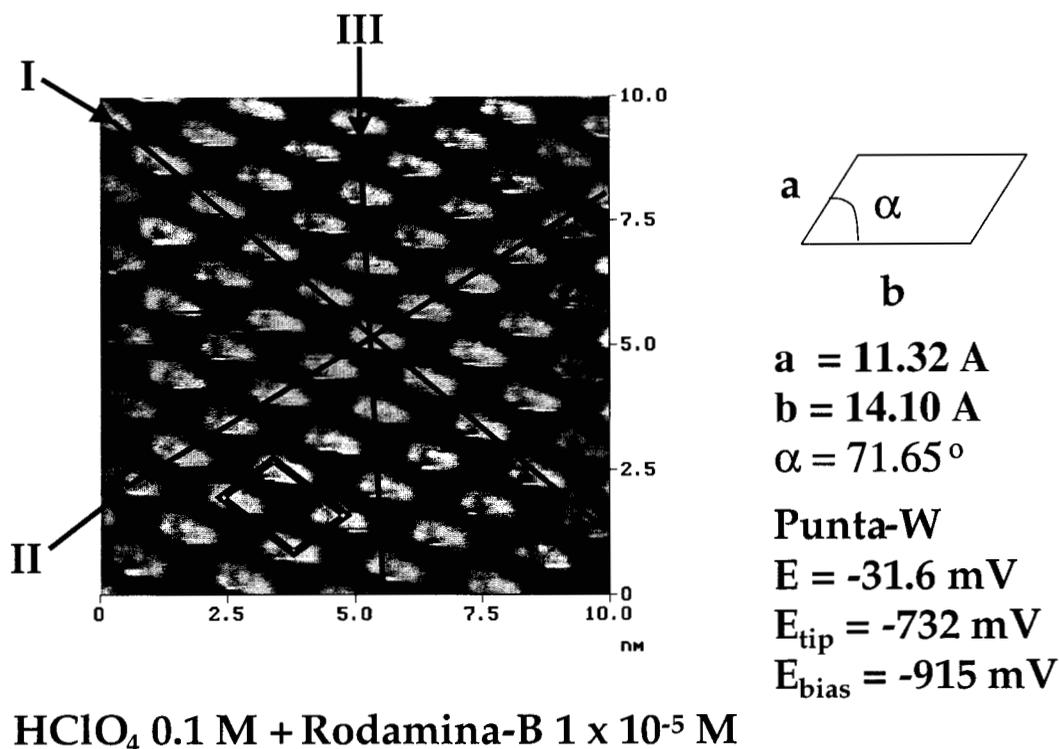


Figura 50. Imagen de alta resolución (10 nm X 10 nm) con ECSTM de la disposición de la molécula de Rodamina-B, donde se pueden observar los tres ejes de simetría y la celda unitaria formada por las moléculas. E= -31.6 mV, E_{tip}= -732 mV y E_{bias}= -915 mV. Los potenciales son utilizando como referencia alambre de platino.

Para la caracterización de las moléculas adsorbidas, se realizó un análisis de sección de la superficie para poder determinar las dimensiones de las moléculas y las distancias entre las mismas. En la figura 51 y 52 se pueden observar los resultados obtenidos del análisis de sección, así como un modelo propuesto del arreglo de las moléculas de Rodamina-B.

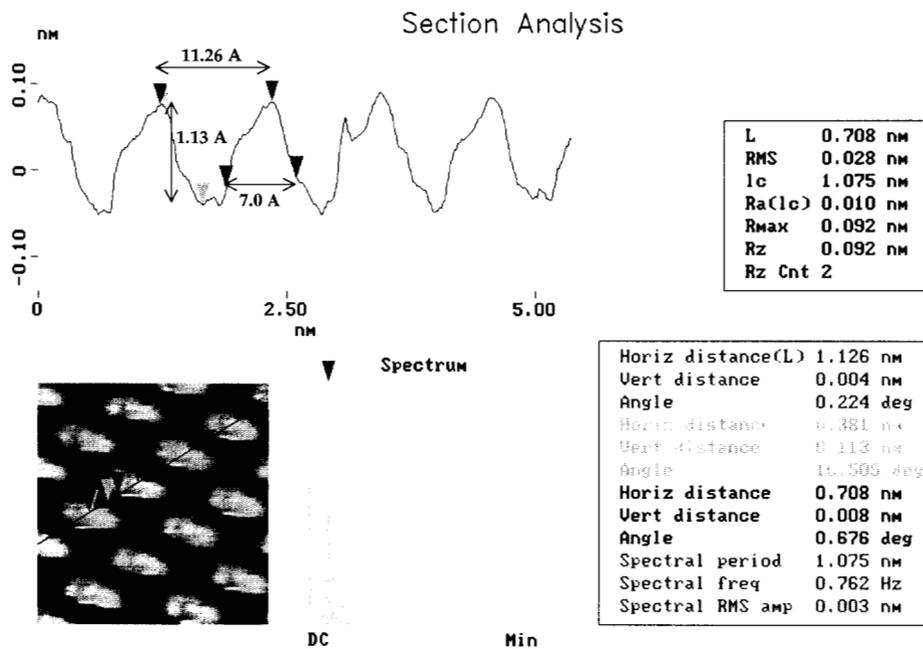


Figura 51. Análisis de la sección transversal del arreglo ordenado de Rodamina-B (análisis lateral de las moléculas).

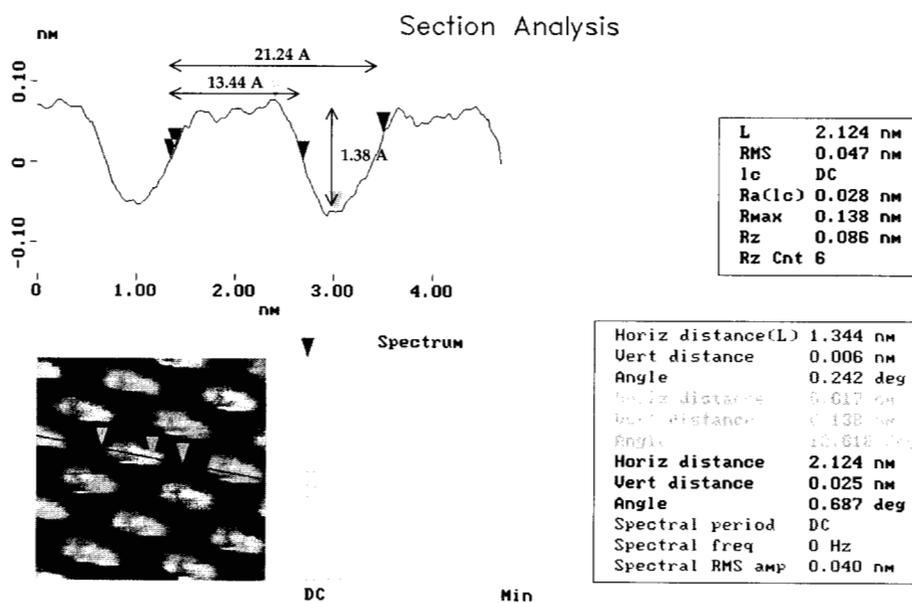


Figura 52. Análisis de la sección transversal del arreglo ordenado de Rodamina-B (análisis frontal de las moléculas).

En la figura 51 se muestra un análisis de sección transversal del arreglo de las moléculas de Rodamina-B adsorbidas sobre I-Au(111), desde una perspectiva lateral, en dicha imagen se observa que la distancia entre molécula y molécula es de 11.26 Å. La altura de las moléculas es de aproximadamente 1.13 Å y la parte correspondiente a los anillos de la molécula que se encuentran sobre el mismo plano es de aproximadamente 7.0 Å. En la figura 52 se muestra otro análisis de sección transversal pero desde una perspectiva frontal. Se observa que la longitud de las moléculas es de 13.44 Å, la altura desde la perspectiva frontal es de 1.38 Å y la distancia de una molécula a otra es de 21.24 Å. El cálculo de estas distancias fue realizado con la finalidad de poder compararlas con las distancias de la molécula de Rodamina-B antes de ser adsorbida y poder proponer un modelo de la adsorción de dichas moléculas sobre la superficie de I-Au(111).

Con los resultados obtenidos mediante el programa Spartan de la distribución de orbitales HOMO y LUMO, así como de las imágenes obtenidas por ECSTM de las moléculas de Rodamina-B adsorbidas sobre la superficie de I-Au(111), se planteó un modelo el cual se muestra en la figura 53 y por medio del cual se intenta explicar la interacción de la punta del STM y las moléculas adsorbidas para la obtención de imágenes.

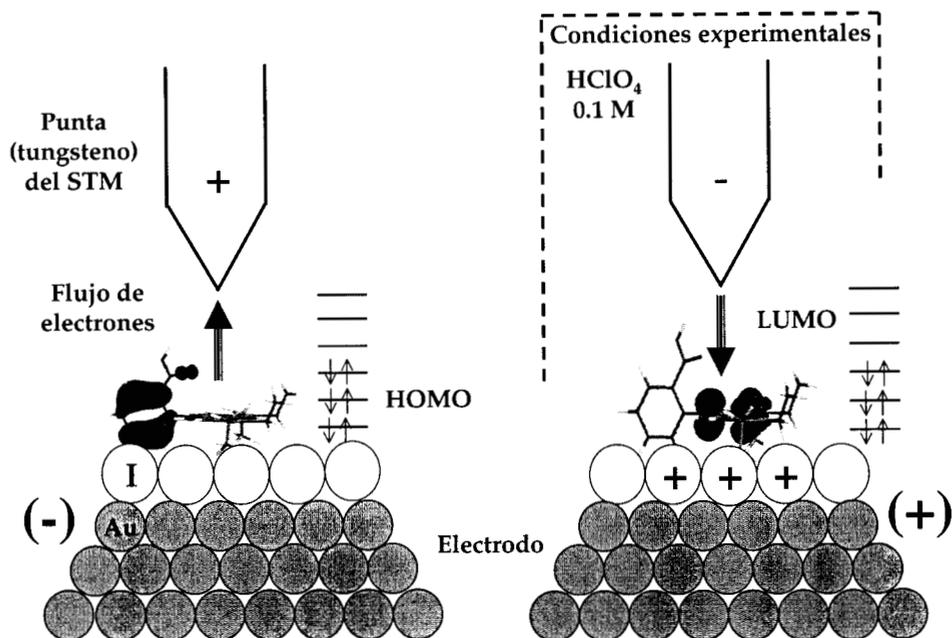


Figura 53. Modelo propuesto de la interacción de la punta del ECSTM y las moléculas de Rodamina-B adsorbidas, para la obtención de imágenes.

Propuesta de un modelo de adsorción de las moléculas de Rodamina-B en I-Au(111).

Una vez determinado el arreglo de las moléculas de Rodamina-B sobre la superficie de I-Au(111) se estableció un modelo que estuviera de acuerdo con las observaciones. En la figura 54 se muestra un modelo desde una perspectiva superior, para la adsorción de Rodamina-B en I-Au(111) y en la figura 55 se muestra un modelo para la absorción de Rodamina-B desde una perspectiva frontal.

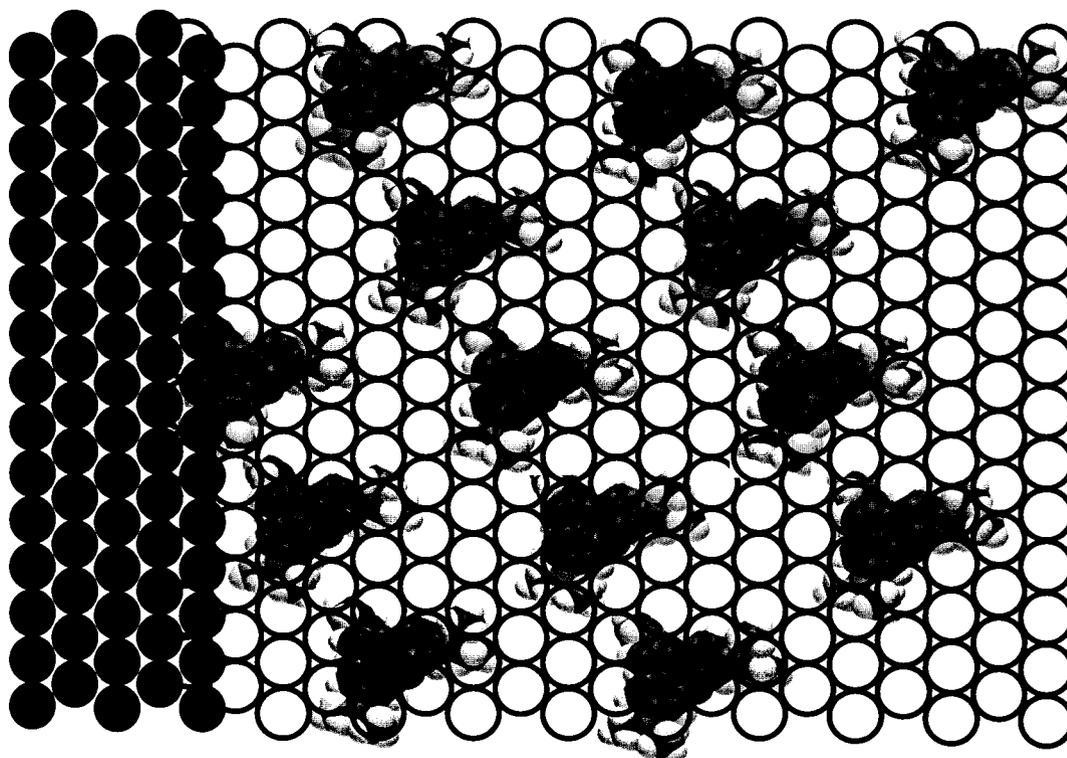


Figura 54. Modelo propuesto para la adsorción de Rodamina-B sobre una superficie de I-Au(111) (vista superior), donde los círculos gris oscuro representan los átomos de oro, los círculos sin color representan los átomos de yodo y las estructuras sombreadas representan las moléculas de Rodamina-B.

Rodamina-B

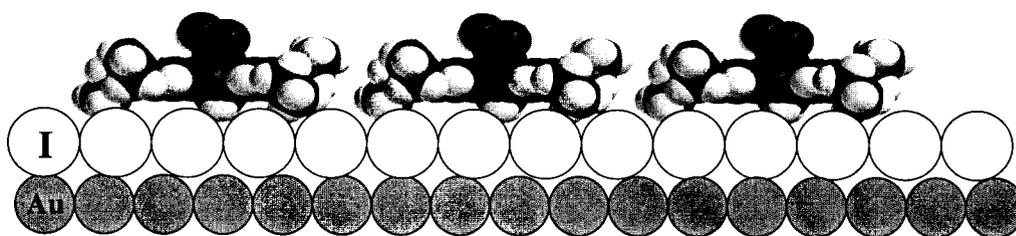


Figura 55. Modelo propuesto para la adsorción de Rodamina-B sobre una superficie de I-Au(111) (vista frontal).

Caracterización estructural, topográfica y electrónica de la molécula de Rodamina-B.

Caracterización estructural de la molécula de Rodamina-B.

Para poder corroborar los resultados obtenidos mediante la visualización con ECSTM de la Rodamina-B sobre la superficie de I-Au(111), se realizó una caracterización molecular de esta molécula para poder conocer sus dimensiones, además se determinaron los orbitales HOMO y LUMO (probabilidad y simetría de orbitales), densidad electrónica (localización de electrones en la molécula), potencial electrostático (localización de áreas particularmente ricas en electrones), etc., mediante el programa de computación Spartan 5.0 (Wavefunction, Inc., USA) utilizando un método semi-empírico (PM3 método de parametrización 3) para realizar todos los cálculos.

Para la construcción del modelo molecular se utilizó el programa de computación Spartan (Wavefunction, Inc., USA). Una vez construido el modelo molecular, se minimizó la configuración estructural de la molécula para posteriormente calcular las dimensiones de ésta (figuras 56 y 57). En estas figuras se pueden observar las dimensiones para la molécula de Rodamina-B en donde la distancia de los tres anillos que se encuentran en el mismo plano es de 7.19 Å, la distancia de grupo amino a grupo amino es 9.55 Å y la altura de la molécula es de aproximadamente 11.65 Å.

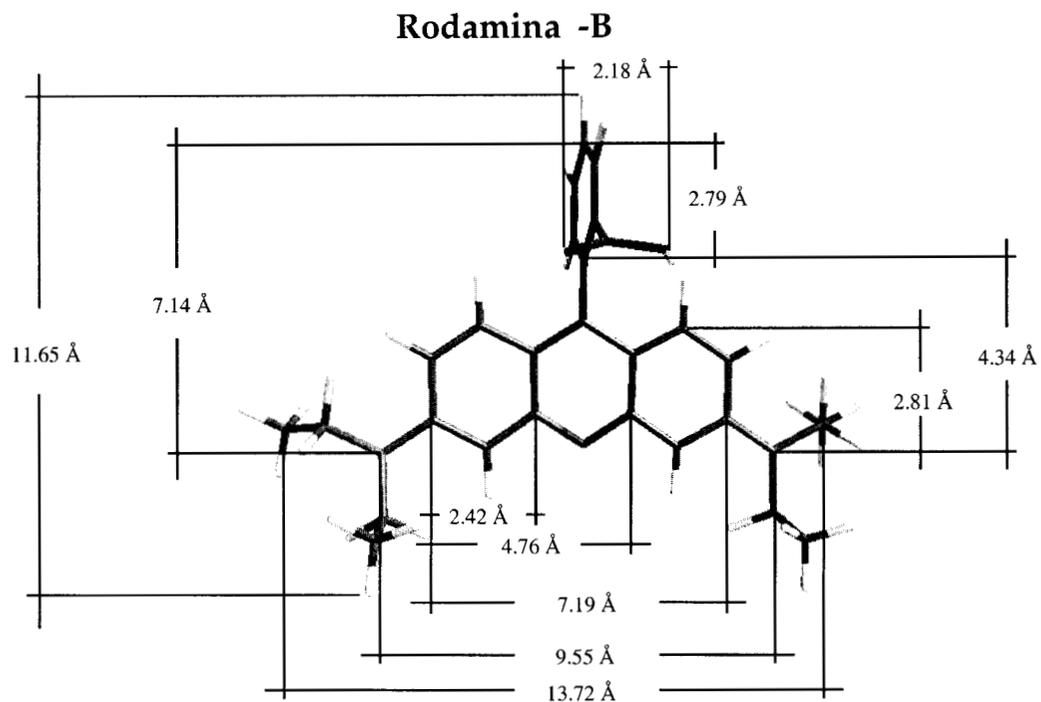


Figura 56. Dimensiones de la molécula de Rodamina-B (vista superior). Los átomos en color rojo corresponden a oxígeno, los de color negro a carbono, los de color azul a nitrógeno y las de color blanco a hidrógeno.

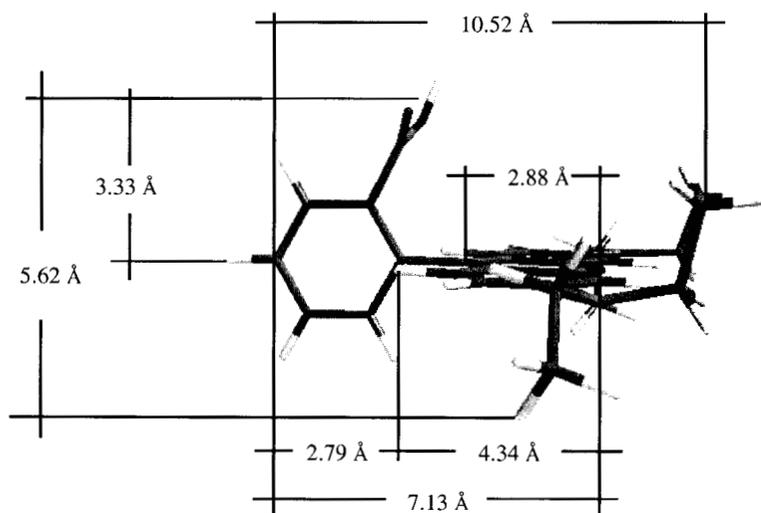


Figura 57. Dimensiones de la molécula de Rodamina-B (vista lateral).

Una vez determinadas las distancias entre los diferentes átomos de la molécula se realizaron diferentes modelos (tridimensional y densidad electrónica) de la estructura de la misma y en diferentes orientaciones (vista superior y vista lateral) como se muestra en la figura 58.

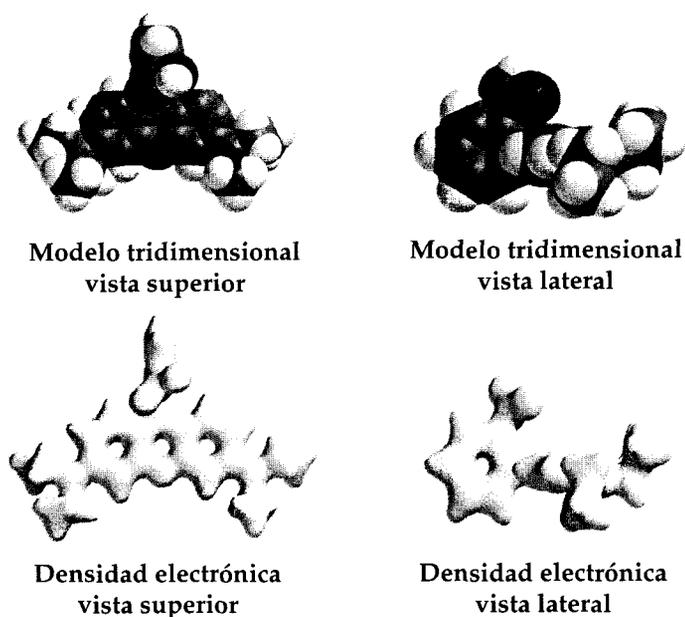


Figura 58. Representación tridimensional y de densidad electrónica de la molécula de Rodamina-B desde una perspectiva superior y lateral. Los átomos en color rojo corresponden a oxígeno, los de color negro a carbono, los de color azul a nitrógeno y los de color blanco a hidrógeno.

De los modelos representados para la molécula de Rodamina-B se determinaron las distancias al de densidad electrónica para las vistas superior y lateral como se muestra en la figura 59, observándose que la distancia total de la molécula (grupo amino-grupo amino) es de 13.72 Å aproximadamente y de 11.65 Å de altura (grupo amino-anillo bencénico perpendicular). Para el caso de la vista lateral las distancias encontradas fueron de 3.33 Å del plano de los tres anillos al grupo carboxilo y de 10.52 Å de largo.

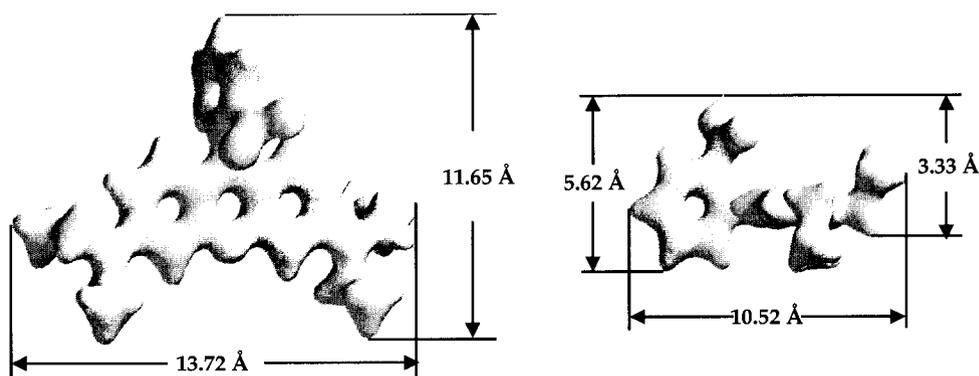


Figura 59. Distancias de la molécula de Rodamina-B (modelo de densidad electrónica) desde una perspectiva superior y lateral.

Caracterización electrónica de la molécula de Rodamina-B.

Para la interpretación de las imágenes obtenidas de Rodamina-B por ECSTM, es importante conocer las estructuras electrónicas es decir la distribución y posición de orbitales electrónicos de la molécula, que participan en el proceso de tunelaje. En las figura 60 y 61, se muestran los resultados de los cálculos realizados en el programa Spartan 5.0 mediante un método semi-empírico (PM3), para la obtención de la distribución y posición de orbitales HOMO (orbitales moleculares ocupados más altos) y LUMO (orbitales moleculares desocupados más bajos), potencial electrostático y orbital LUMO más potencial electrostático para la molécula de Rodamina-B con carga 0, 1+ y 2+.

Carga de la molécula Rodamina-B en solución	LUMO (Lowest unocupied molecular orbitals)	HOMO (Highest ocupied molecular orbitals)	Potencial Electrostático.	Potencial Electrostático + LUMO
0 pH > 3				
+1 1 < pH < 3				
+2 -1 < pH < 1				

Figura 60. Localización de orbitales HOMO, LUMO, potencial electrostático y potencial electrostático más orbital LUMO, para la molécula de Rodamina-B con diferente carga (vista lateral).

Carga de la molécula Rodamina-B en solución	LUMO (Lowest unocupied molecular orbitals)	HOMO (Highest ocupied molecular orbitals)	Potencial Electrostático.	Potencial Electrostático + LUMO
0 pH > 3				
+1 1 < pH < 3				
+2 -1 < pH < 1				

Figura 61. Localización de orbitales HOMO, LUMO, potencial electrostático y potencial electrostático más orbital LUMO, para la molécula de Rodamina-B con diferente carga (vista superior).

Bajo nuestras condiciones experimentales, esto es pH de 1 la molécula de Rodamina-B presenta una carga de 1+ en su estructura. Para el análisis mediante el programa Sparta se realizó también para los casos donde la molécula presenta carga 0 y carga 2+, pero de los resultados obtenidos solo se utilizaron los de carga 1+, aunque es importante notar que la localización de orbitales HOMO y LUMO es diferente para cada una de las cargas de la molécula.

Para poder determinar que orbitales moleculares contribuyeron para la obtención de las imágenes mediante el ECSTM, fue necesario calcular por medio del programa Spartan, los eigenvalores de los cinco primeros orbitales moleculares (HOMO -1 a HOMO -5 y LUMO +1 a LUMO +5), para los diferentes estructuras adquiridas por la molécula de Rodamina-B. En la tabla 3 solo se presentan los valores para la molécula de Rodamina-B con carga de 1+.

Tabla 3. Eigenvalores obtenidos para los orbitales HOMO a HOMO -5 y LUMO a LUMO+5 mediante el programa Spartan para la molécula de Rodamina-B con carga de 1+.

	E(HOMO) eV	E(LUMO) eV	
	-9.302621	-3.758786	
-1	-11.32605	-3.34791	+1
-2	-11.92312	-3.23228	+2
-3	-12.08258	-2.25496	+3
-4	-12.16565	-1.96351	+4
-5	-13.22598	-1.89727	+5

Una vez obtenidos los valores de los eigenvalores para los orbitales HOMO y LUMO, se calculó la diferencia entre el nivel de Fermi y los orbitales HOMO -1, HOMO -2, LUMO +1 y LUMO +2 como se muestra en la figura 62. En esta se puede observar que para el caso de los orbitales LUMO +1 y LUMO +2 las

diferencias entre los orbitales y el nivel de Fermi son -0.410 eV y -0.526 eV respectivamente, de los cuales solo el valor para el orbital LUMO +1 esta por debajo del potencial aplicado entre la superficie de Au(111) y la punta del microscopio (-0.475 V). Para el caso de los orbitales HOMO los valores de la diferencia entre el nivel de Fermi y los orbitales se encuentran entre un intervalo de -2.0 eV y -2.7 eV . En base a estos resultados se puede concluir que los orbitales que contribuyen a la imagen en el ECSTM son los LUMO, LUMO +1.

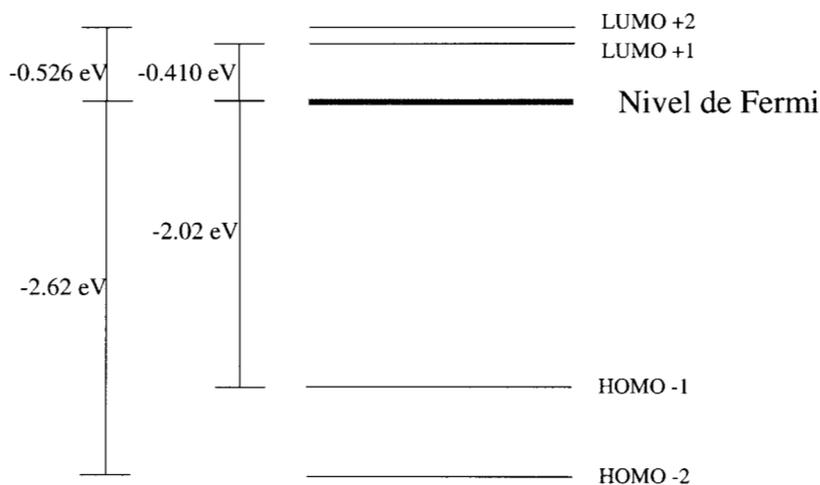


Figura 62. Representación de los orbitales HOMO -1, HOMO -2, LUMO +1 y LUMO +2 para la molécula de Rodamina-B

Es importante tomar en cuenta que para poder determinar la influencia de los eigenvalores de los orbitales HOMO y LUMO obtenidos, en las imágenes del ECSTM es necesario hacer dos suposiciones:

1. Los orbitales moleculares de la Rodamina-B no se ven modificados al momento de adsorberse sobre la superficie de Au(111).
2. El valor del Nivel de Fermi de la molécula de Rodamina-B se iguala al valor del nivel de Fermi de la superficie al momento de la adsorción.

Comparando las imágenes obtenidas de Rodamina-B mediante ECSTM y los resultados obtenidos de los cálculos de orbitales mediante Spartan, se confirmó que los orbitales que contribuyen a la obtención de dichas imágenes bajo las condiciones experimentales trabajadas ($E_{\text{bias}} = -475 \text{ mV}$), son los orbitales LUMO, LUMO +1 como se muestra en la figura 63, esto debido a que los potenciales utilizados en el ECSTM fueron: $E_{\text{tip}} = -732 \text{ mV}$, $E_{\text{bias}} = -475 \text{ mV}$ y $E_{\text{muestra}} = -275 \text{ mV}$, generándose un flujo de electrones de la punta del microscopio hacia la muestra, promoviendo el llenado de orbitales LUMO.

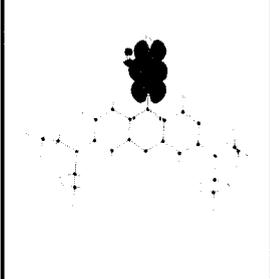
Carga de la molécula de Rodamina-B en solución	LUMO (Lowest unoccupied molecular orbitals)	LUMO +1	LUMO +2
1+			

Figura 63. Localización de orbitales LUMO, LUMO +1 y LUMO +2 para la molécula de Rodamina-B con carga 1+.

Con los resultados del análisis de los orbitales HOMO y LUMO obtenidos mediante Spartan para la molécula con carga de 1+ se observó que los orbitales HOMO y LUMO se encuentran localizados sobre los anillos de la molécula que se encuentran sobre el mismo plano como se mostró en las figuras 60 y 61. Debido a que el flujo de electrones es de la punta del microscopio hacia la superficie se determinó que los orbitales que contribuyen a las imágenes obtenidas fueron los orbitales LUMO, corroborándose lo que ya antes se había mencionado. Posteriormente se determinaron las distancias intramolécula de

Rodamina-B incluyendo los orbitales LUMO, como se muestra en las figuras 64 y 65.

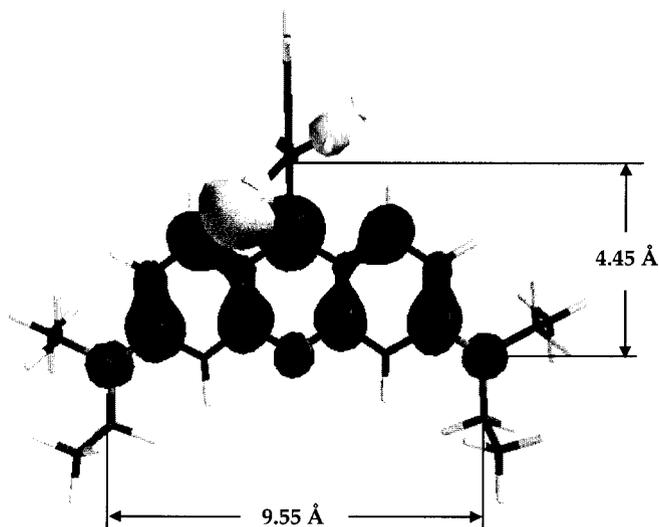


Figura 64. Distancias que cubren los orbitales LUMO en la molécula de Rodamina-B desde una perspectiva superior.

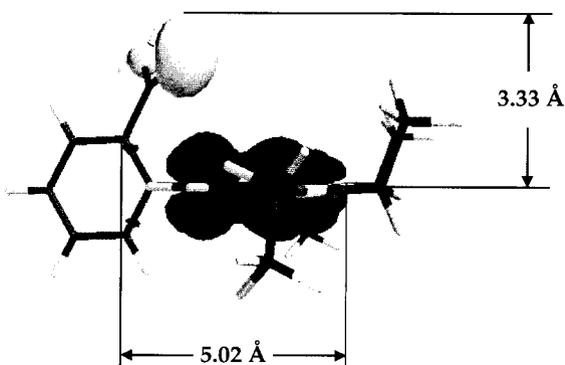


Figura 65. Distancias que cubren los orbitales LUMO en la molécula de Rodamina-B desde una perspectiva lateral.

En las figuras antes mencionadas se puede observar que la distancia que cubre el orbital LUMO en la molécula es de 9.55 Å para los tres anillos aromáticos que se encuentran sobre el mismo plano y de 4.45 Å para la altura de dichos anillos, desde una vista superior. Para el caso de la vista lateral la distancia de la base de

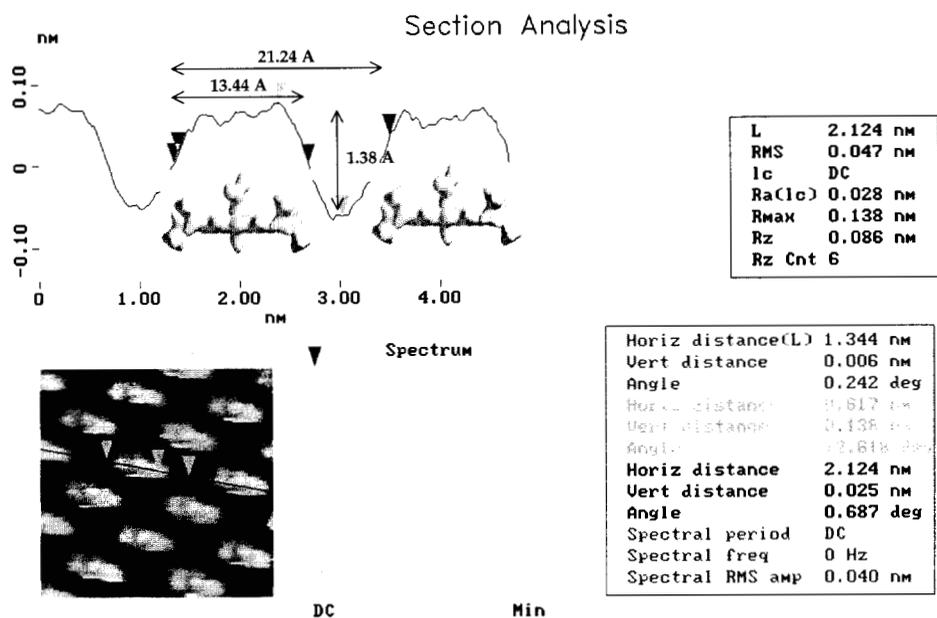


Figura 67. Propuesta de arreglo ordenado de las moléculas de Rodamina-B sobre la superficie de I-Au(111) (vista lateral).

Con base en los resultados obtenidos del cálculo de orbitales HOMO y LUMO, se puede sugerir una dependencia de la corriente de tunelaje con dichos orbitales, lo cual influye directamente en el tipo y contraste de las imágenes obtenidas mediante el ECSTM. Lo anterior se corrobora con los resultados publicados en bibliografía por muchos autores (Giancarlo, L. et. al. 1998), (Staub, R. et. al. 1998), (Lee, H., Iyengar, S. y Musselman, H. 1998), (Claypool, Ch. Et. al. 1997), (Sautet, P. y Bocquet, M. 1966), (Hippis, K. et. al. 1996), (Mazur, U. y Hippis, W. 1995), (Lu, X. y Hippis, K. 1997) y (Walba, D. et. al. 1995).

CONCLUSIONES.

Mediante el estudio electroquímico se determinaron los potenciales a los cuales la superficie de I-Au(111) y I-Au(111)/Rodamina-B no presentan procesos de oxidación y reducción. Tomando dichos potenciales para establecer las condiciones experimentales para realizar la adsorción electroquímica in-situ de la molécula de Rodamina-B. Los estudios electroquímicos se realizaron a pH de 0, 1 y 4, pero solo se tomaron los potenciales obtenidos a pH de 1.

Por otro lado, se encontró que el inicio del proceso de oxidación de Rodamina-B adsorbida no se ve afectado por el pH (0, 1 y 4), el cual se lleva a cabo aproximadamente a + 0.35 V vs Hg/Hg₂SO₄ para todos los casos. El pico encontrado a + 0.6 V vs Hg/Hg₂SO₄ relacionado con la oxidación de especies de Rodamina-B en solución, mostró una fuerte dependencia con la concentración de dicha molécula.

Es de gran importancia conocer el pH del medio donde se encuentra la molécula de Rodamina-B, ya que éste influye en la estructura adquirida por la molécula. Así mismo se estableció que para la superficie de Au(111) modificada con yodo existe una dependencia de los procesos de oxidación y reducción de dicha superficie con el pH del electrolito (HClO₄) empleado ya que a pH bajo (cero) la superficie I-Au(111) resiste más al proceso de oxidación, por lo que se considera más estable.

Mediante la adsorción de yodo sobre una superficie de Au(111) y los potenciales de trabajo adecuados, es posible alcanzar resolución atómica mediante el ECSTM, corroborándose lo anterior al obtener el arreglo estructural para la superficie I-Au(111) que se ha reportado en bibliografía. Lo antes mencionado

sirvió para verificar la bondad del método experimental y comprobar que es posible obtener resolución atómica in-situ.

Con las condiciones experimentales establecidas, se obtuvieron imágenes con resolución atómica de la molécula de Rodamina-B sobre la superficie de I-Au(111). Para poder corroborar las imágenes obtenidas correspondían a las moléculas de Rodamina-B, se realizó un estudio de la distribución de orbitales HOMO y LUMO ya que de estos va a depender lo que se observe en el microscopio. Además es necesario conocer las cargas presentes en la molécula a estudiar las cuales están en función del pH del medio, influyendo en la distribución de los orbitales HOMO y LUMO de la molécula, reflejándose directamente en las imágenes obtenidas en el microscopio.

En nuestro caso, la solución de Rodamina-B fue preparada en HClO₄ 0.1 M el cual tenía pH de 1, por lo que dicha molécula presentaba solo una carga positiva en sus estructura (Ramette, R. et al., 1956) en solución, originando que sus orbitales HOMO y LUMO se encuentren localizados en un lugar en particular. Combinando la caracterización teórica y visual (ECSTM) se pudo comprobar que la molécula de Rodamina-B mantiene su carga al encontrarse adsorbida sobre las superficie de I-Au(111). Esto porque mediante el análisis con Spartan para una carga 1+ los orbitales LUMO se encuentran sobre los tres anillos en el mismo plano que es lo único que se podría observar y lo cual se corrobora con las imágenes obtenidas mediante ECSTM ya que solo se observa la parte que corresponde a los tres anillos sobre el mismo plano de la molécula de Rodamina-B.

Mediante la metodología antes mencionada (caracterización electroquímica, caracterización visual y caracterización teórica), es posible determinar la forma y arreglo de moléculas adsorbidas sobre una superficie.

BIBLIOGRAFIA.

Abe, T., Miki, Y. and Itaya, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994, 67, 2075-2078.

Batina, N. and Yamada, T. Langmuir. 1995, 11, 4568-4576.

Batina, N., Kunitake, M. and Itaya, K. J. Electroanal. Chem. 1996, 405, 245-250.

Bining G., and Smith, D. P. E. Rev. Sci. Instrum. 1986, 57, 1688.

Bining, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E. Appl. Phys.Lett. 1982, 40, 178.

Bryant, A., Smith, D., Bining, G., Harrison, W. and Quate, C., Appl. Phys. Lett. 1986, 49, 936.

Bunge, E., Nichols, R., Roelfs, B., Meyer, H. and Baumgartel, H. Langmuir, 12, 3060-3066.

Claypool, Ch., Flagioni, F., Goddard III, W., Gray, N. y Marcus, R. J. Phys. Chem. 1997, 101, 5987-5995.

Engel, A. Ann. Rev.Biophys. Chem. 1991, 20, 79-108.

Giancarlo, L., Cyr, D., Muyskens, K. and Flynn, G. Langmuir, 1998, 14, 1465-1471.

Hanrahan, K., MacDonald, S. and Roscoe, S. Electrochem. Acta. 1996, 41, 2469-2479.

Hansma, P., Elings, V., Marti, O. and Bracker, C. Science. 1988, 24, 209-216.

Hipps, K., Lu, X., Wang, X. and Mazur, U. J. Phys. Chem. 1996, 100, 11207-11210.

Itaya, I., Batina, N., Kunitake, M., Ogaki, K., Kim, G. Wan, L. and Yamada, T. Am. Chem. Soc. 1997.

Kuk, Y., and Silverman, P. J., Rev.Sci. Instrum. 1989, 60, 165.

Kunitake, M., Akiba, U., Batina, N. and Itaya, K. Langmuir. 1997, 13, 1607-1615.

Kunitake, M., Batina, N. and Itaya, K. Langmuir. 1995, 11, 2337-2340.

Lee, H., Iyengar, S. and Musselman, I. Langmuir, 1998, 14, 7475-7483.

Lipkowsky, J. and Ross, P.. Adsorption of molecules at metal electrodes, VCH Publisher, Inc., New York, 1992. pp 254-283.

Manual de Operación del STM Electroquímico Nanoscope III, Digital Instruments, 1992.

Mazur, U. and Hipops, K. Am. Chem. Soc. 1995, 99, 17, 6684-6688.

Nagatani, Y., Hayashi, T., Yamada, T. and Itaya, K. Jpn. Appl. Phys. 1996, 35, 720-728.

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

Othani, H., Wilson, R., Chiang, S. and Mate, C. Phys. Rev. Lett. 1988, 60, 2398-2405.

Park M. and Quate; C. F. Rev. Sci. Instrum. 1987, 58, 2004.

Plieth, W., Gruschinske, P. and Hensel, H. Phys. Chem. 1978, 82,615.

Ramette, R. and Sandell, E. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4872-4878.

Sautet, P. and Bocquet, M. Phys. Rev. B. 1966, 53, 4910-4925.

Sawaguchi, T., Yamada, T. and Okinaka, Y. J. Phys. Chem. 1995, 99, 14149-14155.

Staub, R., Toerker, M., Fritz, T., Schmitz-Hubsch, T., Sellam, F. and Leo, K. Langmuir, 14, 6693-6698.

Sugita, S., Abe, T. and Itaya K. J. Phys. Chem. 1993, 97, 8780-8785.

Walba, D., Stevens, F., Parks, D., Clark, N. and Wand, M. Science. 1995, 267, 1144-1147.

Xing Lu and Hipps, K. J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 5391-5396.

Yamada, T., Batina, N. and Itaya, K. J. Phys. Chem. 1995, 99, 8817-8823.

Yamada, T., Batina, N. and Itaya, K. Surface Science. 1995, 335, 204-209.