



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA

**“ESTUDIO DE CAPAS ADSORBIDAS DE MACROMOLECULAS
SOBRE SUSTRATO DE Au(111) MODIFICADO CON
DIFERENTES ESPECIES DE AZUFRE”**

TESIS QUE PRESENTA

Q. ANGELICA AVALOS PEREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

MAYO DE 2005

ASESOR

DR. NIKOLA BATINA

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA
AREA DE ELECTROQUIMICA**

UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
SECRETARIA ACADEMICA
Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, México, D. F. C. P. 09340

DEDICATORIA

A ***Dios*** por darme el Don de la vida y la oportunidad de llegar hasta estos días.

A mi ***Madre*** porque vivirás siempre en mi corazón.

A mi ***Padre*** por el apoyo y cariño.

A mis hermanas ***Claudia y Olga*** por todo su cariño y sus palabras de aliento para salir adelante y porque son una parte muy importante en mi vida. Las amo con todo mí ser.

A mis abuelitos ***Delfina y Raymundo*** por consentirme cuando voy a casa.

A ***Doña Laura*** por su comprensión y consejos en los momentos en que más lo necesite. ***Laura*** eres una gran persona, gracias por todas las atenciones. Les agradezco inmensamente por todo, las quiero mucho.

A toda mi ***Familia***.

AGRADECIMIENTOS

A la ***Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Área de Electroquímica, Laboratorio de Nanotecnología e Ingeniería Molecular*** por darme la oportunidad de realizar mis estudios y trabajo de investigación de posgrado en esta gran casa de estudios.

Al ***Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)*** por la beca otorgada para el sustento de mis estudios de posgrado.

Al ***Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)*** por la beca de maestría y apoyo al proyecto FIES-98-100 I “Mecanismos de Deposición de Compuestos Orgánicos Pesados en el Flujo de Petróleos en Ductos” y por el material de asfalteno proporcionado.

Estoy agradecida con mis sinodales por el tiempo que se dieron para la revisión de la tesis, sus sugerencias y comentarios fueron de gran ayuda para la terminación de ésta:

Dr. Nikola Batina

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzman

Dr. Abel Moreno Carcamo

A mi asesor el ***Dr. Nikola Batina*** por los conocimientos y experiencias adquiridas durante mis estudios de posgrado que son importantes para mi desarrollo y crecimiento profesional en el área. Gracias por su paciencia y apoyo que tuvo durante mis estudios de maestría.

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

Estoy muy agradecida por la ayuda en mis trabajos iniciales en el laboratorio con Yolanda Trinidad Reyes, Gerardo Vázquez Huerta, Aristeo Segura Salvador, Yared S. Santa Ana Tellez, Ma. Cristina Acosta García, Omar Botello. Al Dr. Ignacio González Martínez por sus comentarios.

Gracias a mis compañeros del Laboratorio de Nanotecnología e Ingeniería Molecular: Melina, Bayardo, Alex, Demian, Poli, Adriana, Moisés y Yazmin, por su amistad.

A ***Almita, José Angel, Damaris y Liliana***, por ser grandes compañeros y amigos. Llegarán a ser excelentes Doctores en Ciencias.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes	
1.1 Aspectos importantes de la superficie de oro Au(111).....	5
1.1.1 Importancia de la superficie metálica de Au(111) como sustrato para estudios de procesos de adsorción.....	5
1.1.2 La superficie de Au(111).....	6
1.1.3 Reconstrucción superficial de Au(111).....	8
Reconstrucción inducida por potencial negativo.....	9
1.2 Voltamperometría cíclica de Au(111).....	12
1.3 Microscopio electrónico de barrido y efecto túnel (STM).....	13
1.3.1 Principio de operación de STM.....	13
1.3.2 Componentes básicos de STM.....	15
1.3.3 Modos de operación, parámetros importantes y tipo de imágenes obtenidas en STM.....	16
Modos de operación de STM.....	16
Parámetros principales en el manejo de un microscopio de STM.....	16
Tipo de imágenes tridimensionales obtenidas por STM	17
1.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)	19
1.5 Características generales de macromoléculas y especies de azufre utilizadas para la modificación de Au(111).....	22
1.5.1 Asfaltenos.....	22
1.5.2 PTCDA (perylene-3,4, 9,10-tetracarboxylic-3, 4, 9,10-dianhydride).....	24
1.5.3 Organosulfurados.....	25
Tiourea.....	25
Tioacetamida.....	27

Azufre atómico.....	27
---------------------	----

Capítulo 2 Objetivos

Objetivo general	31
Objetivos específicos.....	31

Capítulo 3 Metodología

3.1 Reactivos y soluciones	33
3.2 Preparación de Au(111) limpio como sustrato para los experimentos de voltamperometría cíclica y para la modificación con moléculas.....	34
3.3 Experimentos de voltamperometría cíclica.....	36
3.4 Preparación de las muestras para la visualización por STM.....	37
3.5 Preparación de puntas para la visualización por STM.....	38
3.5 Visualización por AFM.....	39
3.7 Construcción de moléculas y modelos por PC Spartan Plus.....	40
3.8 Análisis de las imágenes.....	40

Capítulo 4 Resultados y Discusión

4.1 Caracterización electroquímica de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. en intervalos de potencial donde esta presente la fase reconstruida.....	49
4.1.1 Influencia de las moléculas organosulfuradas en la fase reconstruida de Au(111) en solución de ác. Sulfúrico 0.1 M.....	55
Tiourea.....	55
Tioacetamida.....	59
4.1.2 Influencia de las macromoléculas en la fase reconstruida de Au(111) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M.....	61
PTCDA.....	61
Asfaltenos	64

Asfalteno Ku-IMP.....	64
Asfalteno Palangre.....	66
4.2 Oxidación y reducción de la superficie de Au(111) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M	67
4.2.1 Influencia de las moléculas organosulfuradas en la oxidación de la superficie de oro.....	68
Tiourea.....	68
Tioacetamida.....	70
4.2.2 Influencia de las macromoléculas en la oxidación de la superficie de oro.....	71
PTCDA.....	71
Asfalteno Ku-IMP.....	72
4.3 Caracterización electroquímica de la superficie de Au(111) en solución de ácido perclórico 0.1M.....	73
4.3.1 Caracterización electroquímica de la superficie de Au(111) en presencia del Ión Sulfuro (S ²⁻) en solución de ácido perclórico 0.1 M.....	75
4.4 Cálculos de las moléculas en PC Spartan Plus.....	78
4.4.1 Modelos de algunas probables formas de adsorción de las especies en estudio sobre sustrato de Au(111).....	89
4.5 Resultados de visualización por AFM y STM.....	100
4.5.1 Visualización por AFM y STM de la Superficie de Au(111).....	100
4.5.2 Resultados de la visualización por AFM y STM de la superficie de Au(111) modificada con azufre atómico.....	112
Visualización por AFM.....	112
Visualización por STM.....	116
a) Au(111) modificado con azufre atómico con potencial controlado de -0.32V... ..	119
b) Au(111) modificado con azufre atómico con potencial controlado de -0.7 V.....	125
c) Au(111) modificado con azufre con potenciales controlados en 0.2 V, 0.6 V y 0.8 V... ..	129
4.5.3 Resultados de la visualización por STM de la superficie de Au(111) modificada con moléculas organosulfuradas: Tiourea y Tioacetamida.....	136

Au(111) modificado con Tiourea.....	136
a) Au(111) modificado con Tiourea con potencial controlado en -0.7 V.....	136
b) Au(111) modificado con tiourea con potenciales controlados en 0.2 V, 0.6 V y 0.8 V.....	138
Au(111) modificado con Tioacetamida.....	147
a) Au(111) modificado con tioacetamida con potencial controlado de -0.7 V.....	147
b) Au(111) modificado con tioacetamida con potencial controlado de: -0.32 V, 0.2 V y 0.8V.....	160
4.5.4 Resultados de la visualización por STM de la superficie de Au(111) modificada con macromoléculas: PTCDA y <i>Asfalteno KU-IMP</i>	165
Au(111) modificado con PTCDA.....	165
a) Sustratos de Au(111) modificados con azufre para la adsorción de PTCDA.....	171
Au(111) modificado con Asfalteno KU-IMP.....	173
a) Sustratos modificados con azufre para la adsorción de Asfalteno KU-IMP.....	180
Conclusiones generales y perspectivas.....	182

Índice de Figuras

Fig. 1.1 Esquema de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras fcc	6
Fig. 1.2 Arreglo de los átomos de oro en la estructura cristalina cúbica centrada en las caras fcc	7
Fig. 1.3 Superficie de Au(111) utilizada como electrodo en los experimentos, consiste en una película de oro sobre una superficie de vidrio con una película de cromo.....	7
Fig. 1.4 Voltamperograma cíclico de Au(111)-(px√3) en solución de ácido sulfúrico 0.1M. D1/D1' corresponden a la transición de la fase reconstruida a la no reconstruida. D2/D2' adsorción específica de los iones sulfato y D3/D3' formación de la capa ordenada de iones sulfatos adsorbidos. Tomada de Magnussen, O. M.; Chem. Rev. 2002, 102,679-725. ²	10
Fig. 1.5 Voltamperograma cíclico de Au(111)-(px√3) en solución de ácido sulfúrico 0.05M, imágenes obtenidas por STM In- situ, A) Fase reconstruida de la superficie de Au(111), B) fase no reconstruida de Au(111) por adsorción de sulfatos, C) Estructura ordenada de sulfatos, D) superficie de oro oxidada, E) y F) corresponden a la formación del patrón hoyos después de la oxidación del oro. Imagen tomada del artículo de Dretschkow Th., Dakkouri A. S., Wandlowski Th., Langmuir 1997, 13, 2843-2856. ¹³	11
Fig. 1.6 Nanoscope IV de Digital Instruments. Del lado derecho se presenta un esquema del funcionamiento del microscopio de barrido y efecto túnel (STM).....	15
Fig. 1.7 A la izquierda el Nanoscope III de Digital Instruments. Hacia la derecha un esquema y componentes principales del microscopio de fuerza atómica (AFM) para su funcionamiento. ¹⁶	20
Fig.1.8 Un modelo específico de un asfalteno propuesto en el IMP. ²²	23
Fig.1.9 Estructura química de la molécula de PTCDA.....	24
Fig.1.10 Estructura química de la molécula de Tiourea.....	26
Fig.1.11 Estructura química de la molécula de Tioacetamida.....	27
Fig. 1.12 Dependencia con el potencial de la cobertura de Au(111) con el azufre adsorbido.....	29
Fig. 3.1 Técnica de flame annealing. Características de la superficie de Au(111) antes y después del tratamiento térmico.....	34
Fig. 3.2 Forma en que se le aplica el tratamiento térmico a la película de Au(111).....	35
Fig. 3.3 Medida de la temperatura cuando se aplica el tratamiento térmico a la película de Au(111).....	36
Fig. 3.4 Esquema del método de trabajo para los experimentos de voltamperometría cíclica. Sistema construido en el laboratorio.....	37
Fig. 3.5 Celda electroquímica para la obtención de puntas por corrosión electroquímica de alambre W.....	39

Fig. 3.6 Estructura y distribución de los átomos de carbono en HOPG.....	41
Fig. 3.7 Imagen tridimensional (vista superior). Resolución de átomos de carbono de una muestra de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) obtenida en el Laboratorio de Nanotecnología e Ingeniería Molecular colaboración con el estudiante. Aristeo Segura Salvador.....	43
Fig. 3.8 Imagen tridimensional (3D). Resolución de átomos de carbono de una muestra de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) obtenida en el Laboratorio de Nanotecnología e Ingeniería Molecular en colaboración con el estudiante Aristeo Segura Salvador.....	44
Fig. 3.9 Análisis de Fourier de la imagen con alta resolución de HOPG.....	45
Fig. 3.10 Imagen tridimensional (vista superior) obtenida después de realizar el análisis de Fourier a la imagen de la de HOPG.....	46
Fig. 4.1 Primer voltamperograma cíclico de Au(111)-(px√3) en solución de ácido sulfúrico 0.1M. Obtenido en forma inmediata después del tratamiento térmico al electrodo de oro. Vel. de barrido 15 mV/seg.....	50
Fig. 4.2 Primer voltamperograma cíclico de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1M. Au(111) es la película comercial sin previo tratamiento térmico.(15 mV/seg.).....	51
Fig. 4.3 Voltamperograma cíclico de Au(111)-(px√3) en solución de ácido sulfúrico 0.1M. En línea sólida primer barrido después de tratamiento térmico al electrodo. Línea punteada corresponde al segundo barrido obtenido en forma inmediata al primero, ambos barridos se hicieron en dirección hacia potenciales positivos.(15 mV/seg).....	53
Fig. 4.4 Voltamperograma cíclico de Au(111) reconstruido por inducción en potencial negativo por 120 seg. en -0.6 V, en solución de ácido sulfúrico 0.1M.(15 mV/seg.).....	53
Fig. 4.5 Voltamperograma cíclico de Au(111) reconstruido por inducción en potencial negativo a diferentes tiempos en -0.6 V, en solución de ácido sulfúrico 0.1M. Sin previo tratamiento térmico al electrodo.(15 mV/seg.).....	54
Fig. 4.6 Primer voltamperograma cíclico después de tratamiento térmico al electrodo de Au(111)-(px√3) (línea sólida), segundo voltamperograma obtenido (línea punteada) en Au(111) en solución de 7.4 x 10 ⁻⁶ M de tiourea + ácido sulfúrico 0.1 M. En línea gris de Au(111)-(px√3) en ácido sulfúrico 0.1 M.(15 mV/seg).....	56
Fig. 4.7 V. C. de Au(111) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M. + 7.4 x 10 ⁻⁶ M de tiourea. Hay evolución de hidrógeno (15 mV/seg).....	57
Fig. 4.8 V. C. Au(111) para observar la reconstrucción superficial inducida con potencial negativo en diferentes tiempos, solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M. (15 mV/seg).....	58
Fig. 4.9 Primer voltamperograma cíclico de Au(111)-(px√3) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M (línea sólida), segundo voltamperograma (línea punteada). En gris de Au(111)-(px√3) en ácido sulfúrico 0.1 M. (15 mV/seg).....	60
Fig. 4.10 V. C. Au(111) para observar si hay reconstrucción superficial inducida con potencial negativo en diferentes tiempos, solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M. (15 mV/seg).....	60

Fig. 4.11 V. C. de Au(111)-(px√3) obtenido en una solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + 7.4 x 10 ⁻⁶ M PTCDA, en línea sólida primer voltamperograma obtenido inmediatamente al tratamiento térmico y en línea sólida del segundo voltamperograma obtenido en forma inmediata. En gris de Au(111)- (p x √3) en ácido sulfúrico 0.1 M. (15 mV / seg).....	62
Fig. 4.12 V. C. Au(111) para observar si hay reconstrucción superficial inducida con potencial negativo en diferentes tiempos, solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x 10 ⁻⁶ M. (15 mV /seg).....	63
Fig. 4.13 Comparación del análisis en -0.182 V a diferentes tiempo de Au(111) en ácido sulfúrico 0.1 M, tiourea,tioacetamida y PTCDA (estas moléculas en solución de ácido sulfúrico 0.1 M).....	63
Fig. 4.14 V. C. de Au(111)-(px√3) en obtenido en una solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + 7.4 x 10 ⁻⁶ M de Asfalteno Ku-IMP. (15 mV / seg).....	65
Fig. 4.15 V. C. de Au(111)-(px√3) en obtenido en una solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + 7.4 x 10 ⁻⁶ M de Asfalteno Palangre.(15 mV /seg).....	66
Fig 4.16 Voltamperograma cíclico de la oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. (15 mV /seg).....	68
Fig. 4.17 V. C. de la oxidación de Au(111) en solución de 7.4 x 10 ⁻⁶ M de tiourea + H ₂ SO ₄ 0.1M. En gris oxidación de la superficie de Au(111) en ácido sulfúrico 0.1 M.(15 mV / seg).....	69
Fig. 4.18 Voltamperograma cíclico para la oxidación de Au(111) en solución de tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en H ₂ SO ₄ 0.1M. En línea gris oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M.(15 mV / seg).....	70
Fig. 4.19 V. C. de Au(111)-(px√3) en obtenido en una solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + 7.4 x 10 ⁻⁶ M de PTCDA. En línea gris oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ác. Sulfúrico 0.1 M.(15 mV / seg).....	71
Fig. 4.20 V. C de la oxidación de Au(111) obtenido en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + 7.4 x 10 ⁻⁶ M de Asfalteno Ku-IMP. En línea gris oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M.(15 mV / seg).....	72
Fig. 4.21 Voltamperograma cíclico de la superficie de Au(111)-(px√3) en solución de ácido perclórico 0.1 M. (15 mV/ seg).....	74
Fig. 4.22 Voltamperograma cíclico de la oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido perclórico 0.1 M. (15 mV / seg).....	74
Fig. 4.23 V. C. de Au(111) con tratamiento térmico en solución de Na ₂ S 10 ⁻³ M + 0.1 M HClO ₄ .(15 mV /seg), en línea punteada se presenta un voltamperograma en un intervalo más corto de potenciales en ambas direcciones.....	75
Fig. 4.24 V. C. de la oxidación de la superficie de Au(111) con tratamiento térmico en solución de Na ₂ S 10 ⁻³ M. + 0.1 M HClO ₄ . (15 mV /seg).....	77
Fig. 4.25 Datos obtenidos por PC Spartan Plus para la molécula de tiourea.....	80
Fig. 4.26 Conformaciones del disulfuro de formamidina.....	81

Fig. 4.27	Modelo Space Filling de las conformaciones del disulfuro de formamidina.....	82
Fig. 4.28	Datos obtenidos por PC Spartan Plus para la molécula de tioacetamida.....	83
Fig. 4.29	Conformaciones del disulfuro de acetamidina obtenido por oxidación de tioacetamida.....	84
Fig. 4.30	Modelo Space Filling de las conformaciones del disulfuro de acetamidina obtenido por oxidación de tioacetamida.....	85
Fig. 4.31	Estructura y dimensiones de PTCDA.....	86
Fig. 4.32	Dimensiones del asfalteno propuesto por el IMP en 1986 ²²	87
Fig. 4.33	Modelo Space Filling del asfalteno propuesto por el IMP en 1986 ²²	88
Fig. 4.34	Representación topográfica y uno de los arreglos probables de tiourea en la superficie Au(111)....	90
Fig. 4.35	Representación topográfica y un posible arreglo del disulfuro de formamidina (conformación 1) en la superficie de Au(111).....	91
Fig. 4.36	Representación topográfica y uno de los arreglos probables de disulfuro de formamidina (conformación 2) en la superficie de Au(111).....	92
Fig. 4.37	Representación topográfica y un posible arreglos de tioacetamida en la superficie de Au(111)....	93
Fig. 4.38	Representación topográfica y un posible arreglo del disulfuro de acetamidina (conformación 1) en la superficie de Au(111).	94
Fig. 4.39	Representación topográfica y de uno de los arreglos probables de disulfuro de acetamidina (conformación 2) en la superficie de Au(111).....	95
Fig. 4.40	Representación topográfica y de uno de los arreglos probables del disulfuro de acetamidina (conformación 3) en la superficie de Au(111).....	96
Fig. 4.41	Representación topográfica y uno de los arreglos probables de PTCDA en la superficie de Au(111).....	97
Fig. 4.42	Representación topográfica y uno de los arreglos probables de PTCDA en la superficie de Au(111).....	98
Fig. 4.43	Representación topográfica y un probable arreglo del asfalteno en la superficie de Au(111).....	99
Fig. 4.44	Imagen tridimensional (vista superior) de la superficie de Au(111) obtenida por AFM en modo Tapping. Enseña granos grandes y definidos de oro. Los granos son de 3 – 4 μm . El tamaño de la imagen es 18216 nm x 18216 nm, $Z_{\text{escala}} = 488.9 \text{ nm}$	101
Fig. 4.45	Imagen en 3D de la superficie de Au(111) obtenida por AFM en modo Tapping.....	102
Fig. 4.46	Imagen tridimensional de superficie de Au(111) obtenida por AFM ex- situ en modo Tapping...103	
Fig. 4.47	Imagen tridimensional (vista superior) de la superficie de Au(111) obtenida por ECSTM en ácido perclórico 0.1 M.....	105

Fig. 4.48 Análisis seccional de la imagen tridimensional (vista superior) de Au(111) limpio obtenida por ECSTM en solución de ácido perclórico 0.1 M.....	106
Fig. 4.49 Imagen tridimensional (vista superior) donde se muestra alta resolución que corresponde a átomos, obtenida para la superficie de Au(111) limpio obtenida por STM in situ en solución de ácido perclórico 0.1 M.....	107
Fig. 4.50 Análisis de Fourier de la imagen de la Fig. 4.44 que muestra el arreglo hexagonal de los átomos de oro.....	108
Fig. 4.51 Análisis seccional de la imagen tridimensional de Au(111) limpio obtenida por ECSTM en solución de ácido perclórico 0.1 M.....	109
Fig. 4.52 Imagen en 3D donde se muestra alta resolución que corresponde a átomo, obtenida para la superficie de Au(111) limpio por STM in situ en solución de ácido perclórico 0.1 M.....	110
Fig. 4.53 Alta resolución de Au(111) limpio obtenida por STM ex situ.....	111
Fig. 4.54 Imagen tridimensional de Au(111) modificado con azufre en solución de HClO ₄ 0.1 M + Na ₂ S 10 ⁻³ M. Preparada en -0.32 V, visualizada por AFM en modo tapping. Imagen de 6.054 μm x 6.054 μm, Z _{escala} = 31 nm.....	113
Fig. 4.55 Sustrato de Au(111) modificado con azufre en solución de HClO ₄ 0.1 M + Na ₂ S 10 ⁻³ M preparada en -0.32 por 30 segundos. VC en HClO ₄ 0.1 M.....	114
Fig. 4.56 Imagen tridimensional de sustrato de Au(111) modificado con azufre en solución de HClO ₄ 0.1 M + Na ₂ S 10 ⁻³ M preparada en -0.32 V por 30 segundos, visualizada con microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo tapping.....	115
Fig. 4.57 Imagen tridimensional (Vista superior) obtenida por STM ex - situ de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻³ M + HClO ₄ 0.1 M. V.C. en HClO ₄ 0.1 M.....	117
Fig. 4.58 V. C. de Au(111) en solución de HClO ₄ 0.1 M + Na ₂ S 1 x 10 ⁻³ M, se marcan los potenciales de preparación de las muestras en solución de HClO ₄ 0.1 M + Na ₂ S 1 x 10 ⁻⁴ M, A) muestra preparada en -0.7 V, B) muestras preparadas en -0.32, C) muestra preparada en 0.2, D) y E) muestras preparada en 0.6 V y 0.8 V por la cercana oxidación de la superficie de Au(111).....	118
Fig. 4.59 Sustrato de Au(111) modificado con azufre en solución de HClO ₄ 0.1 M + Na ₂ S 1x10 ⁻³ M preparada en -0.32V por 1 minuto. VC en HClO ₄ 0.1 M.....	119
Fig. 4.60 Imagen tridimensional obtenida por STM ex - situ de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M. VC en HClO ₄ 0.1 M. (vista superior). Hay presencia de de azufre atómico adsorbido.....	121
Fig. 4.61 Imagen en 3D de la imagen anterior, obtenida por STM ex - situ de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M. VC en HClO ₄ 0.1 M. (vista superior).....	122
Fig. 4.62 Imagen tridimensional por STM ex – situ, de sustrato de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M en -0.32 V por 1 min. V. C. en HClO ₄ 0.1 M. A la derecha se presenta el posible arreglo de la forma en que se adsorbe el azufre polimerizado en la superficie de oro.....	123

Fig. 4.63 Imagen en 3-D del sustrato de Au(111) modificado con polisulfuro [Au(111)-S ₈].....	124
Fig. 4.64 Imagen tridimensional (vista superior) obtenida por STM ex situ de sustrato de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M en -0.7 V por 3 min. A la derecha el análisis de Fourier realizada esta imagen.....	126
Fig. 4.65 Imagen tridimensional filtrada obtenida por STM ex situ de sustrato de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M en -0.7 V por 3 min), además se muestra el arreglo de adsorción de azufre en la superficie de oro.....	127
Fig. 4.66 Imagen en 3D de la superficie de Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°- S. los átomos de azufre están adsorbidos con un arreglo hexagonal y ordenado.....	128
Fig. 4.67 Imagen tridimensional de STM ex - situ de Au(111) –S modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M preparado en 0.2 V por 3 minutos. (Vista superior).....	130
Fig. 4.68 Imagen en 3D de STM ex - situ de Au(111) –S modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M preparado en 0.2 V por 3 minutos.....	131
Fig. 4.69 Imagen tridimensional (vista superior) de STM ex – situ de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M preparado en 0.6 V por 3 minutos.....	132
Fig. 4.70 Imagen en 3D de STM ex – situ de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M preparado en 0.6 V por 3 minutos. Se observan capas adsorbidas de azufre.....	133
Fig. 4.71 Imagen tridimensional de STM ex – situ de Au(111) modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M preparado en 0.6 V por 3 minutos. (Vista superior).....	134
Fig. 4.72 Imagen tridimensional de STM ex – situ, de Au(111) –S modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M preparado en 0.8 V por 3 minutos. (Vista superior).....	135
Fig. 4.73 V. C. de Au(111) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M, A). muestra preparada en -0.7 V antes de la oxidación de tiourea , B) preparación en 0.2 V para observar el producto de oxidación de tiourea , C) muestra preparada en 0.6 V y D) muestra preparada en 0.8 V debido a la oxidación de la superficie de Au(111).....	137
Fig. 4.74 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min. Las moléculas de tiourea adsorbidas presentan un arreglo hexagonal.....	139
Fig. 4.75 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min.....	140
Fig. 4.76 Modelos de adsorción de la molécula de tiourea sobre sustrato de oro.....	141
Fig. 4.77 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min.....	142
Fig. 4.78 Imagen tridimensional de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en 0.2 V por 3 min. (Vista superior).....	143
Fig. 4.79 Imagen tridimensional de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en 0.6 V por 3 min. (Vista superior).....	144

Fig. 4.80 Imagen tridimensional de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en 0.8 V por 3 min. (Vista superior).....	145
Fig. 4.81 Imagen en 3D de sustrato de Au(111) modificado en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en 0.8 V por 3 min. (Vista superior).....	146
Fig. 4.82 V.C. de Au(111) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M, A) muestra preparada en -0.7 V, B) preparación en -0.32 V, C) muestra preparada en 0.2 V, D) y E) muestras preparadas en 0.6 V y 0.8 V debido a la oxidación de la superficie de Au(111).....	148
Fig. 4.83 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min. Se observan terrazas con una separación entre ellas que pueden deberse a una monocapa adsorbida de tioacetamida.....	150
Fig. 4.84 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min. A la derecha se presenta el análisis de Fourier, las moléculas de tioacetamida adsorbidas presentan un arreglo hexagonal.....	151
Fig. 4.85 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1M tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min.....	152
Fig. 4.86 Modelo de adsorción de la molécula de tioacetamida sobre sustrato de oro. Se señala el sitio de adsorción de las moléculas.....	153
Fig. 4.87 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min.....	154
Fig. 4.88 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tiourea 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min. Se presenta del lado derecho el análisis de Fourier que muestra un arreglo diferente al hexagonal de las moléculas de tioacetamida.....	156
Fig. 4.89 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min. Se presenta el tamaño encontrado para las moléculas de tioacetamida adsorbidas.....	157
Fig. 4.90 Modelo de adsorción de la molécula de tioacetamida sobre sustrato de Au(111).....	158
Fig. 4.91 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 3 min.....	159
Fig. 4.92 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.32 V por 3 min.	161
Fig. 4.93 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en 0.2 V por 3 min.....	162
Fig. 4.94 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en 0.2 V por 3 min.....	163

Fig. 4.95 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10 ⁻⁶ M en 0.8 V por 3 min.....	164
Fig. 4.96 V. C. de Au(111) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x 10 ⁻⁶ M, A) muestra preparada en -0.7 V y B) preparación en -0.32 V por 1 min.....	166
Fig. 4.97 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.....	167
Fig. 4.98 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.....	168
Fig. 4.99 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.	169
Fig. 4.100 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.....	160
Fig. 4.101 Imagen tridimensional por STM ex – situ de la muestra preparada en solución de HClO ₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x 10 ⁻⁶ M -0.32 V por 1 min. El sustrato de Au(111) fue modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M en -0.32 V por 1 min. VC en HClO ₄ 0.1 M.....	172
Fig. 4.102 V. C. de Au(111) en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + Asfálteno Ku-IMP 7.4 x 10 ⁻⁶ M, se muestra el potencial de preparación de las muestras.....	174
Fig. 4.103 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M +Asfálteno KU-IMP 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.....	175
Fig. 4.104 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + Asfálteno KU-IMP 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.....	176
Fig. 4.105 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + Asfálteno KU-IMP 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.....	177
Fig. 4.106 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + Asfálteno KU-IMP 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min.....	178
Fig. 4.107 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H ₂ SO ₄ 0.1 M + Asfálteno KU-IMP 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.32 V por 1 min.....	179
Fig. 4.108 Imagen tridimensional por STM ex – situ de la muestra de Au(111)- S preparada en solución de HClO ₄ 0.1 M + KU-IMP 7.4 x 10 ⁻⁶ M en -0.7 V por 1 min. El sustrato de Au(111) fue modificado en solución de Na ₂ S 1x10 ⁻⁴ M + HClO ₄ 0.1 M en -0.7 V por 1 min.....	181

Indice de Tablas

Tabla 1.1 Análisis cuantitativo de los asfaltenos del crudo Maya e Istmo. ²²	22
Tabla 1.2 Elementos identificados por fluorescencia de rayos X en los asfaltenos del crudo Maya e Istmo respectivamente. ²²	23
Tabla 1.3 Estructuras encontradas por métodos electroquímicos y STM in-situ para el azufre adsorbido sobre Au(111).....	29
Tabla 3.1 Muestras preparadas para visualización por STM	47
Tabla C1 Principales resultados encontrados en los trabajos de visualización por STM ex situ para los sustratos modificados de Au(111).....	184

INTRODUCCION

Las ciencias actuales se caracterizan por el estudio de las superficies metálicas y fenómenos superficiales de los materiales, su entendimiento atrae considerablemente la atención porque el arreglo atómico determina las propiedades electrónicas y la reactividad. La modificación de las superficies metálicas provoca que éstas tengan propiedades diferentes al material sin modificar, por lo cual son importantes desde los puntos de vista de ciencia fundamental y tecnológica. Las superficies modificadas con azufre son de trascendencia desde ambos. Desde el punto de vista de ciencia fundamental la dinámica de las especies de azufre en una superficie monocristalina como el Au(111) son interesantes, el crecimiento de las capas adsorbidas con el aumento de potencial es con la formación de enlaces de carácter químico covalente en la primera monocapa adsorbida. Para el avance de la tecnología actual, la comprensión de los fenómenos de estas superficies modificadas tiene impacto en áreas como la catálisis heterogénea para la solución de problemas como el envenenamiento catalítico con azufre; y en la nanotecnología para el desarrollo de la electrónica molecular con la modificación de monocristales en particular Au(111) con alcanotioles.

Otra área que toma mucha atención es la industria petrolera, causado por los asfaltenos que en los últimos años han provocado pérdidas económicas, el problema radica en que los asfaltenos tienen la característica de obstruir los ductos de petróleo por formación de capas adsorbidas. Los asfaltenos^a son macromoléculas que no tienen una estructura definida pero es conocido que posee como elementos principales C, N, O, H y además contiene S que puede ser el elemento involucrado en la acumulación de los componentes del petróleo en un solo lugar obstruyendo las tuberías metálicas.

Por ser considerados los asfaltenos como macromoléculas es común la utilización de macromoléculas como modelos, en esta investigación se utilizará PTCDA (Dianhídrido-3, 4, 9, 10-perileno-tetracarboxílico). La superficie metálica que se empleará es la monocristalina Au(111) de la cual sus propiedades son conocidas. Con la combinación de

^a El término asfaltenos fue definido como el residuo de la destilación del petróleo por J. Boussingault en 1837.

una técnica electroquímica y microscopías de alta resolución se obtendrá una gran cantidad de información. Utilizando voltamperometría cíclica se buscará entender las interacciones de las especies de azufre con Au(111) en intervalos de potencial donde se presenten las fases reconstruida y no-reconstruida. Por medio de los trabajos de visualización con microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido y efecto túnel (STM) se estudiará la formación de arreglos ordenados y desordenados de las especies de azufre, observando si se presentan estructuras complejas que provoquen la acumulación de material sobre la superficie. Además se hará una comparación con los resultados obtenidos para el asfalteno Ku-IMP aislado del petróleo crudo obtenido de un campo de extracción de la Republica Mexicana.

La información relacionada al comportamiento del azufre atómico y tioles en la superficie metálica de Au(111) es amplia, las investigaciones son de tipo electroquímica, de microscopías de STM y AFM, espectroscopia de XPS, entre otras técnicas. Por lo tanto es importante mencionar que en esta investigación el interés e idea en general, es estudiar y determinar el comportamiento y las interacciones de los organosulfurados en la superficie metálica. Para éste propósito se caracterizarán moléculas modelos como tioacetamida y tiourea. Se buscará encontrar para este tipo de sistema la siguiente información: la forma de adsorción y estructuras (a partir de las imágenes de AFM y STM) y el intervalo de potencial en que se forma una estructura determinada. Comparar esta información con el comportamiento característico del azufre atómico en el mismo sustrato para definir e identificar la influencia de los grupos sustituyentes que se encuentran enlazados al grupo tio-ceto. Asimismo, comparar con muestras de material complejo como los asfaltenos, los cuales contienen azufre y para los que se desconoce como interaccionan con un sustrato metálico. Este estudio sirve para entender el comportamiento de las interacciones de los organosulfurados con la superficie metálica. La estrategia utilizada es indirecta, pero con posibilidades de alcanzar los objetivos planteados para la realización de esta investigación.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

En toda investigación es necesario hacer una revisión de todos los factores que puedan estar involucrados para el desarrollo de la misma. Por eso, en este capítulo se presenta una revisión de los aspectos relevantes de la superficie Au(111), así como una descripción de las características más importantes de las técnicas utilizadas: voltamperometría cíclica, microscopía de AFM y microscopía de STM. Finalmente son presentados los datos más importantes que están relacionados con la adsorción de asfaltenos, PTCDA, tiourea, tioacetamida y azufre atómico en la superficie Au(111).

1.1 Aspectos importantes de la superficie de Au(111)

1.1.1 Importancia de la superficie metálica de Au(111) como sustrato para estudios de procesos de adsorción.

La adsorción de compuestos orgánicos en la interfase de un electrodo metálico y una solución acuosa ha tenido interés por muchos años.¹ Es conocido que los primeros trabajos de adsorción fueron realizados en electrodos de gota de mercurio, que por su limitado intervalo de potencial anódico, quedo limitada para estudiar la adsorción de compuestos oxidables. Para este propósito los electrodos sólidos han tenido un gran interés analítico debido a su amplia ventana de potencial, siendo los más comunes: carbón, platino y oro.¹

Los estudios en electrodos sólidos policristalinos fueron abandonados debido a los problemas en la heterogeneidad de la superficie, la falta de caracterización estructural y problemas de contaminación.² El oro en particular, tiene propiedades únicas como material de electrodo, el intervalo de potencial donde juega un comportamiento “ideal” es de alrededor de 1 V.³ Los análisis de los voltamperogramas cíclicos obtenidos con oro policristalino muestran una complejidad indistinguible debido a la distribución de los átomos en la superficie del electrodo. Cuando se utiliza oro monocristalino limpio, los análisis con control de temperatura, concentración de la solución y velocidad de barrido

proporcionan abundante información.⁴ Las superficies monocristalinas, poseen una estructura superficial que se repite en intervalos regulares. Estas superficies se pueden obtener cortando y puliendo un monocristal en un ángulo particular ó por evaporación del metal. De esta manera un monocristal de oro ofrece muchas ventajas en términos experimentales, ya que sus propiedades son uniformes en toda la superficie del sólido.⁵

1.1.2 La superficie de Au(111)

El oro tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) (Fig. 1.1), la cual posee diferentes planos identificados por los índices de Miller. Este científico sugirió una técnica que define un plano particular en una estructura cristalina con relación a los ejes del cristal y en términos de los parámetros de la celda unidad.^{6,7,8}

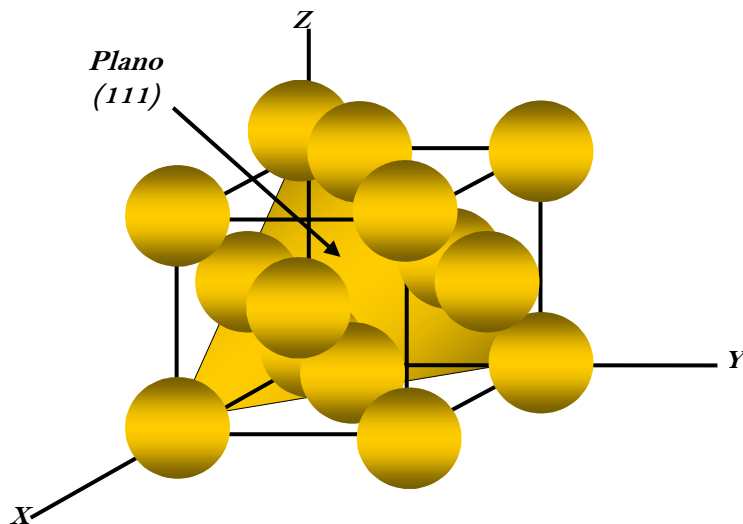


Fig.1.1 Esquema de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras fcc.

La superficie metálica denominada (111) es un plano de la estructura cristalina fcc (cúbica centrada en las caras) con un arreglo hexagonal de átomos, todos tienen una posición equivalente (Fig. 1.2). Esta superficie tiene la característica de ser perfectamente plana y es llamada Au(111)-(1x1).

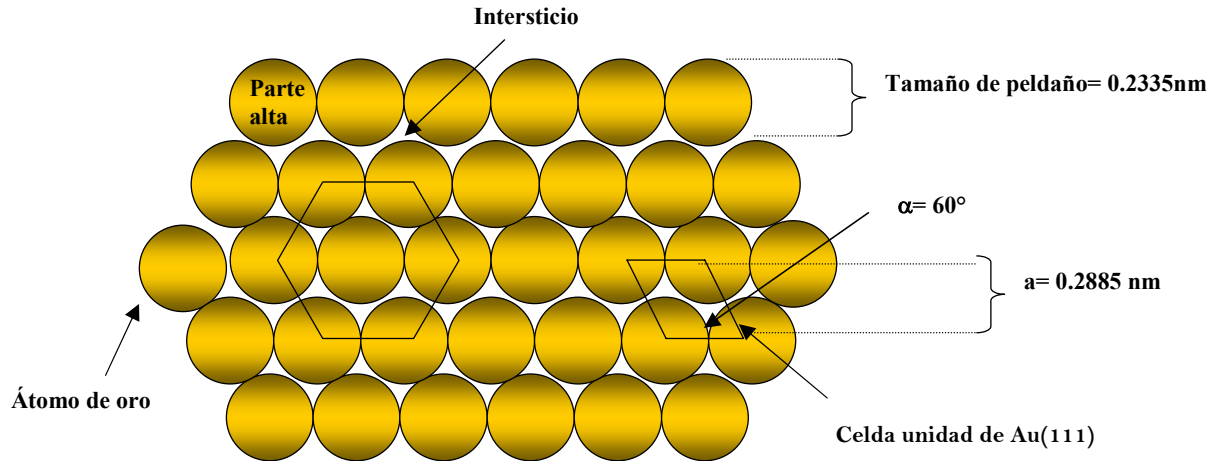


Fig. 1.2 Arreglo de los átomos de oro en la estructura cristalina cúbica centrada en las caras fcc.

El oro es un elemento con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras cuya fase (111) se reconstruye en condiciones de ultra alto vacío (UHV por sus siglas en ingles). También es posible lograrlo en condiciones especiales como es con la aplicación de potencial negativo ó con suficiente energía térmica a una superficie metálica de Au(111)-(1x1), los átomos de la última capa se reconstruyen formando la superficie llamada $Au(111) - (px\sqrt{3})$.⁹

La superficie de Au(111) utilizadas (Fig. 1.3) para los experimentos son películas de oro adsorbidas en una base especial de vidrio el cual puede soportar calentamiento a altas temperaturas (vidrio Robax que produce AF, Berliner Glas KG, Germany).

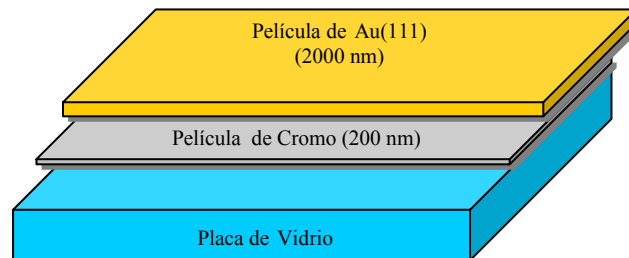


Fig. 1.3 Superficie de Au(111) utilizada como electrodo en los experimentos, consiste en una película de oro sobre una superficie de vidrio con una película de cromo.

1.1.3 Reconstrucción superficial de Au(111).

El oro tiene una alta ductibilidad y maleabilidad por eso no es sorprendente que sea un metal cuya superficie con plano (111) de un cristal fcc presente el fenómeno de la reconstrucción superficial. Los átomos superficiales de los sólidos están a menudo en posiciones que son claramente diferentes a los que presentan los átomos del cuerpo metálico. Esta desviación es provocada por las fuerzas en la superficie, los átomos de la última capa se encuentran en un ambiente el cual es asimétrico comparado a aquellos del cuerpo del metal. La estructura de la superficie consiste en una ligera compresión de los átomos por alrededor de un 4 % en una de las tres direcciones [110], lo cual causa que cada 23avo átomo superficial sea registrado con un átomo perteneciente al cuerpo del metal. Si esta superficie reconstruida mantiene su estructura, presenta terrazas planas definidas, con un acortamiento en la distancia de los átomos superficiales para compensar el número de átomos vecinos por átomo (en el cuerpo metálico 12 y en la última capa de 9). La reconstrucción de la superficie es un sistema complejo consistente de arreglos cortos y largos, cuya estructura es llamada *herringbone*, esta reconstrucción ofrece sitios de adsorción y nucleación en la superficie.¹⁰

Experimentos por STM muestran que la topografía de una superficie de Au(111) limpia se caracteriza por terrazas grandes atómicamente planas, las cuales se extienden a cientos de ångstroms (Å) y están separadas por peldaños monoatómicos de 2.335 Å de altura. El arreglo hexagonal de los átomos de oro da una mínima distancia entre los átomos vecinos de oro de 2.885 Å que ha sido atribuida a la estructura atómica de la superficie¹¹.

Hay dos maneras de obtener en el laboratorio una superficie reconstruida de Au(111) las cuales son sencillas y fáciles de aplicar: por tratamiento térmico y por inducción con potencial negativo. Los detalles de la preparación de la superficie reconstruida por tratamiento térmico, así como las condiciones en las cuales la superficie reconstruida es estable¹² y una mayor discusión es presentada en la metodología experimental.

Reconstrucción Inducida por potencial negativo.

La existencia de la reconstrucción superficial de Au(111) inducida con potencial negativo fue descubierto de voltamperogramas cíclicos y posteriormente por Generación del Segundo Harmónico (SHG por sus siglas en ingles) los cuales revelan que la transición entre Au(111)-(1x1) y $Au(111)-(px\sqrt{3})$, conocido como levantamiento de la reconstrucción superficial, era altamente reversible.⁶ La reconstrucción superficial es estable solamente en potenciales más negativos con respecto al *pzc* (*potencial de carga cero*) en electrolitos acuosos con adsorción no específica de aniones. En solución de ácido sulfúrico 0.1 M para un electrodo de $Au(111)-(px\sqrt{3})$ el *pzc* es -0.326 V vs SCE (electrodo estándar de calomel) y es precisamente el potencial donde se levanta la reconstrucción superficial. A potenciales más positivos del *pzc* la superficie no es reconstruida porque la reconstrucción es levantada por adsorción específica de aniones, transición de $Au(111)-(px\sqrt{3}) \rightarrow Au(111)-(1x1)$. A potenciales más negativos del *pzc* la superficie es reconstruida otra vez debido a la acumulación de carga superficial negativa lo cual favorece a las estructuras densamente empacadas¹². Los estudios del levantamiento de la reconstrucción superficial con potencial inducido en medio electroquímico ha sido estudiado ampliamente para soluciones que contienen iones sulfatos.^{2,9}

La identificación del fenómeno de levantamiento de la reconstrucción superficial en solución de ácido sulfúrico se muestra en el voltamperograma cíclico de la Fig. 1.4, donde el par D1/D1' es identificado como la transición de la fase reconstruida a la no reconstruida (levantamiento de la reconstrucción superficial) debido a la adsorción específica no ordenada de los iones sulfatos. Los pico D2/D2' se atribuyen a la adsorción específica de los iones sulfato (dependiente de la concentración de los aniones) y D3/D3' a la formación de una capa ordenada de los iones sulfato adsorbidos (formación de una estructura llamada $Au(111)-(\sqrt{3}x\sqrt{7})R19^\circ$).

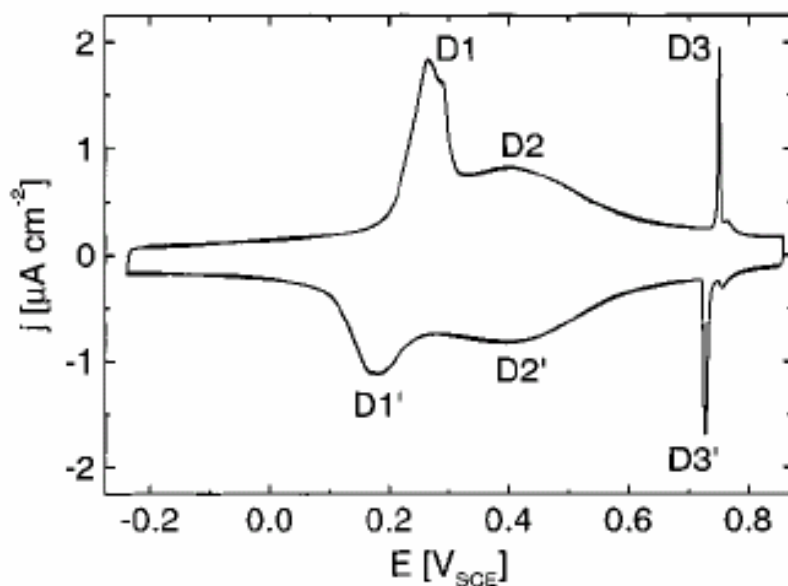


Fig. 1.4 Voltamperograma cíclico de $Au(111)-(px\sqrt{3})$ en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. $D1/D1'$ corresponden a la transición de la fase reconstruida a la no reconstruida. $D2/D2'$ adsorción específica de los iones sulfato y $D3/D3'$ formación de la capa ordenada de iones sulfatos adsorbidos. Tomada de O. M. Magnussen, *Chem. Rev.*, 2002, 102,679-725.²

En la Fig. 1.5 se pueden observar las diferentes estructuras y morfología que presenta la superficie de Au(111) conforme se hace un barrido en dirección positiva, estas imágenes fueron obtenidas por STM in-situ en solución de ácido sulfúrico 0.05 M por Dretschkow en 1997.¹³ En el barrido en dirección inversa de este voltamperograma se observa que la superficie de oro presenta huecos después de reducirse el oro oxidado, esta superficie se regenera al llegar a potenciales negativos cercanos a la evolución de hidrógeno.⁴

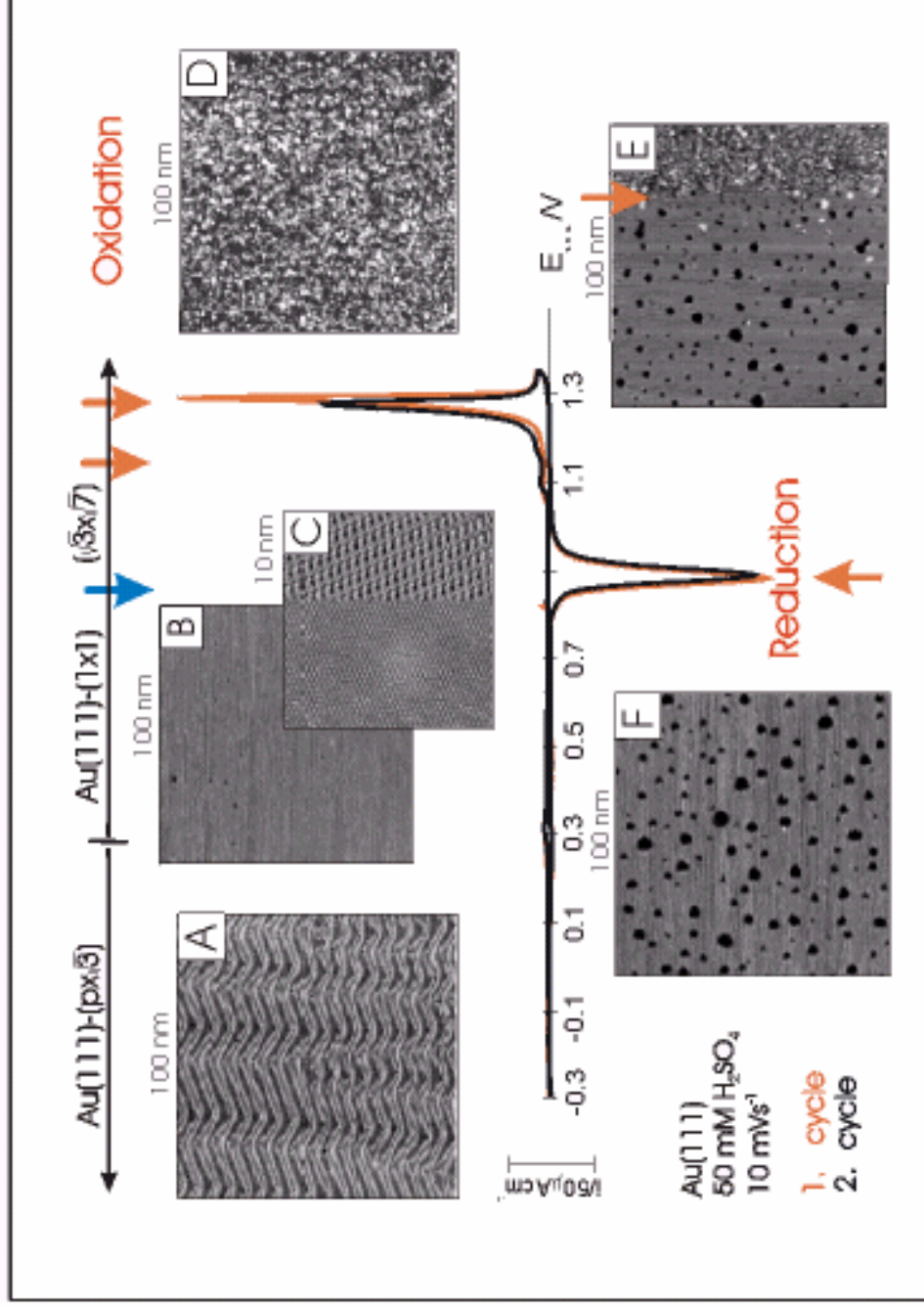


Fig. 1.5 Voltamperograma Cíclico de Au(111)-(px³) en solución de ácido sulfúrico 0.05M, imágenes obtenidas por STM In-situ. A) Fase reconstruida de la superficie de Au(111), B) fase no reconstruida de Au(111) por adsorción de sulfatos, C) Estructura ordenada de sulfatos, D) superficie de oro oxidada, E) y F) corresponden a la formación del patrón de huecos después de la oxidación del oro. Imagen tomada del artículo de Th .Dretschkow, A. S. Dakkouri, Th. Wandlowski., *Langmuir* **1997**, 13, 2843-2856.¹³

1.2 Voltamperometría cíclica de Au(111)

La determinación de los mecanismos de los procesos de oxidación y reducción pueden ser estudiados por una variedad de métodos electroquímicos. La voltamperometría cíclica es una técnica común utilizada para adquirir información cualitativa, que consiste en aplicar una diferencia de potencial al electrodo de trabajo a una velocidad preestablecida. La corriente resultante monitorea como una función del potencial aplicado para dar una curva $I - E$, la cual es llamada voltamperograma cíclico si el intervalo de barrido inicia y termina en el mismo valor de potencial. Para realizar esta técnica se requiere un sistema de tres electrodos: el electrodo de trabajo, que en esta investigación es el electrodo de Au(111), un electrodo de pseudoreferencia y un electrodo auxiliar. La corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar e idealmente el circuito electrónico asegura que ninguna corriente fluya a través del electrodo de referencia. El potencial es controlado en forma relativa por el electrodo de referencia el cual está tan cerca como sea posible al electrodo de trabajo para reducir la caída de potencial ohmico (IR).¹⁴

La voltamperometría cíclica nos ofrece una rápida localización de los potenciales oxido-reducción de las especies electroactivas. Las características de los picos en un voltamperograma cíclico son causadas por la formación de una capa difusa cerca de la superficie del electrodo de trabajo. Esta técnica electroanalítica también puede ser usada para evaluar el comportamiento interfacial de compuestos electroactivos. Tanto los reactivos como los productos pueden estar implicados en procesos de adsorción-desorción, tal comportamiento se presenta en numerosos compuestos orgánicos. La razón principal por la cual es utilizada esta técnica, es que se logra identificar los procesos de adsorción-desorción en la superficie metálica de Au(111), así como los demás procesos en los que puedan estar implicadas las especies utilizadas en este trabajo las cuales son: azufre atómico, tiourea, tioacetamida, PTCDA, Asfalteno Ku-IMP y Asfalteno Palangre.

1.3 Microscopio electrónico de barrido y efecto túnel (STM)

El microscopio de Barrido y Efecto Túnel fue inventado por Binnig y Rohrer (1982, 1987) e implementado por Binnig, Rohrer y Weibel. Para entender el principio de operación del STM es necesario entender el comportamiento de los electrones en los metales.¹⁵

1.3.1 Principio de operación de STM

Un metal consiste de un gran número de átomos, los cuales permanecen juntos por fuerzas electrostáticas que actúan entre los electrones y los núcleos de los átomos. Muchos de los electrones están unidos firmemente a un núcleo individual, como en el caso de un átomo aislado. Sin embargo, los electrones que están más lejos del núcleo sienten una atracción electrostática relativamente débil y tienen la libertad de moverse en un espacio cercano al núcleo. Estos son llamados electrones conductores por su alta movilidad y capacidad para conducir la corriente eléctrica. Los electrones conductores se distribuyen en un gran número de niveles de energía ($\sim 10^{23}$), estos niveles se traslapan para proporcionar una distribución continua de los estados disponibles a los electrones conductores. Solo los niveles de más baja energía están ocupados por electrones. La energía de los electrones enlazados más débilmente al núcleo es llamada energía de Fermi. Los electrones en el nivel de Fermi se sostienen en el metal por una barrera de energía de cerca de 5 eV, a esta energía se le llama también la función trabajo y se considera (+). Clásicamente, estos electrones nunca pueden dejar el metal a menos que ellos tengan la energía necesaria para salir de esta barrera de potencial. Por la mecánica cuántica, sin embargo, los electrones cerca del nivel de Fermi pueden presentar el efecto túnel a través de la barrera de potencial.¹⁶

Por contacto de dos piezas metálicas, se crea una barrera cuadrada. La probabilidad de que los electrones en el nivel de Fermi pasen a través de esta barrera es $e^{-\alpha a}$, donde a es la distancia que separa las dos piezas del metal y depende de la altura de la barrera. Si una

punta de prueba es puesta en contacto con una muestra metálica y un pequeño potencial se aplica entonces ocurrirá un tunelaje de electrones.

Tomando en consideración lo anterior el principio de operación del STM es sorprendentemente simple. Un voltaje *bias* es aplicado entre una punta afilada de metal, generalmente es una punta de W ó una aleación de Pt-Ir, y una muestra conductora (metálica ó semiconductor), después de acercar la punta a la superficie de la muestra hasta una separación de unos pocos 10 ångstroms (1 ångstrom = 0.1 nm = 10^{-10} m), las funciones de onda de los electrones de la punta se traslapan con las funciones de onda de los electrones de la muestra, causando un flujo de corriente. Tal corriente es el efecto mecánico-cuántico llamado *efecto túnel*. Por el principio de tunelaje esta técnica esta limitada para el uso de muestras conductoras.¹⁷

La corriente disminuye exponencialmente a medida que la distancia de separación entre punta y sustrato incrementa, usando la ecuación de Fowler-Nordheim, la expresión para la resistencia de tunelaje R es definida como una función de separación s .¹⁸

$$R_{(s)} \approx \exp (A\varphi^{1/2}s)$$

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

El “potencial bias” E (*Bias*) por definición es la diferencia de potenciales inducidos entre el potencial de la punta E (*Punta*) y el potencial del sustrato o muestra E (*Substrato*), es decir:

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

1.3.2 Componentes básicos de STM

Los componentes esenciales de la instrumentación de STM se muestran en la Fig. 1.6 y son:

- Sistema de posición y control de movimiento de punta.
- El sistema de aislamiento de vibración.
- Electrónica, compuesta por: el amplificador de corriente, el circuito Feedback y la Interfase computacional.
- El sistema de control de posición de la punta.

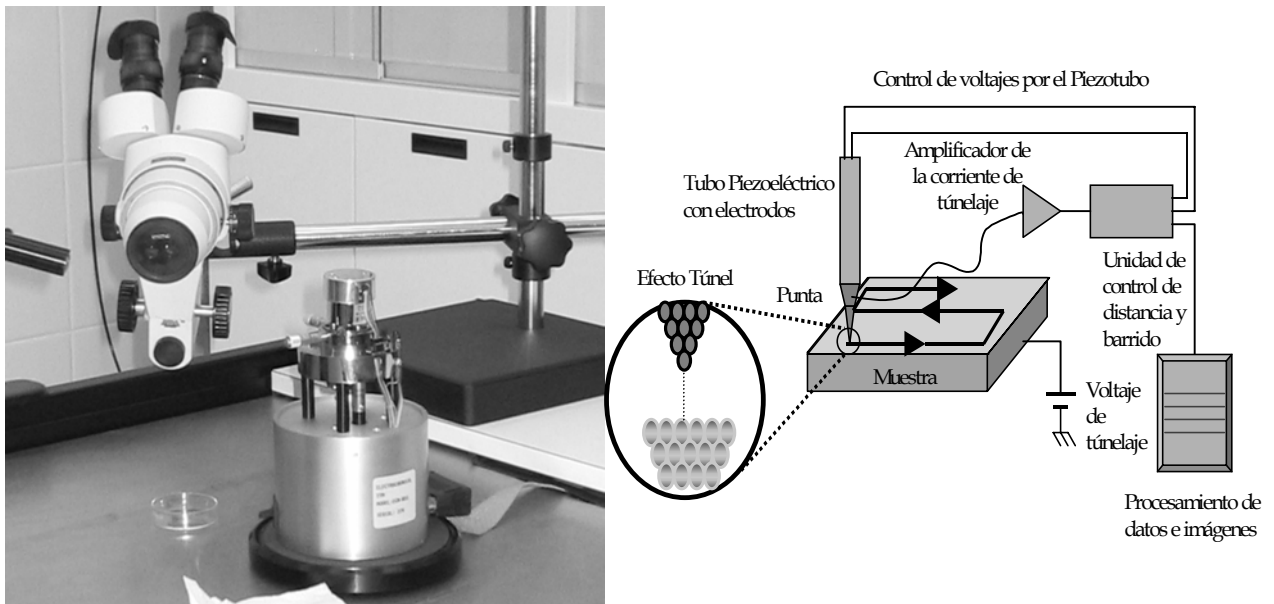


Fig. 1.6 Nanoscope IV de Digital Instruments. Del lado derecho se presenta un esquema del funcionamiento del microscopio de barrido y efecto túnel (STM).

Las medidas de la corriente de túnelaje mientras se hace un barrido genera una topografía de la superficie. Entendiendo por topografía como el contorno de una densidad de carga superficial constante. Cabe mencionar que solamente los electrones cercanos al nivel de Fermi contribuyen al tunelaje.¹⁶

1.3.3 Modos de operación, parámetros importantes y tipo de imágenes obtenidas en STM

Modos de operación de STM

a) Altura constante: Cuando se aplica una señal de potencial, la dirección Z queda fija y el barrido de la punta a lo largo de los ejes X y Y resultan en una variación de corriente de túnelaje. Este modo se usa para obtener resolución atómica.

b) Corriente constante: Es preferible cuando se investigan estructuras superficiales rugosas. En este modo, durante el barrido se activa un sistema de respaldo que mantiene la corriente constante cambiando la distancia punta-superficie con un voltaje controlado en la dirección Z del piezo. De esta manera la punta sigue la topografía de la superficie.

Parámetros principales en el manejo de un microscopio de STM¹⁷

a) Vibraciones: Es muy importante evitarlas porque la separación entre la muestra y la punta de prueba de STM es muy pequeña (1–10 Å). Para funciones trabajo de alrededor de 5 eV, una separación de solamente pocos nanómetros es necesaria. Para tal separación tan pequeña, las vibraciones pueden hacer brincar cierta altura a la punta de prueba sobre la muestra mientras se trabaja. La fuente más común de vibraciones es el movimiento en el piso.

b) Punta: Esta determina hasta que escala puede ser visualizada una estructura en la superficie. El pulido electroquímico puede ser usado para formar puntas finas de un alambre metálico a un radio de cerca de 1000 nm. Una punta con un área superficial grande permitirá hacer un tunelaje en una región grande de la superficie de la muestra. Para obtener resolución atómica es necesario tener una punta comparable con el tamaño a caracterizar en una superficie, es decir si se quiere alcanzar alta resolución la punta será determinante para lograr este objetivo. Las puntas utilizadas fueron hechas por corrosión

electroquímica, a partir de alambres de W en una solución de NaOH 6M, aplicando un potencial de 9 V controlado con un potenciostato.

c) Control de la posición de la punta: Para mover una punta con desplazamientos menores a 0.1 nm la cerámica del piezoeléctrico es importante. Este material se expande y contrae cuando un voltaje externo es aplicado en electrodos de fase opuesta. Típicamente, las expansiones son del orden de pocas décimas de nanómetros por volt. Como resultado, una punta sujeta a un piezoeléctrico de cerámica puede moverse con gran precisión por aplicación de un voltaje externo.

Tipo de imágenes tridimensionales obtenidas por STM

Una de ellas es una representación en 3 dimensiones llamada *vista superior* donde se muestran los ejes $x - y$, de modo que en este tipo de imágenes podemos conocer la morfología por medio de la coloración que presenta la imagen, el eje z se identifica con los contrastes de colores, los contrastes claros son las partes más altas de la superficie y los más oscuros las partes más profundas de la superficie. Este tipo de imagen es sólo una vista topográfica.

El otro tipo de imagen tridimensional es llamada *imagen 3D*, conocida como gráfico de superficie. En este caso podemos observar que se muestra el eje z , que nos permite conocer la dimensión de lo que se está visualizando, al igual que con la *vista superior* existen dos contrastes muy evidentes (oscuros y claros). Dichos contrastes indican lo siguiente: los lugares con contrastes oscuros son áreas más bajas o profundas de la superficie y los más claros indican las partes o lugares más altos de la superficie. De este modo se puede tener una idea más amplia de la cantidad de material que se deposita en el sustrato, así como en algunos casos, posiciones, orientaciones y arreglo estructural de la superficie, en escalas de alta resolución ($< 0.01 \text{ \AA}$) y controlando los parámetros de operación del equipo.

Como ejemplo presentamos el análisis de una imagen de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG por sus siglas en inglés) obtenida por STM. Esta superficie puede servir para conocer la calibración del equipo, los detalles e información se presenta en la parte de metodología experimental (Figuras desde 3.7 hasta 3.10).

En contraste con otras técnicas de microscopía electrónica y técnicas de análisis de superficies que utilizan electrones, el STM puede ser operado en aire y en líquidos con resultados como si se estuviera trabajando en vacío, Lo anterior debido a que no hay electrones libres en los experimentos con el STM. El atributo más importante del STM, es que este tipo de microscopía da información local y finalmente con resolución atómica directamente del espacio real. Esta característica contrasta con los experimentos de difracción los cuales son tradicionalmente usados para la determinación de la estructura de la materia condensada. La información en espacio real es particularmente importante para el estudio de comportamientos no periódicos tales como defectos (vacancias, intersticios, sitios de impureza, escalones, dislocaciones y fronteras de grano) y otras homogeneidades químicas y físicas. El microscopio de STM ha estimulado a la investigación interdisciplinaria principalmente por dos razones: la primera se debe a la gran cantidad de aplicaciones en diferentes campos tales como física de materia condensada, química, biología, metrología y ciencia de materiales y la segunda, debido al uso como una herramienta sólida para estudiar la materia a niveles atómicos y así poder explicar propiedades a niveles macroscópicos.

1.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En contraste con la conocida microscopía de barrido y efecto túnel (STM), la cual detecta una corriente de tunelaje de electrones entre la punta de barrido y una muestra, la microscopía de fuerza atómica (AFM) no requiere que la superficie bajo estudio sea eléctricamente conductiva. Las medidas de las interacciones entre la punta y la muestra en AFM son debido a fuerzas tales como la de van der Waals, electrostáticas, de fricción y fuerzas magnéticas. Para estudios de topografía en gran escala, los mismos principios de operación son aplicados con un amplio rango de barridos.¹⁹

Las fuerzas de 10^{-13} a 10^{-6} N son medidas con el AFM. Experimentalmente la punta de prueba del AFM esta sujeta a una muelle (*cantilever*). Como la muestra es barrida bajo la punta, el montaje punta / sonda desvía una señal en respuesta a las fuerzas ejercidas por la muestra. Un sensor de desplazamiento mide entonces aquellas desviaciones (de la parte de atrás de la sonda), el cual puede detectar debajo de 10^{-2} Å. Actualmente la más común de las configuraciones del microscopio de fuerza incluye métodos de detección ópticos, debido a la fácil alineación con la sonda y a que funciona bajo condiciones ambientales.²⁰ El AFM trabaja con muestras conductoras y no conductoras en diferentes medios como vacío, líquido y gases.

Las puntas de prueba de AFM consisten de una punta montada en el final de un pequeño muelle flexible. Es de esperarse que al igual que en el microscopio de barrido y efecto túnel, la geometría y agudeza de la punta determine la resolución. Las puntas de prueba comerciales de AFM están fabricadas de Si, SiO₂ y Si₃N₄. Hay dos formas básicas de puntas: la que tiene forma de V y la punta alargada de viga.

El AFM tiene un número de elementos comunes al STM: el scanner piezoeléctrico, la electrónica del Feedback, el sistema de aislamiento de vibraciones, el mecanismo de posición y el sistema de control computacional. Los componentes del AFM se muestran en el siguiente esquema de la Fig. 1.7.

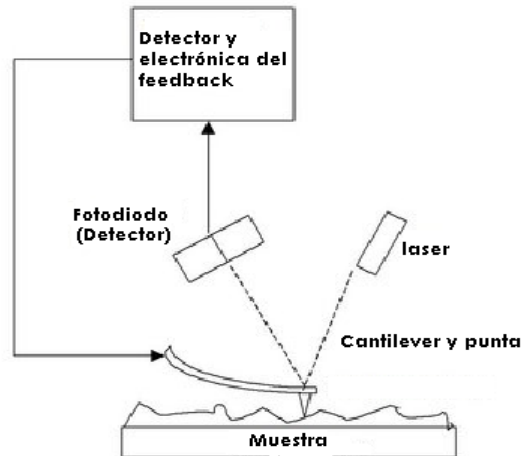


Fig. 1.7 A la izquierda el Nanoscope III de Digital Instruments. Hacia la derecha un esquema y componentes principales del microscopio de fuerza atómica (AFM) para su funcionamiento.¹⁶

Para trabajos iniciales en AFM los modos de contacto y dinámico (*Tapping*) son operados en aire. El modo de contacto en AFM es una técnica cuasiestática en el que la punta de prueba toca constantemente la superficie, deslizándose sobre la topografía de la superficie. El modo de contacto es usualmente más rápido y fácil, además que las puntas de prueba son más baratas. Normalmente se usa el modo de contacto, a menos que las interacciones entre la punta y la muestra sean fuertes. Dando como resultado una distorsión en el estado de las fuerzas. Esto es a menudo en el caso de materiales que son blandos ó débilmente atraídos a la superficie.

En el modo dinámico en AFM la punta de prueba oscila en la muestra con una alta frecuencia, de tal manera que interactúa intermitentemente con la muestra, esta interacción dinámica hace posible obtener la topografía de la superficie.

Las puntas del modo dinámico son usualmente más finas y de un aspecto más grande, esto provee de imágenes con alta resolución. La dificultad principal del modo dinámico deriva en la complejidad de las interacciones entre la punta y la muestra. Como resultado está en que el barrido se lleva a cabo lentamente, de tal manera en que las imágenes pueden ser obtenidas en 10 minutos o más. Otra característica de la complejidad de las interacciones es que pueden ser netamente atractivas (algunas veces llamada modo de no-contacto) ó netamente repulsivas (conocido como modo dinámico real).

En vista de todo lo anterior no se conoce el modo adecuado cuando se inicia un experimento, por lo tanto el modo que se utilice en AFM depende principalmente de la naturaleza de la muestra (si es conocida) y el tipo de experimentación que se desea hacer.

1.5 Características generales de macromoléculas y especies de azufre utilizadas para la modificación de Au(111).

1.5.1 Asfaltenos

Son una fracción del petróleo crudo, soluble en n-heptano. Los asfaltenos utilizados en esta investigación son de procedencia mexicana pertenecientes a PEMEX, con nombres de pozos con los cuales se identifican y son: Asfalteno-Ku y Asfalteno-Palangre. El método de separación de los asfaltenos es por medio de la técnica empleada por Buenrostro(2001).²¹

Los asfaltenos junto con las ceras y resinas forman del 3-8 % del petróleo crudo y son los principales responsables de la formación de depósitos en las tuberías de pozos. En general, la estructura química principal de los asfaltenos es aromática, en la Tabla 1.1 se muestran la composición elemental de los asfaltenos del crudo maya e istmo,²² y en la Tabla 1.2 se presenta la composición de otros elementos a parte de C, N, O, H.

Elemento		Asfaltenos del crudo Maya	Asfaltenos del crudo Istmo
Carbono	% peso	83.0	82 ± 3
Hidrógeno	% peso	7.7	8.1 ± 0.7
Nitrógeno	% peso	1.5	0.6 – 3.3
Azufre	% peso	5.2	0.3 – 10.3
Oxígeno	% peso	2.0	0.3 – 4.9
Cobre	ppm	18.0	-
Fierro	ppm	113.0	-
Níquel	ppm	343.0	-
Vanadio	ppm	2518.0	-

*Tabla 1.1 Análisis cuantitativo de los asfaltenos del crudo Maya e Istmo.*²²

	Asfaltenos del crudo Maya	Asfaltenos del crudo Istmo
Elementos principales	Azufre Vanadio Fierro Níquel Cloro Cobre	Azufre Fierro Cloro Vanadio Níquel Cobre
Elementos (huellas)	Calcio Manganeso Zinc Silicio y Fósforo	Calcio Zinc Silicio Fósforo

Tabla 1.2 Elementos identificados por fluorescencia de rayos X en los asfaltenos del crudo Maya e Istmo respectivamente. ²²

Un modelo de un asfalteno propuesto por el Instituto Mexicano del Petróleo IMP, es una macromolécula orgánica que consiste de anillos aromáticos e hidrocarbonados, heterociclos de oxígeno, nitrógeno y azufre (Fig. 1.8) y su formula molecular es $C_{295}H_{397}N_4S_6O_6$. Fue construido en colaboración con el estudiante Demian Aguilar Piña en el Lab. de Nanotecnología e Ingeniería Molecular con el programa de modelación molecular PC Spartan Plus.

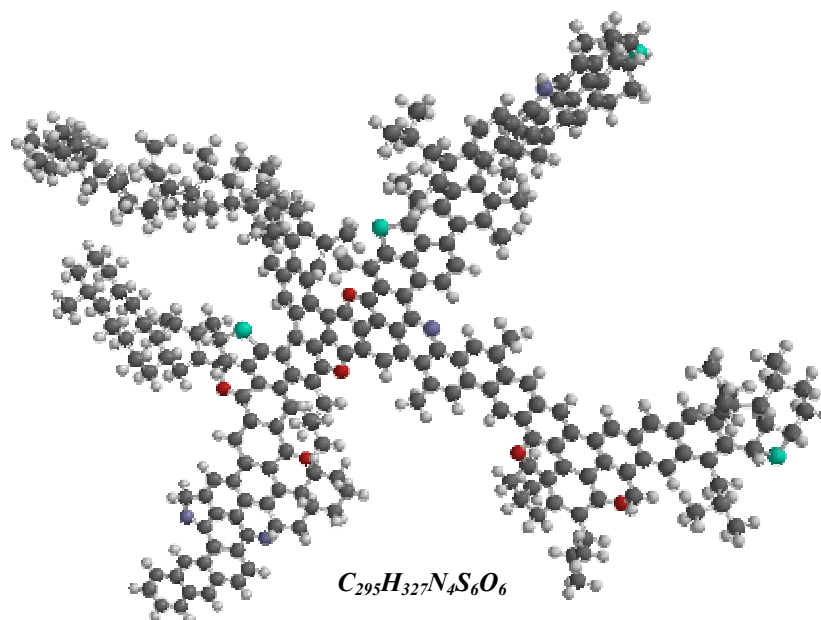


Fig. 1.8 Modelo específico de un asfalteno propuesto en el IMP²².

1.5.2 PTCDA (Dianhídrido -3, 4, 9, 10- perilenotetracarboxílico)

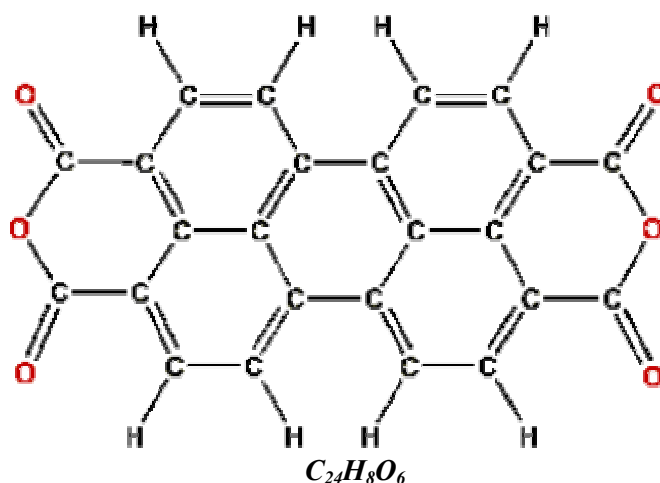


Fig. 1.9 Estructura química de la molécula de PTCDA.

El PTCDA es un pigmento eléctricamente neutro y consiste de una cavidad perilénica con un sistema de electrones π deslocalizado y dos grupos anhídridos como grupos finales. Estos grupos dan un momento cuadrupolar permanente con una carga positiva situada alrededor del centro de la molécula, y una carga negativa al final de cada grupo anhídrido (Fig. 1.9).

De acuerdo a la literatura el crecimiento de PTCDA en Au(111) se da con la formación de la estructura *herringbone*, estructura que presenta la superficie de Au(111) reconstruida. La estructura y morfología de este sistema han sido estudiadas en detalle en función de los parámetros de crecimiento. Es una molécula utilizada como modelo para estudiar el crecimiento de películas orgánicas en sustratos metálicos y semiconductores. Se encuentra entre los materiales más adecuados para dispositivos electrónicos moleculares, dado que tiene características de crecimiento en varios sustratos inorgánicos, además de propiedades de conducción y de fotoluminiscencia.²³

1.5.3 Organosulfurados

Es conocida la fuerte afinidad de los organosulfurados para la modificación de superficies metálica, esto debido probablemente a la capacidad para formar múltiples enlaces con los clusters de la superficie del metal. El número de reportes de compuestos organosulfurados activos en la superficie han incrementado en los años recientes. Sin embargo, los más estudiados por su capacidad de formar capas ordenadas y visualizadas por microscopía electrónica de barrido y tunelaje, y probablemente las más entendidas SAMs son aquellas de los alcanotioles en superficies de Au(111).²⁴ También se ha tenido mucho interés en los procesos electroquímicos y mecanismos de adsorción de azufre y tiourea en superficie metálica de oro monocristalina, las técnicas utilizadas van desde electroquímicas como voltamperometría cíclica en superficies monocristalina y policristalina^{25,26} y medidas de capacitancia,²⁷ visualización por microscopía electrónica de barrido y tunelaje (STM).^{28,29,30,31,32}

Tiourea

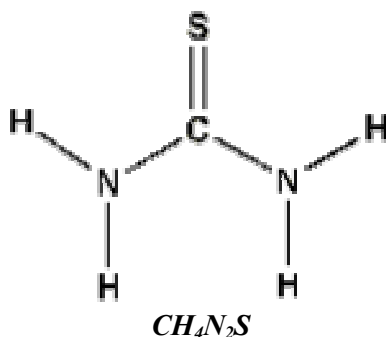
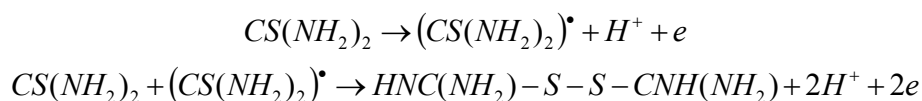


Fig. 1.10 Estructura química de la molécula deTiourea.

En la Fig. 1.10 se muestra la estructura atómica de la molécula de tiourea. Los primeros estudios de adsorción de tiourea en electrodos metálicos corresponden a aquellos hechos en electrodos de mercurio, revelaron que la adsorción de la tiourea no es puramente electrostática sino que hay formación de un enlace covalente.³³

Los reportes correspondientes a la adsorción de tiourea en superficies de oro policristalinos muestran una gran cantidad de información, entre las más importantes están:

- El mecanismo de oxidación de la tiourea es de dos pasos, la formación de una forma tautomérica de tiourea es oxidada a un radical libre de tiourea, seguida de la combinación de dos radicales para formar disulfuro de formamidina.³⁴



- El potencial de oxidación de la tiourea está en 0.62 V vs SHE (electrodo normal de hidrógeno), las reacciones principales de oxidación están acompañadas con la formación de diversas especies de azufre que se adsorben como sulfuros, CN^{\bullet} y especies oxigenadas. A potenciales mayores de 1.2 V vs SHE, estas especies se oxidan produciéndose sulfatos, dióxido de carbono y nitrógeno.²⁶

Estudios de visualización por STM in- situ en solución de $NaClO_4$ 0.05M, indican que la adsorción de tiourea en oro monocristalino Au(111) toma lugar en una orientación perpendicular con el átomo de azufre, éste átomo coordina la posición de la molécula, formándose un arreglo con una estructura hexagonal que son similares a las encontradas para los alcanotioles.³⁵

Tioacetamida

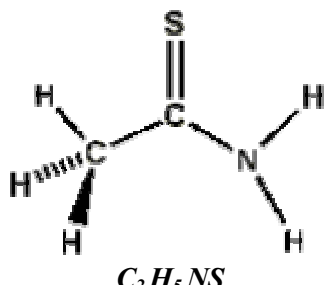


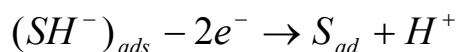
Fig. 1.11 Estructura química de la molécula de Tioacetamida.

El término tionamida representa una forma tio-ceto, en la Fig. 1.11 se presenta la estructura química. De los estudios para la oxidación de tionamidas se encuentra el de la tiobenzamida con peróxido de hidrógeno en solución acuosa alcalina da como producto benzamida. El sulfuro de hidrógeno formado es oxidado hasta ácido sulfúrico. La velocidad de oxidación es dependiente en la concentración del ión hidróxido. En medio neutro ó ácido esta oxidación puede tomar diferentes cursos. Dependiendo de la estructura de la tionamida, ácido sulfúrico ó disulfuros son producidos. Las correspondientes amidas se forman por reacciones secundarias.³⁶ Entre los productos obtenidos por reducción electrolítica en solución de alcohol y ácido clorhídrico encontramos las aminas. Los aldehídos son preferentemente formados por reducción electrolítica con ácidos fuertes (80 % de ácido sulfúrico). Durante la revisión del material bibliográfico no se encontraron estudios de visualización por ningún tipo de microscopía.

1.5.4 Azufre atómico

En general, se conoce que el azufre atómico tiene una gran afinidad con las superficies metálicas. Esto debido probablemente a la capacidad para formar múltiples enlaces con los clusters de la superficie del metal.²⁴

La adsorción y electroxidación del ión sulfuro en Au(111) en solución alcalina (NaOH 0.01 M) y ácida (HClO₄ 0.01 M) fue inicialmente estudiada por voltamperometría cíclica y SER (espectroscopia Raman de superficies engrosadas),³⁷ donde se encontró que la adsorción del azufre en ambas soluciones implica la formación de azufre atómico proponiéndose la siguiente reacción:



Las capas de azufre en oro son adsorbidas irreversiblemente a potenciales altos, con la formación de polisulfuro generalmente como la especie S₈. Con el incremento del tiempo hay un aumento en la formación de las capas de polisulfuro y su deposición con el

incremento de potencial. Los estudios para entender la dinámica del azufre en Au(111) están hechos por visualización con STM in situ, los arreglos estructurales de $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$ y $Au(111) - S_8$ fueron obtenidos en la mayoría de los estudios que fueron revisados en la literatura.

La estructura $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$ fue deducida con respecto al arreglo cristalino del sustrato de oro. El espacio interatómico de los azufres es de 0.5 ± 0.02 nm, la cual consiste de especies monoméricas de azufre con una cobertura de 1/3 de la superficie.³⁸ Las especies S_8 son formas poliméricas de los azufres adsorbidos, las distancias interatómicas están entre 0.29 y 0.31 nm un valor más grande al reportado por Gao (1992) lo cual puede ser provocado por un balance entre las interacciones de S-Au y S-S. Cambios hacia potenciales ligeramente negativos a la formación de la estructura $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$ provocan un reacomodo. Las líneas de átomos exhiben un cierto grado de desorden, con distancias interatómicas entre 0.5 y 0.6 nm, además de distancias de 0.4 nm entre las líneas de átomos.³⁸ Además hay formación de trímeros en potenciales ligeramente más positivos a aquel en el que se forma la estructura de $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$, además que puede coexistir con la forma polimérica de S_8 .³⁹

En la mayoría de los trabajos la distancia en promedio entre los átomos de azufre para la estructura $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$ es de 0.5 nm. Para los trímeros la distancia es de 0.4 nm, la cual no es cercana a los 0.21 nm encontrada para otra especie polimérica como los anillos S_8 elementales.⁴⁰

La tabla 1.3 muestra claramente el progreso de los estudios hechos acerca de azufre interaccionando con la superficie de Au(111). En comparación con otros aniones para azufre existen menos datos. Lo que significa que es caso poco estudiado pero de gran interés y compleja. En todos los estudios, los potenciales y la concentración son determinantes en la forma estructural del azufre adsorbido, sin embargo algunos autores no repiten las mismas estructuras, lo que indica que la reproducibilidad es baja. En la Fig. 1.14

se aprecia que la cantidad de azufre adsorbido en la superficie de Au (111) depende del potencial.


Autores	Año	Au(111) – arreglo estructural del azufre				
		 E (V) vs SCE				
		-0.9 V			0 V	
		4 x 4	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$	$3(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$	S ₃	S ₈
Gao X., et al ³⁸	1992		✓			✓
McCarley R. L. ³⁰	1993		✓			✓
Andreasen G., et al ³⁹	1999		✓			✓
Wan L., et al ²⁵	2000		✓			
Vericat C., et al ²⁸	2001		✓			✓
Vericat C., et al ⁴⁰	2003		✓		✓	✓
Lay M. D., et al ⁴¹	2003	✓	✓	✓	✓	

Tabla 1.3 Estructuras encontradas por métodos electroquímicos y STM in-situ para el azufre adsorbido sobre Au(111).

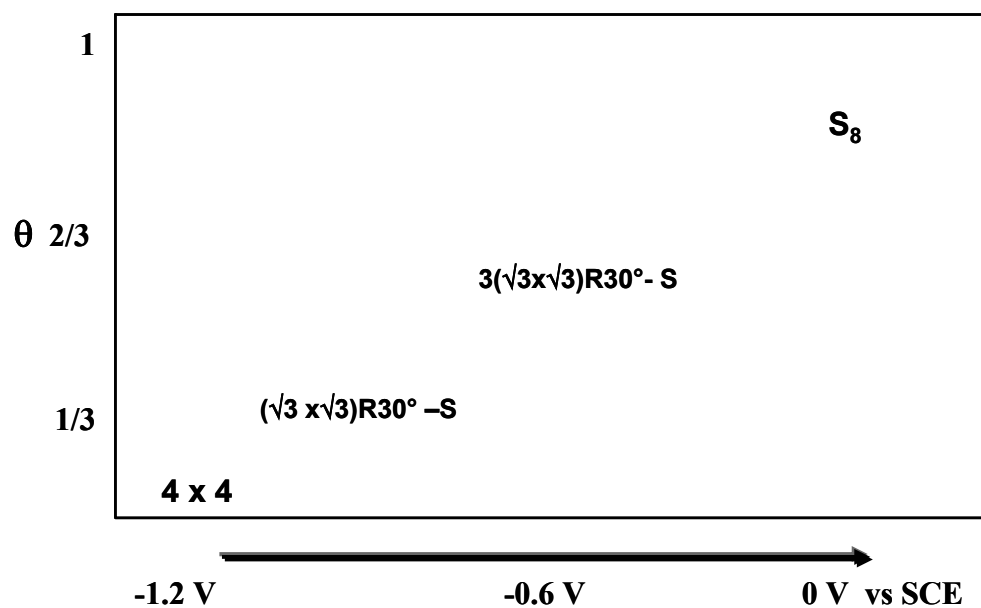


Fig. 1.12 Dependencia con el potencial de la cobertura del azufre adsorbido en Au(111).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Objetivo general

Formación de películas adsorbidas, con posibilidad de formación de monocapas de macromoléculas que contienen azufre en superficies de Au(111). Estas películas moleculares se visualizarán con el objetivo de determinar el estado de organización e identificar la influencia en el proceso de adsorción de los grupos enlazados al azufre en las diferentes moléculas.

Objetivos específicos

- (a) Auxiliándose por la voltamperometría cíclica identificar los fenómenos de adsorción y desorción de especies de azufre. Las principales especies son: azufre, tioacetamida y tiourea. Así como de las macromoléculas PTCDA y asfaltenos aislados del petróleo crudo (asfaltenos Ku-IMP y Palangre) en la superficie monocristalina de Au(111) en medio ácido. Utilizando los resultados electroquímicos se prepararan los sustrato de Au(111) modificados con especies de azufre las cuales se visualizaran en condiciones ex-situ.
- (b) Visualización de muestras de Au(111) modificados con azufre, tioacetamida y tiourea con microscopías de alta resolución las cuales son: microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido y efecto túnel (STM).
- (c) Selección de las muestras de Au(111) modificadas con azufre para la adsorción de las macromoléculas.
- (d) Visualización y verificación del estado de organización (ordenadas o desordenadas) de las capas de las macromoléculas adsorbidas sobre sustrato metálico de Au(111) modificado con azufre, utilizando la técnica de STM.
- (e) Determinación de la posición y tamaño de las moléculas adsorbidas, comparando las imágenes de STM con modelos estructurales moleculares.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los experimentos se dividieron en dos partes principalmente:

1. En primer lugar entender el comportamiento electroquímico de las moléculas en estudio en solución de ácido sulfúrico en un electrodo de Au(111), comparando inicialmente con respecto al comportamiento de los iones sulfato en esta solución con el mismo electrodo. Después mediante los datos recopilados por la revisión bibliográfica durante la investigación, distinguir si realmente son procesos superficiales simples o de otra naturaleza, es decir, una transformación electroquímica a otras especies.
2. Por medio de los resultados electroquímicos preparar sustratos de Au(111) modificados con las especies de azufre (azufre atómico, tiourea y tioacetamida) y observar la dependencia con el potencial de preparación en la formación de estructuras ordenadas y desordenadas. Por medio de los resultados de visualización por STM seleccionar los sustratos modificados con una especie de azufre para la adsorción de las macromoléculas PTCDA y el Asfalteno Ku-IMP.

3.1 Reactivos y soluciones.

Todo el material de vidrio es lavado en mezcla crómica para oxidar grasas y compuestos orgánicos y posteriormente enjuagada 5 veces con agua Milli-Q. Se utilizó tiourea (KANTO CHEMICAL), PTCDA(perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride) y tioacetamida (MERCK) para la preparación de soluciones 1×10^{-4} M, ácido sulfúrico suprapuro (MERCK) en una solución 0.1 M, así como ácido perclórico (MERCK) para la preparación de una solución 0.1 M, todos los reactivos utilizados son de alta pureza. Los asfaltenos utilizados son de procedencia mexicana los cuales son: asfalteno Ku-IMP y asfalteno Palangre, preparándose soluciones con una concentración 1×10^{-4} M. Para las soluciones se utilizó agua Milli-Q suprapuro.

3.2 Preparación de Au(111) limpio como sustrato para los experimentos de voltamperometría cíclica y para la modificación con moléculas.

Como se mencionó en el capítulo 1, la reconstrucción de la superficie monocristalina Au(111) puede ser obtenida con energía térmica que es conocida como la técnica de *flame annealing*, este tratamiento tiene un doble efecto: la eliminación de las impurezas superficiales y la modificación de la estructura superficial, induciendo a un único comportamiento de adsorción característico de la fase (111) atómicamente plana. El procedimiento es el siguiente: el electrodo de trabajo de Au(111) es enjuagado con mucho agua, se procede a eliminar el agua presente y aplicar el tratamiento térmico para obtener la forma reconstruida Au(111)-(px√3), se calienta la superficie a una temperatura de aproximadamente 629° C hasta obtener un color rojo naranja, se deja enfriar a temperatura ambiente tapando la superficie para evitar contaminación. Esta técnica es descrita a continuación en la Fig. 3.1.

Técnica de Flame Annealing
Calentamiento de la superficie metálica de Au(111) hasta un color rojo intenso, alcanzando una temperatura de 629°C aprox.

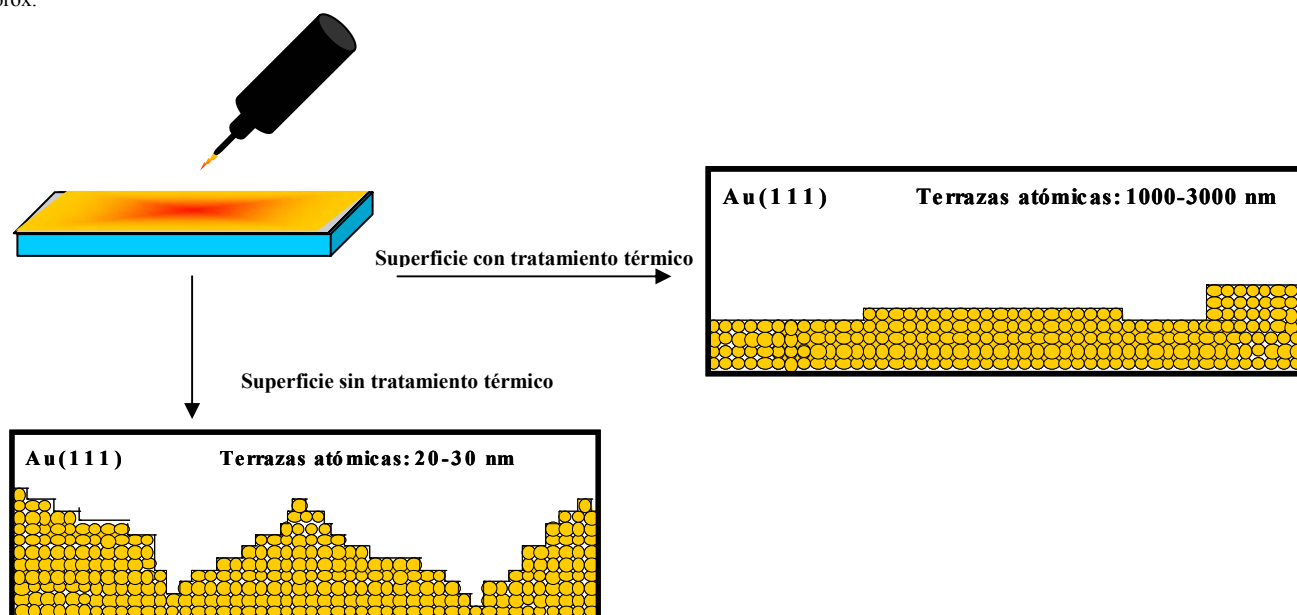


Fig. 3.1 Técnica de Flame Annealing. Esquema de las superficies de Au(111) antes y después del tratamiento térmico.

En el laboratorio la reconstrucción superficial de las películas de oro se logra utilizando una flama obtenida con gas butano, en la Fig. 3.2 se ilustra la técnica aplicada. Cuando la superficie adquiere un color rojo, la temperatura de la superficie alcanza 629°C , esta temperatura fue medida con el termómetro portátil Minolta –Land Cyclops 53 que detecta longitudes de onda en el infrarrojo y mide temperaturas entre los 600 y 3000°C . Para el tratamiento térmico se puede utilizar una flama de hidrógeno ó como se mencionó de gas butano, para ambos se midieron las temperaturas que las flamas alcanzaban. La temperatura cuando se utiliza la flama de hidrógeno es de 537°C . La forma en que se miden las temperaturas se muestran en la Fig. 3.3.

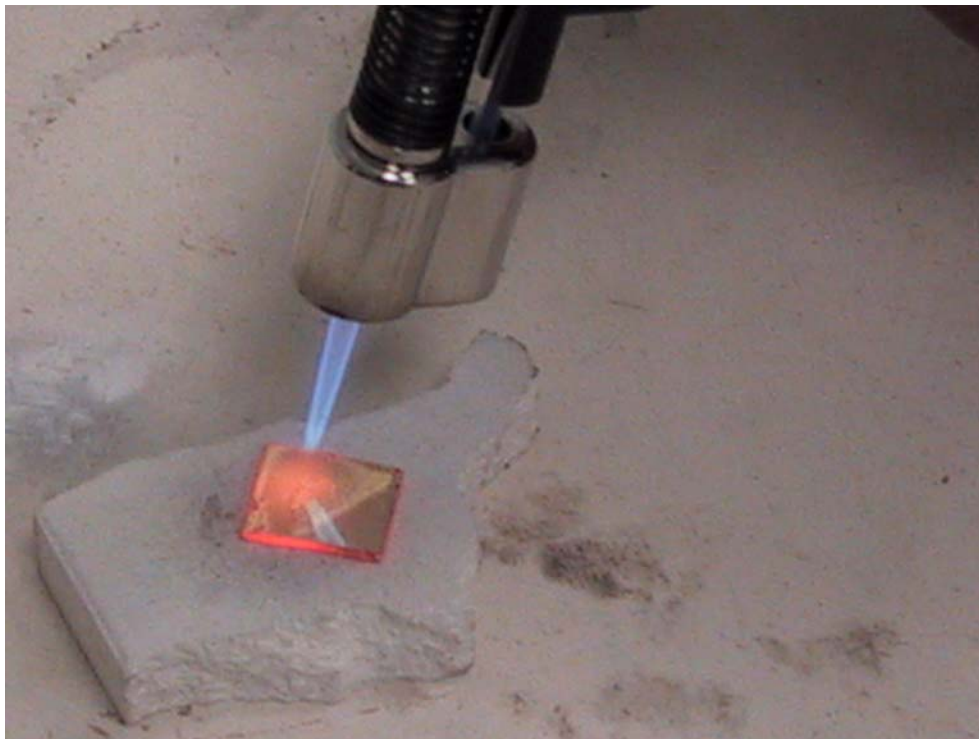


Fig. 3.2 Forma en que se le aplica el tratamiento térmico a la película de Au(111).



Fig. 3.3 Medida de la temperatura cuando se aplica el tratamiento térmico a la película de Au(111).

3.3 Experimentos de Voltamperometría cíclica.

Antes de cada experimento la solución de la celda electroquímica es puesta en un ambiente de nitrógeno con una pureza de 5.0 por 25 min. para eliminar el oxígeno disuelto en la solución. Después del tratamiento térmico a la superficie de Au(111) se coloca en la celda electroquímica compuesta de tres electrodos, el electrodo de trabajo Au(111), el electrodo auxiliar (alambre de Pt) y un electrodo de pseudoreferencia de Pt (ver Fig. 3.4). Todos los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en un equipo Bioanalytical Systems, Inc (BAS 100B/W).

En este trabajo se utilizó platino Bayer el cual es un material práctico para estudios electroquímicos acoplados con trabajos de visualización por STM in situ.

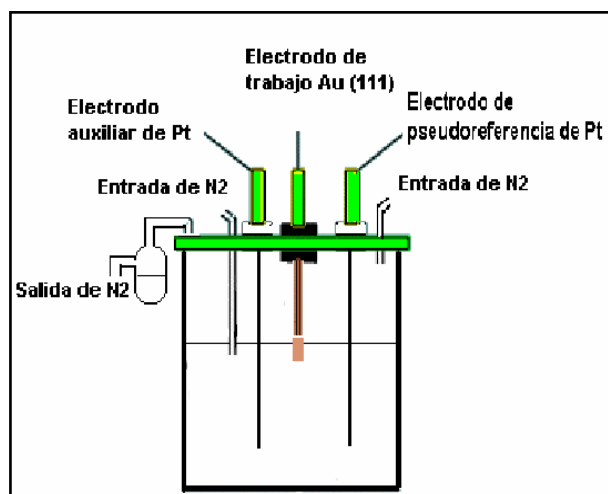


Fig. 3.4 Esquema del método de trabajo para los experimentos de voltamperometría cíclica. Sistema construido en el laboratorio.

En la literatura los potenciales son expresados con respecto a Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE) ó Electrodo Estándar de Calomel (SCE). Por esta razón la celda se estandarizó con Pt Bayer como pseudoreferencia contra electrodos de referencia reales como SSE (Hg/ Hg₂SO₄) y SCE. Encontrándose los siguientes factores de conversión:

$$Pt + 50 \text{ mV} = SSE$$

$$SSE + 616 \text{ mV} = NHE$$

$$NHE = Pt + 666 \text{ mV}$$

$$SCE = Pt + 424.5 \text{ mV}$$

3.4 Preparación de las muestras para la visualización por STM.

Las muestras se prepararon en potenciales seleccionados a partir de los resultados de los experimentos de Voltamperometría Cíclica. Los sustratos modificados con Tiourea y Tioacetamida se realizaron utilizando como electrolito ácido sulfúrico 0.1 M. Para aquellos sustratos de Au(111) modificados con azufre se utilizó una solución de Na₂S 10⁻⁴ M utilizando como electrolito una solución de ácido perclórico 0.1 M. Las muestras se prepararon en los potenciales seleccionados, utilizando un tiempo de 3 minutos para la modificación de Au(111) con las especies de azufre. Los sustratos modificados se quitan en estos potenciales y se lavan con agua para eliminar la sal del electrolito. Cabe mencionar

que son dos las razones para la preparación de sustratos de Au(111) modificados con especies de azufre, la primera debido a la formación de un arreglo de azufre monoatómico utilizado para la adsorción de macromoléculas en condiciones in-situ,²⁵ así como observar la influencia en la formación de los arreglos de las capas adsorbidas de macromoléculas y la segunda puesto que es conocido que las moléculas organosulfuradas se oxidan hasta la formación de capas de azufre, generalmente. Estos trabajos se realizaron en un Nanoscope IV de Digital Instruments, USA. Durante la visualización, las imágenes fueron obtenidas en diferentes condiciones: diferentes potenciales Bias (positivos, nulos, negativos) con un conjunto de diferentes corrientes (desde 300 pA hasta 40 nA), por esto se puede decir que para obtener las imágenes el criterio utilizado no fue rígido. Se tomó en consideración que las condiciones utilizadas fueran aquellas donde se logran imágenes de buena calidad. Cabe mencionar que no es el propósito de investigar la posibilidad de la influencia de diferentes potenciales Bias y corrientes en la obtención de imágenes. Cuando el potencial *bias* se cambia en dirección opuesta generalmente se perdió la imagen.

3.5 Preparación de puntas para la visualización por STM.

La técnica utilizada es por corrosión electroquímica Fig. 3.5, y el material es un alambre de tungsteno W de un diámetro entre 0.1 a 1 mm, este alambre es usado como electrodo de trabajo dentro de una celda electroquímica y el electrolito utilizado es hidróxido de sodio (NaOH) esta reportado que la concentración común utilizada es 6 M. El voltaje que se le aplica a la celda electroquímica es de 9 V, al momento empieza el proceso de corrosión que va acompañado con burbujas (hidrógeno) la punta se retira hasta que deja de burbujear. Son varios los criterios para evaluar las puntas para STM. La más fácil y más común es la calidad de las imágenes obtenidas.

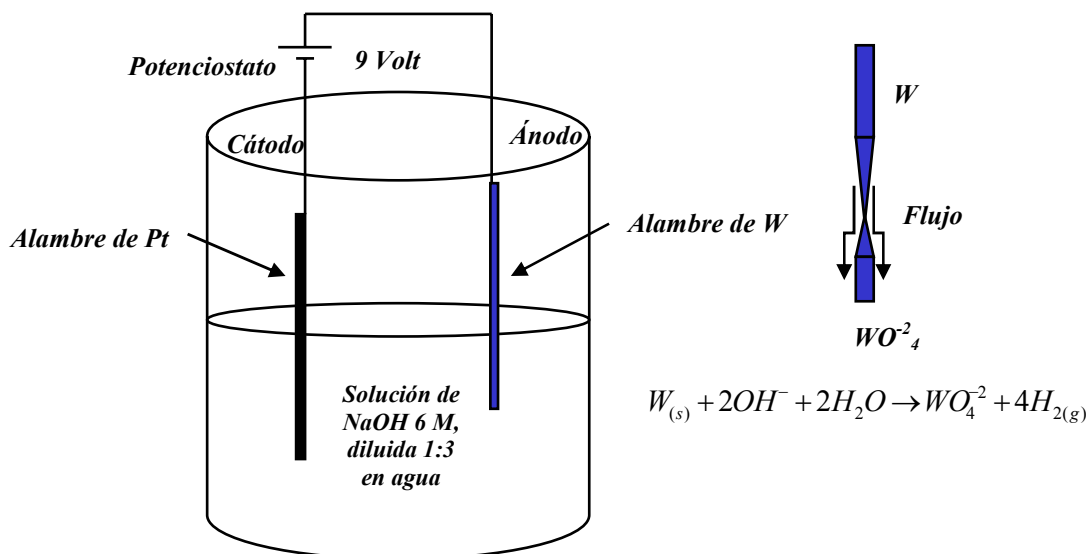


Fig. 3.5 Celda electroquímica para la obtención de puntas por corrosión electroquímica de alambre *W*.

3.6 Visualización por AFM.

Cuando se inició la visualización de las muestras por STM no se obtenían resultados satisfactorios, es decir, alta resolución para las muestras de Au(111) modificadas con azufre atribuyéndose inicialmente a la acumulación de mucho material adsorbido en el sustrato, por esta razón algunas muestras fueron visualizadas por AFM, para observar en una escala más grande si había acumulación del material adsorbido impidiendo la corriente de tunelaje. Se utilizó un Nanoscope IIIa de Digital Instruments, USA, trabajando en modo Dinámico con puntas de Si.

Es importante señalar que en caso de acumulación de mucho material, no hay corriente de tunelaje porque se estaría hablando de la adsorción de varias capas con propiedades no conductoras.

3.7 Construcción de moléculas y modelos por PC Spartan Plus

Con este programa se construyeron las moléculas de tiourea, tioacetamida, PTCDA, así como los productos de oxidación principal de los organosulfurados (disulfuros). Se hicieron cálculos de dipolos, cargas electrostáticas y dimensiones de las conformaciones más estables. Con la ayuda del programa Power Point y utilizando el modelo *Space Filling* de las moléculas se hicieron los modelos de la forma en que posiblemente se adsorbieran las especies de azufre. Basándose en las imágenes y dimensiones obtenidas con el software de STM del equipo de Nanoscope IV. Se construyeron modelos que pueden ilustrar la forma en que posiblemente se adsorbieron.

3.8 Análisis de las imágenes de STM.

Las imágenes fueron analizadas por medio de software SPIP (Scanning Probe Image Processor), la información que se investigó fue de análisis de dimensiones, medidas de ángulos, análisis de Fourier para la detección de estructuras (celdas unitarias) del adsorbato, análisis en 3D.

Para la calibración del equipo se utilizó un sustrato de HOPG. La información conocida de la estructura de HOPG⁴² es la que se presenta en la Fig. 3.6. Este material está organizado en planos hexagonales, por lo que es un sustrato muy plano a nivel de resolución de átomos, la distancia carbono-carbono en los planos hexagonales es de 0.142 nm y cada capa esta separada por 33.5 nm. La distancia entre carbono y carbono en las imágenes de STM es de 0.246 nm, debido al arreglo de los planos (tipo A y tipo B), los sitios de los átomos de carbono (tipo α y tipo β) no son equivalentes. Los átomos de tipo β están localizados en el centro del hexágono de la capa adyacente y son los detectados principalmente por STM. La distancia entre carbono y carbono en una imagen de STM es de 0.246 nm.

Las imágenes fueron analizadas con el software SPIP (Scanning Probe Image Processor). En la Fig. 3.7 se presenta una imagen de HOPG en la cual se puede observar

una alta resolución que corresponde a átomos de carbono. Estos átomos presentan un arreglo ordenado hexagonal, es decir, cada átomo de carbono está rodeado por seis átomos vecinos de carbono. Las distancias encontradas entre carbono-carbono son de 0.225 nm las cuales difieren a lo reportado en la bibliografía por 0.021 nm. Lo adecuado en estos casos es encontrar un factor de calibración que será propio para cada punta que se utilice en los trabajos de visualización. El arreglo ordenado de los átomos de carbono en HOPG se pueden observar con más claridad en la imagen en 3D de la Fig. 3.8.

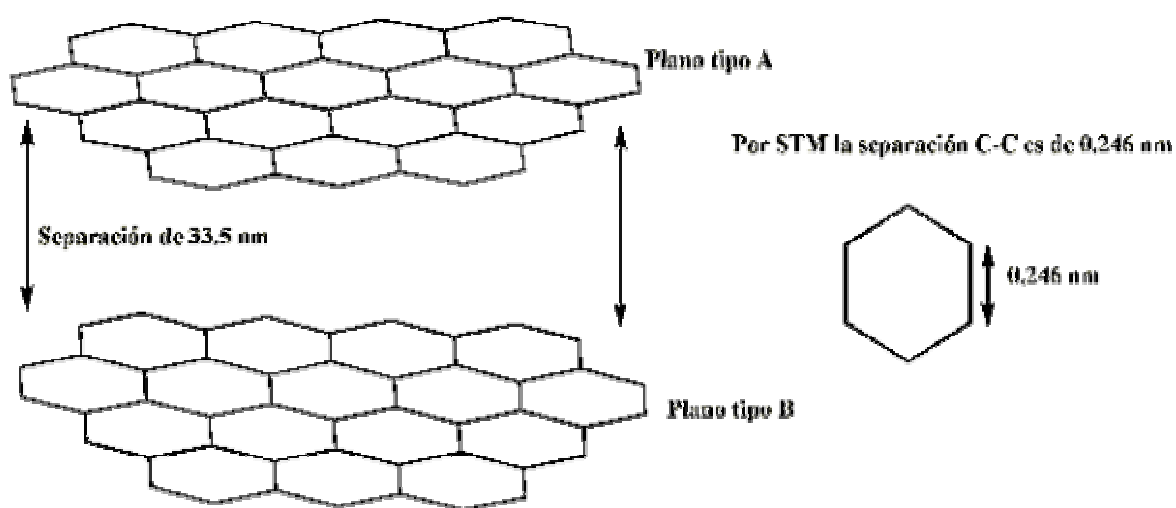


Fig. 3.6 Estructura y distribución de los átomos de carbono en HOPG.

El factor de calibración a utilizar en los trabajos de visualización con la punta con la que se obtuvieron estas imágenes es de 1.093, factor que al ser multiplicado con las distancias que se obtengan con imágenes obtenidas con esta punta daría las medidas más cercanas a las que se obtendrían con un piezoeléctrico correctamente calibrado.

El análisis de Fourier (Fig. 3.9) que se le realizó a la imagen de la Fig. 3.7 muestra un arreglo hexagonal de los átomos de carbono que va de acuerdo con el arreglo conocido de los átomos de carbono en la estructura de HOPG. Las ventajas que nos proporciona trabajar con este software es que al realizar el análisis de Fourier es posible obtener

imágenes con mayor resolución. La Fig. 3.8 corresponde a la imagen que se obtiene después de realizar el análisis de Fourier a la imagen de la Fig. 3.7. De la misma manera que la imagen original, los átomos presentan un arreglo ordenado en forma hexagonal.

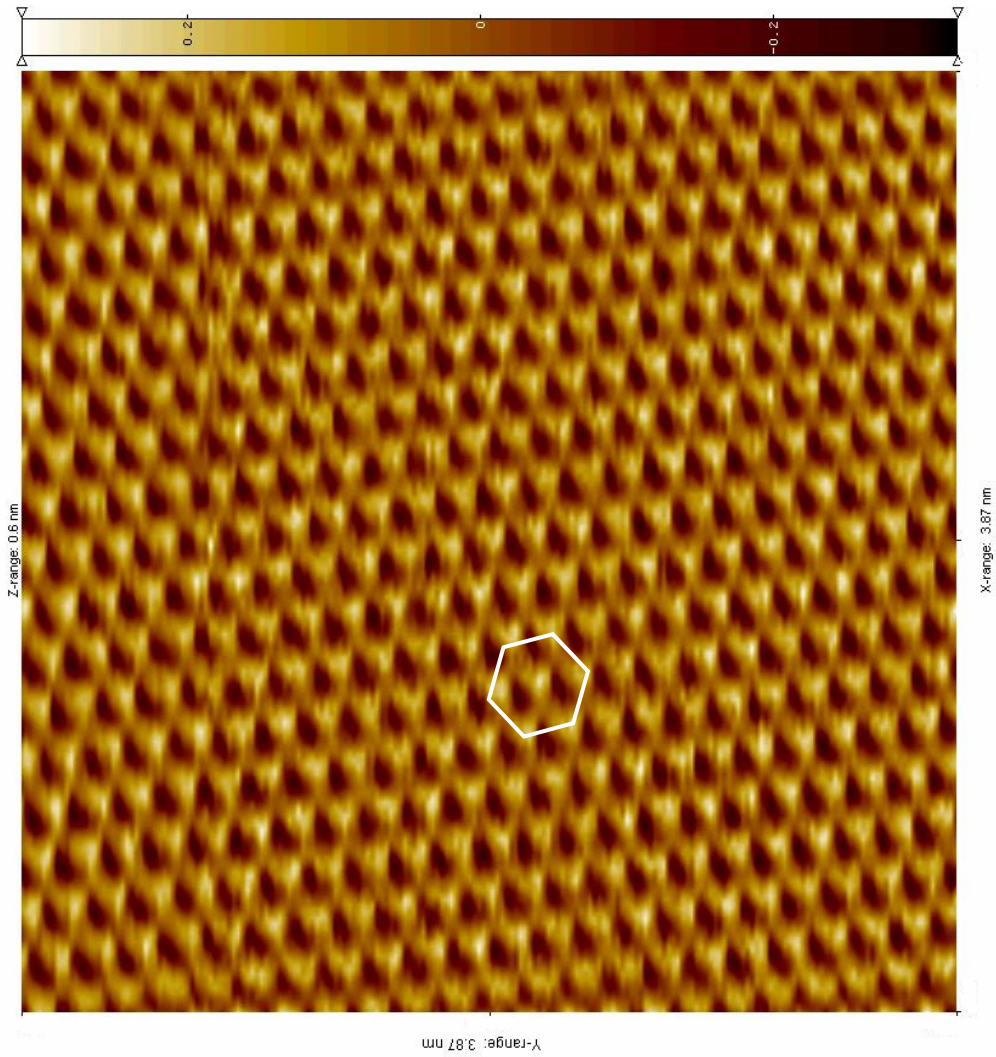


Fig. 3.7 Imagen tridimensional (vista superior) obtenida por STM. Hay resolución de átomos de carbono de un muestra de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) obtenida en el Laboratorio de Nanotecnología e Ingeniería Molecular en colaboración con el estudiante Aristeo Segura Salvador.

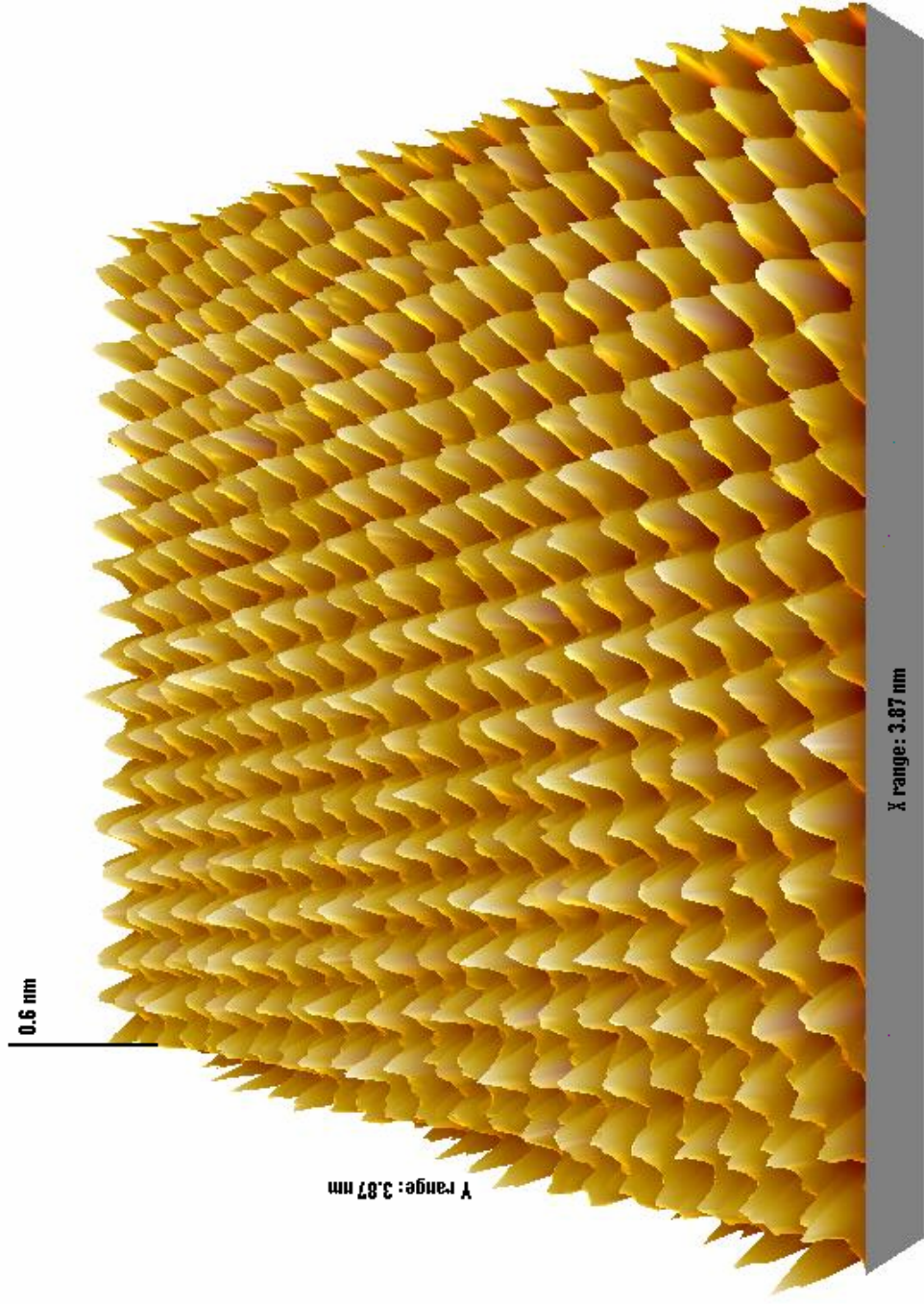


Fig. 3.8 Imagen tridimensional (3D) obtenida por STM. Resolución de átomos de carbono de una muestra de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) obtenida en el Laboratorio de Nanotecnología e Ingeniería Molecular en colaboración con el estudiante Aristeo Segura Salvador.

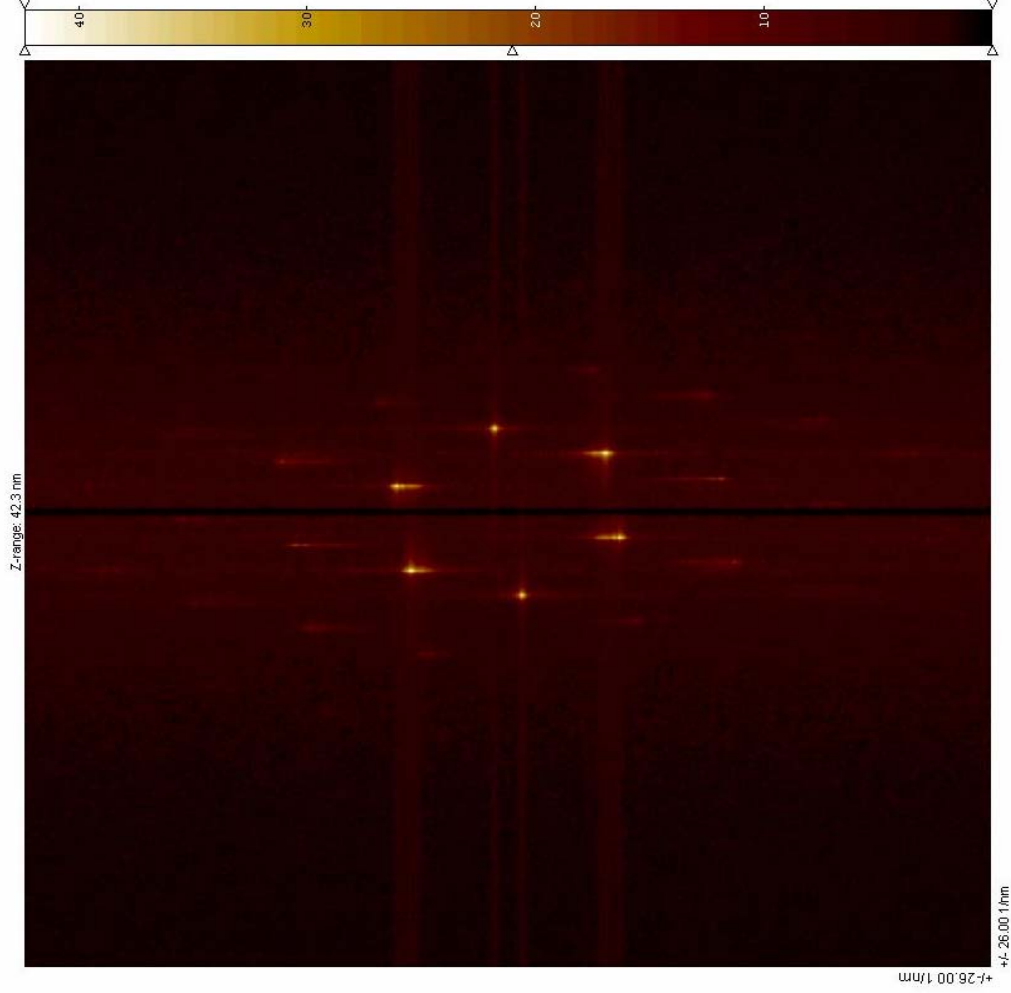


Fig. 3.9 *Análisis de Fourier de la imagen con alta resolución de HOPG.*

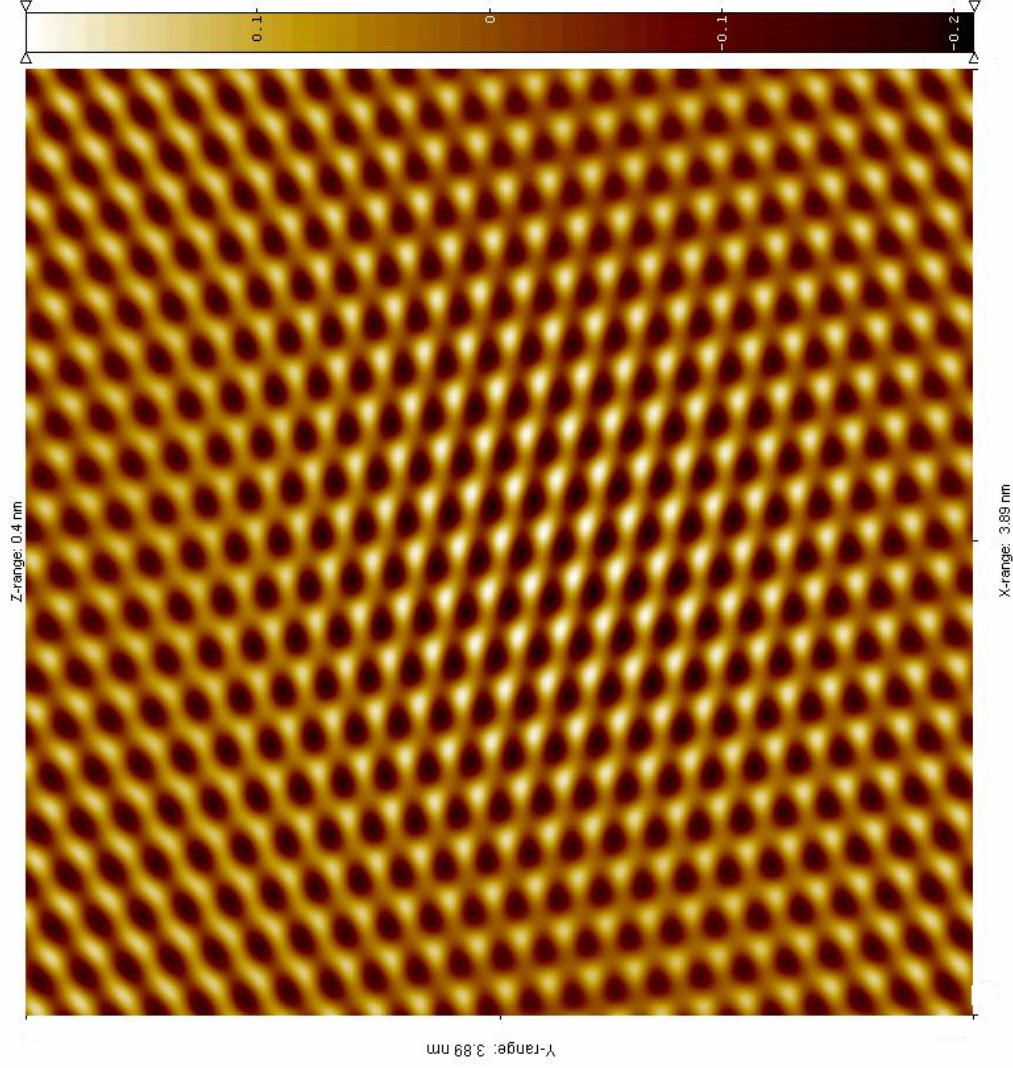


Fig. 3.10 Imagen tridimensional (vista superior) de STM y obtenida después del análisis de Fourier de la imagen de HOPG del la Fig. 3.7..

A continuación se muestra en la tabla 3.1 las muestras preparadas para la visualización por STM y están marcadas con ✓. Los espacios vacíos son muestras que no se prepararon, debido a que el interés principal para el estudio de las macromoléculas se enfocó al intervalo de potenciales en las cuales se presenta la reconstrucción superficial.

Muestra	Potenciales de preparación de muestras				
	- 0.70 V vs Pt	-0.32 V vs Pt	0.20 V vs Pt	0.60 V vs Pt	0.80 V vs Pt
Au(111)-S	✓	✓	✓	✓	✓
Au(111)-Tiourea	✓	✓	✓	✓	✓
Au(111)-Tioacetamida	✓	✓	✓	✓	✓
Au(111)- PTCDA	✓	✓	_____	_____	_____
Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-S /PTCDA	✓	_____	_____	_____	_____
Au(111)-S ₈ /PTCDA	_____	✓	_____	_____	_____
Au(111)-Asfalteno (Ku-IMP)	✓	✓	_____	_____	_____
Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-S/Asfalteno Ku-IMP	✓	_____	_____	_____	_____
Au(111)-S ₈ / Asfalteno Ku-IMP	_____	✓	_____	_____	_____

Tabla 3.1 Muestras preparadas para visualización por STM y AFM.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados en esta tesis están organizados de la siguiente manera: resultados electroquímicos, modelos de adsorción de las especies en estudio, seguidos de los resultados de los trabajos de microscopía STM. Todos los resultados son presentados para azufre atómico, tiourea, tioacetamida, PTCDA y asfaltenos de procedencia mexicana en sustratos de Au(111).

Este orden de presentación se busca corroborar los estudios electroquímicos con los resultados de visualización relacionando las posibles interacciones que se presentan utilizando las estructuras construidas con la ayuda del programa PC Spartan Plus.

4.1 Caracterización electroquímica de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M en intervalos de potencial donde esta presente la fase reconstruida.

Para asegurarse que se trabaja con una superficie reconstruida, se procedió a obtener voltamperogramas cíclicos de electrodos de Au(111) tratados térmicamente en solución de ácido sulfúrico 0.1 M que tiene un pH 1.5. En la Fig. 4.1 se presenta el primer voltamperograma cíclico obtenido en forma inmediata al tratamiento térmico, el pico de corriente en -0.132 V corresponde al levantamiento de la reconstrucción superficial causada por la adsorción específica no ordenada de sulfatos⁴³ provocando la transición de la fase reconstruida $Au(111)-(px\sqrt{3})$ a la fase no es reconstruida $Au(111)-(1x1)$, además -0.132 V es el potencial de carga cero (pzc) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M.⁹ La importancia del potencial de carga cero de la superficie metálica, radica en que la adsorción de moléculas orgánicas se localiza generalmente cerca de este potencial.⁴⁴ Los picos en 0.358 V en corriente anódica y 0.328 V en corriente catódica, han sido atribuidos a las adsorción y desorción específica ordenada de los sulfatos en la superficie de oro.^{2,9,43,45}

Este procedimiento es necesario para constatar que el voltamperograma cíclico de la Fig. 4.1 es idéntico a los reportados en la literatura,^{2,9,43,45} esto es importante porque

demuestra la calidad de la superficie con plano (111).^a El hecho de obtener el mismo tipo de voltamperograma cíclico nos indica que se tiene una superficie semejante a la utilizada por los otros autores. Por otra parte, la preparación de la superficie empleada en este trabajo, incluyendo el material utilizado, es de alto nivel y calidad lo que nos permite obtener el mismo tipo de resultados reportado por otros autores quienes trabajan en condiciones sofisticadas. Algun tipo de contaminación como por ejemplo trazas de cloruros pueden cambiar completamente los resultados de los trabajos de voltamperometría cíclica en electrodos de Au(111) reconstruidos.⁴³

De acuerdo a lo reportado en la literatura se conoce en que potencial se localiza la superficie en fase reconstruida y en fase no reconstruida, esto es un sólido punto de referencia para la adsorción de compuestos como: azufre, tiourea y tioactemida, y como influyen en el proceso de levantamiento de la reconstrucción superficial.

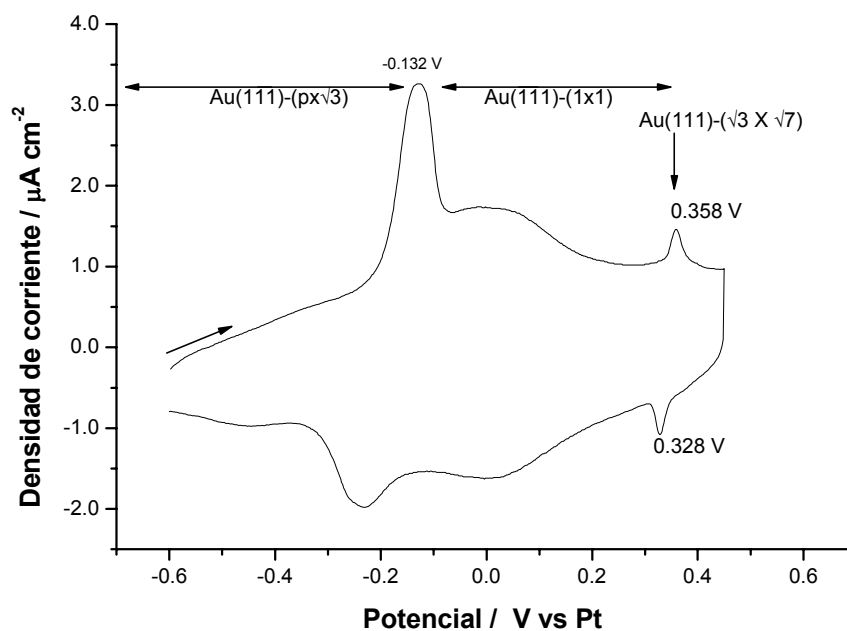


Fig. 4.1 Primer voltamperograma cíclico de Au(111)-(px√3) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. Obtenido en forma inmediata después del tratamiento térmico al electrodo de oro. Vel. de barrido 15 mV/seg.

^a Los autores de la literatura encontrada utilizan sólidos monocristalinos, en el caso de esta investigación se utiliza una película de oro adsorbida sobre una placa de vidrio.

Cuando se trabaja con un electrodo de Au(111), al cual no se le aplica tratamiento térmico, en las mismas condiciones para los que se obtuvo el voltamperograma de la Fig. 4.1, los resultados son diferentes (Fig. 4.2) que indican que no hay suficientes planos (111) en fase reconstruida para observar el pico de corriente que demuestre el levantamiento de la reconstrucción superficial, pero se puede notar un pico en 0.395 V que puede corresponder a la adsorción de iones sulfatos por que la superficie es Au(111)-(1x1). También se muestra que cuando no hay suficiente superficie de oro con planos (111) no hay una clara organización de los iones sulfatos adsorbidos como el que se presenta en la Fig. 4.1. Este hecho es interesante porque muestra que el fenómeno de levantamiento de reconstrucción superficial y organización de los sulfatos adsorbidos son independientes.^b

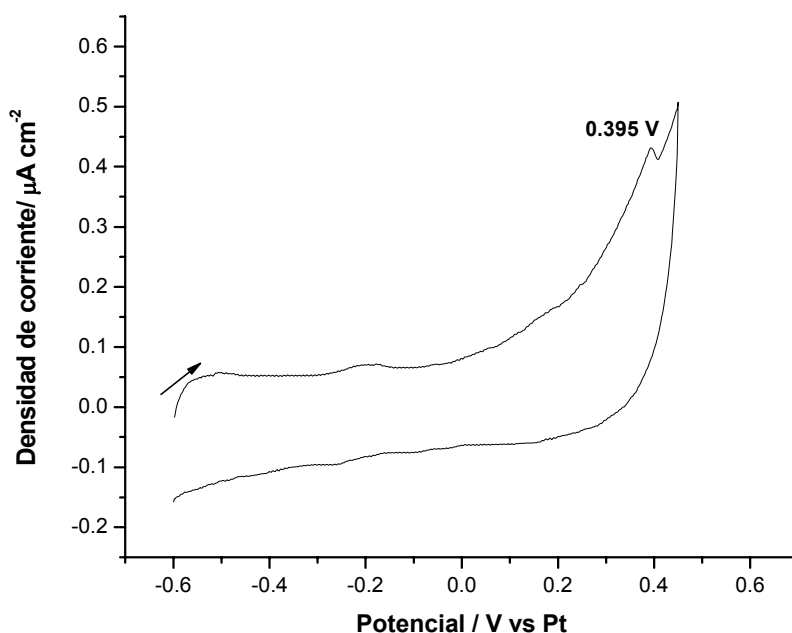


Fig. 4.2 Primer voltamperograma cíclico de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1M. Au(111) es la película comercial sin previo tratamiento térmico. (15 mV/seg.)

Para obtener un pico de corriente tan definido en -0.132 V se necesita un electrodo que se debe de poner inmerso en solución sin contaminación en potenciales más negativos

^b Corrientes en potenciales que corresponde a la adsorción organizada de los iones sulfato se obtiene en superficies de electrodos con y sin tratamiento térmico.

al *pzc* de la solución. También se demostró en este estudio que en el límite en potenciales negativos del voltamperograma cíclico de la Fig. 4.1 se favorece la regeneración de la superficie reconstruida.

Para constatar este comportamiento se presentan otros voltamperogramas cíclicos. Estos resultados se relacionan con la estabilidad de la fase reconstruida. En la Fig. 4.3 se muestran voltamperogramas del primer y segundo barrido en dirección positiva (obtenidos en forma consecutiva) en el cual se demuestra que la mayoría de la superficie reconstruida es formada en el proceso del tratamiento térmico. Durante el segundo barrido, el tiempo en el cual el electrodo se carga negativamente es pequeño, por lo tanto, la corriente anódica que corresponden al levantamiento de la reconstrucción superficial es menor. Sin embargo, no influye este procedimiento en los picos de corrientes que corresponde a la organización de los sulfatos adsorbidos. Estos resultados enseñan que en los voltamperogramas cíclicos obtenidos de manera consecutiva, la superficie se reconstruye solo en su mayoría con el tratamiento térmico y después la superficie está presente en forma de fase no reconstruida. Para regenerar la superficie reconstruida se necesita aplicar tratamiento térmico ó esperar en el límite anódico (en potenciales ligeramente más positivos a la evolución de hidrógeno) para inducir la reconstrucción con potencial negativo.

En la Fig. 4.4 se muestra un voltamperograma cíclico de una superficie reconstruida por inducción con potencial negativo por 120 seg. en -0.6 V en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. Este electrodo llevó una serie de procesos con anterioridad los cuales son: tratamiento térmico hasta alta temperatura, inmersión en solución de electrolito en potencial negativo controlado, voltamperogramas cíclicos consecutivos obtenidos hasta la oxidación de la superficie de oro con una velocidad de barrido de 15 mV/ seg. El voltamperograma muestra una clara evidencia de que la superficie del electrodo se reconstruyó en éstas condiciones. Sin embargo, las condiciones de la superficie en términos de estructura y morfología del electrodo no es exactamente la misma^{12,13} cuando se reconstruye ya sea por tratamiento térmico ó por inducción con potencial negativo.

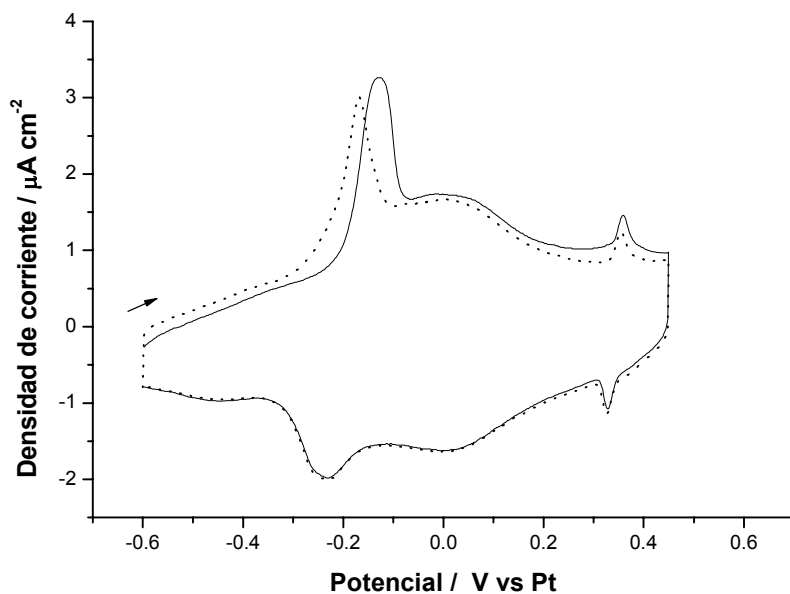


Fig. 4.3 Voltamperograma cíclico de Au(111)-(px) $\sqrt{3}$ en solución de ácido sulfúrico 0.1M. En línea sólida primer barrido después de tratamiento térmico al electrodo. Línea punteada corresponde al segundo barrido obtenido en forma inmediata al primero, ambos barridos se hicieron en dirección hacia potenciales positivos. Vel. de barrido 15 mV/seg.

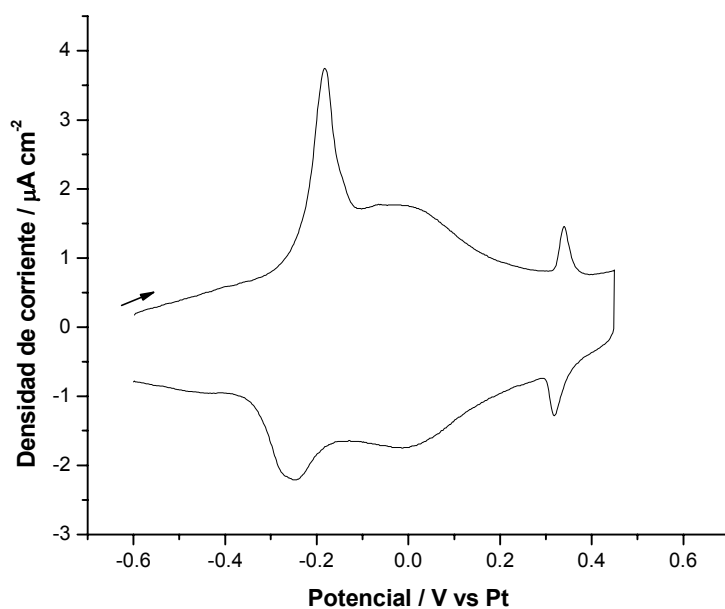


Fig. 4.4 Voltamperograma cíclico de Au(111) reconstruido por inducción en potencial negativo por 120 seg. en -0.6 V, en solución de ácido sulfúrico 0.1 M.(15 mV/seg.)

En el siguiente voltamperograma cíclico (Fig. 4.5) se muestra el análisis hecho para la reconstrucción superficial inducida en potencial negativo (-0.6 V) a diferentes tiempos, el objetivo de este procedimiento es reconstruir la mayor área posible de la superficie de oro, como se muestra en el análisis en -0.182 V (se muestra el acercamiento en la parte superior del voltamperograma en este potencial) en función del tiempo hay un desplazamiento hacia potenciales negativos cuando el tiempo se incrementa de 5 a 60 segundos. La reconstrucción inducida en potencial negativo es un fenómeno muy interesante en el cual están involucradas las especies cargadas positivamente (cationes) e incluso moléculas neutras, fue observado en estudios con uracil⁴⁶ que en presencia de ésta molécula se reconstruye la superficie de Au(111) con la posterior adsorción de la molécula. Para este estudio se espera un comportamiento diferente de las especies de azufre utilizadas (azufre atómico, tiourea y tioacetamida) por la ya conocida afinidad de éstas con la superficie de oro. Otro dato interesante es que hay un incremento de la corriente en -0.182 V conforme se aumenta el tiempo en el potencial de -0.6 V, a mayor tiempo en potencial negativo mayor superficie puede reconstruirse.

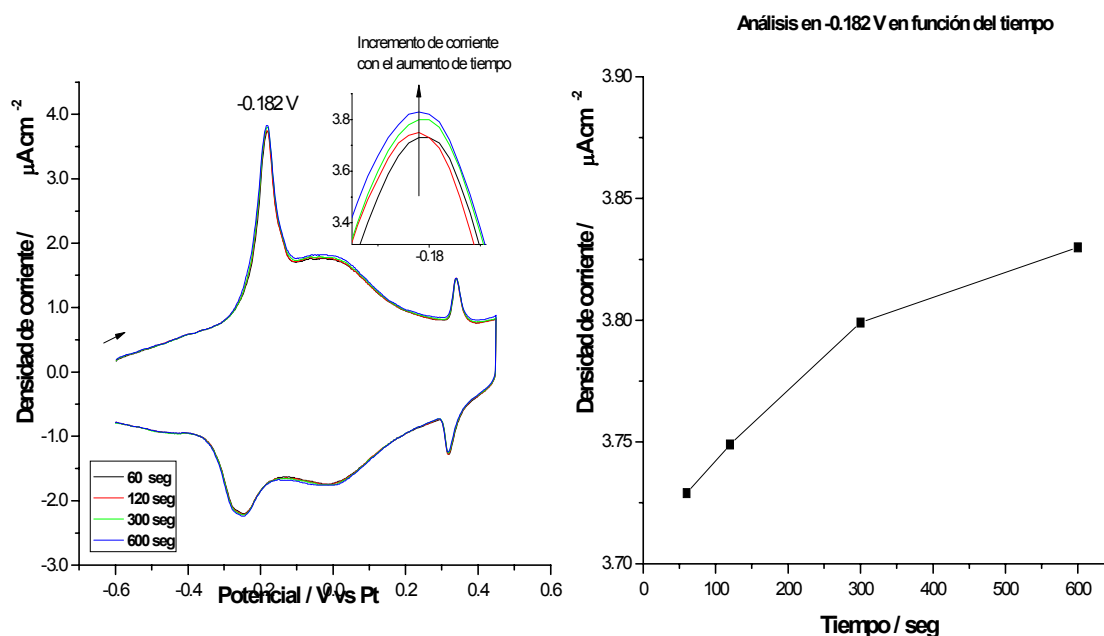


Fig. 4.5 Voltamperograma cíclico de Au(111) reconstruido por inducción en potencial negativo a diferentes tiempos en -0.6 V, en solución de ácido sulfúrico 0.1M. Sin previo tratamiento térmico al electrodo. (15 mV/seg.)

4.1.1 Influencia de las moléculas organosulfuradas en la fase reconstruida de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M.

Una parte del estudio se enfocó en la influencia de las especies adsorbidas en la superficie reconstruida. Se trabajó con una superficie reconstruida por tratamiento térmico inmersa en solución de ácido sulfúrico con compuestos organosulfurados a un potencial de -0.6 V. Iniciando con barridos en dirección positiva para observar si se generaban corrientes que correspondan al levantamiento de la superficie reconstruida y si se daba un desplazamiento de esta (hacia potenciales más negativos ó positivos al *pzc* en -0.132 V en solución de ácido sulfúrico 0.1 M). Este hecho podría indicar en forma indirecta la carga probable de la molécula en estudio al adsorberse en la superficie. Otro punto importante de comparación es si hay organización de los iones sulfatos en soluciones que contengan organosulfurados y observar si hay presencia o no de éstos. En caso de que los organosulfurados se adsorban fuertemente en la superficie de Au(111) el pico de organización de sulfatos no aparecerá. Estos puntos de referencia son importantes para el estudio y en el primer barrido realizado se observará el comportamiento de la superficie de Au(111) reconstruida.

Tiourea

Se procedió a un estudio cualitativo del comportamiento electroquímico de tiourea con una concentración de 7.4×10^{-6} M en solución de ácido sulfúrico 0.1 M en Au(111) tratado térmicamente. En la Fig. 4.6, se puede observar el primer voltamperograma cíclico obtenido después del tratamiento térmico, hay un pico de corriente marcado como B en -0.028 V que puede estar asociado a la adsorción de los iones sulfatos en la superficie reconstruida si comparamos con el pico en -0.132 V de la Fig. 4.1. Se presenta una disminución en la corriente y un desplazamiento de este pico de corriente hacia potenciales positivos por 0.104 V. A partir de este voltamperograma no se puede concluir si en presencia de tiourea existe la superficie de Au(111) en fase reconstruida en potenciales cercanos a -0.6 V, cabe la posibilidad de que después de la inmersión en éste potencial la

superficie no esté reconstruida por una fuerte adsorción de tiourea en potenciales negativos. Al no observarse el levantamiento de la reconstrucción superficial puede significar que al adsorberse la molécula de tiourea se levanta la reconstrucción superficial y en los picos B y C hay posibles transformaciones a otras especies por oxidación de tiourea. Los picos de corrientes generados por la organización de los iones sulfatos en -0.358V en H_2SO_4 0.1 M no son observados. Hasta el momento se desconoce si es por la adsorción de tiourea ó un producto de la oxidación de ésta. Sin embargo, después de obtener el primer voltamperograma, en el segundo que se obtienen en forma consecutiva se observa que se presentan los mismos fenómenos y no hay evidencia de las fases reconstruidas y no reconstruidas para ambos casos.

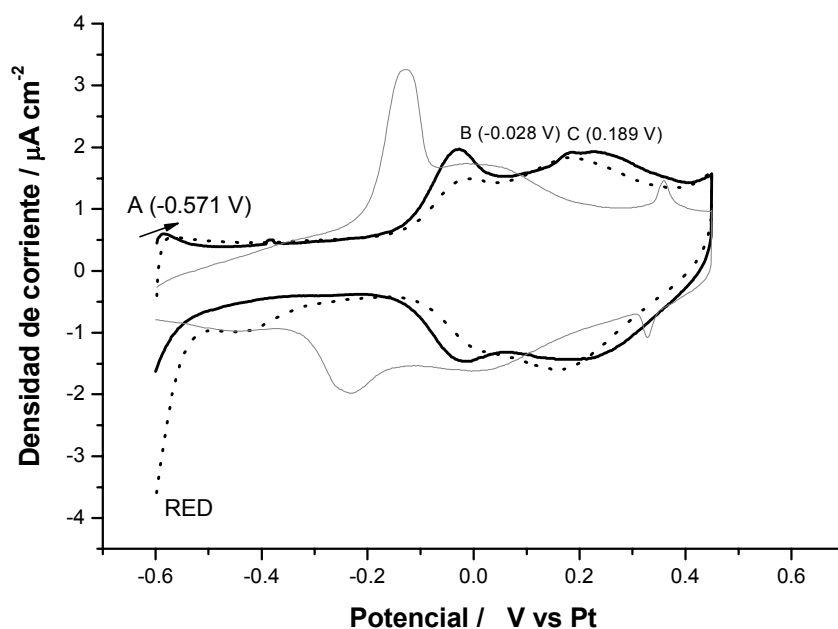
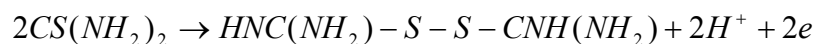


Fig. 4.6 Primer voltamperograma cíclico después de tratamiento térmico al electrodo de $\text{Au}(111)\text{-(px}\sqrt{3})$ (línea sólida), segundo voltamperograma obtenido (línea punteada) en $\text{Au}(111)$ en solución de $7.4 \times 10^{-6}\text{ M}$ de tiourea + ácido sulfúrico 0.1 M . En línea gris de $\text{Au}(111)\text{-(px}\sqrt{3})$ en ácido sulfúrico 0.1 M . (15 mV/seg)

Está reportado por Bolzán en 2003²⁶ que para un electrodo de oro policristalino en solución de ácido sulfúrico 0.5 M + tiourea 1 mM la oxidación de tiourea se presenta en

0.62 V vs SHE, comparando con los picos obtenidos en el voltamperograma de la Fig. 4.5 el que esta relacionado de acuerdo a la conversión al electrodo de pseudoreferencia de Pt es el pico B que se localiza en -0.028 V. La reacción de oxidación de tiourea a disulfuro de formamidina es la siguiente :



Por lo anterior, el pico A se debe de relacionar con la adsorción de tiourea en potenciales cercanos a la evolución de hidrógeno y el pico C a la oxidación del disulfuro de formamidina a otras especies de azufre entre ellos azufre elemental.

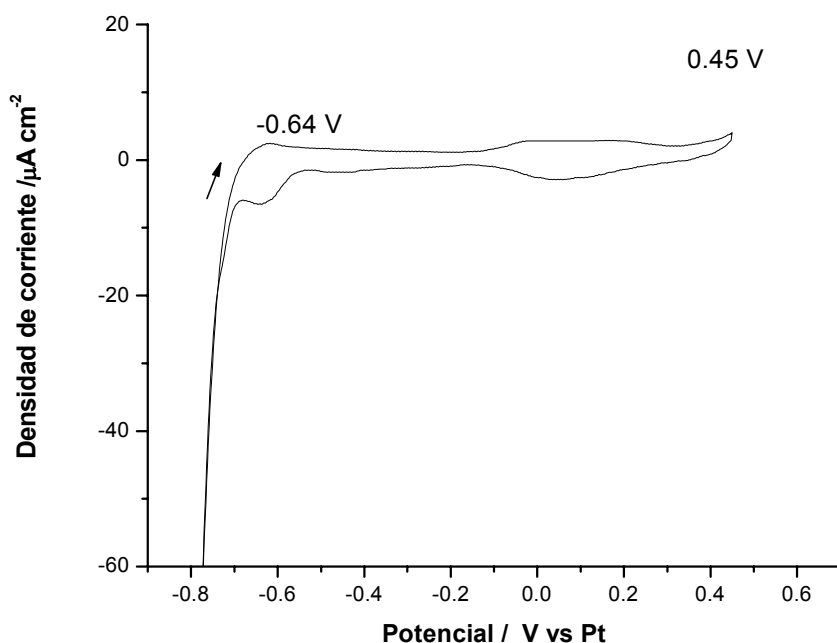


Fig. 4.7 V. C. con evolución de hidrogeno en Au(111) en solución de H_2SO_4 0.1 M. + 7.4×10^{-6} M de tiourea. (15 mV/seg)

La Fig. 4.7 muestra el voltamperograma obtenido cuando se inicia el barrido en potenciales donde se presenta evolución de hidrógeno, los picos B y C que se muestran en la Fig. 4.6 son posiblemente reversibles, puesto que al presentarse la reducción del agua se limpia la superficie por la evolución de hidrógeno formando burbujas en la superficie.

Un análisis importante para ver la influencia de la molécula en el proceso de reconstrucción inducida con potencial negativo en -0.6 V a diferentes tiempos se presenta en la Fig. 4.8. Conforme se incrementa el tiempo y con un potencial controlado en -0.6 V hay desplazamiento a potenciales negativos de los principales picos de corrientes marcadas como B y C en la Fig. 4.6. Este fenómeno también se presenta en ausencia de tiourea para ácido sulfúrico 0.1 M . De manera semejante en -0.182 V hay un incremento de las corrientes encontradas en los diferentes tiempos utilizados. Al comparar con los resultados encontrados para la solución de ácido sulfúrico 0.1 M (Fig. 4.8 del lado derecho) hay una disminución muy clara de las corrientes anódicas cuando hay presencia de la molécula lo que hace suponer que la interacción de tiourea con la superficie de oro se da en potenciales más negativos a -0.182 V . Esto confirma lo dicho anteriormente, hay formación de una o más capas adsorbidas de tiourea en potenciales de cercanos a -0.6 V , por lo tanto la transición de la fase reconstruida a la no reconstruida se podría presentar cuando las moléculas de tiourea se ponen en contacto con la superficie de oro.

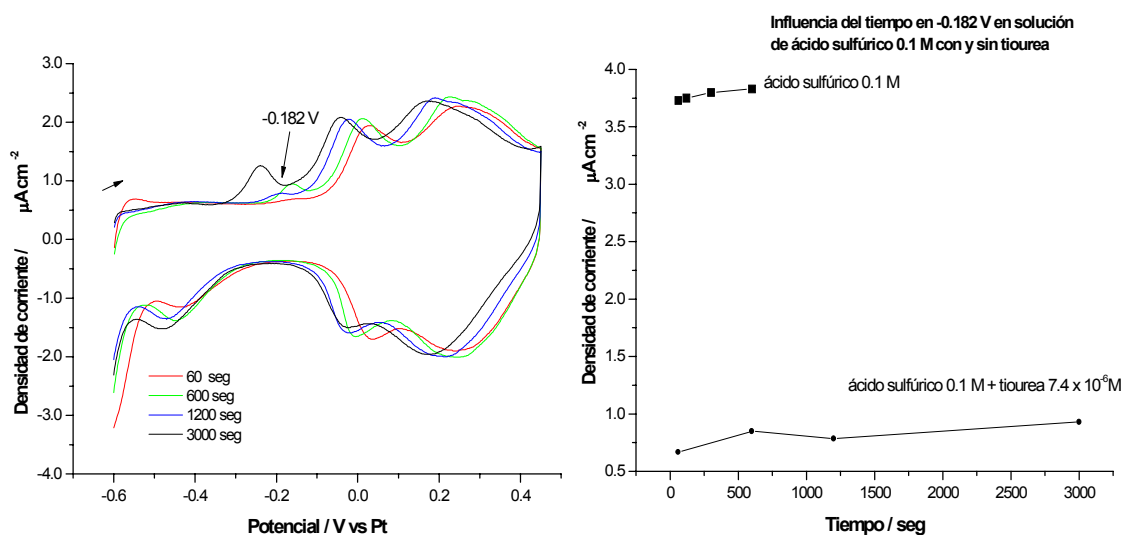


Fig. 4.8 V. C. Au(111) para observar si hay reconstrucción superficial inducida con potencial negativo en diferentes tiempos, solución de H_2SO_4 0.1 M + tiourea $7.4 \times 10^{-6}\text{ M}$. (15 mV/seg)

Tioacetamida

Para la tioacetamida ($\text{CH}_3\text{C}=\text{SNH}_2$) (Fig. 4.9) se trabajó en las mismas condiciones que la molécula de tiourea, observándose que desde el primer voltamperograma cíclico obtenido hay una fuerte obstrucción y desplazamiento del pico en -0.132 V (Fig. 4.1), el cual es asociado al levantamiento de la reconstrucción superficial, comparando con la molécula de tiourea, el pico de corriente en 0.037 V puede estar asociado con la oxidación de la molécula con la probable formación de un disulfuro de acetamidina. Además hay obstrucción del pico de organización de sulfatos, provocado por la presencia de especies derivadas de tioacetamida y su consiguiente oxidación.⁴⁷ Hay un comportamiento similar a tiourea que indica una fuerte adsorción en la fase reconstruida y no reconstruida que suprime la transición de estas fases, así como la organización de los iones sulfatos en la superficie de Au(111). Tiourea y tioacetamida difieren en uno de los grupos sustituyentes del grupo tiocarbonilo, lo que indica que el átomo o grupo que tienen en común es el que interacciona con la superficie metálica, un átomo en común en ambas moléculas es el de azufre por eso muestran un comportamiento similar. En el segundo voltamperograma obtenido se observan corrientes menores que puede deberse a una capa adsorbida que confiere propiedades menos conductoras al electrodo. Esto implica el crecimiento de la capa adsorbida ó formación de una capa condensada constituida por los productos de oxidación de la molécula.

Al tratar de inducir la reconstrucción con potencial negativo a diferentes tiempos se observa en la Fig. 4.10 una disminución de la corriente. Lo que hace pensar que la molécula esta adsorbida fuertemente en la superficie de Au(111). Esto que implica que hay menos cantidad de iones sulfato en contacto con la superficie, este fenómeno es interesante porque de manera indirecta indican la presencia de capas adsorbidas de las moléculas. Por lo tanto, al igual que la molécula de tiourea, la fase reconstruida se pierde al ponerse en contacto el electrodo de Au(111) con las moléculas de tioacetamida lo que involucra una adsorción en potenciales cercanos a -0.6 V .

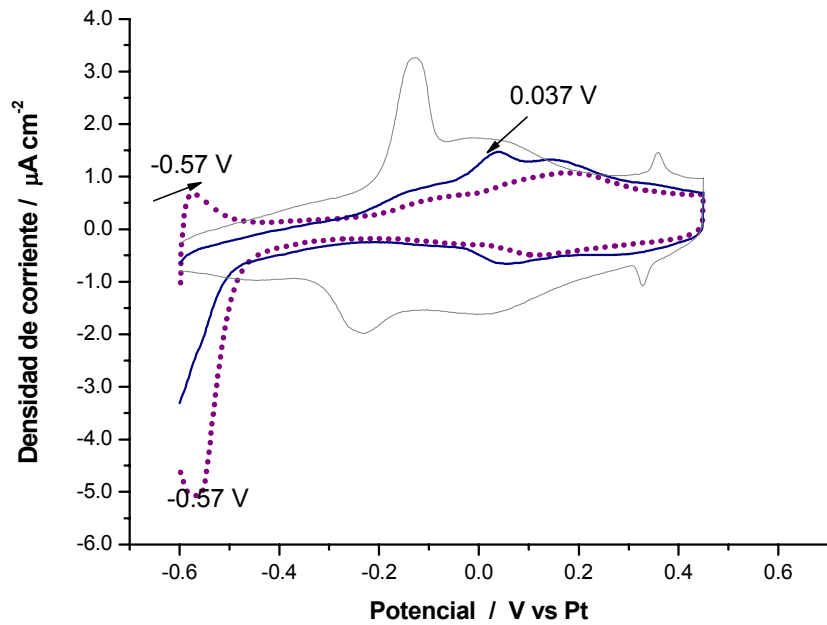


Fig. 4.9 Primer voltamperograma cíclico de Au(111)-(p x 3) en solución de H₂SO₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10⁻⁶ M (línea sólida), segundo voltamperograma (línea punteada). En gris de Au(111)-(p x 3) en ácido sulfúrico 0.1 M. (15 mV/seg.)

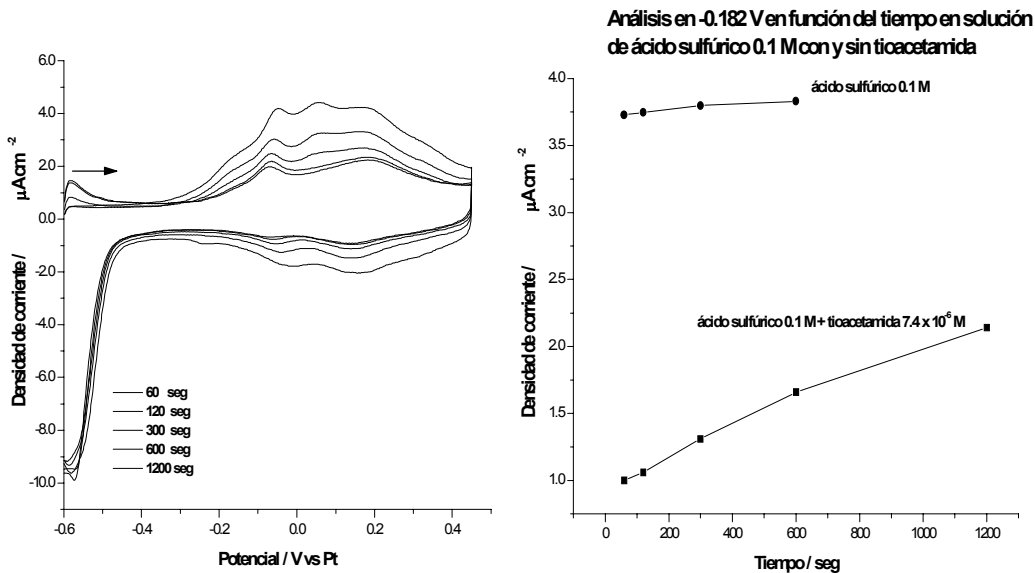


Fig. 4.10 V. C. Au(111) para observar si hay reconstrucción superficial inducida con potencial negativo en diferentes tiempos, solución de H₂SO₄ 0.1 M + tioacetamida 7.4 x 10⁻⁶ M. (15 mV/seg.)

4.1.2 Influencia de las macromoléculas en la fase reconstruida de Au(111) en solución de H₂SO₄ 0.1 M.

De la misma manera en que trabajó con las moléculas organosulfuradas se utilizó una macromolécula llamada PTCDA a la cual se le conoce su estructura y la cual no contiene átomos de azufre. PTCDA contiene grupos anhídridos los cuales posiblemente están involucrados en la adsorción en la superficie metálica. Aquí lo importante es enfocarse en las diferencias que pueden presentarse en el comportamiento electroquímico con las moléculas que contiene azufre. Esta molécula es utilizada como una contraparte de las moléculas de tiourea y tioacetamida, el enfoque principal está en que éstas últimas pueden estar reaccionando y para PTCDA se espera solo fenómenos de adsorción-desorción en la superficie, aunque se desconoce electroquímica de la macromolécula.

PTCDA

En la Fig. 4.11 se observa la diferencia entre los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las soluciones con y sin PTCDA los cuales son más semejantes que los obtenidos para tiourea y tioacetamida, hay una pequeña corriente que puede corresponder al levantamiento de la reconstrucción superficial del Au(111). La cavidad perilénica es positiva por lo cual se espera pueda estar adsorbida la macromoléculas en potenciales más negativos a -0.132 V. Las corrientes pequeñas en -0.08 V y 0.373 V pueden ser de transformaciones de PTCDA; sin embargo, están presentes corrientes en potenciales que pertenecen a la organización de los iones sulfatos adsorbidos en la superficie metálica. Esto significa que la molécula se adsorbe completa ó parcialmente en este intervalo de potenciales y se desorbe permitiendo la organización de los iones sulfato. Ambos voltamperogramas al ser semejantes implica que las películas utilizadas son de calidad. Esto también se observa en el segundo voltamperograma cíclico obtenido el cual presenta una ligera disminución de las corrientes obtenidas, pero no tan significativas como las que se obtienen en presencia de las moléculas organosulfuradas.

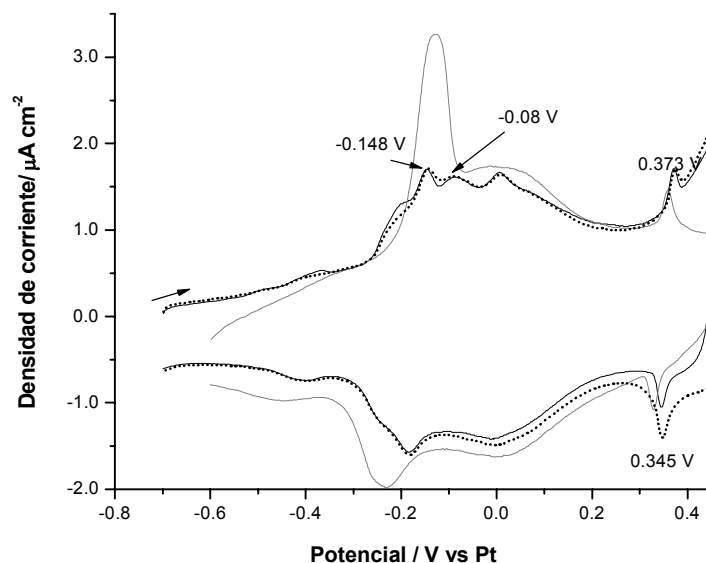


Fig. 4.11 V. C. de Au(111)-(p x 3) obtenido en una solución de H₂SO₄ 0.1 M + 7.4 x 10⁻⁶ M PTCDA, en línea sólida primer voltamperograma obtenido inmediatamente al tratamiento térmico y en línea sólida del segundo voltamperograma obtenido en forma inmediata. En gris de Au(111)-(p x 3) en ácido sulfúrico 0.1 M. (15 mV / seg)

En la Fig. 4.12 se presenta los resultados al tratar de inducir la reconstrucción superficial en potencial negativo de -0.6 V con diferentes tiempos, cuando se trabaja con un tiempo de 5 seg. se obtienen las corrientes en 0.37 V que es el potencial característico para la formación de la capa organizada de los iones sulfato, se podría esperar que con el aumento de tiempo se provoque la reconstrucción superficial en una mayor cantidad, esto como se comentó anteriormente se identifica con el aumento de la corriente en -0.182 V, y organización de sulfatos. Sin embargo, conforme se incrementó el tiempo se obtienen corrientes menores en este potencial y desaparece por completo la organización de los iones sulfato. Hay un incremento en la corriente en -0.22 V que podría ser provocada porque PTCDA está en contacto con la superficie de oro en esos potenciales.

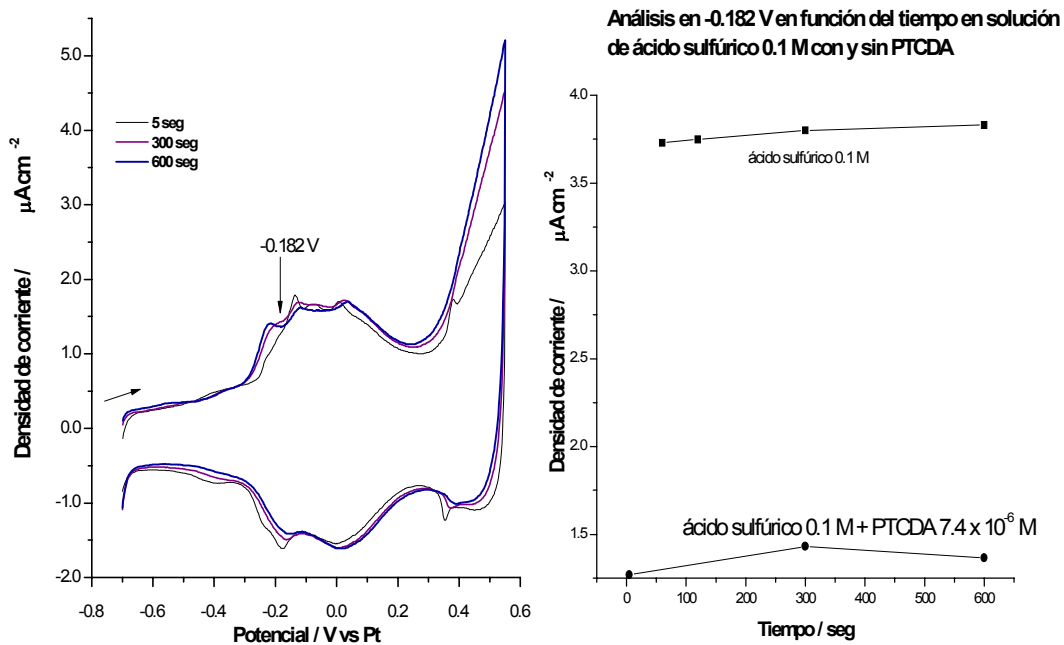


Fig. 4.12 V. C. Au(111) para observar si hay reconstrucción superficial inducida con potencial negativo en diferentes tiempos, solución de H₂SO₄ 0.1 M + PTCDA 7.4×10^{-6} M. (15 mV/seg).

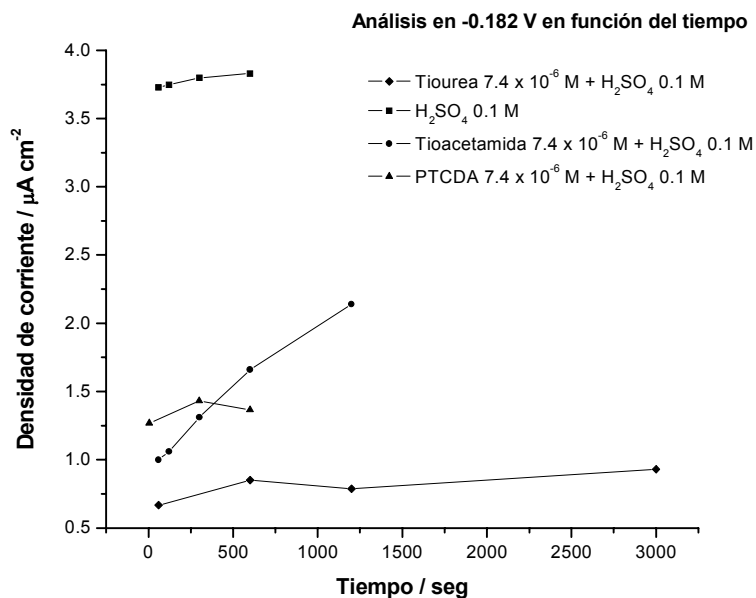


Fig. 4.13 Comparación del análisis en -0.182 V a diferentes tiempo de Au(111) en ácido sulfúrico 0.1 M, tiourea, tioacetamida y PTCDA (estas moléculas en solución de ácido sulfúrico 0.1 M)

Una forma de ver la influencia de las moléculas descritas hasta ahora en la superficie de Au(111) es comparando los resultados obtenidos con cada una de ellas cuando se incrementan tiempos con potencial controlado en -0.6 V , por medio de la gráfica de la Fig. 4.13 se puede observar como la molécula de tiourea disminuye la corriente en -0.182 V conforme se aumenta el tiempo en -0.6 V . Son muy importantes estos resultados porque los datos de tiourea y PTCDA tienen pendientes muy parecidas a la de los datos en solución de ácido sulfúrico. Es conocido, que la capa ordenada de sulfatos adsorbidos en el *pzc* en solución de ácido sulfúrico 0.1 M es de 0.4 de monocapa⁴⁵, lo que implica que en este potencial la superficie no está totalmente cubierta por material adsorbido. Caso contrario para los datos de tioacetamida donde hay un claro incremento de la corriente conforme se aumenta el tiempo.

ASFALTENOS

La idea de investigar el comportamiento de las moléculas de asfaltenos a través de la comparación en el mismo electrolito y condiciones con los organosulfurados (tiourea y tioacetamida) y PTCDA es para observar de manera indirecta a quien se asemeja más el comportamiento de los asfaltenos. Los asfaltenos Ku y Palangre utilizados son aislados en el Instituto Mexicano del Petróleo y son extraídos del petróleo crudo de 2 pozos de procedencia mexicana.

Asfalteno Ku-IMP

En la Fig. 4.14 se observa el voltamperograma cíclico de Au(111) reconstruido con tratamiento térmico en ácido sulfúrico 0.1 M y el otro voltamperograma cuando la solución contiene asfalteno Ku-IMP, el asfalteno al parecer tiene interacción con la superficie metálica en todo el intervalo de potencial, hay ausencia del levantamiento de la reconstrucción superficial que indica que desde el primer contacto del electrodo de oro hay interacción del asfalteno con la superficie reconstruida la cual es removida. Se observa

grandes corrientes después de 0.2 V. Pero debido a que la estructura y composición precisa de los asfaltenos, se desconoce el comportamiento electroquímico.

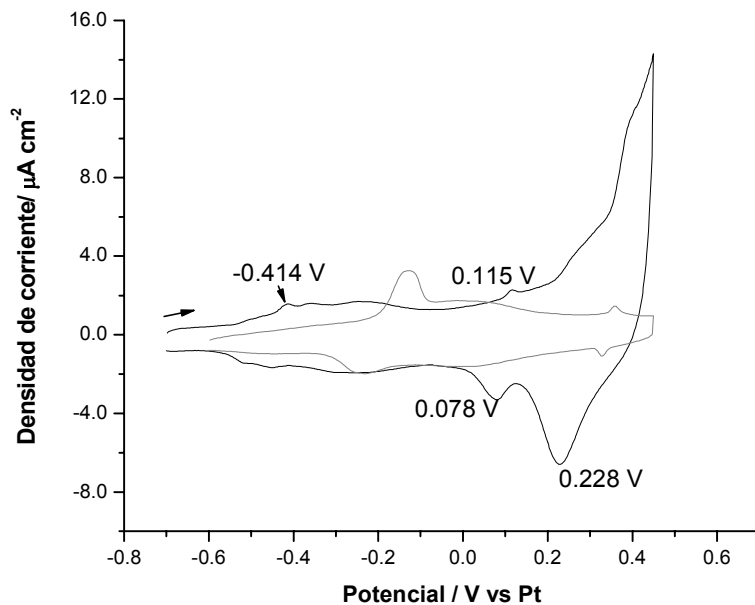


Fig. 4.14 V. C. de Au(111)-(px√3) en obtenido en una solución de H_2SO_4 0.1 M + 7.4×10^{-6} M de Asphalteno Ku-IMP. (15 mV / seg)

Asfalteno Palangre

El asfalteno Palangre tiene un comportamiento parecido a PTCDA, no se observa claramente la transición de la fase reconstruida a la no reconstruida y hay presencia de corrientes pequeñas que pueden corresponder a la adsorción ordenada de sulfatos. Esto puede ser provocado por tener una menor interacción el asfalteno Palangre con la superficie metálica porque los grupos funcionales involucrados en la adsorción tienen una menor interacción con la superficie de Au(111).

El comportamiento electroquímico de los asfaltenos KU-IMP y Palangre es ligeramente diferente, esto podría ser explicado en base a las propiedades físicas y químicas de estos^{21, 48} de las cuales no se tiene información suficiente debido a la complejidad de su análisis.

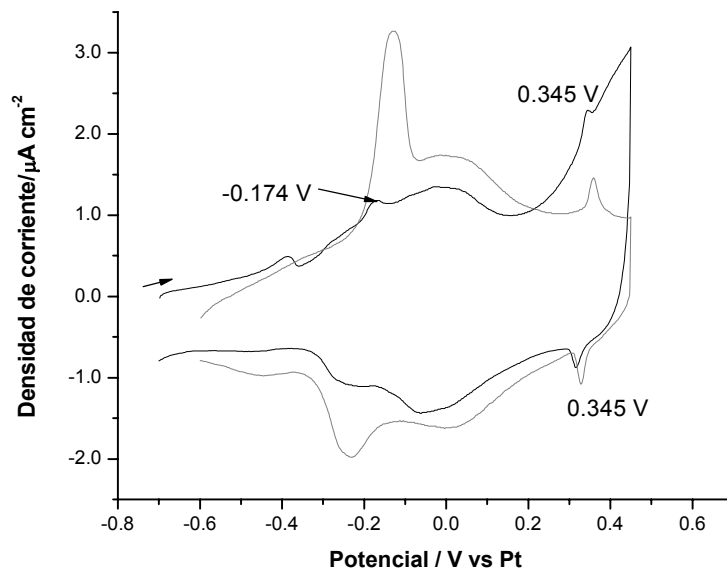


Fig. 4.15 V. C. de Au(111)-(px√3) en obtenido en una solución de H₂SO₄ 0.1 M + 7.4 x 10⁻⁶ M de Asfalteno Palangre.(15 mV/seg)

Sin embargo, la diferencia encontrada podría ser explicado en base a la solubilidad de estos en solución acuosa. Por definición y experiencia de investigadores expertos en la materia, se conoce que son parcialmente solubles en tolueno y no en solución acuosa, sin embargo al trabajar con una concentración de 7.6 x 10⁻⁶ M que es una concentración baja, probablemente solo es suficiente para la formación de algunas capas adsorbidas en la superficie del electrodo de Au(111). Una gran diferencia en la solubilidad puede afectar el comportamiento en la superficie metálica.

Para ambos asfaltenos se obtuvieron corrientes pequeñas, puede deberse a una adsorción fuerte en la superficie, probablemente la formación de una capa (monocapa) de material adsorbido, puesto que se esperarían corrientes más grandes si se presentara una acumulación mayor a una monocapa. Hasta el momento se sospecha la adsorción de los asfaltenos en potenciales negativos, será con los trabajos de visualización con los que se comprobará esta afirmación.

4.2 Oxidación y reducción de la superficie de Au(111) en solución de H₂SO₄ 0.1 M.

La forma del voltamperograma cíclico que se obtiene cuando se oxida una superficie de oro depende de las fases presentes,^{49,50} por ejemplo puede ser una superficie como Au(111), Au(110) y Au(100). Además la oxidación de Au(111) es característica en diferentes soluciones como por ejemplo en ácido perclórico 0.1M^{51,52,53} ó en ácido sulfúrico 0.1 M en las que el voltamperograma cíclico tiene características específicas^{54,55,56}. Con la comparación de los datos encontrados en la literatura es claro que para cualquier cara y diferentes electrolitos cambia forma del voltamperograma, la combinación de una cara con un electrolito es característico. De esta manera se puede identificar que tipo de cara tiene una superficie, es complejo pero específico, que da mucha información.

En la Fig. 4.16 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido para la oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M, localizando el pico principal de oxidación en 0.838 V y la correspondiente reducción en 0.403 V, potenciales que van de acuerdo con lo reportado en la literatura. El proceso de la oxidación de la superficie de oro inicia con la formación de Au(OH), con la posterior formación del óxido (AuO). Esta reportado en la literatura que la carga correspondiente al pico principal de oxidación de la superficie de oro es de $q = 0.444 \text{ mC cm}^{-2}$ que es la densidad de carga calculada para una monocapa de átomos de oxígeno en la superficie cristalina de Au(111),^{56,57,58,59} en este estudio se hizo un cálculo integrando debajo de la curva del pico de corriente en 0.838 V encontrándose una carga $q = 0.439 \text{ mC cm}^{-2}$. Al obtener este resultado se corrobora que la superficie de Au(111) y condiciones en las que se trabaja son adecuadas, por esto se utilizan estos potenciales como puntos de referencia para posteriores análisis cuando hay presencia de moléculas en la solución de ácido sulfúrico.

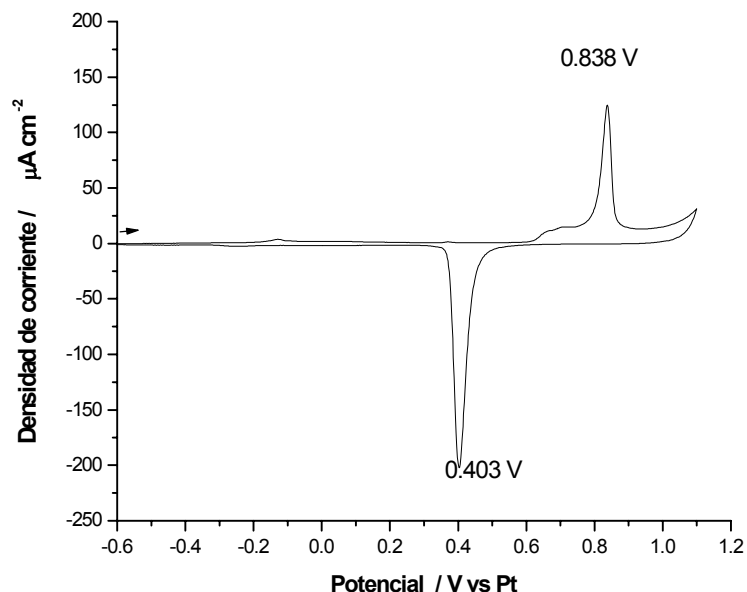


Fig 4.16 Voltamperograma cíclico de la oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. (15 mV/seg)

4.2.1 Influencia de las moléculas organosulfuradas en la oxidación de la superficie de oro.

De la misma manera en como se ve afectado el fenómeno de la reconstrucción superficial del oro por las moléculas en estudio, se espera que de la misma forma se afecte el proceso de oxidación de la superficie, se espera que la influencia de las moléculas organosulfuradas sea importante.

Tiourea

En intervalos de potencial donde se presenta la fase reconstruida de la superficie de oro es notoria la presencia de la molécula de tiourea. Se procedió a observar la influencia de esta molécula en la oxidación de la superficie de oro, para este propósito se trabajó con una solución de ácido sulfúrico 0.1 M con una concentración de tiourea 7.4×10^{-6} M. El

voltamperograma cíclico de la Fig. 4.17 muestra la oxidación del oro en presencia de la molécula, en 0.45 V hay presencia de una oxidación, al barrer en dirección hacia potenciales más positivos se presenta la oxidación de la superficie de oro en 0.82 V que es un potencial casi igual al típico para el pico de corriente principal para este proceso, se hizo el cálculo de la carga involucrada integrando para calcular el área debajo de este potencial encontrándose de 0.474 mQ cm^{-2} la cual es muy cercana a la reportada en la bibliografía, cabe la posibilidad de que la carga extra sea de la oxidación de las especies de azufre adsorbidas en forma de polisulfuros^{26,35} en la superficie de oro, no se hizo el cálculo de la carga involucrada debajo del pico en 0.45 V. La reducción en 0.401 V potencial también característico para oro. En electrodos policristalinos la oxidación del electrodo de oro se presenta en 1.44 V vs NHE que tomando en consideración que se trabaja con una superficie de Au(111) va de acuerdo con lo reportado en la literatura²⁶.

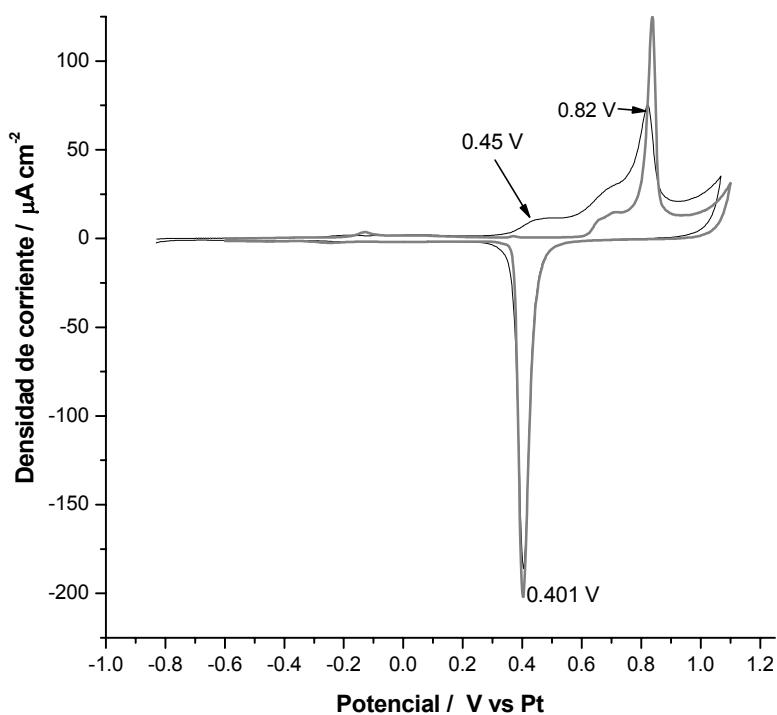


Fig. 4.17 V. C. de la oxidación de Au(111) en solución de 7.4×10^{-6} M de tiourea + H_2SO_4 0.1M. En gris oxidación de la superficie de Au(111) en ácido sulfúrico 0.1 M.(15 mV / seg)

Tioacetamida

Al inducir la oxidación del oro en presencia de tioacetamida, se encontraron en potenciales típicos la oxidación y reducción de esta superficie (Fig. 4.18), con respecto a la oxidación de la superficie de oro hay un pico de corriente en 0.82 V y presenta un ligero ensanchamiento disminuyendo la corriente lo cual puede ser provocado a una adsorción de de tioacetamida ó especies oxidadas de la molécula de la misma manera que se hizo con tiourea se hizo el calculo de la carga involucrada en 0.82 V la cual es de 0.465 mQ cm^{-2} , muy parecida a la reportada, esto podría también deberse a que en potenciales cercanos a 0.8 V no haya ninguna especie adsorbida ó poco material orgánico adsorbido.

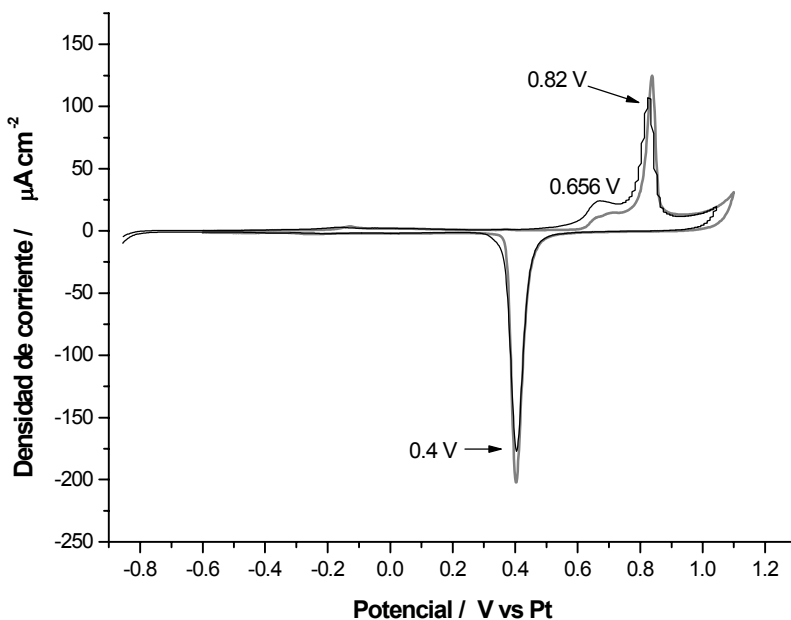


Fig. 4.18 Voltamperograma cíclico para la oxidación de Au(111) en solución de tioacetamida $7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ en H_2SO_4 0.1 M . En línea gris oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M . (15 mV/seg)

En el caso de tiourea cuando se induce la oxidación del oro, la superficie se limpia de material orgánico, sin embargo cuando se trabaja en presencia de tioacetamida no hay indicios que indiquen la presencia de material adsorbido en la superficie de oro, es importante la comparación de ambas moléculas porque se piensa que en ambos casos el

átomo de azufre es por donde se adsorben ambas moléculas, la diferencia en el comportamiento electroquímico como es de esperarse es el diferir en uno de los grupos sustituyentes.

4.2.2 Influencia de las macromoléculas en la oxidación de la superficie de oro.

PTCDA

No hay muchos cambios en el voltamperograma obtenido para la oxidación de la superficie (Fig. 4.19), la influencia de PTCDA hasta esos potenciales parece ser despreciable, el potencial de inicio de la oxidación del oro no cambia, así como el de reducción.

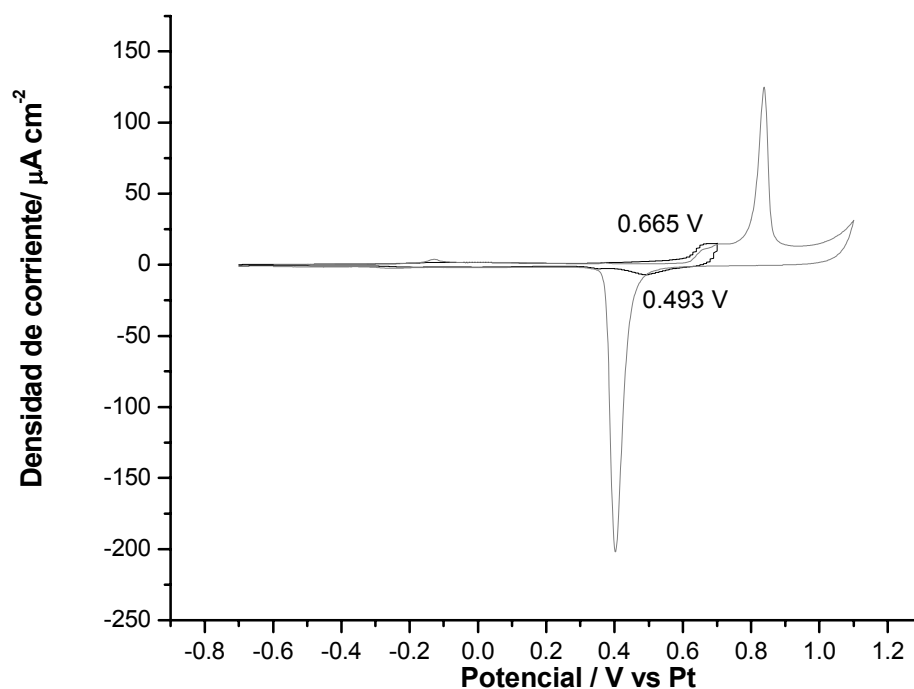


Fig. 4.19 V. C. de Au(111)-(px $\sqrt{3}$) en obtenido en una solución de H_2SO_4 0.1 M + 7.4×10^{-6} M de PTCDA. En línea gris oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ác. Sulfúrico 0.1 M. (15 mV / seg)

Asfalteno Ku-IMP

Para el asfalteno Ku-IMP la oxidación de la superficie de oro se observa claramente en el siguiente voltamperograma (Fig.4.20) en el cual hay un pico principal en 0.95 V que al parecer es una combinación de varios procesos entre los cuales pueden estar la oxidación del asfalteno con la superficie de oro, la carga calculada para este proceso es de 3.491 mQ cm^{-2} , muy superior a 0.444 mQ cm^{-2} esto puede ser debido a que la cantidad de material presente en la superficie de oro es suficiente para impedir la oxidación de la superficie de oro en 0.838 V por lo cual es necesario llegar a potenciales más positivos para este propósito, pueden estar involucrados varios procesos entre los cuales pueden estar la complejación ya sea de el asfalteno ó una especie del asfalteno que se haya oxidado después de 0.8 V . La electroquímica de los asfaltenos no ha sido reportado en la literatura; sin embargo, en este experimento se verifica una gran contribución en el aumento de la corriente para la oxidación de la superficie de oro.

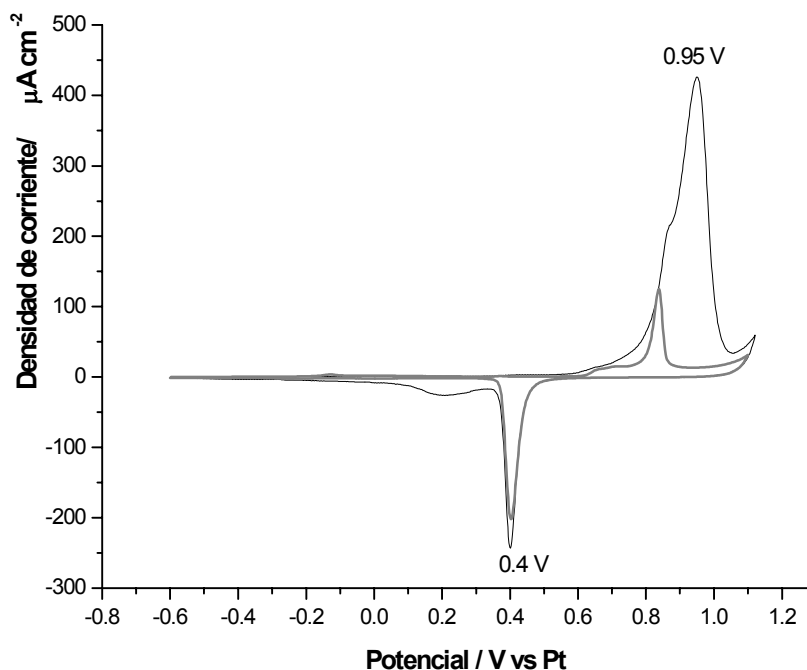


Fig. 4.20 V. C de la oxidación de Au(111) obtenido en solución de H_2SO_4 0.1 M + 7.4×10^{-6} M de Asfalteno Ku-IMP. En línea gris oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. (15 mV / seg)

La reducción del óxido de oro se presenta en 0.4 V al parecer se da por completo en 0.4 V pues el área del voltamperograma en ácido sulfúrico con y sin asfaltenos son idénticos. Además se presenta una reducción adicional a lo característico de la superficie de oro de alrededor de 0.2 V, esta podría ser de alguna especie oxidada ó incluso de algún complejo del óxido de oro con un componente de los asfaltenos. Por lo tanto la reducción en 0.2 V posiblemente se deba ya sea a algún complejo de oro con el asfalteno ó del asfalteno. Este asfalteno tiene un comportamiento similar a tiourea.

4.3 Caracterización electroquímica de la superficie de Au(111) en solución de ácido perclórico 0.1M.

La razón de trabajar con ácido perclórico y no continuar con ácido sulfúrico es eliminar la adsorción específica de los iones sulfatos en Au(111) al trabajar con iones sulfuro. En la literatura^{4,49,56} está descrito claramente el comportamiento en ácido perclórico, en ácido perclórico 0.1 M el *pzc* es 0.32 V vs SCE, el cual es 0.09 V más positivo que para Au(111)-(1x1).⁹

La Fig. 4.22 presenta el voltamperograma obtenido para una superficie reconstruida de Au(111) en solución de ácido perclórico 0.1 M y a diferencia con los obtenidos con soluciones de ácido sulfúrico, aquí no se observa si hay un pico del levantamiento de la reconstrucción por la adsorción de iones perclorato en potenciales negativos,^{4,56} la oxidación del oro inicia en 0.3 V aproximadamente y con una reducción en 0.286 V de la superficie que se oxidó. La oxidación de la superficie de oro es más clara en el siguiente voltamperograma de la Fig. 4.21 hay un pico de oxidación en 0.61 V y otro generándose a partir de los 0.8 V aproximadamente. La reducción principal de los procesos de oxidación del oro están en 0.46 V. Tanto los potenciales para la oxidación de la superficie de oro como el de reducción del óxido de oro formado son similares a los encontrados en la solución de ácido sulfúrico 0.1 M, esto indica que las etapas de estos procesos son similares.

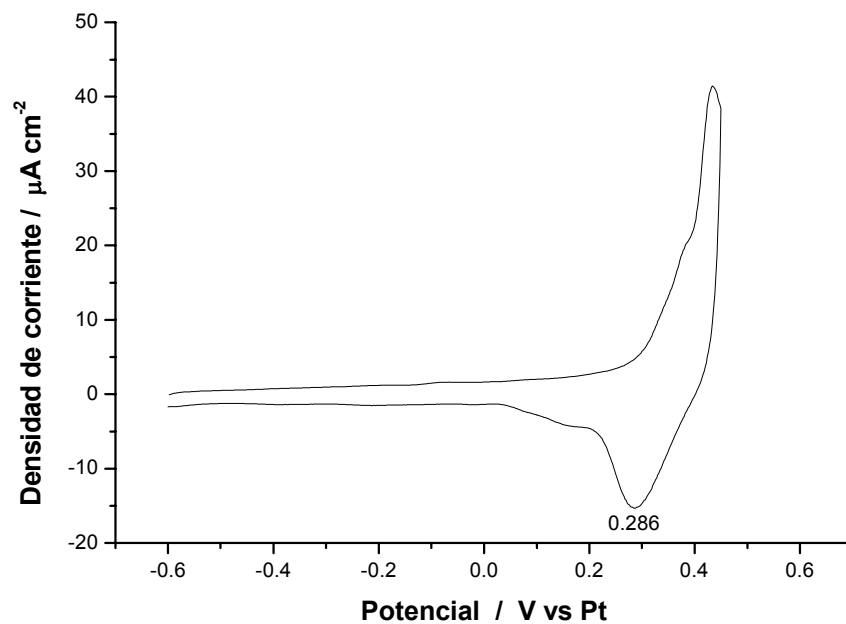


Fig 4.21 Voltamperograma cíclico de la superficie de Au(111)-(px√3) en solución de ácido perclórico 0.1 M (15 mV/seg)

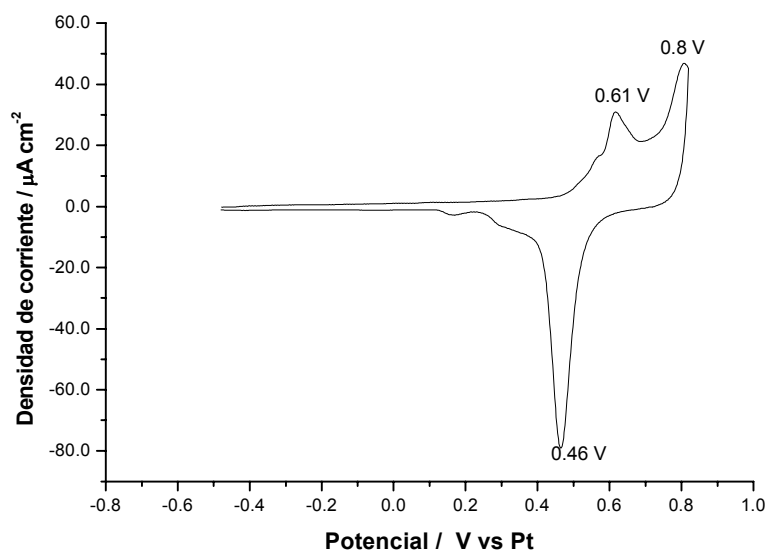


Fig 4.22 Voltamperograma cíclico de la oxidación de la superficie de Au(111) en solución de ácido perclórico 0.1 M. (15 mV/seg)

4.3.1 Caracterización electroquímica de la superficie de Au(111) en presencia del ión sulfuro (S^{2-}) en solución de ácido perclórico 0.1 M

Antes de iniciar con los estudios de visualización con STM de las moléculas organosulfuradas y debido a que es conocido que este tipo de moléculas se oxidan hasta la formación de capas de azufre, se procedió a trabajar en la modificación de la superficie de Au(111), iniciando con experimentos de voltamperometría cíclica para seleccionar potenciales de preparación de sustratos, el barrido se hizo en dirección positiva (Fig.4.23), iniciando con la evolución de hidrógeno, enseguida se encuentra una oxidación después de los -0.8 V, el cual está asociado a la oxidación de las especies de azufre de la solución y la muy probable formación de una capa de azufre atómico con una estructura de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ)$ con respecto al arreglo de Au(111).^{37,38}

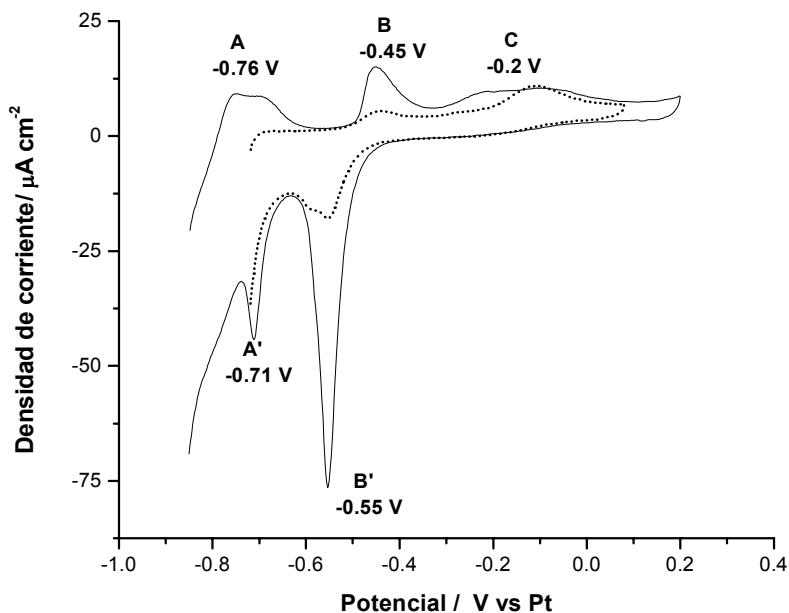
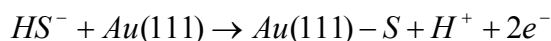
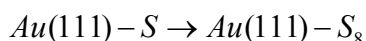
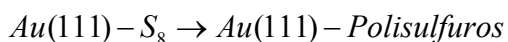


Fig. 4.23 V. C. de Au(111) con tratamiento térmico en solución de $Na_2S 10^{-3}M.$ + 0.1 M $HClO_4$. (15 mV/seg), en línea punteada se presenta un voltamperograma en un intervalo más corto de potenciales en ambas direcciones.

Los procesos de la Fig. 4.23 se pueden asociar de la siguiente manera A/A' que esta asociado a la adsorción en forma de átomos de azufre por oxidación de SH⁻ y desorción (A') por reducción de los átomos de azufre adsorbidos. B es un proceso que esta asociado a la oxidación de la capa de azufre monoatómico con el arreglo antes mencionado de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a la formación de especies poliméricas de azufre, los cuales generalmente son anillos de 8 átomos.^{28, 35, 40}



C esta asociado a la oxidación hasta llegar a formas poliméricas de azufre más complejas con la formación de agregados, se espera la formación capas de polisulfuros.^{39, 40}



Conforme se barre en dirección positiva se va formando una capa más compacta de especies adsorbidas, B y C al parecer están relacionados a un solo proceso de reducción en B'. Al comparar los dos voltamperogramas de la Fig. 4.23 se puede observar que si el barrido en dirección positiva se inicia en potenciales como -0.7 V A' no se presenta. Así mismo, si el barrido no se hace hasta potenciales superiores a 0 V el pico de reducción B' no es tan grande, lo que indica que B y C están directamente relacionados con B'. Si se oxida mayor cantidad de material adsorbido obviamente hay mayor reducción.

La oxidación de la superficie de oro se presenta en la Fig.4.24, con oxidaciones en 0.56 V que puede corresponder a la oxidación de las capa de polisulfuros con la consiguiente oxidación de la superficie de oro en 0.752 V, solo se presenta un solo pico de reducción en 0.46 V, lo que tal vez se deba a que las especies de azufre oxidadas se disuelvan en la solución.

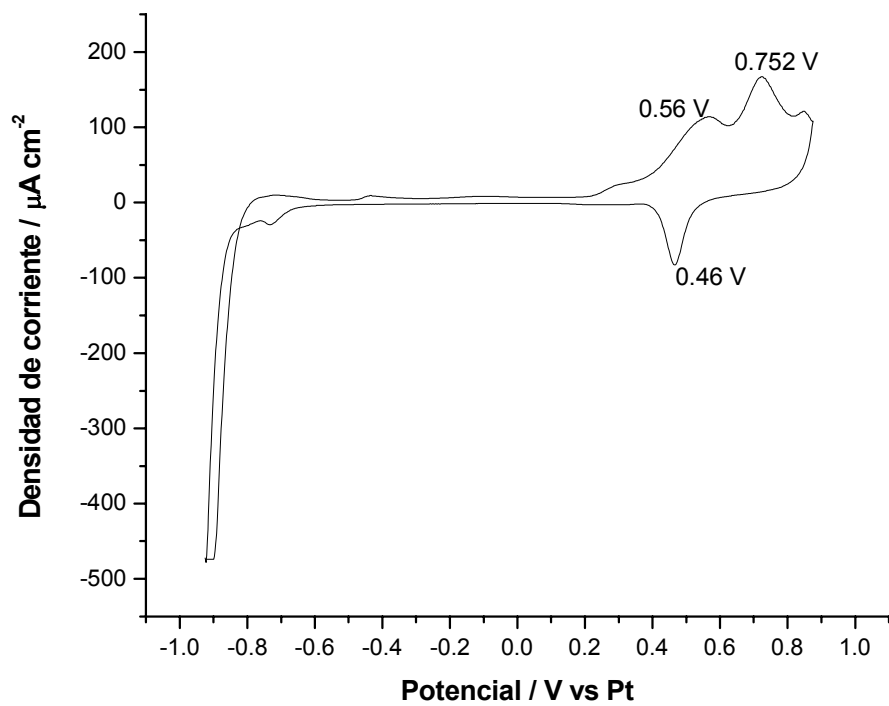


Fig. 4.24 V. C. de la oxidación de la superficie de Au(111) con tratamiento térmico en solución de $\text{Na}_2\text{S } 10^{-3}\text{M}$. + 0.1 M HClO_4 . (15 mV/seg.)

4.4 Cálculos de las moléculas en PC Spartan Plus.

Los cálculos representan a las moléculas en forma gráfica, así como las conformaciones posibles que tienen, la razón para realizarlos es para conocer la forma y dimensiones, de modo que al hacer los trabajos de visualización sea posible identificar la molécula en caso de que se adsorban. Los cálculos cuánticos para la adsorción de moléculas sobre sustrato de Au(111) son complejos y arduos, por lo tanto, los cálculos que se presentan son cualitativos en relación a que no se toma en cuenta la adsorción de las moléculas en la superficie en presencia del agua y electrolitos. Las muestras utilizadas para la obtención de imágenes son preparadas por métodos electroquímicos, los cálculos presentados no son aplicables a la interfase del electrodo-electrolito y la influencia del campo eléctrico. Los cálculos representan moléculas en el vacío, independientes unas de otras.

Los cálculos que se hicieron fueron por medio del programa PC Spartan Plus con el método semiempírico AM1 (Austin Method 1) para la construcción de las estructuras más estables para cada una de las moléculas construidas. Los cálculos que se hicieron son de cargas electrostáticas y polarización, es importante notar que nos sirve para observar la concentración de carga en un lado u otro de las moléculas y son los siguientes:

- Se construyó la molécula de tiourea para la cual se encontraron los datos que se presentan en la Fig. 4.25, además se encontraron dos conformaciones para su producto principal de oxidación, el disulfuro de formamidina (Fig. 4.26), estas conformaciones se presentan en el modelo Space Filling y se presentan en la Fig. 4.27.
- En la Fig. 4.28 están los datos para tioacetamida, en caso de que se formara el disulfuro de acetamidina como en el caso de la molécula de tiourea, la tioacetamida podría formar los que se presentan en la Fig. 4.29 para el cual se encontraron 3 conformaciones. Estas conformaciones se presentan en el modelo Space Filling (Fig. 4.30).

Ambas moléculas organosulfuradas tienen dimensiones similares, es de esperarse que el grupo metil de la molécula de tioacetamida provoque que la distribución de las cargas electrostáticas sea diferente a la molécula de tiourea. De la misma manera se espera que la diferencia entre ambas al adsorberse difiera por el grupo metil, que puede proveer de propiedades diferentes a la molécula de tioacetamida. La diferencia entre las conformaciones de los disulfuros es la rotación de los grupos sustituyentes, suponiendo que los átomos de azufre que forman el disulfuro están rígidos.

En la Fig. 4.21 se presenta la molécula de PTCDA con los cálculos y dimensiones que se encontraron para ésta.

Por último en las Fig. 4.32 se presenta el asfalteno propuesto en la referencia 22 donde se muestran las dimensiones, las dimensiones encontradas para este modelo muestran que es una molécula grande (macromolécula), al no ser plana es difícil suponer cual es la parte involucrada en la adsorción de una superficie metálica, en la Fig. 4.33 en el modelo de Space Filling es más notable la complejidad del asfalteno.

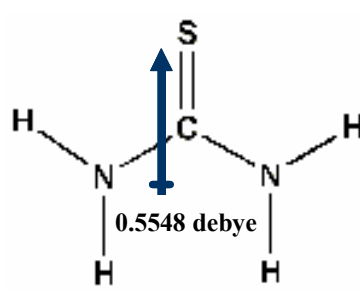
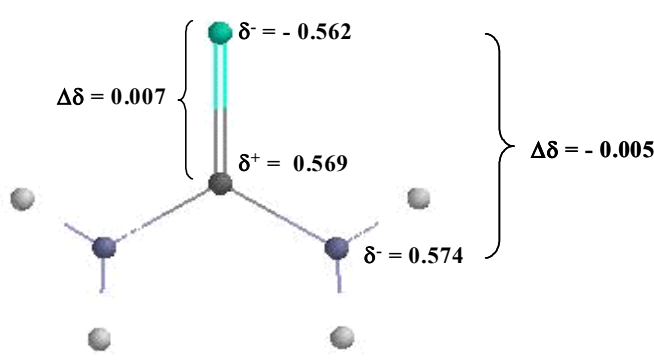
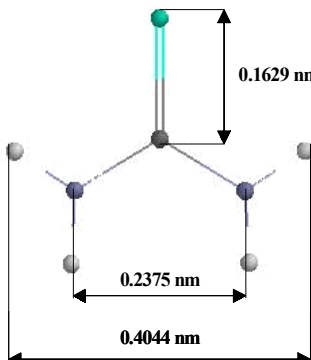
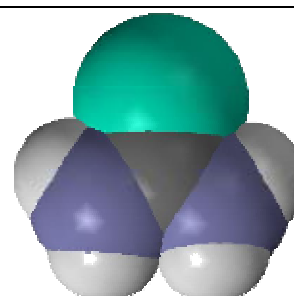
Tiourea	CH₄ N₂S	
Peso Molecular	76.12 gr/ mol	
Área	1.60 nm ²	
Volumen	0.08364 nm ³	
Cargas Electrostáticas (eV)		
Dimensiones		
Modelo Space Filling		

Fig. 4.25 Datos obtenidos por PC Spartan Plus para la molécula de tiourea.

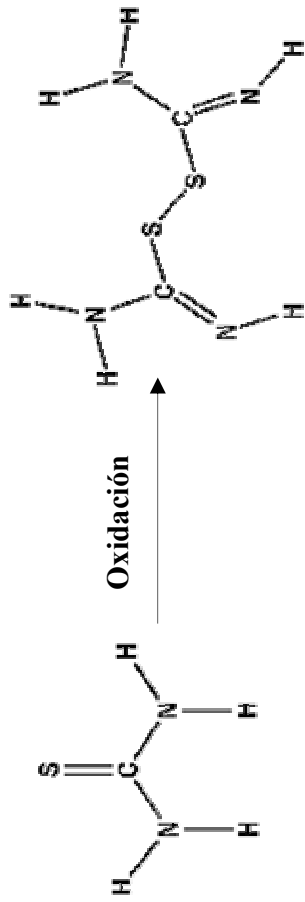
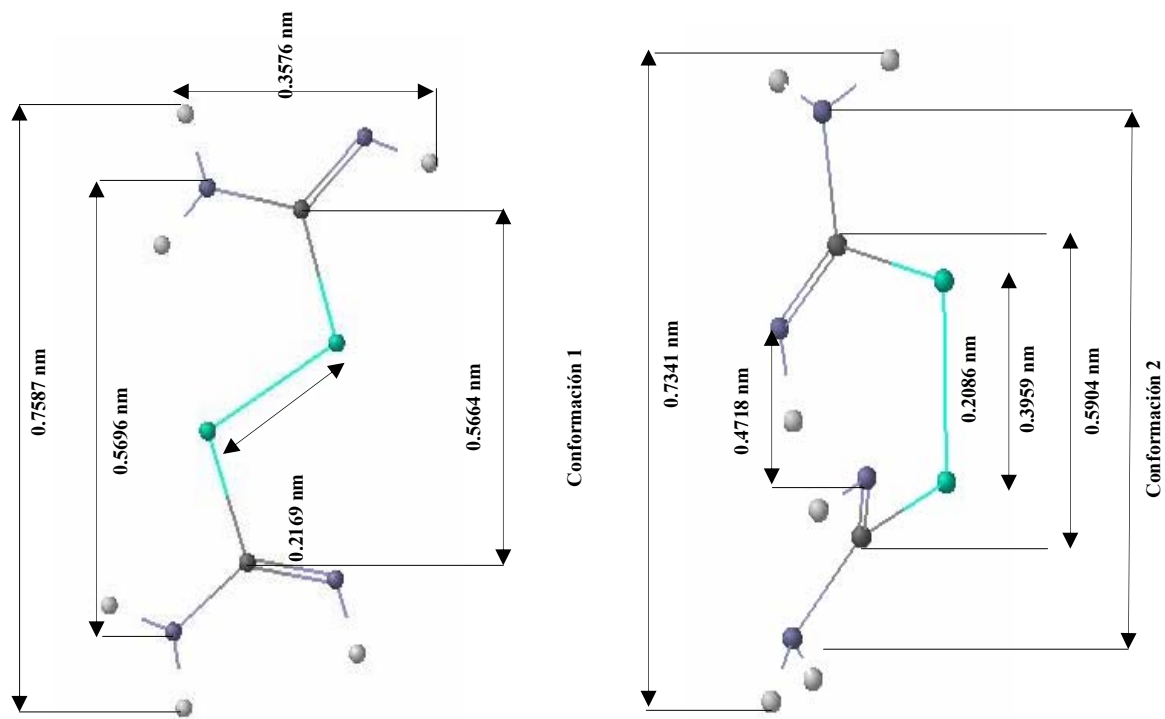


Fig. 4.26 Conformaciones del disulfuro de formamida.

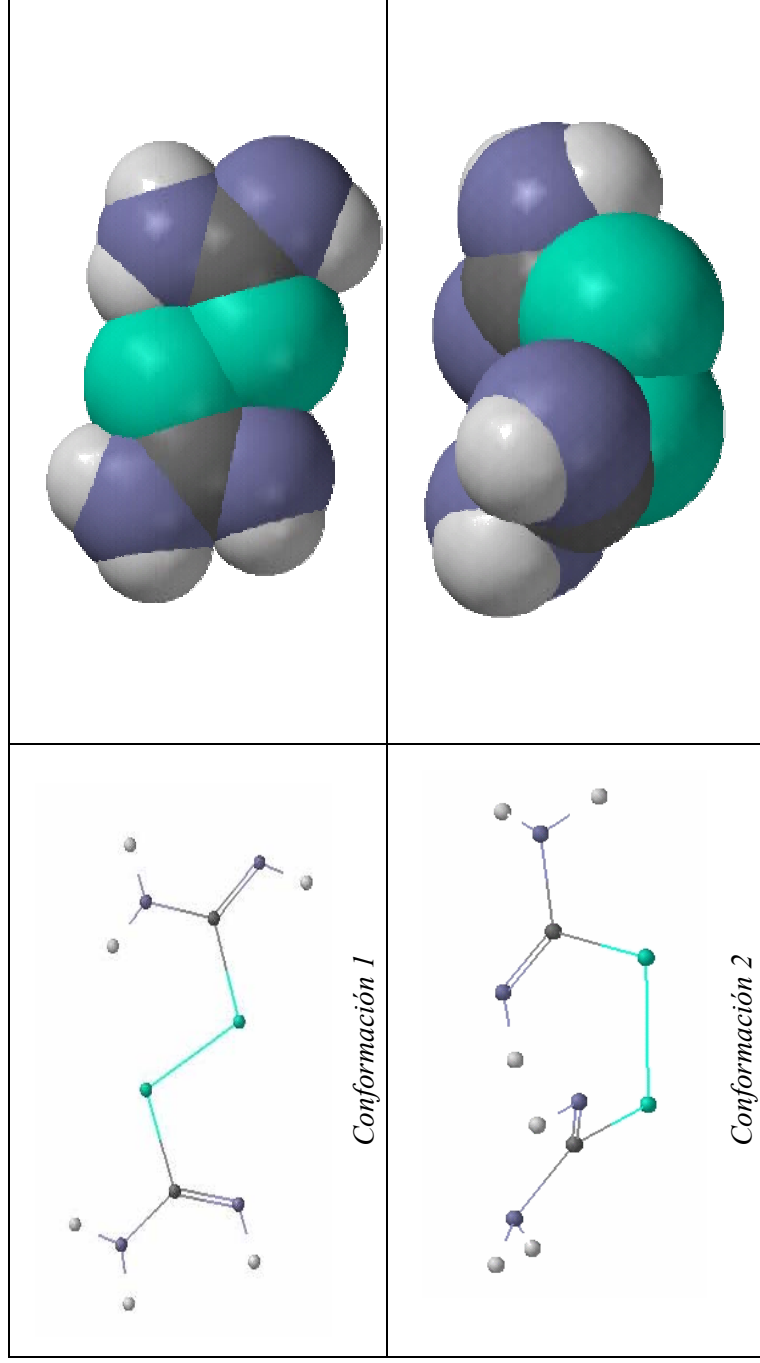


Fig. 4.27 Modelo Space Filling de las conformaciones del disulfuro de formamida.

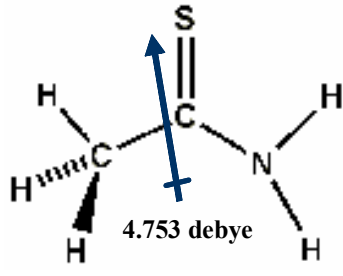
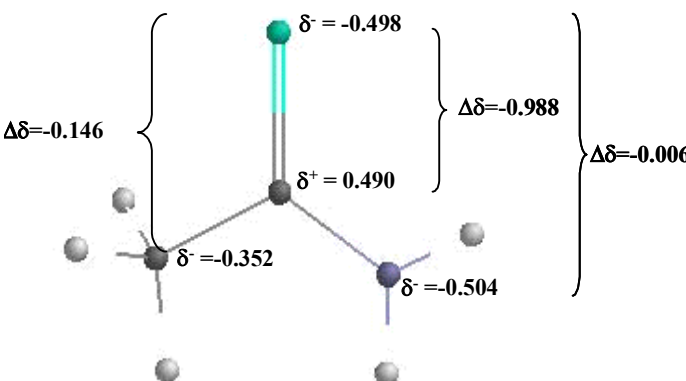
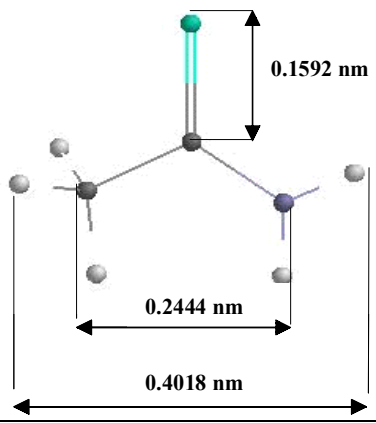
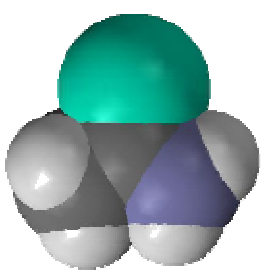
Tioacetamida	C_2H_5NS	
Peso Molecular	75.13 gr/ mol	
Área	1.1191 nm^2	
Volumen	0.089 nm^3	
Cargas Electrostáticas (eV)		
Dimensiones		
Modelo Space Filling		

Fig. 4.28 Datos obtenidos por PC Spartan Plus para la molécula de tioacetamida.

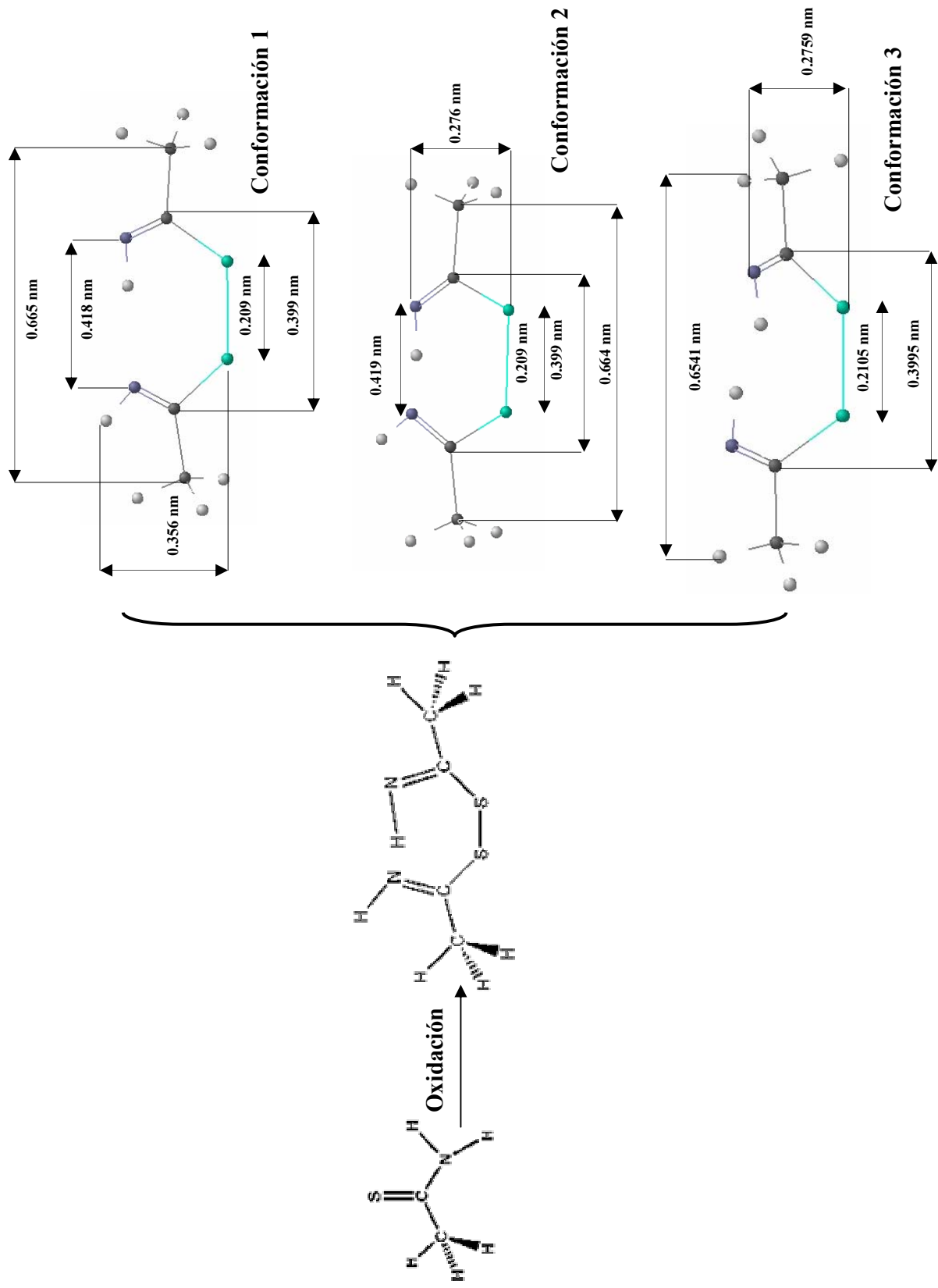


Fig. 4.29 Conformaciones del disulfuro de acetaminofeno obtenido por oxidación de tioacetamida.

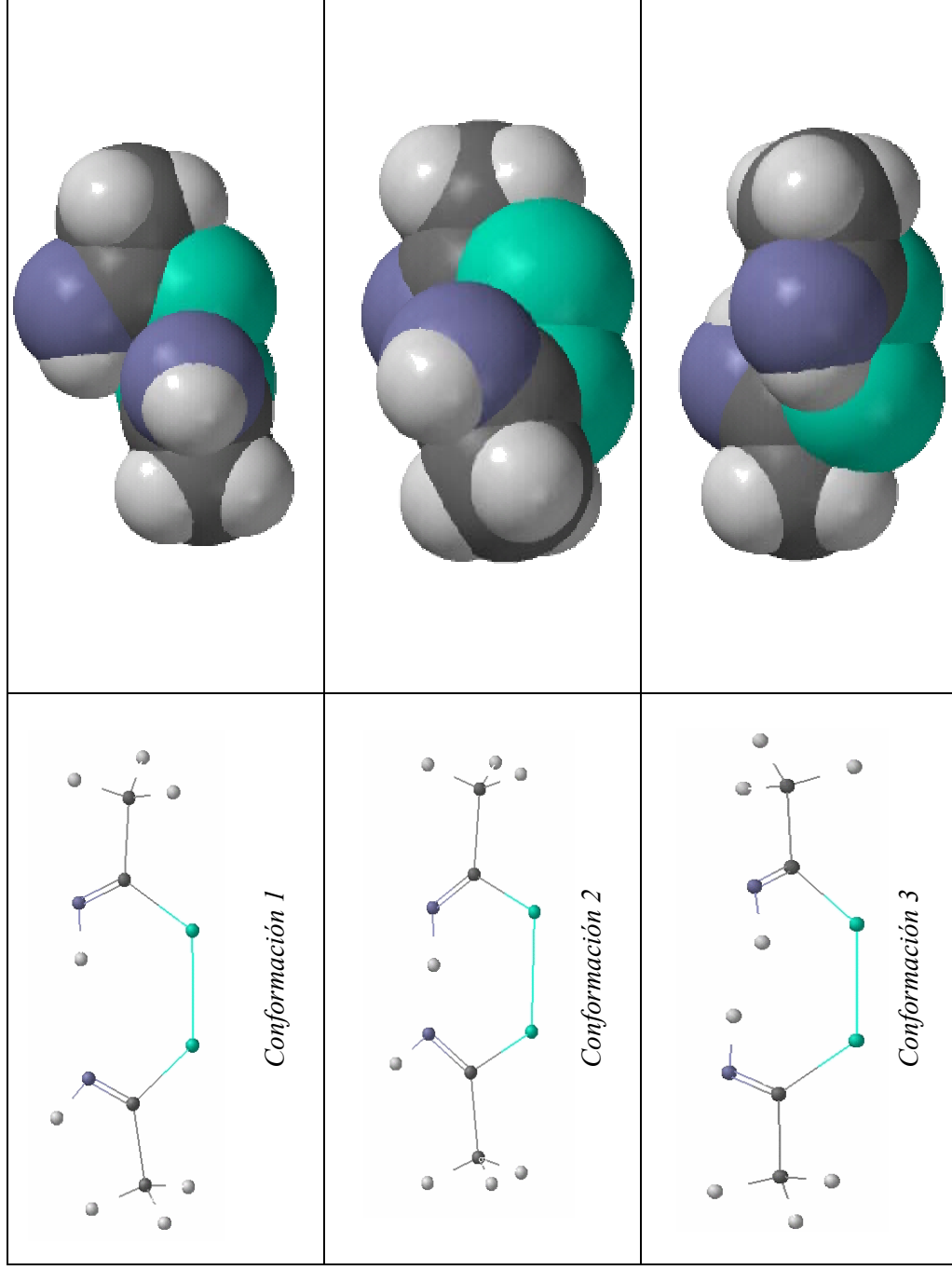


Fig. 4.30 Modelo Space Filling de las conformaciones del disulfuro de acetamida obtenida por oxidación de tioacetamida.

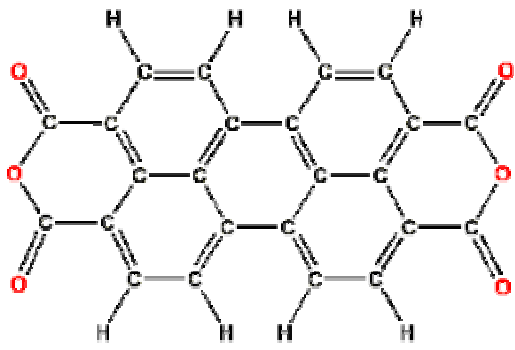
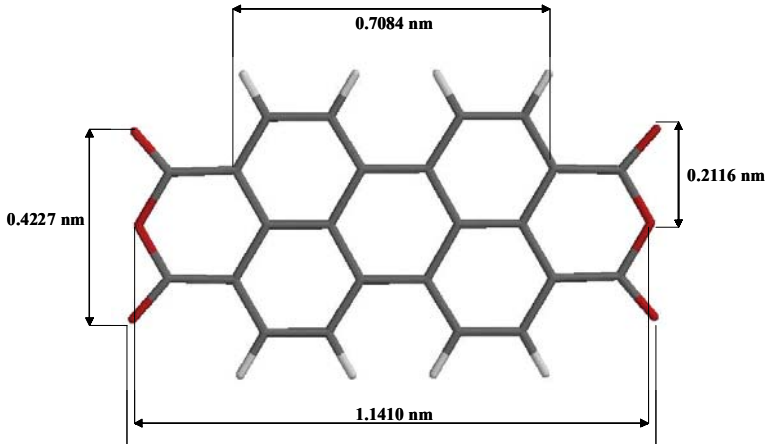
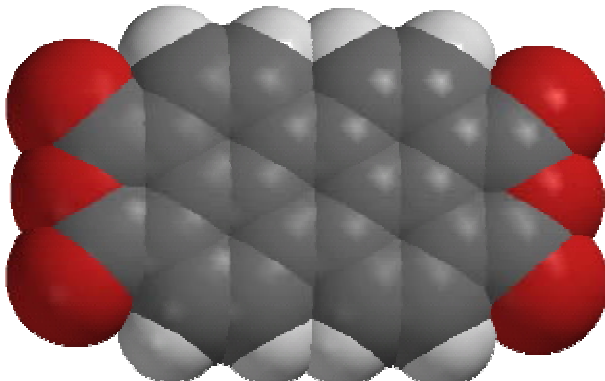
PTCDA	$C_{24}H_8O_6$	
Peso Molecular	392.32 gr/ mol	
Área	3.5325 nm ²	
Volumen	0.37487 nm ³	
Dimensiones		
Modelo Space Filling		

Fig. 4.31 Estructura y dimensiones de PTCDA.

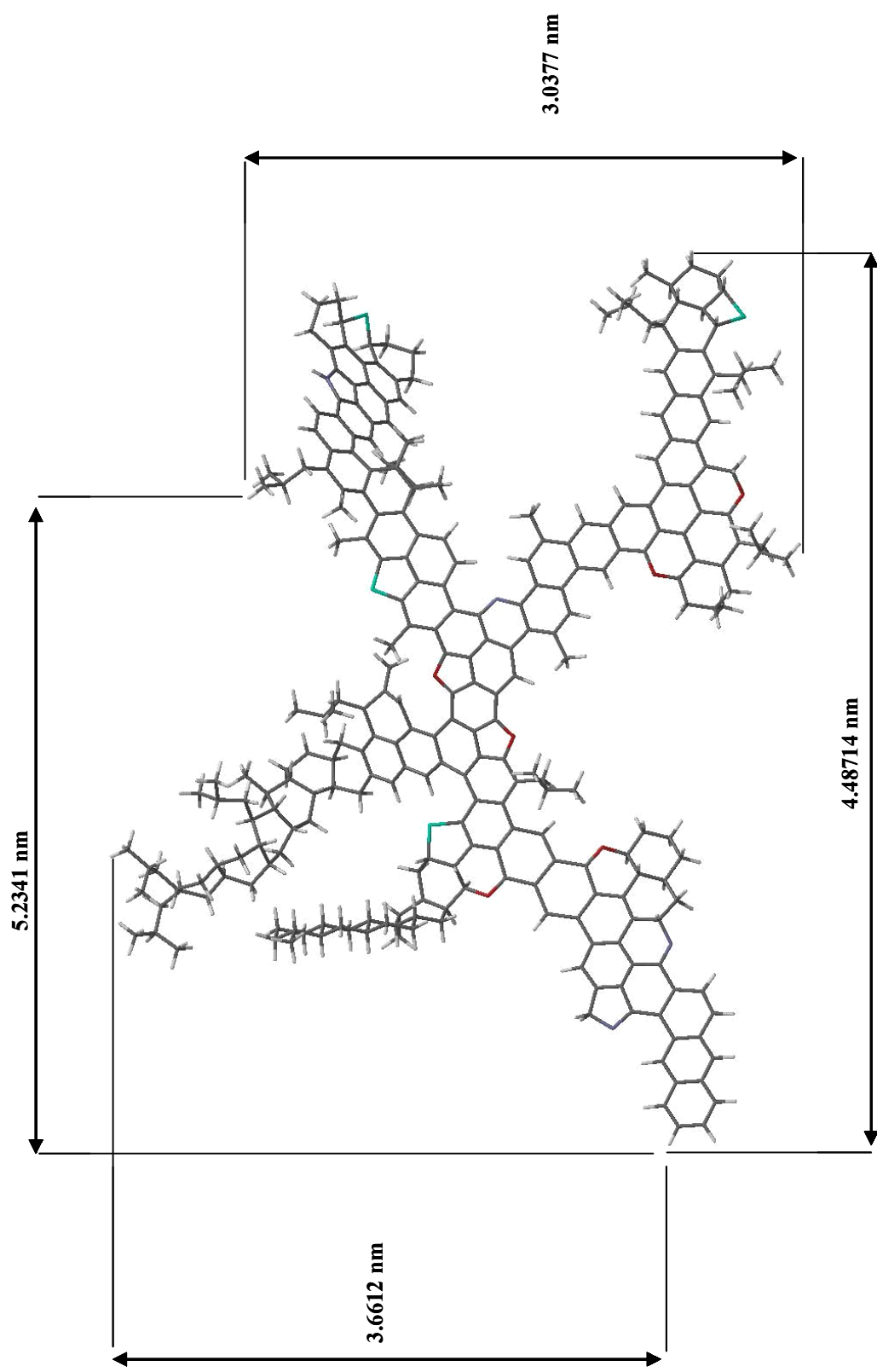


Fig. 4.32 Dimensiones del asfalteno propuesto por el IMP en 1986.²²

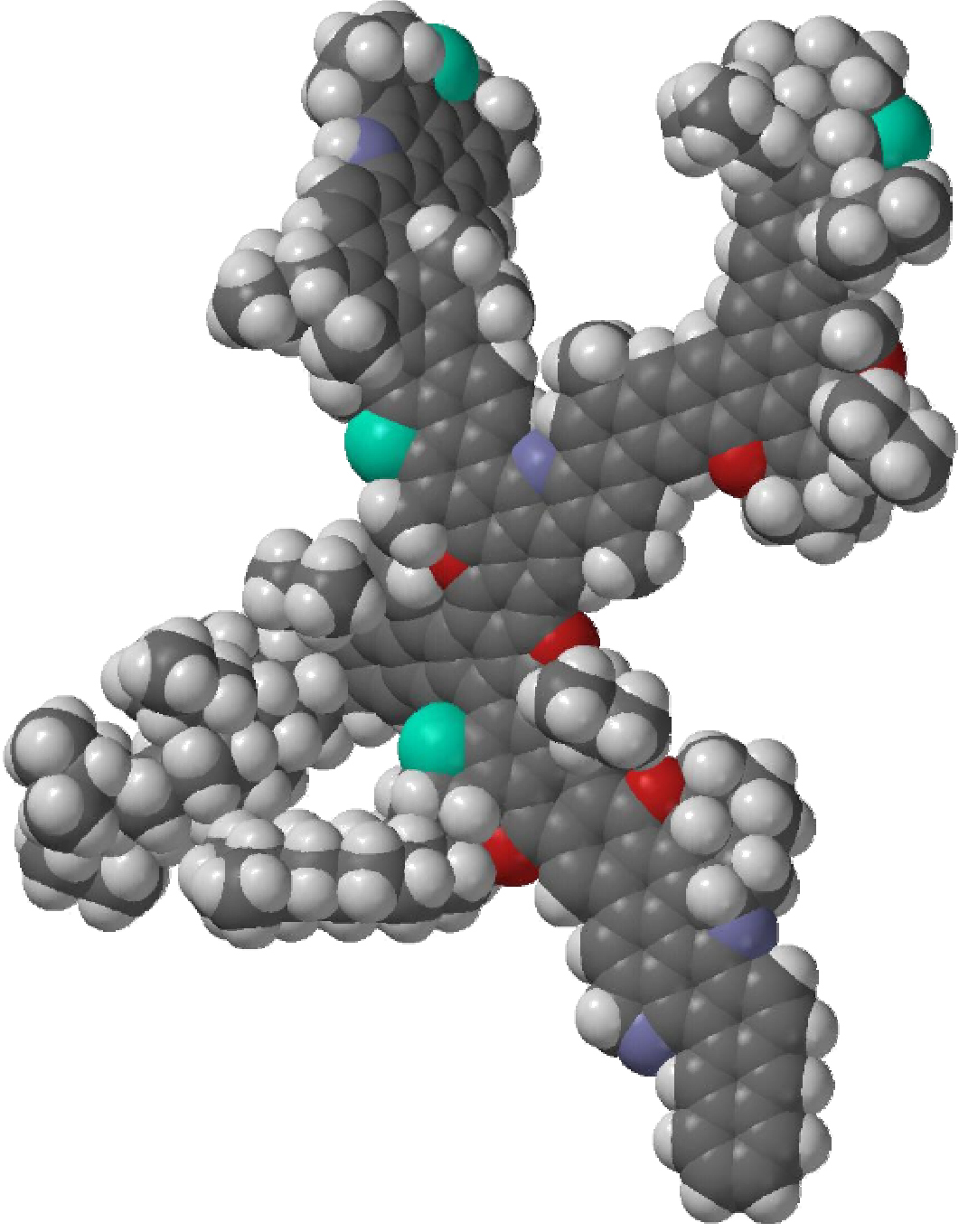


Fig. 4.33 Modelo Space Filling del asfaltano propuesto por el IMP en 1986.²²

4.4.1 Modelos de algunas probables formas de adsorción de las especies en estudio sobre sustrato de Au(111).

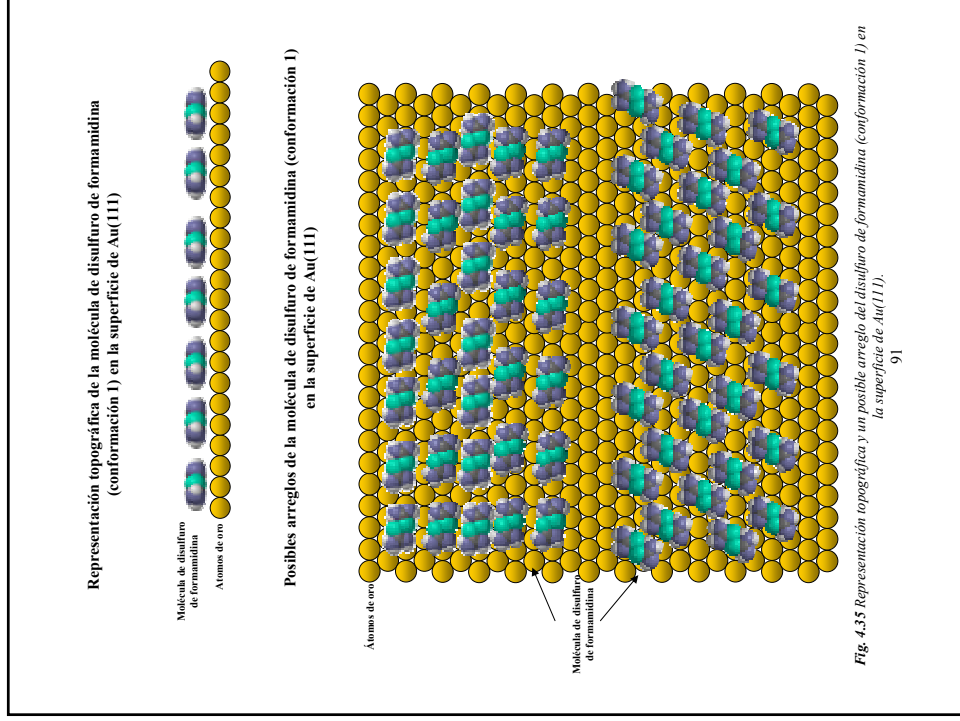
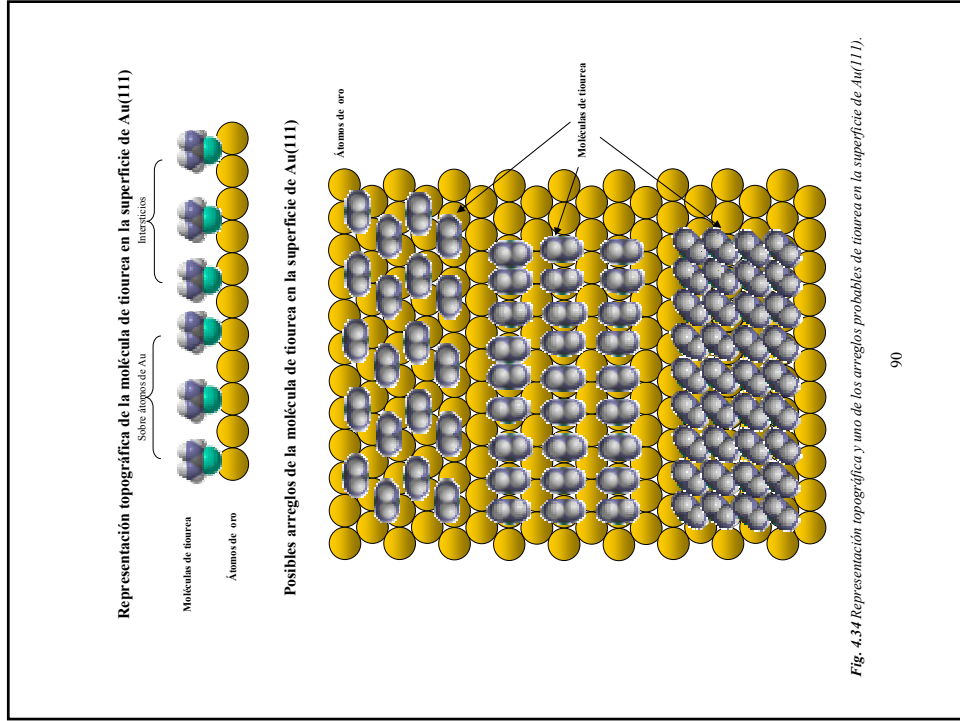
Las siguientes figuras que se presentan corresponden a modelos de la probable forma de adsorción de tiourea, las dos conformaciones encontradas para el disulfuro de formamidina, tioacetamida y las tres conformaciones del disulfuro de acetamidina, PTCDA y el asfalteno propuesto en la Revista del IMP en 1986²².

Los modelos de las moléculas organosulfuradas fueron construidas tomando en consideración que la adsorción sea por formación de enlaces con el átomo de azufre en la superficie de Au(111), basándose en lo reportado en la bibliografía de que el sitio preferente de adsorción es en los intersticios (*hollow*) que forman 3 átomos de oro y tomando en cuenta de que formen un arreglo hexagonal. Muchas de las interacciones que se presentan por la forma en que se construyeron los modelos son:

En la Fig. 4.34 se presenta tiourea adsorbida en Au(111), el hidrógeno del grupo amino de una molécula con nitrógeno del grupo amino de la molécula vecina. Las conformaciones del disulfuro de formamidina (Fig. 4.35 y Fig. 4.36) presentan también estas posibles interacciones.

La molécula de tioacetamida adsorbida en Au(111) se muestra en la Fig. 4.37, presenta también esta posible interacción, además presenta entre los hidrógenos del grupo metil de una molécula con el nitrógeno del grupo amino de la molécula vecina. Las tres conformaciones del disulfuro de acetamidina (Fig. 4.38, Fig. 4.39 y Fig. 4.40) presentan las mismas interacciones que la molécula de tioacetamida.

En la Fig. 4.41 y 4.42 se proponen arreglos de la molécula de PTCDA y en la Fig. 4.43 para el asfalteno, ambos también en la superficie de Au(111).



Representación topográfica de la molécula de disulfuro de formamida (conformación 2) en la superficie de Au(111)



Posibles arreglos de la molécula de disulfuro de formamida (conformación 2) en la superficie de Au(111)

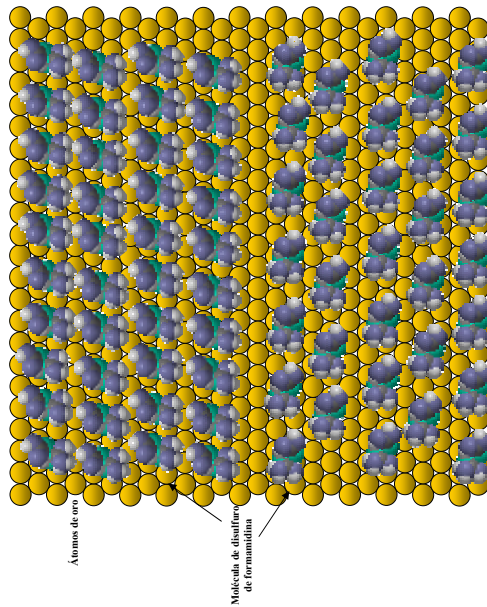
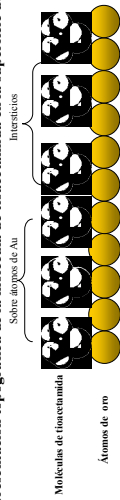


Fig. 4.36 Representación topográfica y uno de los arreglos probables de disulfuro de formamida (conformación 2) en la superficie de Au(111).

Representación topográfica de la molécula de tioacetamida en la superficie de Au(111)



Posibles arreglos de la molécula de tioacetamida en la superficie de Au(111)

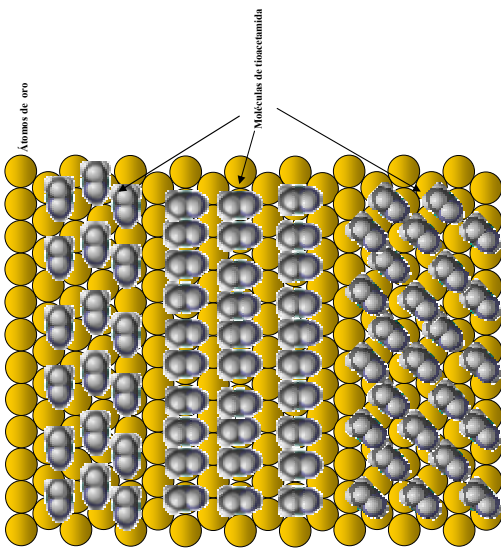


Fig. 4.37 Representación topográfica y uno de posibles arreglos de tioacetamida en la superficie de Au(111).

Representación topográfica de la molécula disulfuro de acetamida (conformación 1) en la superficie de Au(111)



Posibles arreglos de la molécula de disulfuro de acetamida (conformación 1) en la superficie de Au(111)

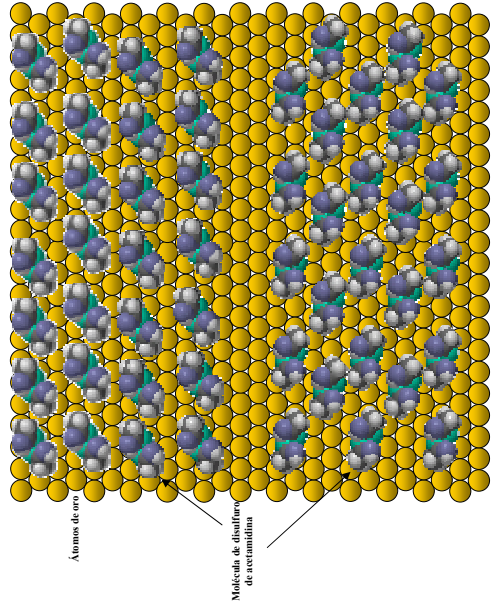
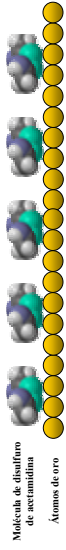


Fig. 4.38 Representación topográfica y un posible arreglo del disulfuro de acetamida (conformación 1) en la superficie de Au(111).

Representación topográfica de la molécula disulfuro de acetamida (conformación 2) en la superficie de Au(111)



Posibles arreglos de la molécula de disulfuro de acetamida (conformación 2) en la superficie de Au(111)

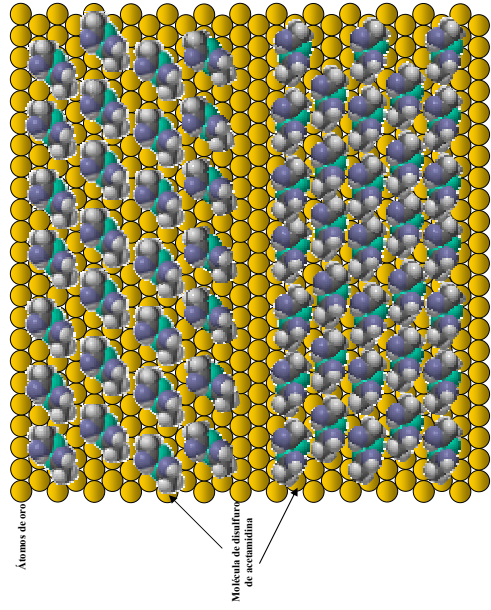
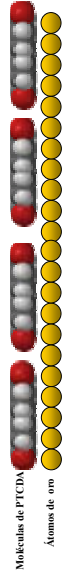


Fig. 4.39 Representación topográfica y de uno de los arreglos probables de disulfuro de acetamida (conformación 2) en la superficie de Au(111).

Representación topográfica de la molécula de PTCDA en la superficie de Au(111)



Posibles arreglos de la molécula de PTCDA en la superficie de Au(111)

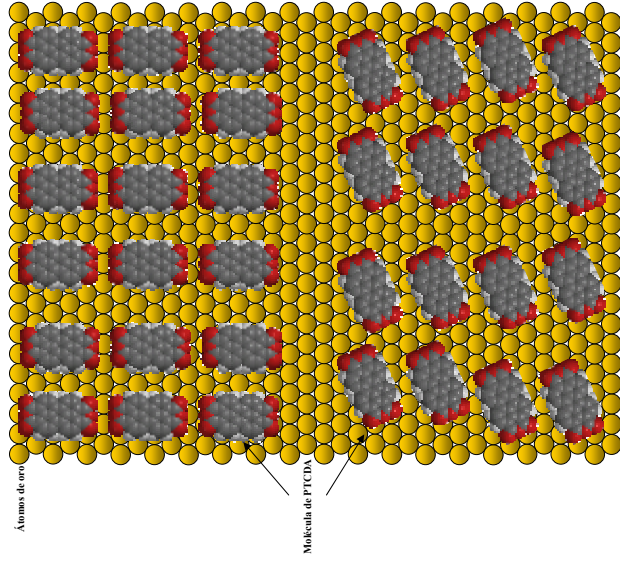


Fig. 4.41 Representación topográfica y uno de los arreglos probables de PTCDA en la superficie de Au(111).

Representación topográfica de la molécula disulfuro de acetamida (conformación 3) en la superficie de Au(111)



Posibles arreglos de la molécula de disulfuro de acetamida (conformación 3) en la superficie de Au(111)

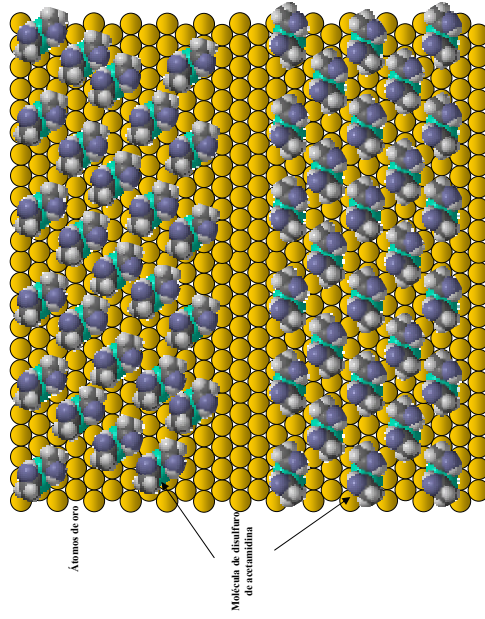
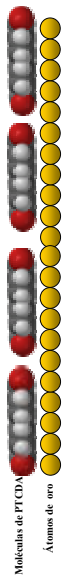


Fig. 4.40 Representación topográfica y de uno de los arreglos probables del disulfuro de acetamida (conformación 3) en la superficie de Au(111).

Representación topográfica de la molécula de PTCDA en la superficie de Au(111)



Posibles arreglos de la molécula de PTCDA en la superficie de Au(111)

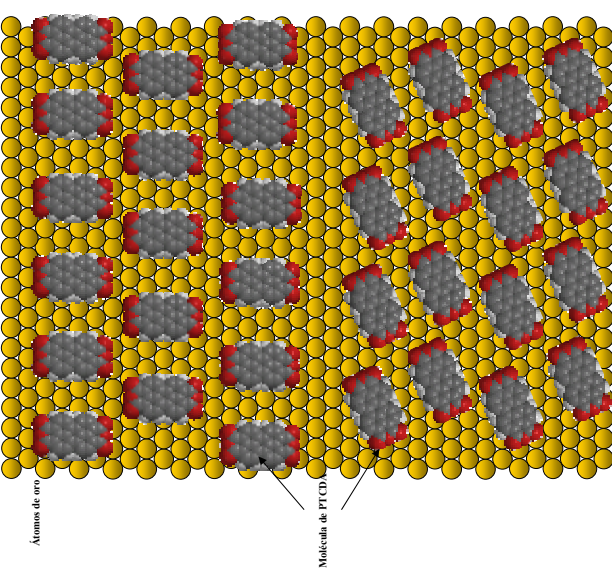


Fig. 4.42 Representación topográfica, y uno de los arreglos probables de PTCDA en la superficie de Au(111).

Uno de los Posible arreglos del asfalto en la superficie de Au(111)

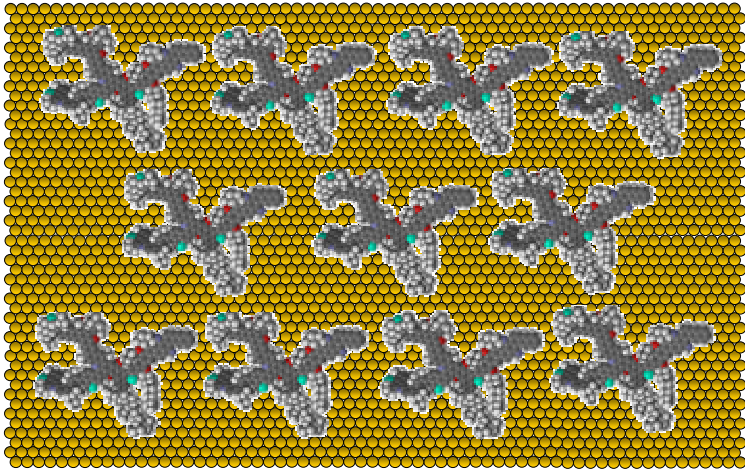


Fig. 4.43 Representación topográfica y un probable arreglo del asfalto en la superficie de Au(111).

4.5 Resultados de la visualización por AFM y STM

En esta parte se muestra los resultados de visualización de la superficie de Au(111) modificada con moléculas orgánicas y átomos de azufre. A partir de los resultados de voltamperometría cíclica que se presentaron con anterioridad se seleccionaron potenciales interesantes las cuales son importantes por las estructuras que puedan estar formando en el electrodo cargado positivo, neutro ó negativamente y después de algunos picos de corrientes que determinan fase reconstruida o no reconstruida en donde pueden presentarse fenómenos de adsorción. Los sustratos se prepararon con potencial controlado y se quitó el electrodo en ese mismo potencial, estos sustratos se manipularon en condiciones ambientales y se colocaron en los microscopios. AFM para estudios a nivel de micrómetros y STM para escalas de átomos y moléculas. Para comparar los resultados de visualización de las especies los potenciales seleccionados fueron: -0.7 V, -0.32V, 0.2 V, 0.6 V y 0.8 V. Iniciando con la preparación de un sustrato en -0.7 V para observar si hay adsorción cerca de la evolución de hidrógeno, así como, ver formación de capas adsorbidas ordenas ó desordenas de las especies de azufre. El potencial de -0.32 V se seleccionó debido a que si hay adsorción en potenciales más negativos a éste, se podrá ver si hay acumulación de material. Generalmente para las especies de azufre en estudio hay oxidaciones después de estos potenciales por lo cual se prepararon sustratos en 0.2 V. Y debido a la oxidación de la superficie de oro en 0.6 V y 0.8 V también se prepararon sustratos.

4.5.1 Visualización por AFM y STM de la superficie de Au(111)

Para tener un estándar para identificar alta resolución de átomos y moléculas adsorbidas sobre Au(111) fue necesario encontrar las características de la superficie de oro limpia a nivel microscópico y atómico. La Fig. 4.44 muestra una superficie de Au(111) limpio con granos definidos obtenida por visualización con AFM en el modo dinámico (tapping), estos granos son en la mayor parte de su superficie planos, lo cual se puede observar en la imagen en 3D de la Fig. 4.45. El tamaño de los granos varía pero en promedio miden 3.238 μm (Fig. 4.46).

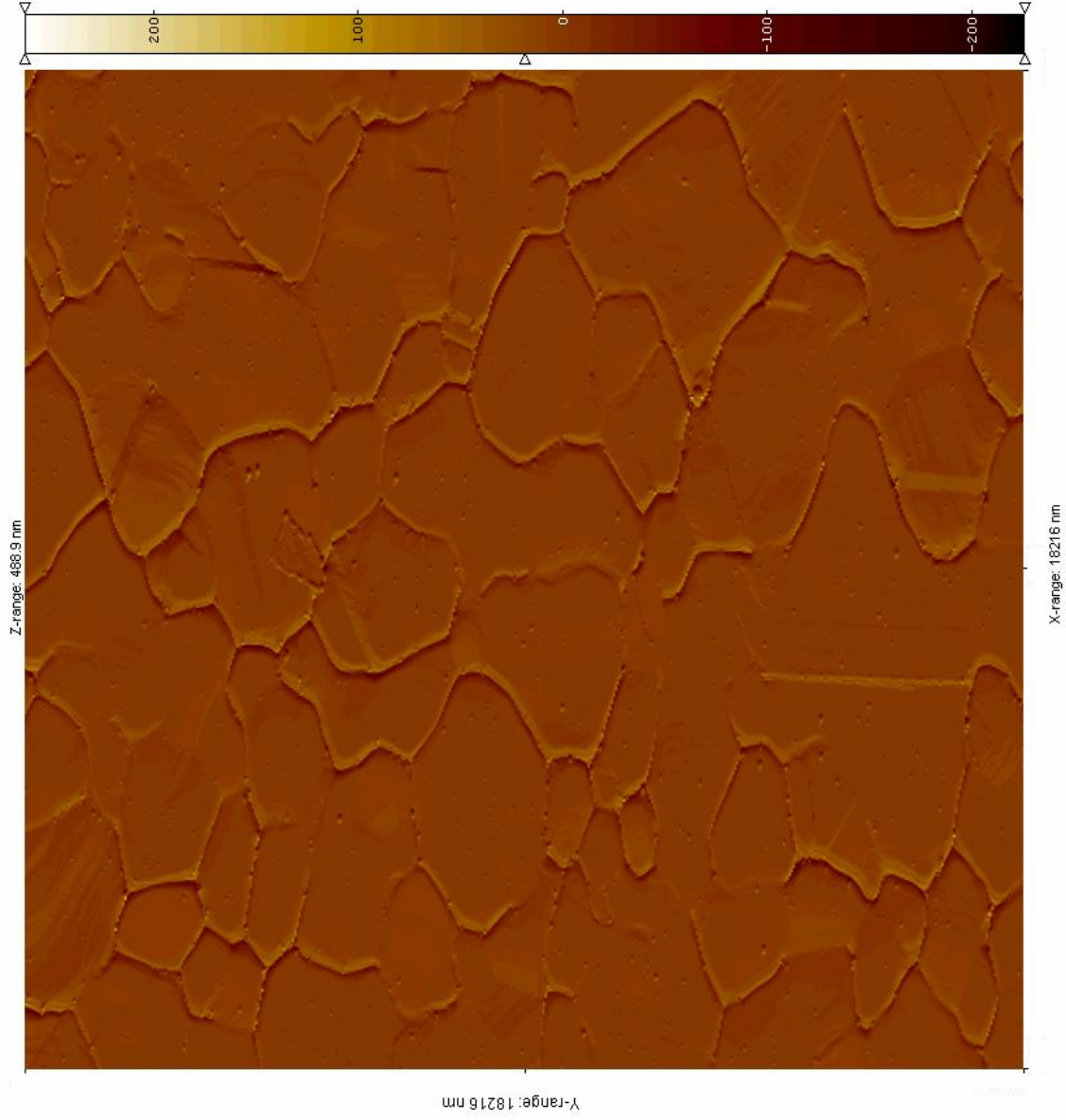


Fig. 4.44 Imagen tridimensional (vista superior) de la superficie de Au(111) obtenida por AFM en modo Tapping. Enseña granos grandes y definidos de oro. Los granos presentan tamaños de $3 - 4 \mu\text{m}$. El tamaño de la imagen es $18216 \text{ nm} \times 18216 \text{ nm}$, $Z_{\text{escala}} = 488.9 \text{ nm}$.

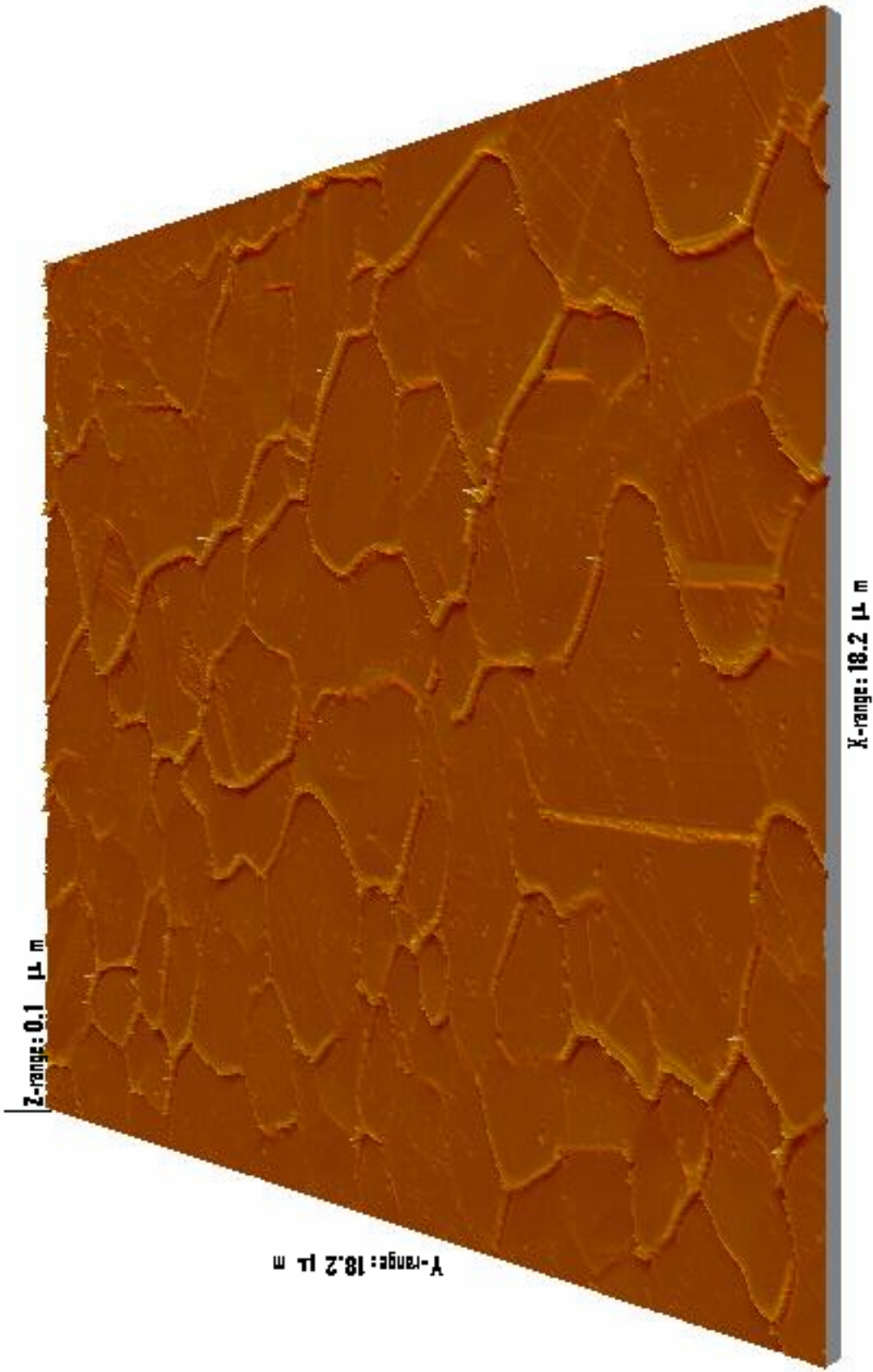
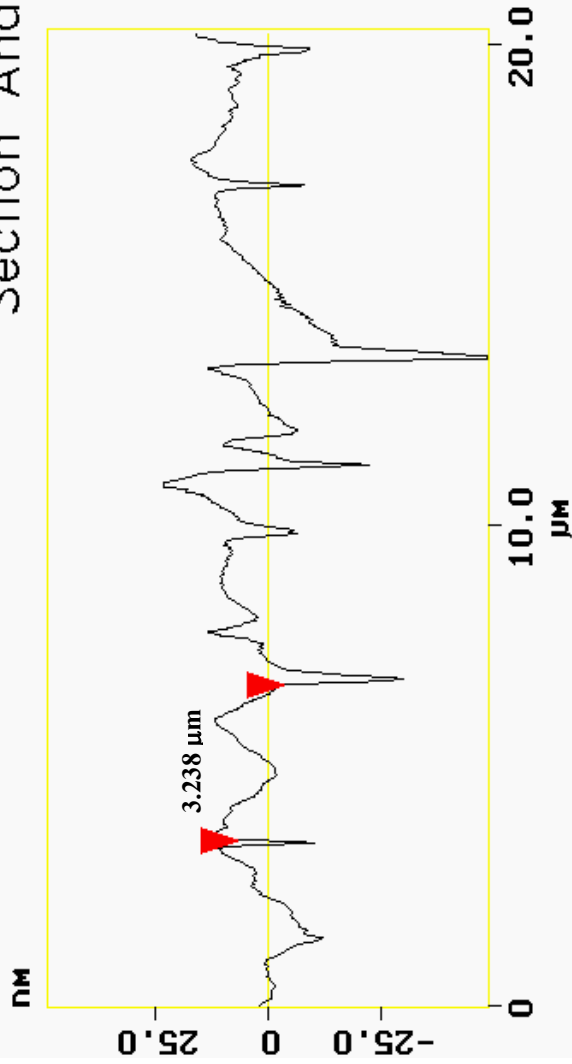
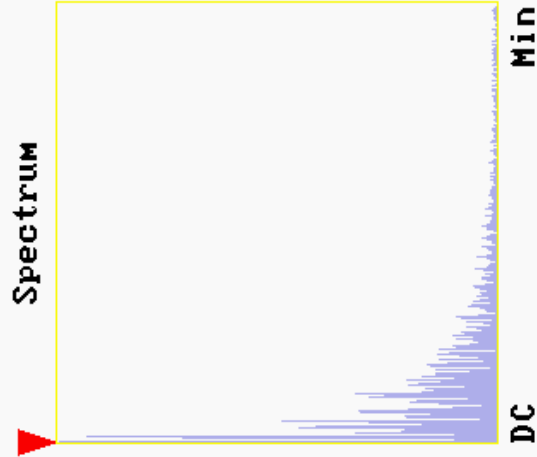
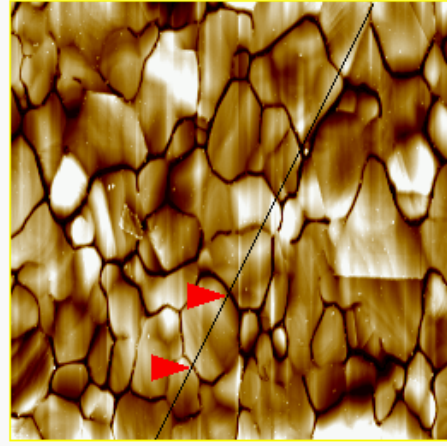


Fig. 4.45 Imagen en 3D de la superficie de Au(111) obtenida por AFM en modo Tapping.

Section Analysis



L	3.238 μm
RMS	4.475 nm
lc	DC
Ra(lc)	3.769 nm
Rmax	15.236 nm
Rz	13.340 nm
Rz Cnt	4



Surface distance	3.239 μm
Horiz distance(L)	3.238 μm
Vert distance	10.371 nm
Angle	0.184 deg
Surface distance	
Horiz distance	
Vert distance	
Angle	
Spectral period	DC
Spectral freq	0 Hz
Spectral RMS amp	4.796 nm

05061348.001

Fig. 4.46 Imagen tridimensional de la superficie de Au(111) obtenida por AFM ex-situ en modo Tapping.

Los trabajos de visualización por STM in situ en solución de ácido perclórico 0.1 M de la superficie de Au(111) indican que en los granos de oro hay formación de terrazas las cuales son formadas por los átomos de oro y se muestran en la Fig. 4.47. Una característica muy interesante de las terrazas es que son atómicamente planas, debido a esta característica es que la superficie de Au(111) son modificadas con diferentes tipos de adsorbatos, como átomos, moléculas, macromoléculas y material biológico, y realizar trabajos de visualización por STM. La distancia entre cada escalón, es decir la separación entre cada capa monoatómica de oro es de 0.247 nm (la mayoría de los escalones tienen un tamaño de 0.235 nm ver Fig. 4.48) que va de acuerdo con lo reportado en los trabajos por STM-UHV. Trabajos realizados en la superficie de las terrazas muestran alta resolución que corresponde a átomos de oro (ver Fig. 4.49), esta imagen muestra un arreglo ordenado de los átomos, el análisis de Fourier de la Fig. 4.50 revela el arreglo hexagonal de los átomos, que es característico para la superficie Au(111). En la Fig. 4.51 se muestra la distancia interatómica promedio de los átomos de oro es de 0.2885 nm. La imagen que se muestra en la Fig. 4.52 es de la superficie de Au(111) en 3D, aquí se puede observar más claramente que la superficie es plana y el orden que presentan los átomos.

Las imágenes que se acaban de describir ponen de manifiesto las ventajas de trabajar con la superficie de oro, las características de las terrazas, dimensiones y arreglos de los átomos son característicos, así como lo son los encontrados para el HOPG. Al modificar la superficie de oro con el azufre atómico, moléculas organosulfuradas y macromoléculas, estos datos serán importantes para poder distinguir si en realidad se está adsorbiendo las especies en estudio.

Como las condiciones de trabajo en esta investigación son ex situ, se realizaron trabajos de visualización en esas condiciones de una superficie de Au(111) limpia, se encontraron distancias interatómicas de oro (Fig. 4.53) de 0.273 nm lo cual difiere por 0.15 Å al reportado por Magnussen en 1992, lo cual es provocado por la calibración del piezoeléctrico, por lo tanto el factor de corrección que se utilizara para las distancias obtenidas es de 1.055.

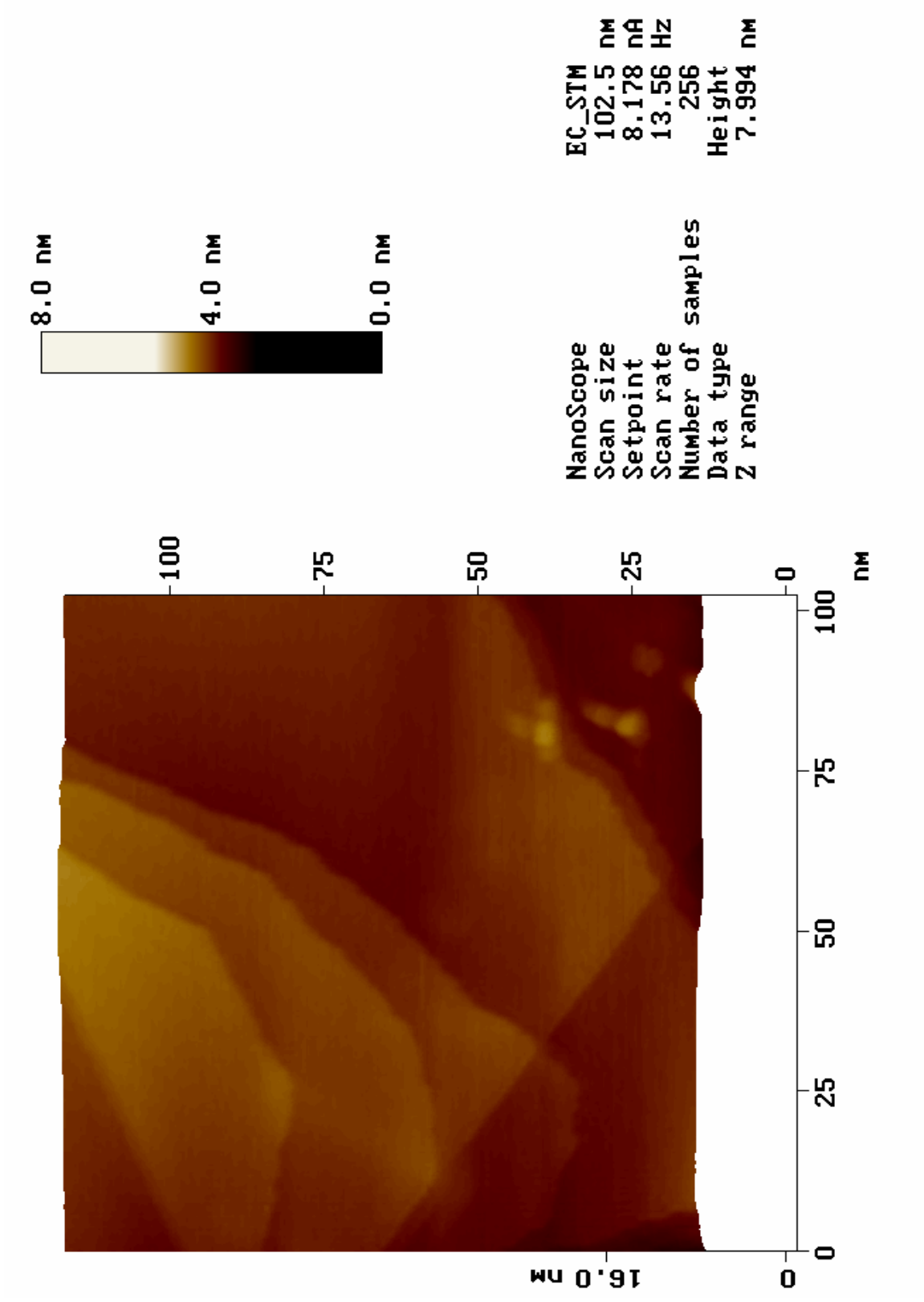
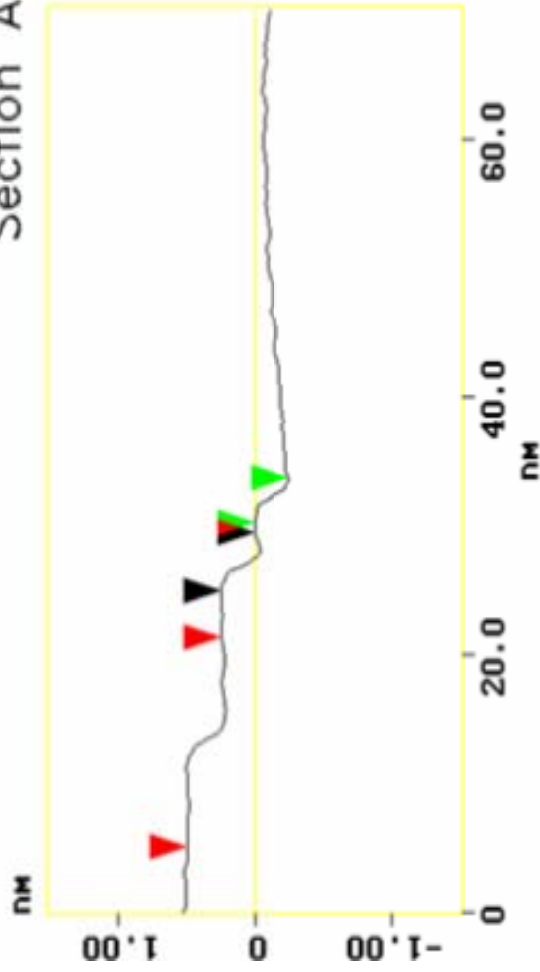
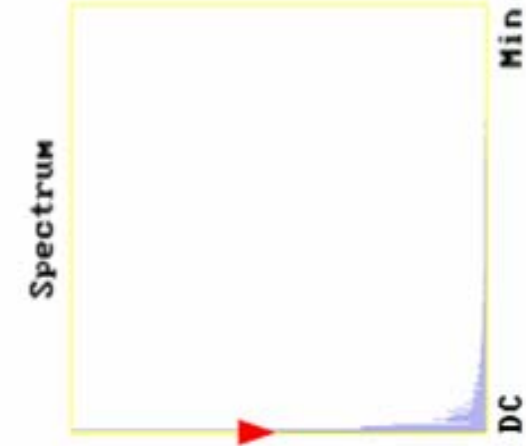
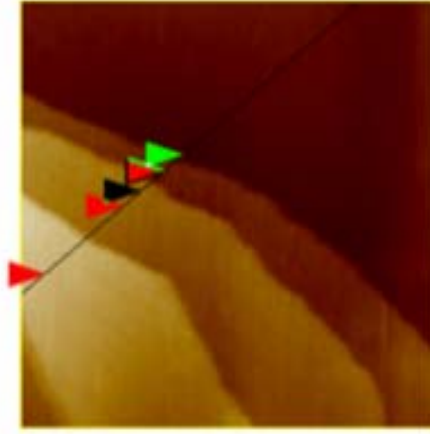


Fig. 4.47 Imagen tridimensional (vista superior) de la superficie de Au(111) obtenida por ECSTM en ácido perclórico 0.1 M.

Section Analysis



L	4.386 nm
RMS	0.111 nm
1c	DC
Ra(1c)	0.039 nm
Rmax	0.160 nm
Rz	0.108 nm
Rz Cnt	4



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

Fig. 4.48 Análisis seccional de la imagen tridimensional (vista superior) de Au(111) limpio obtenida por ECSTM en solución de ácido perclórico 0.1 M.

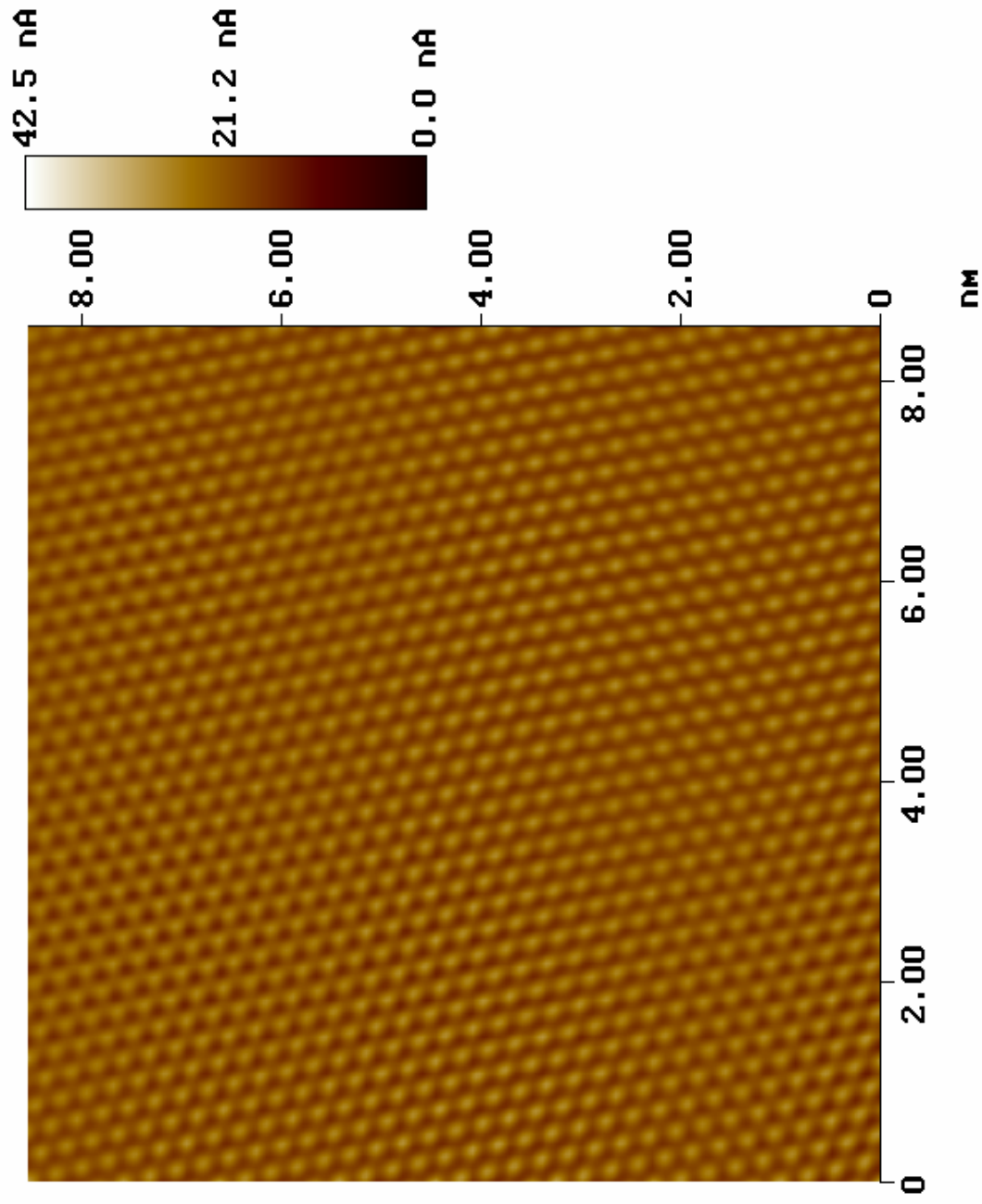


Fig. 4.49 *Imagen tridimensional (vista superior) donde se muestra alta resolución que corresponde a átomo, obtenida para la superficie de Au(111) limpio obtenida por STM in situ en solución de ácido perclórico 0.1 M.*

Spectrum 2D

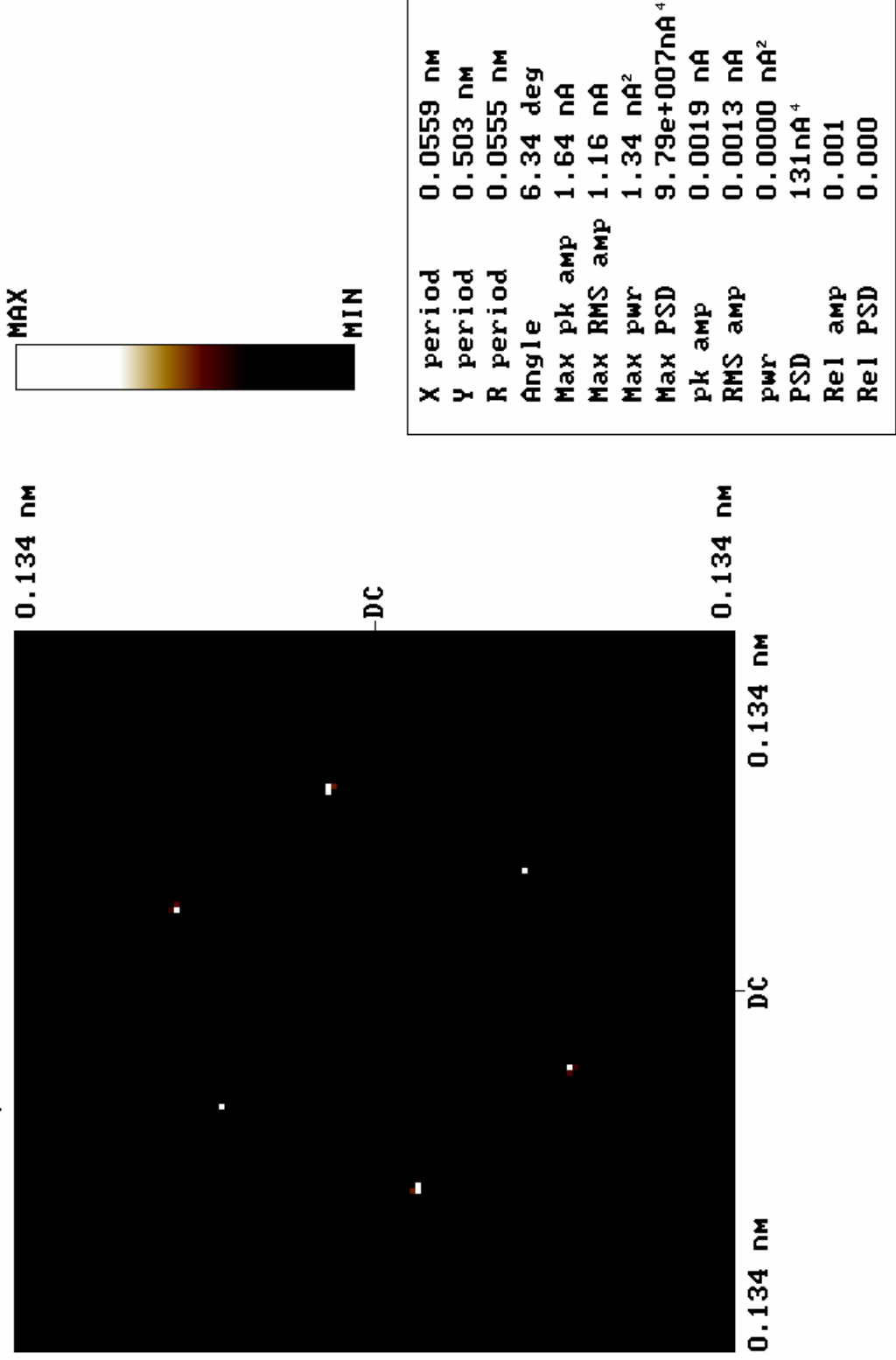
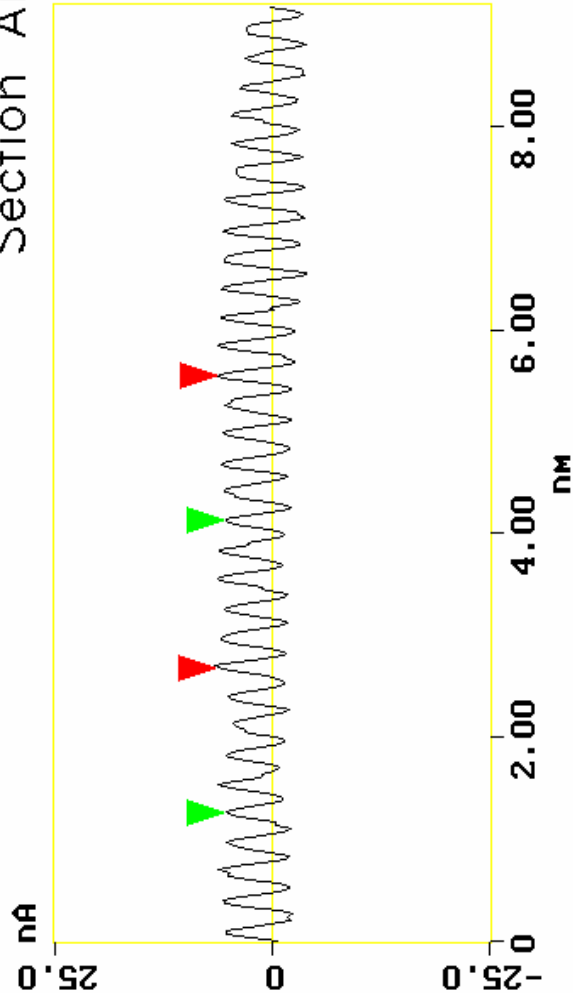


Fig. 4.50 Análisis de Fourier de la imagen de la Fig. 4.44 que muestra el arreglo hexagonal de los átomos de oro.

Section Analysis



L	2.872	nm
RMS	2.622	nA
Ic	DC	
Ra(Ic)	2.207	nA
Rmax	8.688	nA
Rz	7.943	nA
Rz	Cnt	valid

Horiz distance(L)	2.872	nm
Vert distance	0.307	nA
Angle		
Horiz distance	2.872	nm
Vert distance	0.056	nA
Angle		
Horiz distance		
Vert distance		
Angle		
Spectral period	DC	
Spectral freq	0	Hz
Spectral RMS amp	2.206	nm

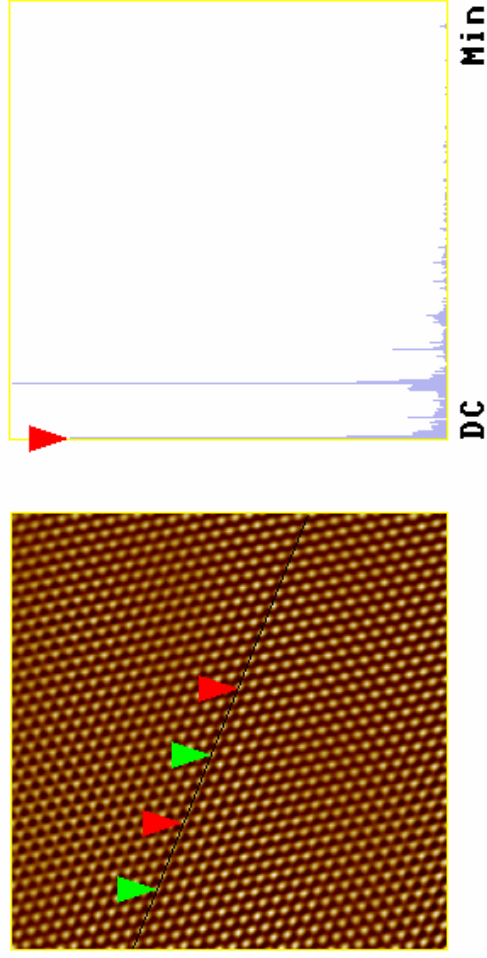


Fig. 4.51 Análisis seccional de la imagen tridimensional de Au(111) limpio obtenida por ECSTM en solución de ácido perclórico 0.1 M.

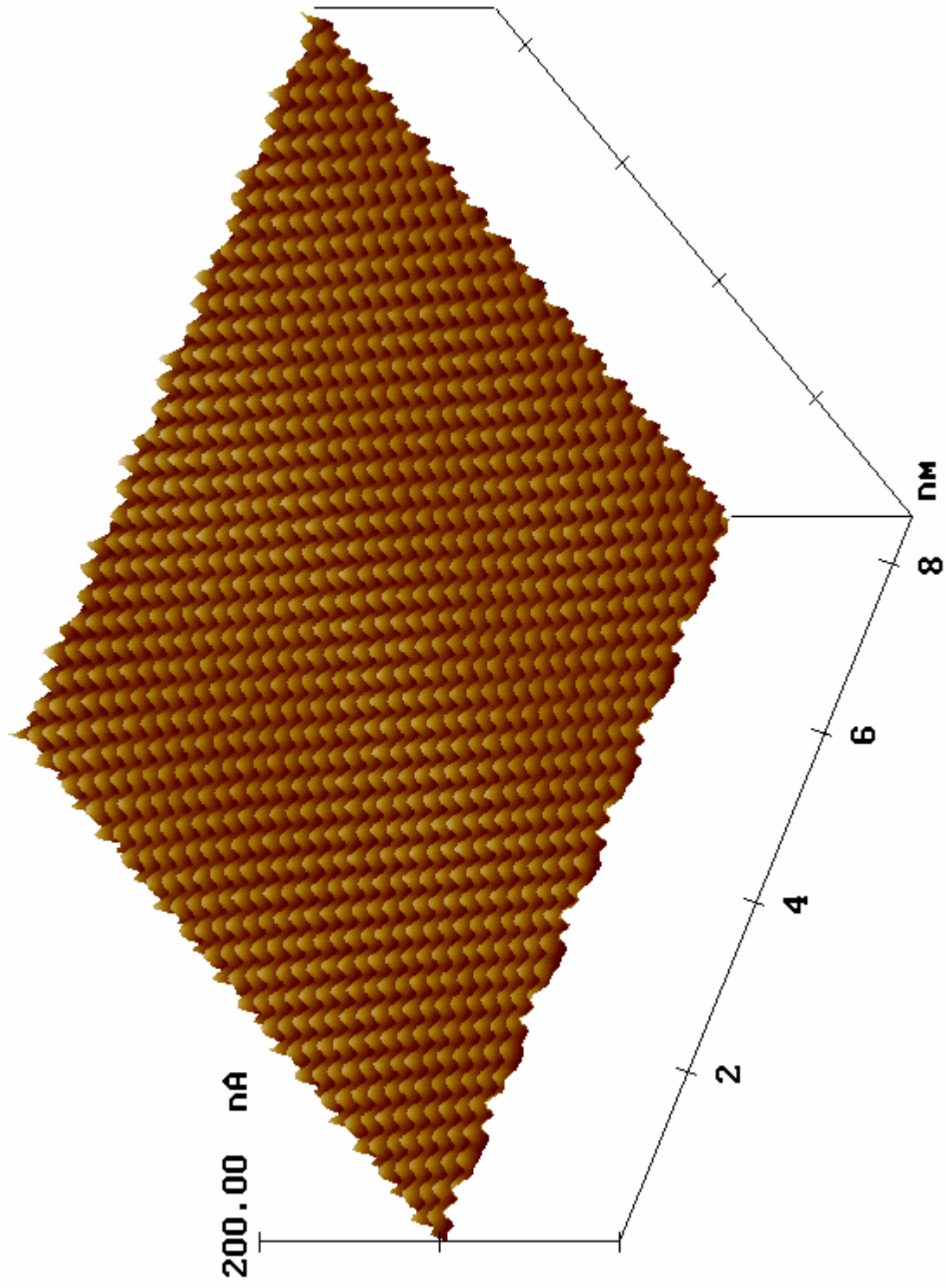
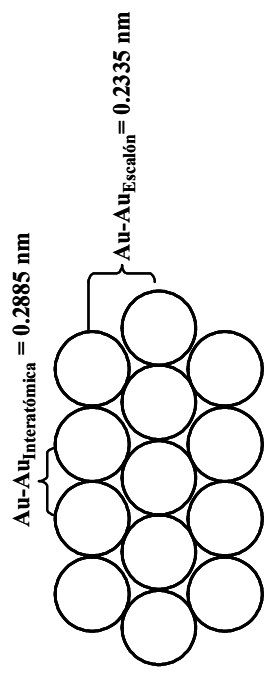
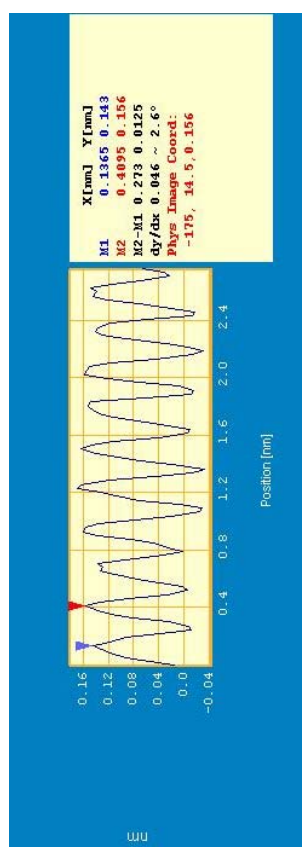


Fig. 4.52 Imagen en 3D donde se muestra alta resolución que corresponde a átomo, obtenida para la superficie de Au(111) limpio por STM in situ en solución de ácido perclórico 0.1 M.



Distancia Interatómica de Au-Au



Distancia Au-Au_{Escalaón} formado por las capas monoatómicas

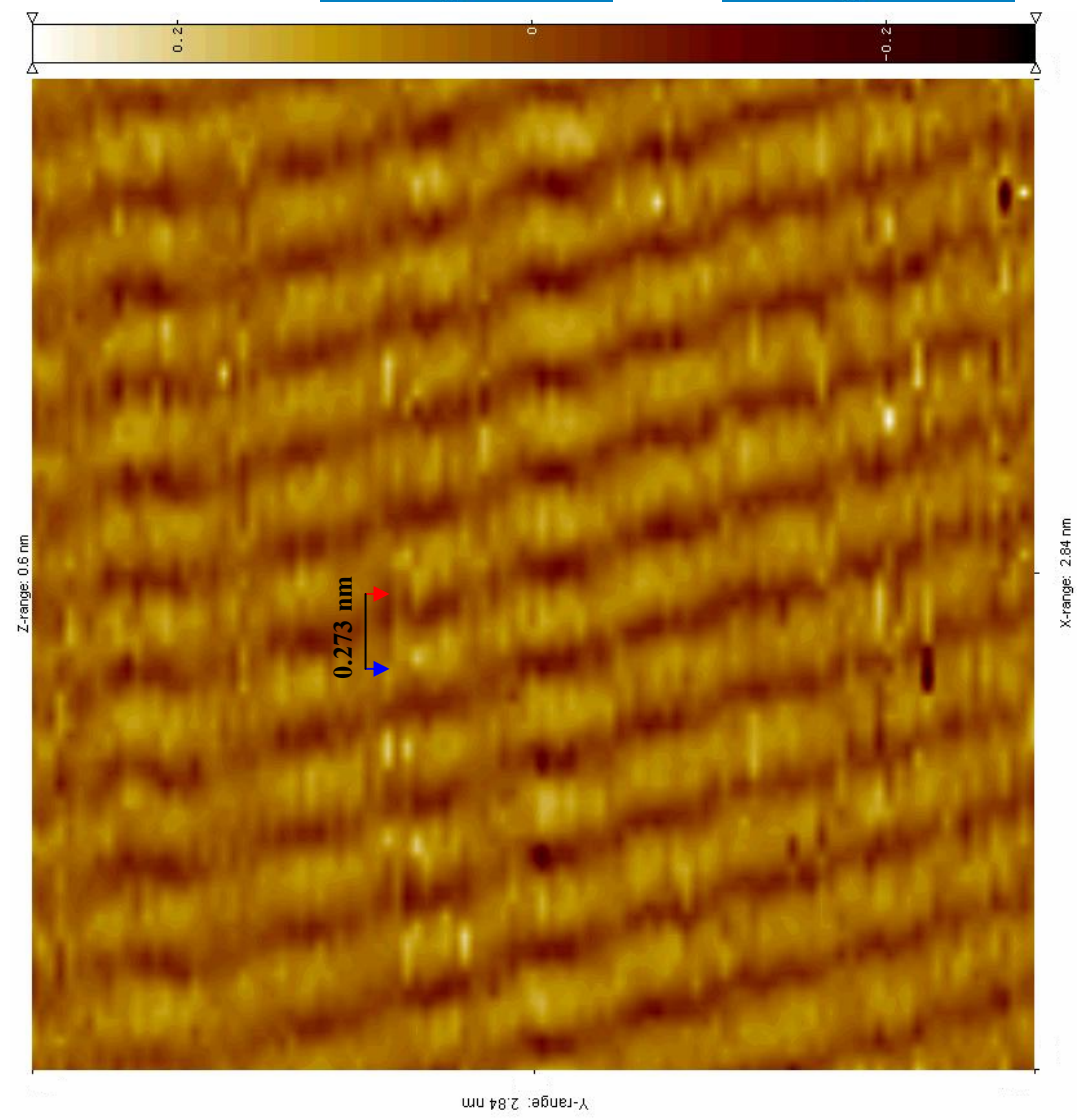
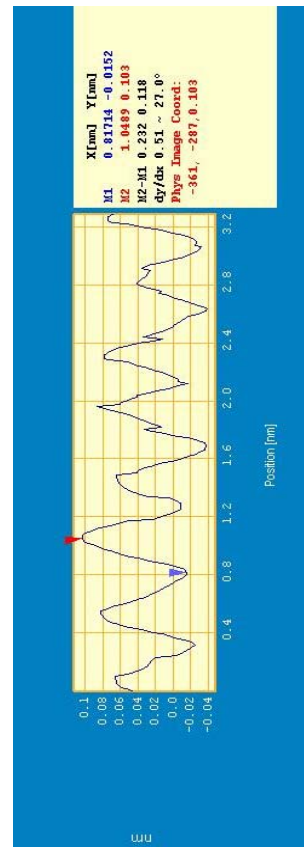


Fig. 4.53 Alta resolución de Au(111) limpio obtenida por STM ex situ.

4.5.2 Resultados de la visualización por AFM y STM de la superficie de Au(111) modificada con azufre atómico.

Visualización por AFM

En la preparación de los sustratos de Au(111) modificadas con azufre atómico se trabajó al inicio con una solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$. El arreglo a obtener primeramente era la estructura que forma el azufre atómico adsorbido sobre oro, llamada $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{S}$ para utilizarlo como sustrato modificado para la adsorción de macromoléculas (Wan en el 2000). Se preparó una muestra en -0.32 V por 3 minutos en la solución antes mencionada. Al iniciar con los trabajos de visualización por STM no se obtuvieron imágenes con resolución atribuyéndose a la acumulación de material por lo cual se hicieron trabajos por AFM obteniéndose como resultado una superficie y orillas de los granos con mucho material (Fig. 4.54).

Debido a lo anterior se preparó una nueva muestra en -0.32 V por 30 segundos en solución $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-3} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ y se aplicaron los siguientes tratamientos a la muestra para desorber material:

- Lavados con $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$.
- V. C. en $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ (Fig. 4.55).

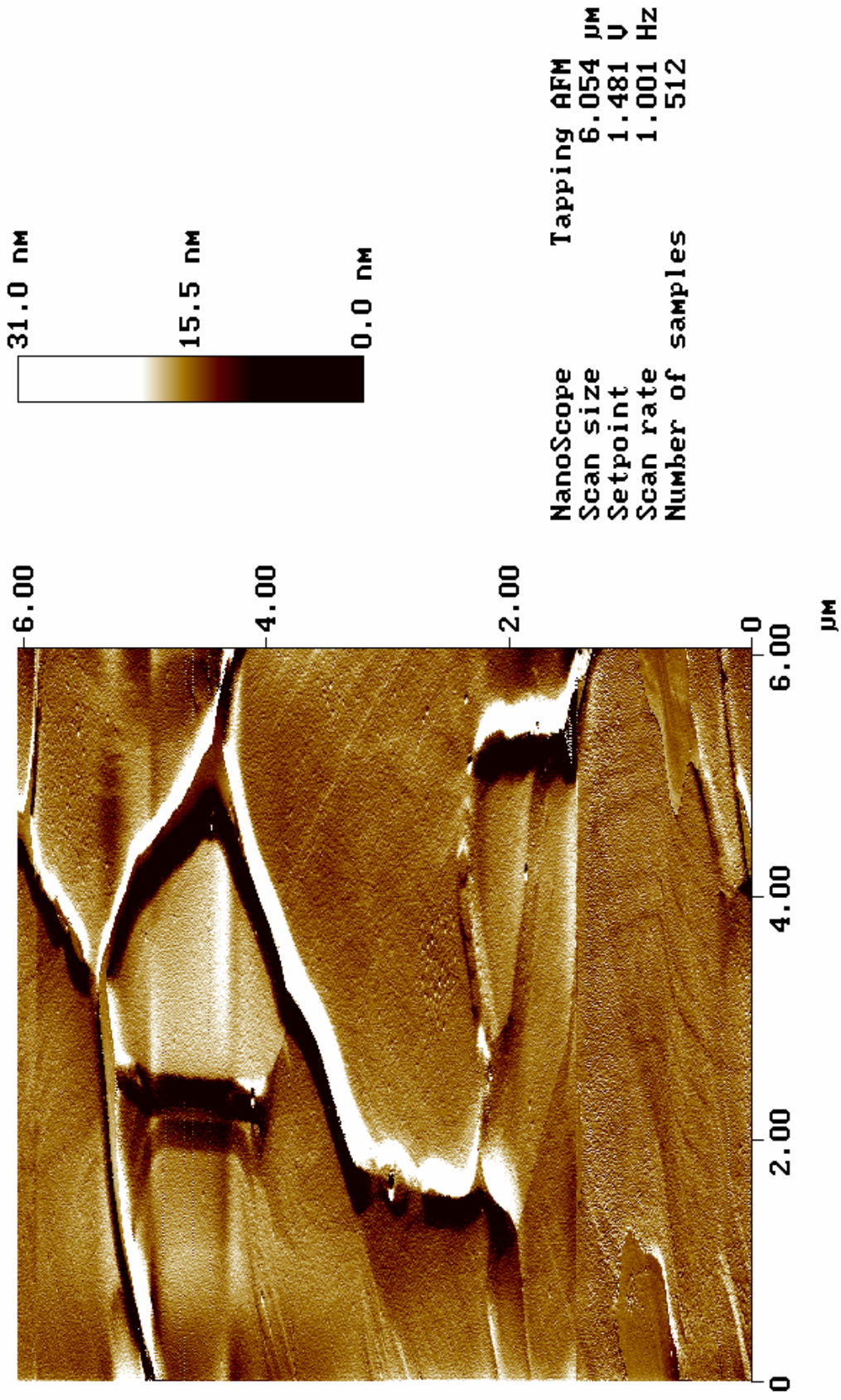


Fig. 4.54 Imagen tridimensional de Au(111) modificado con azufre en solución de HClO_4 0.1 M + Na_2S 10^{-3} M Preparada en -0.32 V, visualizada por AFM en modo tapping. Imagen de 6.054 μm x 6.054 μm , $Z_{\text{escala}} = 31$ nm.

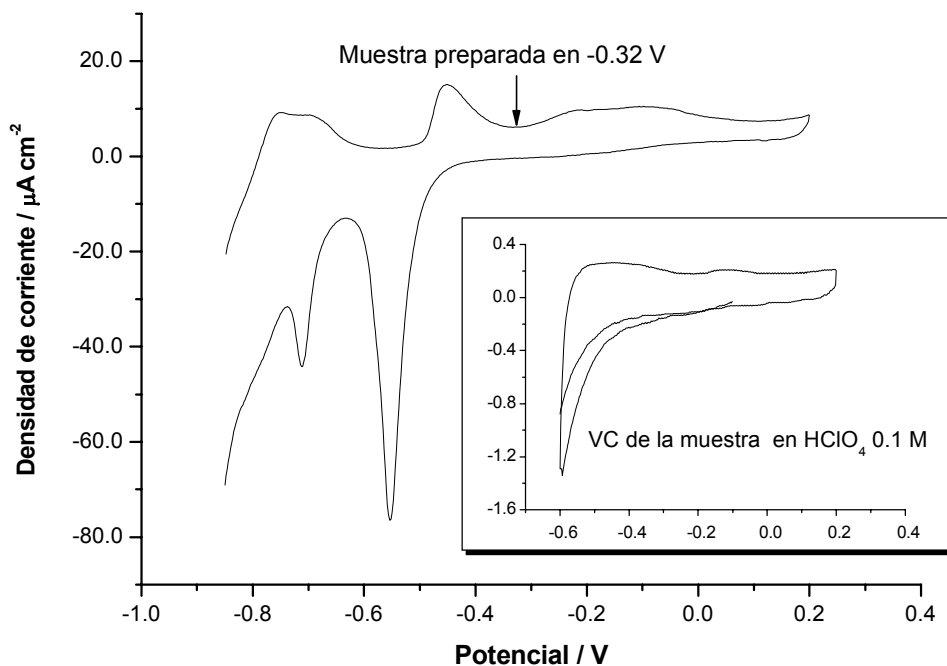


Fig. 4.55 V. C de sustrato de Au(111) modificado con azufre en solución de HClO_4 0.1 M + Na_2S 10^{-3} M preparada en -0.32V por 30 segundos. VC en HClO_4 0.1 M.

La imagen de la Fig.4.56 muestra la superficie de oro modificada con azufre y se distinguen los granos de oro, cuyo tamaño tiene variaciones pero la gran mayoría tiene dimensiones de alrededor de 2 μm . Al igual que en la muestra preparada por 3 minutos, hay acumulación de material orgánico en la superficie de oro. Se llegó a la conclusión de que los tiempos en que se tardara la preparación de las muestras no influyen de manera significativa, por lo cual se decidió trabajar con una concentración de Na_2S 1×10^{-4} M para modificar la superficie de oro.

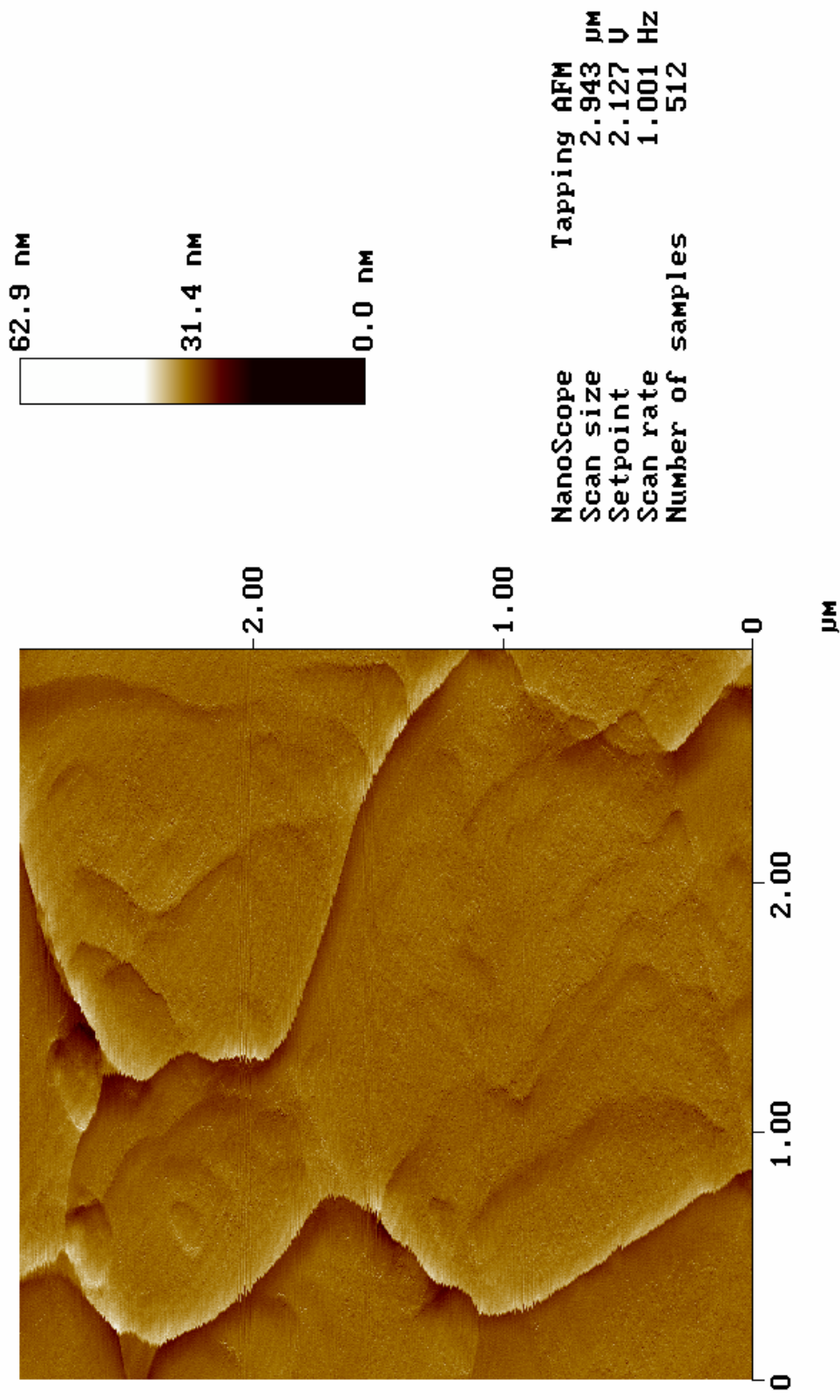


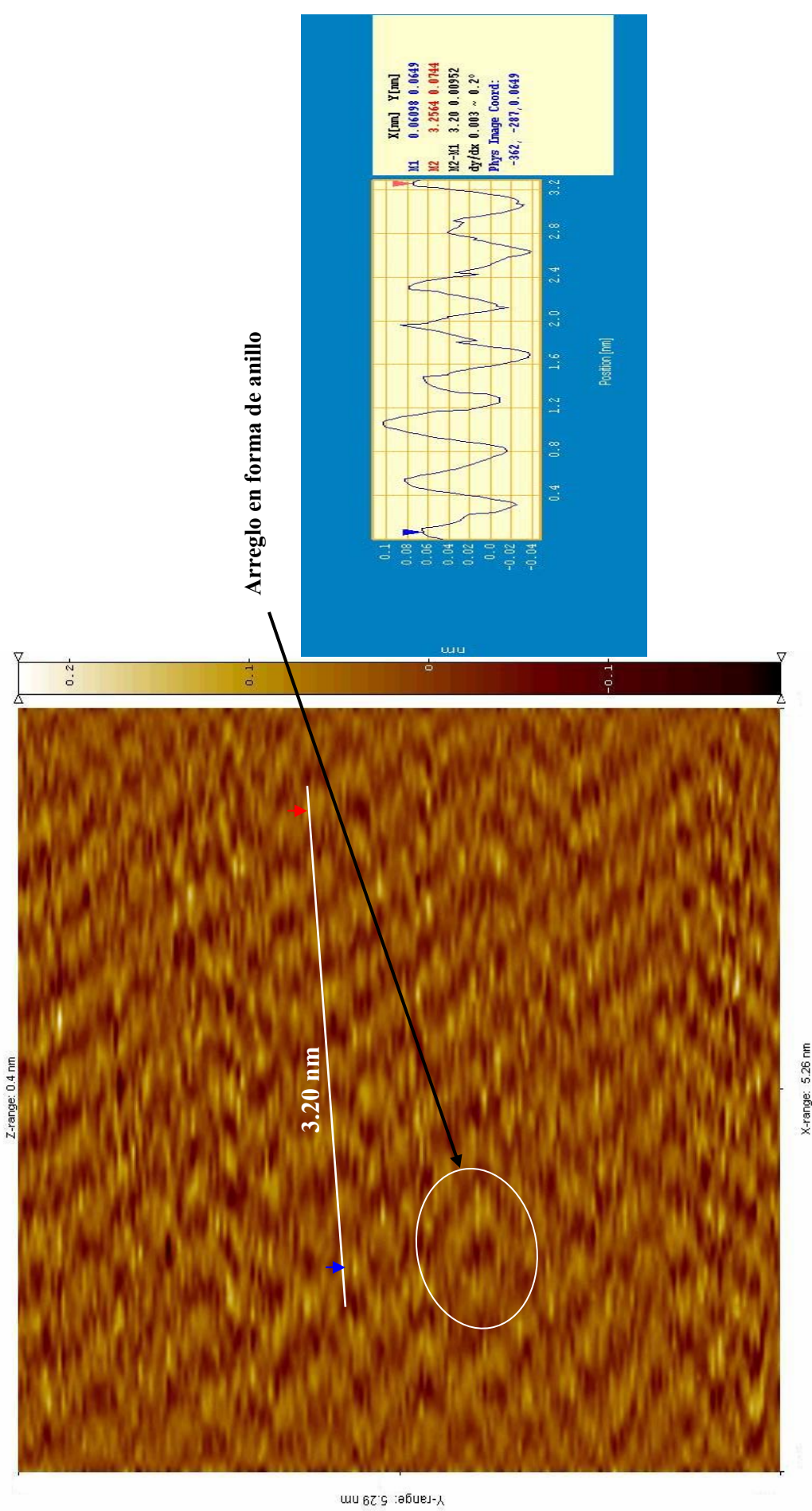
Fig. 4.56 Imagen tridimensional de sustrato de Au(111) modificado con azufre en solución de $HClO_4$ 0.1 M + Na_2S 10^{-3} M preparada en -0.32 V por 30 segundos, visualizada con microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo tapping

Visualización por STM

Las muestras iniciales se prepararon en una solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, sin embargo para lograr obtener resultados satisfactorios por STM se les aplicaron una serie de tratamientos. La imagen de la Fig. 4.57 corresponden a una muestra que se preparó en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-3} \text{ M} + \text{HClO}_4 \text{ 0.1 M}$. Debido a la acumulación de mucho material los tratamientos aplicados son:

- Lavados con $\text{HClO}_4 \text{ 0.1 M}$.
- Ciclos de voltamperometría cíclica sucesivos hacia potenciales positivos cercanos a la oxidación del oro y hacia potenciales negativos para desorber material.

Por los tratamientos antes mencionados se encontró la formación de anillos en algunas partes del sustrato (por la investigación bibliográfica previamente realizada corresponderían a octámeros), así como la formación de arreglos desordenados de átomos similares a la estructura de $\text{Au}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, la distancia S-S es igual a $\sqrt{3} \times 0.2885 = 0.4996 \text{ nm}$, lo cual se corroboró con la distancia interatómica encontrada que es de 0.482 nm (Fig. 4.57), la cual es cercana a la estructura antes mencionada.



Arreglo en forma de anillo

Fig. 4.57 Imagen tridimensional (Vista superior) obtenida por STM ex - situ de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-3} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$. V.C. en $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$.

Tomando en cuenta la serie de tratamientos que se le aplicaron a la muestra con la que se obtuvo poca resolución (Fig. 4.57) y los resultados de AFM (Fig. 4.54 y 4.56), las muestras modificadas con azufre se prepararon en una solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ en $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$. En la Fig. 4.58 se muestra los potenciales en los que se prepararon las muestras. Algo muy importante que señalar es que las imágenes obtenidas podrían no estar directamente relacionadas con los procesos electroquímicos que se presentan en los potenciales de preparación de las muestras, puesto que al trabajar en condiciones ambientales se exponen los sustratos a contaminación y a posibles oxidaciones.

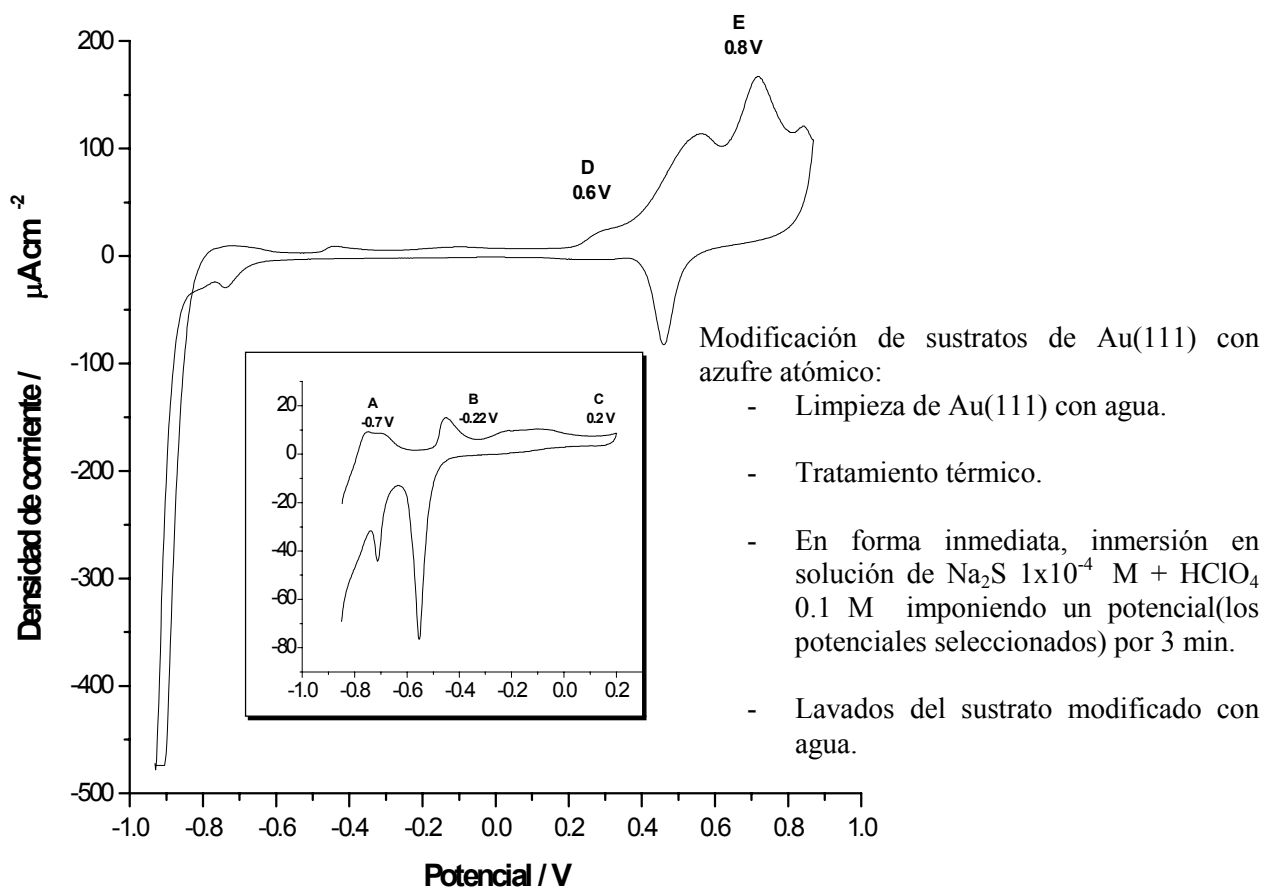


Fig. 4.58 V.C. de Au(111) en solución de $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ + $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, se marcan los potenciales de preparación de las muestras en solución de $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ + $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, A) muestra preparada en -0.7 V , B) muestras preparadas en -0.32 , C) muestra preparada en 0.2 , D) y E) muestra preparada en 0.6 V y 0.8 V por la cercana oxidación de la superficie de Au(111).

a) Au(111) modificado con azufre atómico con potencial controlado de -0.32V.

El resultado más sobresaliente para el potencial de preparación de -0.32 V es el siguiente, que a diferencia del resultado anterior solo se hizo un ciclo de voltamperometría cíclica en solución de ácido perclórico 0.1 M (Fig. 4.59).

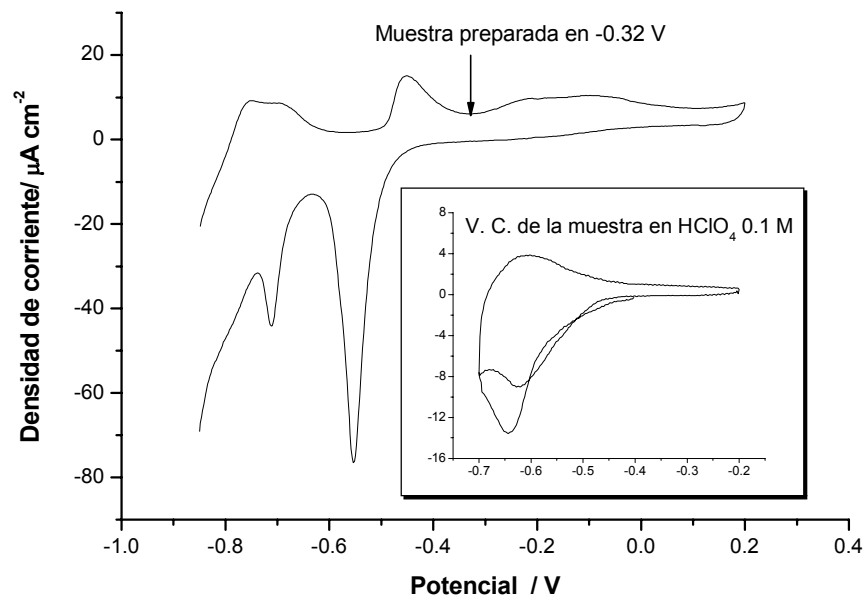


Fig. 4.59 Sustrato de Au(111) modificado con azufre en solución de HClO_4 0.1 M + Na_2S 1×10^{-3} M preparada en -0.32V por 1 minuto. VC en HClO_4 0.1 M.

Se encontraron terrazas de 20 nm las cuales se pueden observar en la Fig. 4.60. En la imagen en 3D se puede observar de mejor manera las terrazas la separación entre ellas es de 0.2405 nm, se espera que haya una monocapa de azufre atómico adsorbida (ver Fig. 4.61). Al acercarse a la superficie se obtuvo una imagen en la que se encontraron arreglos de azufre que forman una estructura cuadrada (Fig. 4.62), parecida a una observada por primera vez por Gao (1992)³⁸ y posteriormente por Andreasen (1999).³⁹ Esta estructura es la forma polimérica de azufre de 8 átomos cuyas distancias interatómicas reportadas es en promedio de 0.2-0.22 nm.

El arreglo encontrado en las condiciones que se trabajó es de una estructura semicuadrada con dimensiones de $0.598 \times 0.608 \text{ nm}^2$. Además se encontró una distancia interatómica entre los átomos de azufre que forman la especie polimérica de 0.218 nm lo cual va de acuerdo por lo reportado,^{39,40} esta distancia fue medida porque se observan de forma clara el par de átomos de azufre, el arreglo que se obtuvo en esta investigación difiere ligeramente de las dimensiones reportadas pero pueden ser consecuencia de la calibración del piezoeléctrico ó por la formación de un polisulfuro de más de 8 átomos de azufre. Se propone en la Fig. 4.62 un modelo de cómo podrían estar adsorbidos los átomos de azufre, los sitios de adsorción se encuentran en el *intersticio* (sitio *hollow* en ingles) formado entre tres átomos de oro, conocido como *entre-tres* (sitio *three-fold* en ingles). Por cada 16 átomos de oro hay adsorbidos 8 átomos de azufre, si esta condición se cumple en toda la superficie la mitad de ésta estaría ocupada por átomos de azufre adsorbidos. La estructura obtenida se puede observar de una mejor manera en 3D y se presenta en la Fig. 4.63.

Es importante mencionar que los datos reportados en la literatura fueron para experimentos en condiciones *in-situ*, por lo tanto los resultados obtenidos en esta investigación de la forma polimérica es estable en condiciones ambientales.

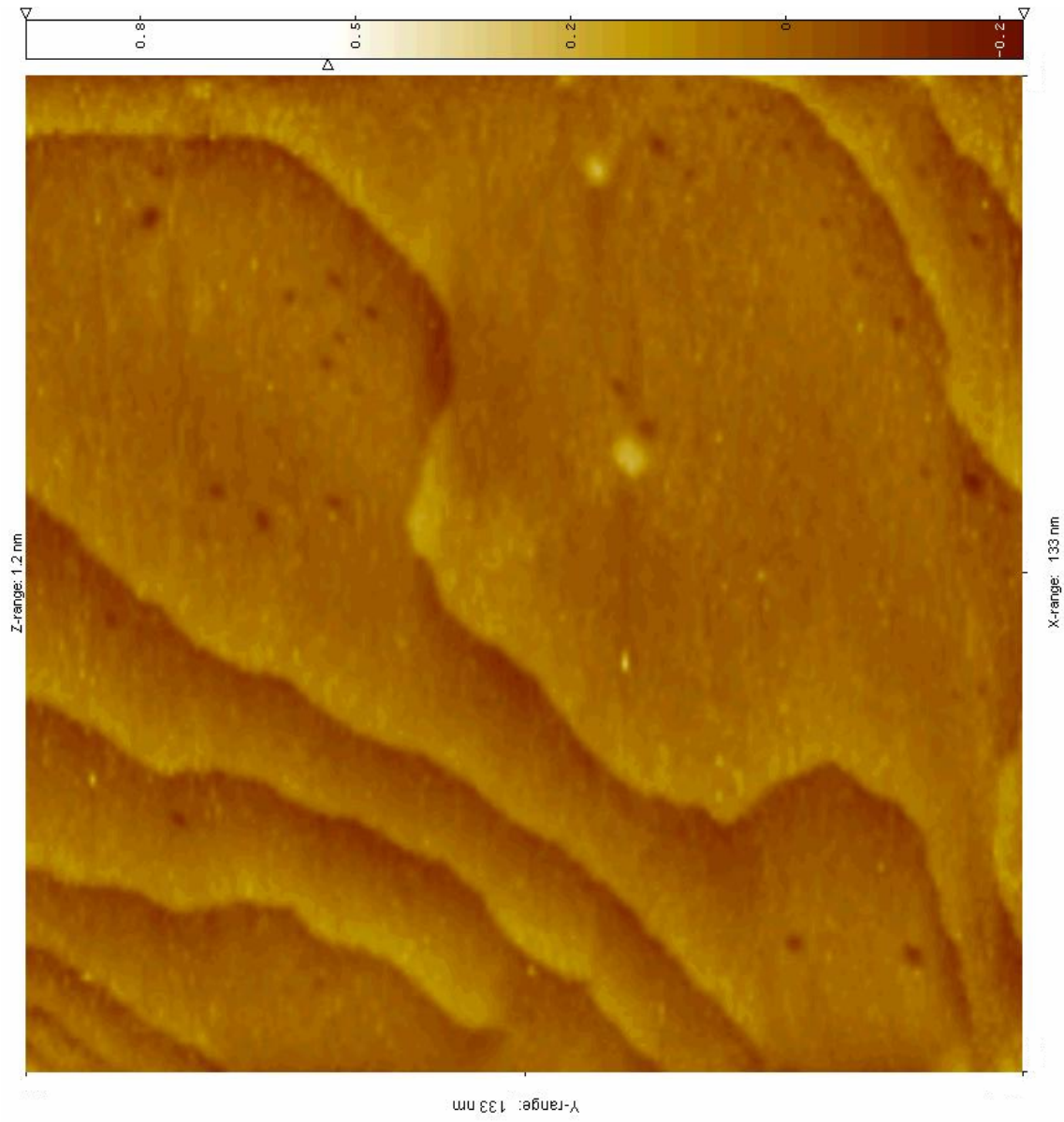


Fig. 4.60 Imagen tridimensional obtenida por STM ex - situ de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$. V.C. en $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$. (vista superior). Hay presencia de azufre atómico adsorbido.

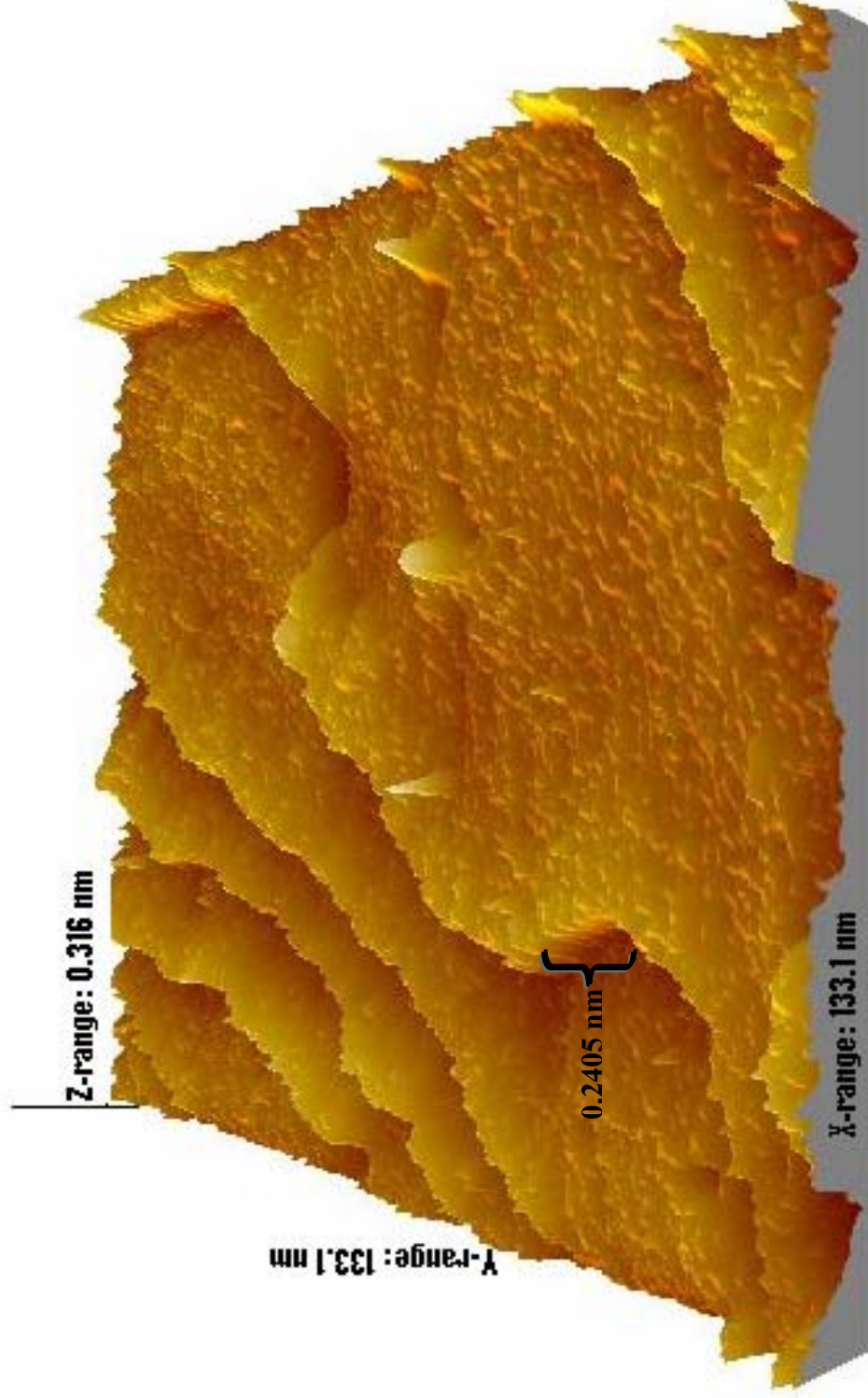
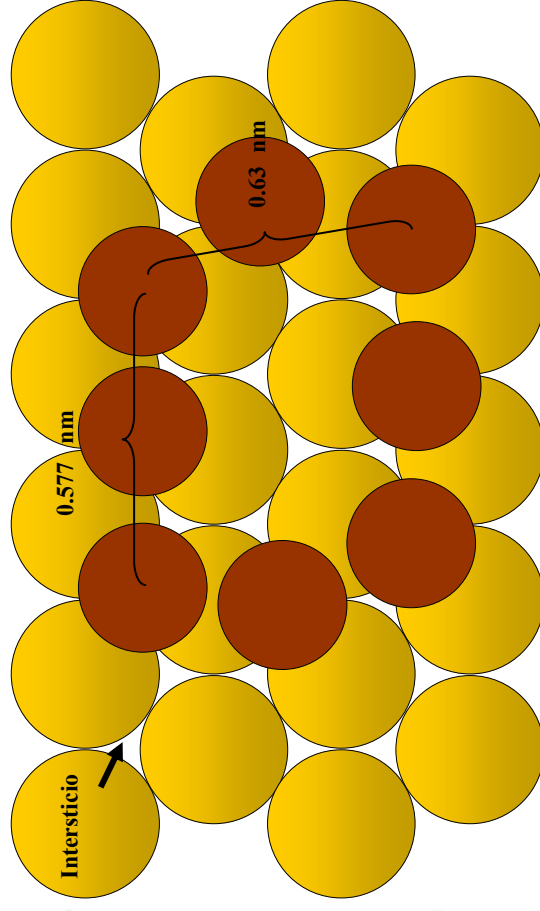
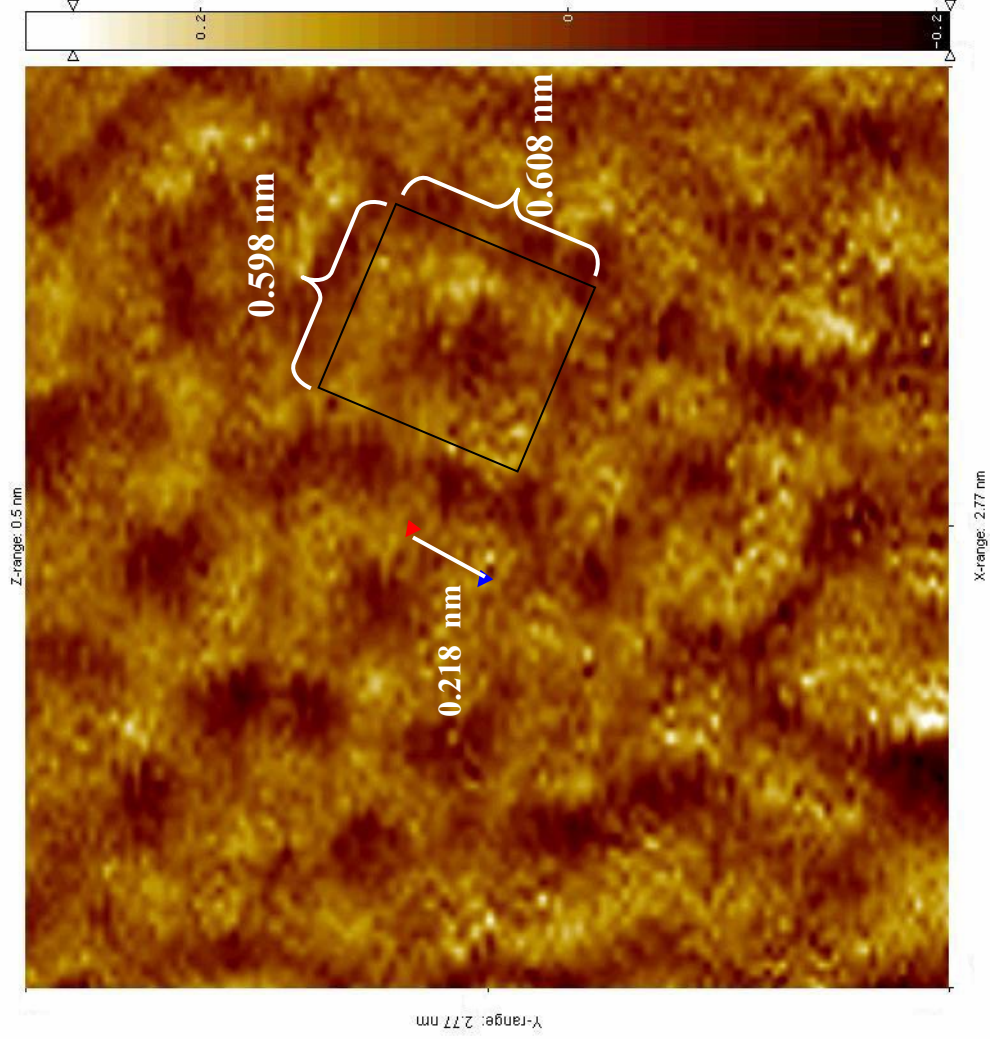


Fig. 4.61 Imagen en 3D de la imagen anterior, obtenida por STM ex - situ de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$. (vista superior)
 VC en $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$.



Distancia entre los átomos de azufre en la forma de polisulfuro: 0.218 nm

Arreglo semicuadrada: 0.598 x 0.608 nm²

Fig. 4.62 Imagen tridimensional por STM ex – situ, de sustrato de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ en -0.32 V por 1 min. V. C. en $\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$. A la derecha se presenta el posible arreglo de la forma en que se adsorbe el azufre polimerizado en la superficie de oro.

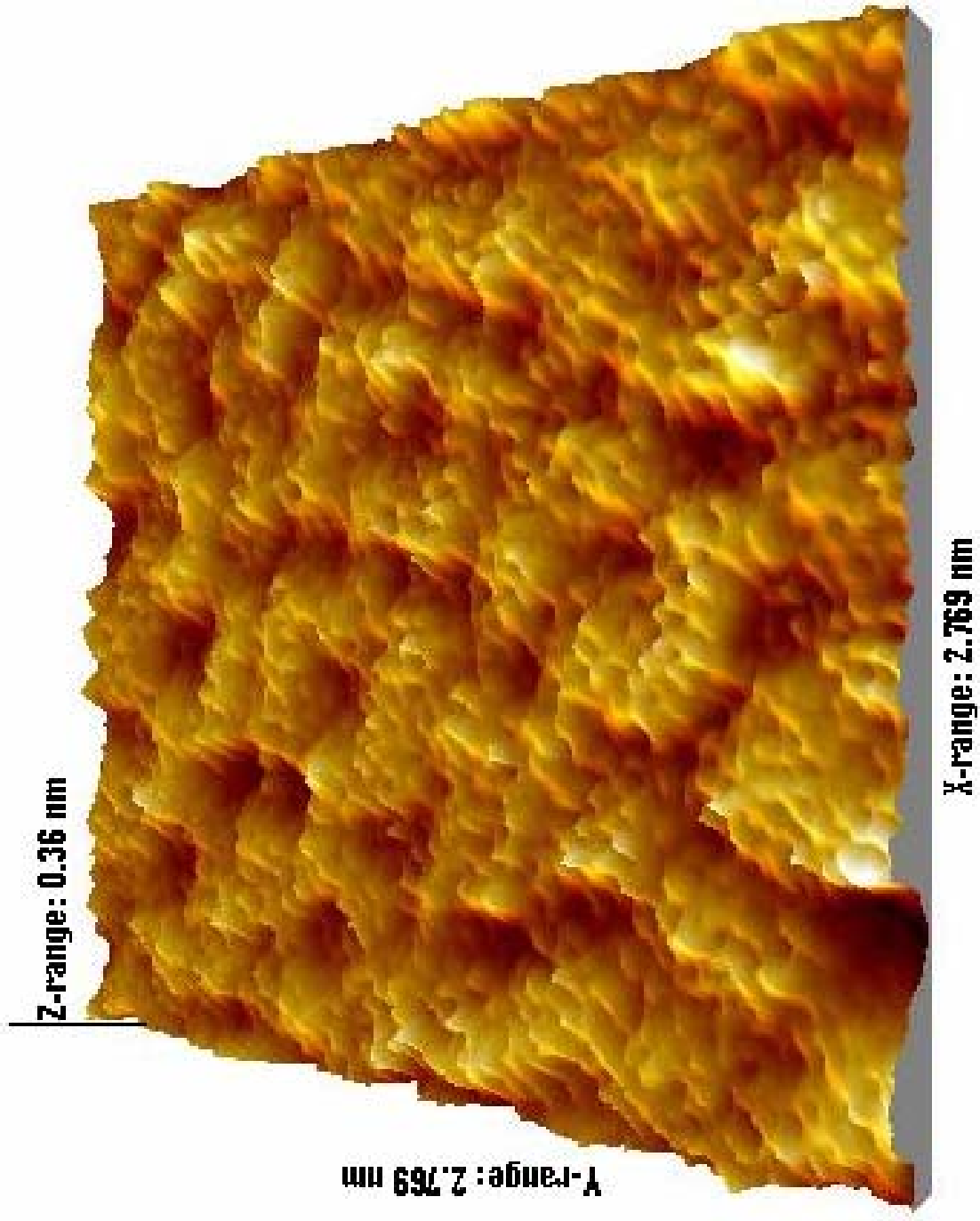


Fig. 4.63 Imagen en 3-D del sustrato de Au(111) modificado con polisulfuro [Au(111)-S₈].

b) Au(111) modificado con azufre atómico con potencial controlado de -0.7 V.

La muestra preparada en -0.7 V dió como resultado la estructura de azufre llamada $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$,^{38,39,40,41} estructura que se puede ver en la Fig. 4.64 a esta imagen se le realizó un análisis de Fourier para identificar si en realidad el acomodo de estos átomos tiene un arreglo hexagonal, resultado que se muestra en la Fig. 4.65 en la cual se observa que efectivamente hay un arreglo hexagonal de los átomos adsorbidos los cuales forman una estructura que forman ángulos de 60° y 120°, los átomos para poder formar esta estructura tienen que adsorberse en los intersticios formados por 3 átomos de oro llamado *entre tres*⁶⁰ en la superficie de Au(111) ocupando los átomos de azufre adsorbidos 1/3 de la superficie.^{39,40,41}

Las distancias encontradas para los átomos de azufre de 0.442 nm son menores a las reportadas en la bibliografía para la estructura de $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$, que puede ser provocado por dos razones principalmente: una que sería resultado de la calibración del piezoeléctrico y otra por la formación de una estructura más compacta, en caso de que esta fuera la razón sería porque esta originándose una transición de esta estructura a una forma polimérica de azufre, esta reportado que las formas poliméricas al adsorberse cubren una mayor superficie de oro cuando hay incremento de potencial y por lo tanto las distancias entre los átomos de azufre son menores.²⁸

En 3D el arreglo $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$ se puede observar con más claridad, los átomos de azufre están adsorbidos en la superficie en forma ordenada y presentan un arreglo hexagonal (ver Fig. 4.66).

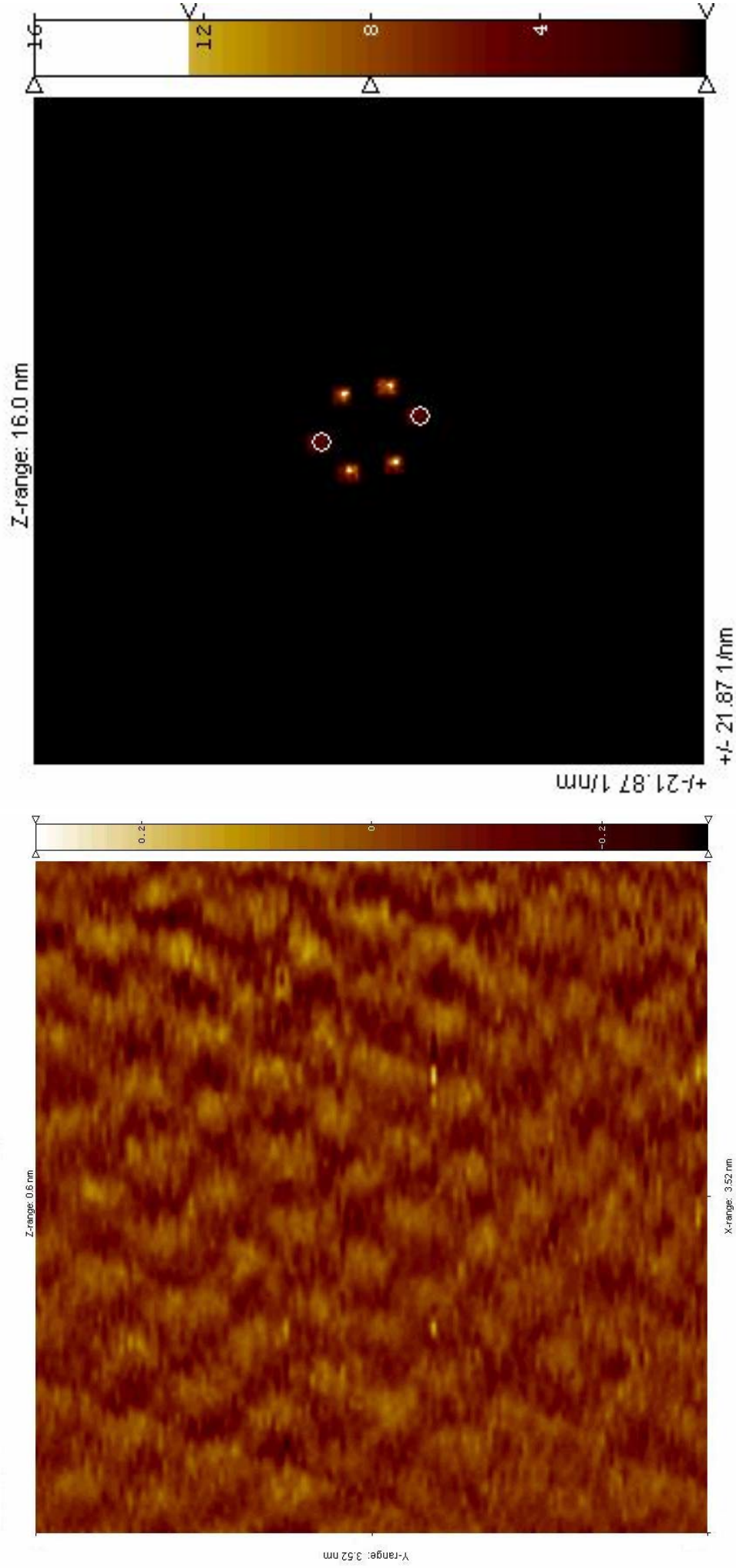


Fig. 4.64 Imagen tridimensional (vista superior) obtenida por STM ex situ de sustrato de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ en -0.7 V por 3 min. A la derecha el análisis de Fourier realizada esta imagen.

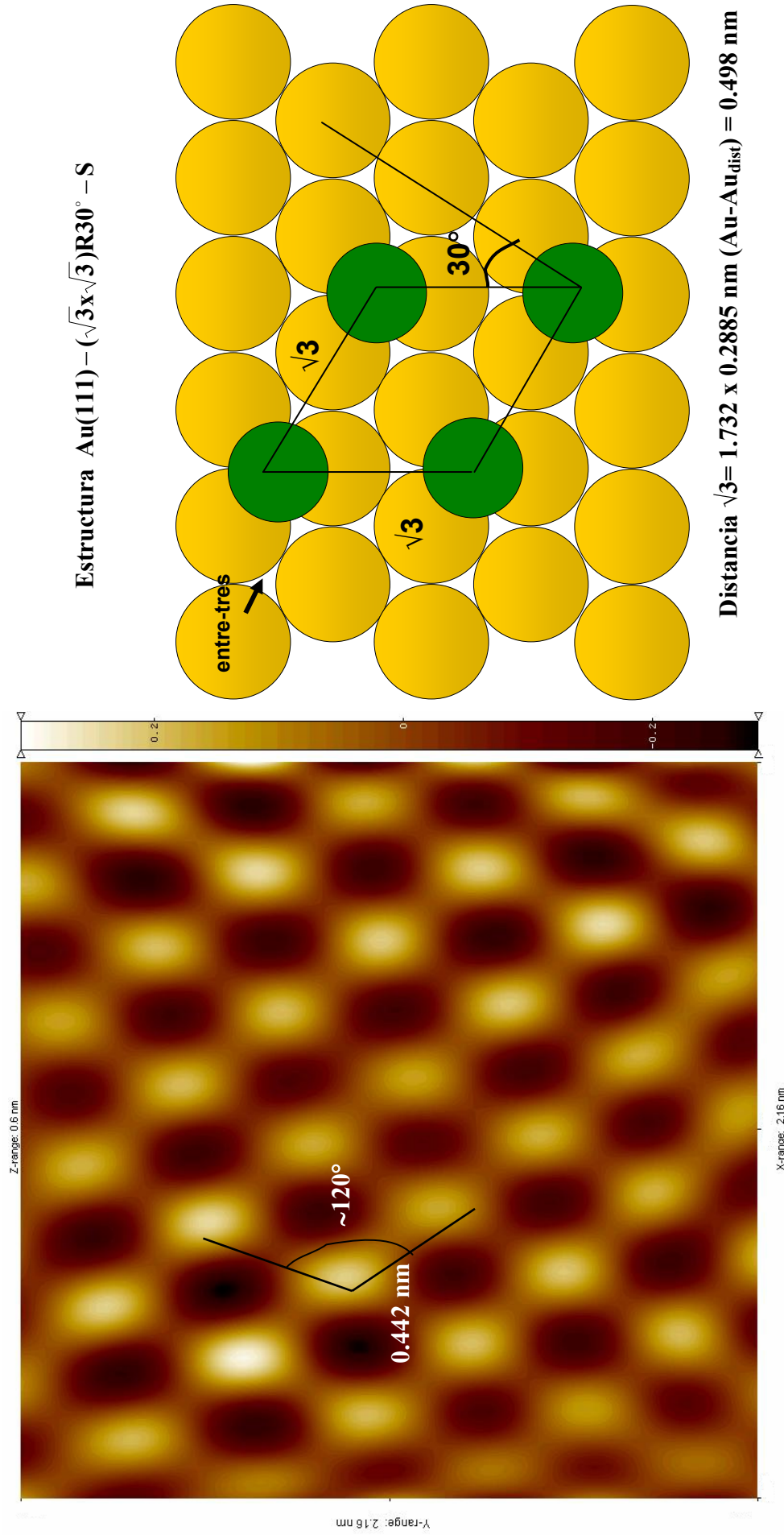


Fig. 4.65 Imagen tridimensional filtrada obtenida por STM ex situ de sustrato de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 \text{ } 0.1 \text{ M}$ en -0.7 V por 3 min), además se muestra el arreglo de adsorción de azufre en la superficie de oro.

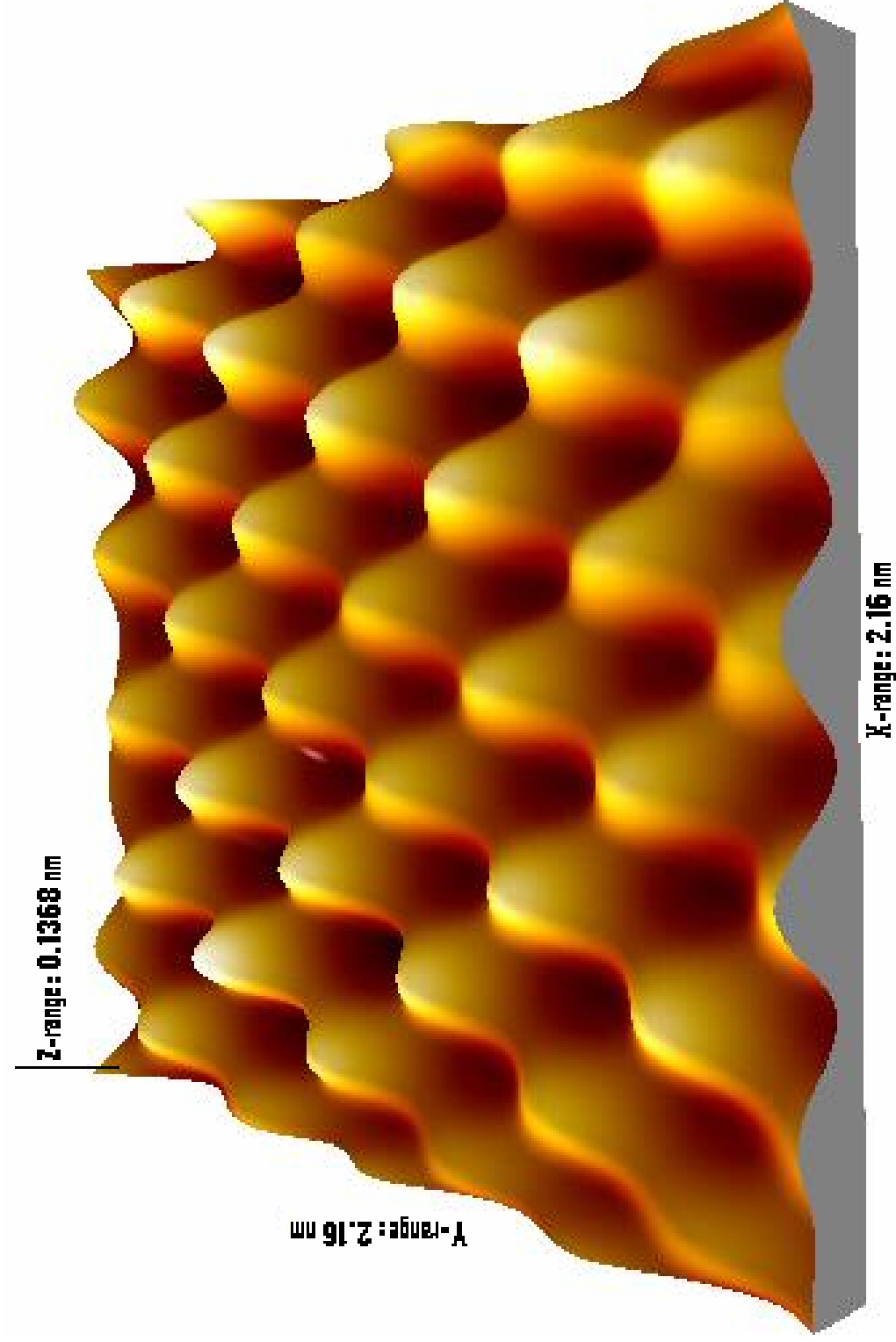


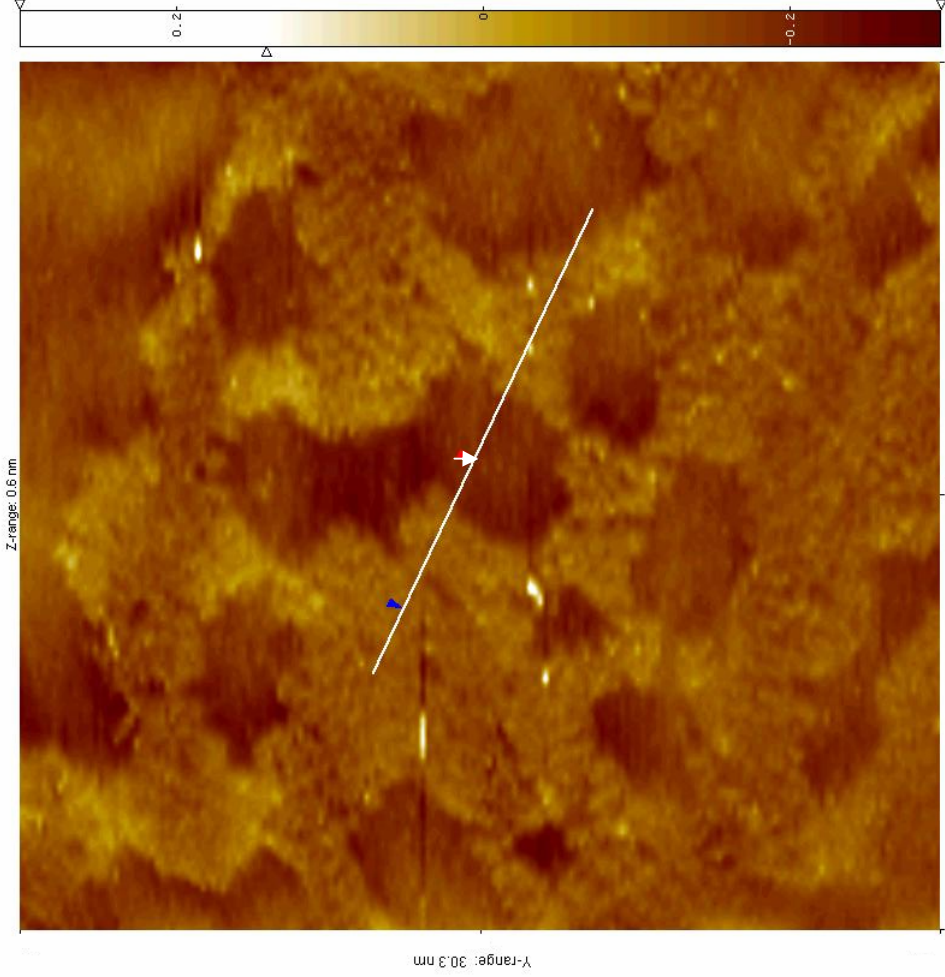
Fig. 4.66 Imagen en 3D de la superficie de Au(111)-(√3 x √3) R 30°-S. los átomos de azufre están adsorbidos con un arreglo hexagonal y ordenado.

c) Au(111) modificado con azufre con potenciales controlados en 0.2 V, 0.6 V y 0.8 V.

Otro de los potenciales de preparación es de 0.2 V, en la Fig. 4.67 se muestra la imagen que muestra una superficie con material agregado, al hacer los trabajos de visualización no se pudo obtener una imagen más detallada. En un análisis minucioso se observan anillos de átomos de azufre y agregados, los cuales podrían ser octómeros. El espesor de la capa adsorbida es de 0.101 nm, lo cual se debe a que esta capa esta adsorbida sobre otras capas agregadas de azufre. En la Fig. 4.68 se puede observar en 3D estas capas adsorbidas.

Los resultados que corresponden a las muestras que se prepararon en 0.6 V y 0.8 V para observar la influencia de las especies adsorbidas de azufre en la oxidación de la superficie de oro son los siguientes. Para la muestra preparada en 0.6 V se obtuvo un sustrato con capas adsorbidas (Fig. 4.69) lo cual se pudo observar mejor en la Fig. 4.70 en 3D. El arreglo de átomos en la capa superior es ordenado, lo cual se puede observar en la Fig. 4.71, con distancias interatómicas entre 0.434 y 0.435 nm, lo cual no se esperaba por el potencial en que se hizo la muestra, lo que puede estar sucediendo es que empiezan a desorberse las capas superiores, esto también sugiere que la monocapa inicial adsorbida es la que dirige la forma en que se arreglaran las capas superiores.

Para la muestra de 0.8 V no se encontró un arreglo definido en toda la superficie (Fig. 4.72), es de esperarse que sea debido a la desorción y oxidación de las especies de azufre, con la consecuente oxidación de la superficie de oro.



Capa adsorbida de polisulfuro de 0.101 nm.

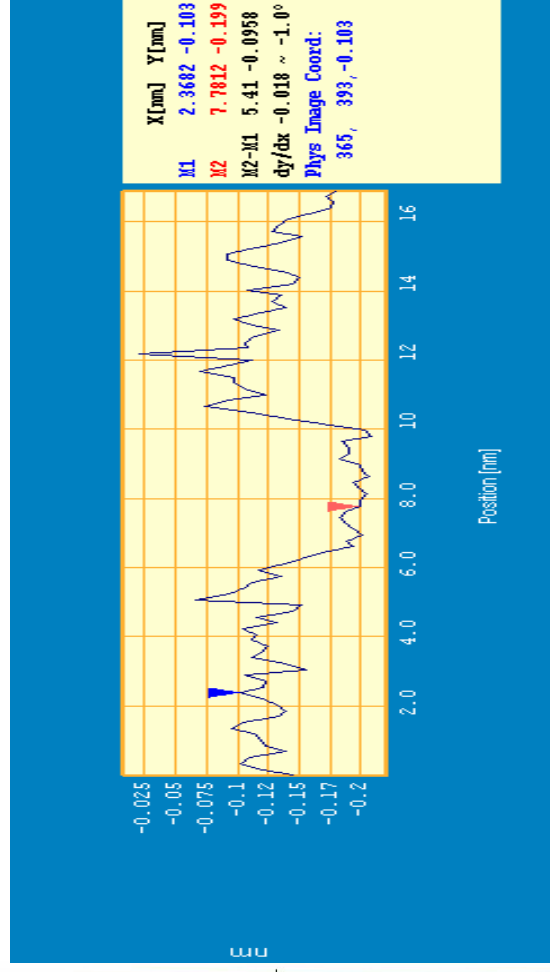


Fig. 4.67 Imagen tridimensional de STM ex - situ de Au(111) -S modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ preparado en 0.2 V por 3 minutos. (Vista superior)

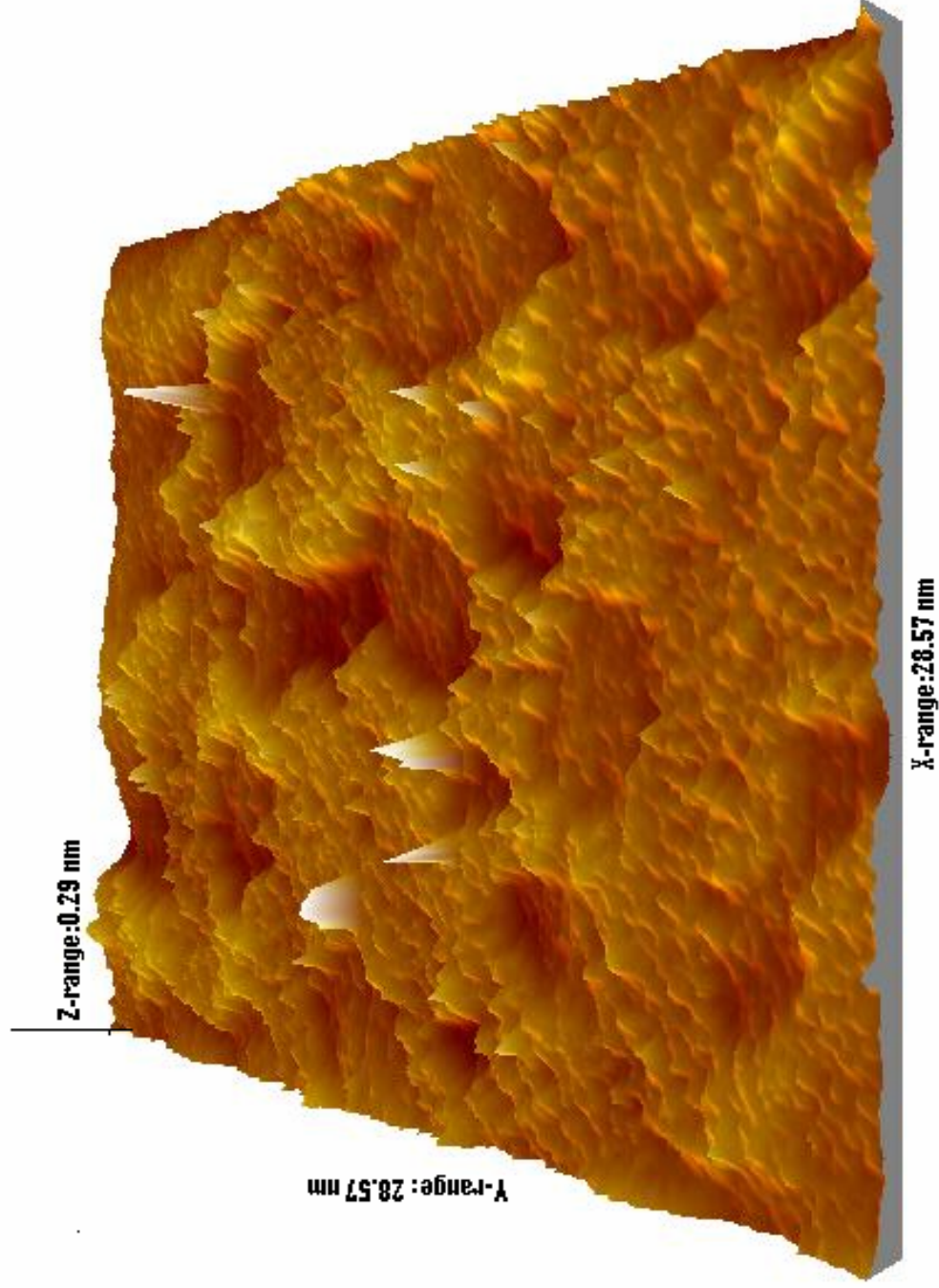


Fig. 4.68 Imagen en 3D de STM ex - situ de Au(111) –S modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ preparado en 0.2 V por 3 minutos.

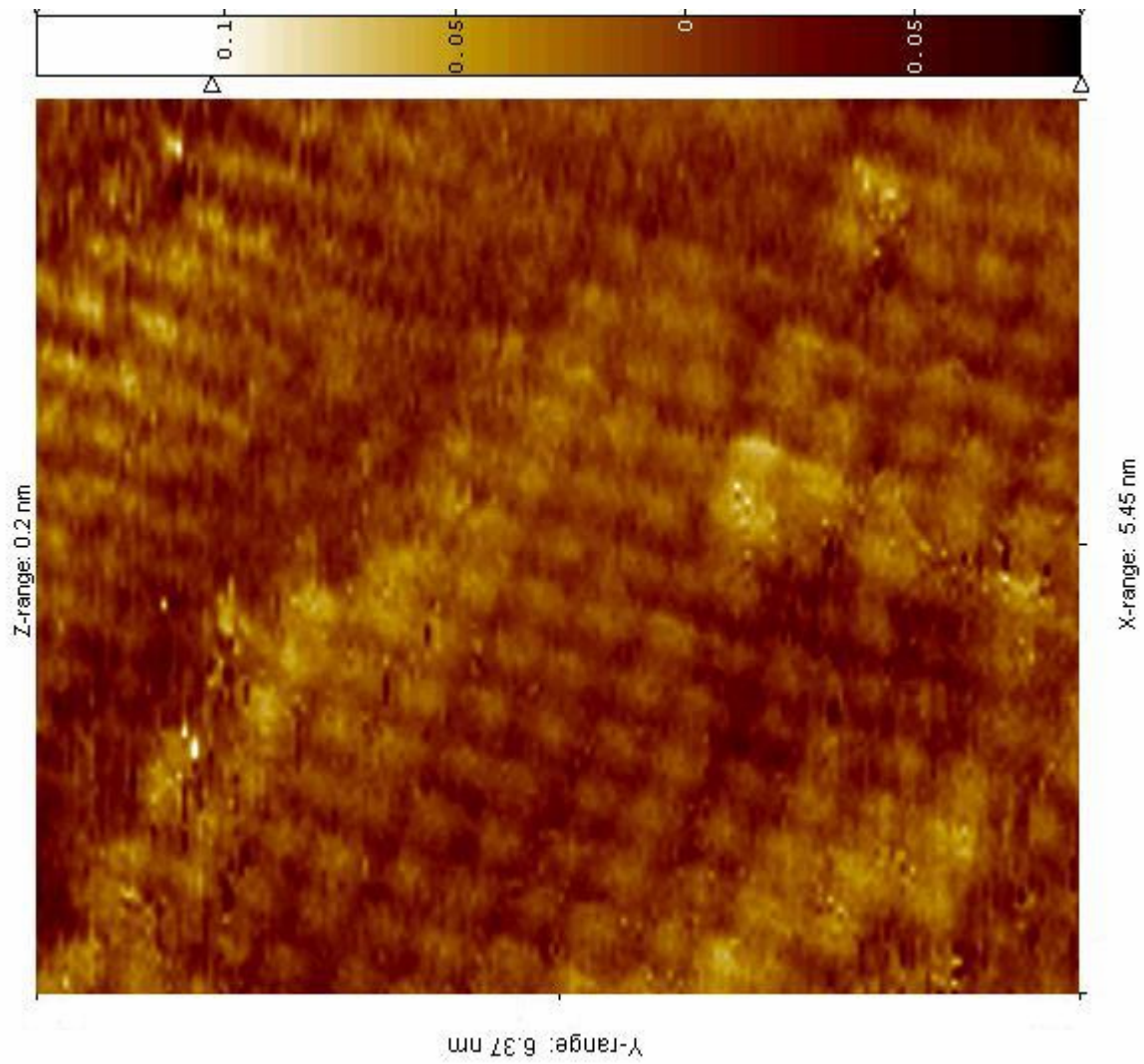


Fig. 4.69 Imagen tridimensional (vista superior) de STM ex – situ de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ preparado en 0.6 V por 3 minutos.

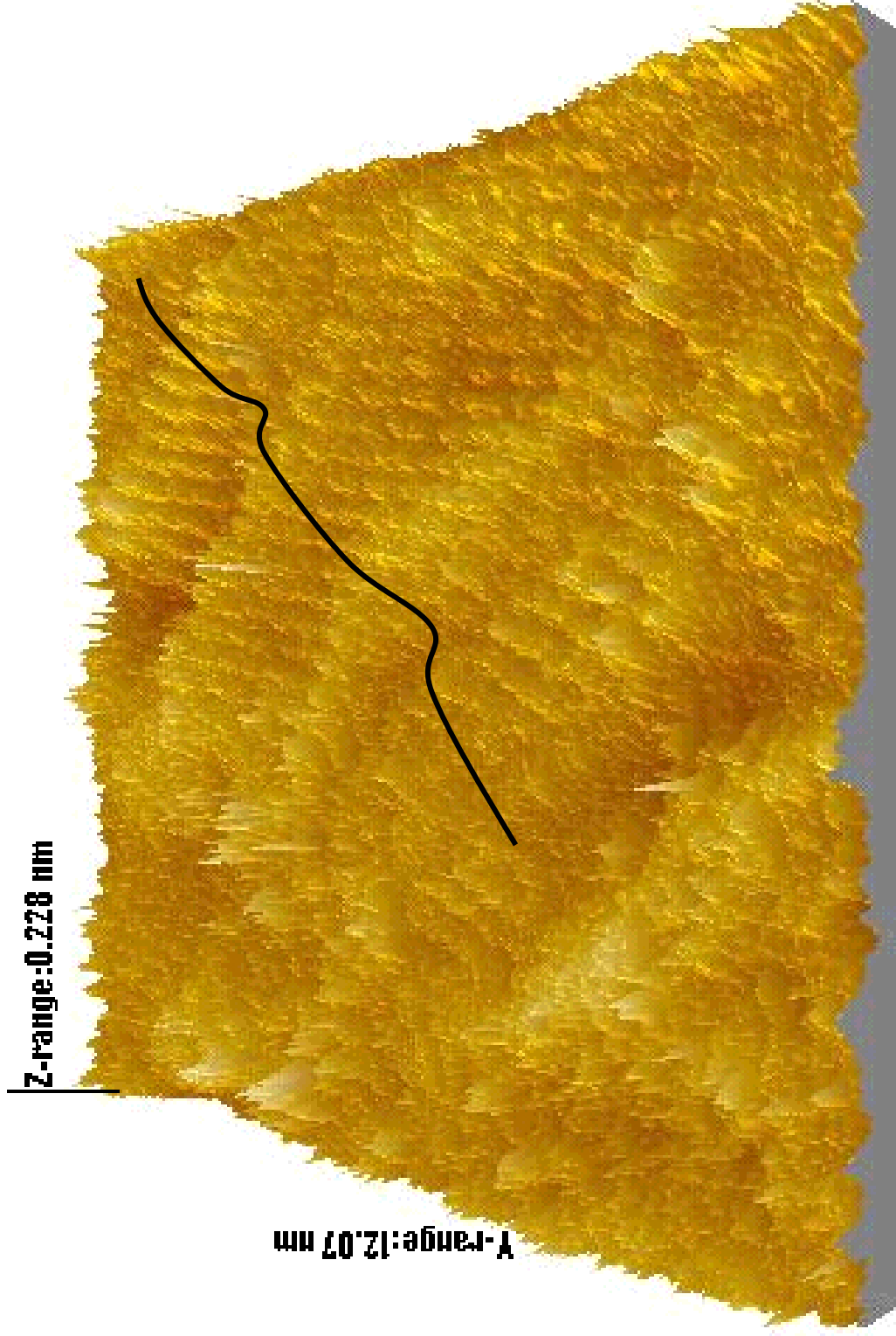


Fig. 4.70 Imagen en 3D de STM ex – situ de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ preparado en 0.6 V por 3 minutos. Se observan capas adsorbidas de azufre.

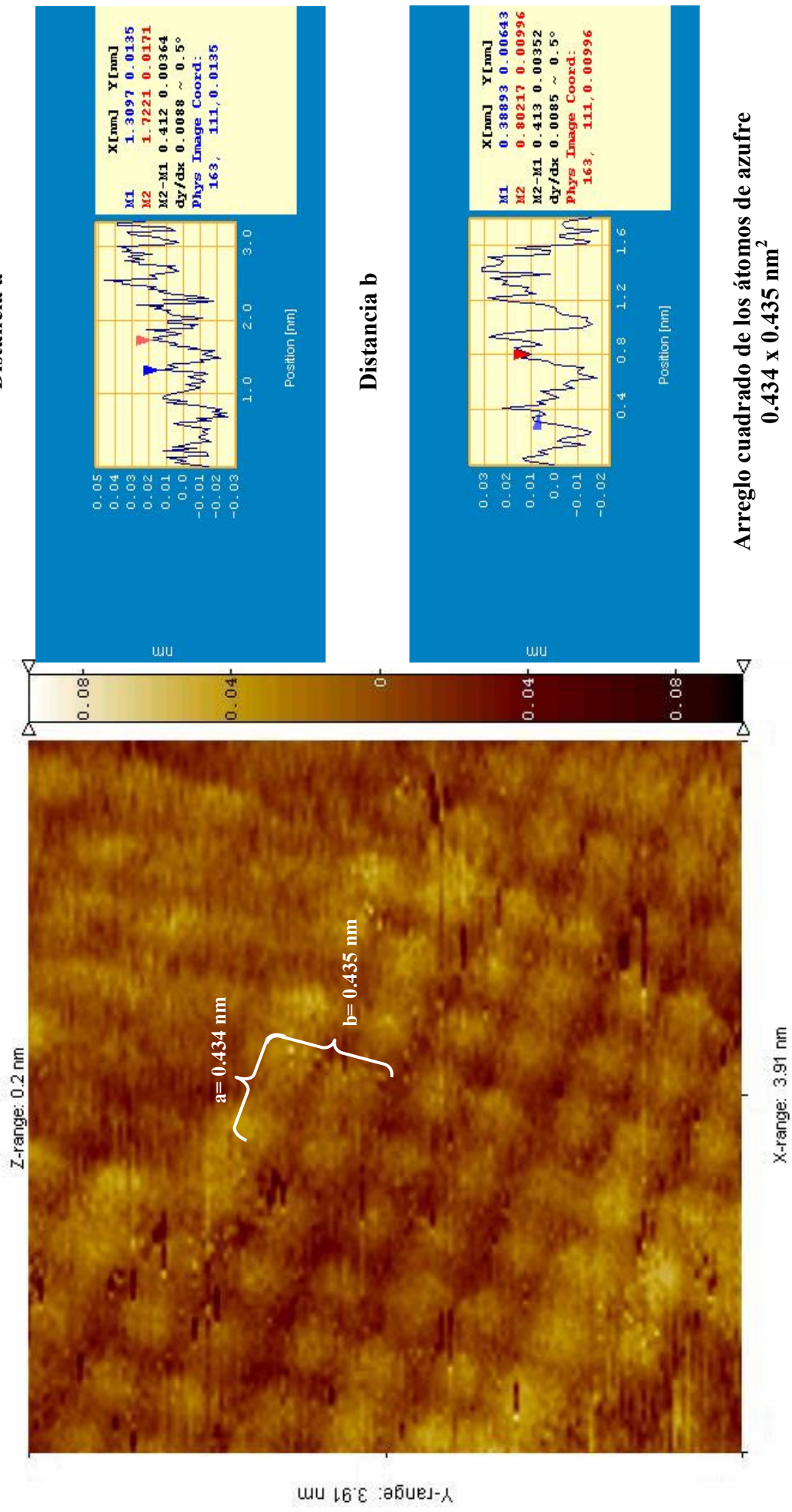


Fig. 4.71 Imagen tridimensional de STM ex – situ de Au(111) modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ preparado en 0.6 V por 3 minutos. (Vista superior)

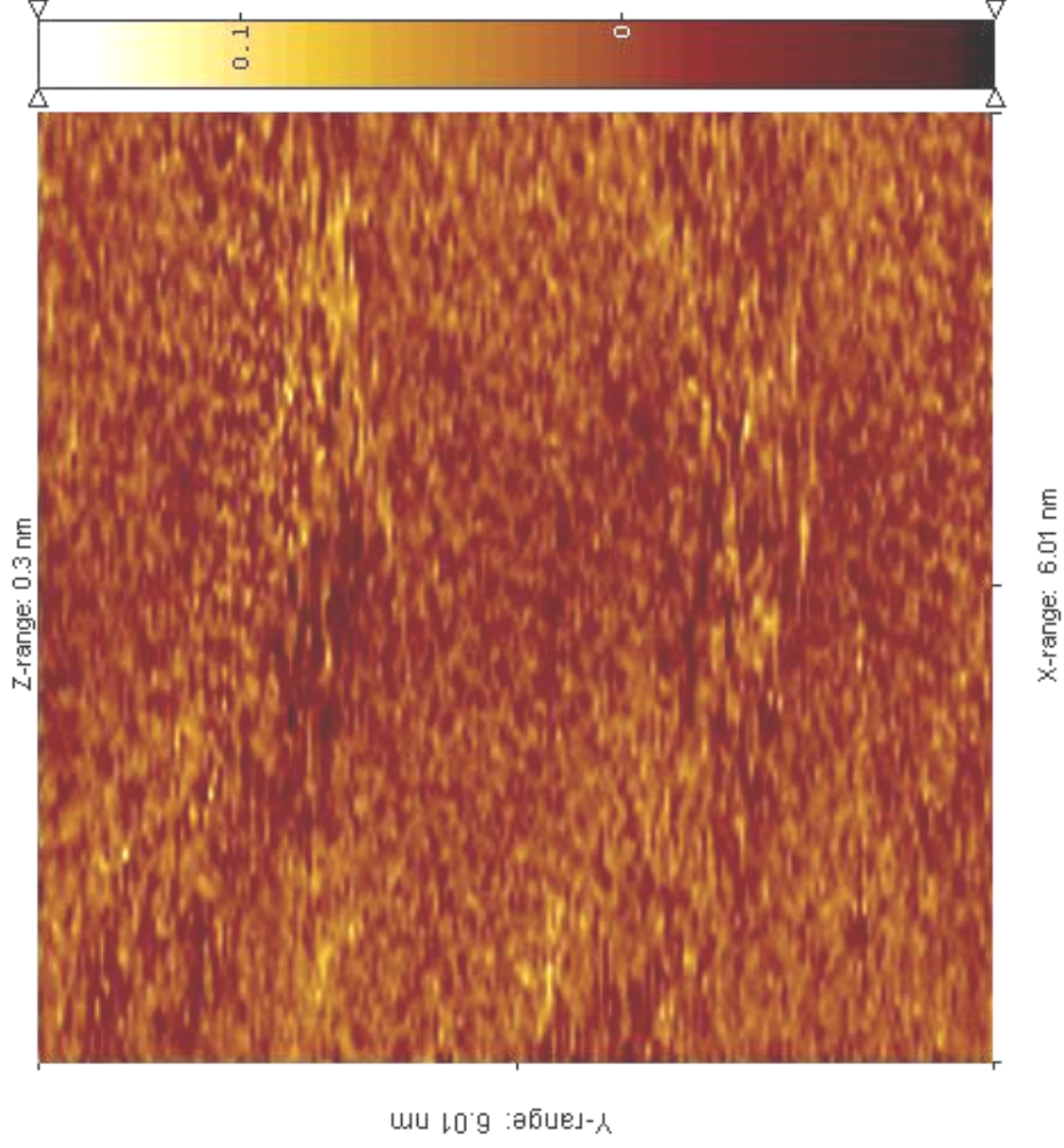


Fig. 4.72 Imagen tridimensional de STM *ex-situ*, de Au(111) –S modificado en solución de $\text{Na}_2\text{S } 1 \times 10^{-4} \text{ M} + \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ preparado en 0.8 V por 3 minutos. (Vista superior)

4.5.3 Resultados de la visualización por STM de la superficie de Au(111) modificada con moléculas organosulfuradas: Tiourea y Tioacetamida.

Au(111) modificado con Tiourea

Al igual que con el ión sulfuro, los potenciales de preparación de los sustratos modificados con tiourea fueron: -0.7 V, -0.32 V, -0.2 V, 0.6 V y 0.8 V. Para la muestra de -0.32 V no se obtuvieron resultados satisfactorios, entonces se presentan los resultados para las restantes muestras (ver Fig. 4.73).

a) Au(111) modificado con Tiourea con potencial controlado en -0.7 V.

Como se puede observar en la Fig. 4.74 las moléculas de tiourea forman un arreglo hexagonal al igual que los átomos de azufre cuando forman la estructura de $Au(111) - (\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - S$, el análisis de Fourier que se le realizó a esta imagen muestra que efectivamente las moléculas de tiourea forman un arreglo hexagonal, sin embargo también muestra que este arreglo no es preciso pues los puntos del patrón de la imagen analizada no están definidos como sucede con los casos de la imagen de HOPG descrita en el capítulo 3 y de la imagen de alta resolución de la superficie de Au(111) descrita en el punto 4.4.1., este arreglo también presentan los alcanotioles (Vericat, 2001)^{28,61} y tetrametiltiourea (Bunge, 1995).²⁷ El tamaño de las moléculas de tiourea encontradas por STM es de 0.245 nm y es similar al encontrado por PC Spartan Plus de N-N de 0.2375 nm. En la Fig. 4.75 se muestran las estructuras que forman las moléculas de tiourea una con las dimensiones de 0.410 nm x 0.468 nm y la otra con distancias semejantes a los átomos de oro (0.299 nm x 0.304 nm), la diferencia entre el arreglo que forman los átomos de azufre y la molécula esta en que ésta última logra un arreglo más compacto, por cada átomo de oro superficial hay una molécula adsorbida.

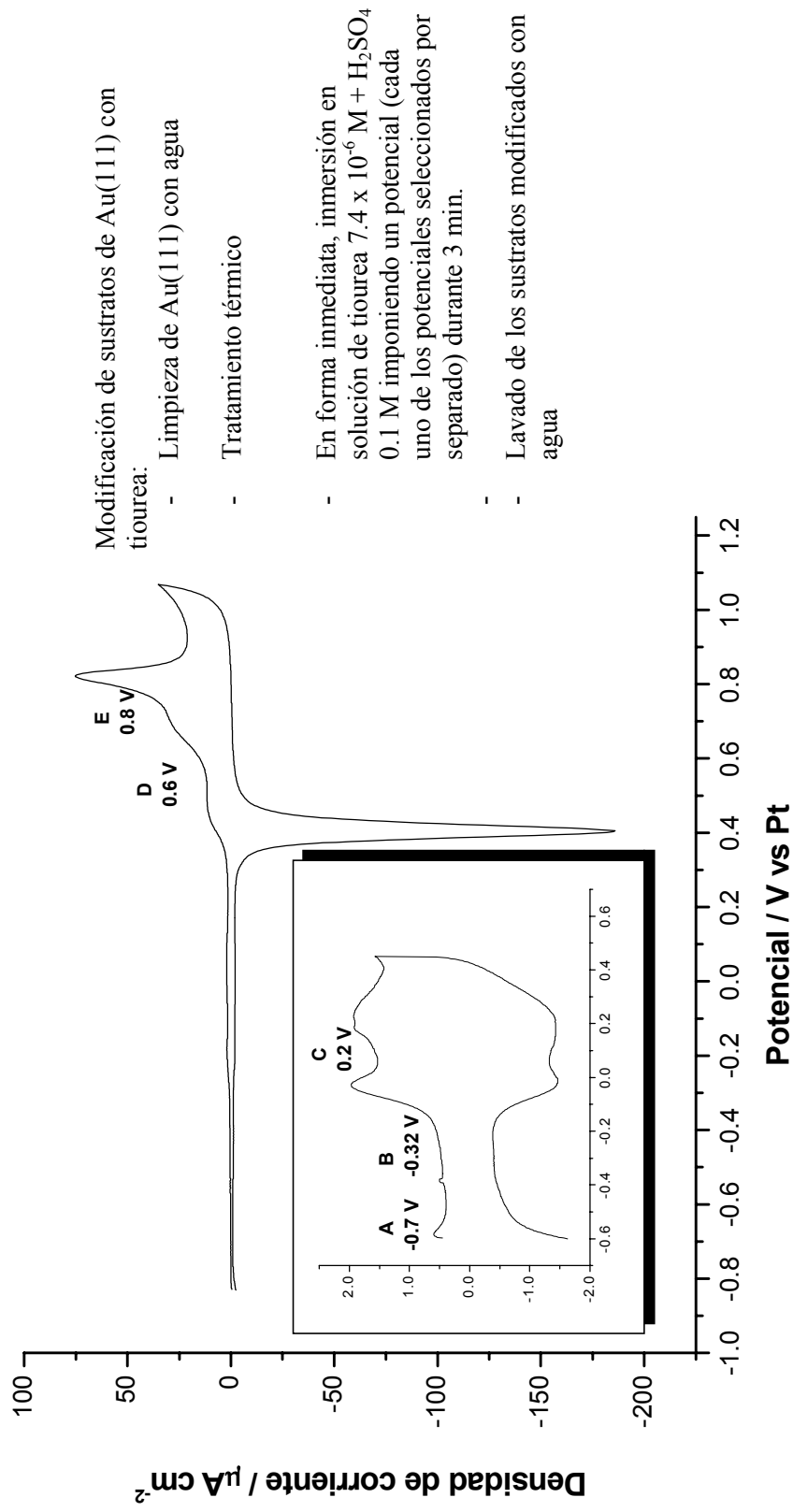


Fig. 4.73 V.C. de Au(111) en solución de H_2SO_4 $0.1 \text{ M} + \text{tiourea } 7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$, A) muestra preparada en -0.7 V antes de la oxidación de tiourea, B) preparación en 0.2 V para observar la oxidación de tiourea, C) muestra preparada en 0.6 V y D) muestra preparada en 0.8 V debido a la oxidación de la superficie de Au(111).

De acuerdo al arreglo y las dimensiones que se encontraron se proponen dos modelos de adsorción para la molécula de tiourea (Fig. 4.76). El primero corresponde a un adsorción ordenada de las moléculas de tiourea, adsorbiéndose en sitios *interticio-intersticio-sobre el átomo de oro^c-intersticio-intersticio*, que permite la formación del arreglo hexagonal, con la formación de la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -tiourea. El segundo modelo también siguiendo el mismo tipo de adsorción *interticio- intersticio-sobre el átomo de oro-intersticio-intersticio*, con diferente orientación de las moléculas de tiourea, sin embargo aquí no hay posibilidad de formar la celda de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$, solo hay formación de la estructura Au(111)-(1x1)-tiourea. El tipo de interacciones para estos arreglos podrían ser entre el N de una molécula y el H del grupo amino de la molécula de tiourea vecina. Al tener distancias tan cercanas entre las moléculas de tiourea se desconoce si hay polimerización de las moléculas al adsorberse. Estos modelos difieren ligeramente al presentado por Azzaroni en el 2000³⁵ donde presentan un modelo en el que los sitios de adsorción son en los sitios de Au(111) *intersticio-sobre el átomo de oro-intersticio* pero se coincide en el arreglo hexagonal que presentan los alcanotioles. Las moléculas de tiourea en 3-D se presentan en la Fig. 4.77.

b) Au(111) modificado con tiourea con potenciales controlados en 0.2 V, 0.6 V y 0.8 V.

Las muestras preparadas en 0.2 V y 0.6 V (Fig. 4.78 y 4.79) muestran una superficie de oro cubierto con material orgánico aparentemente desorganizado y no se pudo obtener mejor resolución de las imágenes en ambos casos. Para la muestra preparada en 0.8 V (Fig. 4.80) se obtuvo una superficie limpia con un arreglo hexagonal de átomos, con dimensiones y ángulos que demuestran que se trata de átomos de oro, esto puede observarse mejor en la imagen en 3D (Fig. 4.81).

^c El sitio *sobre el átomo* de oro es conocido en ingles como el sitio *top*.

Análisis de Fourier

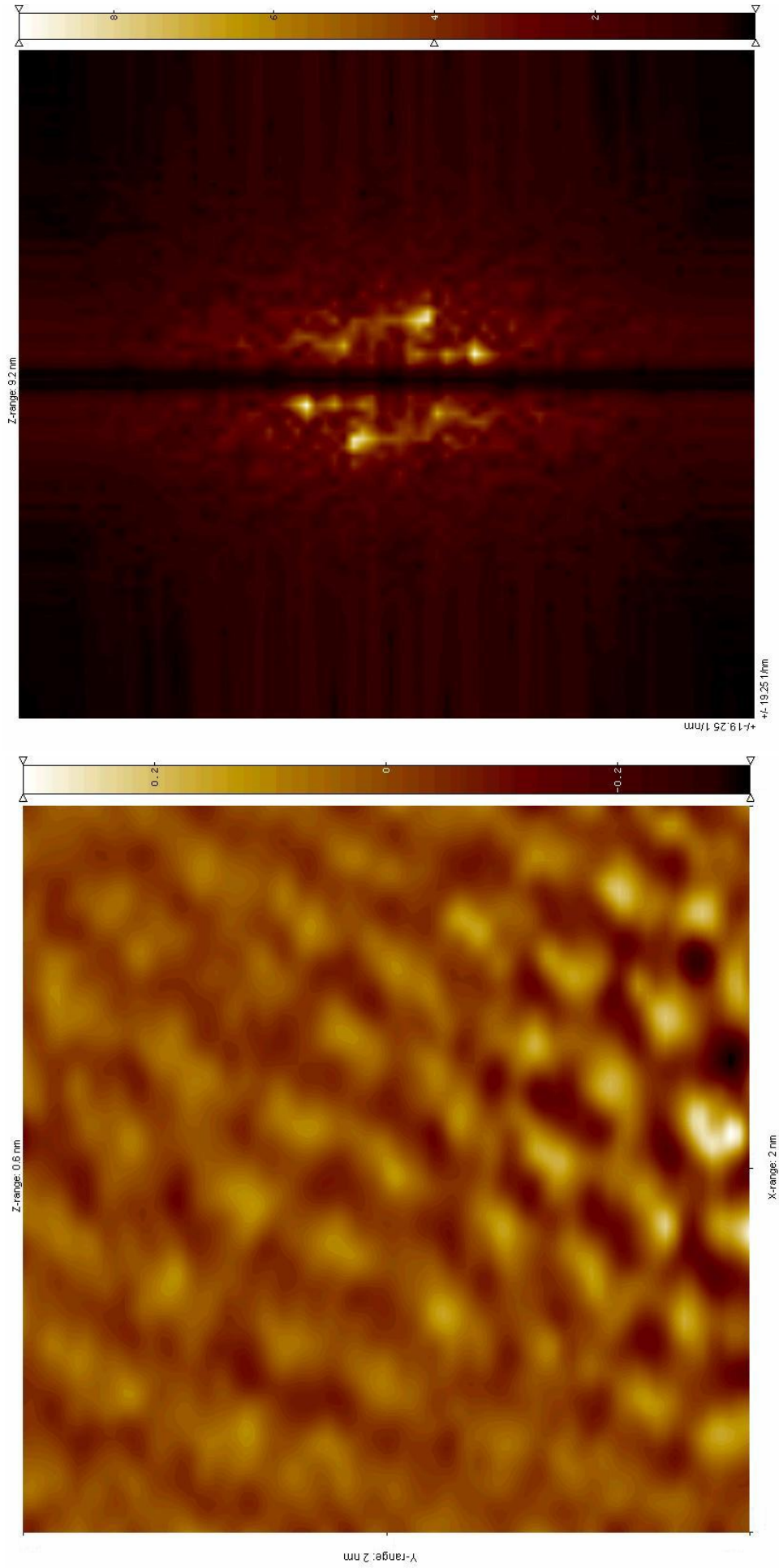
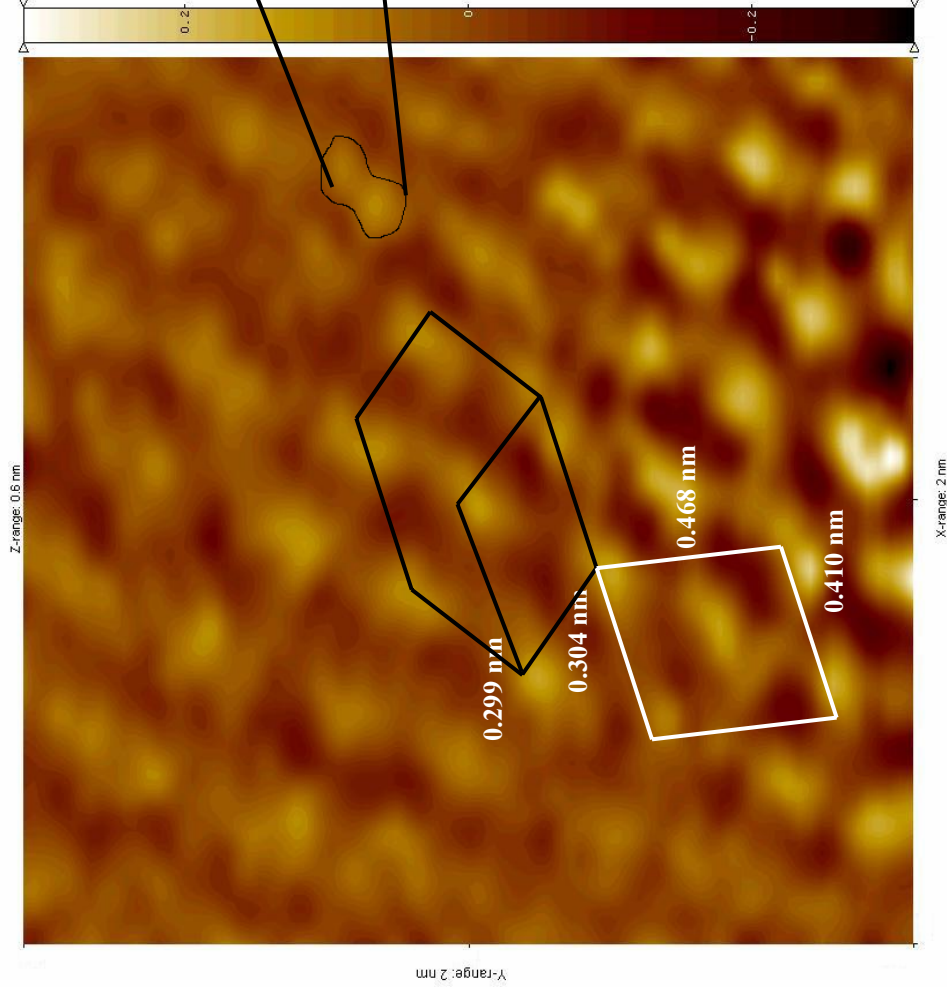
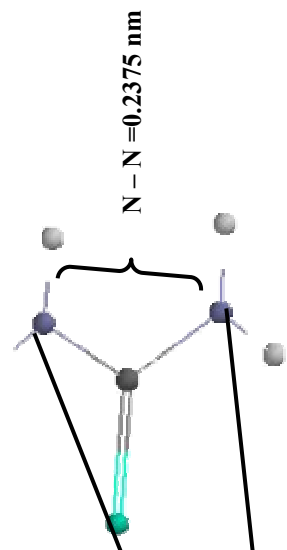


Fig. 4.74 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tiourea 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min. Las moléculas de tiourea adsorbidas presentan un arreglo hexagonal.



Tamaño de la molécula de N-N calculado por PC Spartan Plus



Tamaño de molécula de tiourea por STM: 0.245 nm

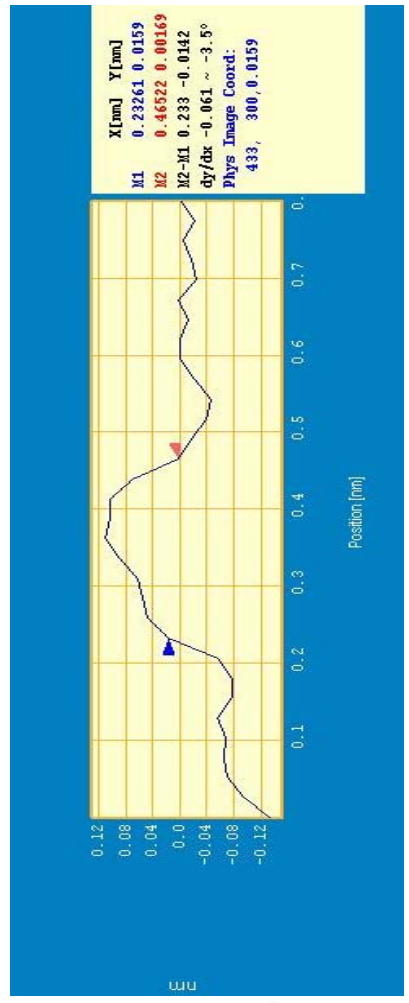
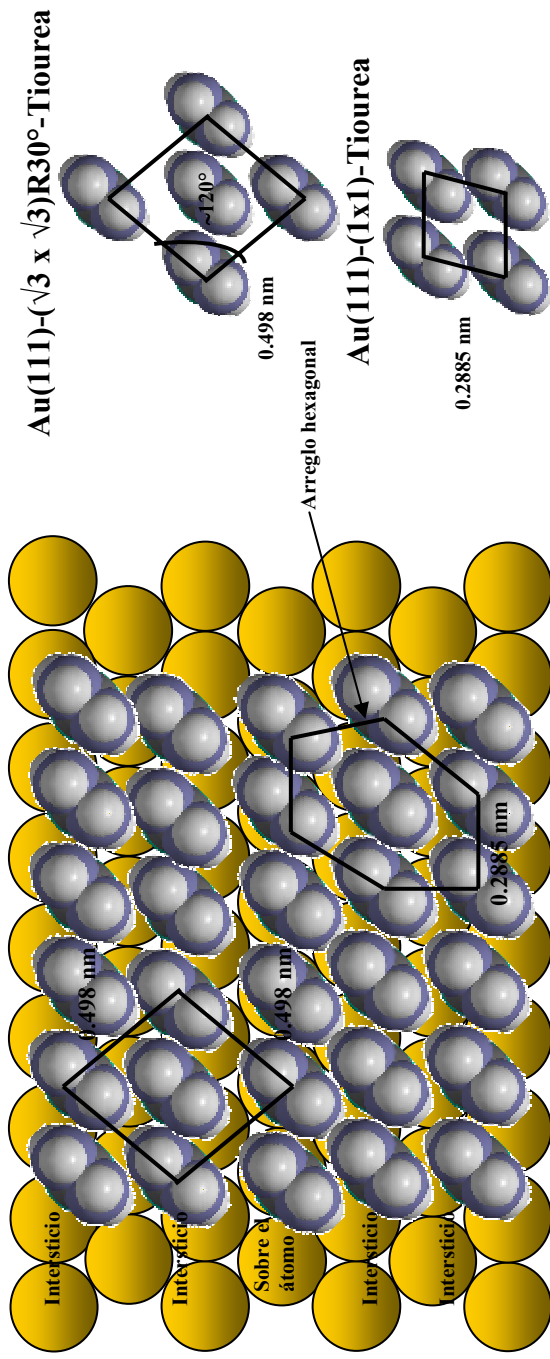


Fig. 4.75 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tiourea 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min.

Modelo 1 para la adsorción de tiourea en la superficie de oro



Modelo 2 para la adsorción de tiourea en la superficie de oro

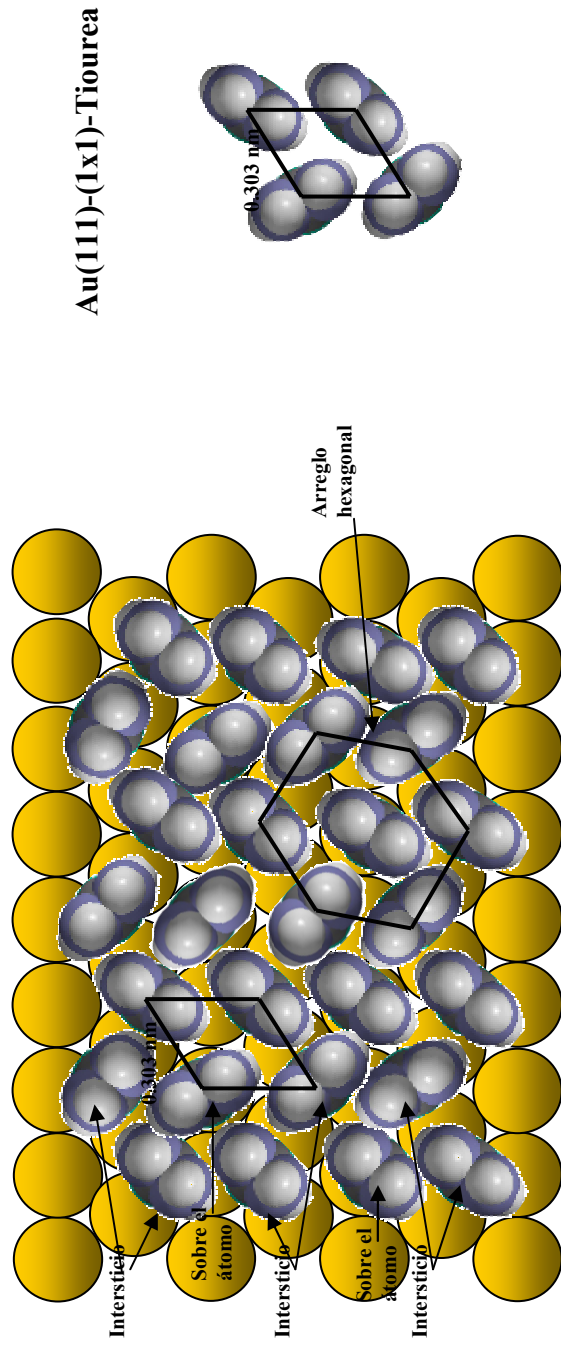


Fig. 4.76 Modelos de adsorción de la molécula de tiourea sobre sustrato de oro.

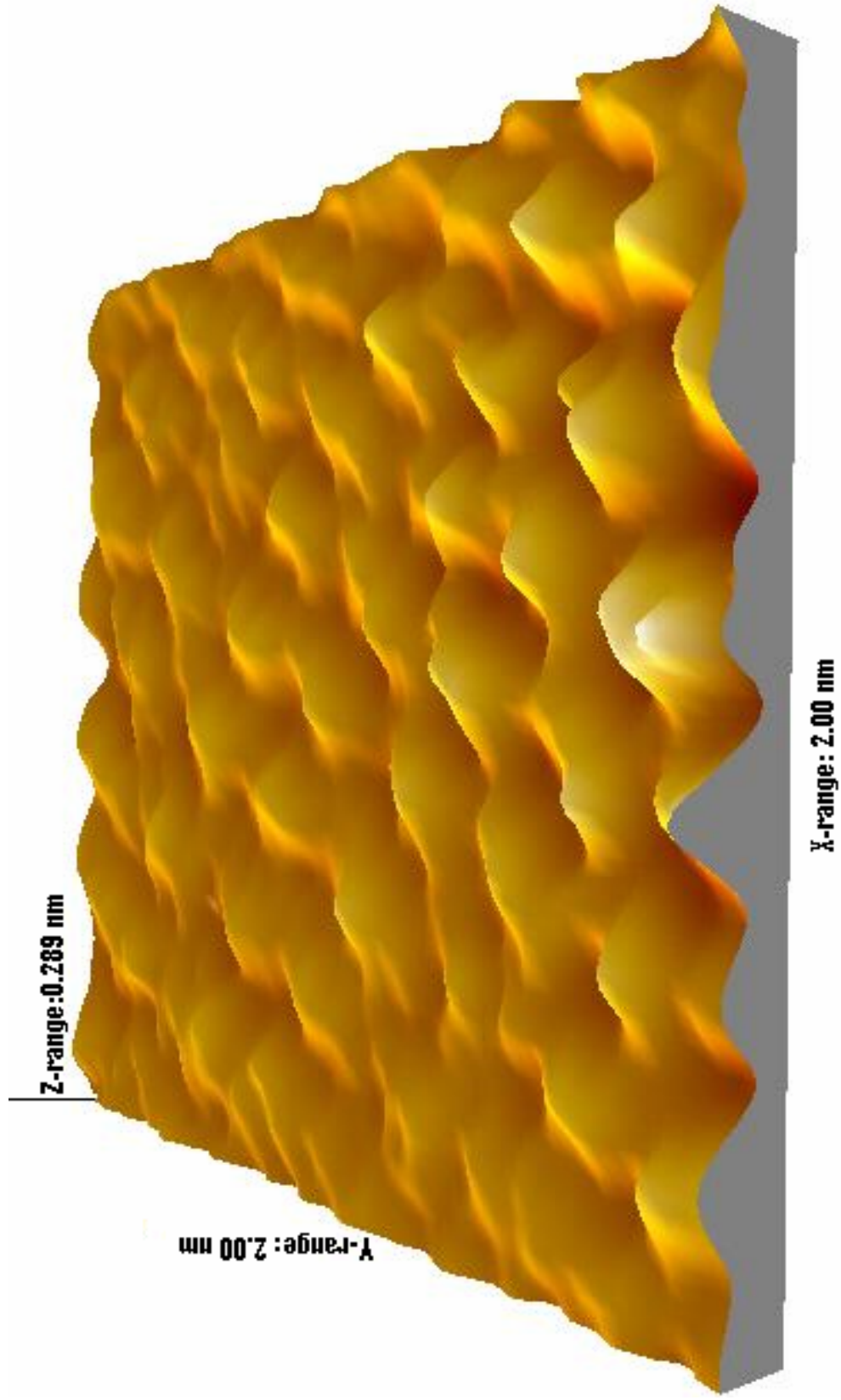


Fig. 4.77 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 $0.1 M$ + tiourea $7.4 \times 10^{-6} M$ en $-0.7 V$ por 3 min.

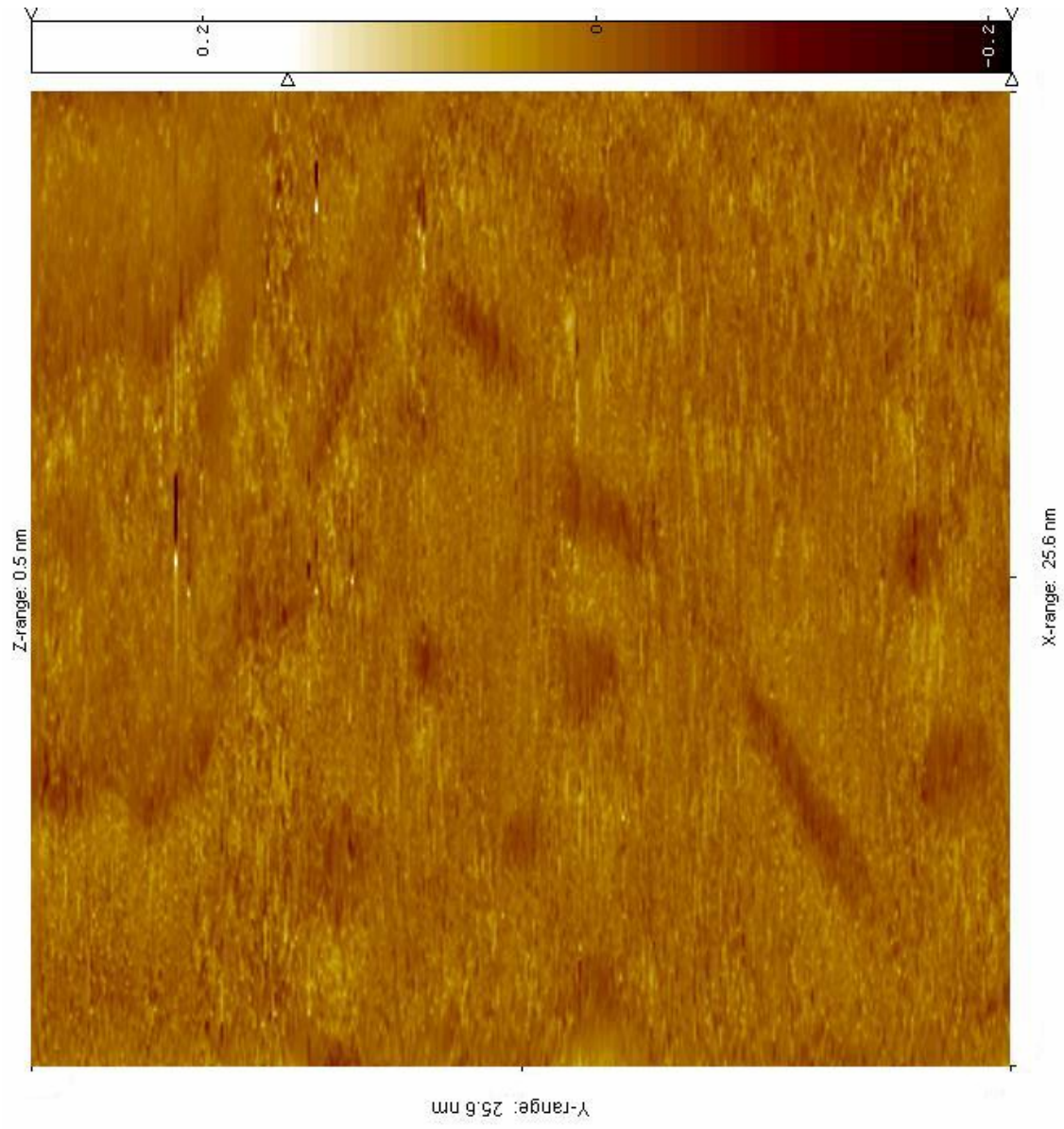


Fig. 4.78 Imagen tridimensional de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tiourea 7.4×10^{-6} M en 0.2 V por 3 min. (Vista superior)

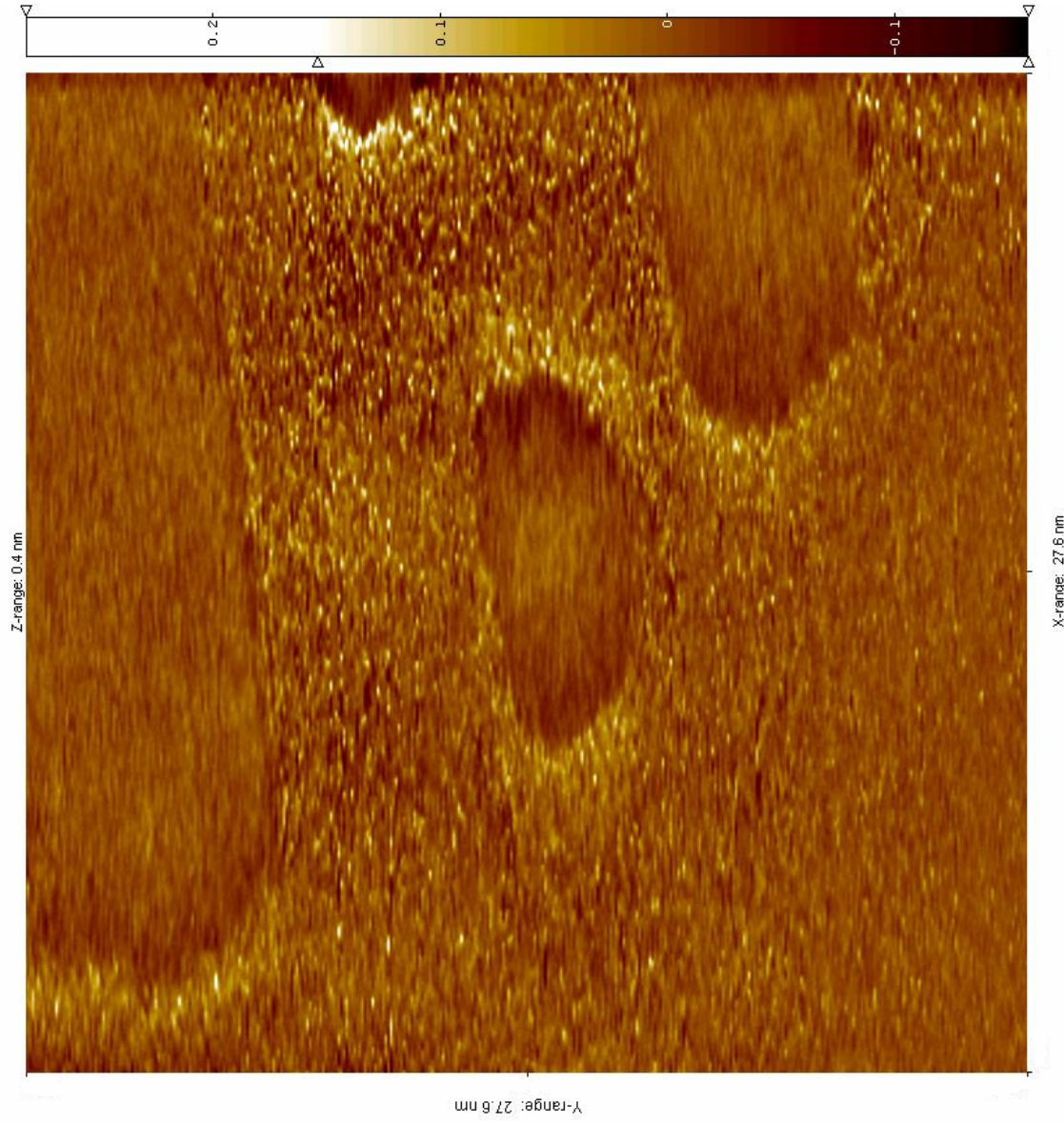
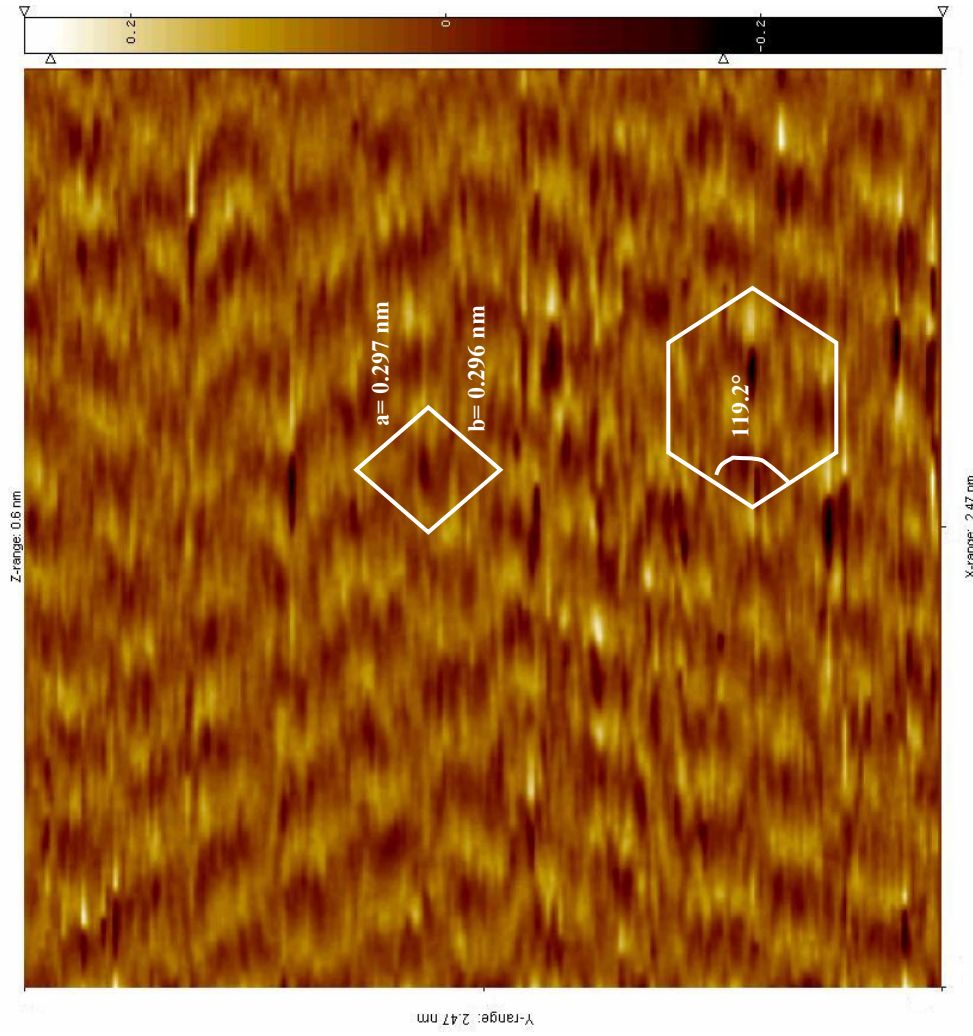
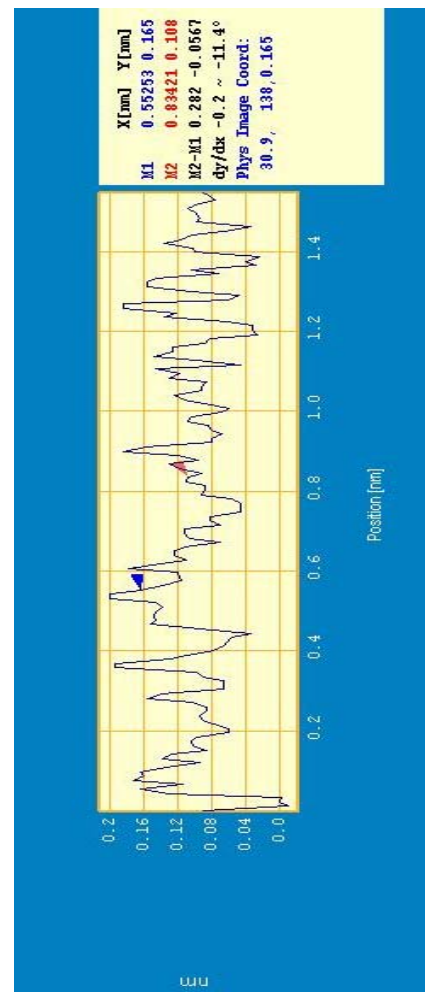


Fig. 4.79 Imagen tridimensional de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 $0.1 M$ + tiourea $7.4 \times 10^{-6} M$ en $0.6 V$ por $3 min.$ (Vista superior)



Distancia a



Distancia b

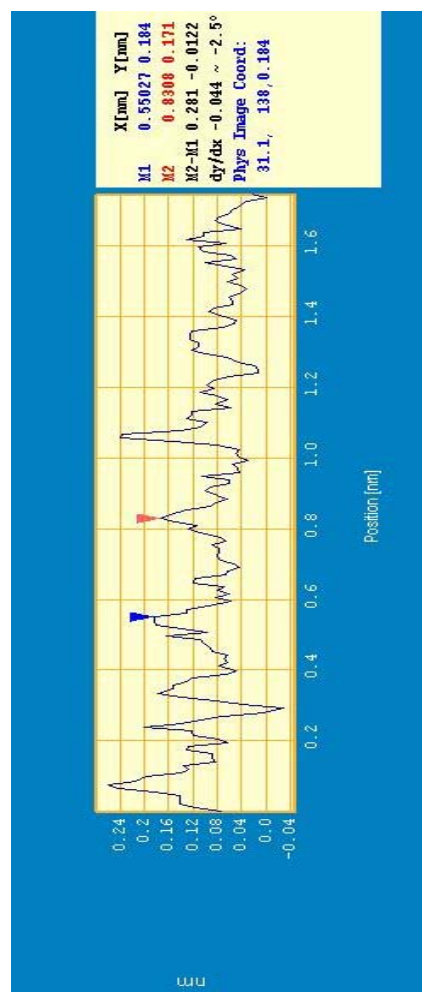


Fig. 4.80 Imagen tridimensional de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tiourea 7.4×10^{-6} M en 0.8 V por 3 min. (Vista superior)

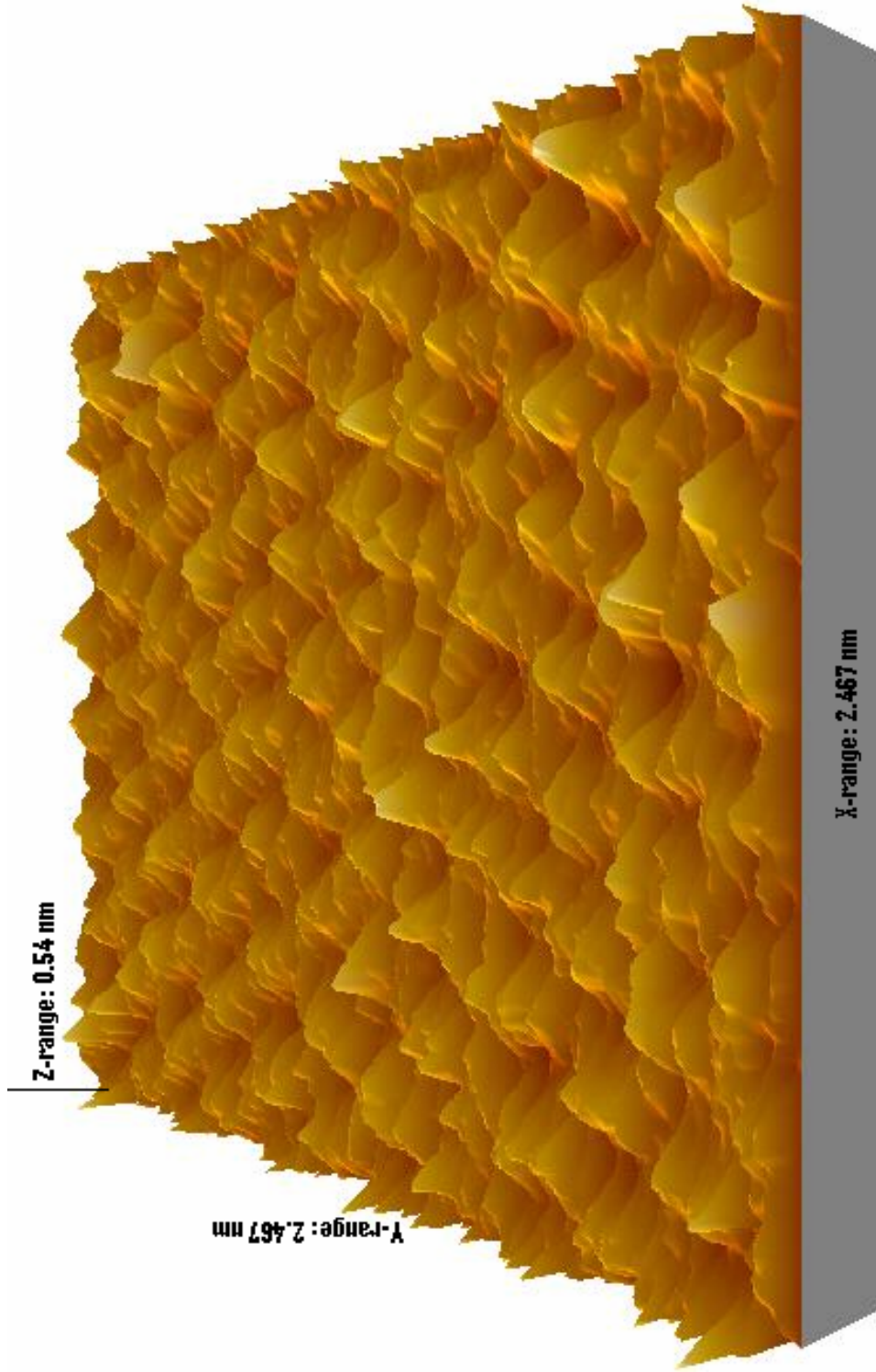


Fig. 4.81 Imagen en 3D de sustrato de Au(111) modificado en solución de H_2SO_4 0.1 M + tiourea 7.4×10^{-6} M en 0.8 V por 3 min. (Vista superior)

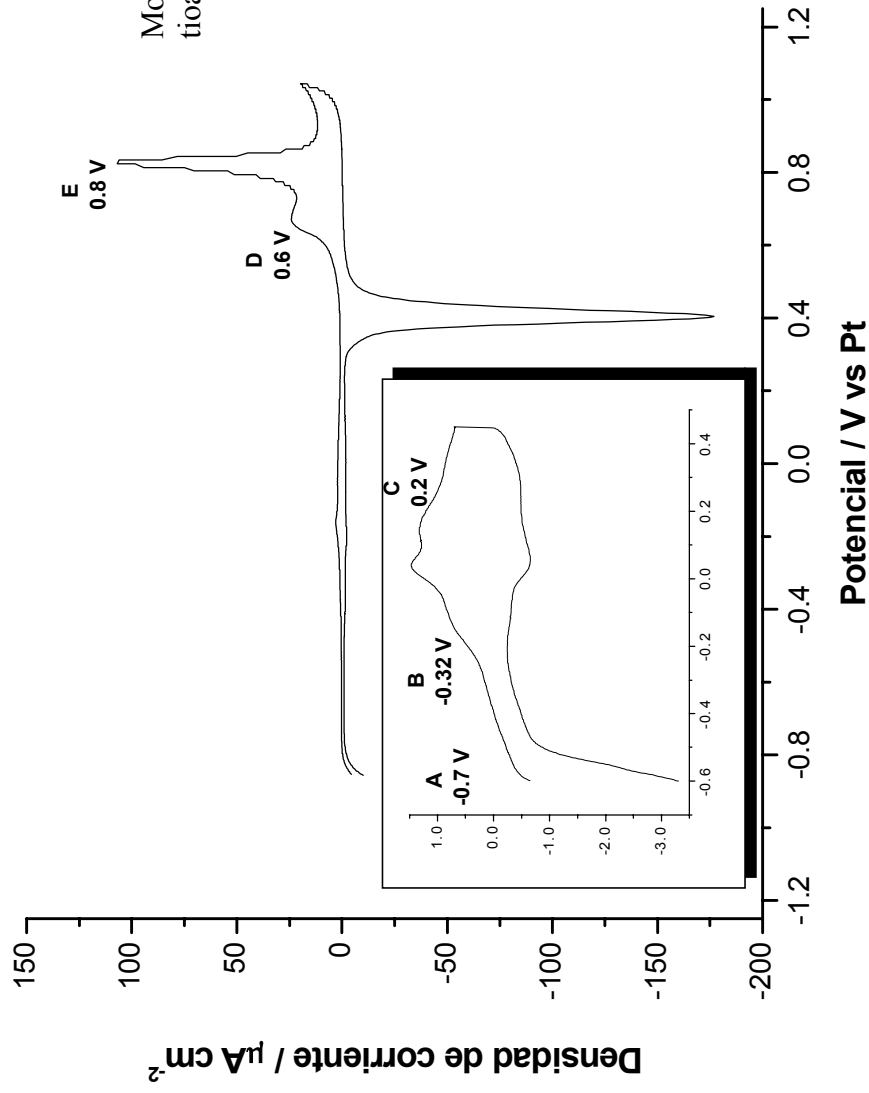
Au(111) modificado con Tioacetamida

Los potenciales de preparación de muestras modificadas con tioacetamida se muestran en la Fig. 4.82. Para la muestra preparada en 0.6 V no se obtuvieron imágenes con resolución, por lo que solo se presentan imágenes para los restantes potenciales en que se prepararon muestras.

a) Au(111) modificado con tioacetamida con potencial controlado de -0.7 V.

Al igual que con molécula de tiourea se obtuvo alta resolución sustrato de Au(111) modificado con tioacetamida en el potencial impuesto de -0.7 V. En la Fig. 4.83 se pueden observar terrazas de 20.4 nm, con una separación entre ellas de 0.133 nm, esto sugiere que hay una monocapa adsorbida de tioacetamida. Al realizar los trabajos de visualización con STM se encontraron dos imágenes sucesivas de alta resolución, las cuales se cree pertenecen a moléculas de tioacetamida. Estas imágenes se analizaron en detalle.

La primera se presenta en la Fig. 4.84, las moléculas muestran un arreglo hexagonal, el cual es confirmado por el análisis de Fourier que se le realizó a la imagen de la Fig. 4.84, este análisis muestra que las moléculas de tioacetamida pueden tener la misma orientación pero por algún efecto algunas moléculas se mueven ligeramente en otra dirección, por lo cual la imagen del análisis de Fourier no presentan los seis puntos definidos del arreglo hexagonal como sucede en los casos del HOPG y sustrato de Au(111). El tamaño encontrado por molécula en STM es de 0.2711 nm que es aproximado al encontrado por PC Spartan Plus de 0.2444 nm del C del metil hasta el N del grupo amino de la tioacetamida (ver Fig. 4.85). La distancia de 0.304 nm indican que la adsorción de la molécula esta relacionada con el arreglo de los átomos de oro del sustrato, es decir, si la distancia interatómica entre átomos de oro es de 0.2885 nm, entonces la molécula tiene dos posibles formas de adsorción ya sea en los sitios *sobre el átomo* ó los *intersticios* con respecto al sustrato de oro. El obtenerse distancias entre moléculas de 0.4882 nm nos indica que hay formación del arreglo de Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) de las moléculas de tioacetamida.



Modificación de sustratos de Au(111) con tioacetamida:

- Limpieza de Au(111) con agua.
- Tratamiento térmico.
- En forma inmediata, inmersión en solución de tioacetamida $7.4 \times 10^{-6} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 0.1 M imponiendo un potencial (los potenciales seleccionados) por 3 min.
- Lavados del sustrato modificado con agua.

Fig. 4.82 V. C. de Au(111) en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida $7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$, A) muestra preparada en -0.7 V , B) preparación en -0.32 V , C) muestra preparada en 0.2 V, D) y E) muestras preparadas en 0.6 V y 0.8 V debido a la oxidación de la superficie de Au(111).

A partir de los datos encontrados con el análisis de las imágenes de las Fig. 4.84 y Fig. 4.85 se propone un modelo (Fig. 4.86) de una probable forma de adsorción de las moléculas, aquí se plantea que todas las moléculas de tioacetamida presenten la misma orientación, el sitio de adsorción en este modelo es el llamado *intersticio* y cada uno de estos sitios se encuentra ocupado por una molécula de tioacetamida. Con este modelo se encuentran interacciones entre los hidrógenos del carbono del metil de una molécula de tioacetamida con el N de la molécula vecina. De las estructuras encontradas una corresponde a Au(111)-(1x1)-tioacetamida que indica que las moléculas están adsorbidas en sitios que tienen una separación de 0.2885 nm, la cual es la distancia interatómica de los átomos de oro. La otra estructura es Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R-30°-tioacetamida y es aquella encontrada para el sustrato de Au(111) modificado con azufre atómico en -0.7 V y para el sustrato de Au(111) modificado con tiourea en el mismo potencial. Puede suponerse entonces que las especies en estudio que contienen azufre tienen un mismo comportamiento de adsorción, la diferencia entre el arreglo encontrado para el azufre atómico adsorbido y las especies organosulfuradas al parecer lo provoca los grupos sustituyentes que están enlazados a el átomo de azufre lo cual induce a que se puedan adsorber en otros sitios en los cuales no se adsorbe el azufre atómico.

En la Fig. 4.87 se presenta en 3-D la imagen en la que se cree las moléculas de tioacetamida estén adsorbidas en el sustrato de Au(111), aquí es más evidente las desviaciones de las moléculas de tioacetamida adsorbida.

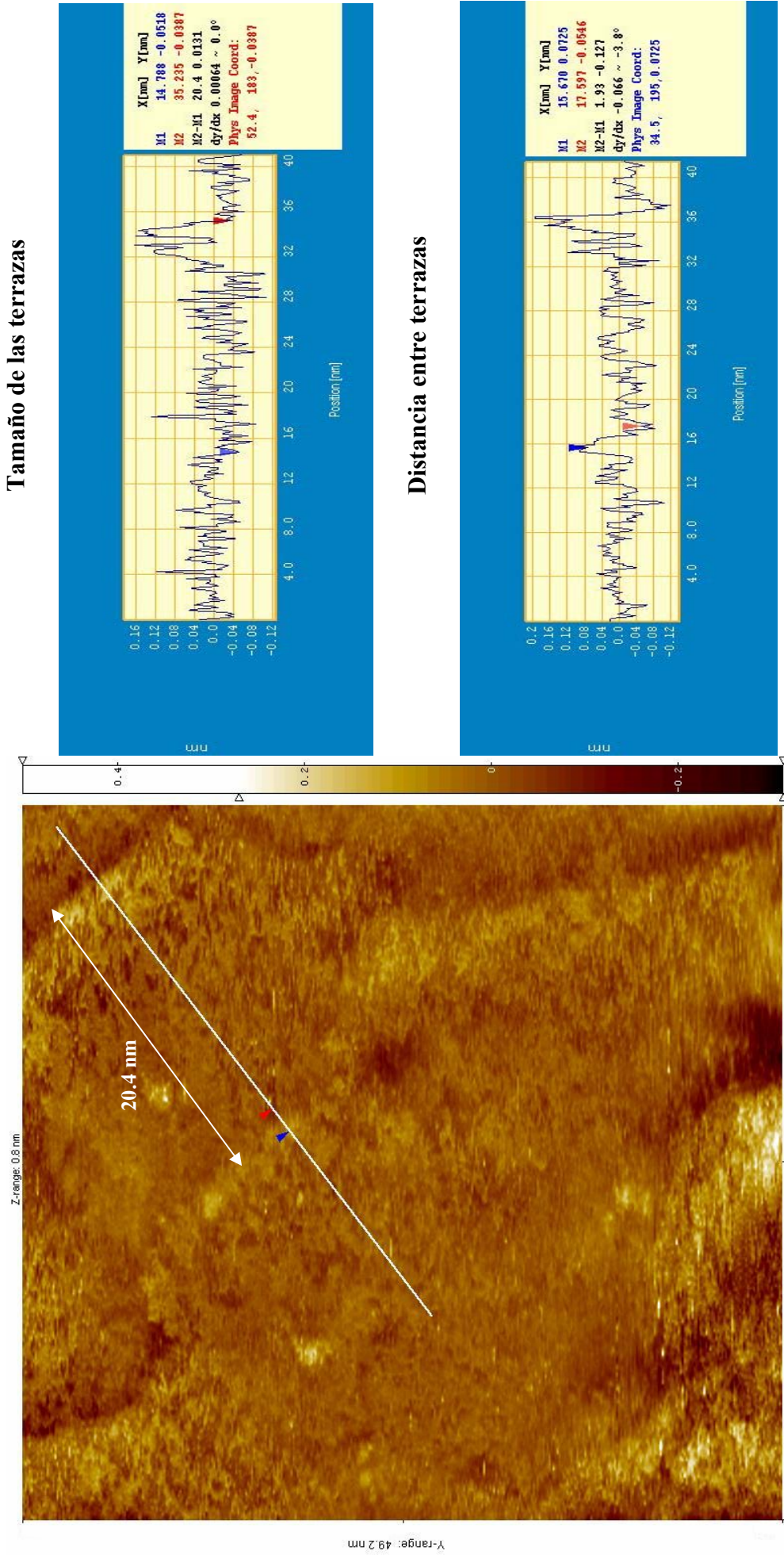


Fig. 4.83 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min. Se observan terrazas con una separación entre ellas que pueden deberse a una monocapa adsorbida de tioacetamida.

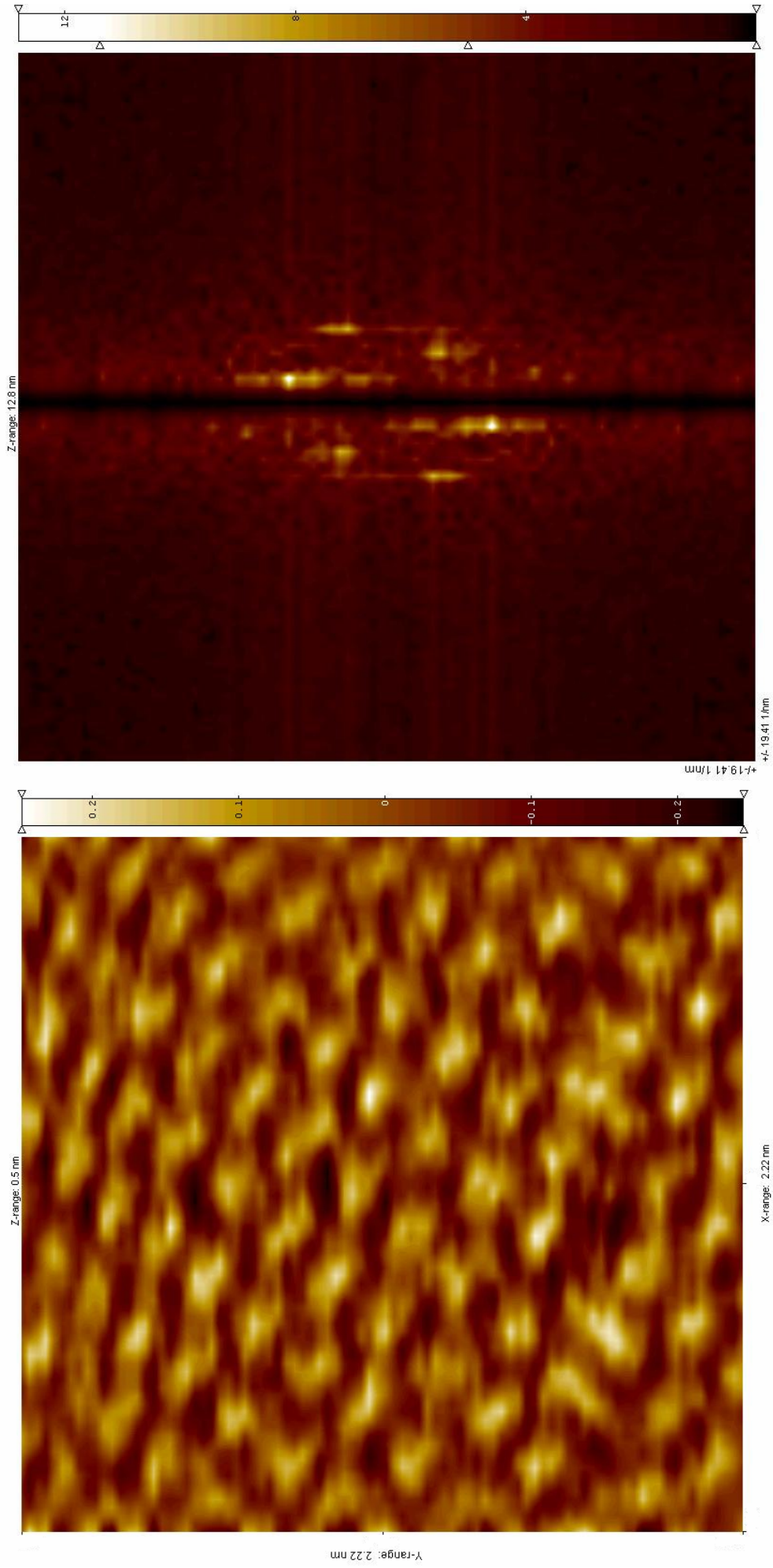


Fig. 4.84 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tiourea 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min. A la derecha se presenta el análisis de Fourier, las moléculas de tioacetamida adsorbidas presentan un arreglo hexagonal

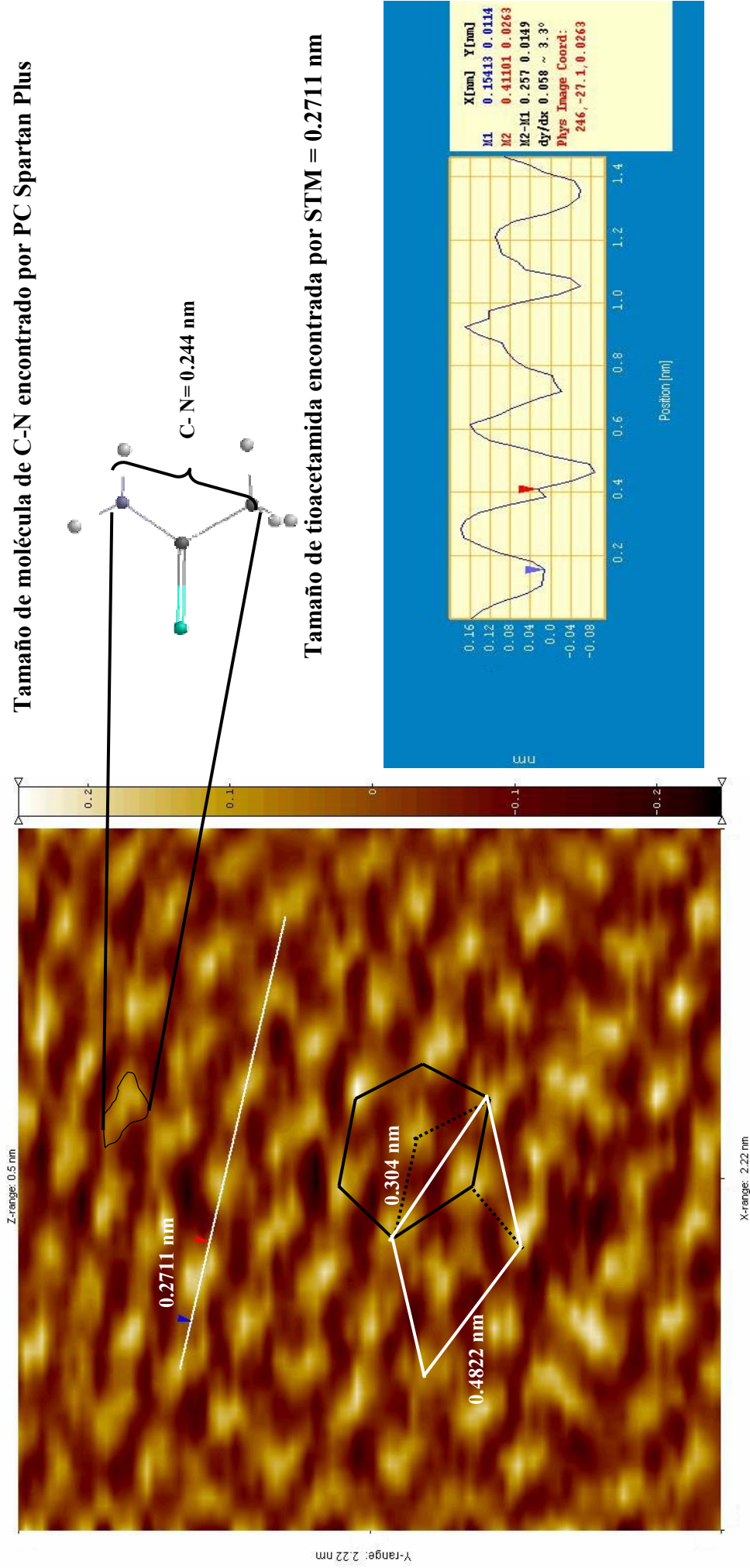
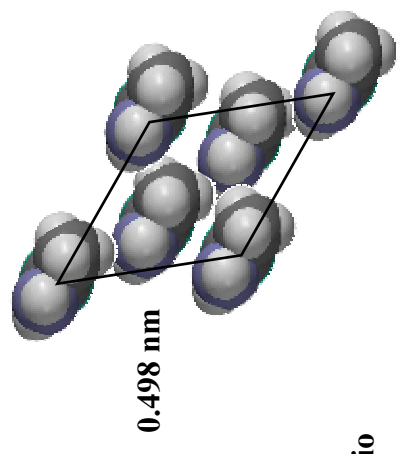
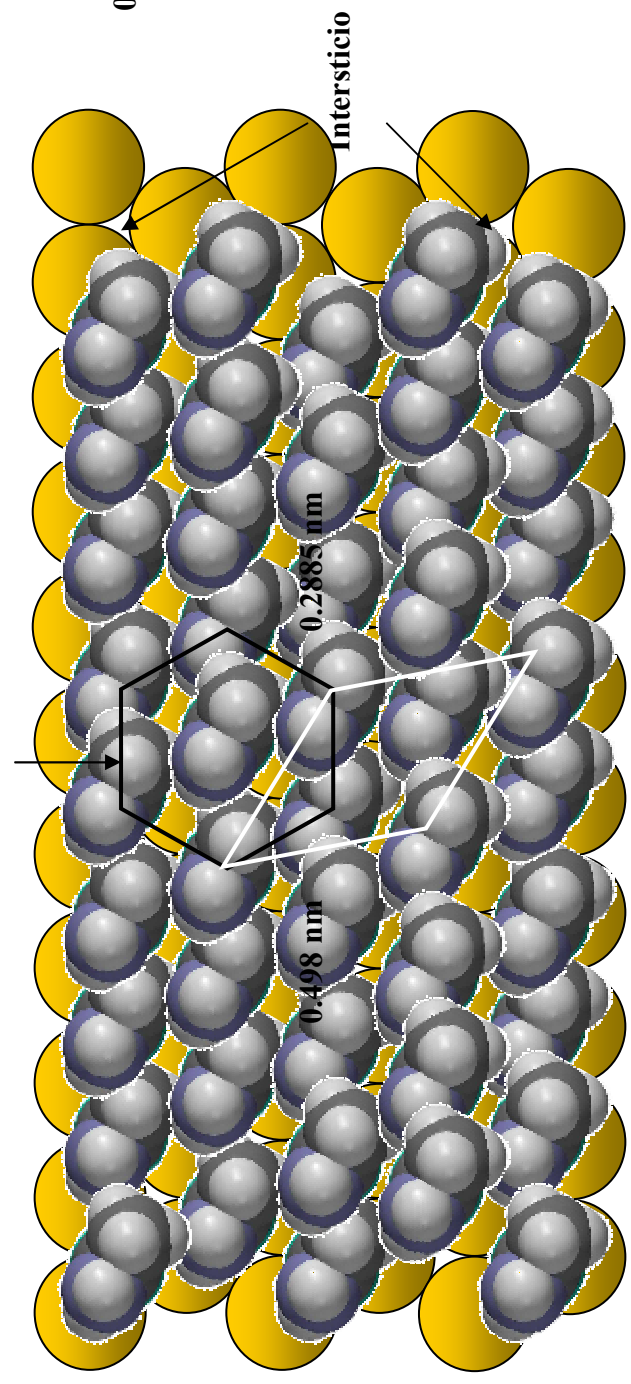


Fig. 4.85 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min.

Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° - Tioacetamida

Arreglo hexagonal



Au(111)-(1x1) - Tioacetamida

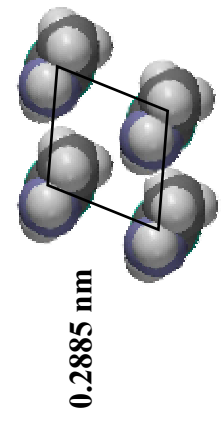


Fig. 4.86 Modelo de adsorción de la molécula de tioacetamida sobre sustrato de oro. Se señala el sitio de adsorción de las moléculas.

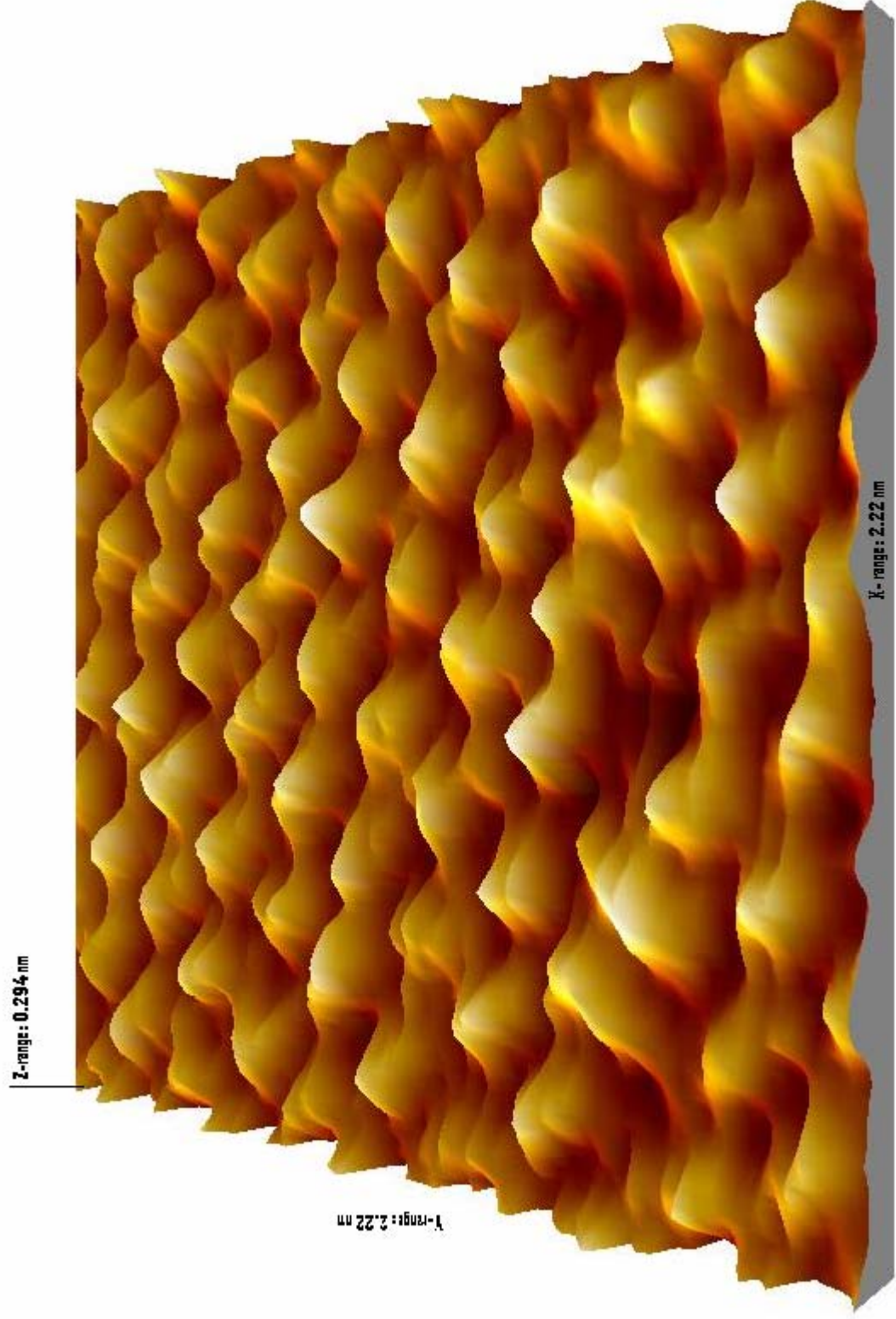


Fig. 4.87 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min.

La segunda imagen de la secuencia mencionada al inicio de los resultados de la modificación de Au(111) con tioacetamida, se presenta en la Fig. 4.88 que muestra un arreglo diferente de las moléculas de tioacetamida adsorbidas sobre el sustrato de oro, era de esperarse una continuidad ó similitud del arreglo que presenta la primera imagen que se presento en la Fig. 4.84, un efecto esta presente que permite la movilidad de las moléculas de tioacetamida cuando la punta utilizada para el barrido sobre la superficie viene en sentido contrario a la dirección en que se obtuvo la primera imagen. El análisis de Fourier muestra que no hay un arreglo hexagonal preciso de las moléculas de tioacetamida.

El análisis de la imagen se presenta en la Fig. 4.89, las moléculas no están alineadas en línea recta sino que presentan desviaciones formando una línea de moléculas ligeramente curva. El tamaño encontrado por molécula en STM es de 0.243 nm que es aproximado a la encontrada por PC Spartan Plus de 0.2444 nm que corresponde a la distancia del C del metil hasta el N del grupo amino de la tioacetamida (ver Fig. 4.89). Se encuentra un arreglo semic cuadrado con medidas de 0.269 nm x 0.327 nm lo cual indica que las moléculas se adsorben en sitios que corresponden a la distancia interatómica entre átomos de oro que es de 0.2885 nm, entonces la molécula tiene dos posibles formas de adsorción ya sea en los sitios *sobre el átomo* ó los *intersticios* con respecto al sustrato de oro. Se propone un modelo de adsorción de las moléculas sobre la superficie de Au(111) que se presenta en la Fig. 4.90, solo hay una diferencia con el modelo propuesto en la Fig. 4.86, y es un giro de 90° en sentido contrario a las manecillas del reloj, el sitio de adsorción es *hollow* y se puede identificar la presencia de un arreglo hexagonal y un arreglo llamado Au(111)-(1x1)-tioacetamida. En la Fig. 4.91 se presenta la imagen en 3D, aquí se puede observar las líneas que forman las moléculas de tioacetamida.

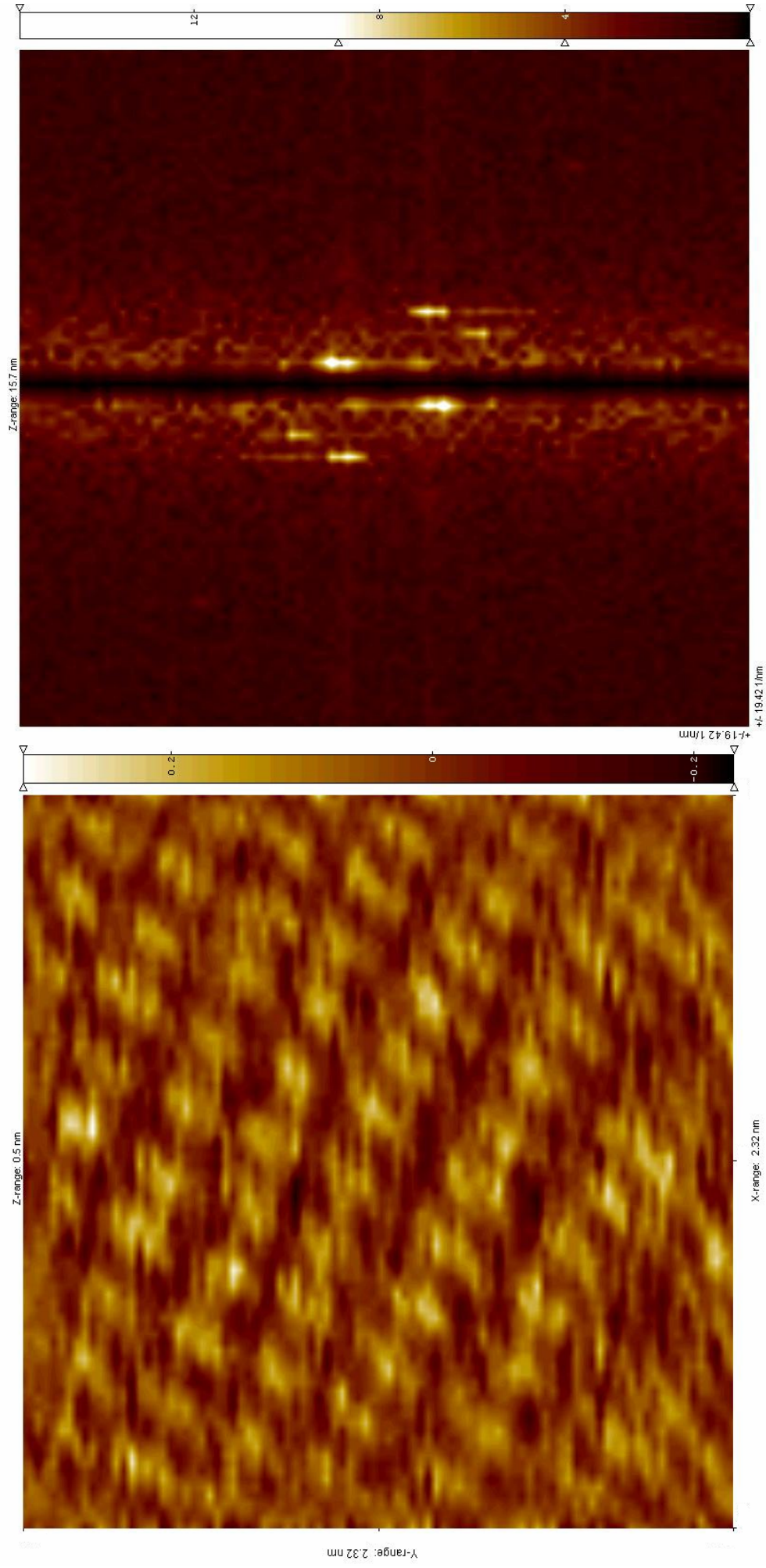


Fig. 4.88 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min. Se presenta el aldo derecho el análisis de Fourier que muestra un arreglo diferente al hexagonal de las moléculas de tioacetamida.

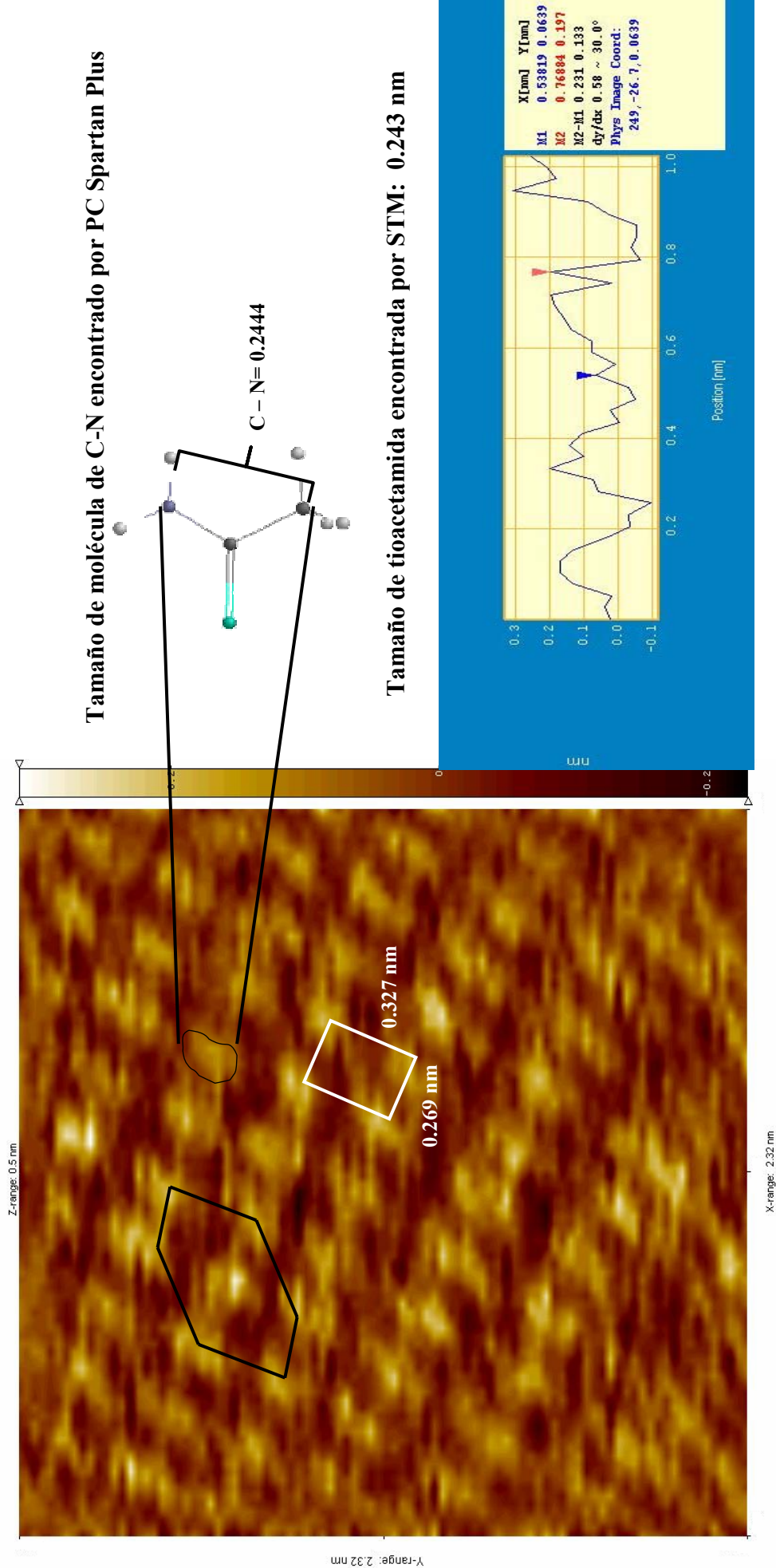


Fig. 4.89 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min. Se presenta el tamaño encontrado para las moléculas de tioacetamida adsorbidas.

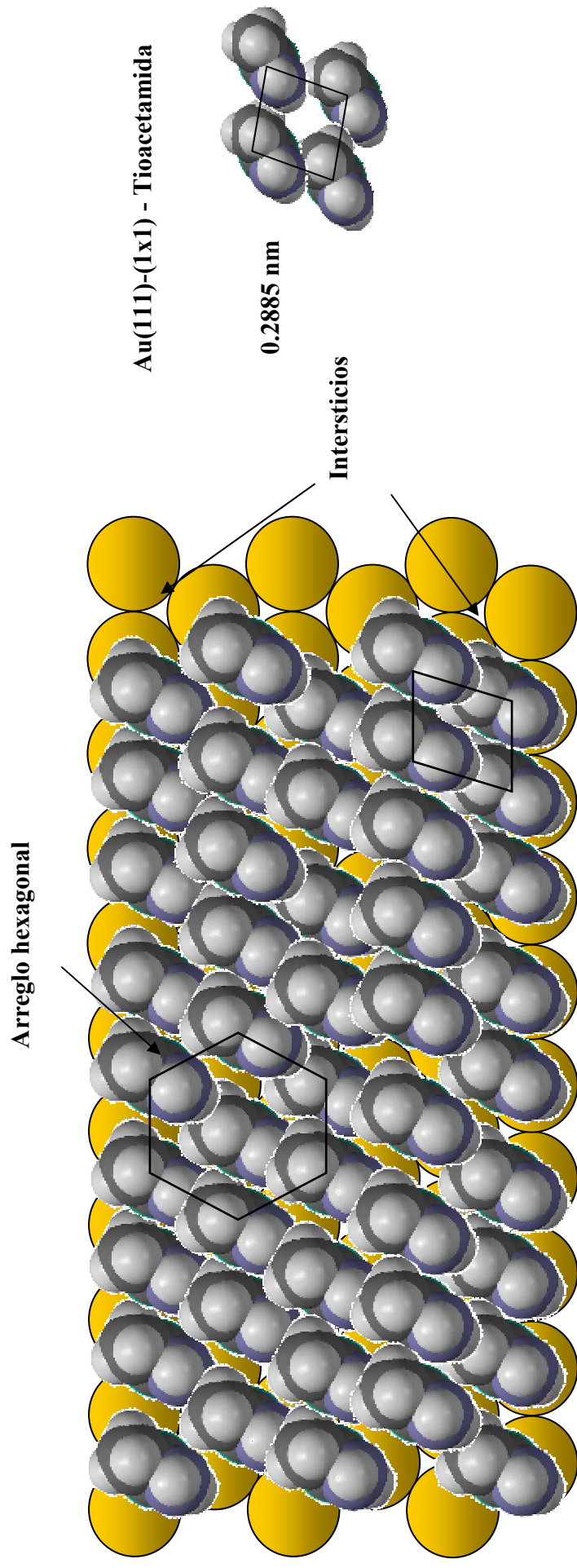


Fig. 4.90 Modelo de adsorción de la molécula de tioacetamida sobre sustrato de Au(111).

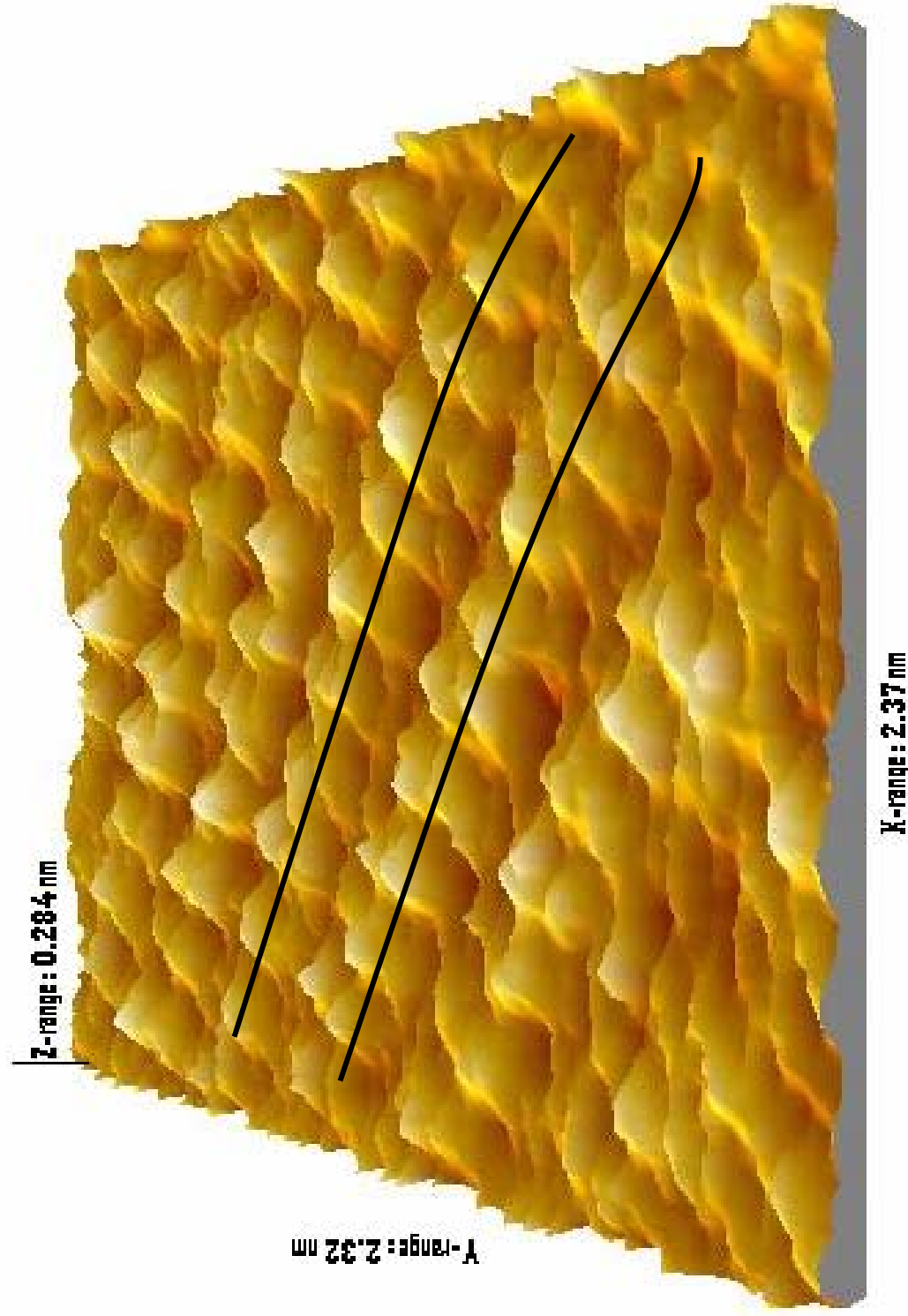


Fig. 4.91 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 3 min.

b) Au(111) modificado con tioacetamida con potencial controlado de: -0.32 V, 0.2 V y 0.8V.

Para el sustrato modificado con tioacetamida en -0.32 V se observan terrazas con material adsorbido (Fig. 4.92), sin una estructura definida, probablemente ocasionado por la adsorción y formación de agregados de las moléculas de tioacetamida que se podrían presentarse después de adsorberse en el sustrato.

Con respecto a la muestra preparada en 0.2 V se puede observar en las Fig. 4.93 una superficie con material adsorbido desordenado con arreglos en forma cuadrada y de anillo, la estructura cuadrada tiene dimensiones de 0.323 nm x 0.3nm aprox., ambos arreglos pueden ser de alguna especie que haya sido producto de la oxidación de la molécula de tioacetamida, las especies podrían ser de átomos de azufre, esto puede observarse en la imagen en 3D de la Fig. 4.94. La imagen que corresponde a la muestra preparada en 0.8 V se presenta en la Fig 4.95 y se observa un arreglo de átomos que por ser una muestra preparada en un potencial cercana a la oxidación del sustrato pueden ser de oro.

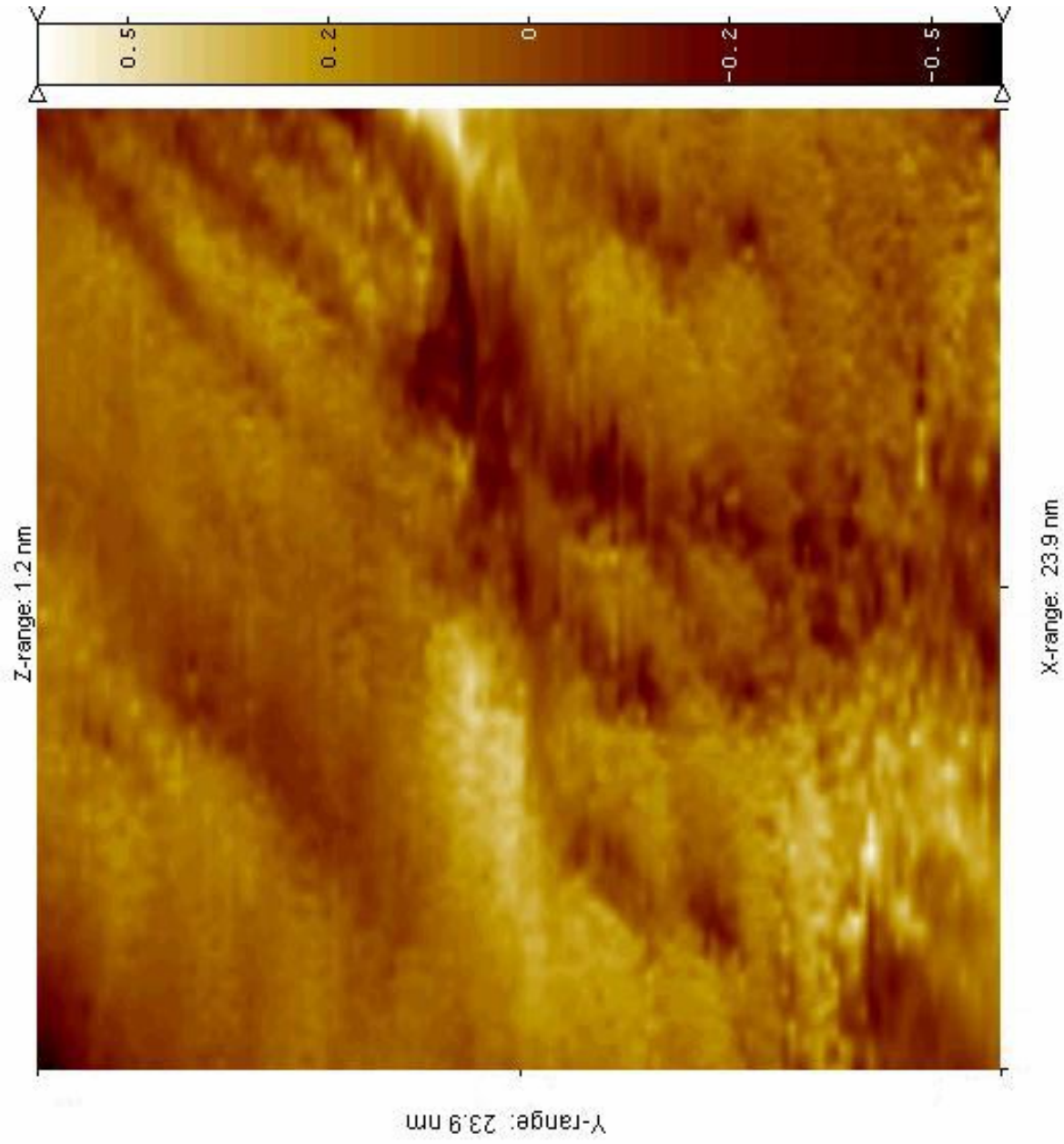


Fig. 4.92 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en -0.32 V por 3 min.

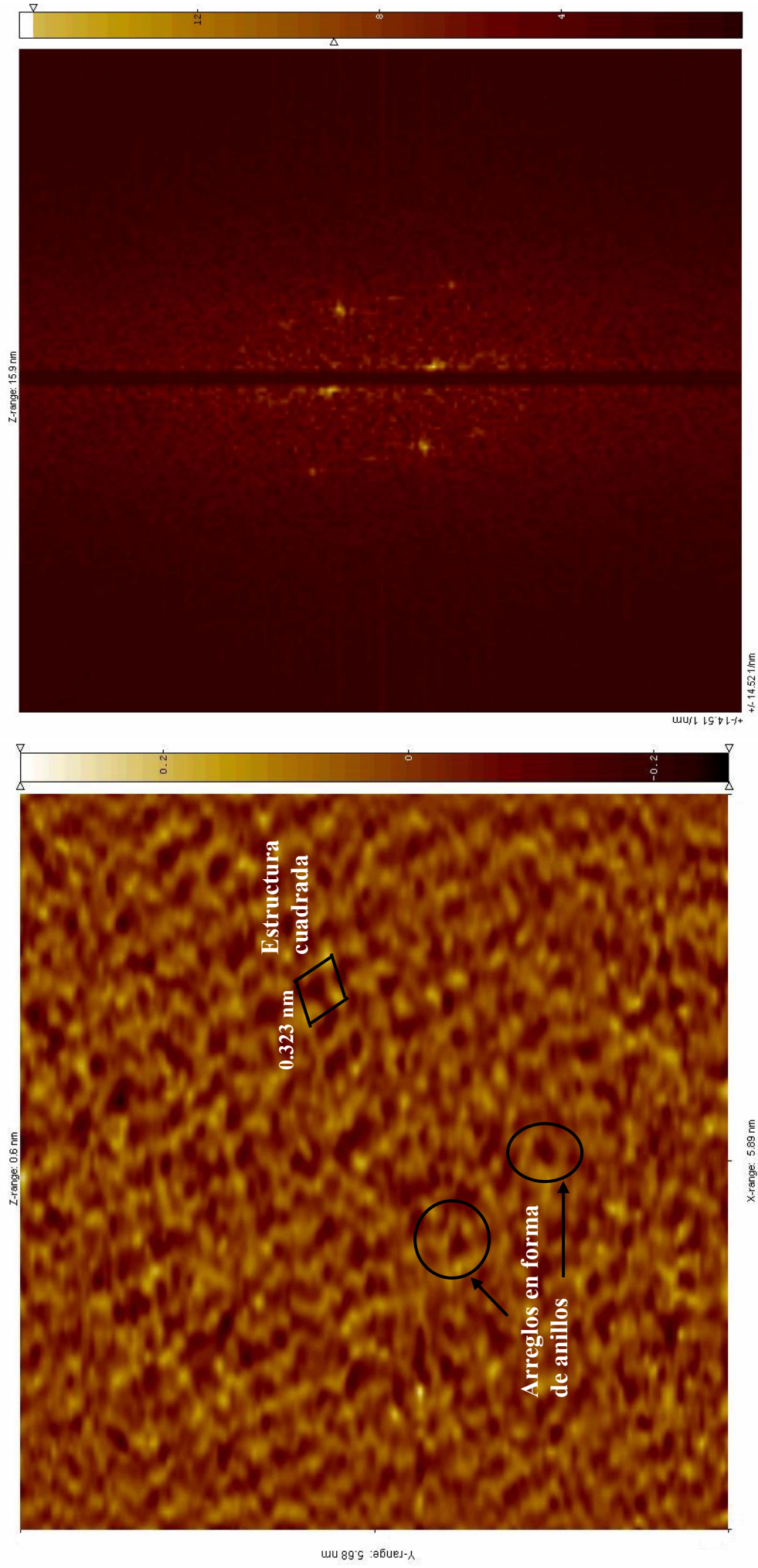


Fig. 4.93 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en 0.2 V por 3 min.

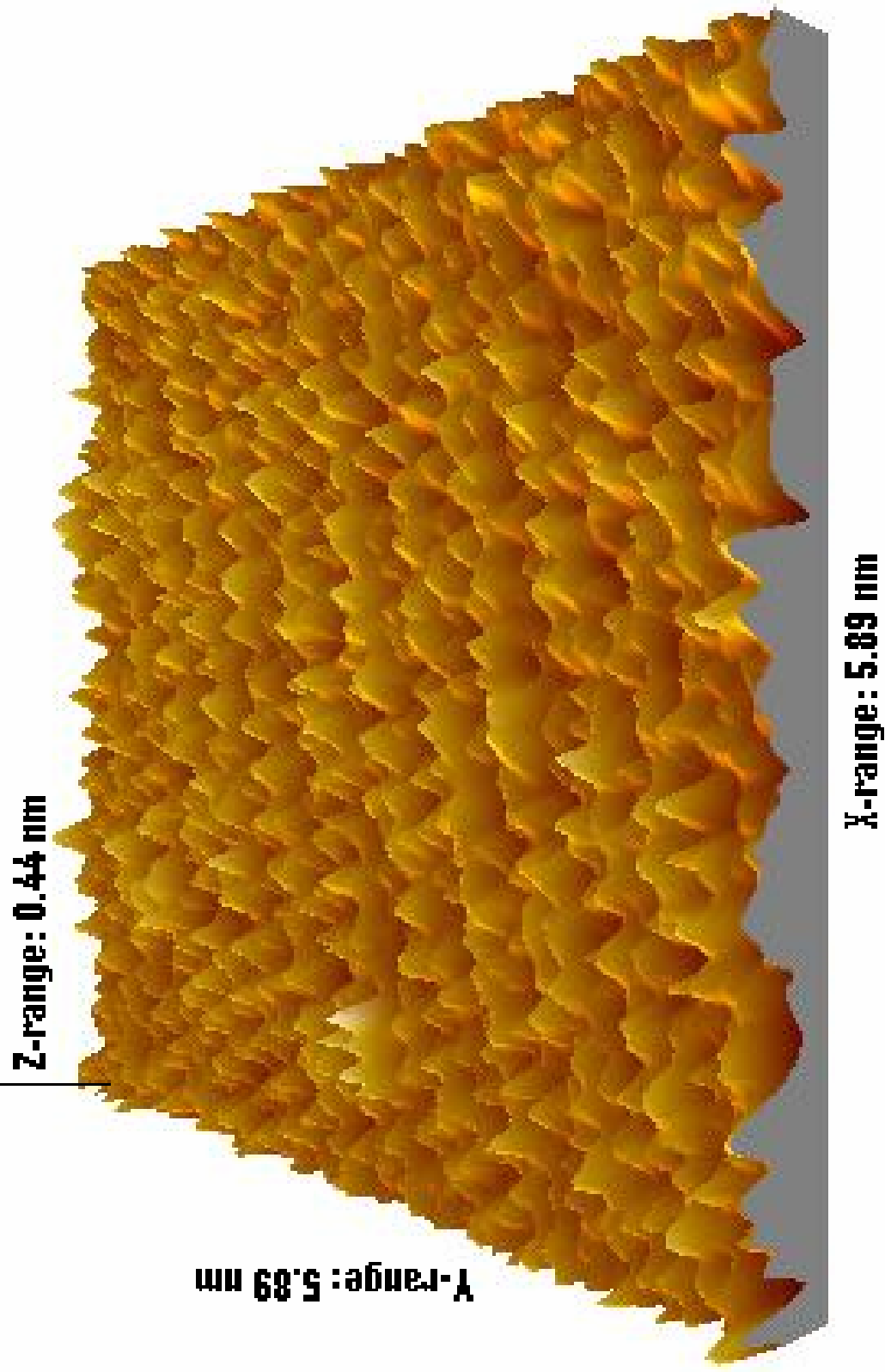


Fig. 4.94 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en 0.2 V por 3 min.

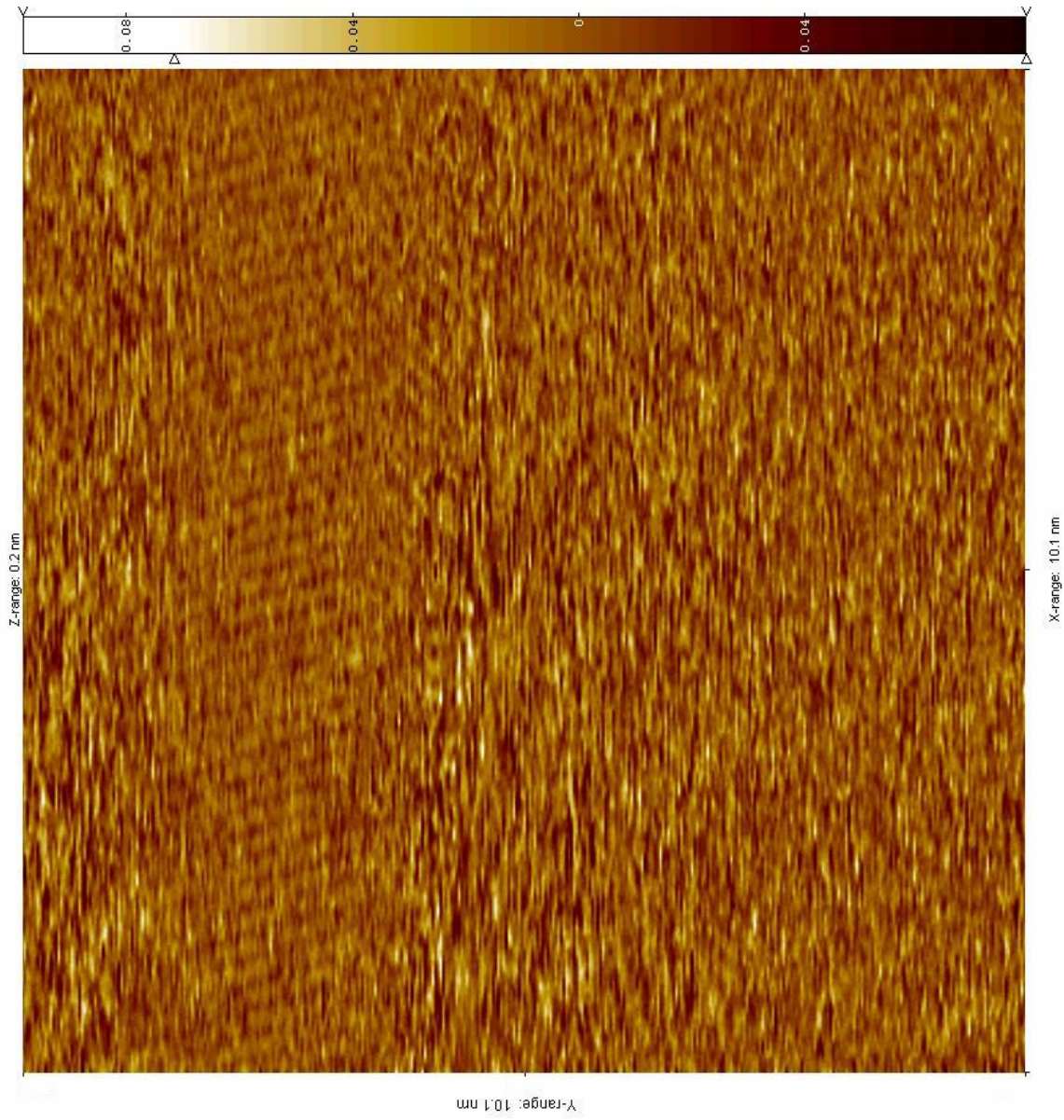


Fig. 4.95 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + tioacetamida 7.4×10^{-6} M en 0.8 V por 3 min.

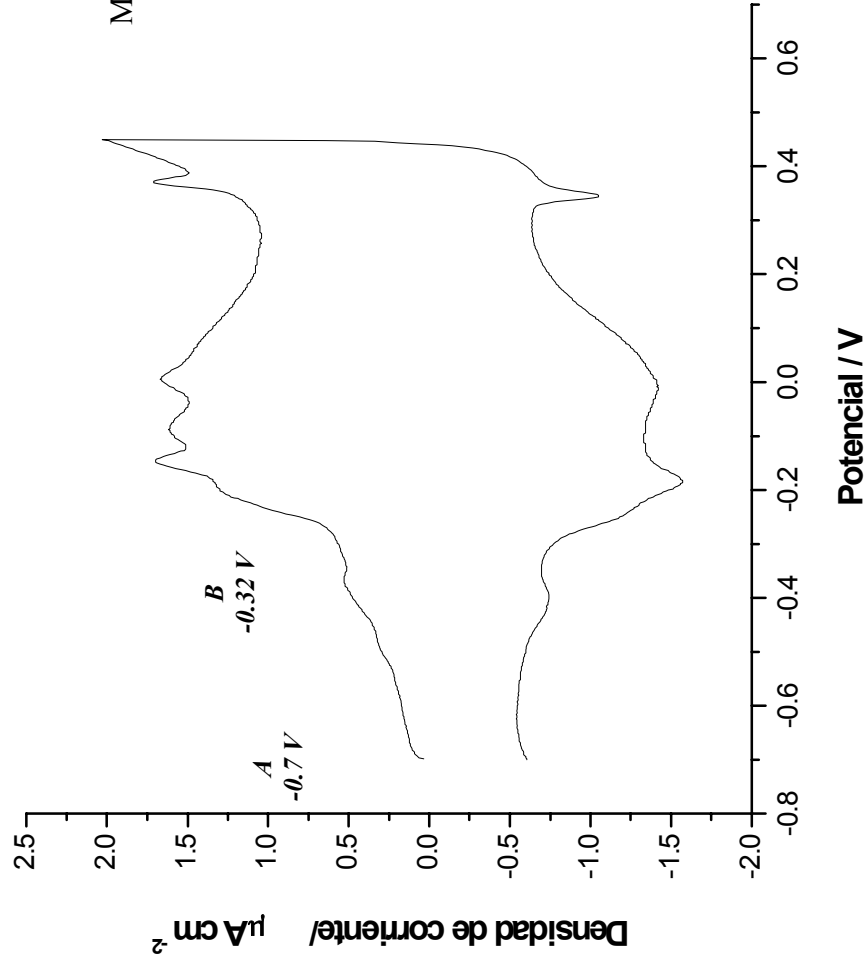
4.5.4 Resultados de la visualización por STM de la superficie de Au(111) modificada con macromoléculas: PTCDA y Asfalteno KU-IMP.

Au(111) modificado con PTCDA

En la Fig. 4.96 se señalan los potenciales en que se prepararon muestras. Para la muestra preparada en -0.32 V no se obtuvieron imágenes con resolución.

Para el sustrato modificado en -0.7 V se obtuvo una superficie totalmente cubierta con material orgánico adsorbido (Fig. 4.97), este material orgánico fue observado por STM y se identifican líneas las cuales tienen una separación de 0.598 nm y otras por 0.523 nm (Fig. 4.98), estas se pueden ver mucho mejor en la imagen en 3D de la Fig. 4.99. Estas líneas no se puede confundir con aquellas formadas por los átomos de oro del sustrato cuya separación es llamada como distancia interatómica la cual es de 0.2885 nm, por lo tanto estas pertenecen al material orgánico adsorbido

Una forma en que podría adsorberse en la superficie es con el centro del perileno que tiene una carga positiva (Krause, 2002), en la superficie provocando un movimiento de los grupos anhídrido hacia arriba, lo cual justifica las dimensiones encontradas para lo que podría ser la molécula de 0.90 nm de largo (ver Fig. 4.100).



Modificación de la superficie de Au(111) con PTCDA:

- Limpieza de Au(111) con agua
- Tratamiento térmico
- En forma inmediata, inmersión en solución de PTCDA 7.4×10^{-6} M + ácido sulfúrico 0.1 M imponiendo un potencial (por separado cada uno de los potenciales seleccionados) por 1 min.
- Lavados del sustrato modificado con agua.

Fig. 4.96 V. C. de Au(111) en solución de H_2SO_4 0.1 M + PTCDA 7.4×10^{-6} M, A) muestra preparada en -0.7 V y B) preparada en -0.32 V por 1 min.

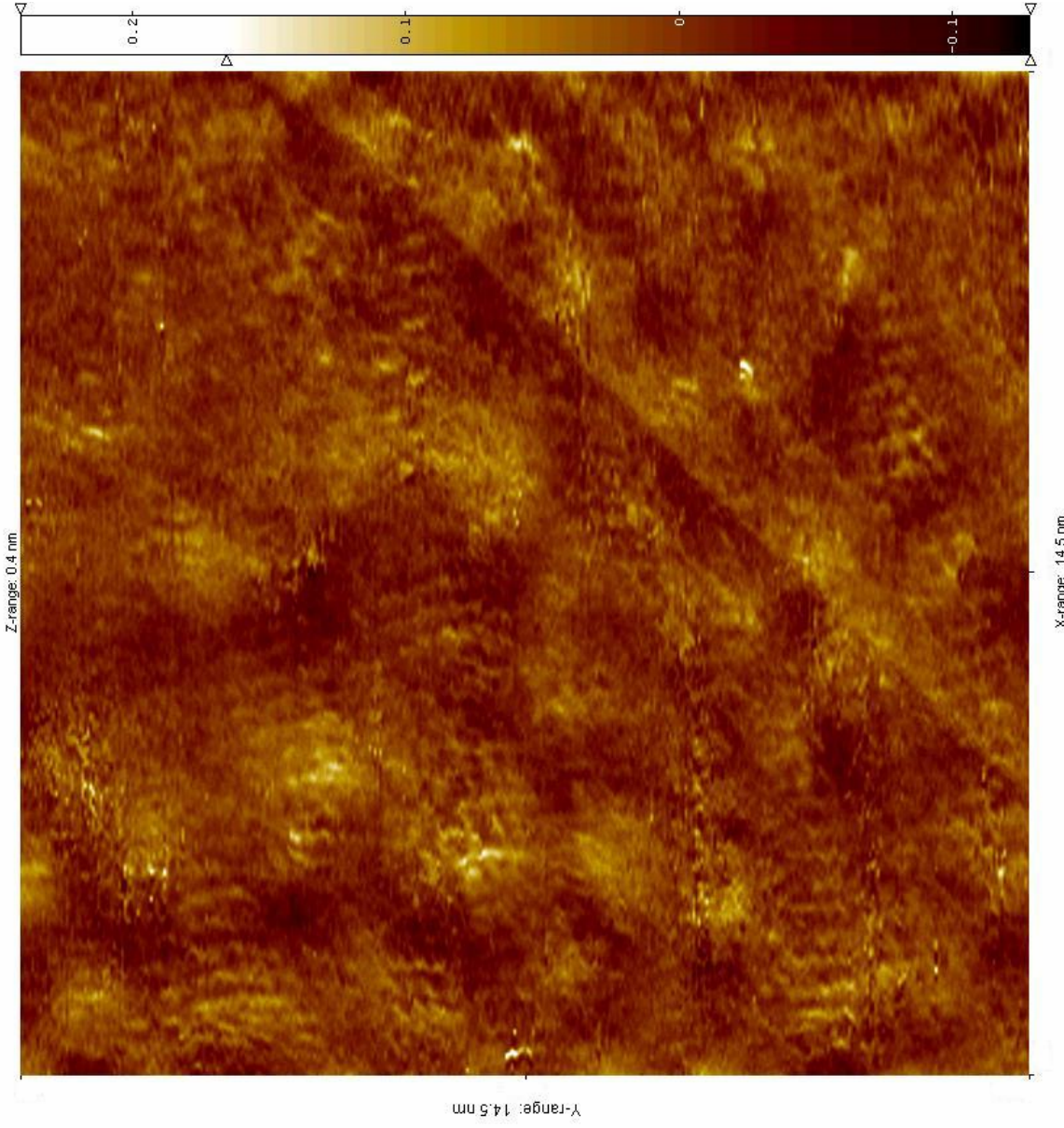
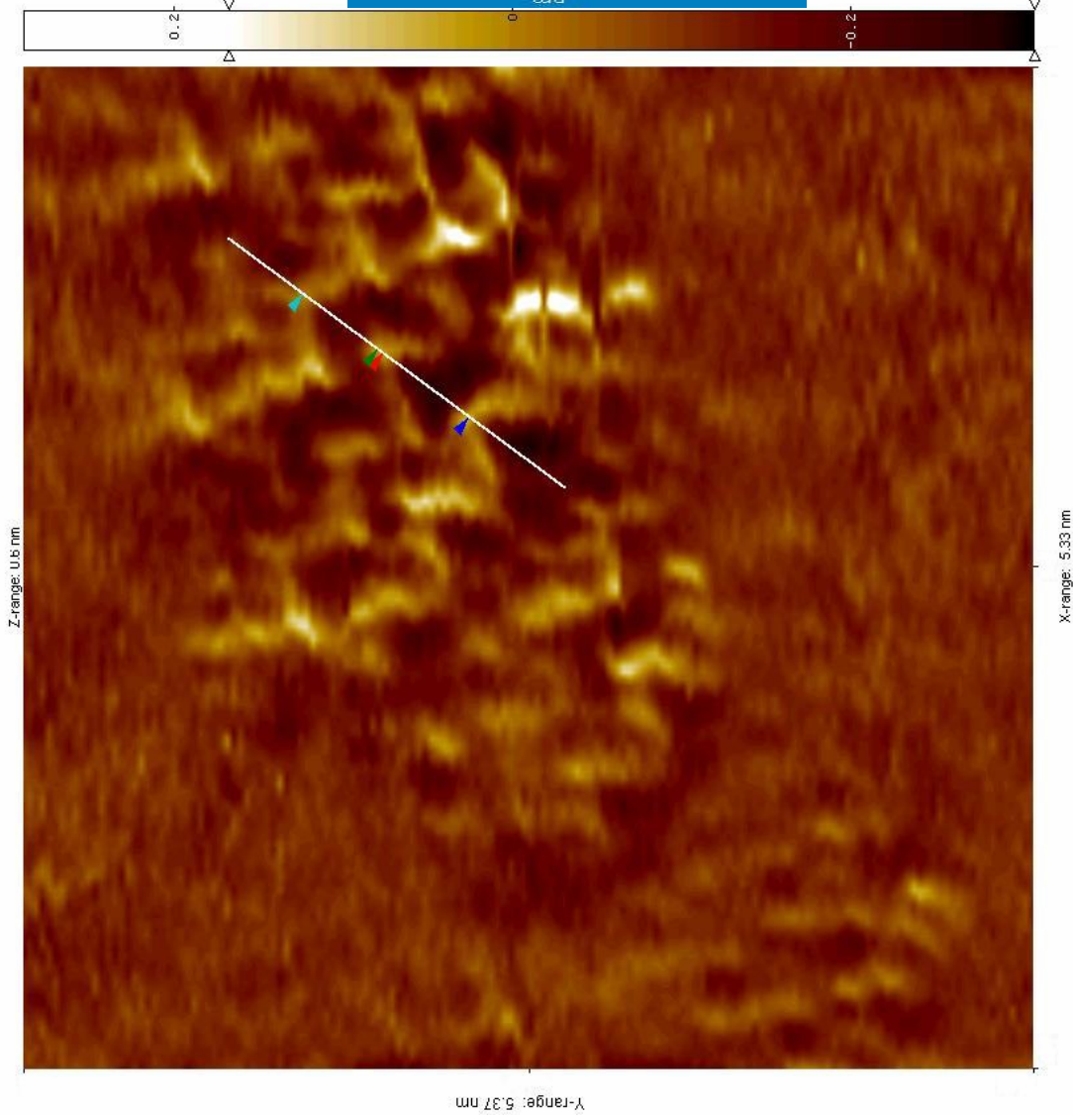


Fig. 4.97 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + PTCDA 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 1 min.



**Separación entre líneas en forma de zig-zag:
0.598 nm y 0.523 nm.**

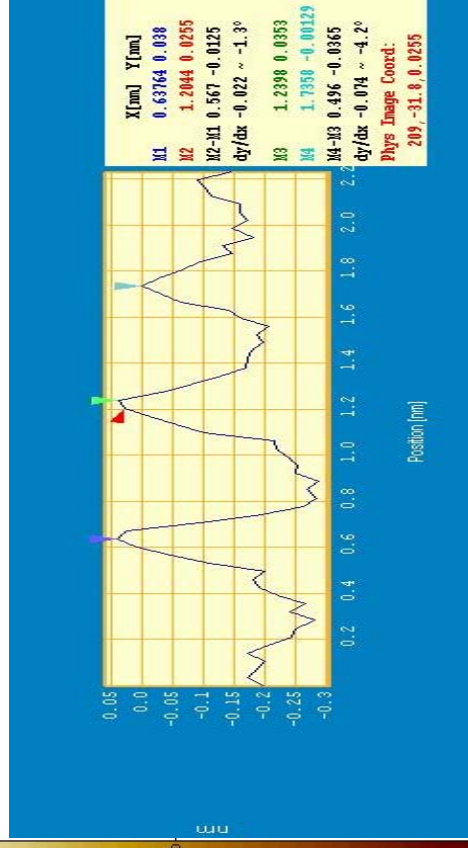


Fig. 4.98 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + PTCCA 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 1 min.

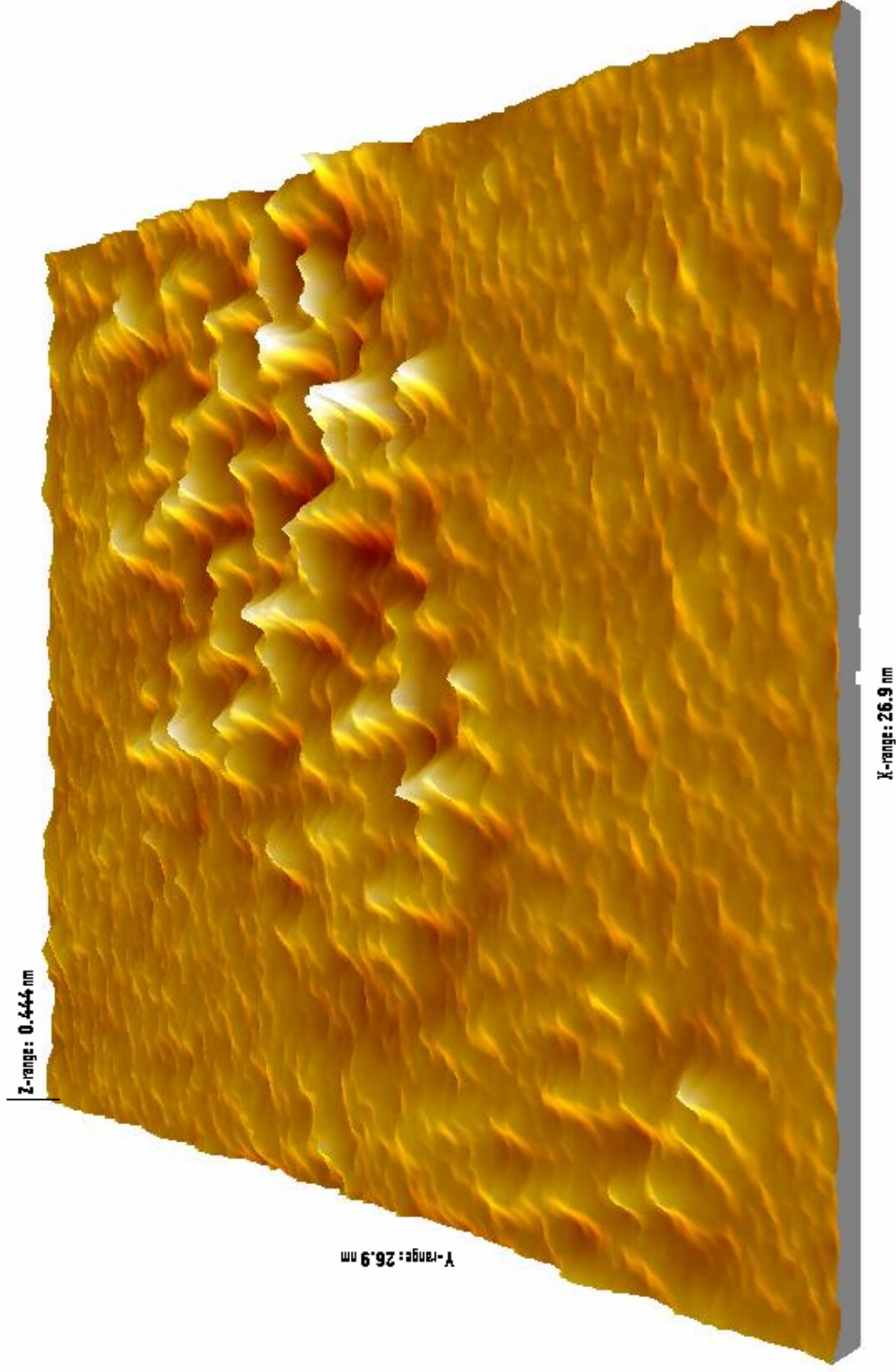
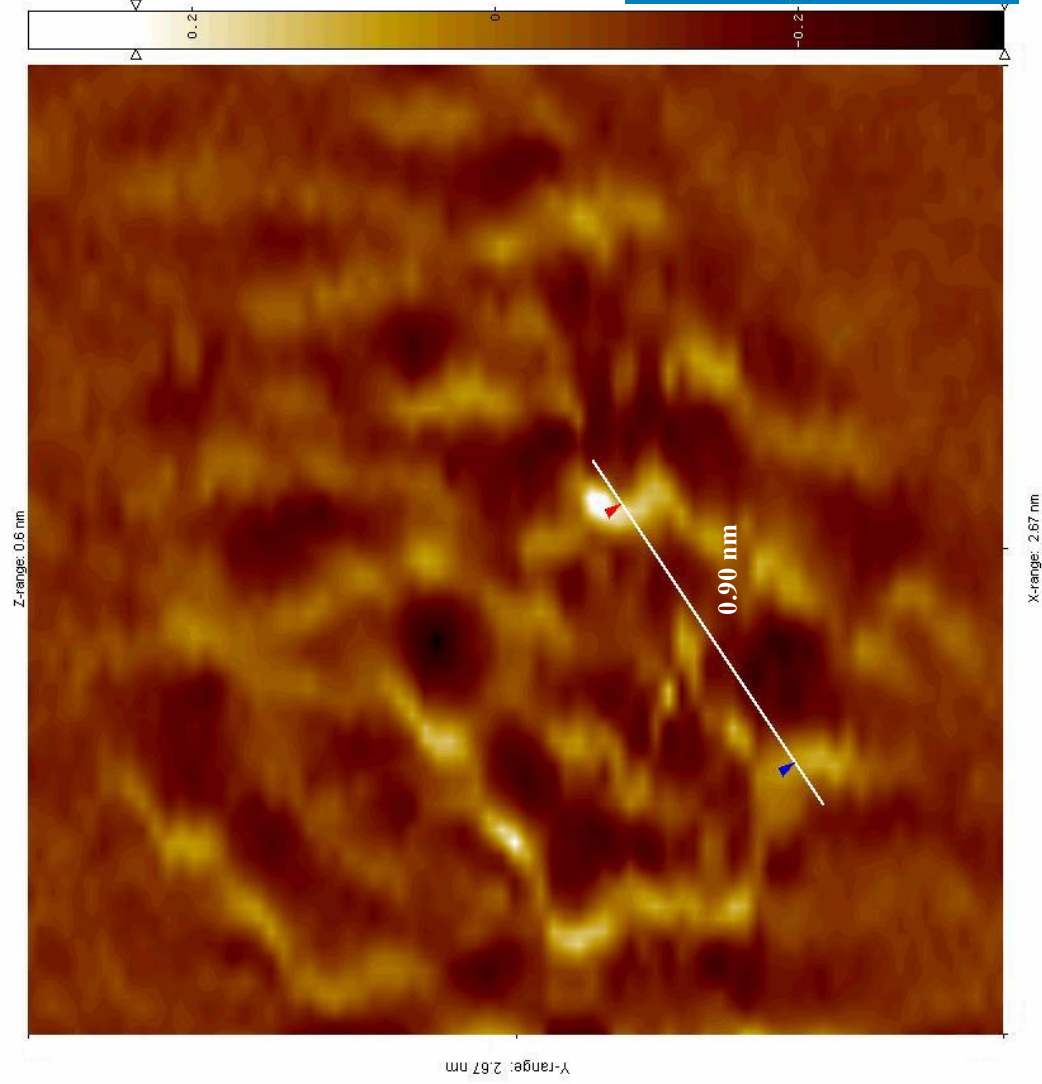
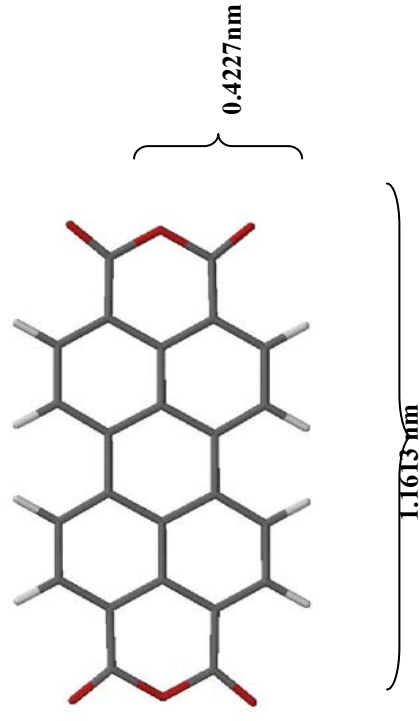


Fig. 4.99 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 $0.1 M$ + PTCDA $7.4 \times 10^{-6} M$ en $-0.7 V$ por 1 min.



Dimensiones encontradas por PC Spartan Plus



Dimensión encontrada por STM para PTCDA

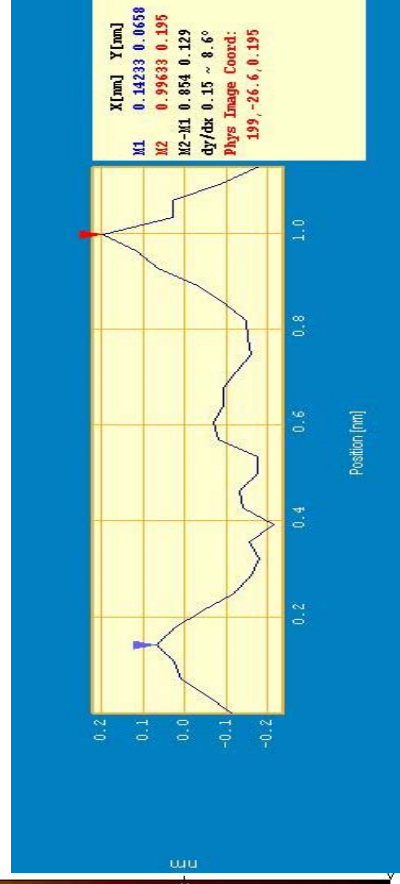


Fig. 4.100 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + PTCDA 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 1 min..

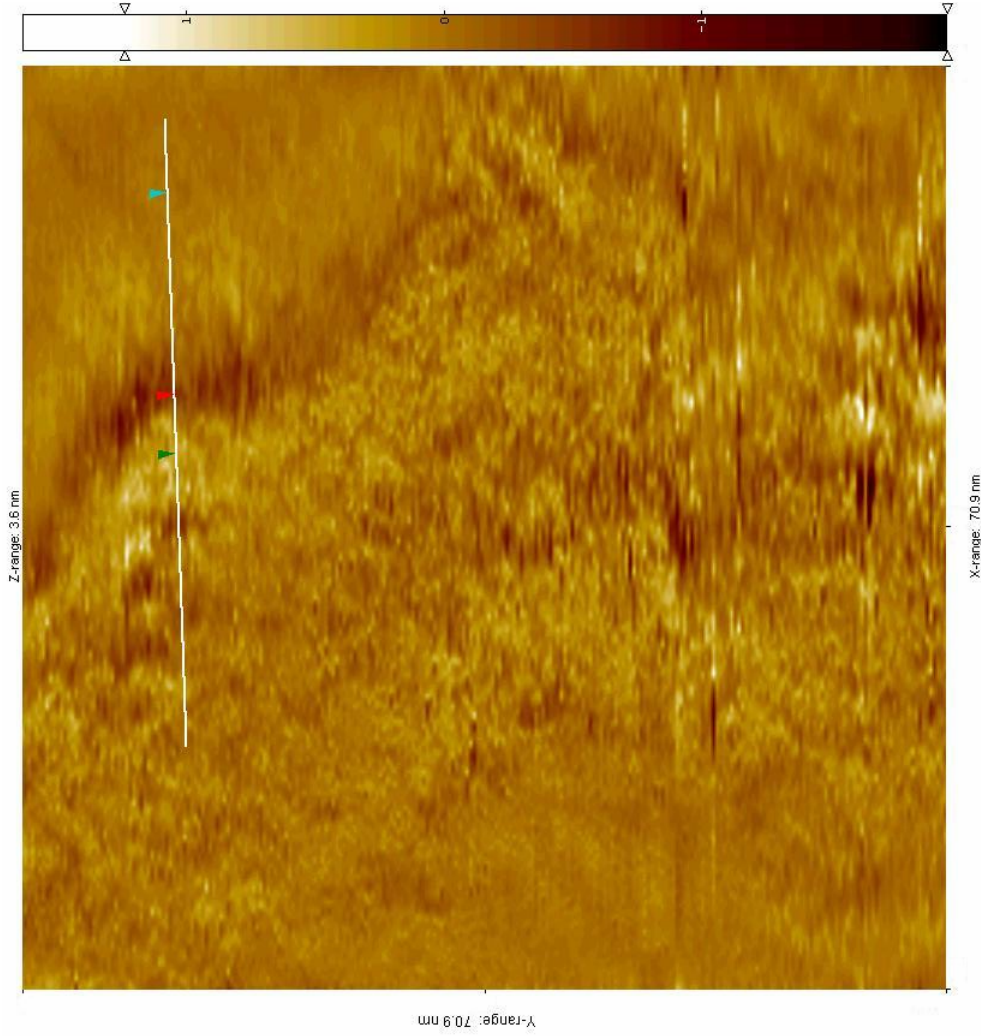
a) Sustratos de Au(111) modificados con azufre para la adsorción de PTCDA

Los sustratos modificados con azufre para la adsorción de PTCDA fueron:

- $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$
- Au(111)- S₈

El procedimiento para la obtención de estas estructuras ya se explicó con anterioridad. La estructura de $Au(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$ se utilizó para adsorber PTCDA en un potencial de -0.7 V, de esta manera se trató de no alterar la estructura de azufre y absorber la macromolécula en una superficie plana. La solución utilizada fue de HClO₄ 0.1 M + PTCDA 7.4 x10⁻⁶ M. Para esta muestra preparada no se obtuvieron imágenes con resolución.

Se trabajó también con la estructura de Au(111)- S₈ para adsorber PTCDA para el potencial para adsorber la macromolécula fue de -0.32 V, la razón para este potencial de preparación es igual como en el caso de la estructura anterior. Se obtuvo una imagen de una superficie con material adsorbido desordenado (Fig. 4.101), la separación entre las terrazas varía y las dimensiones van desde 1.10 nm hasta 0.476 nm, estas dimensiones no corresponden a la encontrada para las terrazas de S₈ adsorbido que se encontraron que es de 0.240 nm, por lo cual se espera que haya material orgánico adsorbido en forma desordenada.



Distancia de separación entre terrazas

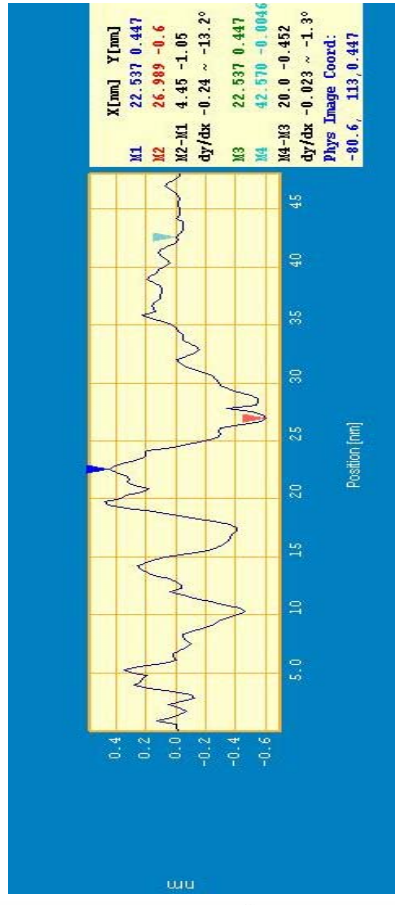


Fig. 4.101 Imagen tridimensional por STM ex – situ de la muestra preparada en solución de HClO_4 0.1 M + PTCDA 7.4×10^{-6} M -0.32 V por 1 min. El sustrato de Au(111) fue modificado en solución de Na_2S 1×10^{-4} M + HClO_4 0.1 M en -0.32 V por 1 min. VC en HClO_4 0.1 M.

Au(111) modificado con Asfalteno KU-IMP

Son dos los asfaltenos a los cuales se les estudio su comportamiento electroquímico, lo resultados electroquímicos muestran una presencia notable del asfalteno Ku-IMP en la superficie de Au(111) por lo cual se seleccionó para estudios de visualización por STM ex situ. Los potenciales para la adsorción del asfalteno en solución de H₂SO₄ 0.1 M + Ku-IMP 7.4 x 10⁻⁶ M se presentan en la Fig. 4.102 y fueron: -0.7 V y -0.32 V.

El asfalteno KU-IMP se adsorbe en potenciales negativos, la muestra preparada en -0.7 V lo demuestra y se puede observar en la Fig. 4.103 que toda la superficie presenta material adsorbido, al realizar los trabajos de visualización no se logró obtener resolución de terrazas de la superficie de oro, por lo cual no se tiene evidencia si el material adsorbido es de una monocapa de material orgánico adsorbido. Se obtuvieron estructuras casi cuadradas del material de asfalteno que se adsorbió con dimensiones de 0.773 nm x 0.692 nm (ver Fig. 104), cabe la posibilidad que en conjunto estas estructuras sean monómeros que al acomplejarse forman las macromoléculas que son los asfaltenos ó solo es una fracción del asfalteno que se adsorbió ó puede ser detectada por el equipo en las condiciones en las que se obtuvieron las imágenes. Estas estructuras se presentan en 3D en la Fig. 4.105.

La imagen de la Fig. 4.106, pertenece al sustrato que fue modificado en -0.32 V con asfalteno Ku-IMP 7.4 x 10⁻⁶ M, y es muy interesante porque se obtuvo alta resolución de una estructura que al parecer esta formada por átomos. El análisis de Fourier de esta imagen muestra que hay un arreglo hexagonal claro e incluso definido de la especie adsorbida, con distancias de 0.299 nm, por las dimensiones obtenidas se pensaría que corresponde a los átomos de oro, pero en la imagen en 3D (Fig. 107) se muestra que estos átomos forman arreglos en forma de anillos, el cual no es típico para la alta resolución de átomos de oro visualizados por STM. Por lo cual se puede descartar que la imagen corresponde a resolución de los átomos de oro del sustrato, por lo cual se espera que estas estructuras pertenezcan a material que forme parte del asfalteno KU-IMP y que se encuentre adsorbida en la superficie del Au(111).

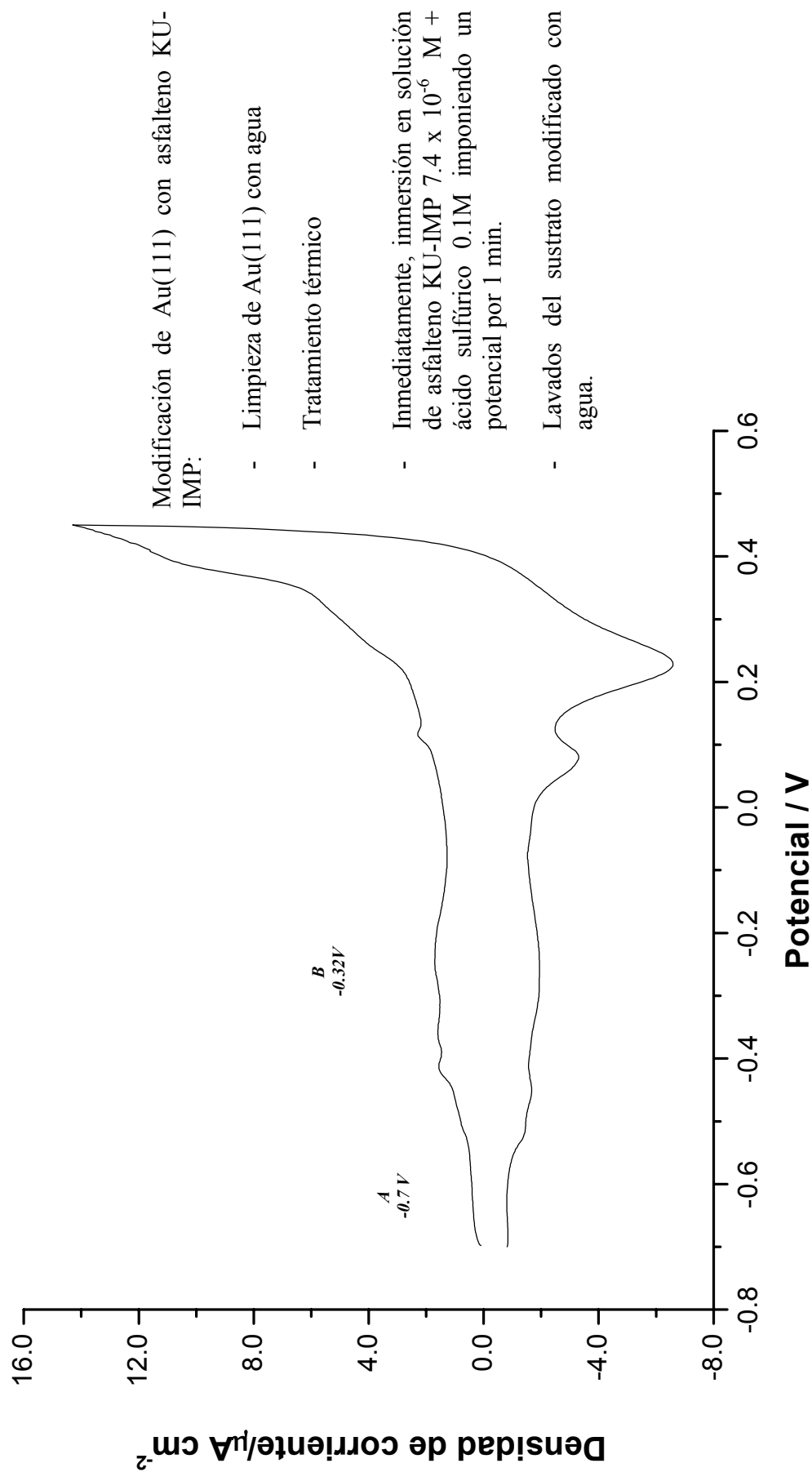


Fig. 4.102 V.C. de Au(111) en solución de H_2SO_4 0.1 M + Asfalto Ku-IMP 7.4×10^{-6} M se muestra el potencial de preparación de las muestras.

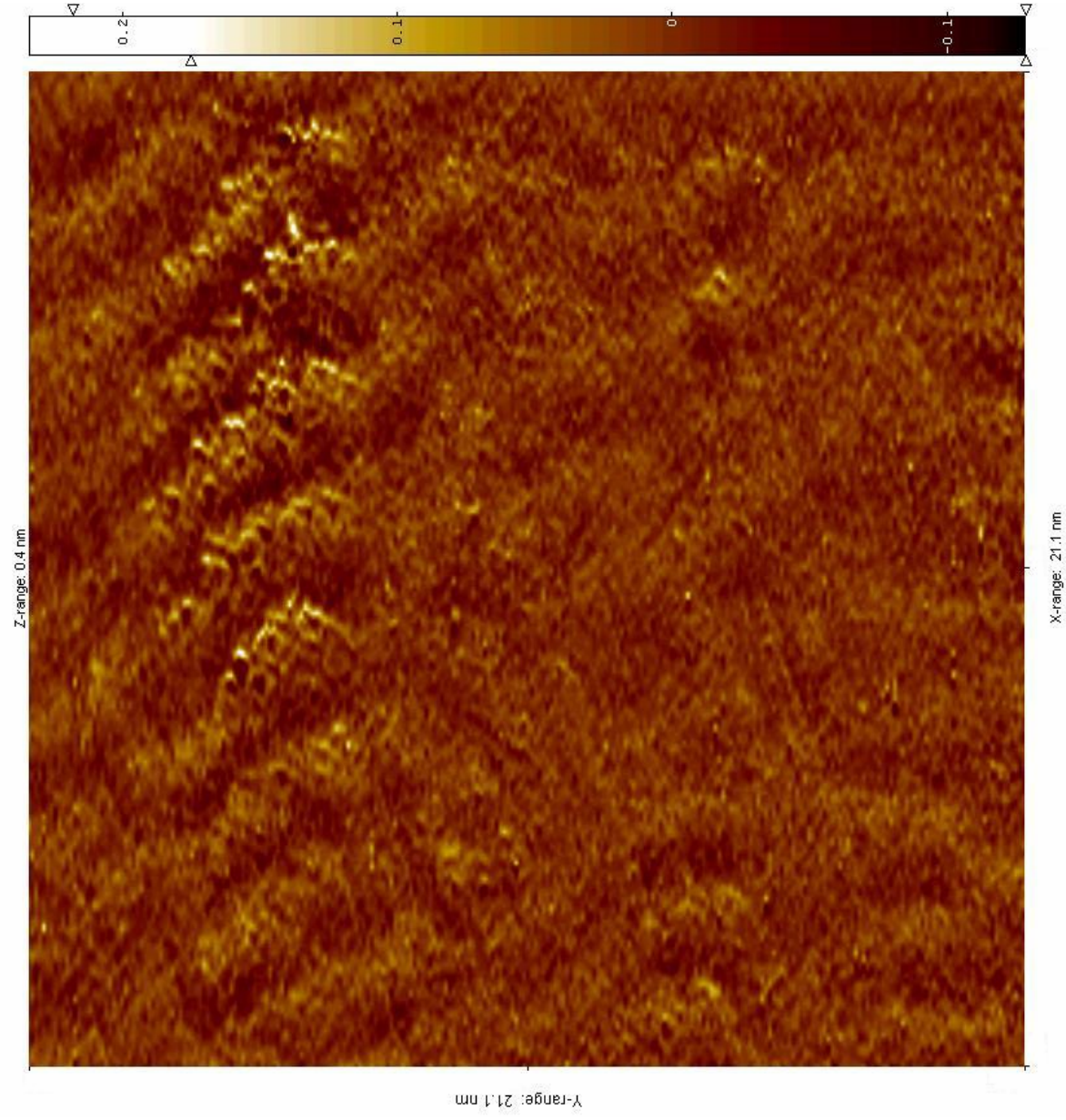


Fig. 4.103 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + Asfalto KU-IMP 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 1 min.

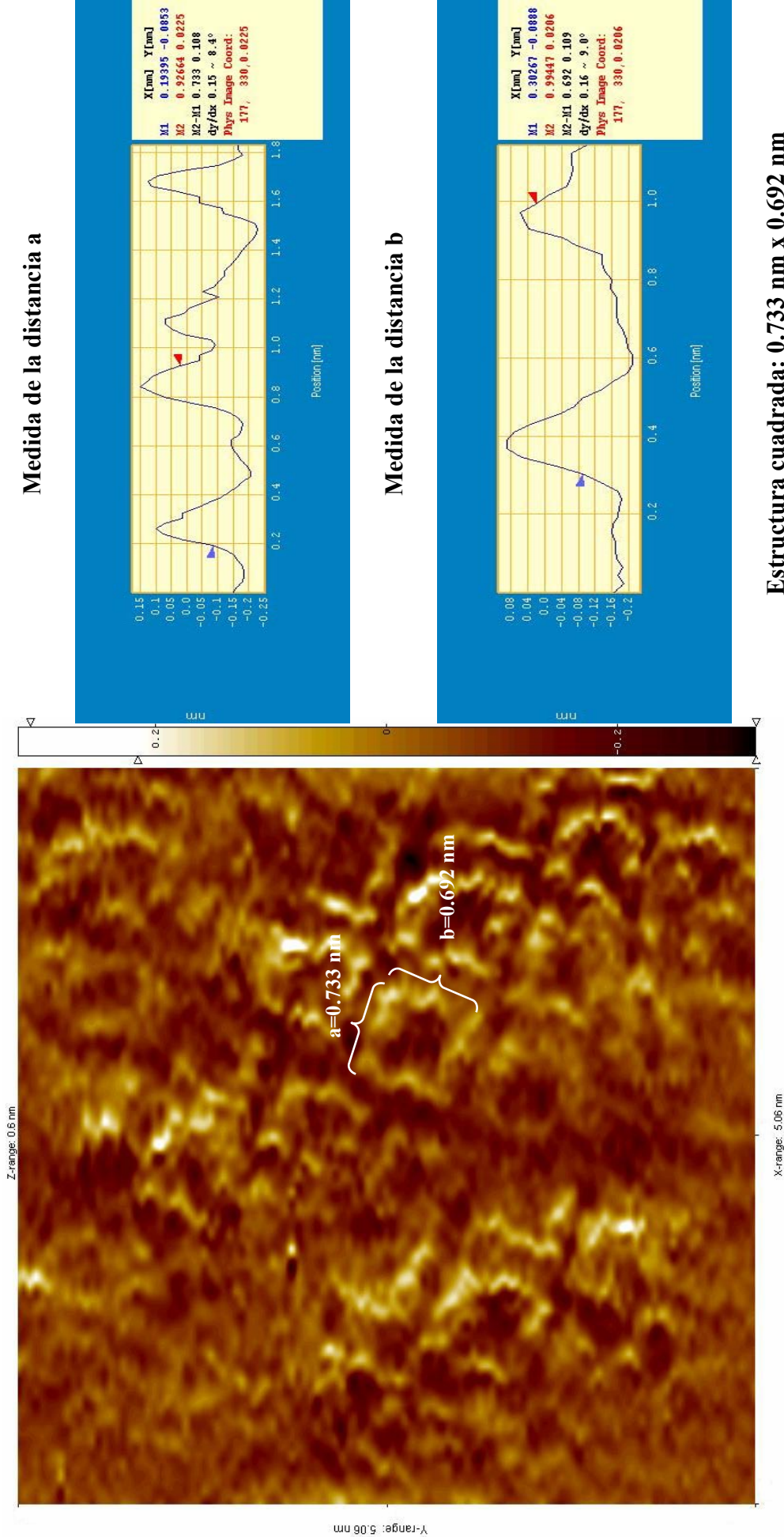


Fig. 4.104 Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + Asfalteno KU-IMP 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 1 min.

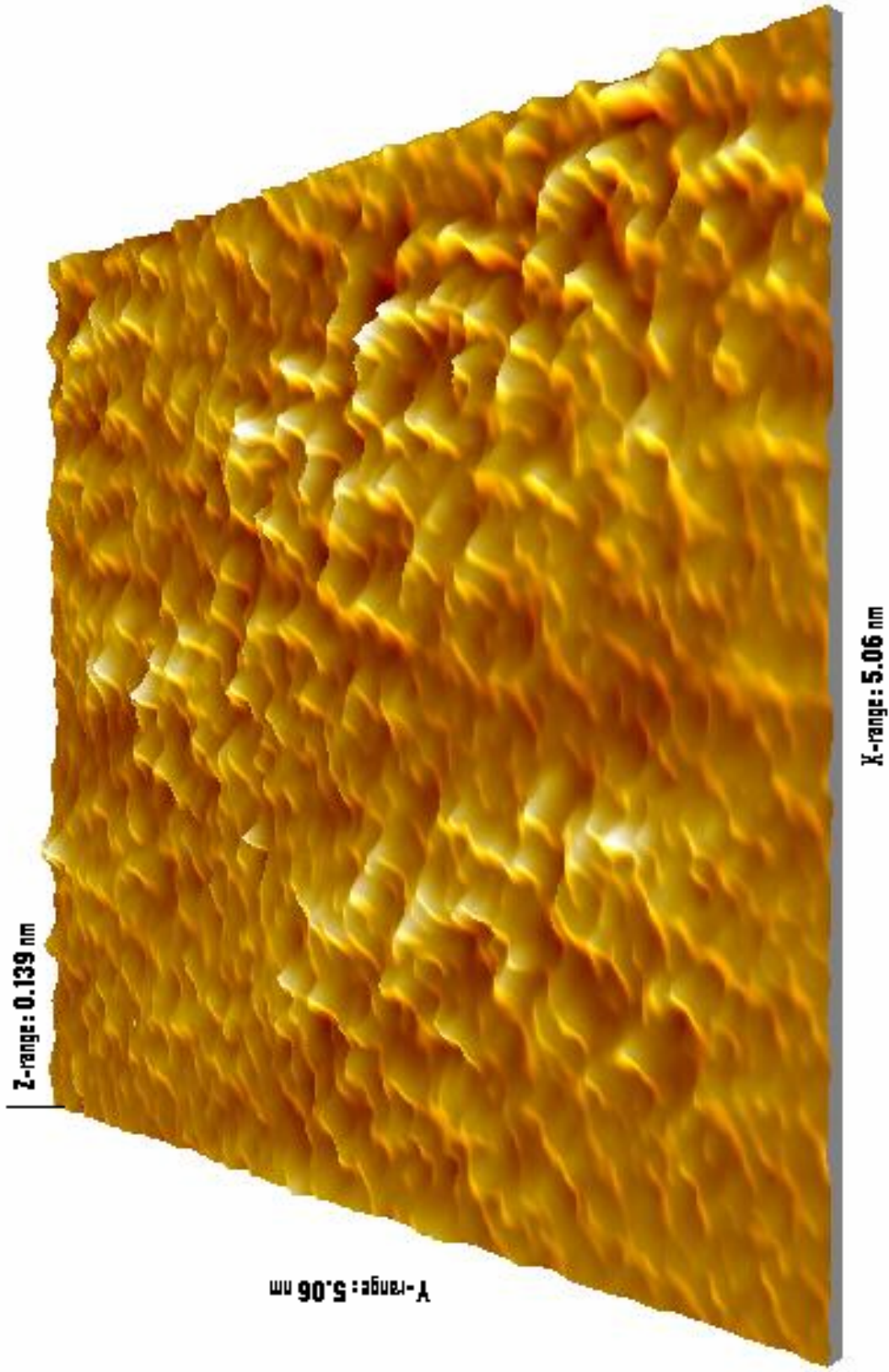


Fig. 4.105 Imagen en 3D de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + Asfalteno KU-IMP 7.4×10^{-6} M en -0.7 V por 1 min.

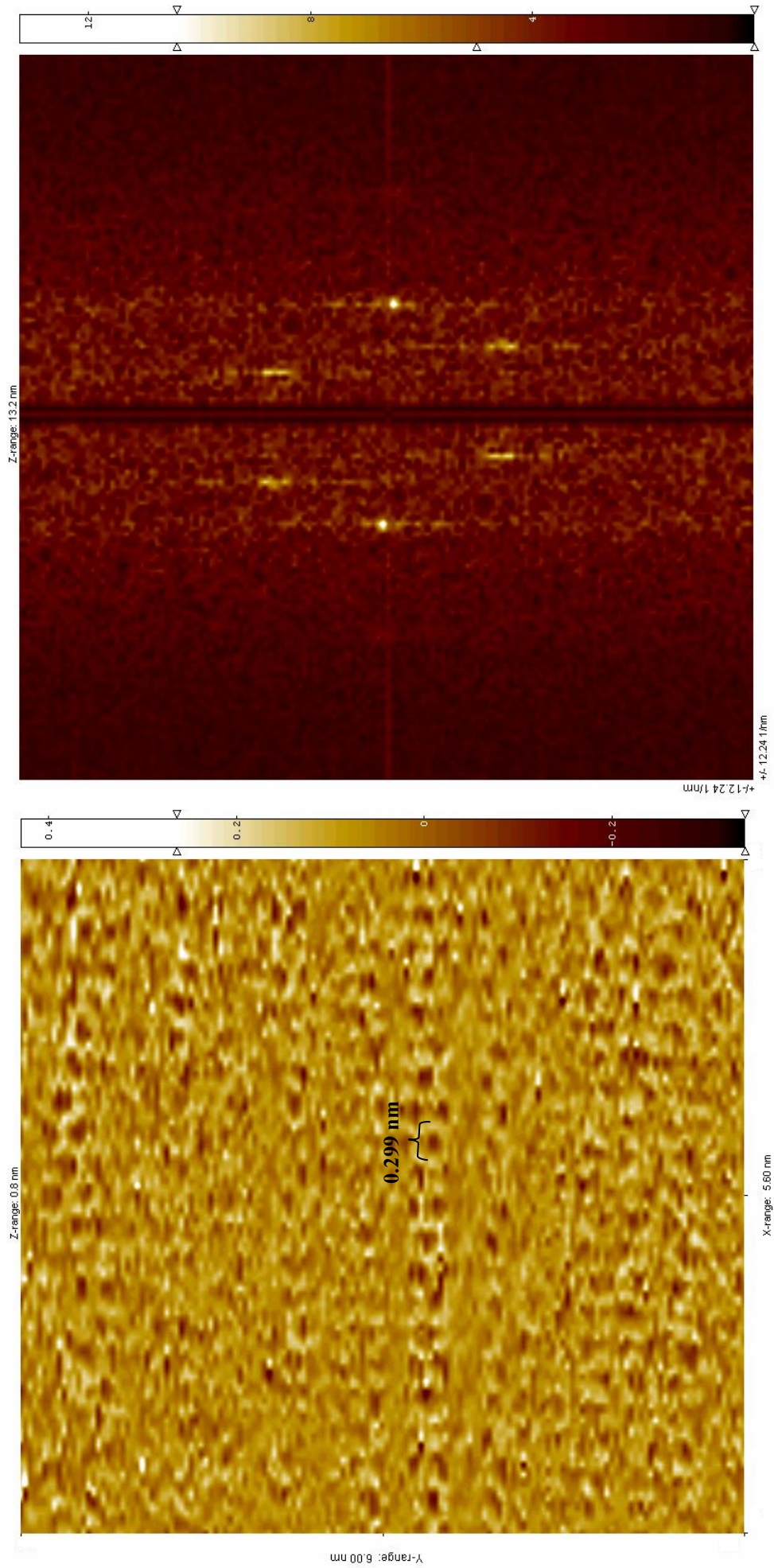


Fig. 4.106 Imgen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + Asfalteno KU-IMP 7.4×10^{-6} M en -0.32 V por 1 min.

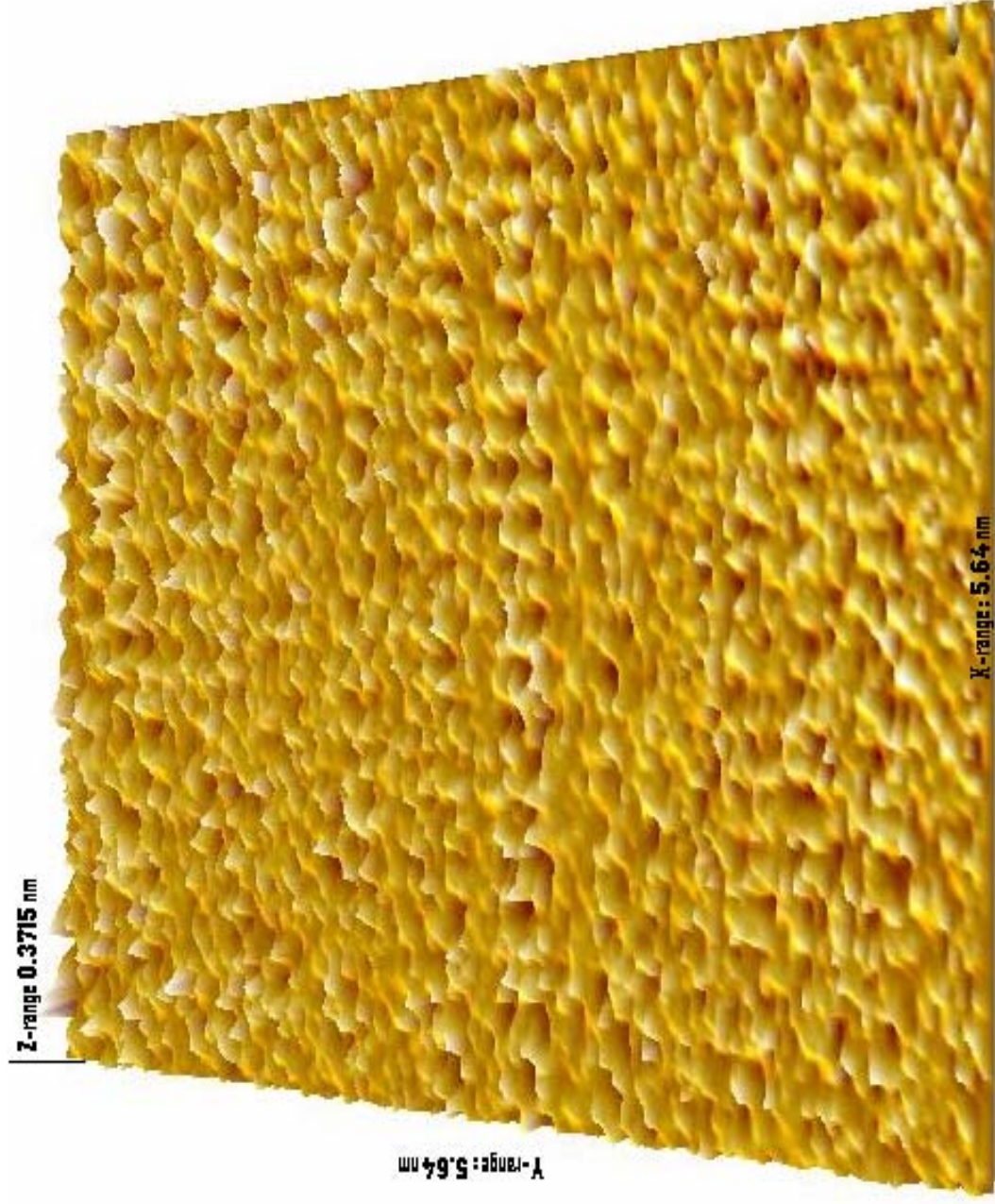


Fig. 4.107 *Imagen tridimensional (vista superior) de la muestra de Au(111) preparada en solución de H_2SO_4 0.1 M + Asfalteno KU-IMP 7.4 x 10⁻⁶ M en -0.32 V por 1 min.*

a) Sustratos modificados con azufre para la adsorción de Asfalteno KU-IMP.

Al igual que para la adsorción de PTCDA sobre sustrato de Au(111) modificado con azufre, los sustratos modificados con azufre para la adsorción de asfalteno KU-IMP fueron:

- Au(111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° - S

- Au(111)- S₈

La estructura de Au(111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° - S se utilizó para adsorber el asfalteno en un potencial de -0.7 V, de esta manera se trató de no alterar la estructura de azufre y absorber la macromolécula. La solución utilizada fue de HClO₄ 0.1 M + Asfalteno KU-IMP 7.4 x10⁻⁶ M. Para esta muestra preparada se obtuvo una imagen que corresponde la Fig. 4.108, hay una superficie que tiene un aspecto semejante al obtenido para este mismo potencial pero con el sustrato sin modificar con azufre atómico.

Se trabajó también con la estructura de Au(111)- S₈ para adsorber el asfalteno, el potencial utilizado fue de -0.32 V, la razón para este potencial de preparación es igual como en el caso de la estructura anterior, para este sustrato no se obtuvieron resultados con alta resolución.

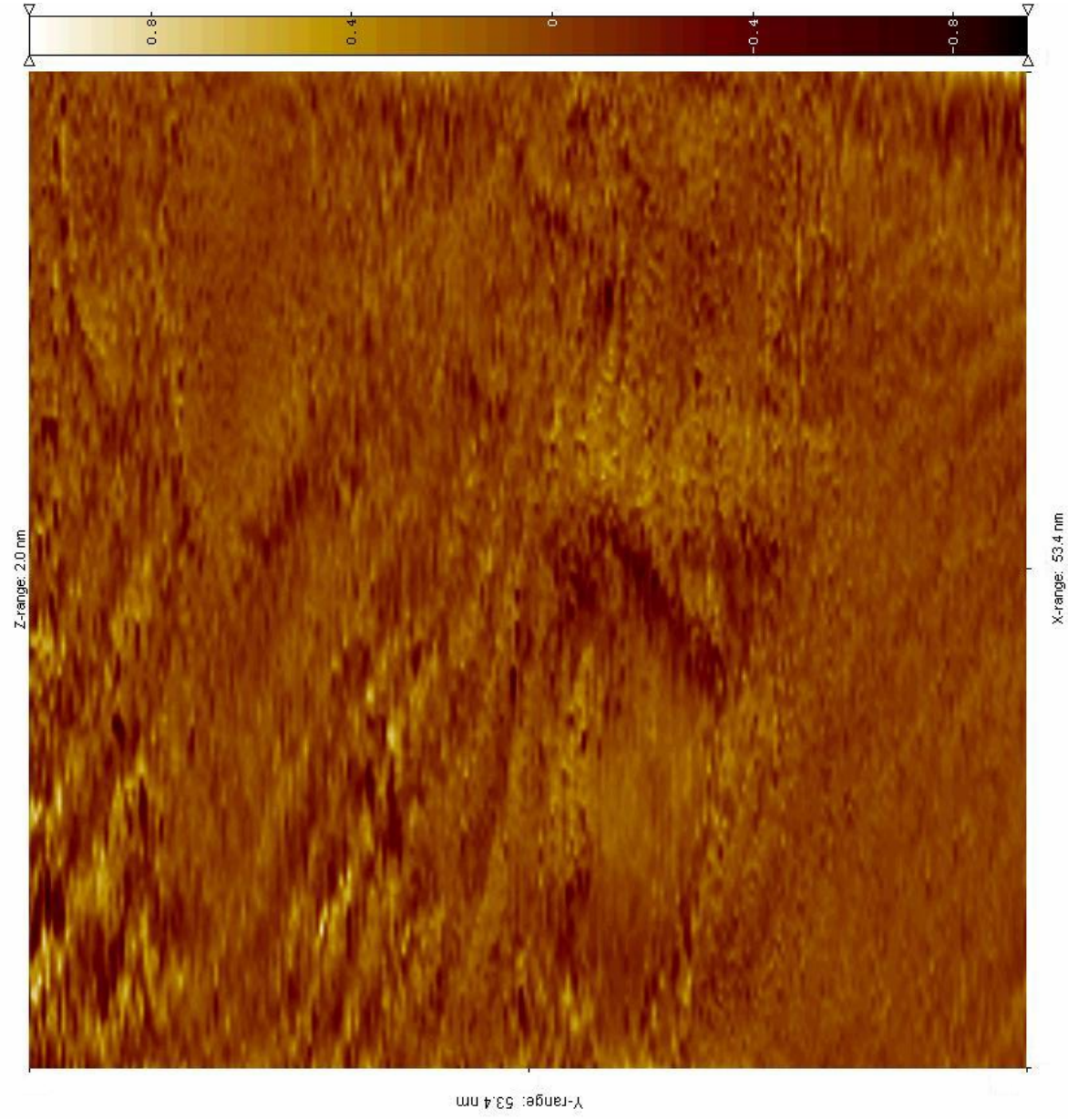


Fig. 4.108 Imagen tridimensional por STM *ex situ* de la muestra de Au(111)- S preparada en solución de HClO_4 0.1 M + KU-IMP $7.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ en -0.7 V por 1 min . El sustrato de Au(111) fue modificado en solución de Na_2S $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ + HClO_4 0.1 M en -0.7 V por 1 min

***CONCLUSIONES GENERALES Y
PERSPECTIVAS***

Los resultados electroquímicos muestran una fuerte interacción de las especies de azufre utilizadas con la superficie de oro, con la ayuda de la bibliografía consultada podemos decir que estas interacciones son adsorciones fuertes de naturaleza química vía el átomo de azufre con la superficie y se presentan inicialmente en potenciales cercanos a la reducción del agua.

Una característica notable de las especies organosulfuradas es el amplio intervalo de potenciales en los que se encuentran fuertemente adsorbidas, potenciales en los que la superficie de oro presenta las fases reconstruidas y no reconstruidas e incluso hasta potenciales cercanos a la oxidación de la superficie de oro en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. La desaparición de los picos de corrientes del levantamiento de la reconstrucción superficial con los cuales se reconocen las transiciones de esas fases y adsorción de los iones sulfato organizados lo demuestran.

De los asfaltenos en estudio, el asfalteno Ku-IMP tiene una interacción más fuerte con la superficie de oro que el asfalteno palangre en potenciales donde se presenta la superficie reconstruida, parecido a las especies de azufre, además hay mucha similitud en como se comportan en los potenciales cercanos a la oxidación de la superficie de oro que sugieren una fuerte adsorción. Para los asfaltenos, organosulfurados y PTCDA se encontró una interacción con la superficie metálica en potenciales más negativos al *pzc* de la superficie de Au(111) en solución de ácido sulfúrico 0.1 M. Sin embargo, PTCDA difiere del resto en como influye cuando se llega a potenciales donde se presenta la oxidación de la superficie de oro. Para las especies de azufre existe evidencia de adsorción pero no para la molécula de PTCDA. Esto puede explicarse porque esta molécula no contiene átomos de azufre. Para los asfaltenos que se estudiaron los cuales tienen un comportamiento similar a los organosulfurados, esto puede notarse en los voltamogramas obtenidos para ambos asfaltenos.

Los resultados obtenidos con los cálculos hechos de las cargas electrostáticas por PC Spartan Plus muestran que las moléculas organosulfuradas presentan cargas parciales

negativas desplazadas hacia el átomo de azufre. El PTCDA en términos generales es una molécula neutra. Los modelos de las posibles formas de adsorción de las especies estudiadas sobre sustrato de Au(111) muestran que las formas de adsorción son muchas, con diversos tipos de interacciones entre las moléculas, principalmente de naturaleza electrostática. Es importante señalar que los modelos que se presentan fueron construidos tomando en consideración los datos reportados en la literatura.

El comportamiento de adsorción de las especies de azufre que se trabajó es semejante cuando el potencial empleado para modificar la superficie de Au(111) es -0.7 V aún cuando se utilizan diferentes electrolitos soporte, hay formación de monocapas y arreglos ordenados de estructura Au(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -adsorbato. Conforme se modifican sustratos de Au(111) en potenciales más positivos: -0.32 V, 0.2 V y 0.6 V se observó la acumulación de material agregado a excepción de aquellos preparados en potenciales cercanos a la oxidación del oro. La influencia de los grupos enlazados al átomo de azufre proporciona características de adsorción diferentes al azufre atómico, esto se observó en la organización de las moléculas organosulfuradas en la superficie. A continuación se presenta en la tabla C1 un resumen de los resultados de los trabajos de visualización por STM ex situ.

De los resultados más sobresalientes es que aún cuando las concentraciones utilizadas para la adsorción de PTCDA y Asfalteno KU-IMP son bajas, son suficientes para modificar la superficie de Au(111), en ambos casos la formación de lo que posiblemente sea una monocapa nos sugiere que hay una parte en el asfalteno que permite su adsorción en la superficie de Au(111) en potenciales cercanos a la reducción del agua, un comportamiento semejante al que presentan las especies de azufre bajo estudio.

Por tener formas semejantes de adsorción al azufre atómico, se llega a la conclusión de que las moléculas organosulfuradas se adsorben por medio de un enlace con el átomo de azufre, con posibles interacciones entre los hidrógenos de una molécula con el grupo amino de otra. Se asume la formación de una monocapa de las moléculas adsorbidas.

Muestra	Potenciales de preparación de muestras				
	- 0.70 V vs Pt	-0.32 V vs Pt	0.20 V vs Pt	0.60 V vs Pt	0.80 V vs Pt
Au(111)-S	Alta resolución Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	Alta resolución Au(111)-S ₈	Material agregado	Alta resolución	Superficie con material adsorbido desordenado
Au(111)-Tiourea	Alta resolución Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Au(111)-(1x1)	_____	Superficie con material adsorbido	Superficie con material adsorbido	Alta resolución
Au(111)-Tioacetamida	Alta resolución Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Au(111)-(1x1)	Material adsorbido agregado	Material adsorbido con diferentes estructuras	_____	Superficie de Au(111)
Au(111)- PTCDA	Alta resolución	_____	_____	_____	_____
Au(111)-S ₈ /PTCDA	_____	Material orgánico adsorbido en la superficie modificada	_____	_____	_____
Au(111)-Asfalteno (Ku-IMP)	Alta resolución Estructura cuadrada	Alta resolución Arreglo hexagonal	_____	_____	_____
Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-S/ Asfalteno Ku-IMP	Material orgánico adsorbido en al superficie modificada	_____	_____	_____	_____

Tabla C1 Principales resultados encontrados en los trabajos de visualización por STM ex situ para los sustratos modificados de Au(111).

Los resultados en general muestran que cuando se trata de arreglos atómicos no hay problemas en la organización en la superficie, como es el caso del azufre atómico. Cuando se trata de moléculas como las organosulfuradas, quienes presentan en su estructura molecular un átomo de azufre en la forma tio-ceto, presentan una organización diferente y compleja. Un hecho interesante para las moléculas organosulfuradas es que el arreglo más ordenado es para aquella que sea más simétrica, comparando tioacetamida y tiourea, la segunda es más simétrica y por tanto presenta un arreglo más ordenado. En general, los resultados de STM indican que todos los materiales orgánicos utilizados se ordenan mejor en potenciales negativos, con el aumento de potencial se oxidan las especies a diferentes productos, lo cual se ve reflejado en la organización del material adsorbido.

Al comparar el asfalteno Ku-IMP como macromolécula con azufre y que podría estar adsorbida en la superficie con este átomo, con las moléculas organosulfuradas no se puede concluir que se comporten de manera semejante. Para este asfalteno el arreglo molecular tiene una celda unitaria y simetría diferente a lo reportado en la literatura. En esta investigación se encontró un tamaño 8 veces menor, lo que puede ser atribuido a que la técnica STM solo muestra parte del asfalteno adsorbido. Es muy interesante la metodología desarrollada porque se podrían estudiar los diferentes asfaltenos con las mismas condiciones y compararlos para observar si tienen el mismo comportamiento.

Se logró obtener superficies de Au(111) modificadas con azufre atómico estables en condiciones ambientales, las cuales podrían utilizarse en un futuro para la adsorción de alguna especie, como por ejemplo: tioles, disulfuros y macromoléculas.

Durante la investigación se desarrollo una metodología para estudiar compuestos moleculares organosulfurados en una superficie metálica monocristalina. Iniciando con el desarrollo de una metodología que muestra las probables interacciones de la molécula con la superficie de oro y establece una estrategia para trabajos de visualización. De esta manera, se pueden comparar los trabajos para moléculas que no presentan un significativo comportamiento electroquímico como PTCDA con aquellas que tienen una electroquímica

diferente. Para este propósito se eligió investigar las interacciones en donde están presentes las fases reconstruidas y no reconstruidas para definir y seleccionar potenciales donde están presentes.

Los resultados de visualización por AFM nos da la oportunidad de conocer la topografía de la superficie, lo que da la posibilidad de observar si hay material adsorbido en la superficie. Pero es más sorprendente la cantidad de información que se puede encontrar con trabajos de visualización por STM como: la forma en que se adsorben las sustancias en la superficie metálica, si la cantidad de material adsorbido es de una monocapa, el tipo de interacciones adsorbato-sustrato, adsorbato-adsorbato y lo más interesante es la potencialidad del equipo de STM para obtener alta resolución.

Los resultados obtenidos son una clara muestra de que la combinación de una técnica electroquímica y las microscopías de alta resolución como AFM y STM proporcionan una vasta información de las especies adsorbidas sobre una superficie metálica como Au(111). En general se logró cumplir con los objetivos planteados al inicio de esta investigación que incluye trabajos electroquímicos, visualización por STM, visualización por AFM, se construyeron modelos de adsorción a partir de imágenes obtenidas que muestran las posibles formas de adsorción de las especies en estudio y que proporcionan las probables interacciones que se presentan.

Queda por hacer estudios electroquímicos más minuciosos en potenciales donde se presenta la superficie reconstruida, no reconstruida y potenciales cercanos a la oxidación del oro y reducción del óxido de oro. Así como comparar estos resultados con aquellos que se puedan hacer in-situ para observar si son semejantes. Lo anterior daría una pauta para relacionar de una manera directa los resultados electroquímicos con la visualización ex situ. El potencial de la información que se puede obtener es sorprendente y sobre todo las posibilidades que nos da de aprovechar las propiedades de las superficies modificadas obtenidas.

Bibliografía

1. J. Wang, Analytical Chemistry, VHC Publisher, Inc., 1994.
2. O. M. Magnussen, Chem. Rev., 2002, 102, 679-725.
3. J. Lipkowski, Z. Shi, A. Chen, B. Pettinger, C. Bilger, Electrochimica Acta, 1998, 43, 2875-2888.
4. A. Hamelin, Nanoscale Probes of the Solid /Liquid Interface, A. A. Gewirth, H. Siegenthaler (eds.), Kluwer Academic Publishers, 1995, 285-306.
5. R. I. Masel, Principles of adsorption and reaction on solid surface, Wiley Interscience Publication, 1996.
6. G.A. Somorjai, Introduction to surface Chemistry and Catalysis, John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, 1994.
7. A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surface, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1990.
8. L. Briseño Vazquez, Sistemas de índices de Miller y Miller Bravais en celdas cúbicas y hexagonales, UAM- Azcapotzalco, México, D. F., 1995.
9. D. M. Kolb, Progress in Surface Science, 1996, 51(2), 109-173.
10. U. Harten, A. Lahee, J. Toennies, C. Woll, Phys. Rev. Letters, 1985, 54, 2619.
11. J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, Physical Review B, 1990, 42 (15), 9307-931.
12. D. M. Kolb, A.S. Dakuri, N. Batina, Nanoscale Probes of the Solid /Liquid Interface, NATO ASI Series C, 1995, Vol. E 288.
13. Th. Dretschkow, A. S. Dakkouri, Th. Wandlowski, Langmuir, 1997, 13, 2843-2856.
14. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, J. Chem. Ed., 1983, 60(9), 702-706.
15. G. Binning, Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Review Letters, 1982, 49(1), 57.
16. D. A. Bonnell, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy (Theory, Techniques and Applications), Second Edition, Edit. Wiley-VCH, New York, 2001.
17. C. J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Edit. Oxford University Press, 1993.
18. N. J. DiNardo, Nanoscale Characterization of Surface and Interfaces, Ed. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994.

19. G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Physical Review Letters*, 1986, 56, 930-933.
20. E. Meyer, J. Frommer, *J. Phys.: Condens. Matter* 3, 1991, S1-S9.
21. E. Buenrostro-Gonzalez, M. Espinoza-Peña, S. I. Andersen, C. Lira-Galeana, *Petroleum Science and Technology*, 19(3&4), 299-366, 2001.
22. J. J. Altamirano, M. A. Flores, O. Pie, N. Panivino, C. Arzate, *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, 1986, XVIII (2), 33-44.
23. B. Krause, *Growth and Structure of the Organic Molecule PTCDA on Ag(111)* (Tesis Ph. D.), 2002, Stuttgart, Max-Planck-Institut.
24. A. Ulman, *Chemical Review*, 1996, 96, 4, 1533-1554.
25. L. Wan, K. Shundo, J. Inukai, K. Itaya, *Langmuir*, 2000, 16, 2164-2168.
26. A. E. Bolzán, R. C. V. Piatti, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 552, 19-34.
27. E. Bunge, R. J. Nichols, B. Roelfs, H. Meyer, Baumgärtel, *Langmuir* 1996, 12, 3060-3066.
28. C. Vericat, Vela M. E., Andreasen G., R. C. Salvarezza, L. Vázquez, J. A. Martín-Gago, *Langmuir* 2001, 17, 4919-4924.
29. J. Noh, M. Hara, *Riken Review*, 2001, 38, 49-51.
30. R. L. McCarley, Y.T. Kim, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 211-215.
31. E. Bunge, R. J. Nichols, H. Baumgärtel, H. Meyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1995, 99(10), 1243-1246.
32. E. Bunge, S. N. Port, B. Roelfs, H. Meyer, Baumgärtel, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *Langmuir* 1997, 13, 85-90.
33. M.A.V. Devanathan, B.K.S.R.A. Tilak, *Chem. Rev.*, 1965, 635-680.
34. H. Zhang, I. M. Ritchie, S. T. La Brooy, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 148 (10), D146-D15.
35. O. Azzaroni, G. Andreasen, B. Blum, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(7), 1395-1398.
36. E. A. Butler, D. G. Eters, E. H. Swit, *Anal. Chem.*, 1958, 30 (8), 1379-1383.
37. X. Gao, Y. Zhang, M. J. Weaver, *Langmuir*, 1992, 8, 668-672.
38. X. Gao, Y. Zhang, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 4156-4159.

39. G. Andreasen, C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *J. Chem. Phys.*, 111(1999), 9457-9460.
40. C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Andreasen, R. C. Salvarezza, F. Borgatti, R. Felici, T.-L. Lee, F. Renner, J. Zegenhagen, J. A. Martín-Gago, *Physical Review Letters*, 2003,90(7), 075506-1 – 075506-4.
41. M. D. Lay, K. Varazo, J. L. Sticney, *Langmuir*, 2003, 19, 8416-8427.
42. Richard J. Colton, A. Engel, J. E. Frommer, H. E. Gaub, A. Gewith, *Procedures in Scanning Tunneling Microscopies*, Edit. Wiley-VCH, Chichester, 1998.
43. M. Giesen, D. M. Kolb, *Surface Science*, 2000, 468,149-164.
44. B. B. Damaskin, V. E. Kazarinov, The adsorption of organic molecules. J. O'M. Bockris, B. E. Conway y E. Yeager (eds.): *Comprehensive treatise of electrochemistry* Vol.1, Plenum Press, New York, 1980, 353-395.
45. O. M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos, J. Behm, *Faraday Discuss.*, 1992, 94, 329-338.
46. Th. Dretschkow, A. S. Dakkouri, Th. Wandlowski, *Langmuir*, 1997, 13, 2843-2856.
47. G. H. Tanase, I. G. David, C. Cercasov, E. E. Iorgulescu, L. Galie, G. L. Radu, *Roum. Biotechnol. Lett.*, 2001, 6 (2), 81-109.
48. N. Batina, J. C. Manzano-Martínez, S. I. Andersen, C. Lira-Galeana, *Energy & Fuels*, 2003, 17, 523-542.
49. A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 407, 1-11.
50. A. Hamelin, A. M. Martins, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 407, 13-21.
51. N. Batina, T. Yamada, K. Itaya, *Langmuir*, 1995, 11(11), 4568-4576.
52. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 228, 429.
53. O. M. Aguirre López, Tesis para obtener grado de maestría, Diciembre de 1999, Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería.
54. T. Abe, Y. Miki, K. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1999, 67, 2075.
55. T. Hachita, H. Honbo, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 315, 275.
56. F. J. Rodríguez-Nieto, G. Andreasen, M. E. Martins, F. Castez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 11452-11466.
57. P. Mrozek, M. Han, SPNG Y.- E., Wieckowski A., *Surf. Sci.*, 1994, 319, 21.

58. Y.-E. Sung, S. Thomas, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 13513.
59. S. Thomas, Y.-E. Sung, H. S. Kim, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 11726.
60. J. A. Rodríguez, J. Dvorak, T. Jirsak, G. Liu, *J. American Chem. Society* 2003, 125, 276-285.
61. C. A. Widrig, C. A. Alves, M. D. Porter, *J. American Chemical Society*, 1991, 113(8), 2805-2810.