

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Departamento de Química Física



***TRANSFERENCIA Y ALMACENAMIENTO DE  
CARGA EN MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS DE  
TIOLES.***

TESIS DOCTORAL

Pablo Ramírez del Amo

Sevilla, Diciembre de 2007

Trabajo presentado para optar al grado  
de Doctor por la Univerisdad de Sevilla

Fdo.: Pablo Ramírez del Amo

Directores

Rafael Andreu Fondacabe

Profesor Titular de Química Física

Universidad de Sevilla

Juan José Calvente Pacheco

Profesor Titular de Química Física

Universidad de Sevilla

**ALFREDO MAESTRE ÁLVAREZ**, profesor titular y director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

**INFORMA:** que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Pablo Ramírez del Amo titulado: *Transferencia y almacenamiento de carga en monocapas autoensambladas de tioles*, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla, a 20 de Diciembre de 2007.

Fdo: Alfredo Maestre Álvarez

**RAFAEL ANDREU FONDACABE**, profesor titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

**JUAN JOSÉ CALVENTE PACHECO**, profesor titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

**INFORMA:** que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. Pablo Ramírez del Amo titulado: *Transferencia y almacenamiento de carga en monocapas autoensambladas de tioles*, ha sido realizada bajo nuestra dirección y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmamos el presente informe en Sevilla, a 20 de Diciembre de 2007.

Fdo.: Rafael Andreu Fondacabe

Fdo.: Juan José Calvente Pacheco

La investigación realizada en la presente memoria forma parte del Proyecto de Investigación BQU2002-02603 de la DGICYT. El trabajo ha sido realizado durante el disfrute de una beca F.P.I. del Ministerio de Educación y Ciencia. Asimismo, el M.E.C. financió las estancias realizadas durante este periodo, la primera fue de dos meses en el Instituto de Química Física “Rocasolano” (Madrid), bajo la supervisión del Dr. D. Ángel Cuesta y la segunda se realizó durante un periodo de seis meses en el departamento de Química Analítica de la Universidad de Lund (Suecia), bajo la dirección del Profesor Dr. Lo Gorton.

Parte de esta tesis se ha publicado en:

- “Electrochemical formation and electron transfer through self-assembled monolayers of 4-Mercaptophenol on mercury“. Ramírez, P.; Andreu, R.; Calvente, J.J., Calzado, C. J; López-Pérez, G. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 582, 179.
- “Experimental study of the interplay between long range electron transfer and redox probe permeation at self-assembled monolayer: Evidence for potential-induced ion gating“. Calvente, J.J.; López-Pérez, G.; Ramírez, P.; Fernández, H.; Zón, M. A.; Mulder, M. H.; Andreu, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6476.
- “Determination of the Potential of Zero Charge of Au(111) Modified with Thiol Monolayers“. Ramirez, P.; Andreu, R.; Cuesta, A.; Calzado, C. J.; Calvente, J. J. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 6473.

Además, durante el periodo de ejecución de la tesis he participado en la realización de las siguientes publicaciones:

- “Folding and Unfolding in the Blue Copper Protein Rusticyanin: Role of the Oxidation State“. Alcaraz, L. A.; Gómez, J.; Ramírez, P.; Calvente, J. J.; Andreu, R.; Donaire, A. *Bioinorganic Chemistry and Applications.* **2007**, 2007, 16/1-16/9.
- “Electrochemical observation of redox centers of bilirubin oxidase and their participation in electrocatalytic reduction of oxygen“. Ramírez, P.; Mano, N.; Andreu, R.; Ruzgas, T.; Heller, A.; Gorton, L.; Shleev, S. Manuscrito pendiente de publicación.

En primer lugar, quiero agradecer la dedicación y colaboración de mis directores, Rafael y Juan José. Este trabajo no habría sido posible sin ellos, me siento afortunado de haberme formado con dos investigadores a los que les apasiona su trabajo.

También quiero agradecer el apoyo de mi grupo de investigación, especialmente a mis compañeros de laboratorio: a Germán por su paciencia para resolver todos mis problemas informáticos, a Víctor por todos los buenos consejos, a José Luís y Laura por todos los desayunos compartidos que han hecho más llevadero el trabajo.

Quiero hacer extensivo mi agradecimiento a todos los miembros del departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

Mi agradecimiento a mis profesores y compañeros de los cursos de doctorado que se celebraron en Cartagena por el buen compañerismo y ambiente que hubo durante ese periodo.

Buena parte de esta tesis tiene su origen en la estancia realizada en el Instituto de Química Física “Rocasolano” en Madrid. Por ello, quiero agradecer a Ángel la posibilidad que me brindó para trabajar junto a él así como el trato recibido por el resto del grupo.

Otra etapa importante en mi formación fue la estancia realizada en el grupo de investigación de Lo Gorton en el departamento de Química Analítica de la Universidad de Lund. A él, a Sergey y al resto de su grupo quiero agradecerles la ayuda que me ofrecieron a lo largo de mi estancia.

Finalmente, quiero darles las gracias a mis familiares y amigos por todo el cariño y energía que me han aportado durante todos estos años.

**A mi mujer, Elena**

# ÍNDICE

## Capítulo 1: El escenario

1. Objetivo y organización de la tesis.....1-3
2. Características generales de las monocapas autoensambladas.....1-6
3. Transferencia electrónica y permeación iónica en las SAMs.....1-14
4. Almacenamiento de carga en las SAMs. El potencial de carga  
cero.....1-22
5. Bibliografía.....1-26

## Capítulo 2: Transferencia de carga

1. Introducción.....2-3
2. Parte experimental.....2-6
3. Resultados y discusión.....2-8
  - 3.1. Evolución de los estados superficiales durante el  
autoensamblado de un tiol rígido.....2-8
  - 3.2. Estabilidad electroquímica de las monocapas  
autoensambladas.....2-14
  - 3.3. Respuesta voltamperométrica de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en presencia de  
monocapas de tioles.....2-18
  - 3.4. Permeación iónica: Apertura de monocapas autoensambladas  
inducida por el potencial.....2-21

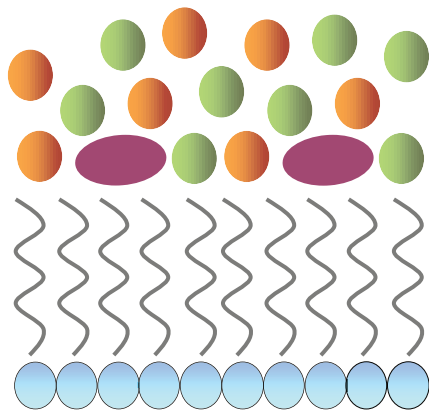


3.5. Velocidad de transferencia electrónica a través de las monocapas.....	2-28
3.5.1. Determinación de las constantes de velocidad.....	2-28
3.5.2. Modulación de la velocidad de transferencia electrónica con el pH de la disolución.....	2-34
3.5.3. Dependencia de la velocidad de transferencia electrónica con el potencial y la distancia.....	2-42
4. Resumen.....	2-47
5. Bibliografía.....	2-49

**Capítulo 3: Almacenamiento de carga**

1. Introducción.....	3-3
2. Parte experimental.....	3-6
3. Resultados y discusión.....	3-10
3.1. Monocapas hidrofóbicas. Estudio de la influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada en el comportamiento dieléctrico de monocapas autoensambladas de alcanotioles.....	3-10
3.2. Monocapas hidrofílicas. Estudio del proceso de ionización superficial de las monocapas de $\omega$ -carboxialcanotioles.....	3-19
4. Resumen.....	3-32
5. Bibliografía.....	3-33

**Conclusiones.**



CAPÍTULO PRIMERO  
**El escenario.**



## 1. OBJETIVO Y ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.

El objetivo general de esta tesis es profundizar en el estudio de procesos electroquímicos que tienen lugar en sistemas formados por monocapas autoensambladas de tioles depositadas sobre electrodos metálicos. Entender los factores físicos y químicos que determinan la velocidad de la transferencia de carga en dichos sistemas es crucial para desentrañar el funcionamiento de los sistemas biológicos<sup>1-6</sup> y diseñar instrumentos basados en la electrónica molecular.<sup>7-11</sup>

En un gran número de estudios y aplicaciones las monocapas autoensambladas (SAMs) se emplean como ‘cables moleculares’ que conectan especies redox, bien libres en disolución<sup>12, 13</sup> o adsorbidas en las monocapas, con un electrodo metálico.<sup>14-17</sup> En la primera parte de la presente tesis se han estudiado los dos procesos de transferencia de carga que pueden ocurrir cuando una sonda redox soluble se encuentra con un electrodo recubierto de una monocapa de tiol. En primer lugar, se analizó la transferencia electrónica a través de una serie de  $\omega$ -hidroxialcanotioles de diferente longitud de la cadena hidrocarbonada, y se determinaron los valores de los parámetros característicos de estos sistemas, tales como el coeficiente de decaimiento exponencial de la corriente túnel,  $\beta$ , o la energía de reorganización,  $\lambda$ . A continuación, se introdujeron modificaciones en la cadena hidrocarbonada y en el grupo terminal en busca de caminos de conducción electrónica más eficientes a través de las SAMs. Finalmente, se estudió la posibilidad de permeación de la sonda redox a través de la monocapa al aumentar el sobrepotencial, demostrando que existe un potencial crítico a partir del cual se produce dicha permeación. Una cuestión importante era saber si esta permeación se producía en la misma escala de tiempo que la transferencia electrónica, o por el contrario se podían desacoplar ambos procesos empleando técnicas que actuaban en la escala de tiempo adecuada.

En la segunda parte de la tesis se ha diseñado un nuevo método para determinar el potencial de carga cero ( $E_{pzc}$ ) de electrodos modificados con monocapas de tioles, a partir de la medida de la carga almacenada en el electrodo modificado en función del

potencial aplicado. El conocimiento del  $E_{pzc}$  de estos electrodos es importante para identificar los intervalos de potencial donde el electrodo está cargado positiva o negativamente, y así poder modular la extensión de los procesos de adsorción, permeación iónica y transferencia electrónica.

Para el estudio de la transferencia electrónica y la permeación iónica fue muy importante disponer de SAMs libres de defectos, por lo que se eligió como soporte metálico para su construcción un electrodo de gota pendiente de mercurio, ya que a nivel microscópico no presenta defectos estructurales permanentes. Ello nos ha permitido estudiar, de una manera más fiable, el efecto del potencial eléctrico en la apertura de las monocapas. Para el estudio del  $E_{pzc}$  fue más conveniente utilizar un electrodo sólido (concretamente Au(111)), ya que la técnica que hemos desarrollado requiere la transferencia de la monocapa, formada en fase vapor, a la célula electroquímica.

Este primer capítulo de la tesis comenzará con un breve repaso del conocimiento que se tiene de las SAMs de organotioles hasta el momento, centrándonos en su formación, aplicaciones y estructura. A continuación, se revisarán los estudios que se han realizado sobre transferencia electrónica de larga distancia y permeación iónica, y se describirán brevemente los fundamentos de la teoría de Marcus-Gerischer de transferencia electrónica que hemos empleado para interpretar los datos experimentales. Finalmente, se abordará el concepto de potencial de carga cero y se analizará su relación con el almacenamiento de carga en la interfase.

El segundo capítulo, dedicado a la transferencia electrónica y permeación iónica a través de las SAMs, comenzará presentando el procedimiento de formación *in situ* de las monocapas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles sobre mercurio. A continuación, se describirán los experimentos que permitieron identificar el intervalo de potenciales donde la apertura de la monocapa es lo suficientemente lenta como para poder estudiar la cinética de la transferencia electrónica de la sonda redox soluble desde el exterior de la monocapa. Finalmente, se presentarán y discutirán los resultados obtenidos con las

técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría e impedancia que han permitido obtener los valores de la energía de reorganización  $\lambda$ , y del factor del decaimiento exponencial de la constante de velocidad con la distancia  $\beta$ , a partir de la dependencia de la constante de velocidad con la fuerza impulsora y la longitud de la cadena hidrocarbonada, respectivamente.

El tercer, y último, capítulo de la tesis está dedicado al estudio del almacenamiento de carga en SAMs. En él se expondrá el nuevo método que se ha desarrollado para la determinación del  $E_{pzc}$  de electrodos de oro modificados con SAMs basado en la técnica de inmersión. Se presentarán y discutirán los resultados obtenidos para una serie de alcanotioles que difieren en la longitud de la cadena hidrocarbonada o la naturaleza del grupo terminal (hidroxilo o carboxilo), a partir de las cuales se ha puesto de manifiesto la existencia de un efecto de saturación del dipolo superficial con el espesor de la SAM, y se ha determinado la constante de disociación ácida de los tioles carboxilados.

## 2. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS.

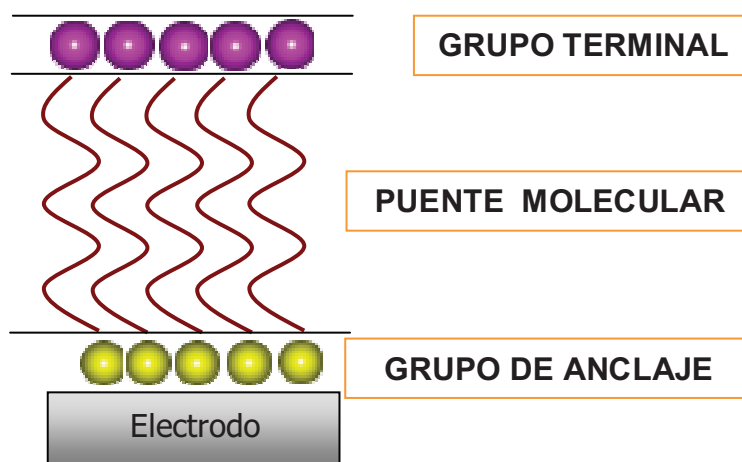
### **Definición general.**

Se denomina monocapas autoensambladas (SAMs) a las estructuras moleculares ordenadas que se obtienen por la adsorción espontánea de cierto tipo de moléculas orgánicas, desde una fase gaseosa o líquida, sobre la superficie de sólidos (oro, plata, etc.) o líquidos (mercurio).<sup>18</sup> Durante el proceso de autoensamblado estas moléculas se organizan en estructuras complejas con un menor número de grados de libertad. Este proceso está gobernado por la interacción entre la superficie y algún átomo de la molécula, que normalmente forma un enlace covalente con el sustrato, y por fuerzas de van der Waals entre las moléculas adsorbidas.<sup>19</sup>

De los diferentes tipos de SAMs estudiados: ácidos grasos sobre óxidos metálicos, derivados de organosilicatos sobre superficies hidroxiladas y organotioles sobre superficies metálicas y de semiconductores, son estas últimas las que más interés han despertado.<sup>20,21</sup> Esto se debe a que el grupo tiol presenta una gran afinidad para adsorberse en una gran variedad de metales tales como oro<sup>22-25</sup> y mercurio,<sup>25-27</sup> proporcionando una estrategia simple y flexible con la que modificar de manera controlada y reproducible las propiedades interfaciales de los metales y semiconductores.

En las moléculas que forman las SAMs se pueden distinguir tres partes (Figura 1): a) *El grupo de anclaje* que presenta una afinidad específica por el sustrato, formando generalmente un enlace covalente como en el caso de la interacción entre el grupo tiol y un buen número de metales, b) *La cadena hidrocarbonada*, que actúa como espaciador o puente molecular entre el electrodo metálico y la disolución, y cuyas interacciones laterales dan lugar a una estructura densamente empaquetada, c) *El grupo terminal*, que se encuentra en contacto con la disolución y determina en gran medida las propiedades superficiales de la monocapa. De este modo, se emplean SAMs terminadas en grupos metilo o hidroxilo como modelos de superficies hidrofóbicas o hidrofílicas,

respectivamente,<sup>12, 28</sup> mientras que las SAMs terminadas en grupos carboxilo y amino se emplean para obtener superficies ionizadas con carga negativa (carboxilo) o positiva (amino), en función del pH de la disolución.<sup>29-31</sup>



*Figura 1.* Esquema general de una SAM adsorbida sobre un electrodo de mercurio.

### Formación.

Como hemos indicado antes, las SAMs de organotioles se forman por adsorción espontánea desde una fase líquida o vapor. Algunos de los parámetros que influyen en la formación de las SAMs a partir de una disolución diluida del tiol son:

1. El disolvente.

El etanol es el disolvente más empleado debido a la buena solubilidad que presentan los tioles en él, y a su carácter polar, que parece ser un factor importante para la obtención de monocapas densamente empaquetadas.<sup>18</sup>

2. La temperatura.

Se ha demostrado que un aumento de la temperatura reduce el tiempo de deposición y de población de defectos en las SAMs.<sup>32</sup>



3. La concentración del tiol y el tiempo de inmersión.

Estos dos parámetros están inversamente relacionados, ya que al disminuir la concentración del tiol es necesario aumentar el tiempo de deposición para obtener una monocapa con las mismas características.<sup>33</sup>

El protocolo más utilizado para la preparación de SAMs a partir de una fase líquida consiste en la inmersión de un sustrato metálico limpio en una disolución etanólica diluida del tiol (~1-10 mM) durante 12-18 h a temperatura ambiente.<sup>18,20,34,35</sup> También se han obtenido monocapas densamente empaquetadas sobre mercurio mediante la deposición *in situ* bajo control potencioestático de disoluciones muy diluidas (30-100  $\mu$ M) de organotioles en medio acuoso.<sup>33,36</sup>

El procedimiento más utilizado para la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) desde una fase vapor es su deposición en ultra alto vacío (UHV).<sup>18,21,34,37,38</sup> No obstante, también se han obtenido monocapas densamente empaquetadas a presión ambiente. Así Deering y col.<sup>39</sup> determinaron, mediante microscopía de efecto túnel (STM), la estructura superficial de monocapas que contenían dominios de alta densidad tras exponer una superficie de Au(111) a los vapores de octanotiol en un vial cerrado y calentado en un horno a 70°C. Berger y col.<sup>40</sup> obtuvieron evidencias experimentales de formación de monocapas de diferentes alcanotioles, en menos de 20 minutos de tiempo de exposición al vapor del tiol correspondiente, empleando un procedimiento de deposición desde la fase vapor a temperatura y presión ambiente. Por otra parte, Crooks y col.<sup>41,42</sup> estudiaron la deposición de alcanotioles sobre oro tras exponer al electrodo a una corriente de N<sub>2</sub> que contenía vapores de diferentes tioles. Observaron que obtenían monocapas organizadas en menos de 100 minutos de exposición del electrodo a los vapores del tiol. En el último capítulo de esta tesis describiremos un procedimiento para la formación de monocapas autoensambladas desde la fase vapor de alcanotioles y tioles modificados con grupos carboxilo e hidroxilo, con tiempos de deposición comprendidos entre 15 minutos y una hora dependiendo del peso molecular del tiol.<sup>43</sup>

### Aplicaciones

El gran interés de las SAMs se debe a la enorme variedad de aplicaciones que se han descrito. Éstas van desde su utilización en dispositivos basados en la electrónica molecular,<sup>7,8,10,11</sup> hasta su empleo en el desarrollo de la bioelectroquímica.<sup>5</sup> Generalmente las SAMs constituyen componentes moleculares básicos a partir de los cuáles se construyen estructuras más complejas, en lo que se conoce como los métodos ‘bottom-up’. Algunas de las aplicaciones que se están investigando con estos sistemas son:

1. Plataformas para el crecimiento molecular.

Al modificar un sustrato metálico con una monocapa autoensamblada, es ahora la SAM la que actúa como sustrato superficial. Puesto que se pueden formar SAMs con una enorme variedad de funcionalidades, eligiendo correctamente el grupo terminal se pueden hacer crecer de manera ordenada cristales,<sup>44</sup> materiales orgánicos<sup>45</sup> y metales.<sup>46</sup>

2. Electrónica molecular.

Son varios los retos que se persiguen actualmente en este campo. Así, se está tratando de obtener moléculas que puedan funcionar como cables, rectificadores e incluso transistores. Además es importante que la unión entre estos dispositivos moleculares y la fase metálica esté bien definida y ofrezca la menor resistencia posible al movimiento de los electrones. El estudio de estos dispositivos moleculares se ha llevado a cabo generalmente aprovechando la punta de un microscopio de efecto túnel (STM) como uno de los contactos.<sup>7,8,10,11</sup>

3. SAMs modulables con un estímulo externo.

El objetivo de estas aplicaciones es cambiar las propiedades de una monocapa autoensamblada mediante la aplicación de un estímulo externo, como puede ser una diferencia de potencial o un haz de radiación luminosa. Como ejemplo de este tipo de aplicación, Lahann y col.<sup>47</sup> han demostrado que mediante el

control del potencial eléctrico aplicado, pueden cambiar la orientación molecular de los componentes de una monocapa, que no se encuentre densamente empaquetada y cuyo grupo terminal esté cargado negativamente.

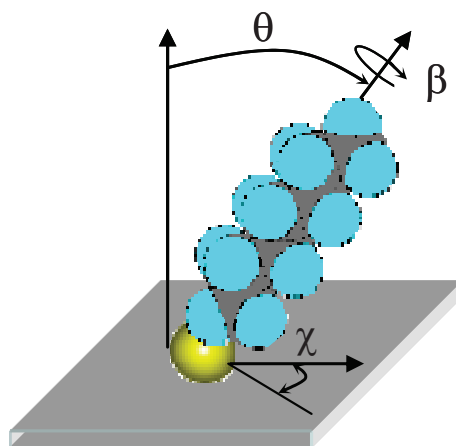
#### 4. Aplicaciones bioelectroquímicas.

Mediante la modificación de electrodos de oro con monocapas de tioles se ha podido estudiar los factores que influyen en la velocidad de intercambio electrónico de diversas proteínas y enzimas redox, como es el caso de la azurina,<sup>48,49</sup> citocromo c,<sup>50-52</sup> rusticianina,<sup>53</sup> ferredoxina,<sup>54</sup> lacasa,<sup>55</sup> nitrito reductasa,<sup>56</sup> etc.

### Estructura

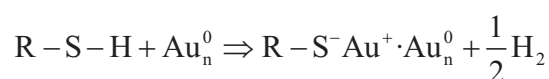
El sustrato sobre el que se ha estudiado con mayor detalle la estructura de las SAMs es el oro, ya que presenta una elevada afinidad por el grupo tiol y se trata de un metal inerte que no reacciona con el O<sub>2</sub> atmosférico, ni se oxida a temperaturas inferiores a su punto de fusión, por lo que se puede manipular en condiciones normales.<sup>18</sup> La mayor parte de la información estructural de las monocapas autoensambladas procede de los estudios de la adsorción de alcanotioles sobre Au(111), especialmente en condiciones de ultra-alto vacío y suele tomarse como referencia para el estudio de otros sistemas.

La orientación de una molécula de alcanotiol adsorbida se caracteriza mediante tres ángulos (Figura 2). El ángulo de inclinación,  $\theta$ , se define como el ángulo que forma el eje principal de la molécula con respecto a la normal a la superficie, mientras que el ángulo de torsión,  $\beta$ , indica la rotación de la cadena hidrocarbonada relativo al eje de la molécula. Finalmente el ángulo azimutal,  $\chi$ , indica la inclinación de la proyección de la cadena respecto a la dirección en la que se encontraría la molécula más próxima.<sup>34,35</sup>



**Figura 2.** Esquema de una SAM de alcanotiol adsorbida en una superficie de oro en la que se han señalado los ángulos que caracterizan su orientación.

La reacción por la que la molécula de tiol se enlaza covalentemente al oro se puede considerar como una adsorción oxidativa del enlace S-H con una eliminación reductiva del hidrógeno,<sup>21</sup> aunque este último punto aún se sigue debatiendo.<sup>57-58</sup>



El enlace entre el tiolato ( $\text{RS}^-$ ) y el oro es bastante fuerte, estimándose una energía de enlace frente a la ruptura homolítica de unos  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>21</sup> Teniendo en cuenta que las energías de los enlaces RS-H,  $\text{H}_2$ , RS-Au, son  $87$ ,  $104$  y  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,<sup>21</sup> respectivamente, el proceso de adsorción del tiol en oro es termodinámicamente favorable con una energía de adsorción de  $-5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Schlenoff<sup>59</sup> estimó independientemente un valor de la energía de adsorción de  $-5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , confirmando indirectamente la estimación de  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$  para el enlace S-Au.

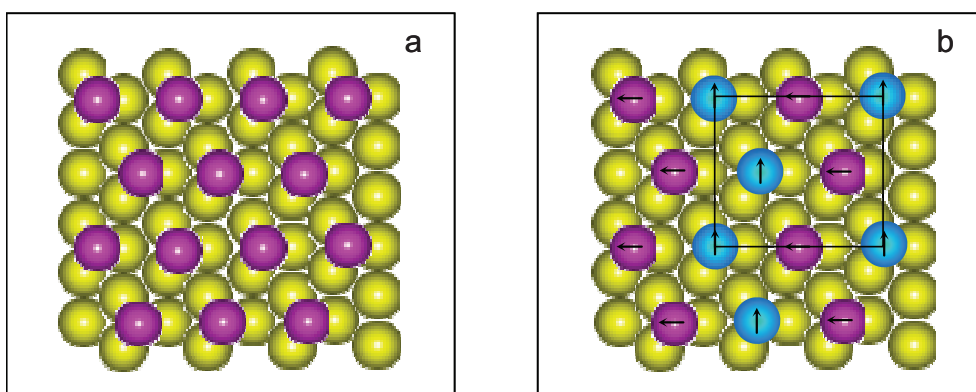
La caracterización de las monocapas autoensambladas de tioles sobre oro se ha realizado a través de diferentes técnicas, entre las que se incluyen (i) las de barrido de sonda nanoscópica, como son la microscopía de efecto túnel (STM) y la de fuerza atómica (AFM), que permiten estudiar la estructura superficial de las SAMs a nivel molecular, en gran variedad de condiciones, (ii) las espectroscopias vibracionales como

por ejemplo la espectroscopia superficial de infrarrojos (FTIR) y la espectroscopia Raman (SERS), que proporcionan información sobre la densidad de empaquetamiento, el orden cristalográfico, la orientación molecular y la presencia de defectos en las SAMs, (iii) las técnicas de difracción atómica, electrónica y de rayos X (LEAD, LEED, GIXD) que fueron las primeras en dar información estructural sobre estas monocapas, y (iv) otras técnicas tales como la espectroscopia electrónica Auger (AES) o la espectroscopia fotoelectrónica (XPS), y técnicas de fotoemisión con radiación sincrotrón (EXAFS, XANES).<sup>19,60</sup>

A pesar de todos los estudios realizados sobre la estructura y adsorción de alcanotioles en Au(111), su conocimiento es aún incompleto. Existe un amplio consenso en que las moléculas de tiol adoptan una estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  y, en ocasiones, se han identificado dominios con una superestructura  $c(4 \times 2)$ . En la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  todos los sitios de adsorción son equivalentes (Figura 3a). La distancia entre las cabezas de los azufres contiguos es de 0.499 nm, la celda unidad contiene una molécula y su área es de 0.2165 nm<sup>2</sup>. Las moléculas de tiol tienen un ángulo de inclinación,  $\theta$ , de 30° respecto a la normal de la superficie, mientras que los ángulos azimutal  $\chi$ , y de giro  $\beta$  (ver Figura 2) son de 14° y 55°, respectivamente.<sup>61-64</sup>

En la Figura 3b se muestra el esquema de la super-estructura  $c(4 \times 2)$  cuya celda unidad es rectangular, con dimensiones 0.9994 nm  $\times$  0.8655 nm, y contiene cuatro moléculas.<sup>62, 65-67</sup>

También se han estudiado las estructuras de tioles con grupos terminales hidroxilo y carboxilo. En el primer caso existe discrepancia entre el ángulo de inclinación de las moléculas que varía entre 28° y 44°. La densidad de empaquetamiento es similar a la de los alcanotioles, y existe la posibilidad de presencia de superestructuras inducidas por la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos terminales. En el caso de las monocapas acabadas en carboxilo el mayor volumen del grupo terminal provoca un mayor número de defectos.<sup>34</sup>



**Figura 3.** (a) Esquema que muestra la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ . Las moléculas de tiol y los átomos de oro se han representado mediante círculos morados y amarillos, respectivamente. (b) Esquema de la superestructura  $c(4 \times 2)$ , las flechas sobre las moléculas de tiol representan las proyecciones de la cadena carbonada sobre la superficie. El rectángulo señala la celda unidad de esta estructura.

También se han estudiado las estructuras de tioles en diferentes sustratos como plata, cobre, superficie de semiconductores y mercurio. En este último caso, Ocko y col.,<sup>68-70</sup> mediante estudios de difracción superficial de rayos-X, han observado la existencia de dos fases para las monocapas de alcanotioles densamente empaquetadas: una fase rectangular con un ángulo de inclinación de las moléculas comprendido entre  $22-28^\circ$ , que es función de la longitud de la cadena, y otra fase hexagonal cuyo ángulo de inclinación es aproximadamente igual a  $0^\circ$ .

### 3. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA Y PERMEACIÓN IÓNICA EN LAS SAMs.

#### Teoría de transferencia electrónica de Marcus-Gerischer.

En las reacciones de transferencia electrónica de esfera externa, el intercambio electrónico no va acompañado de la formación o rotura de enlaces. Este tipo de reacciones se puede representar mediante:

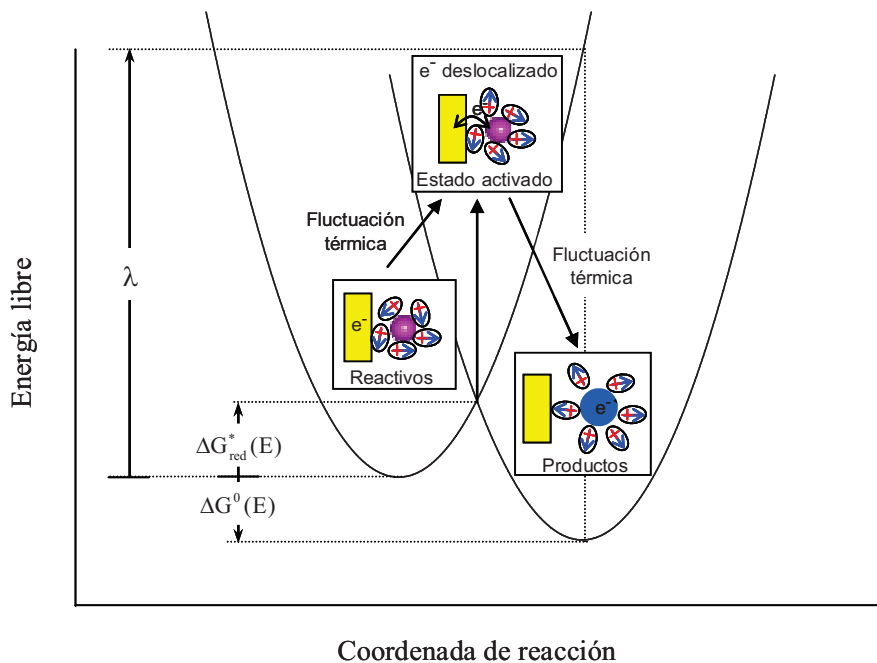


donde  $k_f$  y  $k_b$  representan las constantes de velocidad en los sentidos de reducción y oxidación, respectivamente. Este tipo de reacción está sujeto a dos restricciones de carácter general:<sup>71-76</sup>

1. Dado que en las transferencias electrónicas no se emite ni se adsorbe radiación, los estados energéticos de los reactivos y productos tienen que coincidir en el momento de la transferencia electrónica.
2. La segunda es una consecuencia del principio de Franck-Condon, según el cual en la escala de tiempo en la que se produce la transferencia electrónica no hay variaciones de los momentos ni de las posiciones nucleares, lo que conlleva que los reactivos y productos compartan una misma configuración nuclear en el momento de la transferencia.

En la Figura 4 se ha representado esquemáticamente la variación de la energía libre estándar de reactivos y productos en función de la evolución de una coordenada de reacción generalizada. Para que se cumplan las condiciones indicadas anteriormente, la transferencia electrónica se producirá en la intersección de las curvas de reactivos y productos. El cambio energético que tiene lugar en este tipo de reacciones incluye contribuciones asociadas al cambio en las distancias y constantes de fuerza de los

enlaces de reactivos y productos y a la reorganización del entorno. Estas diferencias estructurales son las que determinan la altura de la barrera de activación.



**Figura 4.** Representación esquemática de la transferencia electrónica de esfera externa desde un electrodo a una especie redox en disolución, donde se muestran los cambios en la estructura de la sonda redox y de la orientación de los dipolos del disolvente que la rodean.

Las fluctuaciones térmicas son las responsables de que los reactivos alcancen el estado activado, donde se solapan las curvas energéticas de los reactivos y productos. En ese punto el electrón se encuentra deslocalizado. Debido a nuevas fluctuaciones térmicas el electrón pierde esta degeneración y se ve forzado a pasar al estado de producto o volver hacia atrás, a su estado inicial. La energía de reorganización,  $\lambda$  representa el trabajo que es necesario realizar para llevar los reactivos y su entorno a la configuración de los productos y su entorno sin permitir que se transfiera el electrón, como se muestra en la Figura 4. La energía de reorganización se puede expresar como suma de dos componentes: la energía de reorganización de esfera interna,  $\lambda_{in}$ , asociada a los cambios en la longitud y los ángulos de enlace que conlleva la conversión de



reactivo a producto, y la energía de reorganización de esfera externa,  $\lambda_{\text{ex}}$ , que se asocia a la reorganización de las cargas y dipolos del entorno de la especie redox.

Según la teoría de Marcus, las constantes de velocidad,  $k_f$ ,  $k_b$ , y las energías de activación vienen dadas por las siguientes ecuaciones:<sup>74-76</sup>

$$k_f = \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{red}}^*(E)}{RT}\right), \quad k_b = \nu \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ox}}^*(E)}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{red}}^*(E) = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0(E)}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{4}\lambda + \frac{1}{2}\Delta G^0(E) + \frac{[\Delta G^0(E)]^2}{4\lambda} \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{ox}}^*(E) = \frac{\lambda}{4} \left(1 - \frac{\Delta G^0(E)}{\lambda}\right)^2 = \frac{1}{4}\lambda - \frac{1}{2}\Delta G^0(E) + \frac{[\Delta G^0(E)]^2}{4\lambda} \quad (4)$$

donde,  $\nu$  representa el factor de frecuencia, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura,  $\Delta G_{\text{red}}^*(E)$  y  $\Delta G_{\text{ox}}^*(E)$  representan las barreras energéticas que hay que vencer para llegar al estado activado en las semirreacciones de reducción y oxidación, respectivamente (tal y como se muestra en la Figura 4),  $\lambda$  es la energía de reorganización y  $\Delta G^0(E)$  es la fuerza impulsora de la reacción, que se relaciona con el potencial mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^0(E) = F(E - E^0) \quad (5)$$

Cuando el potencial que se aplica (E) no difiere mucho del potencial estándar ( $E^0$ ),  $\Delta G^0(E)$ ,  $\lambda$  y las energías de activación de las ecuaciones (3) y (4) se pueden aproximar a:

$$\Delta G_{\text{red}}^*(E) \approx \frac{1}{4}\lambda + \frac{1}{2}\Delta G^0(E), \quad \Delta G_{\text{ox}}^*(E) \approx \frac{1}{4}\lambda - \frac{1}{2}\Delta G^0(E) \quad (6)$$

esta ecuación tiene la misma forma que la que se deriva a partir de la teoría de Butler-Volmer, pudiéndose identificar la energía de activación en el potencial estándar,  $\Delta G^{*0} = \Delta G_{\text{red}}^*(E^0) = \Delta G_{\text{ox}}^*(E^0)$ , con el primer término del segundo miembro de la ecuación (6),  $\frac{\lambda}{4}$ , y el coeficiente de transferencia electrónica  $\alpha$ , con el factor 1/2 que multiplica a  $\Delta G^0(E)$  en la ecuación (6).

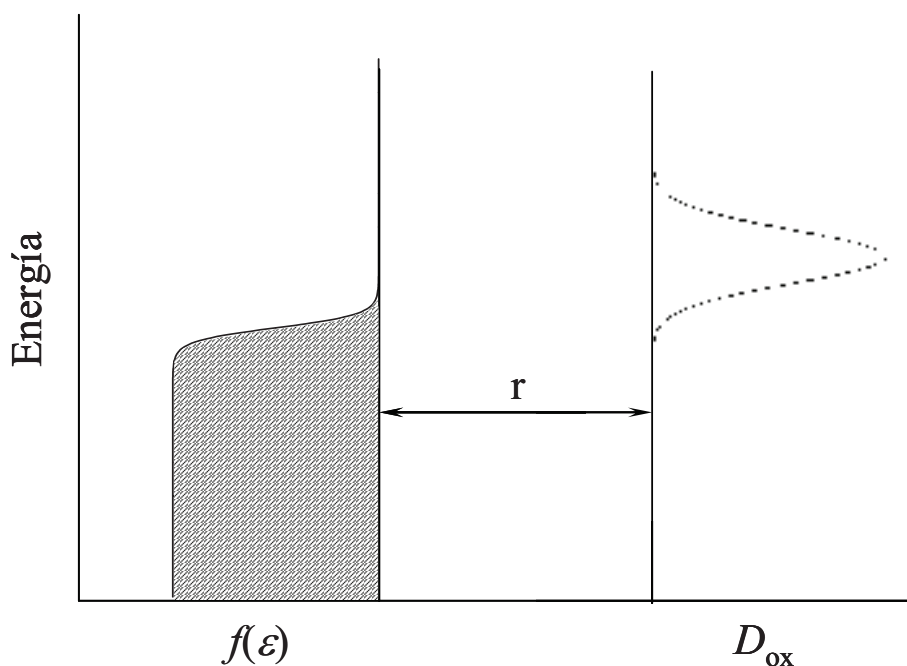
Sin embargo, esta aproximación deja de ser válida cuando nos alejamos del potencial estándar, puesto que a elevadas fuerzas impulsoras los electrones se transfieren desde múltiples estados electrónicos del metal. Por tanto, para estudiar la transferencia electrónica a través de electrodos modificados con SAMs, donde es necesario alcanzar elevados sobrevoltajes, es más conveniente utilizar el modelo propuesto por Gerischer y también denominado Marcus-DOS, según el cual la constante de velocidad es proporcional al solapamiento de los estados electrónicos dadores y aceptores. En la Figura 5 se ha representado un diagrama de energía para una reacción de reducción en la que los electrones se transfieren desde el electrodo a la especie redox en disolución a través de un espaciador molecular. La constante de velocidad de reducción viene dada por la integración del producto de tres funciones con respecto a la energía,  $\varepsilon$ :<sup>71-73</sup>

$$k_f = \nu \kappa_{\text{el}}(\Gamma) \int_{-\infty}^{\infty} D_{\text{ox}}(\varepsilon, \lambda, \eta) \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7)$$

$\nu$ , representa el factor de frecuencia,  $\rho(\varepsilon)$ , la densidad de estados electrónicos en el metal,  $f(\varepsilon)$ , representa la probabilidad de que estos estados estén ocupados y se expresa mediante la función de distribución de Fermi:<sup>71-73</sup>

$$f(\varepsilon) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (8)$$

$D_{\text{ox}}(\varepsilon, \lambda, \eta)$ , representa la densidad de estados aceptores, y  $\kappa_{\text{el}}(r)$  es el coeficiente de transmisión que está relacionado con la probabilidad de túnel del electrón a través del espaciador molecular.



**Figura 5.** Diagrama de energía que ilustra el solapamiento de los niveles energéticos llenos del electrodo con los vacíos de la especie redox en disolución. El dador y aceptor están separados por una barrera molecular de espesor  $r$ .

La densidad de estados aceptores se expresa mediante la siguiente ecuación:<sup>71-73</sup>

$$D_{\text{ox}}(\varepsilon, \lambda, \eta) = (4\pi\lambda k_{\text{B}}T)^{-1/2} \exp\left\{\frac{-(\varepsilon - \lambda - e\eta)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right\} \quad (9)$$

mientras que el coeficiente de transmisión disminuye exponencialmente con la distancia entre el dador y aceptor según la ecuación:<sup>73</sup>

$$\kappa_{\text{el}}(r) = \kappa_{\text{el}}^0 \exp(-\beta r) \quad (10)$$

$\beta$  es el coeficiente de decaimiento exponencial, que es función del espesor del espaciador molecular y de su naturaleza.

Cuando  $\kappa_{cl} \rightarrow 1$  se dice que la reacción es adiabática, lo que indica que el acoplamiento electrónico entre el electrodo y la especie redox es muy fuerte. Sin embargo, éste no es el caso cuando entre el electrodo y la especie redox se interpone una barrera molecular. En este tipo de transferencias electrónicas el acoplamiento es débil y la reacción se dice que es no adiabática.

### Antecedentes bibliográficos.

#### 1. Transferencia electrónica.

En la última década, el trabajo de Miller y col.<sup>12, 28, 77-79</sup> mostró cómo la corriente registrada en electrodos de oro modificados con monocapas de alcanotioles, en presencia de una sonda redox en disolución, puede interpretarse en términos de la teoría Marcus-Gerischer.<sup>14,71-76</sup> La modificación de los electrodos metálicos con SAMs de alcanotioles e hidroxialcanotioles ha permitido medir constantes de velocidad de sondas redox, libres en disolución o ancladas a la monocapa, a elevados sobrevoltajes. A partir de la variación de las constantes de velocidad con el potencial aplicado, se han obtenido valores de la energía de reorganización para diferentes sistemas.<sup>12,14,17,28,36</sup> Asimismo, se observó un decaimiento exponencial de la velocidad de transferencia electrónica con la distancia entre el dador y el aceptor, limitando la posibilidad de intercambio electrónico a las moléculas de la sonda redox en disolución más próximas a la superficie metálica.

El acoplamiento electrónico entre el electrodo y una sonda redox depende fuertemente de la estructura química del puente molecular. Variando la longitud de las cadenas de tioles empleadas como espaciadores se han podido obtener valores de la constante de decaimiento exponencial de la corriente túnel  $\beta$ , que se encuentran en el rango de  $0.8-1 \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>13,14,17,80,81</sup> Se obtuvieron valores más pequeños de  $\beta$  cuando se reemplazaron las cadenas de alcanos por puentes de oligofeniletinos insaturados ( $0.4 < \beta < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ),<sup>16,82</sup> o por puentes totalmente conjugados de oligofenilvinilenos. Para

este último caso se observó un decaimiento no lineal de la corriente túnel con la distancia entre el electrodo y el centro redox, que se aproxima a un régimen de saturación cinética a distancias cortas.<sup>83</sup> La introducción de una única unión del tipo éter, alquino o alqueno dentro de las cadenas de alcanotioles dio lugar a una reducción del acoplamiento electrónico a través de la monocapa.<sup>84</sup> Por otra parte, se ha observado un aumento de la corriente túnel cuando se introduce un grupo amido en el esqueleto carbonado de la monocapa,<sup>85</sup> o en el centro de una barrera bicapa que forma una unión túnel entre dos electrodos de mercurio.<sup>86</sup> La interpretación de estos datos cinéticos requiere la localización precisa de la sonda redox en la interfase monocapa|disolución. Miller y col.<sup>12</sup> relacionaron el aumento de la corriente túnel para la electroreducción del ferricianuro sobre electrodos de oro modificados con monocapas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles, respecto a los valores medidos en monocapas de alcanotioles, con un acercamiento de las especies redox al electrodo debido al carácter hidrofílico de la monocapa hidroxilada. En este sentido, Slowinski y col.<sup>87</sup> han propuesto el empleo de la energía de reorganización y del valor máximo de la constante de velocidad de transferencia electrónica como parámetros de diagnóstico para localizar el plano de transferencia electrónica, dentro o fuera de la monocapa, basándose en sus dependencias con el perfil de permitividad dieléctrica.

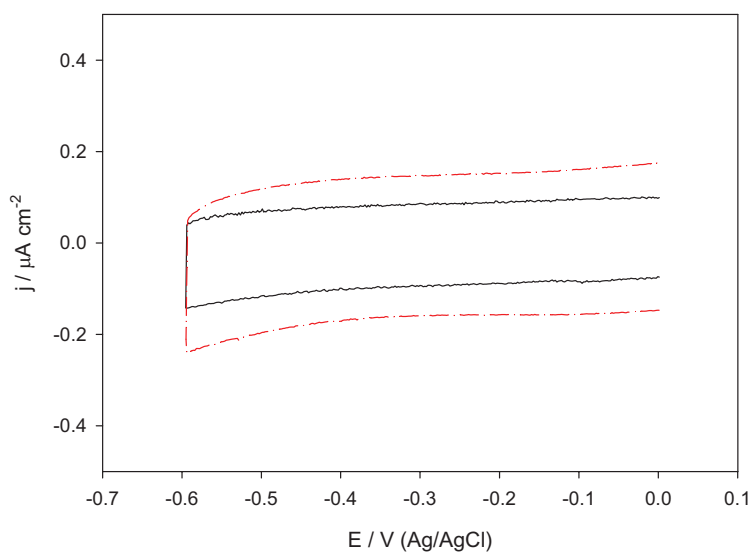
## 2. Permeación iónica.

Un aspecto que requiere una consideración especial en el análisis cinético de la transferencia electrónica en electrodos modificados es la posible incorporación de iones al interior de la monocapa conforme aumenta el sobrepotencial. Porter y col.<sup>23</sup> han presentado evidencias de permeación iónica en monocapas de alcanotioles cortos, a partir de la dependencia de la capacidad diferencial de electrodos modificados con la longitud de la cadena y la naturaleza del electrolito soporte. Boubour y Lennox<sup>88-90</sup> estudiaron la eficacia de varias SAMs de alcanotioles como barreras aislantes frente a la permeación iónica en ausencia de especies redox empleando la técnica de la espectroscopia de impedancia. Del análisis de las respuestas a baja frecuencia dedujeron la existencia de un potencial crítico, por debajo del cual la película adsorbida se vuelve permeable a la entrada de iones. Asimismo, demostraron que este potencial crítico se

desplazaba hacia potenciales más negativos conforme aumentaba la longitud de la cadena del tiol adsorbido. En un estudio más reciente<sup>91</sup>, empleando la espectroscopia de impedancia en un rango de frecuencia bajo, se correlaciona el valor del potencial crítico de permeación con el valor del potencial de carga cero del sistema, puesto que se asocia el aumento de la permeabilidad de la monocapa a un aumento del campo eléctrico a medida que el potencial se hace más negativo que el  $E_{pzc}$ .

#### 4. ALMACENAMIENTO DE CARGA EN LAS SAMs. EL POTENCIAL DE CARGA CERO.

En el intervalo de potencial donde no existe transferencia de carga a través de la interfase electrodo|disolución el electrodo se comporta como idealmente polarizable. Un ejemplo de este tipo de comportamiento lo tenemos en los electrodos de oro modificados con monocapas de alcanotioles en contacto con disoluciones acuosas de  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaClO}_4$ , etc. En estas condiciones, la interfase electrodo|electrolito genera una respuesta voltamperométrica análoga a la de un condensador, tal y como se ilustra en la Figura 6. La aplicación de un potencial a este tipo de electrodos genera una corriente no faradámica que carga las dos “placas” del condensador. Se produce así una acumulación de carga,  $Q^M$ , sobre la superficie del electrodo, que está balanceada por una carga de igual magnitud pero de distinto signo,  $Q^S = -Q^M$ , distribuida en la capa de disolución adyacente.



**Figura 6.** Voltamperogramas cíclicos de un electrodo de Au(111) modificado con monocapas de (—) pentadecanotiol y (---) nonanotiol en una disolución 0.1 M NaOH. Velocidad de barrido:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Para un electrodo de oro modificado con una monocapa de tiol el valor de la capacidad viene impuesta por la pequeña capacidad de la monocapa que se puede

considerar constante en el rango de potenciales en el que el electrodo se comporta como idealmente polarizable. La densidad de carga que se acumula a ambos lados de la interfase al aplicar un potencial viene dada entonces por la siguiente ecuación:

$$\sigma^M = C_m \times (E - E_{pzc}) \quad (11)$$

donde,  $\sigma^M$  representa la densidad de carga sobre el metal ( $Q^M/A$ ),  $C_m$  es la capacidad por unidad de área de la monocapa, y  $E$  y  $E_{pzc}$  representan el potencial aplicado y el potencial de carga cero, respectivamente. El potencial de carga cero representa el potencial en el que la densidad de carga en el metal es,  $\sigma^M = 0$ . Para potenciales más positivos (negativos) que el  $E_{pzc}$  el electrodo estará cargado positivamente (negativamente).

Aunque las SAMs se aplican actualmente en una gran variedad de áreas científicas,<sup>92-96</sup> todavía existen algunas propiedades fundamentales de las mismas que no se han estudiado en profundidad, como es el caso del potencial de carga cero de los electrodos modificados con estas monocapas.

El potencial de carga cero está relacionado directamente con la función de trabajo de la superficie, y su valor viene dado por la presencia de un momento dipolar neto en la dirección normal a la superficie. El potencial de carga cero se puede expresar como suma de las siguientes contribuciones:<sup>97,98</sup>

$$E_{pzc} = \frac{W_M}{e_0} + \delta\chi_m + \delta\chi_{dis} - E_{ref} \quad (12)$$

donde  $W_M$  es la función de trabajo del metal,  $e_0$  representa la carga elemental,  $\delta\chi_m$  y  $\delta\chi_{dis}$  representan los cambios en el potencial superficial originados por la adsorción de la monocapa y por la interacción de la disolución con la monocapa, respectivamente y  $E_{ref}$  representa el potencial absoluto del electrodo de referencia.



La capacidad de controlar con precisión el valor de la función de trabajo juega un papel muy importante para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.<sup>99</sup> Además, conociendo el valor del  $E_{pzc}$  se podría favorecer o evitar, procesos de adsorción o de transferencia de carga actuando sobre el voltaje aplicado.<sup>100</sup> Por ejemplo, se podría evitar la adsorción de una especie cargada positivamente aplicando un potencial  $E > E_{pzc}$  de modo que la carga sobre el metal tuviese el mismo signo provocando una repulsión electrostática entre ambos. A partir de la ecuación (11), conociendo los valores del  $E_{pzc}$  y de la  $C_m$ , se puede determinar la densidad de carga en el metal  $\sigma^M$ , a un potencial dado. Esta información es importante para poder cuantificar el perfil de potencial  $\phi$ , en la interfase a partir de un modelo estructural. En el caso de transferencia electrónica con especies cargadas, el conocimiento de dicho perfil es crucial para tener en cuenta la estabilización | desestabilización electrostática del reactivo en el plano de la transferencia electrónica a la hora de realizar los análisis cinéticos (corrección de Frumkin). De acuerdo con esta corrección, la constante de velocidad catódica verdadera,  $k_f^t$ , viene dado por:<sup>71</sup>

$$k_f^t = k_f \exp \left[ \frac{-(\alpha - z)F\phi_2}{RT} \right] \quad (13)$$

donde  $k_f$  es la constante de velocidad catódica obtenida sin corregir el efecto de doble capa,  $\phi_2$  es el potencial en el plano de máxima aproximación de los iones,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga,  $z$  es la carga de la especie redox,  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  es la constante universal y  $T$  es la temperatura. Por último, el conocimiento del  $E_{pzc}$  también es de utilidad para controlar los procesos de permeación iónica a través de la monocapa puesto que estos procesos están controlados por el campo eléctrico que se genera en la interfase electrodo|disolución, y el campo eléctrico es función de la densidad de carga en el electrodo:

$$-\frac{d\phi}{dx} = \frac{(\sigma^M + \sigma^P)}{\epsilon_0} \quad (14)$$

donde  $\frac{d\phi}{dx}$  representa el campo eléctrico en el interior de la monocapa,  $\sigma^M$  es la densidad de carga libre en el metal y  $\sigma^P$  es la densidad de carga de polarización debida a los dipolos, tanto permanentes como inducidos. Cuando  $E = E_{pzc}$  el valor del campo eléctrico viene dado por:

$$\left(-\frac{d\phi}{dx}\right)_{E_{pzc}} = \frac{(\sigma^P)_{E_{pzc}}}{\epsilon_0} \quad (15)$$

En este caso  $(\sigma^P)_{E_{pzc}}$  se origina sólo en los dipolos permanentes presentes en el interior de la monocapa, y proporciona información acerca de la orientación de las moléculas adsorbidas.

Además, las monocapas de tioles ofrecen la posibilidad de manipular el valor del  $E_{pzc}$  a nivel molecular, pudiéndose conseguir cambios del orden de cientos de milivoltios.<sup>43,101</sup> Este control permite modificar *ad hoc* los procesos de adsorción, transferencia electrónica y permeación iónica como se ha ilustrado anteriormente.

**5. BIBLIOGRAFÍA.**

1. McLendon, G., *Acc.Chem. Rev.* **1988**, *21*, 160.
2. Gray, H. B.; Wrinkler, J. B., *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 537.
3. Kelley, S. O.; Barton, J. K., *Science* **1999**, *283*, 375.
4. Page, C. C.; Moser, C. C.; Chen, X.; Dutton, P. L., *Nature* **1999**, *402*, 47.
5. Willner, I.; Katz, E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1180.
6. Bendall, D. S., *Protein Electron Transfer*. BIOS Scientific Publishers Ltd.: Oxford, **1996**.
7. Tour, J. M., *Acc.Chem. Rev.* **2000**, *33*, 791.
8. Ratner, M., *Nature* **2000**, *404*, 6774.
9. Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tsen, G. Y.; Cheung, C.-L.; Lieber, C. M., *Science* **2000**, *289*, 5476.
10. Fox, M.-A., *Acc.Chem. Rev.* **1999**, *32*, 201.
11. Petty, M. C.; Bryce, M. R.; Bloor, D., *An Introduction to Molecular Electronics*. Oxford University Press: Oxford, **1995**.
12. Miller, C.; Grätzel, M., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5225.
13. Protsailo, L. V.; Fawcett, W. R., *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3497.
14. Chidsey, C. E. D., *Science* **1991**, *251*, 919.
15. Finklea, H. O.; Hanshew, D. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3173.
16. Sachs, S. B.; Dudek, S. P.; Hsung, R. P.; Sita, L. R.; Smalley, J. F.; Newton, M. D.; Feldberg, S. W.; Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10563.
17. Smalley, J. F.; Finklea, H. O.; Chidsey, C. E. D.; Lindford, M. R.; Creager, S. E.; Ferraris, J. P.; Chalfant, K.; Zawodzinsk, T.; Feldberg, S. W.; Newton, M. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2004.
18. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
19. Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G. A.; Martin Gago, J. A.; Torrelles, X.; Salvarezza, R. C., *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, R867.
20. Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press: San Diego, **1991**.

21. Ulman, A., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.
22. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481.
23. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559.
24. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7152.
25. Cohen-Atiya, M.; Mandler, D., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 550-551, 267.
26. Calvente, J. J.; Andreu, R.; González, L.; Gil, M.-L. A.; Mozo, D.; Roldán, E., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5477.
27. Muskal, N.; Mandler, D., *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 537.
28. Becka, A. M.; Miller, C. J., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6233.
29. Gershevitz, O.; Sukenik, C. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 482.
30. Komura, T.; Yamaguchi, T.; Shimatani, H.; Okushio, R., *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 597.
31. Wang, H.; Chen, S.; Li, L.; Jiang, S., *Langmuir* **2005**, 21, 2633.
32. Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K., *Langmuir* **2000**, 16, 5523.
33. Ramírez, P.; Andreu, R.; Calvente, J. J.; Calzado, C. J.; López-Pérez, G., *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 582, 179.
34. Schreiber, F., *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151.
35. Schreiber, F., *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, R881.
36. Calvente, J. J.; López-Pérez, G.; Ramírez, P.; Fernández, H.; Zón, M. A.; Mulder, W. H.; Andreu, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6476.
37. Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S., *Prog. Surf. Sci.* **2004**, 75, 1.
38. Poirier, G. E., *Langmuir* **1999**, 15, 1167.
39. Deering, A. L.; Van Lue, S. M.; Kandel, S. A., *Langmuir*, **2005**, 21, 10260.
40. Berger, R.; Delamar, E.; Lang, H. P.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Meyer, E.; Güntherodt, H.-J., *Science* **1997**, 276, 2021.
41. Thomas, R. C.; Sun, L.; Crooks, R. M., *Langmuir* **1991**, 7, 620.
42. Chailapakul, O.; Sun, L.; Xu, C.; Crooks, R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12459.

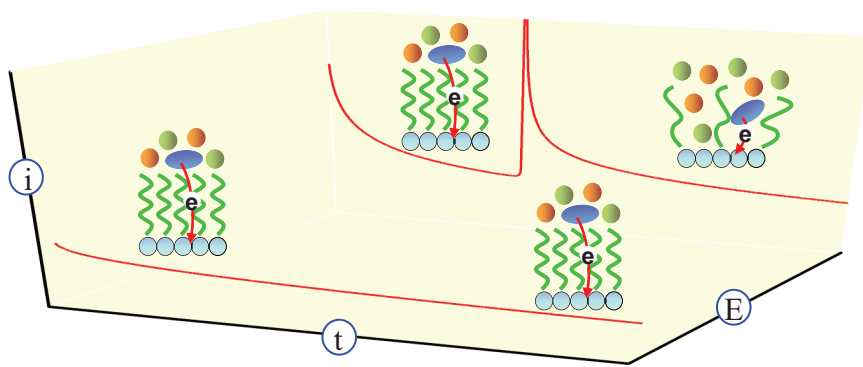
43. Ramírez, P.; Andreu, R.; Cuesta, A.; Calzado, C. J.; Calvente, J. J., *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6473.
44. Aizenberg, J.; Muller, D. A.; Grazul, J. L.; Hamman, D. R., *Science* **2003**, *299*, 1205.
45. Schwartz, P. V.; Lavrich, D. J.; Scoles, G., *Langmuir* **2003**, *19*, 4969.
46. Walker, A. V.; Tighe, T. B.; Reinard, M. D.; Haynie, B. C.; Allara, D. L.; N., W., *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 615.
47. Lahann, J.; Mitragotri, S.; Tran, T.-N.; Kaido, H.; Sundaram, J.; Choi, I. S.; Hoffer, S.; Somorjai, G. A.; Langer, R., *Science* **2003**, *299*, 371.
48. Chi, Q.; Zhang, J.; Nielsen, J. U.; Friis, E. P.; Chorkendorff, I.; Canters, G. W.; Andersen, J. E. T.; Ulstrup, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4047.
49. Fujita, K.; Nakamura, N.; Ohno, H.; Leigh, B. S.; Niki, K.; Gray, H. B.; Richards, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13954.
50. Tarlov, M. J.; Bowden, E. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1847.
51. Khoshtariya, D. E.; Dolidze, T. D.; Seifert, S.; Sarauli, D.; Lee, G.; van Eldik, R., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7041.
52. Yue, H.; Khoshtariya, D.; Waldeck, D. H.; Grochol, J.; Hildebrant, P.; Murgida, D. H., *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 19906.
53. Haladajian, J.; Bruschi, M.; Nunzi, F.; Bianco, P., *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *352*, 329.
54. Zhang, J.; Christensen, H. E. M.; Ooi, B. L.; Ulstrup, J., *Langmuir* **2004**, *20*, 10200.
55. Pita, M.; Shleev, S.; Ruzgas, T.; Fernández, V. M.; Yaropolov, A. I.; Gorton, L., *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 747.
56. Chi, Q.; Zhang, J.; Jensen, P. S.; Christensen, H. E. M.; Ulstrup, J., *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 181.
57. Hasan, M.; Bethell, D.; Brust, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1132.
58. Widrig, C. A.; Chung, C.; Porter, M. D., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *310*, 335.
59. Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528.

60. Vericat, C.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3258.
61. Nuzzo, R. G.; Korenic, E. M.; Dubois, L. H., *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 767.
62. Fenter, P.; Eisenberger, P.; Liang, K. S., *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2447.
63. Fenter, P.; Eberhardt, A.; Liang, K. S.; Eisenberger, P., *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1600.
64. Poirier, G. E., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117.
65. Teran Arce, F.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J., *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1053.
66. Camillone, N.; Chidsey, C. E. D.; Liu, G.-Y.; Scoles, G., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3503.
67. Poirier, G. E.; Tarlov, M. J., *Langmuir* **1994**, *10*, 2853.
68. Deutsch, M.; Magnussen, O. M.; Ocko, B. M.; Regan, M. J.; Pershan, P. S., *In Thin Films: The Structure of Alkanethiol Films on Liquid Mercury: An X-Ray Study*. Academic Press: San Diego, **1998**; Vol. 24, p 179-203.
69. Magnussen, O. M.; Ocko, B. M.; Deutsch, M.; Regan, M. J.; Pershan, P. S.; Abernathy, D.; Grüble, G.; Legrand, J.-F., *Nature* **1996**, *384*, 250.
70. Kraack, H.; Tamam, L.; Sloutskin, E.; Deutsch, M.; Ocko, B. M., *Langmuir*, **2007**, *23*, 7571.
71. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2001**.
72. Schmickler, W., *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press: New York, **1996**.
73. Finklea, H. O., *In electroanalytical chemistry* (Bard, A. J.; Rubinstein, I. Eds.), Marcel Dekker, Inc., **1996**, Vol. 19, p.221-240.
74. Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical and Chemical Kinetics*. 2<sup>a</sup> ed.; Oxford University Press, **2002**, p. 999-1008.
75. Marcus, R. A., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *438*, 251.
76. Marcus, R. A., *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *483*, 2.
77. Miller, C.; Cuendet, P.; Grätzel, M., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877.
78. Becka, A. M.; Miller, C., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2657.

79. Miller, C., *In Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Marcel Dekker: New York, **1995**; p 27-79.
80. Liu, B.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V.; Creager, S. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1485.
81. Rowe, G. K.; Creager, S. E., *Langmuir* **1991**, *7*, 2307.
82. Creager, S. E.; Yu, C. J.; Bamdad, C.; O'Connor, S.; MacLean, T.; Lam, E.; Chong, Y.; Olsen, G. T.; Luo, J.; Gozin, M.; Kayyem, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1059.
83. Sikes, H. D.; Smalley, J. F.; Dudek, S. P.; Cook, A. R.; Newton, M. D.; Chidsey, C. E. D.; Feldberg, S. W., *Science* **2001**, *291*, 1519.
84. Cheng, J.; Saghi-Szabo, G.; Tosell, J. A.; Miller, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 680.
85. Sek, S.; Palys, B.; Bilewicz, R., *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 5907.
86. Slowinski, K.; Fong, H. K. Y.; Madja, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7257.
87. Slowinski, K.; Slowinska, K. U.; Madja, M., *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 8544.
88. Bourbour, E.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2000**, *16*, 4222.
89. Bourbour, E.; Lennox, R. B., *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 9004.
90. Bourbour, E.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2000**, *16*, 7464.
91. Sahalov, H.; O'Brien, B.; Stebe, K. J.; Hristova, K.; Searson, P. C. *Langmuir*, **2007**, *23*, 9681.
92. Xiao, Y.; Patolsky, F.; Katz, E.; Hainfield, J. H.; Willner, I., *Science* **2003**, *299*, 1877.
93. Scherer, J.; Vogt, M. R.; Magnussen, O. M.; Behm, R. J., *Langmuir* **1997**, *13*, 7045.
94. Xia, Y. N.; Whitesides, G. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
95. Gooding, J. J.; Mearns, F.; Yang, W.; Liu, J., *Electroanalysis* **2003**, *15*, 81.
96. Chapman, R. G.; Ostuni, E.; Takayama, S.; Holmlin, R. E.; Yan, L.; Whitesides, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8303.
97. Trassati, S.; Lust, E., *Mod. Aspects Electrochem.* **1999**, *33*, 1.
98. Fawcett, W. R., *Liquids, Solutions and Interfaces*. Oxford University Press: New York, **2004**.

99. de Boer, B.; Hadipour, A.; Mandoc, M. M.; van Woudenberg, T.; Blom, P. W. M., *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 621.
100. Kuznetsov, B. A.; Byzova, N. A.; Shumakovich, G. P., *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *371*, 85.
101. Iwami, Y.; Hobara, D.; Yamamoto, M.; Kakiuchi, T., *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *564*, 77.





CAPÍTULO SEGUNDO  
**Transferencia de carga.**

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los tres objetivos fundamentales de este capítulo son:

1. El diseño de un protocolo experimental que permita obtener monocapas de buena calidad de forma rápida y reproducible. Para conseguir este objetivo las monocapas se formaron mediante un protocolo de deposición *in situ* bajo control potencioestático empleando concentraciones muy bajas del tiol. De este modo se puede controlar de manera precisa la población de moléculas adsorbidas, lo que permite estudiar la evolución del proceso de autoensamblado en función de la dosificación molecular en la superficie del electrodo.

2. Establecimiento de las condiciones donde se produce la permeación iónica. Los trabajos descritos en la bibliografía <sup>1-6</sup> han puesto de manifiesto la existencia de un potencial crítico por debajo del cual la monocapa se hace permeable a los iones, siendo su valor dependiente del espesor y composición de la monocapa. El hecho de que dicho potencial crítico se haga más negativo conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada sugiere que la permeación iónica está inducida por el campo eléctrico en el interior de la monocapa. Sin embargo, estos trabajos no han podido proporcionar el valor crítico del campo eléctrico necesario para la incorporación de los iones en la monocapa debido al desconocimiento del potencial de carga cero de dichos sistemas. Un aspecto fundamental que requiere un estudio químico-físico más detallado es la cinética del proceso de permeación, con el objetivo de conocer la etapa determinante de su velocidad. También es de gran importancia conocer si la permeación conlleva únicamente el desorden de la estructura del tiol adsorbido, o por el contrario, produce una rotura irreversible de la monocapa, incluyendo la desorción de algunas de sus moléculas.

3. Cuantificación de la conductividad electrónica de las monocapas empleando una sonda redox soluble. El empleo de electrodos de oro recubiertos con monocapas autoensambladas (SAMs) permitió a Miller y col.<sup>7-11</sup> y a Xu y col.<sup>12</sup> determinar la

cinética de la transferencia electrónica de especies redox solubles a elevados sobrepotenciales, los cuales no eran accesibles hasta entonces debido a la limitación impuesta por la velocidad de transporte de materia hacia el electrodo. En estos estudios se demostró que las constantes de velocidad de transferencia electrónica satisfacían cuantitativamente predicciones de la teoría de Marcus-Gerischer.

Aunque la mayor parte de los estudios realizados para cuantificar la conductividad electrónica de las monocapas se han llevado a cabo con electrodos de oro, en la presente investigación se empleó el electrodo de gota pendiente de mercurio debido a las ventajas únicas que presenta esta superficie para la deposición de películas delgadas.<sup>13</sup> El mercurio proporciona una superficie atómicamente plana, libre de defectos y altamente reproducible.<sup>14</sup> Además, la posibilidad de expandir o contraer su área superficial permite una variación gradual del ángulo de inclinación de las moléculas del tiol,<sup>15-18</sup> o estudiar la interconversión entre estructuras adsorbidas con distinta densidad superficial.<sup>19</sup> Madja y col.<sup>17,18</sup> estudiaron la transferencia electrónica a través de SAMs terminadas en grupos metilo o hidroxilo depositadas sobre electrodos de mercurio, empleando películas densas o expandidas en presencia de una sonda redox. El pequeño incremento de la corriente túnel observado al expandir el área del electrodo les condujo a concluir que, además del acoplamiento electrónico a través de los enlaces  $\sigma$  de las cadenas carbonadas que es el dominante, existe un camino electrónico menos eficiente que implica un acoplamiento lateral entre las cadenas de tiol. En un estudio más reciente, Yamamoto y Waldeck<sup>20</sup> extendieron este modelo de caminos electrónicos paralelos considerando la posibilidad de la existencia de múltiples saltos entre cadenas adyacentes. La aplicación de este modelo proporcionó una mejor descripción de las corrientes medidas a través de monocapas que tenían un elevado ángulo de inclinación. Estudios adicionales han demostrado que la contribución del camino electrónico basado en el acoplamiento entre cadenas depende de la composición química del espaciador molecular y de la posición del grupo redox en la SAM.<sup>21-27</sup> Aparte de su uso en el estudio de la transferencia electrónica de largo alcance, el empleo de una sonda solubilizada permite explorar la orientación de las moléculas adsorbidas durante el proceso de formación de la monocapa autoensamblada, aprovechando la dependencia de la velocidad de transferencia electrónica con la distancia de separación a la superficie

del electrodo. Ello permitió identificar dos estados orientacionales adsorbidos en el transcurso de la formación de una monocapa autoensamblada de 6-mercaptohexanol en un electrodo de gota pendiente de mercurio.<sup>19</sup>

Por lo tanto, el objetivo general de este capítulo es explorar la interrelación entre los dos procesos de transferencia de carga que se espera que actúen cuando una especie redox en disolución se encuentra con un electrodo polarizado y cubierto con una monocapa: la transferencia electrónica de larga distancia y/o la permeación iónica a través de la monocapa. Para ello se ha estudiado la electroreducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  a través de una serie de monocapas autoensambladas con grupos terminales hidroxilo y carboxilo depositadas en un electrodo de gotas de mercurio, combinándose los resultados obtenidos mediante diferentes técnicas electroquímicas entre las que se incluyen, la cronoamperometría, voltamperometría cíclica y análisis de impedancia, que operan con diferentes escalas de tiempo. Se eligieron cadenas de tioles de longitudes pequeña e intermedia, ya que son más sensibles a la posibilidad de la permeación iónica dentro de la ventana de potencial accesible. Aparte de sus implicaciones en el estudio de procesos electrónicos de larga distancia en electrodos modificados, los resultados obtenidos pueden ser útiles para la elaboración de modelos microscópicos que describan cuantitativamente la ruptura eléctrica de las monocapas autoensambladas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL.

### Reactivos.

Se emplearon, tal y como se recibieron, los siguientes reactivos: 4-Mercaptofenol (MPH), 6-mercapto-1-hexanol (MHOL), 11-mercapto-1-undecanol (MUOL), ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) y  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  de Aldrich; y el 4-mercapto-1-butanol (MBOL), dihidrógeno fosfato sódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), sulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ) de Fluka. Las disoluciones acuosas se prepararon a partir de agua desionizada mediante un equipo Millipore Milli-Q (resistividad 18  $\text{M}\Omega$  cm). Las disoluciones de tioles en el tampón de fosfato sódico se prepararon a partir de disoluciones 5 mM de MBOL y MHOL en agua y 5 mM de MPH, MUOL y MUA en etanol (Merck). Estas disoluciones se prepararon diariamente y se desoxigenaron mediante una corriente presaturada de nitrógeno durante al menos 20 minutos antes de cada experimento. Se empleó mercurio tridestilado en vacío, tratado previamente con ácido nítrico y nitrato mercurioso.

### Autoensamblado de tioles en mercurio.

Con objeto de evitar la solubilización parcial de las monocapas de tiol formadas *ex situ* durante la etapa de lavado, en la presente investigación las SAMs se construyeron *in situ* y bajo control potencioestático. Para ello se mantuvo el electrodo de gota pendiente de mercurio a  $-0.05$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl}$  saturado) durante aproximadamente 100 s en presencia de una disolución de entre 30 y 100  $\mu\text{M}$  de tiol en un tampón de fosfato sódico 0.25 M, que en algunos experimentos también contenía la sonda redox, cuya concentración varió entre 1 y 10 mM. Se emplearon concentraciones bajas de tiol para asegurar que las moléculas de tiol disueltas no interferían en la señal electroquímica medida tras la etapa de deposición, y para poder controlar cuidadosamente el número de moléculas de tiol adsorbidas.

### Medidas electroquímicas.

Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos termostaticada a  $25.0 \pm 0.2$  °C mediante un termostato Haake D8.G. Como electrodo de

referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl saturado en NaCl, mientras que como contraelectrodo se usó un hilo de platino. El electrodo de trabajo era un electrodo de gota pendiente de mercurio (EG&G PAR 303A). El área del electrodo ( $0.0275 \text{ cm}^2$ ) se determinó mediante la pesada de tres series de 10 gotas. Las medidas de voltamperometría, cronoamperometría e impedancia se hicieron con un Autolab PGSTAT 30 (Eco Chemie B. V.). Los espectros ultravioleta- visible se registraron con un espectrofotómetro de diodos en hilera (Hewlett-Packard 8452).

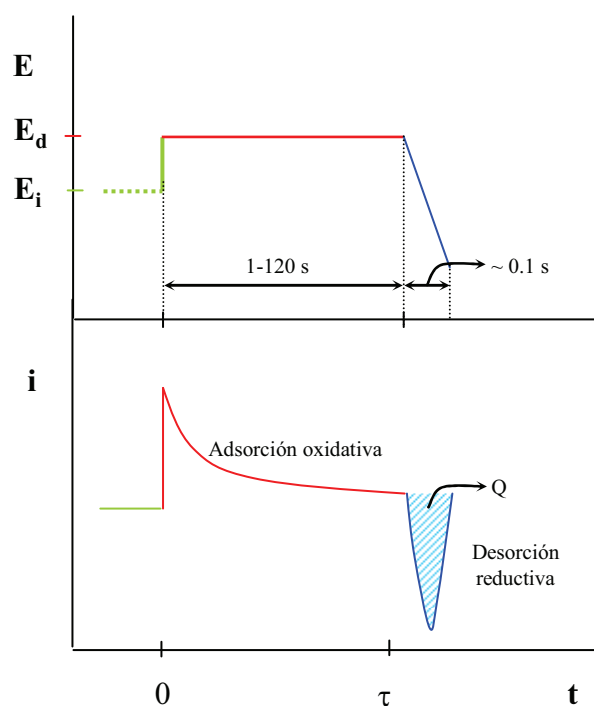
### **Aspectos computacionales.**

La geometría de los organotioles estudiados se determinó a partir de cálculos Hartree-Fock empleando un conjunto de funciones de base 3-21 G mediante el programa HyperChem. La longitud de las moléculas se determinó como la distancia entre el átomo de azufre y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo o carboxilo terminal. A este valor se le añadió una longitud de  $2 \text{ \AA}$  correspondiente a la distancia entre el átomo de azufre del tiol y el electrodo.<sup>28</sup> Además, para la molécula de MPH, se calculó el área proyectada sobre la superficie del electrodo a partir de la geometría previamente calculada y los radios atómicos de Van der Waals.<sup>29</sup> Para una orientación paralela al electrodo se obtuvo un área de  $49 \text{ \AA}^2$  (lo que corresponde a una concentración superficial máxima de  $3.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ), mientras que para una disposición de las moléculas de tiol perpendicular a la superficie del electrodo se determinó un área de  $19 \text{ \AA}^2$  (equivalente a una concentración superficial máxima de  $8.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Evolución de los estados superficiales durante el autoensamblado de un tiol rígido.

Para completar los estudios llevados a cabo previamente por el grupo de investigación acerca de la formación de monocapas autoensambladas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles sobre mercurio,<sup>9,30</sup> y poder explorar el efecto asociado con la sustitución de la cadena alquílica por un grupo fenilo (más rígido), en el proceso de autoensamblado, abordamos en este apartado el estudio de la formación de monocapas autoensambladas de MPH, utilizando el tiempo como variable para la dosificación de la población de moléculas adsorbidas. La adsorción oxidativa, y posterior desorción reductiva, se llevó a cabo en presencia de una disolución diluida de MPH (10  $\mu$ M-30  $\mu$ M) utilizando el programa típico de la voltamperometría de redisolución catódica, que se ilustra en la Figura 1.



**Figura 1.** Programa de potencial utilizado para estudiar la formación de las monocapas autoensambladas y respuesta cronoamperométrica asociada a dicho programa.

En la primera parte del programa de potencial se aplicó un potencial constante  $E_d = -0.05$  V durante un tiempo variable comprendido entre 1-120 s, en esta etapa del proceso se producía la adsorción oxidativa de las moléculas de tiol según la reacción:



Tal y como se muestra en la Figura 1, la aplicación de este potencial producía una corriente oxidativa que decaía a lo largo del tiempo de aplicación. Una vez transcurrido el tiempo de deposición seleccionado  $\tau$ , se imponía un barrido hacia potenciales más negativos provocando la desorción de las moléculas de tiol previamente adsorbidas según la reacción:



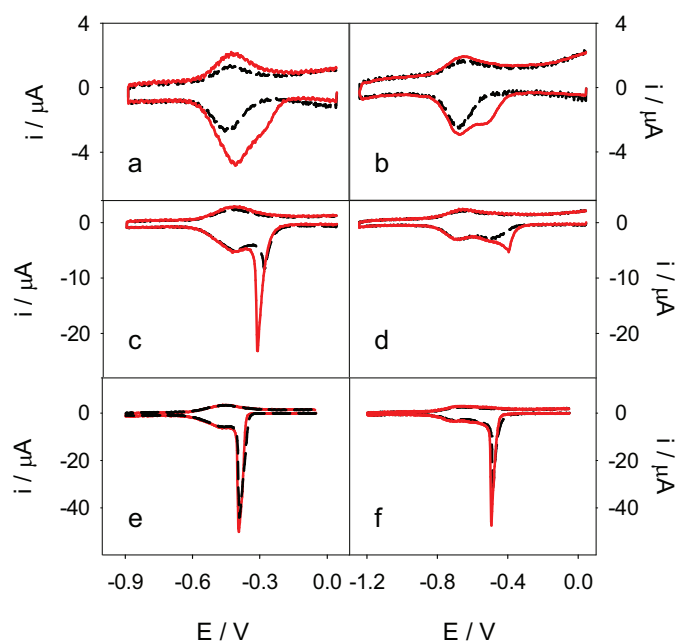
Este barrido de potencial producía una corriente reductiva en forma de pico, cuyo área proporcionaba la carga asociada a la desorción de las moléculas de tiol  $Q$ , la cual se relaciona con la concentración superficial de moléculas de tiol oxidadas  $\Gamma_{\text{ox}}$ , mediante la siguiente ecuación:

$$\Gamma_{\text{ox}} = \frac{Q}{nFA} \quad (3)$$

donde  $Q$  representa la carga que ha pasado por el sistema durante la desorción reductiva del tiol,  $n$  es el número de electrones intercambiados en el proceso,  $F$  es la constante de Faraday, y  $A$  es el área del electrodo.

La Figura 2 ilustra la evolución de la forma de los voltamperogramas de desorción reductiva de las moléculas de MPH a medida que aumenta la concentración superficial de las mismas, en presencia de disoluciones tamponadas a pH 4 y pH 7. Se eligieron estos dos valores de pH ya que el grupo fenol permanece en su forma neutra a pH 4, mientras se encuentra total o parcialmente disociado a pH 7 (ver más adelante).





**Figura 2** Evolución de los voltamperogramas de redisolución catódica del MPH con el tiempo de deposición  $\tau$ . Las gráficas (a), (c) y (e) corresponden a disoluciones de pH 4, y las gráficas (b), (d) y (f) corresponden a disoluciones de pH 7.  $\tau$  / s: (a, --) 1, (a, —) 10, (c, --) 15, (c, —) 25, (e, --) 45, (e, —) 120, (b, --) 1, (b, —) 10, (d, --) 15, (d, —) 25, (f, --) 45, (f, —) 120. Las disoluciones estaban compuestas por MPH 30  $\mu\text{M}$  y buffer fosfato sódico 0.25 M. Velocidad de barrido  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ , potencial de deposición,  $E_d = -0.05 \text{ V}$

En primer lugar se observó un único pico de desorción (Figuras 2a y 2d), cuya altura aumentaba y se desplazaba a potenciales más positivos a medida que aumentaba el tiempo de deposición. Las diferencias entre las posiciones de los picos voltamperométricos registrados a pH 4 y pH 7 son próximas a los 180 mV, de acuerdo con la ecuación (1). Tan pronto como  $\Gamma_{\text{ox}}$  alcanza un valor de  $1.5 \pm 0.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , se desarrolla un segundo pico voltamperométrico a potenciales más positivos ( $\sim 100 \text{ mV}$  a pH 4 y  $\sim 150 \text{ mV}$  pH 7). Cuando  $\Gamma_{\text{ox}}$  alcanza un segundo valor crítico,  $3.0 \pm 0.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , se desarrolla un pico voltamperométrico muy estrecho a potenciales ligeramente más positivos que la segunda onda. La altura de este último pico aumenta con el tiempo de deposición hasta que  $\Gamma_{\text{ox}}$  vale  $8.3 \pm 0.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , a partir de entonces no se observa ningún cambio al aumentar el tiempo de deposición.

En estos experimentos, la velocidad de adsorción está controlada por la difusión de las moléculas de MPH y la disponibilidad de sitios libres en la superficie del electrodo. La Figura 3 muestra como la evolución del proceso de adsorción puede

describirse cuantitativamente teniendo en cuenta la difusión de las moléculas de MPH y su adsorción de acuerdo con una isoterma de Langmuir,<sup>30</sup> que tiene en cuenta el tamaño de las moléculas adsorbidas. Los ajustes teóricos de  $\Gamma_{\text{ox}}$  frente a  $t$  de la Figura 3 se obtuvieron suponiendo que cualquier molécula de tiol que llegue a la superficie del electrodo al potencial de deposición se adsorbe y oxida, por lo que:<sup>30</sup>

$$\frac{d\Gamma_{\text{ox}}}{dt} = D_{\text{MPH}} \left( \frac{\partial c_{\text{MPH}}}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (4)$$

donde  $D_{\text{MPH}}$  y  $r_0$  son el coeficiente de difusión del MPH y el radio del electrodo, respectivamente. Para determinar el flujo de moléculas de tiol hacia la superficie del electrodo hay que integrar la ecuación (4). Para ello se resolvió simultáneamente la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c_{\text{MPH}}}{\partial t} = D_{\text{MPH}} \left( \frac{\partial^2 c_{\text{MPH}}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{\text{MPH}}}{\partial r} \right) \quad (5)$$

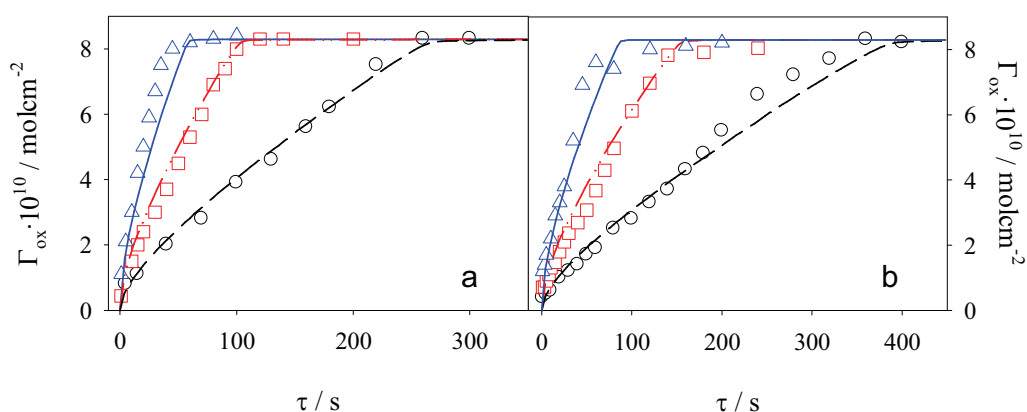
con las siguientes condiciones inicial y de contorno:

$$c_{\text{MPH}}(r,0) = c_{\text{MPH}}^* \quad (6a)$$

$$\beta_{\text{ox}} c_{\text{MPH}}(r_0, t) = \frac{\Gamma_{\text{ox}}}{\Gamma_{\text{ox,max}} - \Gamma_{\text{ox}}} \quad (6b)$$

donde  $c_{\text{MPH}}^*$  representa la concentración del tiol reducido en el seno de la disolución, y  $\beta_{\text{ox}}$  y  $\Gamma_{\text{ox,max}}$  son el coeficiente de adsorción y la concentración máxima superficial del tiol oxidado, respectivamente. Para obtener  $\Gamma_{\text{ox}}$  en función del tiempo de deposición, se resolvieron numéricamente las ecuaciones (4)-(6) en el límite  $\beta_{\text{ox}} \rightarrow \infty$ , empleando  $\Gamma_{\text{ox}} = 0$  como condición inicial para la ecuación (4), es decir, despreciando la posible

adsorción inicial de la forma reducida del tiol. En estas condiciones, los ajustes teóricos de la ecuación (4) a los datos experimentales requieren únicamente la optimización de un solo parámetro  $D_{\text{MPH}}$ , puesto que  $\Gamma_{\text{ox,max}}$  se determinó a partir del límite de saturación cuando  $t \rightarrow \infty$ , obteniendo un valor de  $\Gamma_{\text{ox,max}} = 8.3 \pm 0.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , que es independiente del pH. Sin embargo, el coeficiente de difusión empleado para ajustar la evolución de  $\Gamma_{\text{ox}}$  con el tiempo a pH 4 es mayor ( $D_{\text{MPH}} = 4.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) que a pH 7 ( $D_{\text{MPH}} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), de acuerdo con la naturaleza aniónica del MPH a este último pH.



**Figura 3.** Concentración superficial del tiol oxidado frente al tiempo de deposición. La gráfica (a) corresponde a disoluciones de pH 4, y la gráfica (b) a disoluciones de pH 7, en ambos casos tamponadas con buffer fosfato sódico 0.25 M. Concentraciones de MPH en las disoluciones,  $c_{\text{MPH}} / \mu\text{M}$ : (○) 10, (□) 20, (△) 30. Las líneas son los ajustes teóricos tal y como se explica en el texto.

Dentro de la incertidumbre asociada con la corrección de la intensidad no faradéica de los voltamperogramas, el valor de saturación de  $\Gamma_{\text{ox}}$  es consistente con la formación de una monocapa completa de moléculas de MPH adsorbidas perpendicularmente a la superficie del electrodo para las cuales se obtiene un valor de  $8.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  mediante cálculos geométricos con modelos moleculares. Por otro lado, estos mismos modelos moleculares indican que el valor intermedio de  $3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  corresponde a una monocapa de moléculas de MPH adsorbidas con una orientación paralela a la superficie del electrodo.<sup>31</sup> Además el pico estrecho observado para  $\Gamma_{\text{ox}} > 3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  probablemente se origine en la presencia de fuertes

interacciones laterales entre los adsorbatos con una orientación perpendicular a la superficie del electrodo, incluso cuando su concentración superficial sea bastante pequeña. Esta observación contrasta con el comportamiento de las monocapas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles, donde es necesario tener un recubrimiento completo de adsorbatos perpendicularmente orientados como requisito para el desarrollo de este tipo de picos agudos.<sup>19</sup>

Sin embargo, no se ha encontrado una explicación sencilla sobre el origen de la segunda onda voltamperométrica para  $\Gamma_{\text{ox}} > 1.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ . Una explicación basada en la formación de dímeros superficiales (por ejemplo RS-Hg-Hg-SR o puentes de disulfuro) puede rechazarse, ya que la agregación superficial se ha demostrado que conduce a ondas voltamperométricas más estrechas que se desplazan hacia valores más positivos a medida que aumenta el valor de  $\Gamma_{\text{ox}}$ .<sup>30</sup> Su aparición a potenciales más positivos que los correspondientes a la primera onda indica que algunas de las moléculas de MPH adsorbidas paralelas al electrodo se ven forzadas a adoptar una configuración menos estable, para acomodar un aumento del recubrimiento de las moléculas de tiol. El origen físico de esta segunda onda puede asignarse a una pérdida parcial de la capa de solvatación del MPH a medida que se adsorbe en una estructura plana más compacta, siendo este efecto más acusado en el caso del MPH aniónico a pH 7. Esta hipótesis concuerda con la ausencia de esta segunda onda para  $\Gamma_{\text{ox}} > 1.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  en el caso de derivados metoxi más débilmente solvatados, donde sólo se observa una onda hasta que se alcanza un valor de  $\Gamma_{\text{ox}} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ .

Las monocapas compactas de MPH se caracterizan por valores de la capacidad diferencial que varían desde  $C_d = 6.4 \pm 0.2 \mu\text{F cm}^{-2}$  para disoluciones ácidas hasta  $C_d = 7.2 \pm 0.2 \mu\text{F cm}^{-2}$  para disoluciones neutras, siendo estos valores mayores que los obtenidos para monocapas de cadenas cortas de alcoholes alifáticos ( $5.2 \mu\text{F cm}^{-2}$ ).<sup>32</sup> Mediante modelos moleculares, se estimó un espesor de  $8.5 \text{ \AA}$  para una monocapa de MPH orientada perpendicularmente. Combinando los valores de la capacidad diferencial y del espesor de la monocapa, con la expresión que describe la capacidad de un condensador plano:

$$C_d = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\delta} \quad (7)$$

donde  $C_d$  es la capacidad diferencial,  $\delta$  es el espesor de la monocapa, y  $\epsilon$  y  $\epsilon_0$  son las permitividades relativas y del vacío, respectivamente, se obtuvieron valores algo menores para la permitividad relativa de monocapas neutras ( $\epsilon = 6.1$ ), que de monocapas ionizadas ( $\epsilon = 6.9$ ).

### 3.2. Estabilidad electroquímica de las monocapas autoensambladas.

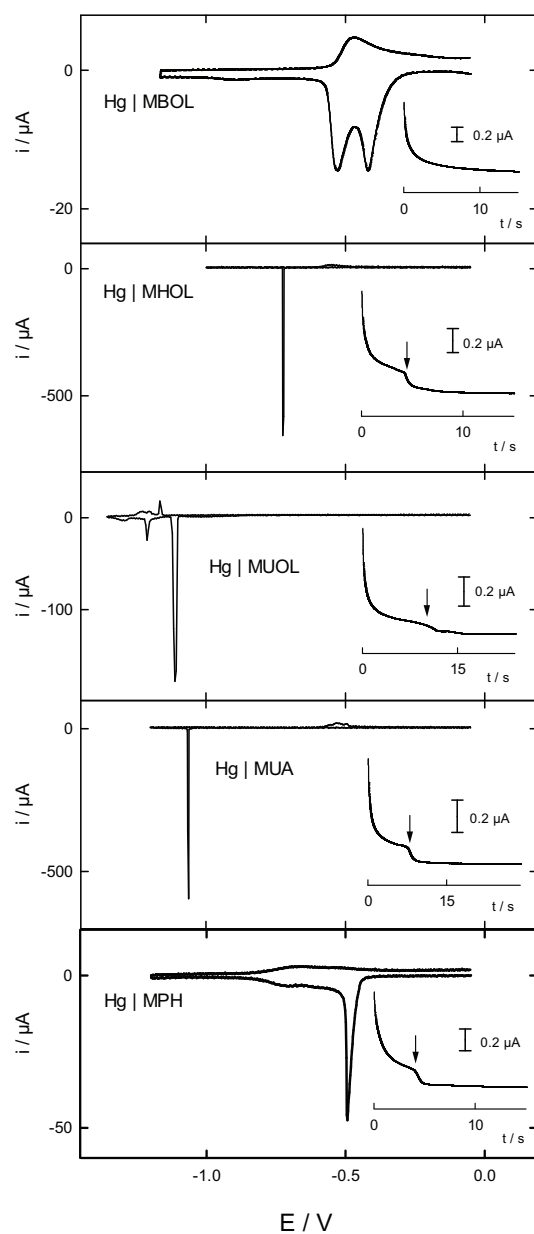
Para investigar la influencia del espesor y composición química del espaciador molecular en la transferencia electrónica entre el electrodo de mercurio y el  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , se utilizaron monocapas autoensambladas de cinco tioles diferentes. Los tioles estudiados fueron una serie de hidroxialcanotioles en la que se varió la longitud de la cadena carbonada: 4-mercapto-1-butanol (MBOL), 6-mercapto-1-hexanol (MHOL), 11-mercapto-1-undecanol (MUOL), otro tiol de longitud similar a la del MUOL pero con un grupo terminal carboxilo: el ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) y por último, un tiol de longitud parecida al MBOL en el que la cadena carbonada saturada se ha sustituido por un grupo fenilo: el 4-mercaptofenol (MPH). La Figura 4 resume el comportamiento voltamperométrico de las SAMs de MBOL, MHOL, MUOL, MUA y MPH formadas *in situ* a pH 7. Los voltamperogramas que aparecen en la Figura 4 se obtuvieron utilizando el programa de potencial descrito anteriormente (ver Figura 1): en primer lugar se mantuvo el potencial a -0.05 V durante un periodo de tiempo de entre 60 y 100 s, acto seguido se aplicó un barrido de potencial hacia valores más negativos para forzar la desorción reductiva de la monocapa formada previamente. La cantidad de moléculas adsorbidas en cada monocapa se estimó a partir del área encerrada bajo la onda catódica de los voltamperogramas, suponiendo que se intercambia un electrón por molécula de tiol adsorbida. La cantidad de moléculas adsorbidas de MBOL es de  $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ , mientras que para el resto se obtuvieron valores comprendidos entre  $9 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  y  $1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ . Dentro de la incertidumbre asociada con la contribución de la corriente no faradáica a la

corriente medida, estos valores son consistentes con una orientación perpendicular de las moléculas de tiol adsorbidas.<sup>18,33</sup>

El potencial de pico y la forma de estas ondas de desorción reductiva proporcionan información acerca del estado energético de las moléculas de tiol adsorbidas. Tal y como se ha observado previamente en tioles terminados en grupos metilo,<sup>34,35</sup> un aumento de la longitud de la cadena en la serie de los  $\omega$ -hidroxialcanotioles da lugar a un desplazamiento del potencial de pico hacia valores más negativos, lo que indica la formación de estructuras adsorbidas más compactas. La sustitución del grupo terminal hidroxilo por el grupo carboxilo, que es más voluminoso y que está parcial o totalmente desprotonado a pH 7,<sup>36-42</sup> produce un desplazamiento del potencial de desorción hacia valores más positivos, que es consistente con un aumento del desorden en la parte externa de la monocapa, tal y como puede observarse al comparar los voltamperogramas de desorción de las monocapas de MUA y MUOL. Por otro lado, la sustitución de la cadena alquílica por un grupo fenilo de longitud similar aumenta ligeramente la estabilidad de la SAM. En todos los casos, excepto para el MBOL, se obtuvieron picos voltamperométricos cuya anchura, a la mitad del máximo de intensidad, era menor de 25 mV, lo que sugiere la presencia de fuertes interacciones laterales atractivas entre las moléculas adsorbidas.<sup>43,44</sup> La presencia de un pico muy estrecho en los voltamperogramas puede correlacionarse con una disminución brusca de la corriente cronoamperométrica registrada durante la deposición, indicando la pasivación de la superficie del mercurio por el tiol adsorbido. La ausencia de esta disminución brusca de la corriente cronoamperométrica durante la formación de la monocapa de MBOL es consistente con la aparición de ondas voltamperométricas relativamente anchas, indicativas de una estructura superficial menos compacta.

De acuerdo con estudios previos,<sup>19,35</sup> la posibilidad de observar ondas simples o múltiples en los voltamperogramas de desorción reductiva depende de la estabilidad relativa de los distintos estados superficiales que se desarrollen en función de la cantidad de moléculas de tiol adsorbidas. Durante la desorción de una monocapa densamente empaquetada se esperaría que una parte de las moléculas que aún quedan adsorbidas pasaran de un estado de elevada densidad superficial a otro de más baja densidad superficial, debido al espacio libre que se genera a medida que las moléculas

de tiol abandonan la superficie. Si el estado de baja densidad superficial es el más estable, permanecerá adsorbido una vez que se genere a partir del estado de alta densidad, siendo necesario imponer un potencial más negativo para conseguir su desorción reductiva. En este caso se observarían dos ondas voltamperométricas, como ocurre en los casos del MPH y del MBOL. Por otro lado, si el estado de alta densidad superficial es el más estable, el estado de más baja densidad superficial será inestable a estos potenciales, y las moléculas de tiol se desorberán directamente. En este último caso se esperaría obtener un único pico estrecho, como se observa para el MHOL, MUOL y MUA.

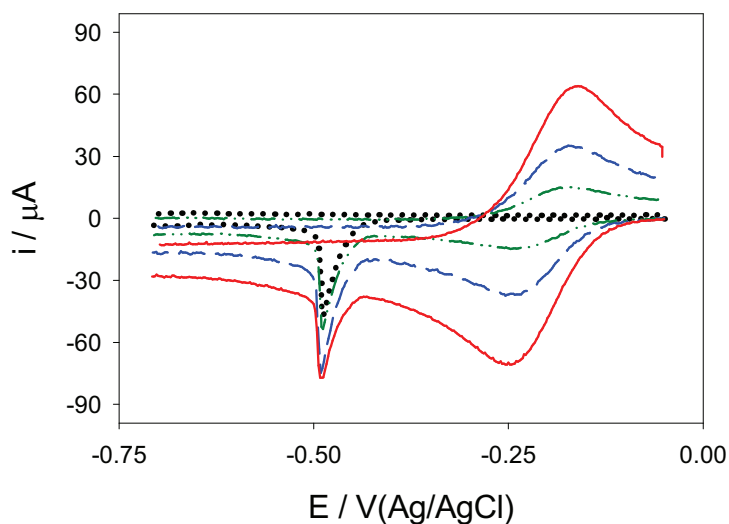


**Figura 4.** Voltamperogramas de redisolución catódica registrados en disoluciones 100  $\mu\text{M}$  del tiol indicado tamponadas a pH 7 con fosfato sódico 0.25 M. La velocidad de barrido  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ , el potencial de deposición  $E_d = -0.05 \text{ V}$ , y el tiempo de deposición 100 s. Las flechas verticales indican la pasivación brusca del electrodo durante el proceso de adsorción oxidativa del tiol.



### 3.3. Respuesta voltamperométrica de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en presencia de monocapas de tioles.

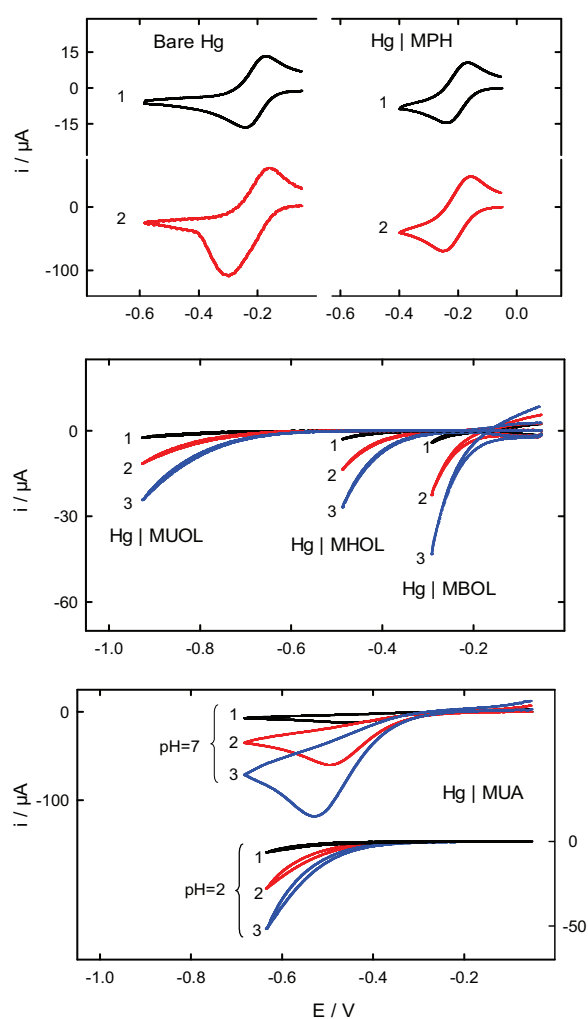
La Figura 5 muestra una serie de voltamperogramas registrados en disoluciones que contienen MPH  $30 \mu\text{M}$  y  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  de 0 a 5 mM de. Se puede observar cómo el voltamperograma correspondiente al par redox  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  tiene la forma típica de un proceso electroquímico controlado por difusión, y que la posición y altura del pico de desorción del tiol no se ve afectado por la presencia de la sonda redox. Por lo tanto, se puede concluir que el intercambio electrónico sigue siendo bastante efectivo en presencia de las monocapas de MPH, y que la sonda redox no modifica la estabilidad de la monocapa.



**Figura 5.** Voltamperogramas de redisolución catódica registrados tras aplicar un potencial de deposición  $E_d = -0.05 \text{ V}$  durante 100 s en presencia de una disolución que contenía MPH  $30 \mu\text{M}$ , buffer fosfato  $0.25 \text{ M}$  (pH 7), y diferentes concentraciones de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ,  $c_0^* / \text{mM}$ : (.....) 0, (- · · -) 1, (- · · · -) 2 y (—) 5. Velocidad de barrido  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$

La Figura 6 muestra cómo la velocidad de intercambio electrónico entre Hg y  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  se ve afectada por la presencia de varias SAMs. En ausencia de monocapas orgánicas, se obtiene la onda reversible esperada para una transferencia monoelectrónica rápida<sup>45</sup> (con una separación de pico en torno a 60 mV), aunque la forma de la onda se distorsiona al aumentar la concentración del complejo de rutenio.

En estos casos, la corriente del pico catódico excede el valor esperado para un proceso controlado por difusión, y su forma se aproxima a la de una curva Gaussiana, típica de los procesos superficiales. En estas condiciones, la dependencia de la admitancia eléctrica con la frecuencia también confirma la presencia de adsorción específica de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , de acuerdo con la observación reciente de la adsorción de este par redox en oro mediante la técnica de salto de temperatura inducida por láser.<sup>46</sup> Es interesante constatar la desaparición de cualquier evidencia voltamperométrica de adsorción del rutenio cuando el electrodo se recubre con una monocapa de tiol.



**Figura 6.** Voltamperogramas de redisolución catódica registrados en disoluciones con una concentración 100  $\mu\text{M}$  del tiol indicado y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25 M pH 7, excepto para las disoluciones a pH 2 de la gráfica inferior, y (1) 1 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , (2) 5 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , (3) 10 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . Velocidad de barrido  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ , potencial de deposición  $E_d = -0.05 \text{ V}$ , y tiempo de deposición 100 s.

La conductividad electrónica de cada monocapa la determina la longitud de la cadena y la composición química del tiol adsorbido. Se pueden identificar dos casos extremos. Por un lado, las ondas voltamperométricas reversibles para los electrodos modificados con MPH indican una velocidad de transferencia electrónica rápida. En el otro extremo, los voltamperogramas registrados en presencia de monocapas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles tienen una forma exponencial, que es típica de procesos redox limitados por una velocidad de transferencia electrónica lenta a través de la monocapa. Al aumentar la longitud de la cadena, la corriente de reducción se desplaza progresivamente a potenciales más negativos. Este es el comportamiento esperado cuando el  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  se encuentra localizado en el extremo de la monocapa en contacto con la disolución, por lo que un aumento del espesor de la monocapa hace que el plano de transferencia electrónica se aleje de la superficie del electrodo. Este mismo incremento de la longitud de la cadena también origina un decrecimiento de la pendiente de la variación de la intensidad frente al potencial, lo que refleja una disminución gradual de la relación energía de activación/fuerza impulsora con el aumento del sobrepotencial, tal y como predice la teoría de Marcus.<sup>45,47,48</sup> La buena reproducibilidad de los voltamperogramas (en general en torno al 2%) es indicativo de la formación de SAMs libres de defectos, ya que se esperaría una mayor dispersión de los valores de corriente en presencia de una distribución aleatoria de defectos superficiales.<sup>49</sup>

Entre estas dos situaciones límites, los electrodos recubiertos de MUA exhiben un comportamiento intermedio (Figura 6). El aumento de la corriente a pH 7, comparado con los voltamperogramas obtenidos en presencia de otros tioles con una longitud similar de la cadena carbonada, como el MUOL, sugiere la posibilidad de una permeación del  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  a través de la parte externa de la monocapa, permitiendo una mayor aproximación de la sonda redox a la superficie del mercurio. Puesto que el MUA adsorbido a pH 7 está total o parcialmente desprotonado (se han descrito valores de  $\text{p}K_a$  en el rango de 4.4 - 10.3<sup>36-42</sup>), este acercamiento puede estar favorecido por la presencia de grupos carboxilatos cargados negativamente. Para explorar este aspecto en mayor profundidad se llevaron a cabo experimentos a pH 2, donde se espera que el

grupo carboxílico se encuentre en su forma neutra. Como se observa asimismo en la Figura 6, la protonación del grupo carboxílico da lugar a voltamperogramas de forma exponencial, que se asemejan a los obtenidos para las SAMs de  $\omega$ -hidroxialcanotioles. El resultado obtenido es consistente con los obtenidos por otros autores para esta sonda redox en electrodos de oro modificados con MUA.<sup>49</sup>

Antes de continuar con un estudio más detallado de la velocidad de transferencia electrónica a través de estas monocapas, utilizaremos la gran sensibilidad de la corriente túnel respecto a la distancia de máxima aproximación de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  al electrodo (como se ilustra en la Figura 6 para la serie de los  $\omega$ -hidroxialcanotioles), para explorar la estabilidad electroquímica de estas monocapas en una escala de tiempo mayor.

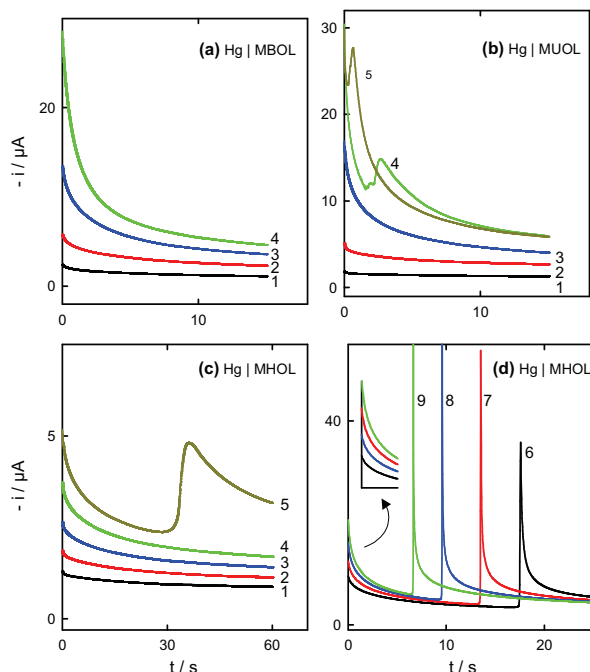
### **3.4. Permeación iónica: Apertura de monocapas autoensambladas inducida por el potencial.**

Boubour y Lennox<sup>2-4</sup> han demostrado recientemente que por debajo de un potencial crítico, las SAMs depositadas sobre oro pierden sus propiedades aislantes frente a la permeación iónica. Esta observación, que es relevante en relación con la estabilidad de estructuras interfaciales y con el estudio de transferencias electrónicas a larga distancia, hace que se plantee la cuestión de hasta qué punto se mantienen las monocapas compactas en la escala de tiempo en que se realiza un experimento voltamperométrico. Para estudiar si la aparente ausencia de permeación del rutenio a través de las monocapas terminadas en grupos hidroxilo está gobernada por restricciones termodinámicas o cinéticas, se ha utilizado un protocolo cronoamperométrico. De esta forma, las propiedades de las monocapas como barreras aislantes frente a la permeación iónica pueden estudiarse a un potencial fijo y, sobre todo, a lo largo de un periodo de tiempo mayor. Con objeto de detectar de una forma más clara cualquier apertura de la monocapa, se empleó el  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  como sonda redox soluble, esperando detectar un aumento de la corriente si la sonda redox penetra dentro de la monocapa.

La Figura 7 muestra unas series de cronoamperogramas correspondientes a la reducción del  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sobre electrodos de mercurio recubiertos con monocapas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles. Estos cronoamperogramas se registraron tras imponer un salto de potencial desde el potencial de deposición ( $E_d$ ) a un potencial de interés más negativo ( $E_{\text{fin}}$ ). El valor de  $E_{\text{fin}}$  se eligió dentro de la zona capacitativa que se muestra en la Figura 4 (es decir, antes del comienzo de las ondas de desorción de la monocapa del tiol). Se pueden observar diferencias significativas de comportamiento en esta serie de SAMs, que únicamente difieren en la longitud de la cadena. Los electrodos de mercurio modificados con MBOL presentan transitorios con un perfil decreciente de la intensidad de corriente (Figura 7). Tal y como podía anticiparse a partir de su comportamiento voltamperométrico (Figura 6), estos perfiles cronoamperométricos son consistentes con un proceso redox controlado cinéticamente, indicando que a esos potenciales la monocapa preserva sus propiedades como barrera electrónica en un periodo de tiempo prolongado (por lo menos hasta 60 s). Se obtuvo un comportamiento análogo en presencia de monocapas de MPH (cuyos cronoamperogramas no se han representado), registrándose en este caso una serie de transitorios controlados por difusión y consistentes con la presencia de un proceso redox rápido.

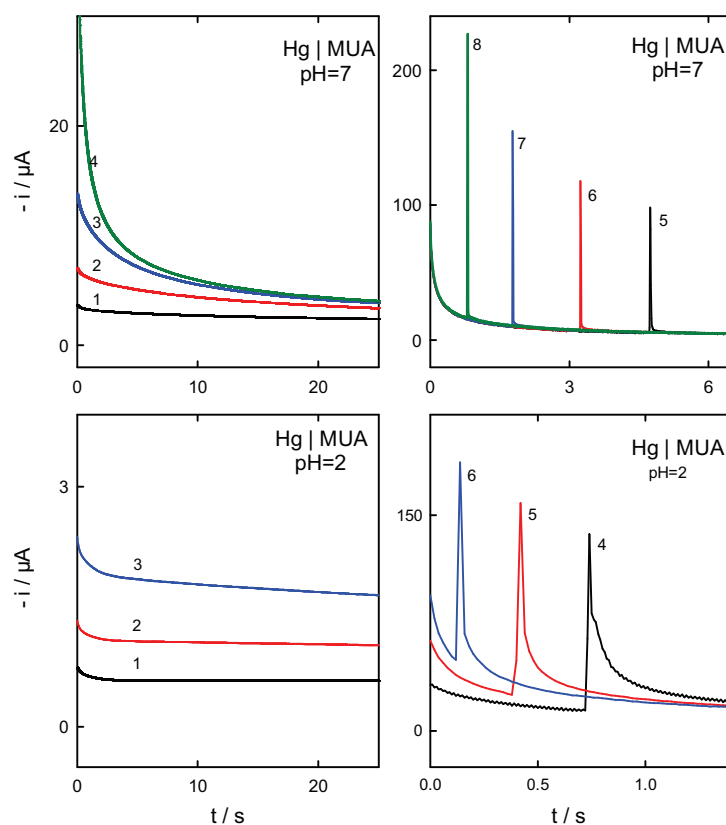
Por otro lado, se ha observado la aparición espontánea de picos de intensidad en los transitorios registrados para los electrodos modificados con monocapas de MUOL y MHOL (Figuras 7b-d). Estos picos aparecen únicamente cuando se salta a un potencial más negativo que un valor crítico (es decir, cuando  $E_{\text{fin}} < E_{\text{crit}}$ , con  $E_{\text{crit}} = -0.43 \pm 0.02$  V y  $E_{\text{crit}} = -0.98 \pm 0.03$  V, para MHOL y MUOL respectivamente), y se hacen más estrechos, desplazándose hacia tiempos más cortos, a medida que  $E_{\text{fin}}$  se hace más negativo. Antes de la aparición del pico cronoamperométrico (es decir, para  $t < t_{\text{max}}$ ), el perfil de los transitorios depende del potencial final aplicado, lo que indica que es un proceso controlado por la cinética de transferencia electrónica (ver la ampliación de la Figura 7d). Sin embargo, después del pico (es decir, para  $t > t_{\text{max}}$ ), el descenso de la corriente se vuelve independiente del potencial aplicado, como corresponde a un proceso controlado por la velocidad de transporte de materia de la sonda redox (el comportamiento descrito por la ecuación de Cottrell). Además, el aumento de la

velocidad de reducción tras el pico cronoamperométrico indica que su aparición puede atribuirse a una permeación repentina de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  a través de la monocapa.



**Figura 7.** Cronoamperogramas registrados en electrodos modificados con monocapas de (a) MBOL, (b) MUOL y (c,d) MHOL, en disoluciones que contenían  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  5mM, 100  $\mu\text{M}$  del tiol correspondiente, y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25 M pH 7, en función del potencial final  $E_{\text{fin}}$ : (1) -0.20, (2) -0.24, (3) -0.28 y (4) -0.32 V para el MBOL; (1) -0.74, (2) -0.84, (3) -1.0, (4) -1.07, y (5) -1.12 V para el MUOL; (1) -0.34, (2) -0.36, (3) -0.38, (4) -0.40, (5) -0.42, (6) -0.46, (7) -0.48, (8) -0.50, y (9) -0.52 V para el MHOL. Las monocapas se formaron mediante control potencioestático a  $E_d = -0.05$  V durante un tiempo de deposición de 100 s. En la gráfica (d) se muestra una ampliación de la parte inicial del transitorio.

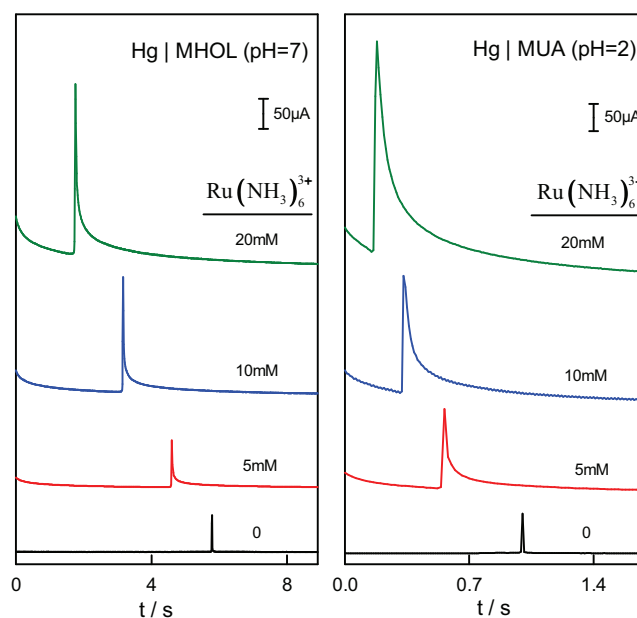
La reducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en los electrodos modificados con MUA también producen cronoamperogramas con picos de intensidad, aunque sus características particulares dependen del pH de la disolución (Figura 8). A pH 2, la apariencia de los cronoamperogramas es similar a la de los obtenidos con monocapas de MHOL, mostrando una transición desde un cronoamperograma controlado cinéticamente antes del pico a otro controlado por difusión pasado el pico. Sin embargo, a pH 7 el pico se vuelve extremadamente estrecho, y los transitorios están controlados por difusión antes y después del pico.



**Figura 8.** Cronoamperogramas registrados en electrodos modificados con monocapas de MUA en disoluciones que contenían  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  5 mM, MUA 100  $\mu\text{M}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25 M a pH 7 y pH 2, en función del potencial final  $E_{\text{fin}}$ : (1) -0.28, (2) -0.32, (3) -0.36, (4) -0.44, (5) -0.58, (6) -0.60, (7) -0.62, y (8) -0.70 V para pH 7, y (1) -0.36, (2) -0.40, (3) -0.44, (4) -0.64, (5) -0.72, y (6) -0.84 V para pH 2. La monocapa se formó bajo control potencioestático a  $E_d = -0.05$  V y con un tiempo de deposición de 100 s.

Hay que señalar que la aparición de estos picos cronoamperométricos se observa también en ausencia de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . La Figura 9 muestra cómo el incremento en la concentración de la sonda redox da como resultado un aumento de la intensidad de corriente, y un desplazamiento del máximo hacia tiempos cada vez más cortos. El aumento de corriente demuestra de forma clara el efecto amplificador de la sonda redox. Además, la presencia de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  facilita la ruptura de la monocapa de tiol en presencia de un campo eléctrico externo, y su capacidad destructora aumenta con la concentración. Este hecho, corrobora que el tiempo que tarda la monocapa en perder sus propiedades como barrera frente a la entrada de los iones está gobernado por la velocidad iónica de permeación, y también que los efectos electrostáticos juegan un

papel muy importante, ya que la incorporación del catión trivalente  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  es más rápida que la del  $\text{Na}^+$  de la disolución tampón.



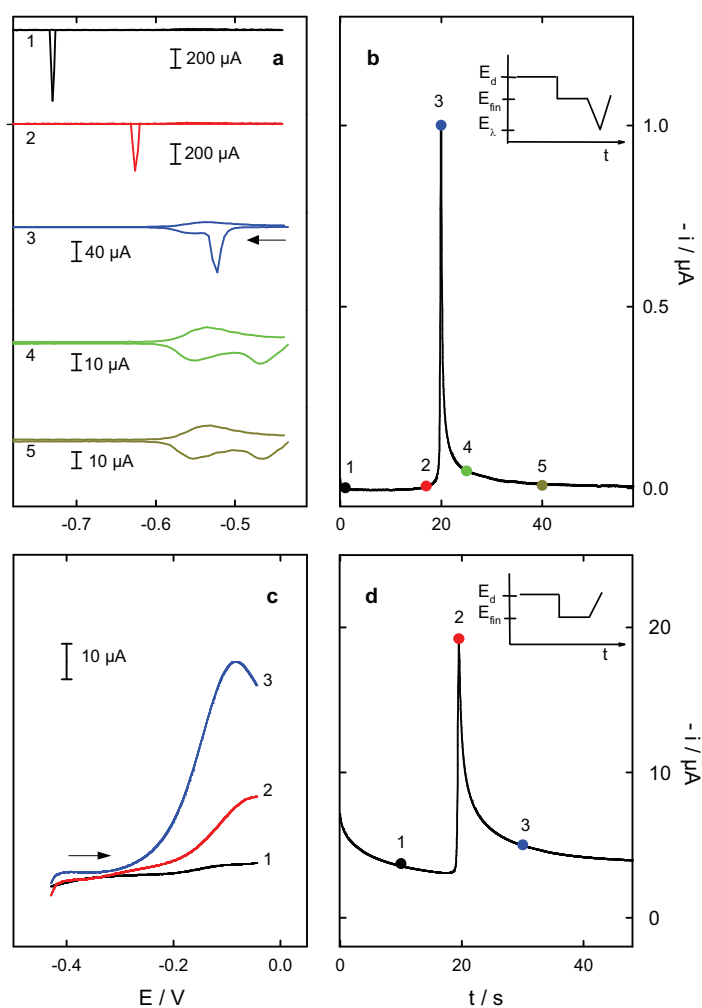
**Figura 9.** Influencia de la concentración de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en cronoamperogramas registrados con electrodos de mercurio modificados con monocapas de MHOL y MUA. Las disoluciones empleadas contenían la concentración de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  indicada,  $100 \mu\text{M}$  del tiol correspondiente y  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0.25 \text{ M}$  a pH 7 (para el MHOL) y a pH 2 (para el MUA). Las monocapas se formaron aplicando un potencial controlado  $E_d = -0.05 \text{ V}$  durante 100 s. El potencial final fue  $E_{\text{fin}} = -0.520 \text{ V}$  y  $E_{\text{fin}} = -0.680 \text{ V}$  para el MHOL y MUA, respectivamente. Para mayor claridad los cronoamperogramas se han desplazado verticalmente.

Mediante el registro de voltamperogramas de alta velocidad de barrido medidos a distintos tiempos a lo largo de estos cronoamperogramas, podemos tener un conocimiento más preciso del comportamiento dinámico de las monocapas. Estos voltamperogramas se obtuvieron tanto en ausencia como en presencia de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , y se siguieron dos programas de potencial complementarios, tal y como se indica en las gráficas 10b y d. En primer lugar, se formaron las monocapas de MHOL en ausencia de la sonda redox, y se volvió a observar un pico en los experimentos cronoamperométricos de doble escalón tal y como se ha descrito anteriormente. La intensidad que se desarrolla en los transitorios, que está asociada exclusivamente a un reordenamiento de la estructura interfacial inducida por el potencial, es obviamente



menor (Figura 10b). Se registraron voltamperogramas de desorción reductiva en cinco momentos a lo largo del cronoamperograma. Cuando el potencial se mantuvo en  $E_{\text{fin}}$  por un tiempo menor que  $t_{\text{max}}$ , se obtuvo una única onda voltamperométrica de desorción, cuyo potencial de pico se desplazaba hacia valores más positivos a medida que el tiempo de espera al potencial  $E_{\text{fin}}$  aumentaba (voltamperogramas 1 y 2 de las gráficas superiores de la figura 10), aunque el número de moléculas de MHOL adsorbidas permaneció constante. El desplazamiento del potencial de pico hacia valores más positivos conforme aumenta el tiempo de permanencia en  $E_{\text{fin}}$  indica un desorden progresivo de la monocapa. Cuando el tiempo de espera se aproxima a, o excede,  $t_{\text{max}}$  tiene lugar la desorción de parte del tiol. Por ejemplo, el área debajo de los voltamperogramas 4 y 5 de la Figura 10 implica la pérdida de la mitad de las moléculas de tiol que constituían la monocapa ( $\Delta\Gamma_{\text{MHOL}} \approx 5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ). La forma del voltamperograma es consistente con el comportamiento esperado para una mezcla poco estructurada de adsorbatos, donde poblaciones menos estables de moléculas densamente empaquetadas coexisten con una población más estable de moléculas de tiol con baja densidad superficial.<sup>19</sup> Cabe señalar que la extensión de la desorción de MHOL que acompaña al pico cronoamperométrico aumenta a medida que el potencial se hace más negativo, y que para un valor de  $E_{\text{fin}} < -0.6 \text{ V}$  tiene lugar la desorción completa de la monocapa.

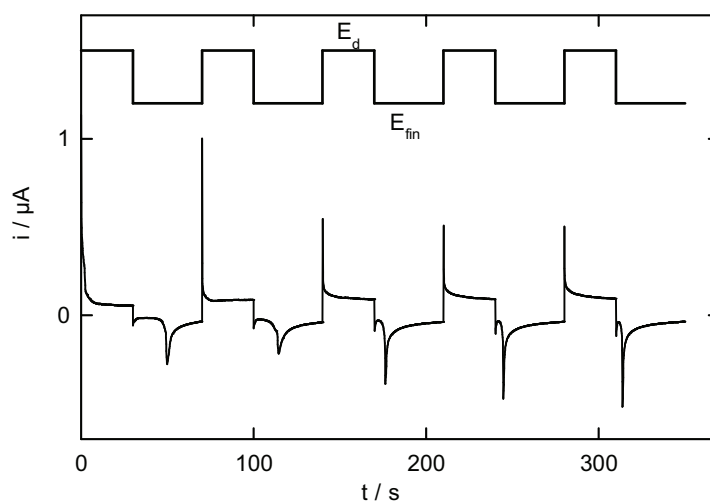
En el segundo protocolo (Figura 10c,d), la monocapa se depositó en presencia de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , y se exploró sus propiedades como barrera inhibidora para la reoxidación del  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  llevando a cabo un barrido de potencial en la dirección positiva. La transición de un voltamperograma prácticamente plano (curva 1 de la figura 9c), obtenido a un tiempo más pequeño que  $t_{\text{max}}$ , a un voltamperograma picudo (curva 3 de la Figura 10c), obtenido a tiempos mayores que  $t_{\text{max}}$ , también es consistente con una desorción parcial de la SAM a partir del máximo cronoamperométrico.



**Figura 10.** (a) Voltamperogramas de desorción reductiva de electrodos de Hg modificados con MHOL registrados a los tiempos indicados a lo largo de la curva cronoamperométrica en (b), utilizando el programa de potencial descrito en el interior de la gráfica con  $E_d = -0.05$  V,  $E_{fin} = -0.44$  V y  $E_\lambda = -1.0$  V. El tiempo de deposición fue de 100 s, la velocidad de barrido  $\nu = 1.0$  V  $s^{-1}$ , y la composición de la disolución: MHOL 100  $\mu$ M y  $H_3PO_4$  0.25 M pH 7. (c) Voltamperogramas correspondientes a la reoxidación del  $Ru(NH_3)_6^{2+}$  en un electrodo de Hg modificado con MHOL, registrados en los tiempos indicados a lo largo de la curva cronoamperométrica en (d) y empleando el programa de potencial que se muestra en la gráfica con  $E_d = -0.05$  V,  $E_{fin} = -0.44$  V. El tiempo de deposición fue de 100 s, la velocidad de barrido  $\nu = 1.0$  V  $s^{-1}$ , y la composición de la disolución:  $Ru(NH_3)_6^{3+}$  5 mM y MHOL 100  $\mu$ M en  $H_3PO_4$  0.25 M pH 7.

Por último, se exploró la reversibilidad de la ruptura de la monocapa inducida por el potencial mediante la aplicación de una perturbación de onda cuadrada cíclica al electrodo, de tal manera que el potencial iba variando entre el potencial de deposición y un potencial más negativo al que se producía una desorción parcial de la monocapa. Los

resultados que se obtuvieron para un potencial de deposición de  $-0.05$  V y un potencial de desorción parcial de  $-0.44$  V se muestran en la Figura 11. La aparición del pico cronoamperométrico en las sucesivas aplicaciones del potencial de desorganización demuestra la reversibilidad del proceso de adsorción / desorción. Sin embargo, se observa que el pico del cronoamperograma se desplaza a tiempos menores con los sucesivos pulsos de potencial, lo que indica la pérdida gradual de la capacidad para formar una monocapa tan compacta como la original.



**Figura 11.** Transitorio de corriente del electrodo de Hg originado por el programa de potencial indicado en la parte superior de la figura. Los potenciales de deposición y final fueron  $E_d = -0.05$  V y  $E_{fin} = -0.44$  V, respectivamente. La disolución estaba compuesta por MHOL  $100 \mu\text{M}$  y un tampón de  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0.25$  M a pH 7.

### 3.5. Velocidad de transferencia electrónica a través de las monocapas.

#### 3.5.1. Determinación de las constantes de velocidad.

Como se pone de manifiesto en la Figura 6, las velocidades de reducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sobre el electrodo desnudo, o modificado con una monocapa de MPH, son mucho mayores que las velocidades sobre electrodos modificados con alcanotioles funcionalizados. Para los dos primeros casos, la constante de velocidad de transferencia electrónica se obtuvo a partir de las medidas de la impedancia faradéica, mientras que se consideró más apropiado el uso de técnicas de corriente continua (voltamperometría

cíclica y cronoamperometría) para analizar las velocidades de transferencia electrónica más bajas.

a) Análisis de impedancia.

Para un proceso redox sencillo:

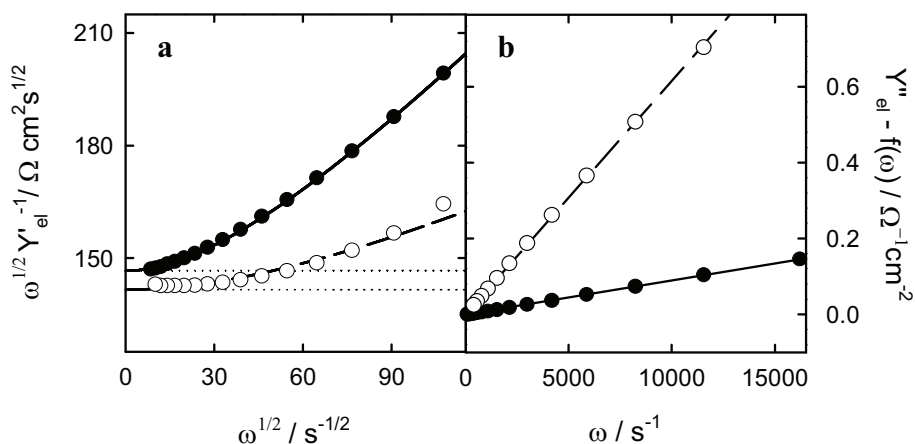


con procesos independientes de carga de la doble capa eléctrica y de transferencia de carga faradéica (es decir, que obedece a un circuito equivalente de Randles), las componentes en fase ( $Y'_{el}$ ) y en cuadratura ( $Y''_{el}$ ) de la admitancia interfacial  $\bar{Y}_{el}$  ( $\bar{Y}_{el} = (\bar{Z}_{cell} - R_{\Omega})^{-1}$ , donde  $\bar{Z}_{cell}$  es la impedancia total de la celda y  $R_{\Omega}$  es la resistencia óhmica), vienen dados por:<sup>50</sup>

$$Y'_{el} = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{p' \omega^{1/2} + 1}{(p' \omega^{1/2})^2 + 2p' \omega^{1/2} + 2} \quad (9)$$

$$Y''_{el} = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{1}{(p' \omega^{1/2})^2 + 2p' \omega^{1/2} + 2} + \omega C_d \quad (10)$$

donde  $p'$  es la relación entre la resistencia de transferencia de carga y el coeficiente de Warburg ( $\sigma$ ),  $\omega$  es la frecuencia angular de la perturbación sinusoidal del potencial y  $C_d$  es la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica.

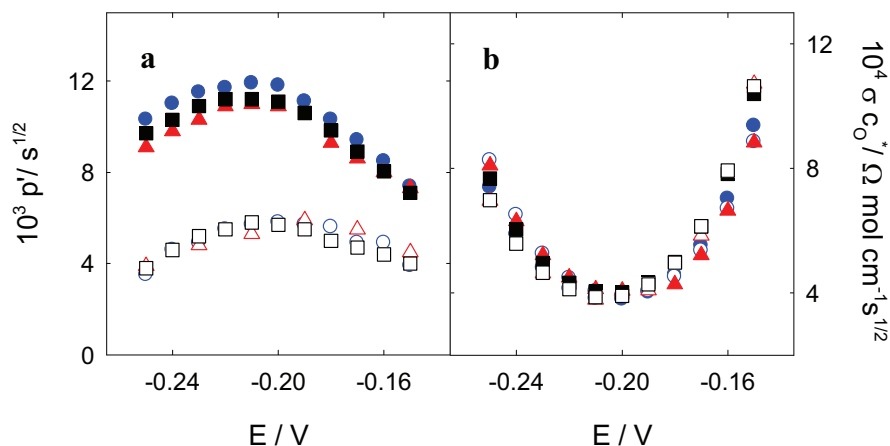


**Figura 12.** Análisis de los componentes de la admitancia electroquímica en función de la frecuencia de acuerdo al circuito equivalente de Randles. (a) Representación de  $\omega^{1/2}/Y_{el}'$  vs.  $\omega^{1/2}$  para determinar  $p'$  y  $\sigma$ . Las líneas continua y a trazos se ajustaron mediante la ecuación (9) del texto, mientras que la línea punteada corresponde al valor de  $2\sigma$  (es decir, al límite cuando  $k_s \rightarrow \infty$ ). (b) Representación de  $Y_{el}'' - f(\omega)$  vs.  $\omega$  para determinar  $C_d$  de acuerdo a la ecuación (10) del texto. Las rectas son los ajustes por mínimos cuadrados de los datos experimentales. Los símbolos abiertos representan las medidas sobre el electrodo desnudo, mientras que los símbolos rellenos son las medidas sobre el electrodo modificado con la monocapa de MPH. Ambas disoluciones contenían un tampón de fosfato sódico 0.25 M pH 7

Las ecuaciones (9) y (10) continúan siendo válidas en presencia de una adsorción débil de la especie electroactiva, pero en este caso  $C_d$  depende de las concentraciones de O y R en la superficie del electrodo, y difiere del valor de la doble capa del electrolito soporte.<sup>51</sup> En estas condiciones, los valores de  $p'$  y  $\sigma$  se obtuvieron del ajuste de la variación de  $\omega^{1/2}/Y_{el}'$  con  $\omega^{1/2}$  de acuerdo con la ecuación (9), (Figura 12a). El valor de  $C_d$  en presencia de la reducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  se determinó de la pendiente de la representación de  $Y_{el}'' - f(\omega)$  frente a  $\omega$  (Figura 12b), donde  $f(\omega)$  representa el primer término de la parte derecha de la ecuación (10), cuyo valor se calculó a partir de los valores de  $p'$  y  $\sigma$  obtenidos previamente. Se comprobó la consistencia de este procedimiento verificando que  $p'$  y  $\sigma c_O^*$  son independientes de la concentración de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en la disolución (Figuras 13a y 13b).

Los valores del coeficiente de difusión y del potencial formal se determinaron mediante el análisis de convolución<sup>52</sup> de voltamperogramas registrados en presencia de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  1 mM y del mismo electrolito en ausencia de moléculas de tiol en un rango

de pH de 3 a 8. Se observó que los valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) y el potencial formal ( $E^0$ ) decrecían al aumentar el pH de la disolución en el intervalo  $5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D \leq 5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $-0.24 \leq E^0 \leq -0.14$ , respectivamente.



**Figura 13.** Dependencia de los valores de los elementos del circuito equivalente de Randles con el potencial y la concentración de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . Representaciones de (a)  $p'$  vs.  $E$ , (b)  $\sigma c_O^*$  vs  $E$ , para  $c_O^*$ : ( $\blacksquare, \square$ ) 1 mM, ( $\blacktriangle, \triangle$ ) 2 mM, ( $\bullet, \circ$ ) 5mM. Los símbolos abiertos representan las medidas sobre el electrodo desnudo, mientras que los símbolos rellenos son las medidas sobre el electrodo modificado con la monocapa de MPH. Ambas disoluciones contenían un tampón de fosfato sódico 0.25 M pH 7.

Las constantes de velocidad de transferencia electrónica se dedujeron a partir de los valores de  $p'$ , ya que:<sup>50</sup>

$$k_t = \frac{\sqrt{2D}}{p'(1 + \exp(\varphi))} \quad (11)$$

donde se ha supuesto que O y R tienen el mismo valor del coeficiente de difusión, y  $\varphi = nF/RT(E - E^0)$ .

b) Análisis de la respuesta cronoamperométrica.

La respuesta cronoamperométrica de un proceso redox sencillo, ecuación (8), para un salto de potencial desde un valor fuera de la región faradéica a otro valor dentro de dicha región se puede expresar de la siguiente forma:<sup>53</sup>

$$i(t) = -nFAk_f c_o^* \left[ \left( 1 - \frac{D^{1/2}}{Zr_o} \right) \exp(Z^2 t) \operatorname{erfc}(Zt^{1/2}) + \frac{D^{1/2}}{Zr_o} \right] \quad (12)$$

donde  $\operatorname{erfc}$  representa el complemento de la función error,  $r_o$  es el radio del electrodo,  $c_o^*$  es la concentración de la especie oxidada en disolución, y  $Z$  se define como:

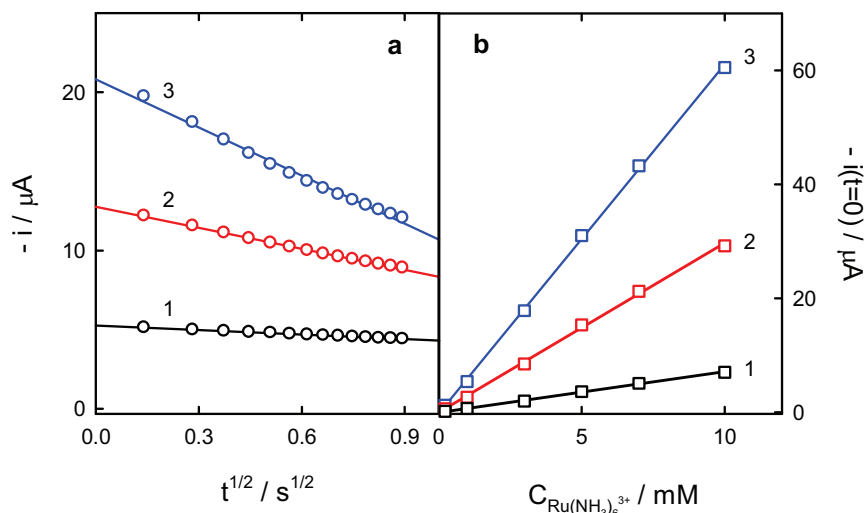
$$Z = \frac{k_f + k_b}{D^{1/2}} + \frac{D^{1/2}}{r_o} \quad (13)$$

Para tiempos suficientemente cortos, la ecuación (12) se reduce a:

$$i(t) = -nFAk_f c_o^* \left[ 1 - \frac{2(k_f + k_b)t^{1/2}}{(\pi D)^{1/2}} \right] \quad (14)$$

De acuerdo con esta última expresión,  $k_f$  puede evaluarse a partir de la ordenada en el origen de la representación lineal de  $i$  frente a  $t^{1/2}$ . La aplicación de este análisis simplificado depende de la magnitud de  $k_f + k_b$ , ya que cuanto mayor sea este valor, más estrecho será el intervalo de tiempo en el que se observe la dependencia lineal. Se pueden obtener valores más fiables de  $k_f$  a partir de la dependencia de la ordenada en el origen con la concentración de reactivo. La Figura 14 ilustra este tipo de análisis para la reducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en electrodos de Hg modificados con MHOL. En general, la parte lineal de la representación de  $i$  frente a  $t^{1/2}$  se extiende hasta  $\sim 0.8$  s (Figura 14a). También se observa que la ordenada en el origen aumenta con la concentración de rutenio (Figura 14b), lo que confirma que el proceso de reducción obedece una cinética

de primer orden, de tal manera que las pendientes de la representación de  $i(t=0)$  frente a  $c_o^*$  proporcionan el valor de  $k_f$  a cada potencial.



**Figura 14.** (a) Análisis lineal del transitorio de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  5 mM, MHOL 100  $\mu\text{M}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25 M pH 7 para varios valores del potencial final  $E_{\text{fin}}$ : (1) -0.42, (2) -0.48, (3) -0.52 V en un electrodo de Hg modificado con MHOL. (b) Dependencia de la ordenada en el origen del análisis anterior con la concentración de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  para los siguientes valores de  $E_{\text{fin}}$ : (1) -0.40, (2) -0.50, (3) -0.56 V. Las monocapas de MHOL se formaron bajo control potencioestático a  $E_d = -0.05$  V durante 100 s.

c) Análisis de convolución de la respuesta voltamperométrica

La convolución de la respuesta voltamperométrica permite determinar las concentraciones de las especies electroactivas en las proximidades del electrodo de acuerdo con:<sup>45,54, 55</sup>

$$c_o^s = c_o^* + \frac{I}{nFAD^{1/2}} \quad (15)$$

$$c_R^s = \frac{-I}{nFAD^{1/2}} \quad (16)$$

donde  $I$  representa la intensidad de corriente convolucionada, que se calculó para una geometría esférica,<sup>54</sup> y  $c_i^s$  es la concentración de la especie  $i$  en la superficie del electrodo ( $r = r_o$ ) en cualquier momento a lo largo del barrido voltamperométrico.



Sustituyendo las ecuaciones (15) y (16) en la expresión de la intensidad:

$$i = nFA(k_b c_R^s - k_f c_O^s) \quad (17)$$

y teniendo en cuenta que la consistencia termodinámica requiere que  $k_b/k_f = \exp[(nF/RT)(E - E^0)]$ , se obtiene la siguiente expresión para el logaritmo de la constante de velocidad catódica:

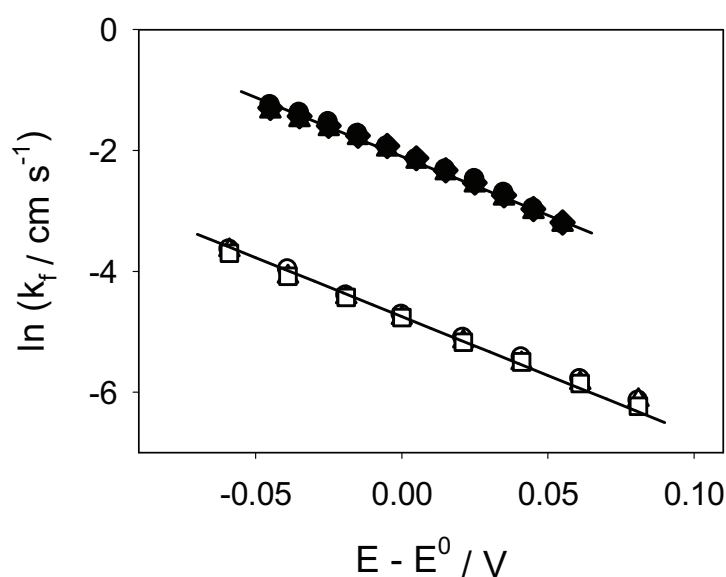
$$\ln k_f = \ln \frac{i D^{1/2}}{I_L - I \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \right\}} \quad (18)$$

donde  $I_L = -nFA c_O^* D^{1/2}$  es el valor límite de  $I$  cuando  $c_O^s \rightarrow 0$ .

### 3.5.2. Modulación de la velocidad de transferencia electrónica con el pH de la disolución.

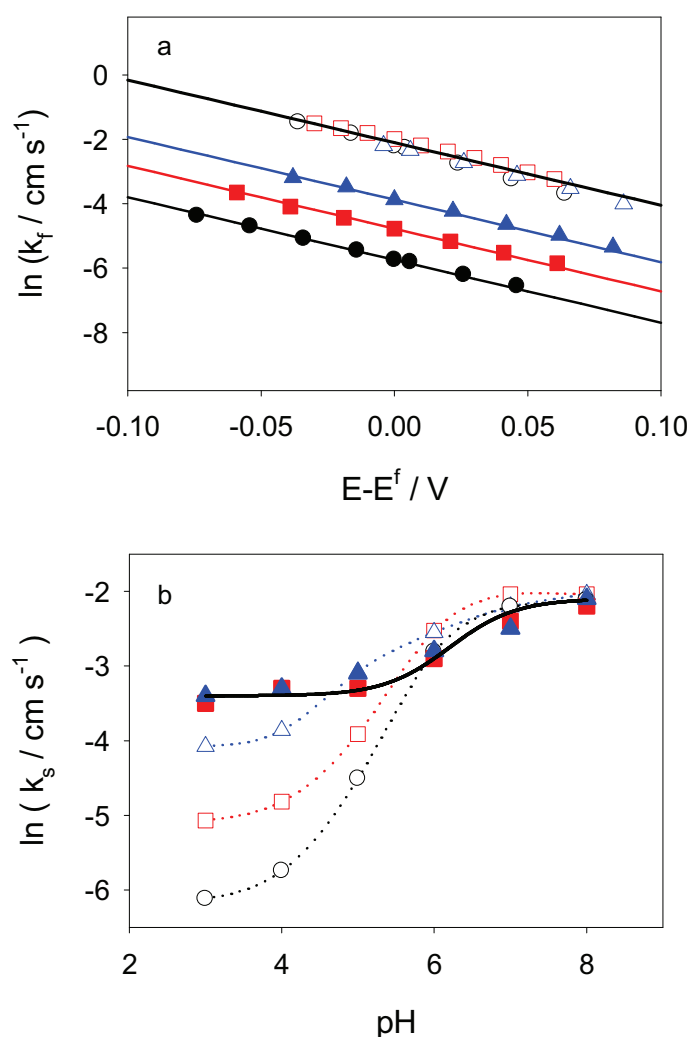
Debido al carácter ácido de los grupos fenólicos, es previsible que haya una ionización progresiva de la monocapa de MPH a medida que aumente el pH de la disolución. Para estudiar la influencia de esta ionización en la electroreducción del  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en electrodos modificados con MPH, se determinó la constante de velocidad de la transferencia electrónica a diferentes valores de pH de la disolución tampón. Se empleó el mismo tipo de análisis de la técnica de impedancia faradéica que se ha descrito anteriormente. En la Figura 15 se muestran los valores de la constante de velocidad en función del potencial para disoluciones de pH 4 y 7, donde se espera que el MPH se encuentre neutro y parcial o totalmente desprotonado, respectivamente. En la Figura 15 se observa que la variación del  $\ln k_f$  frente a  $E$  es lineal en un rango de  $\sim 100$  mV entorno al potencial formal del par redox. De la pendiente se determina un valor del coeficiente de transferencia de carga próximo a 0.5, como era de esperar para un mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa en esta zona de potenciales.

Además, la constante se hace casi 10 veces mayor cuando la monocapa de MPH se ioniza. Este aumento de la velocidad del intercambio electrónico entre el electrodo y la sonda redox puede relacionarse con tres efectos físicos: (a) una acumulación electrostática del reactivo catiónico en la superficie del electrodo, (b) la presencia de caminos electrónicos más rápidos en presencia de moléculas de MPH aniónicas, y (c) una ruptura del orden estructural de la parte externa de la monocapa, lo que permitiría un acercamiento de la sonda redox al electrodo. A continuación, consideraremos más detalladamente las implicaciones de cada uno de estos efectos.



**Figura 15.** Representación del logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reducción  $k_f$  en función del potencial aplicado  $E$ , para las siguientes concentraciones de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ : (◆,◇) 1 mM, (●,○) 2 mM, (▲,△) 5mM, (■,□) 10 mM. Los símbolos rellenos y abiertos corresponden a disoluciones de pH 7 y 4, respectivamente. La pendiente de las líneas corresponde a un coeficiente de transferencia de carga  $\alpha = 0.5$ . Las disoluciones contenían MPH 30  $\mu\text{M}$  y tampón fosfato sódico 0.25 M.

La influencia que la caída de potencial en la capa difusa ( $\phi_2$ ) ejerce sobre la velocidad de transferencia electrónica puede explorarse mediante la variación de la concentración del electrolito soporte. La Figura 16a muestra cómo un aumento de la concentración del tampón fosfato desde 0.1 M a 1 M en disoluciones de pH 4 da lugar a un aumento de  $k_f$ , mientras que el coeficiente de transferencia de carga permanece próximo a 0.5.



**Figura 16.** (a) Representación del logaritmo de la constante de velocidad  $k_f$  en función del potencial aplicado  $E$  en presencia de las siguientes concentraciones de buffer fosfato (BF): (●,○) 0.1 M, (■,□) 0.25 M y (▲,△) 1 M. Los símbolos rellenos y abiertos corresponden a pH 4 y pH 7, respectivamente. Las líneas rectas y paralelas se han dibujado con una pendiente igual a  $0.5F/RT$ . (b) Representación del logaritmo de la constante de velocidad estándar  $k_s$  en función del pH de la disolución. Las composiciones de las disoluciones son: (○) BF 0.1 M, (□) BF 0.25 M, (△) BF 1 M, (■) BF 0.25 M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para mantener la fuerza iónica  $I = 1$  M en todo el rango de pH, (▲) BF 1 M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $I = 3$  M.

Por otro lado,  $k_f$  se vuelve independiente de la concentración de tampón a pH 7, lo que sugiere la presencia de una interacción fuerte entre las moléculas de MPH ionizadas y los cationes en disolución, lo que apantallaría la densidad de carga de la monocapa y de la superficie del electrodo. La figura 16b resume los cambios en la constante de velocidad estándar  $k_s$  al variar el pH de la disolución y la concentración de electrolito. Cabe indicar que se obtienen valores de  $k_s$  independientes de la concentración de electrolito soporte cuando se añade Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a las disoluciones con objeto de mantener

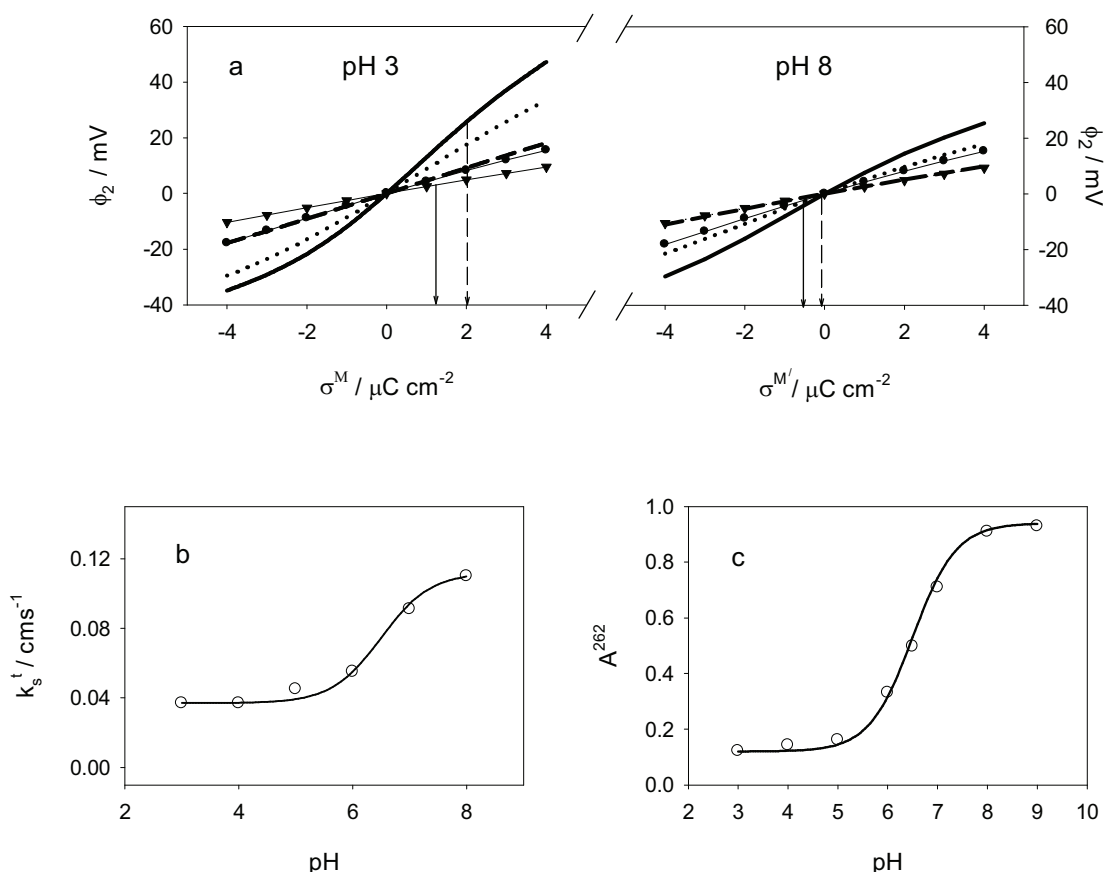
un valor alto de la fuerza iónica (1 M y 3 M) en todo el rango de pH. En general, la influencia del electrolito soporte en los valores de  $k_s$  es consistente con la presencia de un efecto Frumkin significativo, al menos en las disoluciones más diluidas. Por lo tanto, las constantes de velocidad estándar se corrigieron de acuerdo con:<sup>56</sup>

$$\ln k_s^t = \ln k_s + \frac{(z_0 - \alpha)F}{RT} \phi_2 \quad (19)$$

donde la carga del reactivo  $z_0$  y el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  se hicieron igual a 3 y 0.5, respectivamente.

Se empleó la teoría de Gouy-Chapman para estimar  $\phi_2$  en las disoluciones de trabajo, cuya composición se calculó a cada pH a partir de las constantes de disociación ácidas del ácido fosfórico:  $K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.23 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$ .<sup>57</sup> Dado que no hay datos en la bibliografía de los potenciales de carga cero para electrodos modificados con MPH, los valores de la densidad de carga superficial ( $\sigma^M$ ), necesarios para obtener  $\phi_2$ , se obtuvieron de la siguiente manera. Se calcularon las curvas que representaban la variación de  $\phi_2$  vs.  $\sigma^M$  para cada disolución, tal y como se ilustra en la Figura 17a para las disoluciones de pH = 3 y pH = 8. Considerando que  $(\sigma^M)_{dil}$  representa la densidad superficial de carga del electrodo modificado al potencial formal del par redox en la disolución más diluida  $(E^0)_{dil}$ , entonces los valores de  $\sigma^M$  al potencial  $E^0$  correspondientes a otras disoluciones de electrolito vienen dadas por:

$$\sigma^M = (\sigma^M)_{dil} + \int_{(E^0)_{dil}}^{E^0} C_d dE \quad (20)$$



**Figura 17.** (a) Representación de la caída de potencial en la capa difusa  $\phi_2$  en función de la densidad de carga del electrodo  $\sigma^M$  para las disoluciones de los electrolitos siguientes: (—) BF 0.1 M, (·····) BF 0.25 M, (----) BF 1 M, (—●—) BF 0.25 M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para fijar  $I = 1$  M, (—▼—) BF 1 M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para fijar  $I = 3$  M. Las flechas marcan el rango de valores de la densidad de carga para corregir los valores de las constantes de velocidad del efecto Frumkin. (b) Representación de las constantes de velocidad estándar corregidas  $k_s^t$  en función del pH de la disolución. La línea continua representa la curva de valoración obtenida por un ajuste de mínimos cuadrados a los datos experimentales. (c) Gráfica de la absorbancia a 262 nm de una disolución de MPH 75  $\mu\text{M}$  + BF 0.25 M +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para fijar  $I = 1$  M en función del pH. La línea continua representa el ajuste por mínimos cuadrados de la curva de valoración.

Para un valor arbitrario inicial de  $(\sigma^M)_{\text{dil}}$ , se determinó el valor  $\sigma^M$ , para cada una de las disoluciones de trabajo, de la ecuación (20) y a partir de las curvas  $\phi_2$  vs.  $\sigma^M$  que se habían calculado se obtenía el valor de  $\phi_2$  correspondiente. Finalmente, los valores de  $k_s^t$  para las disoluciones de trabajo a un pH dado se determinaron mediante la ecuación (19). Se varió entonces  $(\sigma^M)_{\text{dil}}$  hasta que se obtuvo un único valor de  $k_s^t$  para las disoluciones de diferente fuerza iónica, que se consideró como la constante de velocidad corregida a ese pH. En cualquier caso, los valores de  $k_s^t$  fueron muy próximos a los

obtenidos para las disoluciones con mayor fuerza iónica. Los valores de la densidad de carga variaron de  $1.2 < \sigma^M < 2.0 \mu\text{C cm}^{-2}$  en el límite ácido (pH 3) a  $-0.5 < \sigma^M < 0 \mu\text{C cm}^{-2}$  en el límite básico (pH 8) (ver flechas en la figura 17a). Estos valores de la densidad de carga, que son los utilizados para el cálculo de  $\phi_2$  necesario en la ecuación (19), representan realmente la suma de la carga en la superficie del metal más la correspondiente al MPH ionizado. Los valores bajos de  $\sigma^M$  en disoluciones ácidas son consistentes con la pequeña capacidad diferencial de la monocapa, e indicarían un potencial de carga cero entorno a -0.4 V. La sorprendente ausencia de un efecto Frumkin significativo en las disoluciones neutras sugiere la formación de numerosos pares iónicos entre los aniones fenolato adsorbidos y los cationes en disolución.

La Figura 17b muestra la variación progresiva de  $k_s^t$  con el pH, desde  $k_s^t = 0.037 \pm 0.005 \text{ cm s}^{-1}$  a pH = 3 hasta  $k_s^t = 0.13 \pm 0.01 \text{ cm s}^{-1}$  para pH = 8. Suponiendo que la constante de velocidad es una función lineal de la fracción de sitios ionizados en la monocapa  $\chi$ , es decir:

$$k_s^t = (k_s^t)_{\text{pH } 8} \chi + (k_s^t)_{\text{pH } 3} (1 - \chi) \quad (21)$$

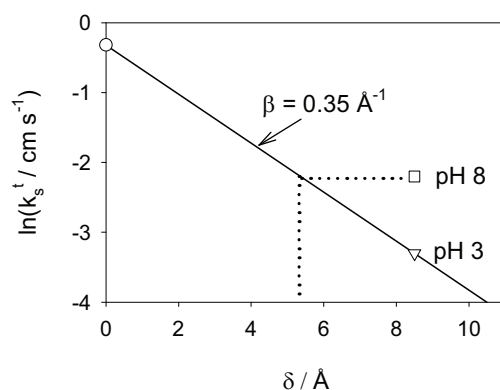
y que

$$\log \frac{\chi}{1 - \chi} = \text{pH} - \text{p}K_a \quad (22)$$

donde  $K_a$  es la constante de equilibrio de disociación ácida de las moléculas de MPH adsorbidas, se obtuvo una curva de valoración del ácido superficial (línea continua en la figura 17b), que reproduce los datos de las constantes de velocidad con un valor de  $\text{p}K_a = 6.5 \pm 0.1$ . Este valor es idéntico al  $\text{p}K_a$  homogéneo del MPH, que fue determinado mediante medidas de espectroscopia UV – visible como se muestra en la figura 17c. Por tanto, una vez que se corrige el efecto Frumkin, no se detecta ninguna influencia adicional del campo eléctrico interfacial en las propiedades ácidas del MPH. El hecho

de que no se aprecie ninguna influencia de la superficie en la acidez del MPH adsorbido puede deberse a que los grupos fenol se encuentren rodeados por un entorno acuoso.

Para cuantificar la eficiencia de las moléculas de MPH adsorbidas como cables moleculares, se comparó la constante de transferencia de carga para el par redox  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  en ausencia y presencia de monocapas de MPH. La constante de velocidad estándar para el electrodo desnudo, se observó que era independiente del pH, al menos en el rango  $3 \leq \text{pH} \leq 8$ , e igual a  $0.27 \pm 0.02 \text{ cm s}^{-1}$  en concordancia con los valores encontrados en la literatura.<sup>58, 59</sup> Este valor de la constante de velocidad es más pequeño que estimaciones recientes para el mismo par redox sobre electrodos de oro,<sup>46, 60</sup> lo que sugiere que el acoplamiento electrónico del centro de rutenio es más débil en presencia de átomos de mercurio. Combinando la ecuación (19) con medidas de capacidad diferencial y datos del potencial de carga cero y de la adsorción específica de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  de Parson y Zobel,<sup>61</sup> se obtuvo un valor de la constante de velocidad estándar corregida de  $0.72 \text{ cm s}^{-1}$  en ausencia de la monocapa de tiol. La Figura 18 muestra cómo la disminución en la velocidad de transferencia electrónica que tiene lugar al separar la sonda redox y el electrodo por una monocapa no ionizada de MPH es consistente con una constante de decaimiento exponencial  $\beta = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ . Este valor se encuentra en un excelente acuerdo con estimaciones teóricas para cables moleculares  $\pi$  – conjugados<sup>62</sup> y con resultados experimentales obtenidos de una serie de puentes moleculares de oligo(feniletlenil) terminados en un grupo ferroceno sobre un electrodo de oro.<sup>63</sup> También se han obtenido representaciones de decaimiento no lineal, con pendientes menores, cuando se emplearon puentes de oligo(fenilvinil) como espaciadores entre el grupo ferroceno y el electrodo.<sup>64</sup> En cualquier caso, la transferencia electrónica es más rápida a través del MPH que a través de alcanotioles de igual longitud molecular.<sup>65</sup>



**Figura 18.** Representación del logaritmo de la constante de velocidad corregida del efecto Frumkin en función del espesor de la monocapa de tiol  $\delta$ : en ausencia de la monocapa ( $\circ$ ), en presencia de una monocapa de MPH a pH 3 ( $\nabla$ ), y en presencia de una monocapa de MPH a pH 8 ( $\square$ ). La línea continua se trazó a través de los dos primeros puntos indicados anteriormente.

Como se indicó anteriormente, el aumento de  $k_s^t$  en presencia de una monocapa ionizada se ve acompañada por una adsorción débil de la sonda redox. El aumento de la velocidad de transferencia electrónica en este caso, se podría explicar en base a la aparición de defectos en la parte externa de la monocapa, que permitirían un acercamiento de la sonda redox adsorbida al electrodo. Si se acepta que el acoplamiento electrónico no se ve afectado por la ionización de la monocapa, las líneas discontinuas de la Figura 18 indican que sería suficiente un acercamiento de  $\sim 3 \text{ \AA}$  del  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (es decir, el diámetro atómico del oxígeno fenólico) para explicar el aumento de la constante de velocidad.

Por otra parte, partir de cálculos teóricos de los valores del elemento  $H_{AB}$  de la matriz de acoplamiento electrónico para el intercambio electrónico entre dos grupos metilenos separados por una molécula de hidroquinona con diferentes grados de protonación,<sup>66</sup> se deduce que se produce un aumento del acoplamiento electrónico al desprotonarse el puente molecular, lo que ofrecería una explicación alternativa al aumento de la constante de velocidad con el pH de la disolución.

Por tanto, para explicar el aumento de la velocidad de transferencia electrónica en presencia de las monocapas ionizadas, el escenario más probable incluiría una asociación iónica entre el reactivo  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  y los grupos fenolatos, lo que facilitaría



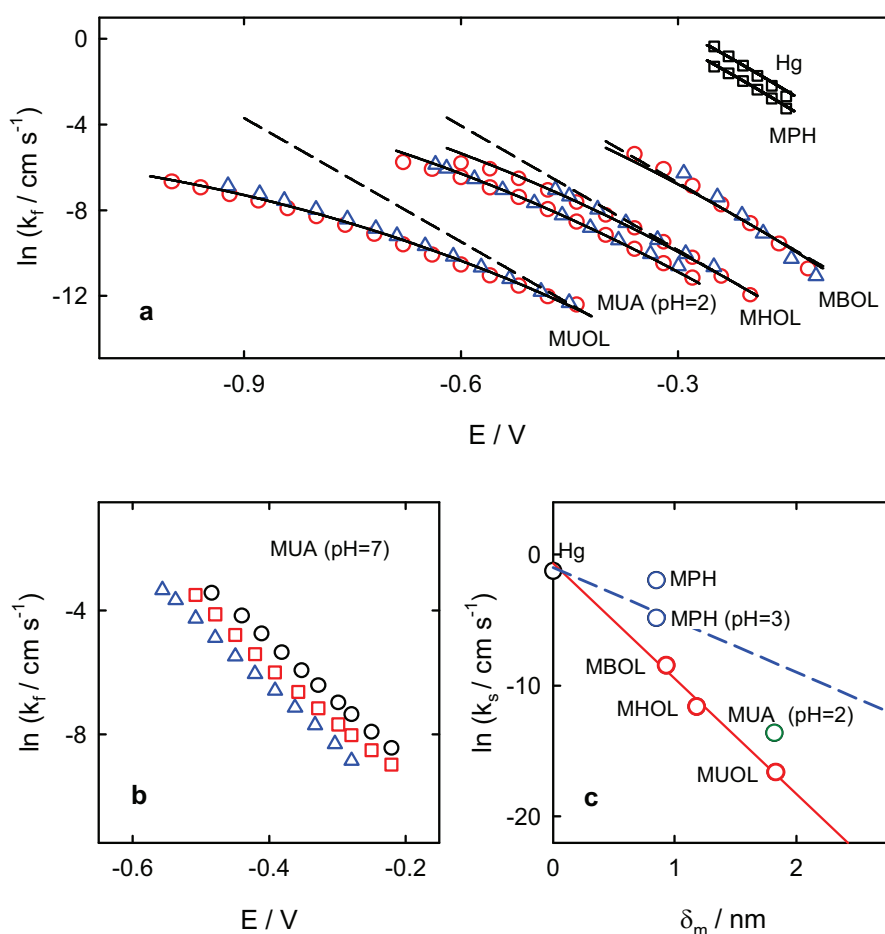
su acercamiento al electrodo, y un intercambio electrónico más rápido a través de los espaciadores moleculares desprotonados.

### **3.5.3. Dependencia de la velocidad de transferencia electrónica con el potencial y la distancia.**

La Figura 19 resume los valores de  $\ln k_f$  que se obtuvieron para la reducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sobre los electrodos de mercurio desnudos y modificados con monocapas de tiol, tal y como se ha descrito en los apartados anteriores.

En la Figura 19a se ilustra la buena concordancia entre las dos series de valores obtenidos mediante cronoamperometría y análisis de convolución para las monocapas de MBOL, MHOL, MUOL y MUA (a pH 2). En general, los parámetros cinéticos correspondientes a estructuras estables de las monocapas pueden determinarse a potenciales más negativos mediante las medidas cronoamperométricas, ya que requieren menor tiempo de contacto entre la monocapa y la disolución.

Tal y como se muestra en la Figura 19a, un aumento de la longitud de la cadena carbonada en la serie de las monocapas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles da lugar a un descenso tanto de la constante de velocidad como del coeficiente de transferencia de carga aparente a un potencial dado. La primera observación es una consecuencia directa del aumento de separación entre los centros dador (electrodo) y aceptor (complejo de rutenio), mientras que la segunda está en acuerdo con las predicciones de la teoría de Marcus, cuando la diferencia de energía libre entre reactivos y productos se aproxima al valor de la energía de reorganización.



**Figura 19.** (a) Dependencia de las constantes de velocidad de transferencia electrónica con el potencial para la electroreducción del  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sobre electrodos de mercurio desnudos y modificados con las SAM indicadas. Los círculos y triángulos corresponden a los valores experimentales obtenidos a partir de medidas cronoamperométricas y voltamperométricas, respectivamente. Los cuadrados son datos experimentales obtenidos a partir del análisis de impedancia. Las líneas continuas representan el mejor ajuste a partir de la ecuación (20) con  $\lambda = 1.05 \text{ eV}$ , mientras que las líneas discontinuas representan el límite  $\lambda \rightarrow \infty$ . (b) Representación de  $\ln k_f$  vs.  $E$  para la electroreducción del  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sobre electrodos modificados con MUA a pH 7 para distintas concentraciones de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ : (○) 1 mM, (□) 5 mM, (△) 10 mM. (c) Logaritmo de las constantes de velocidad estándar ( $k_s$ ) para la transferencia electrónica de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  frente al espesor teórico de las diferentes monocapas. La línea continua es el ajuste de mínimos cuadrados para la serie de los  $\omega$ -hidroxialcanotioles. La línea discontinua corresponde a una constante de decaimiento  $\beta = 4 \text{ nm}^{-1}$ .

Según la teoría Marcus-DOS, la dependencia de  $k_f$  con el potencial viene dado por:<sup>67, 45,47,48</sup>

$$k_f(\eta) = \frac{k_s}{Y_f} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon + e_0\eta + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)} d\varepsilon \quad (23)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $e_0$  es la carga del electrón,  $\varepsilon$  es la energía de un estado electrónico dado del electrodo,  $\varepsilon_F$  es la energía del nivel de Fermi del electrodo (es decir,  $e_0E$  donde  $E$  es el potencial aplicado),  $\eta$  es el sobrepotencial formal (es decir, el potencial aplicado respecto al potencial formal),  $\lambda$  es la energía de reorganización,  $k_s$  es la constante de velocidad estándar e  $Y_f$  es la integral de la ecuación (23) evaluada para  $\eta = 0$ .

Las energías de reorganización se determinan con mayor precisión a elevados sobrevoltajes. En nuestro caso, esta situación corresponde a la reducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sobre el electrodo modificado con una monocapa de MUOL (ver Figura 19a), de donde se obtiene  $\lambda = 1.05 \pm 0.05$  eV. Este valor reprodujo también la dependencia de  $\ln k_f$  frente a  $E$  para el electrodo desnudo de mercurio y el modificado con monocapas de MPH (a pH 7), MBOL, MHOL, y MUA (a pH 2), aunque la curvatura de estas últimas representaciones era menos sensible al valor de  $\lambda$ . Las líneas continuas de la Figura 19a representan los ajustes teóricos a la ecuación (23) con  $\lambda = 1.05$  V, mientras que las líneas discontinuas reproducen el límite  $\lambda \rightarrow \infty$  de la ecuación (23), que representa el comportamiento de Butler–Volmer para un coeficiente de transferencia de carga  $\alpha = 0.5$ . Aunque ambas aproximaciones reproducen la dependencia de la constante de velocidad de transferencia electrónica con el potencial en presencia de las monocapas de tioles más cortas, sólo a partir de la teoría de Marcus se pueden ajustar los valores para las monocapas de tioles más largas, donde se necesita llegar a sobrevoltajes mayores para alcanzar una velocidad razonable de transferencia electrónica.

La estimación anterior del valor de la energía de reorganización es más pequeño que los valores obtenidos por Miller y col.<sup>9</sup> (1.3-1.6 eV) para la electroreducción de

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sobre electrodos de oro modificados con monocapas de  $\omega$ -hidroxialcanotioles, pero está en excelente acuerdo con las estimaciones teóricas de la contribución de esfera interna  $\lambda_{\text{is}} = 0.16$  eV, dado por Brown and Sutin,<sup>68</sup> y la contribución de esfera externa  $\lambda_{\text{os,calc}}$  (Tabla 1) obtenido a partir del modelo electrostático de tres fases de Liu y Newton.<sup>69</sup>

**Tabla 1.** Valores de la capacidad diferencial ( $C_d$ ) de los electrodos modificados, estimación teórica de la longitud de la monocapa ( $\delta_m$ ), permitividad relativa de la monocapa ( $\epsilon$ ), contribución de esfera externa al valor de la energía de reorganización calculado a partir del modelo de Liu y Newton<sup>69</sup> ( $\lambda_{\text{os,calc}}$ ), y constante de velocidad estándar para el par redox  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  ( $k_s$ ), para las monocapas de tiol empleadas.

Tiol	$C_d / \mu\text{F cm}^{-2}$	$\delta_m / \text{nm}$	$\epsilon$	$\lambda_{\text{os,calc}} / \text{eV}$	$k_s / \text{cm s}^{-1}$
MPH (pH 8)	7.2	0.85	6.9	0.93	0.13
MBOL	11.	0.93	12.	0.95	$2.1 \times 10^{-4}$
MHOL	3.6	1.18	4.8	0.96	$9.0 \times 10^{-6}$
MUOL	1.9	1.83	3.9	1.00	$6.0 \times 10^{-6}$
MUA (pH 2)	2.1	1.82	4.3	1.00	$1.2 \times 10^{-6}$

Se observó una relación lineal entre el logaritmo de la constante de velocidad estándar  $k_s$  y el espesor de la monocapa  $\delta_m$  para la serie de los tres hidroxialcanotioles (Tabla 1 y Figura 19c), que está de acuerdo con el conocido decaimiento exponencial del factor de acoplamiento electrónico con la distancia de separación entre los centros dador y receptor.<sup>70</sup> A partir de la pendiente se determinó un valor de la constante de decaimiento  $\beta$  igual a  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ . Esta estimación está de acuerdo con resultados anteriores obtenidos para electrodos de mercurio<sup>18</sup> y de oro<sup>65,9,71</sup> modificados con monocapas de tioles, y con las predicciones teóricas para procesos de transferencia electrónica a través de puentes moleculares de alcanotioles.<sup>72,73</sup>

Los electrodos modificados con monocapas de MUA (pH 2) presentan un comportamiento intermedio entre las monocapas de MUOL y MHOL en cuanto a sus propiedades bloqueantes del intercambio electrónico, lo que indica que las monocapas

terminadas en carboxilo constituyen barreras electrónicas menos eficientes que las terminadas en hidroxilo. Esta diferencia puede atribuirse tanto a un mayor acoplamiento electrónico a través de las monocapas terminadas en carboxilo como a una menor distancia de transferencia electrónica debido a la penetración de la sonda redox en la parte externa de la monocapa. La última explicación parece apoyada por los valores de las permitividades relativas que aparecen en la Tabla 1, en tanto en cuanto se acepta que este valor refleja la presencia de agua o iones en la monocapa. Sin embargo, la formación de enlaces de hidrógeno a lo largo de la monocapa a través de los grupos carboxílicos debería considerarse también como una posible fuente del aumento de la velocidad de transferencia electrónica, ya que la presencia de estas estructuras supramoleculares parecen ser la fuente del aumento de la corriente túnel entre el electrodo de oro y una sonda redox tras las incorporación de grupos amida en monocapas de alcanotioles.<sup>24-26</sup>

La electroreducción de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en el electrodo de mercurio modificado con MUA a pH 7 se desvía del comportamiento esperado para un proceso monoeléctrico sencillo. Se observó que los valores de la constante de velocidad de transferencia electrónica, obtenidos suponiendo una cinética de primer orden, decrecían sistemáticamente al aumentar de concentración de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (ver Figura 19b). Además, la transición de un voltamperograma exponencial a otro con presencia de un pico al aumentar el pH de 2 a 7 (Figura 6), revela un proceso redox más rápido en las monocapas de MUA cargadas negativamente. Un aumento similar de la velocidad de transferencia electrónica, desde  $k_s = 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$  a pH 3 hasta  $k_s = 0.13 \text{ cm s}^{-1}$  a pH 8, se observó para el caso de las monocapas de MPH (ver tabla 1 y Figura 19c), aunque en este caso sí se obedecía una cinética de primer orden, tal y como se mostró en el apartado anterior.

Las sondas redox se han empleado normalmente para estudiar la transferencia electrónica de monocapas de tioles con cadenas de hidrocarburo saturadas. Las Figuras 18a,c muestran un aumento significativo en la velocidad de transferencia electrónica cuando un grupo fenilo (como en el MPH) reemplaza a una cadena alifática de longitud similar (MBOL) como espaciador molecular.

#### 4. RESUMEN.

1. El protocolo de formación *in situ* de monocapas de tioles ha resultado ser una herramienta apropiada para estudiar tanto la evolución de la deposición electroquímica de las SAMs, como la relación entre la transferencia electrónica de larga distancia y la permeación de la sonda redox a través de las monocapas.
2. La permeación iónica a través de monocapas de alcanotioles con grupos funcionales hidroxilo y carboxilo es un proceso cinéticamente lento, cuya energía de activación está fuertemente influenciada por el potencial aplicado así como por la composición química y longitud del tiol.
3. Se ha observado que las monocapas de MBOL y MPH preservan sus propiedades como barreras electrónicas, mientras que las de MHOL, MUOL y el MUA sufren una desestructuración a partir de un potencial crítico.
4. La buena correlación entre los valores de la constante estándar de transferencia electrónica y el espesor de las SAMs terminadas en hidroxilo es indicativo de que, en una escala de tiempo suficientemente pequeña ( $< 1$  s), el plano de transferencia electrónica de una sonda redox soluble se sitúa en el exterior de la monocapa.
5. Se observó un descenso de la relación energía de activación/fuerza impulsora a elevados sobrepotenciales, de acuerdo con la teoría de Marcus.
6. La sustitución del grupo terminal hidroxilo por otro carboxilo, dió lugar a un aumento de la velocidad de transferencia electrónica, que puede deberse a (i) un mayor acoplamiento electrónico entre el dador/aceptor en presencia del grupo COOH, ó (ii) una disminución de la distancia de transferencia electrónica por la posible penetración de la sonda redox en la parte exterior de la monocapa.

7. Al reemplazar la cadena de hidrocarburos saturados por un grupo fenilo, se obtiene un aumento de la velocidad de transferencia electrónica, con un valor de la constante de decaimiento exponencial que está de acuerdo con el valor esperado para cables moleculares conjugados.

**5. BIBLIOGRAFÍA.**

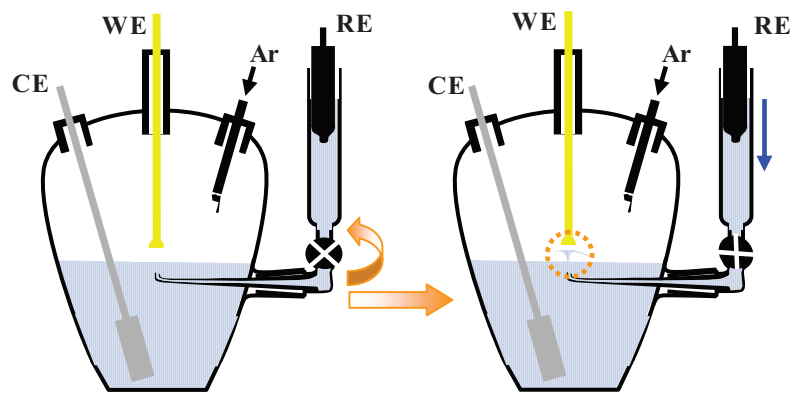
1. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
2. Bourbour, E.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2000**, *16*, 4222.
3. Bourbour, E.; Lennox, R. B., *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 9004.
4. Bourbour, E.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2000**, *16*, 7464.
5. Protsailo, L. V.; Fawcett, W. R., *Langmuir* **2002**, *18*, 8933.
6. Sahalov, H.; O'Brien, B.; Stebe, K. J.; Hristova, K.; Cerrazón, P. C. *Langmuir*, **2007**, *23*, 9681.
7. Miller, C.; Cuendet, P.; Grätzel, M., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877.
8. Miller, C.; Grätzel, M., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5225.
9. Becka, A. M.; Miller, C., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2657.
10. Becka, A. M.; Miller, C. J., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6233.
11. Terrettaz, S.; Becka, A. M.; Traub, M. J.; Fettingner, J. C.; Miller, C. J., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11216.
12. Xu, J.; Li, H.-L.; Zhang, Y., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11497.
13. Magnussen, O. M.; Ocko, B. M.; Deutsch, M.; Regan, M. J.; Pershan, P. S.; Abernathy, D.; Grüble, G.; Legrand, J.-F., *Nature* **1996**, *384*, 250.
14. Demoz, A.; Harrison, D. J., *Langmuir* **1993**, *9*, 1046.
15. Bruckner-Lea, C.; Janata, J.; Conroy, J.; Pugnor, A.; Caldwell, K., *Langmuir* **1993**, *9*, 3612.
16. Bruckner-Lea, C.; Kimmel, R. J.; Janata, J.; Conroy, J. F. T.; Caldwell, K., *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2897.
17. Slowinski, K.; Chamberlain, R. V.; Bilewicz, R.; Madja, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4709.
18. Slowinski, K.; Chamberlain, R. V.; Miller, C. J.; Madja, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11910.
19. Calvente, J. J.; Andreu, R.; González, L.; Gil, M.-L. A.; Mozo, D.; Roldán, E., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5477.
20. Yamamoto, H.; Waldeck, D. H., *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 7469.



21. Finklea, H. O.; Liu, L.; Ravenscroft, M. S.; Punturi, S., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18852.
22. Cheng, J.; Saghi-Szabo, G.; Tosell, J. A.; Miller, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 680.
23. Napper, A. M.; Liu, H.; Waldeck, D. H., *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 7699.
24. Sek, S.; Bilewicz, R., *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *509*, 11.
25. Sek, S.; Misicka, A.; Bilewicz, R., *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 5399.
26. Sek, S.; Palys, B.; Bilewicz, R., *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 5907.
27. Sumner, J. J.; Weber, K. S.; Hockett, L. A.; Creager, S. E., *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 7449.
28. Smalley, J. F.; Feldberg, S. W.; Chidsey, C. E. D.; Lindford, M. R.; Newton, M. D.; Liu, Y.-P., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13141.
29. Bondi, A., *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
30. Calvente, J. J.; Andreu, R.; Gil, M.-L. A.; González, L.; Alcudia, A.; Domínguez, M., *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *482*, 18.
31. Rolle, D.; Schultze, J. W., *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 991.
32. Vacheva, V.; Kaisheva, M.; Damaskin, B., *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2327.
33. Muskal, N.; Turyan, I.; Mandler, D., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 131.
34. Widrig, C. A.; Chung, C.; Porter, M. D., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *310*, 335.
35. Stevenson, K. J.; Mitchell, M.; White, H. S., *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 1235.
36. Lee, T. R.; Carey, R. I.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1994**, *10*, 741.
37. Creager, S. E.; Clarke, J., *Langmuir* **1994**, *10*, 3675.
38. White, H. S.; Peterson, J. D.; Cui, Q.; Stevenson, K. J., *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 2930.
39. Shimazu, K.; Teranishi, T.; Sugihara, K.; Uosaki, K., *Chem. Lett.* **1998**, *7*, 669.
40. Smalley, J. F.; Chalfant, K.; Feldberg, S. W.; Nahir, T. M.; Bowden, E. F., *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 1676.
41. Kakiuchi, T.; Iida, M.; Imabayashi, S.; Niki, K., *Langmuir* **2000**, *16*, 5397.
42. Dai, Z.; Ju, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3769.

43. Laviron, E., *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 263.
44. Aoki, K.; Kakiuchi, T., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 187.
45. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2001**.
46. Smalley, J. F.; Geng, L.; Chen, A.; Feldberg, S. W.; Lewis, N. S.; Cali, G., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *549*, 13.
47. Schmickler, W. *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press: New York, **1996**.
48. Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical and Chemical Kinetics*. 2<sup>a</sup> ed.; Oxford University Press, **2002**, p. 999-1008.
49. Finklea, H. O. *In Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Rubinstein, I., Eds.; Marcel Dekker: New York, **1996**; Vol. 19, p 109-335.
50. Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Plenum Press: New York, **1984**; Vol. 9, p 177-292.
51. Blakenborg, S.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *401*, 3.
52. Domínguez, M; Roldán, E.; Molero, M.; Calvente, J. J.; Carbajo, J.; Andreu, R. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *290*, 191.
53. MacDonald, D. D. *Transient Techniques in Electrochemistry*. Plenum Press: New York, **1977**.
54. Oldham, K. J., *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2296.
55. Savéant, J. M., *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 9387.
56. Fawcett, W. R. *Electrocatalysis*. Lipkowsky, J., Ross, P. N., (Eds.), Wiley-CH: New York, **1998**; p 323.
57. *Handbook of Chemistry and Physics*. 58 ed.; Weat, R. C. (Ed.), CRC Press: Cleveland, **1977**; p D-151.
58. Gennett, T.; Weaver, M. J., *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1444.
59. Wipf, D. O.; Kristensen, E. W.; Deakin, M. A.; Wightman, R. M., *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 306.
60. Muzikár, M.; Fawcett, W. R., *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 3607.
61. Parsons, R.; Zobel, F. G. R., *J. Electroanal. Chem.* **1965**, *9*, 333.

62. Sachs, S. B.; Dudek, S. P.; Hsung, R. P.; Sita, L. R.; Smalley, J. F.; Newton, M. D.; Feldberg, S. W.; Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10563.
63. Creager, S. E.; Yu, C. J.; Bamdad, C.; O'Connor, S.; MacLean, T.; Lam, E.; Chong, Y.; Olsen, G. T.; Luo, J.; Gozin, M.; Kayyem, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1059.
64. Sikes, H. D.; Smalley, J. F.; Dudek, S. P.; Cook, A. R.; Newton, M. D.; Chidsey, C. E. D.; Feldberg, S. W., *Science* **2001**, *291*, 1519.
65. Smalley, J. F.; Finklea, H. O.; Chidsey, C. E. D.; Lindford, M. R.; Creager, S. E.; Ferraris, J. P.; Chalfant, K.; Zawodzinsk, T.; Feldberg, S. W.; Newton, M. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2004.
66. Ramírez, P.; Andreu, R.; Calvente, J. J.; Calzado, C. J.; López-Pérez, G., *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *582*, 179.
67. Chidsey, C. E. D., *Science* **1991**, *251*, 919.
68. Brown, G. M.; Sutin, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 883.
69. Liu, Y.-P.; Newton, M. D., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7162.
70. Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148.
71. Creager, S. E.; Wooster, T. T., *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4257.
72. Hsu, C.-P.; Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 548.
73. Hsu, C.-P., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 27.



CAPÍTULO TERCERO  
**Almacenamiento de carga.**

## 1 INTRODUCCIÓN.

Como se ha expuesto en el capítulo anterior, el campo eléctrico en el interior de la monocapa constituye la fuerza impulsora para la permeación iónica a través de las monocapas. El campo eléctrico es directamente proporcional a la suma de las densidades de carga libre en el metal ( $\sigma^M$ ) y de polarización ( $\sigma^P$ ) en la monocapa. Tanto para establecer una relación entre  $\sigma^M$  y el potencial aplicado, como para determinar la contribución de los dipolos permanentes en la monocapa al valor de  $\sigma^P$ , es preciso conocer el potencial de carga cero ( $E_{pzc}$ ) del electrodo modificado. El  $E_{pzc}$  se define como el potencial en el que la carga libre sobre el metal se hace igual a cero. Su valor viene determinado por los dipolo superficiales y se relaciona de forma directa con la función de trabajo superficial.<sup>1,2</sup> Por lo tanto, al aplicar un potencial más positivo que el  $E_{pzc}$  la superficie del metal se cargará positivamente, lo que dificultará el acercamiento de cationes, como el  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  o el  $\text{Na}^+$  al electrodo. Las SAMs de tioles nos ofrecen la posibilidad de controlar el  $E_{pzc}$  en función de su composición, consiguiendo variaciones del  $E_{pzc}$  de cientos de milivoltios.

Sólo se han realizado unos pocos intentos para determinar el  $E_{pzc}$  de los electrodos modificados con monocapas de tioles.<sup>3-8</sup> Los estudios anteriores se basaron en la localización del máximo electrocapilar,<sup>3,5,6</sup> la determinación del mínimo correspondiente a la capacidad de la capa difusa,<sup>4</sup> o el estudio de la influencia de la fuerza iónica en el efecto Stark de sondas redox fluorescentes insertadas en las monocapas.<sup>7</sup> Estos trabajos proporcionaron una estimación inicial del  $E_{pzc}$ , pero la mayor parte de ellos era poco precisos (el intervalo de incertidumbre era generalmente mayor que 0.1 V) y se determinaron empleando como sustratos electrodos de oro policristalinos, cuyas propiedades interfaciales son menos reproducibles que las de las superficies monocristalinas con una orientación bien definida. Iwami y col.<sup>8</sup> obtuvieron valores más fiables del  $E_{pzc}$  empleando electrodos monocristalinos de oro Au(111) modificados con monocapas de 1-pentanotiol, 1-undecanotiol, 1-octadecanotiol, y 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecanotiol. En este trabajo se observó un fuerte incremento (>1 V) del  $E_{pzc}$  al reemplazar las monocapas de los alcanotioles por la del tiol perfluorado, y una disminución más suave a medida que se alargaba la cadena del alcanotiol. Sin

embargo, los resultados de estos autores no permiten diferenciar entre una variación lineal con la longitud de la cadena del alcanotiol, como indican las medidas de potencial superficial realizadas mediante la técnica de la sonda Kelvin,<sup>9-11</sup> y la existencia de un valor límite del  $E_{pzc}$  para las monocapas de cadenas más largas, de acuerdo con el comportamiento de la función de trabajo superficial.<sup>12</sup>

En este capítulo se describe una nueva metodología para la determinación de  $E_{pzc}$  de electrodos de oro modificados con monocapas de tioles. Este método hace uso de la técnica de inmersión<sup>13, 14</sup> tal y como fue empleado por Cuesta,<sup>15</sup> para determinar la carga libre que reside en la superficie del metal en función del potencial aplicado. Con el fin de evitar la adsorción incontrolada de moléculas de disolvente o iones, las monocapas de los tioles se depositaron desde la fase vapor. La deposición desde la fase vapor da como resultado monocapas autensamabladas de igual, o incluso mejor, calidad que las formadas por adsorción del tiol desde la disolución, a juzgar por los valores que se obtuvieron de la capacidad de la monocapa. Otra ventaja es que se puede llevar a cabo en condiciones ambientales. En comparación con el método empleado por Iwami y col.,<sup>8</sup> la técnica de inmersión presenta algunas ventajas, ya que sólo requiere una instrumentación electroquímica básica y no está restringida a superficies hidrofóbicas, de manera que se puede obtener información muy valiosa de superficies que expongan grupos hidrofílicos hacia la disolución.

La posibilidad de estudiar monocapas con grupos terminales hidrofílicos ha permitido determinar la variación del  $E_{pzc}$  de una serie de monocapas de ácidos mercaptocarboxílicos depositadas sobre Au(111) con el pH, proporcionando nueva información acerca del proceso de ionización superficial de estos sistemas.

Las monocapas de tioles con grupos terminales carboxilo se han empleado como sustrato para la inmovilización de proteínas, especialmente el citocromo c.<sup>16-18</sup> A pesar del interés que suscitan estas monocapas, aún no se conocen con exactitud los factores que gobiernan sus propiedades ácido/base. En general, se considera que los valores de la constante de disociación aumentan en comparación con los valores de los mismos ácidos en disolución. Este aumento se atribuye a factores tales como la interacción electrostática entre los carboxilatos, que inhibe la disociación de los grupos vecinos, la existencia de enlaces de puente de hidrógeno entre los carboxilos y la dependencia de la

concentración superficial de protones con el potencial local generado por los grupos carboxilatos.<sup>19-22</sup>

Algunas de las técnicas que se han empleado para determinar el  $pK_a$  han sido: medidas del ángulo de contacto,<sup>23-25</sup> microbalanza de cuarzo,<sup>26,27</sup> medidas voltamperométricas,<sup>28-30</sup> medidas de la capacidad de la doble capa,<sup>31</sup> salto de temperatura inducida por láser,<sup>32,33</sup> y microscopía de fuerza atómica.<sup>34</sup> La dispersión de los valores obtenidos es grande ya que se sitúa en el rango de  $4.5 \leq pK_a \leq 10$ .

En este estudio, hemos aplicado la nueva técnica para la determinación del  $E_{pzc}$  a superficies de Au(111) modificadas con: (a) una serie de 12 alcanotioles de diferentes longitudes de la cadena carbonada, (b) el 11-mercaptoundecanol, y (c) una serie de tres  $\omega$ -carboxialcanotioles de diferentes longitudes. En este último caso, se determinaron valores del  $E_{pzc}$  en función del pH de la disolución. Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que las variaciones del  $E_{pzc}$  con los parámetros moleculares siguen la tendencia esperada por la diferencia de potencial generada por un conjunto de dipolos puntuales, cuyo valor de momento dipolar corresponde a los radicales neutros de las moléculas de tiol.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL.

### Reactivos y electrodo de Au(111).

Los reactivos 1-etanotiol (ETAT), 1-propanotiol (PROT), 1-butanotiol (BUT), 1-pentanotiol (PET), 1-hexanotiol (HEXT), 1-heptanotiol (HEPT), 1-octanotiol (OCT), 1-nonanotiol (NOT), 1-decanotiol (DET), 1-dodecanotiol (DODET), 1-pentadecanotiol (PDET), 1-octadecanotiol (ODET), 11-mercaptoundecanol (MUOL) y los ácidos 3-mercaptopropiónico (MPA), 6-mercaptohexanoico (MHA), 11-mercaptoundecanoico (MUA), y el ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) se compraron a Aldrich. El hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ), el perclorato sódico ( $\text{NaClO}_4$ ), el ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y el dihidrógeno fosfato sódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) utilizados eran de Fluka. Los reactivos se utilizaron tal y como se recibieron sin realizar ninguna purificación posterior. El agua empleada se purificó mediante un sistema Millipore Milli-Q.

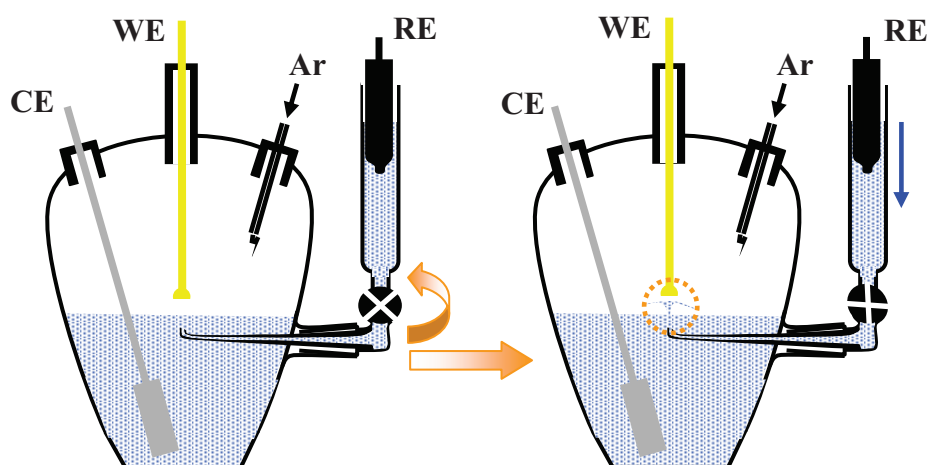
El electrodo de Au(111) se preparó a partir de una pequeña bola de Au (aproximadamente de 2.5 mm de diámetro) que se obtuvo fundiendo un hilo de Au (99,999% de Advent Material) en una llama gas-oxígeno. A continuación, se identificó una faceta (111) mediante la reflexión de un láser He-Ne. Una vez localizada la faceta (111) se pulió exhaustivamente la bolita de oro paralelamente a esta faceta, de manera que se obtuvo un electrodo de oro hemiesférico, cuya parte circular plana tenía la orientación cristalográfica deseada. Comparando la curva de capacidad diferencial obtenida en una disolución acuosa de 0.01 M  $\text{HClO}_4$  con la obtenida por Kolb y Schneider,<sup>35</sup> se determinó un valor del área superficial del electrodo de  $0.072 \text{ cm}^2$ . Esta comparación, sirvió además para confirmar la correcta orientación de la superficie del oro.

### Deposición de los tioles desde la fase vapor.

Las monocapas de tioles se formaron antes de cada medida del transitorio de inmersión. El electrodo de oro, tras templarse en una llama, se expuso a una atmósfera saturada del tiol correspondiente en condiciones ambientales ( $\sim 1 \text{ atm}$  de presión y  $\sim 23^\circ\text{C}$  de temperatura), excepto para el PDET, ODET, MUA, que son sólidos a temperatura ambiente y cuya deposición se llevó a cabo a  $75^\circ\text{C}$ . Aunque el MHA es



líquido en condiciones ambientales, se obtuvieron monocapas de mejor calidad cuando la deposición se realizó a 50°C. La temperatura y el tiempo de deposición se ajustó para cada tiol, de manera que se eligió el menor tiempo necesario para obtener una monocapa compacta, comprobándose que tiempos de deposición y temperaturas mayores no daban lugar a ninguna modificación apreciable en los transitorios de carga, en los valores de capacidad de la monocapa o en los voltamperogramas de desorción reductiva. Durante la deposición se situó el electrodo aproximadamente 1 cm por encima de unos 2 ml del tiol puro correspondiente, y dentro de un tubo de ensayo cerrado herméticamente. En estas condiciones, unos tiempos de exposición comprendidos entre 15 y 60 minutos, dependiendo de la longitud de la cadena, fueron suficientes para obtener monocapas de tioles compactas.

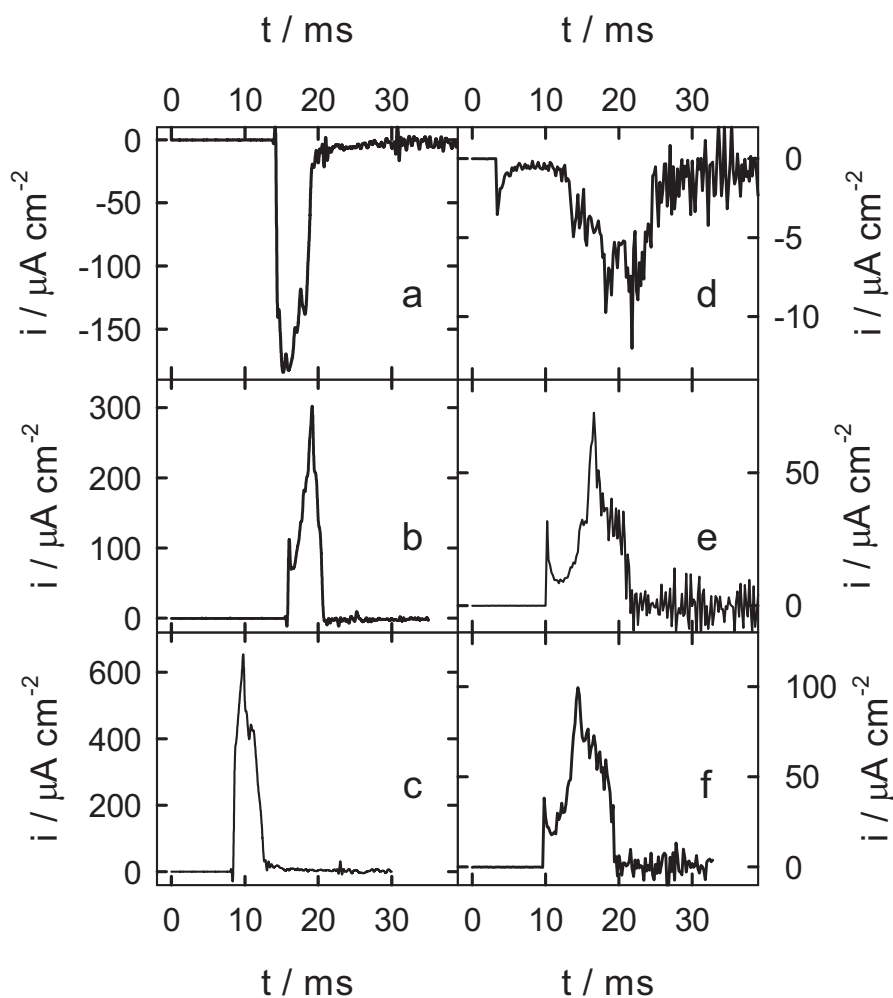


**Figura 1.** Representación esquemática de la celda electroquímica empleada para determinar los valores de carga absolutos de los electrodos de oro modificados con monocapas de tioles mediante el método de inmersión. La llave de paso, que cierra el compartimento del electrodo de referencia a la derecha de la celda, controla el flujo de la disolución de electrolito hacia la superficie del electrodo de oro.

### Medidas electroquímicas.

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, tal y como se muestra en la Figura 1. Como electrodos de referencia y auxiliar se emplearon uno de Ag/AgCl/KCl (saturado) y un hilo de Pt, respectivamente. El electrodo de referencia se situó en un compartimento separado que se conectaba a la

celda mediante un capilar de Luggin. Como electrodo de trabajo se utilizó la superficie de Au(111) modificada con la monocapa de tiol correspondiente. En las medidas de voltamperometría se utilizó la técnica del menisco colgante para establecer el contacto entre el electrodo de trabajo y la disolución.



**Figura 2.** Transitorios de la corriente capacitiva registrados después de mojar la superficie del electrodo modificada con el tiol (Ver Figura 1). Los transitorios corresponden a electrodos de oro modificados con monocapas de butanotiol, a-c, y pentadecanotiol, d-f, para los siguientes valores de potencial aplicado: (a) -0.5 V, (b) -0.1 V, (c) 0.1 V, (d) -0.6 V, (e) -0.2 V y (f) 0.0 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.). El cero en la escala de tiempo se ha elegido de forma arbitraria.

Para realizar las medidas del transitorio de carga, el electrodo de referencia se encajó en su compartimento ejerciendo una suave presión con la llave de paso del capilar cerrada (Figura 1), el electrodo de oro se colocó 2 mm por encima de la punta del capilar de Luggin, y se aplicó el potencial deseado entre el electrodo de referencia y

el de trabajo. Al abrir la llave del compartimento del referencia, el chorro de disolución que salía por la punta del capilar de Luggin mojaba la superficie del electrodo de oro, y al mismo tiempo cerraba el circuito eléctrico. La carga en el electrodo se determinó mediante la integración numérica del transitorio de corriente registrado (Figura 2). Para validar este procedimiento experimental, se reprodujeron los valores del potencial de carga cero obtenidos por Kolb y colaboradores<sup>14</sup> (0.33 V) de un electrodo de Au(111) en contacto con una disolución acuosa 0.1 M de HClO<sub>4</sub>. Las disoluciones fueron desoxigenadas pasándoles una corriente de Ar durante 30 min antes de cada medida. Todas las medidas electroquímicas se llevaron a cabo con un equipo Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie B. V.). Los valores de potencial están referidos al electrodo de Ag/AgCl/KCl (saturado).

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Monocapas hidrofóbicas. Estudio de la influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada en el comportamiento dieléctrico de monocapas autoensambladas de alcanotioles.

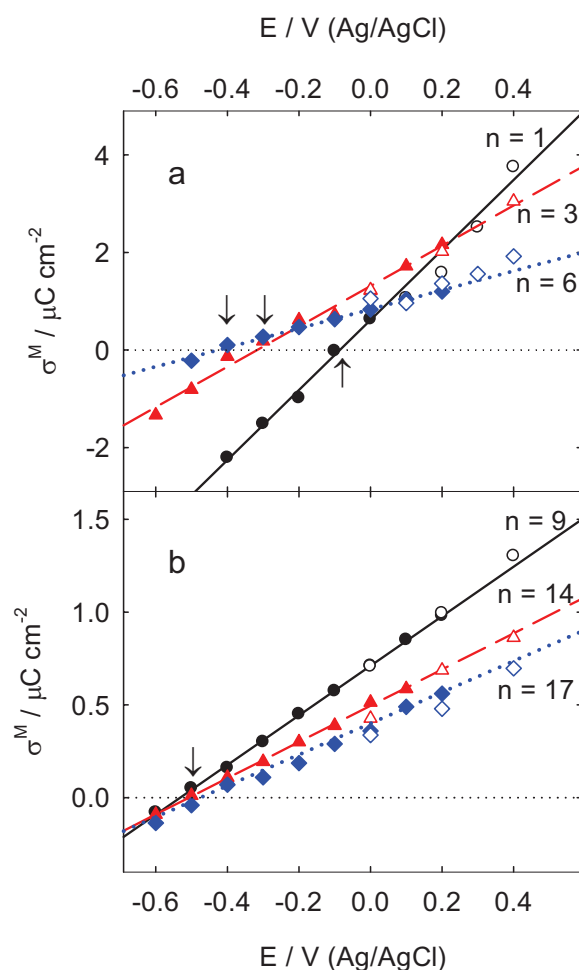
En la Figura 2 se muestran varios ejemplos de los transitorios de corriente capacitativa que se han obtenido empleando el método de inmersión. Estos transitorios tienen su origen en el flujo de carga necesario para construir la estructura interfacial al potencial aplicado. Su forma irregular y el tiempo necesario (~10 ms) para que se complete el proceso de carga están determinados por el mojado progresivo de la superficie del electrodo por el chorro de electrolito. El signo y magnitud del pico de corriente dan una indicación clara sobre la localización del potencial de carga cero con respecto al potencial aplicado. Por ejemplo, los valores del  $E_{pzc}$  para las monocapas de butanotiol y pentadecanotiol (Ver Tabla 1) están comprendido entre los potenciales correspondientes a los transitorios a – b y d – e en la Figura 2, respectivamente, en los que la corriente capacitativa cambia de signo.

Aceptando que la deposición de las monocapas de tioles desde la fase vapor no afecta a la carga superficial del electrodo, los valores de la densidad de carga en el metal  $\sigma^M$  se pueden obtener directamente mediante la integración de los transitorios de corriente a cada potencial, es decir:

$$\sigma^M(E) = \int_0^{\infty} i(E, t) dt \quad (1)$$

Donde  $i$  es la densidad de corriente capacitativa y  $t$  es el tiempo transcurrido a lo largo del transitorio. La Figura 3 muestra algunas gráficas representativas de los valores de  $\sigma^M$  en función del potencial aplicado en disoluciones acuosas de NaOH 0.1 M y de HClO<sub>4</sub> 0.1 M. En todos los casos se obtuvo una relación lineal entre  $\sigma^M$  y  $E$ , lo que indica que la capacidad de la monocapa  $C_m$  se mantiene constante en el rango de potencial estudiado. De hecho, las variaciones sistemáticas respecto a la linealidad

observadas a potenciales más positivos o negativos se interpretaron como indicativos de la superposición de un proceso faradáico y, por tanto, se usaron para establecer los límites en los que el electrodo se comportaba como idealmente polarizable. Los valores del  $E_{pzc}$ , únicamente resultaron directamente accesibles a partir de las medidas en medio básico, pero la coincidencia de las rectas correspondientes a las medidas en medio ácido y básico proporcionan una evidencia clara de que los valores del  $E_{pzc}$  de estas monocapas son independientes del pH de la disolución y de la composición del electrolito.



**Figura 3.** Densidad de carga en el electrodo en función del potencial del electrodo para electrodos de Au(111) modificados con monocapas de alcanotioles,  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ . (a) (●,○) etanotiol, (▲,△) butanotiol y (◆,◇) heptanotiol. (b) (●,○) decanotiol, (▲,△) pentadecanotiol y (◆,◇) octadecanotiol. Los símbolos huecos y rellenos corresponden a los datos obtenidos en disoluciones de  $\text{HClO}_4$  0.1 M y de  $\text{NaOH}$  0.1 M, respectivamente. Las líneas rectas representan el ajuste por mínimos cuadrados de los símbolos rellenos. El número de grupos metileno de la correspondiente molécula de tiol está indicado al lado de cada representación. Las flechas verticales indican el valor de potencial correspondiente al potencial de carga cero.

**Tabla 1. Características dieléctricas y valores del  $E_{pzc}$  de la interfase Au(111) / Monocapa de alcanotiol.**

Tiol	$n^a$	$\delta^b / \text{nm}$	$C_m / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$E_{pzc} / \text{V}$	$\epsilon_r$	$\mu^c / \text{D}$
ETAT	1	0.42	$7.2 \pm 1.1$	$-0.09 \pm 0.03$	3.4	1.866
PROT	2	0.51	$5.0 \pm 1.4$	$-0.16 \pm 0.07$	2.9	1.930
BUT	3	0.65	$3.7 \pm 0.6$	$-0.31 \pm 0.04$	2.7	1.997
PET	4	0.74	$2.5 \pm 0.3$	$-0.46 \pm 0.03$	2.1	2.009
HEXT	5	0.87	$2.2 \pm 0.2$	$-0.44 \pm 0.03$	2.2	2.051
HEPT	6	0.96	$1.86 \pm 0.07$	$-0.45 \pm 0.02$	2.0	2.044
OCT	7	1.10	$1.66 \pm 0.13$	$-0.51 \pm 0.03$	2.1	2.077
NOT	8	1.19	$1.44 \pm 0.07$	$-0.51 \pm 0.02$	1.9	2.062
DET	9	1.32	$1.34 \pm 0.03$	$-0.53 \pm 0.01$	2.0	2.090
DODET	11	1.54	$1.17 \pm 0.12$	$-0.53 \pm 0.04$	2.0	2.098
PDET	14	1.86	$0.98 \pm 0.04$	$-0.51 \pm 0.01$	2.0	
ODET	17	2.21	$0.8 \pm 0.1$	$-0.51 \pm 0.05$	2.0	

<sup>a</sup>Número de grupos metileno, HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>, en cada molécula de tiol.

<sup>b</sup>Valores del espesor de la monocapa tomados de la referencia 36, teniendo en cuenta que las moléculas de tiol forman un ángulo de 30° con respecto a la normal de la superficie.

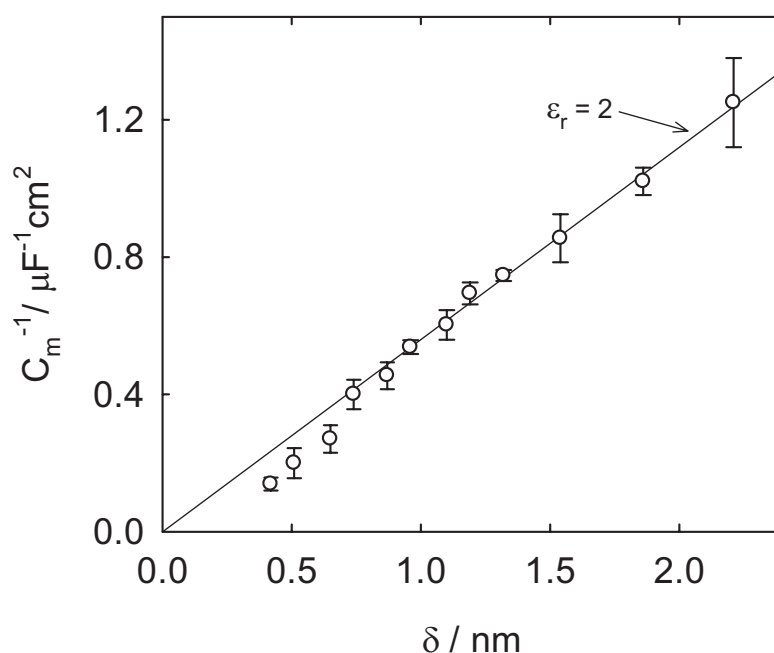
<sup>c</sup>Valores del momento dipolar de los radicales neutros de tiol tomados de la referencia 36. (1 D =  $3.336 \cdot 10^{-30}$  C m)

Los valores que se obtuvieron de la capacidad de la monocapa  $C_m$  están de acuerdo con los determinados previamente tanto de medidas voltamperométricas<sup>37-39</sup> como del análisis de impedancia.<sup>5,40,41</sup> La Figura 4 ilustra la dependencia lineal del inverso de la capacidad de la monocapa  $C_m^{-1}$  con la longitud de la cadena del alcanotiol. Este comportamiento puede racionalizarse considerando que la capacidad de la monocapa se comporta como la de un condensador de placas paralelas localizadas en la superficie metálica y en la parte externa de la monocapa,<sup>37</sup> es decir:

$$C_m = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\delta} \quad (2)$$

Empleando la expresión propuesta por Smalley y colaboradores<sup>38</sup> para el espesor de la monocapa ( $\delta$ ), los valores obtenidos de la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) a partir de la ecuación (2) son muy próximos a 2, tal y como se espera para un medio dieléctrico constituido por cadenas hidrocarbonadas. Se puede observar en la Figura 4 que sólo las tres monocapas de los tioles más cortos se desvían significativamente de la linealidad. Este comportamiento difiere del registrado en estudios previos,<sup>37,38</sup> en los que estas desviaciones son ya significativas para alcanotioles más largos (con  $\delta \leq 1$  nm). La mejora en el comportamiento dieléctrico de las monocapas más cortas pueden deberse al protocolo de deposición desde la fase vapor, que no requiere la sustitución de moléculas de disolvente durante el proceso de autoensamblado.

En la Figura 5 se observa cómo los valores del  $E_{pzc}$  de las monocapas de alcanotiol presentan un efecto de saturación a medida que aumenta la longitud de la cadena. Inicialmente, los valores del  $E_{pzc}$  se desplazan hacia valores más negativos, pero una vez que se alcanza el valor límite de  $-0.52 \pm 0.01$  V para la monocapa de octanotiol, el valor del  $E_{pzc}$  ya no se ve afectado por el aumento de la longitud de la cadena carbonada del tiol. En los estudios publicados con anterioridad<sup>3-7</sup> se emplearon electrodos de oro policristalinos recubiertos por alcanotioles relativamente largos (con  $n \geq 7$ ). Estos estudios obtuvieron un valor del  $E_{pzc}$  para las cadenas más largas igual a  $-0.40 \pm 0.05$  V, es decir 100 mV más positivo que nuestra estimación para las monocapas de tiol depositadas en superficies de oro monocristalinas (111).



**Figura 4.** Representación del inverso de la capacidad de monocapas de alcanotioles en función de su espesor (ver Tabla 1). La línea recta describe el comportamiento esperado para un condensador de placas paralelas entre las que se introduce un medio dieléctrico con un valor de la permitividad relativa igual a 2.

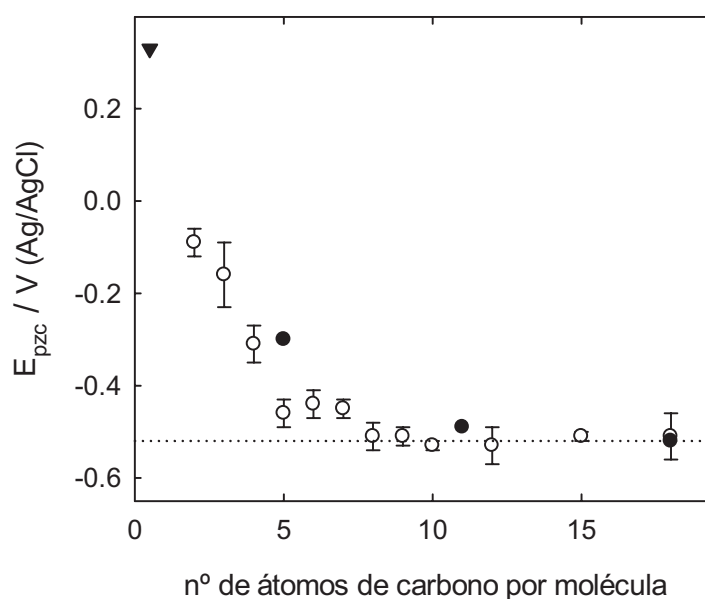
En un estudio más reciente, Iwami y col.<sup>8</sup> determinaron los valores del  $E_{pzc}$  de electrodos de Au(111) modificados con monocapas de pentanotiol, undecanotiol, y octadecanotiol, que se han incluido también en la Figura 5 para facilitar la comparación con nuestro resultados. Para las monocapas más largas existe una buena concordancia entre los dos conjuntos de valores, pero para la monocapa de pentanotiol su estimación es significativamente más positiva que la nuestra. De momento, no se puede ofrecer una explicación para esta diferencia, aunque merece la pena resaltar que sus medidas del ángulo de contacto se realizaron en una escala de tiempo mucho mayor, y que sus monocapas fueron sometidas a un amplio barrido de potencial. Tal y como se mostró en el capítulo anterior, estos dos factores favorecen el proceso de permeación iónica, especialmente en las monocapas de tioles más cortos en los que las interacciones laterales son bastante más débiles.

Con el fin de racionalizar la variación observada del  $E_{pzc}$  con la longitud de la cadena carbonada, es conveniente considerar el potencial de carga cero como suma de cuatro contribuciones:<sup>1,2</sup>



$$E_{\text{pzc}} = \left[ \frac{W_{\text{Au}(111)}}{e_0} + \Delta\chi_{\text{monocapa}} \right] + \Delta\chi_{\text{tiol/disolución}} - E_{\text{ref}} \quad (3)$$

donde  $W_{\text{Au}(111)}$  es la función de trabajo de la superficie de Au(111),  $e_0$  representa la carga elemental,  $\Delta\chi_{\text{monocapa}}$  y  $\Delta\chi_{\text{tiol/disolución}}$  representan las variaciones del potencial superficial debido a la adsorción del tiol y a la interacción entre la monocapa de tiol y la disolución, respectivamente, y  $E_{\text{ref}}$  es el potencial absoluto del electrodo de referencia. La suma de los dos términos entre corchetes representa la función de trabajo (normalizada por el factor  $e_0$ ) de la superficie de Au(111) modificada con la monocapa de tiol que puede determinarse independientemente a partir de medidas de UPS, y es previsible que controle la variación del  $E_{\text{pzc}}$  a lo largo de la serie de las monocapas de alcanotioles.



**Figura 5.** Potencial de carga cero de los electrodos Au(111) modificados con monocapas de alcanotioles en función del número de carbonos en la molécula del tiol. Los símbolos huecos corresponden a las medidas realizadas en esta tesis, mientras que los círculos rellenos son los valores obtenidos en la referencia 8. El triángulo invertido representa el potencial de carga cero del electrodo de Au(111) en medio acuoso y en ausencia de adsorción específica, este valor se tomó de la referencia 14, utilizando un valor arbitrario de abcisa.

Haciendo uso de la expresión para la caída de potencial generada por una distribución uniforme de dipolos puntuales, podemos relacionar la variación del  $E_{\text{pzc}}$  con

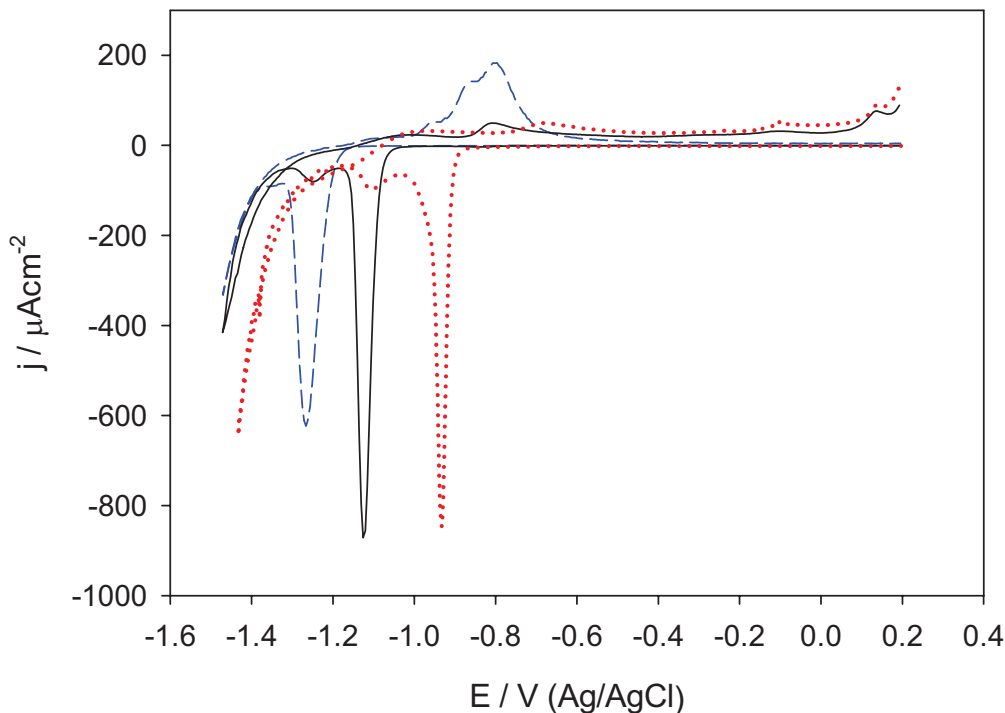
la longitud de la cadena del alcanotiol (Figura 5) a través del momento dipolar de la molécula del tiol,<sup>42</sup> de acuerdo con:

$$\Delta E_{pzc} = \Delta(\Delta\chi_{\text{monocapa}}) = -\frac{N\Delta\mu_{\perp}}{\epsilon_0\epsilon_i} \quad (4)$$

donde  $N$  es la densidad superficial de moléculas de tiol en la monocapa,  $\mu_{\perp}$  es la componente del momento dipolar en la dirección perpendicular a la superficie (apuntando hacia fuera de la superficie de oro),  $\epsilon_i$  es la permitividad efectiva de la monocapa, y  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío. Para determinar  $\mu_{\perp}$  a partir de los momentos dipolares de la Tabla 1, se supuso que los dipolos moleculares tenían una inclinación de  $30^{\circ}$  respecto a la normal de la superficie. La permitividad efectiva,  $\epsilon_i$ , se introduce para tener en cuenta la posible variación de los dipolos adsorbidos debida a la polarización inducida por las moléculas vecinas. Para deducir la ecuación (4), se ha supuesto que tanto  $N$  como  $\epsilon_i$  son independientes de la longitud de la cadena carbonada del tiol. La hipótesis respecto a la constancia de  $N$  puede comprobarse experimentalmente, ya que el área debajo de las ondas de desorción reductiva dan una estimación del valor de  $N$ .<sup>43,44</sup> En la Figura 6 se muestran varios ejemplos de ondas de desorción reductiva cuyas áreas proporcionan un valor común de  $80 \mu\text{C cm}^{-2}$  para todas las monocapas indicadas en la Tabla 1, confirmándose así la constancia de  $N$  con la longitud de la cadena. Aunque  $\epsilon_i$  no se puede determinar de manera directa hay que señalar que los valores de  $\epsilon_r$  en la Tabla 1, que se espera que representen el límite superior de  $\epsilon_i$ , tienen un valor pequeño y poco dependiente con la longitud de la cadena de tiol.

Para poder estimar el valor de  $\Delta E_{pzc}$  a partir la ecuación (4), se empleó el valor de  $N = 5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$  deducido de los experimentos de desorción reductiva. La Figura 7 muestra un buen acuerdo entre los valores experimentales de  $\Delta E_{pzc}$  y las estimaciones teóricas obtenidas a partir de la ecuación (4), considerando que  $\epsilon_i = 1$ . Este último valor parece que es demasiado bajo, ya que implica que las moléculas de tiol adsorbidas no modifican su momento dipolar en presencia de los dipolos vecinos de la monocapa. La

comparación de estimaciones teóricas de los momentos dipolares de 1-metanotiol y 1-etanotiol, cuando se encuentran en la fase gaseosa e insertados en sus respectivas

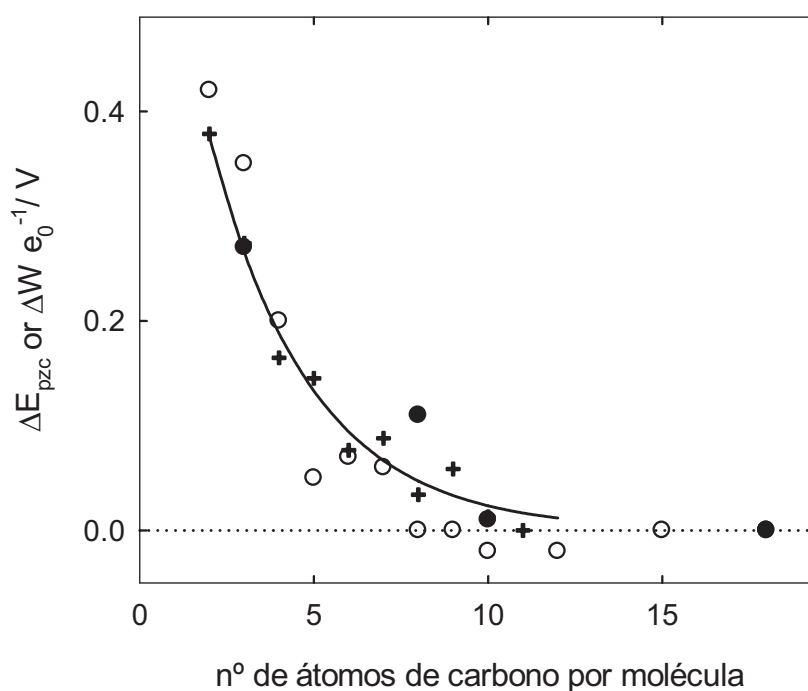


**Figura 6.** Voltamperogramas de la desorción reductiva de las monocapas de: 1-pentadecanotiol (---), 1-nonanotiol (—), y 1-butanotiol (····).

monocapas,<sup>45,46</sup> es consistente con valores de  $\epsilon_i$  comprendidos entre 1.5 – 2. Por tanto, el acuerdo cuantitativo que se muestra en la Figura 7 puede ser fruto de una coincidencia, debido a las simplificaciones físicas inherentes a la ecuación (4). De todas maneras, estos resultados apoyan la hipótesis de que la variación observada del potencial de carga cero a lo largo de la serie de los alcanotioles tiene su origen en la variación del momento dipolar de las moléculas de tiol.

Análogamente, hemos comprobado que el valor del dipolo molecular determina también las variaciones de la función de trabajo de las superficies de Au(111) modificadas con monocapas de tioles en condiciones de ultra alto vacío (UHV). La variación de la función de trabajo ( $\Delta W$ ) con el aumento de la longitud de la cadena de tiol se puede racionalizar sustituyendo  $E_{pzc}$  por  $\Delta W/e_0$  en la ecuación (4).<sup>46</sup> En la Figura 7 se muestra cómo las variaciones del  $E_{pzc}$  que se obtuvieron en el presente

trabajo mediante el método de inmersión coinciden con las variaciones de  $\Delta W/e_0$  que se determinaron en ultra alto vacío mediante medidas UPS.<sup>12</sup> Sin embargo, hay que señalar que el comportamiento asintótico que ilustra la Figura 7 está en desacuerdo con las medidas del potencial superficial determinadas con la técnica de la sonda Kelvin que muestran una variación lineal sostenida de unos 10 mV por cada átomo de carbono en la molécula de alcanotiol.<sup>19-21</sup> En este contexto, nuestros resultados apoyan claramente la existencia de un efecto de saturación al aumentar la longitud de cadena, tal y como Alloway y col.<sup>12</sup> pusieron de manifiesto por primera vez, y que como hemos visto, está también de acuerdo con el comportamiento electrostático esperado de las moléculas de tiol adsorbidas.



**Figura 7.** Variaciones del potencial de carga cero y de la función de trabajo con el aumento de la longitud de la cadena carbonada: (○) valores experimentales de  $\Delta E_{pzc}$ , tomando como referencia el valor de  $E_{pzc}$  de las monocapas de 1-octadecanotiol, (●) valores experimentales de  $\Delta W/e_0$  tomados de la referencia 9, tomando como referencia el valor de  $\Delta W/e_0$  de las monocapas de 1-octadecanotiol, y (+) valores teóricos determinados a partir de la ecuación (4) con  $\epsilon_i = 1$ , tomando como referencia el  $E_{pzc}$  de las monocapas de dodecanotiol. La línea continua (—) es un ajuste suavizado de los valores teóricos obtenidos a partir de la ecuación (4).

### 3.2. Monocapas hidrofílicas. Estudio del proceso de ionización superficial de las monocapas de $\omega$ -carboxialcanotioles.

Como se señaló anteriormente una de las ventajas de la técnica de inmersión para determinar el  $E_{pzc}$  de electrodos modificados con monocapas de tioles es la posibilidad de aplicarlas a superficies hidrofílicas. Las monocapas terminadas con un grupo terminal carboxilo se han empleado con éxito como base para la inmovilización, tanto covalente como electrostática, de proteínas sobre electrodos. Es de esperar que la presencia de los átomos electronegativos de oxígeno en la monocapa modifiquen el dipolo superficial, y por tanto el valor del  $E_{pzc}$  de estos sistemas.

**Tabla 2. Características dieléctricas y valores del  $E_{pzc}$  de las interfases Au(111) / Monocapa de MUOL / MUA.**

Tiol	$n^a$	$\delta^b / \text{nm}$	$C_m / \mu\text{Fcm}^{-2}$	$E_{pzc} / \text{V}$	$\epsilon_r$	$\mu^c / \text{D}$
MUA (HClO <sub>4</sub> 0.1 M)	10	1.58	$2.07 \pm 0.13$	$0.12 \pm 0.01$	3.7	1.808
MUA (NaClO <sub>4</sub> 0.1 M)	10	1.58	$2.0 \pm 0.2$	$-0.03 \pm 0.01$	3.6	
MUA (NaOH 0.1 M)	10	1.58	$2.0 \pm 0.6$	$-0.42 \pm 0.02$	3.6	
MUOL	10	1.58	$1.2 \pm 0.3$	$0.07 \pm 0.03$	2.2	1.956

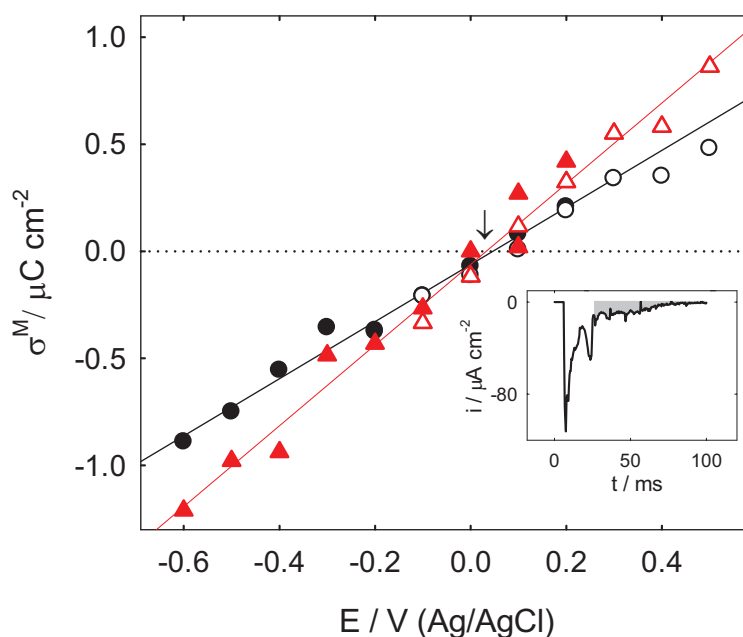
<sup>a</sup>Número de grupos metileno, HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, en cada molécula de tiol.

<sup>b</sup>Valores del espesor de la monocapa tomados de la referencia 36, suponiendo que las moléculas de tiol forma un ángulo de 30° con respecto a la normal de la superficie.

<sup>c</sup>Valores del momento dipolar de los radicales neutros de tiol tomados de la referencia 36. (1 D =  $3.336 \cdot 10^{-30}$  C m)

En presencia de estas monocapas hidrofílicas, se observó que los transitorios de corriente decaen en una escala de tiempo mayor que en el caso de las monocapas de alcanotioles. Además, mientras que en los transitorios de inmersión de las monocapas

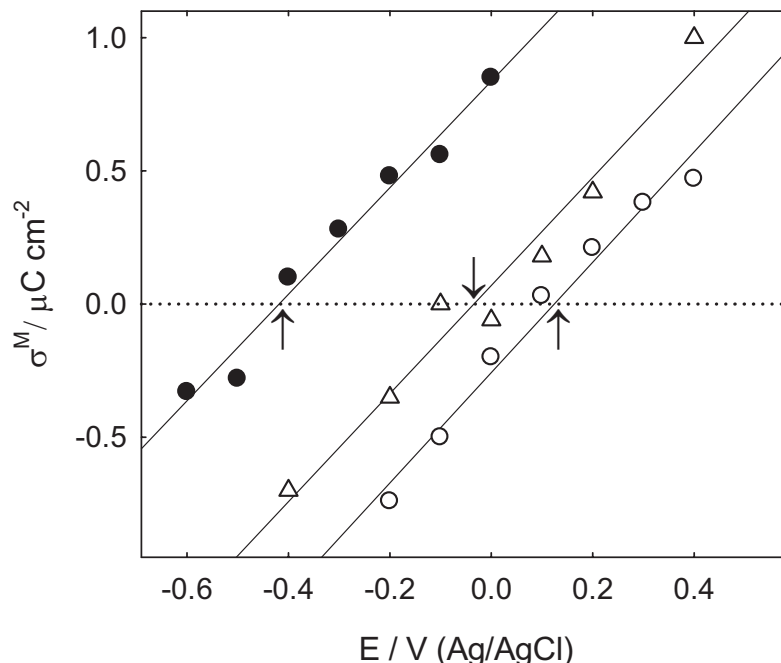
de alcanotioles suelen aparecer dos máximos antes de que la corriente se haga cero de manera abrupta en un intervalo de tiempo de 10 – 20 ms (ver Figura 2), los transitorios registrados con las monocapas de tiol con grupos terminales hidroxilo y carboxilo mostraban un decaimiento adicional que se extendía hasta los 80 ms (ver la Figura 8). Al mismo tiempo, los experimentos de desorción reductiva que se llevaron a cabo justo después de registrar los transitorios de inmersión indicaron un aumento en la carga de reducción en un porcentaje equivalente a la relación entre la carga debajo de la cola (área sombreada en el inserto de la Figura 8) y el transitorio completo. Por tanto, parece razonable suponer que la cola del transitorio representa la carga adicional originada en el mojado de los laterales del electrodo, que se encuentran recubiertas por la misma monocapa hidrofílica que la superficie del electrodo. Esta contribución adicional se puede corregir restándole a la carga total del transitorio la generada en la cola. En la Figura 8 se muestra la comparación de las representaciones de la densidad de carga frente al potencial que se obtuvieron antes y después de corregir el efecto del aumento de la densidad de carga debido al mojado de las paredes del electrodo, restando la carga correspondiente a la cola del transitorio del total del mismo. Se observa que esta corrección conduce a valores menores de la capacidad (en torno a un 40% menos para el MUOL y un 25% para el MUA), mientras que el valor del  $E_{pzc}$  no se ve alterado. Las capacidades que se indican en la Tabla 2 están corregidos por el efecto de mojado de las paredes del electrodo, y son significativamente menores que las publicadas anteriormente para monocapas de MUA<sup>31,47,48</sup> y MUOL.<sup>4,6,47</sup> Ya que el efecto del mojado de las paredes no se ha tenido en cuenta con anterioridad es difícil decidir en qué medida los valores de capacidad más pequeños que hemos obtenido se deben al protocolo de deposición desde la fase vapor o a la ausencia de esta corrección en los datos publicados en la bibliografía.



**Figura 8.** Densidad de carga sobre el metal en función del potencial aplicado para un electrodo de Au(111) modificado con una monocapa de 11-Mercaptoundecanol, antes (▲,△) y después (●,○) de corregir el efecto de mojado de las paredes del electrodo tal y como se indica en el texto. Los símbolos huecos y rellenos representan las medidas realizadas en HClO<sub>4</sub> 0.1 M y NaOH 0.1 M, respectivamente. Las líneas continuas representan los ajustes lineales de mínimos cuadrados de los símbolos rellenos. El inserto muestra un transitorio típico registrado a un potencial de -0.6 V en una disolución NaOH 0.1 M, el área sombreada resalta la carga que se ha restado para corregir el efecto de mojado. La flecha vertical sirve de ayuda para localizar el  $E_{pzc}$ .

En la Figura 8 también se observa cómo los valores de  $C_d$  y  $E_{pzc}$  son independientes, dentro del error experimental, de la naturaleza del electrolito y del pH. Más interesante es el desplazamiento de + 0.59 V del potencial de carga cero con respecto al valor límite de la serie de los alcanotioles. Este desplazamiento concuerda cualitativamente con la variación de 0.23 V que predice la ecuación (4) con  $\epsilon_i = 1$ , aunque no es de esperar un acuerdo cuantitativo en el caso de monocapas de tioles hidrofílicos debido a la contribución de los enlaces de hidrógeno al valor de  $\Delta(\Delta\chi_{tiol/disolución})$ , que no se ha tenido en cuenta en la ecuación (4). Los valores de  $E_{pzc}$  publicados por Becka y Miller (-0.11 V) y Sondag-Huethorst y Fokkink (+0.45 V) para monocapas de MUOL depositadas sobre oro policristalino difieren sustancialmente entre ellos, incluso teniendo en cuenta el error ( $\pm 0.1$  V) asociado con sus medidas. Nuestra estimación de 0.07 V se aproxima más al valor de Miller, pero hay que tener en

cuenta que nuestros experimentos se han llevado a cabo en una superficie de oro bien definida.



**Figura 9.** Densidad de carga sobre el electrodo en función del potencial aplicado para electrodos de Au(111) modificados con una monocapa de ácido 11-mercaptoundecanoico en disoluciones (○) NaOH 0.1 M, (●) HClO<sub>4</sub> 0.1 M, y (△) NaClO<sub>4</sub> 0.1 M. Las líneas continuas representan el ajuste de mínimos cuadrados para cada serie. Las flechas verticales ayudan a localizar el  $E_{pzc}$ .

A partir de las representaciones de  $\sigma^M$  vs.  $E$  de los electrodos de Au(111) modificados con monocapas de ácido 11-mercaptoundecanoico tales como las que se muestran en la Figura 9, se puede apreciar claramente la influencia del pH de la disolución sobre los valores del  $E_{pzc}$  de estas monocapas. A medida que aumenta el pH se espera que la monocapa se ionice, lo que conlleva la aparición de una carga negativa sobre el grupo terminal de la monocapa y por tanto, un cambio en el perfil de potencial del sistema.<sup>20, 49, 50</sup>

Para poder estudiar la ionización superficial es necesario disponer de una expresión que relacione el valor de la constante de disociación ácida con el pH, el grado de ionización y la diferencia de potencial entre el plano donde se encuentran los grupos



carboxílicos disociados y el seno de la disolución. De acuerdo con el modelo de Smith y White,<sup>19</sup> el  $pK_a$  viene dado por la ecuación:

$$pK_a = pH + \frac{F}{2.303RT} (\phi^d - \phi^S) - \log \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (5)$$

donde  $(\phi^d - \phi^S)$  representa la caída de potencial desde el plano de los grupos carboxílicos hasta el seno de la disolución y  $\alpha$  es el grado de ionización del ácido. El siguiente paso es proponer un modelo para poder determinar la caída de potencial que se produce en la interfase. El modelo que se ha propuesto es el siguiente:

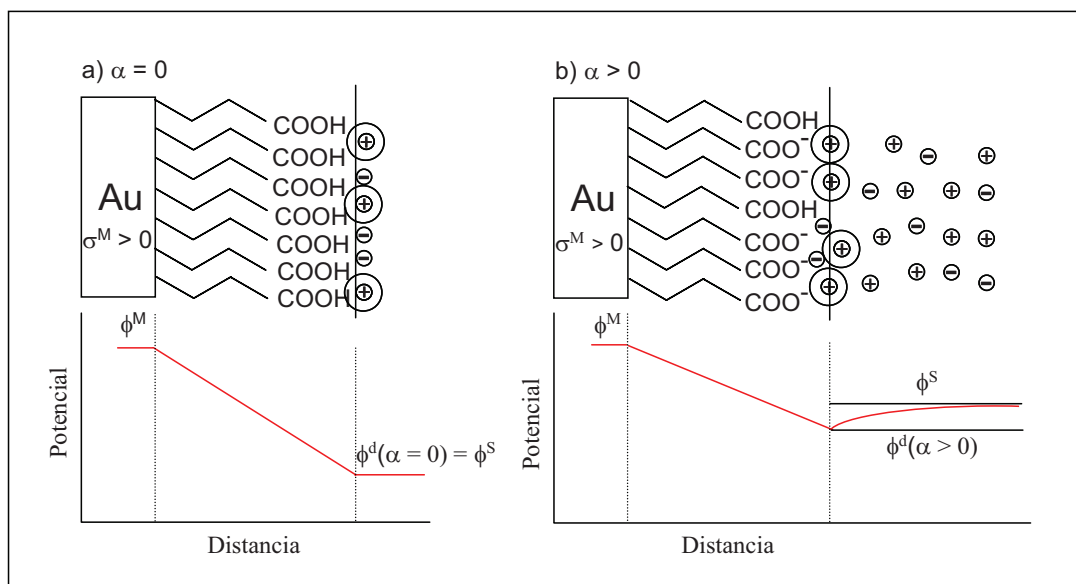
Se considera que la región interfacial, la que se extiende desde la superficie del metal M hasta el seno de la disolución S se halla dividida en dos partes:

- a) La capa interna, im, formada por la cadena hidrocarbonada del tiol, el grupo terminal carboxílico y las moléculas del disolvente en contacto con este grupo. Se caracteriza por una capacidad  $C_{im}(\alpha)$ , que es función del grado de ionización de la monocapa.
- b) La capa difusa que se extiende desde el plano de máxima aproximación de los iones solvatados hasta el seno de la disolución. Se caracteriza por la carga debida a los grupos carboxilatos que es función del grado de ionización, de la concentración de electrolito y de la temperatura.

La caída de potencial total de la interfase  $(\phi^M - \phi^S)$  se puede expresar como suma de dos contribuciones:

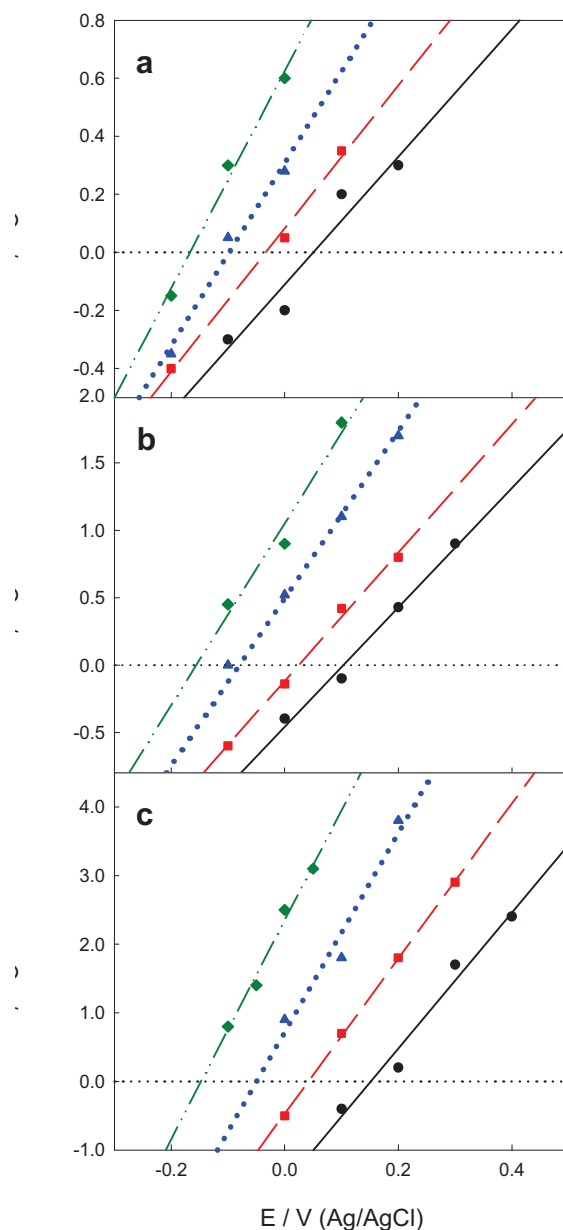
- a)  $(\phi^M - \phi^d)$  a través de la monocapa, y que se extiende hasta el plano de máxima aproximación de los iones en disolución.
- b)  $(\phi^d - \phi^S)$  es la caída de potencial en la capa difusa, y el superíndice S hace referencia al seno de la disolución. El potencial en el seno de la disolución  $\phi^S$  se toma como valor de referencia, igualándolo arbitrariamente a cero  $\phi^S = 0$ .

En la Figura 10 se ilustra la variación del potencial en la interfase para las situaciones, donde la monocapa está a un pH donde no se encuentra disociada ( $\alpha = 0$ ), y a otro donde se encuentra ionizada ( $\alpha > 0$ ).



**Figura 10.** Perfil de potencial para de una monocapa de  $\omega$ -carboxialcanotiol adsorbida en un electrodo de oro.

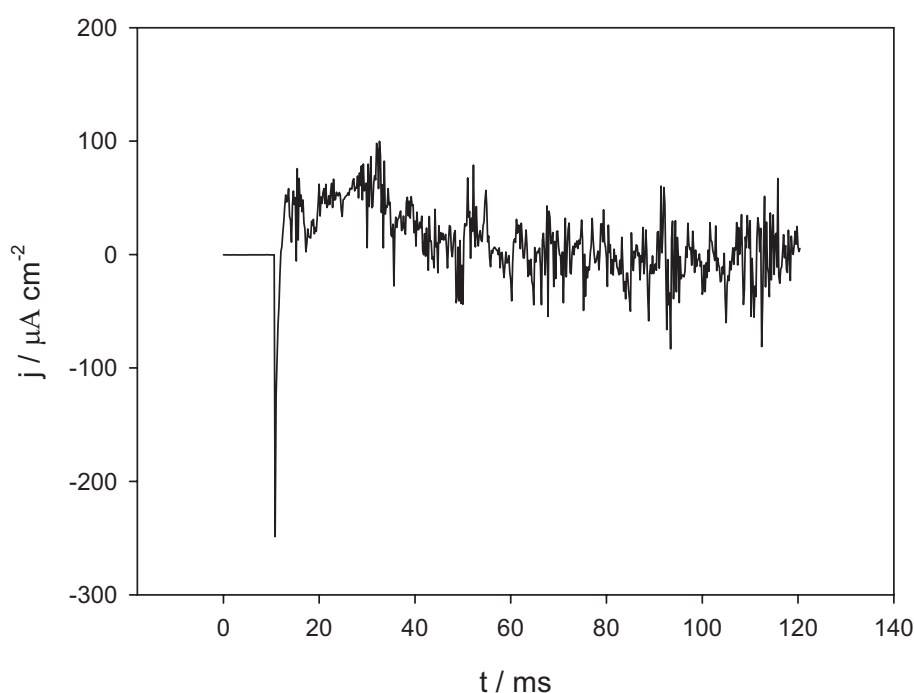
Para profundizar en el estudio del efecto de la ionización de la monocapa en el  $E_{pzc}$  se realizaron medidas del  $E_{pzc}$  a valores controlados del pH de la disolución. Como electrolito soporte se utilizó una mezcla de NaClO<sub>4</sub> 1 M y buffer fosfato sódico 10<sup>-2</sup> M, de forma que aunque la concentración del tampón es adecuada para asegurar el control del pH de la disolución, no modifica apreciablemente las propiedades del electrolito respecto a las de una disolución de NaClO<sub>4</sub> 1 M.



**Figura 11.** Densidad de carga sobre el metal frente al potencial aplicado para electrodos de Au(111) modificados con monocapas de: (a) ácido 11-mercaptoundecanoico, (b) ácido 6-mercaptophexanoico y (c) ácido 3-mercaptopropanoico. El electrolito estaba formado por  $\text{NaClO}_4$  1 M y fosfato sódico 10 mM a los siguientes pH: (●) 1.3, (■) 5, (▲) 7, y (◆) 10.4. Las líneas representan el ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales.

En la Figura 11 se ha representado los valores de densidades de carga en función del potencial para las tres monocapas de  $\omega$ -carboxialcanotioles estudiadas. De igual manera que en el caso de los alcanotioles, el corte de la regresión lineal de mínimos cuadrados de los datos experimentales con el eje de abscisas proporciona el valor del

$E_{pzc}$  de estas monocapas al pH indicado. Asimismo, las pendientes de estas rectas proporcionan el valor de la capacidad de las monocapas en función del pH. Hay que señalar que en los transitorios de las monocapas de MHA, y especialmente en las de MPA, cuando el pH es suficientemente básico ( $pH > 7$ ) y el potencial se sitúa en la zona en la que el electrodo se encuentra cargado negativamente, se observa un cambio en el signo de la corriente del transitorio registrado, tal y como se muestra en la Figura 12. Este fenómeno, que no se observa para la monocapa de mayor longitud (MUA) puede estar relacionado con la posibilidad de permeación iónica de los cationes cuando el electrodo se encuentra cargado negativamente para las monocapas más cortas. Es interesante resaltar que, en estas condiciones de inversión de la corriente, se suele observar una emisión de luz naranja, característica de los átomos de sodio, durante el posterior templado a la llama del electrodo. Independientemente de su origen, este fenómeno imposibilitó que se tuvieran datos de los transitorios de corriente de carga a potenciales más negativos del potencial de carga cero en medio básico para las monocapas más cortas.



**Figura 12.** Transitorio de inmersión del electrodo de Au(111) modificado con una monocapa de ácido 3-mercaptopropiónico en una disolución de  $\text{NaClO}_4$  1 M + fosfato sódico 10 mM a pH 10.4 y a un potencial de -0.2 V. Este transitorio muestra el cambio de signo de la corriente que fluye durante la medida para las monocapas de los ácidos mercaptocarboxílicos más cortos a pH básicos y potenciales más negativos que su  $E_{pzc}$ .

Para poder racionalizar las variaciones que se observan tanto de los valores del  $E_{pzc}$  como los de la capacidad diferencial con el pH se empleó el modelo propuesto anteriormente y se supuso que la consecuencia de reemplazar un grupo carboxílico neutro por un grupo carboxilato es la introducción de una carga negativa puntual en el plano A, que delimita la capa interna y la capa difusa. Además se supuso que la caída de potencial en la capa interna (originada en la densidad de carga de polarización) aumenta linealmente con el grado de ionización de la monocapa. Por tanto podemos escribir el potencial de carga cero como:

$$E_{pzc}(\alpha) = \Delta\phi^{im}(\alpha) + \phi^d(\alpha) + \Phi \quad (6)$$

donde  $\Delta\phi^{im}(\alpha) = \phi^M - \phi^d(\alpha)$  y  $\Phi$  incluye el resto de caídas de potencial en la celda, que son independientes del pH de la disolución.

La suma de términos  $\Delta\phi^{im}(\alpha) + \Phi$  viene dado por:

$$\Delta\phi^{im}(\alpha) + \Phi = [E_{pzc}(\alpha = 0) \times (1 - \alpha)] + [(E_{pzc}(\alpha = 1) - \phi^d(\alpha = 1)) \times \alpha] \quad (7)$$

El término  $\phi^d(\alpha)$  se obtiene a partir de la teoría de Gouy-Chapman, que para un electrolito z:z disuelto en agua a 25°C viene dado por:<sup>1</sup>

$$\phi^d(\alpha) = \frac{2RT}{F} \ln \left[ \frac{q_{m\acute{a}x} \alpha}{2 \times 5.8687 \sqrt{c}} + \sqrt{\left( \frac{q_{m\acute{a}x} \alpha}{2 \times 5.8687 \sqrt{c}} \right)^2 + 1} \right] \quad (8)$$

donde  $q_{m\acute{a}x} = -80 \mu\text{C cm}^{-2}$  y  $c = 1 \text{ M}$ , en nuestro caso.

Asimismo, la atracción electrostática de los grupos carboxilatos modifica la concentración superficial de protones. Esta variación puede describirse de acuerdo con la teoría de Gouy-Chapman,<sup>19</sup> donde los valores de pH y  $pK_a$  corresponden al seno de la disolución y a los grupos carboxílicos superficiales, respectivamente, dando lugar a:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) - \frac{1}{2.303} \frac{F}{RT} \phi^d(\alpha) \quad (9)$$

La caída de potencial entre el electrodo y la disolución  $\phi^M$ , se puede expresar como:

$$\phi^M = (\phi^M - \phi^d) + \phi^d \quad (10)$$

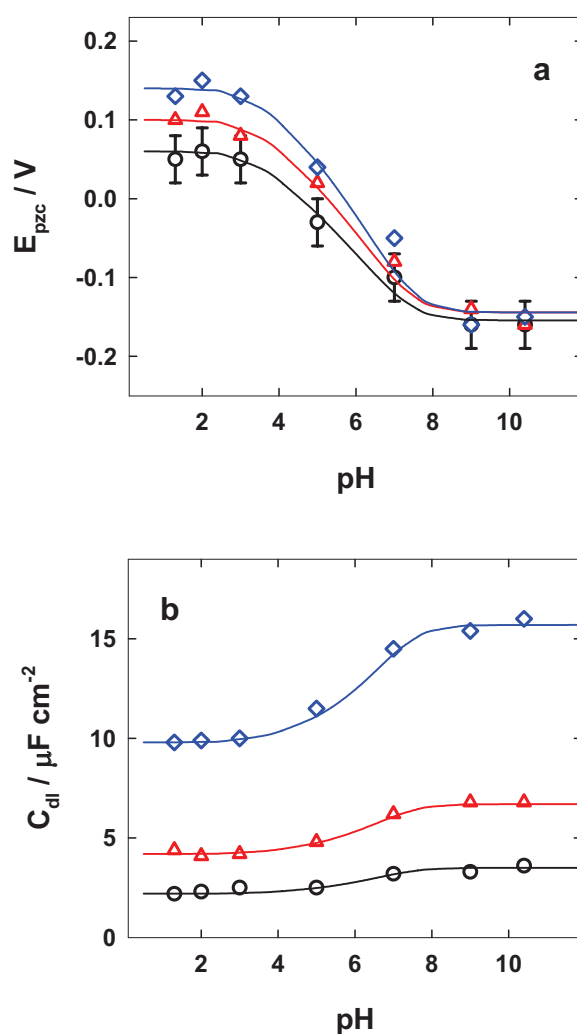
y, por tanto, la capacidad total de la interfase será igual a:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{d\phi^M}{d\sigma^M} = \frac{d(\phi^M - \phi^d)}{d\sigma^M} + \frac{d\phi^d}{d\sigma^M} = \frac{1}{C_{im}} + \frac{1}{C_{dif}} \quad (11)$$

Teniendo en cuenta que la capacidad de la capa interna es mucho menor que la de la capa difusa ( $C_{im} \ll C_{dif}$ ), el valor de la capacidad total viene determinado por el valor de  $C_{im}$ . Por lo tanto, sólo es necesario considerar como varía esta capacidad con el grado de ionización de la monocapa. El modelo más simple que da cuenta del comportamiento observado es el modelo de condensadores paralelos de Frumkin:

$$C_{im} = C_{im}^{bas} \alpha + C_{im}^{ac} (1-\alpha) \quad (12)$$

donde  $C_{im}^{bas}$  y  $C_{im}^{ac}$  representan los límites básico y ácido de la capacidad de la capa interna, respectivamente.



**Figura 13.** (a) Variación del potencial de carga cero con el pH para las tres monocapas de  $\omega$ -carboxialcanotioles estudiadas: (○) ácido 11-mercaptoundecanoico, (△) ácido 6-mercaptohexanoico, y (◇) ácido 3-mercaptopropanoico. Las líneas continuas representan el ajuste teórico de los datos experimentales tal y como se explica en el texto. En los datos correspondientes al ácido 11-mercaptoundecanoico se ha indicado el margen de error de las medidas de  $E_{pzc}$ , que se ha estimado en  $\pm 30$  mV para este tipo de monocapas. (b) Variación de la capacidad interfacial en función del pH de la disolución de las monocapas de  $\omega$ -carboxialcanotioles.

Una ventaja del uso del método de inmersión para estudiar el proceso de ionización superficial es que al representar el valor de la densidad de carga frente al potencial (ver Figura 11), no sólo se determina el  $E_{pzc}$  sino también la capacidad total de la interfase, con lo que simultáneamente se obtienen dos propiedades físicas distintas que son función del grado de ionización (ver ecuaciones 6-8 y 12). En la Figura 13 se ha representado las variaciones del  $E_{pzc}$  y de la capacidad de la doble capa en función del

pH para cada uno de las tres monocapas de  $\omega$ -carboxialcanotioles. Las líneas representan el ajuste teórico tal y como se ha explicado anteriormente, utilizando los valores de los parámetros que se recogen en la Tabla 3, y que proporcionan un valor de  $pK_a$  de 4.5, que es independiente de la longitud de la cadena carbonada. Es interesante señalar cómo las curvas de valoración superficial de la Figura 13 se extienden en un rango de pH mayor que las valoraciones en disolución, siendo este ensanchamiento una confirmación de la influencia de las interacciones electrostáticas en el valor local del pH, tal y como se supuso en la deducción de la ecuación (9). Además, hay que destacar el excelente acuerdo entre el valor obtenido mediante la técnica de inmersión con los valores del  $pK_a$  del disulfuro del ácido dibutanoico y de los ácidos 6-mercaptohexanoico y 11-mercaptoundecanoico obtenidos en presencia de  $\text{NaClO}_4$  1 M mediante la técnica de salto de temperatura inducido por Smalley y colaboradores.<sup>32,33</sup>

Ya se comentó en la Introducción la gran variación que existe entre los valores de  $pK_a$  de ácidos mercaptocarboxílicos adsorbidos sobre oro que existe en la bibliografía. Esta dispersión de resultados se ha atribuido a las diferencias en la composición de las disoluciones empleadas, y a las diferentes rugosidades de los electrodos de oro utilizados. Así, Smalley y col.<sup>32,33</sup> y Kakiuchi y col.<sup>31</sup> observaron que el valor de  $pK_a$  disminuía a medida que aumentaba la fuerza iónica de la disolución. Por otro lado, Bowden y col.<sup>51</sup> propusieron un modelo que explica la mayor o menor acidez de las monocapas de  $\omega$ -carboxialcanotioles en función de la rugosidad de la superficie de oro. Según estos autores a medida que aumenta la rugosidad del electrodo se reduce la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos superficiales, favoreciendo su desprotonación.



**Tabla 3. Valores límite y parámetros de ajuste de las variaciones del  $E_{pzc}$  y de la  $C_d$  con el pH.**

Ajuste $E_{pzc}$	$E_{pzc}(\alpha = 0) / V$	$E_{pzc}(\alpha = 1) / V$	$pK_a$	$pK_{1/2}^a$
MPA	0.14	-0.16	4.5	6
MHA	0.10	-0.15	4.5	6
MUA	0.06	-0.15	4.6	6
Ajuste $C_T$	$C_{im}^{ac} / \mu F cm^{-2}$	$C_{im}^{bas} / \mu F cm^{-2}$	$pK_a$	$pK_{1/2}^a$
MPA	9.8	15.7	4.5	6
MHA	4.2	6.7	4.5	6
MUA	2.2	3.5	4.5	6

<sup>a</sup> valor de pH al que se alcanza el valor medio de los límites ácido y básico de  $E_{pzc}$  y  $C_d$ .

La variación del  $E_{pzc}$  con la longitud de la cadena para las monocapas de  $\omega$ -carboxialcanotioles en medio ácido, al contrario que lo observado en la serie de los alcanotioles, presenta una disminución lineal del  $E_{pzc}$  a medida que aumenta el número de grupos metilenos en la monocapa, siendo este incremento de unos 10 mV por metileno, cualitativamente similar a los resultados obtenidos por otros autores con monocapas de alcanotioles mediante el método de la sonda Kelvin.<sup>9-11</sup>

Mientras en el límite ácido existe una dependencia del valor del  $E_{pzc}$  con la longitud de la monocapa, el límite básico es independiente de la longitud de la cadena carbonada (ver Tabla 3). Dado que el número de moléculas de tiol, y por tanto el valor de  $q_{m\acute{a}x}$ , es independiente de la longitud de la cadena carbonada, el origen de esta coincidencia, hay que buscarlo en una mayor variación de la densidad de carga de polarización de los tioles más cortos, relacionada con su mayor tendencia a sufrir una permeación parcial por parte de las moléculas de disolvente.

#### 4 RESUMEN.

1. Se ha desarrollado un nuevo protocolo experimental para determinar el potencial de carga cero de electrodos de Au(111) modificados con monocapas de tioles, que combina la deposición de las monocapas de tioles desde la fase vapor con la medida de los transitorios de corriente generados en la interfase mediante la técnica de inmersión.
2. Este nuevo protocolo experimental presenta la ventaja de emplear instrumentación electroquímica básica, ofrecer resultados con un menor margen de error que los ofrecidos en estudios anteriores y permitir el estudio de superficies hidrofílicas, como por ejemplo la de los electrodos modificados con tioles con grupos terminales hidroxilo y carboxilo.
3. El acuerdo entre las variaciones del  $E_{pzc}$  y de la función de trabajo con la longitud de la cadena para la serie de los alcanotioles sirve para validar este nuevo método y apoya la presencia de un efecto de saturación del dipolo molecular, que no se observa para los valores del potencial superficial determinados mediante la técnica de la sonda Kelvin.
4. Los datos experimentales del potencial de carga cero y de la capacidad interfacial se han ajustado teóricamente empleando un modelo sencillo para racionalizar la diferencia de potencial entre el metal y la disolución, obteniéndose en ambos casos un valor del  $pK_a$  de 4.5 que es independiente de la longitud de la cadena de tiol.

**5 BIBLIOGRAFÍA.**

1. Fawcett, W. R., *Liquids, Solutions and Interfaces*. Oxford University Press: New York, **2004**.
2. Trassati, S.; Lust, E., *Mod. Aspects Electrochem.* **1999**, 33, 1.
3. Sondag-Huerthorst, J. A.; Fokkink, L. G. J., *Langmuir* **1992**, 8, 2560.
4. Becka, A. M.; Miller, C. J., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6233.
5. Sondag-Huerthorst, J. A.; Fokkink, L. G. J., *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 367, 49.
6. Sondag-Huerthorst, J. A.; Fokkink, L. G. J., *Langmuir* **1995**, 11, 2237.
7. Pope, J. M.; Buttry, D. A., *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 498, 75.
8. Iwami, Y.; Hobara, D.; Yamamoto, M.; Kakiuchi, T., *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 564, 77.
9. Evans, D. E.; Ulman, A., *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 462.
10. Lü, J.; Eng, L.; Bennewitz, R.; Meyer, E.; Güntherodt, H.-J.; Delamarche, E.; Scandella, L., *Surf. Interface Anal.* **1999**, 27, 368.
11. Ichii, T.; Fukuma, T.; Kobayashi, K.; Yamada, H.; Matsuhige, K., *Nanotechnology* **2004**, 15, S30.
12. Alloway, D. M.; Hofmann, M.; Smith, D. L.; Gruhn, N. E.; Graham, A. L.; Colorado, R.; Wycsocki, V. H.; Lee, T. R.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R., *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 11690.
13. Kim, S. H., *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2787.
14. Hamm, U. W.; Kramer, D.; Zhai, R. S.; Kolb, D. M., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 414, 85.
15. Cuesta, A., *Surf. Sci.* **2004**, 572, 11.
16. Tarlov, M. J.; Bowden, E. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1847.
17. Feng, Z. Q.; Imabayashi, S.; Kakiuchi, T.; Niki, K., *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 394, 149.
18. Nahir, T. M.; Bowden, E. F., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 410, 9.
19. Smith, C. P.; White, H. S., *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2398.
20. Andreu, R.; Fawcett, W. R., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12753.
21. Schweiss, R.; Welzel, P. B.; Werner, C.; Knoll, W., *Langmuir* **2001**, 17, 4304.

22. Burgess, I.; Seivewright, B.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2006**, *22*, 4420.
23. Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1989**, *5*, 1370.
24. Lee, T. R.; Carey, R. I.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M., *Langmuir* **1994**, *10*, 741.
25. Creager, S. E.; Clarke, J., *Langmuir* **1994**, *10*, 3675.
26. Wang, J.; Frostman, L. M.; Ward, M. D., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5224.
27. Shimazu, K.; Teranishi, T.; Sugihara, K.; Uosaki, K., *Chem. Lett.* **1998**, *7*, 669.
28. Bryant, M. A.; Crooks, R. M., *Langmuir* **1993**, *9*, 385.
29. White, H. S.; Peterson, J. D.; Cui, Q.; Stevenson, K. J., *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 2930.
30. Dai, Z.; Ju, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3769.
31. Kakiuchi, T.; Iida, M.; Imabayashi, S.; Niki, K., *Langmuir* **2000**, *16*, 5397.
32. Smalley, J. F.; Chalfant, K.; Feldberg, S. W.; Nahir, T. M.; Bowden, E. F., *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 1676.
33. Smalley, J. F., *Langmuir* **2003**, *19*, 9284.
34. Hu, K.; Bard, A. J., *Langmuir* **1997**, *13*, 5114.
35. Kolb, D. M.; Schneider, J., *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 929.
36. Ramírez, P.; Andreu, R.; Cuesta, A.; Calzado, C. J.; Calvente, J. J., *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6473.
37. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
38. Smalley, J. F.; Feldberg, S. W.; Chidsey, C. E. D.; Lindford, M. R.; Newton, M. D.; Liu, Y.-P., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13141.
39. Hagenström, H.; Schneeweiss, M. A.; Kolb, D. M., *Langmuir* **1999**, *15*, 2435.
40. Protsailo, L. V.; Fawcett, W. R., *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3497.
41. Bourbour, E.; Lennox, R. B., *Langmuir* **2000**, *16*, 4222.
42. Vogel, V.; Möbius, D., *Thin Solid Films* **1988**, *159*, 73.
43. Widrig, C. A.; Chung, C.; Porter, M. D., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *310*, 335.
44. Calvente, J. J.; Kovacova, Z.; Sanchez, M. D.; Andreu, R.; Fawcett, W. R., *Langmuir* **1996**, *12*, 5696.

45. Rousseau, R.; De Renzi, V.; Mazzarello, R.; Marchetto, D.; Biagi, R.; Scandolo, S.; del Pennino, U., *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 10862.
46. Rusu, P. C.; Brocks, G., *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 22628.
47. Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N., *Langmuir* **1990**, *6*, 682.
48. Xing, Y. F.; Li, S. P. Y.; Lau, A. K. H.; O'Shea, S. J., *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *583*, 124.
49. Smith, C. P.; White, H. S., *Langmuir* **1993**, *9*, 1.
50. Fawcett, W. R.; Fedurco, M.; Kovacova, Z., *Langmuir* **1994**, *10*, 2403.
51. Leopold, M. C.; Black, J. A.; Bowden, E. F., *Langmuir* **2002**, *18*, 978.

## CONCLUSIONES

1. Los dos protocolos de formación de monocapas autoensambladas desarrollados en esta tesis, tanto la formación *in situ* bajo control potencioestático como la deposición de tioles desde la fase vapor en condiciones ambientales, han demostrado que ofrecen ventajas sobre el procedimiento convencional de deposición a partir de una disolución etanólica del tiol. El protocolo experimental de formación *in situ* permite generar monocapas de tioles de una forma sencilla, rápida y muy reproducible, y ofrece la posibilidad de controlar de manera precisa la población de moléculas adsorbidas. Por su parte, el protocolo experimental de deposición desde la fase vapor, aunque algo más lento, evita la adsorción incontrolada de iones o moléculas del disolvente durante la formación de la monocapa.
2. La velocidad de transferencia electrónica a través de las monocapas autoensambladas de tioles depende de la longitud de la cadena carbonada, de la composición química del tiol y de su estado de ionización. A partir de la dependencia de la velocidad de transferencia electrónica con el potencial se ha podido verificar cuantitativamente algunas de las predicciones esenciales de la teoría de Marcus-Gerischer. La variación de la velocidad de transferencia electrónica con el espesor de la monocapa ha permitido determinar la constante de decaimiento exponencial  $\beta$ , observándose un aumento del acoplamiento electrónico entre el electrodo y la especie redox cuando se emplea como espaciador un tiol aniónico en lugar de uno neutro o un tiol conjugado en vez de uno alifático.
3. La permeación iónica a través de las monocapas de tiol es un proceso controlado cinéticamente, cuya velocidad depende del potencial aplicado, de la longitud de la cadena carbonada y de la composición química del tiol. Se ha demostrado asimismo que el proceso de permeación a potenciales suficientemente negativos conlleva la desorción total o parcial de la monocapa.

4. Se ha ideado un nuevo protocolo experimental para determinar las características dieléctricas y el potencial de carga cero de electrodos de Au(111) modificados con monocapas de tioles. Esta nueva técnica presenta las ventajas de emplear únicamente instrumentación electroquímica básica, ofrecer resultados más precisos que las técnicas disponibles anteriormente y permitir el estudio tanto de superficies hidrofóbicas como hidrofílicas. Esta técnica ha permitido analizar la dependencia del potencial de carga cero respecto a la longitud de la cadena carbonada del tiol, la presencia de heteroátomos en la monocapa y su grado de ionización superficial.