

Luz Marina Ballesteros Rueda

Ensamblaje de moléculas
orgánicas altamente conjugadas
con potenciales aplicaciones en
electrónica molecular

Departamento
Química Física

Director/es

Cea Mingueza, Pilar
López Montanya, María del Carmen

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**ENSAMBLAJE DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS
ALTAMENTE CONJUGADAS CON POTENCIALES
APLICACIONES EN ELECTRÓNICA MOLECULAR**

Autor

Luz Marina Ballesteros Rueda

Director/es

Cea Mingueza, Pilar
López Montanya, María del Carmen

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Física

2012

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



*Ensamblaje de moléculas orgánicas altamente
conjugadas con potenciales aplicaciones en
electrónica molecular*

*Assembly of highly-conjugated organic molecules
with potential application in molecular electronics*

Memoria de la Tesis Doctoral
presentada para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas,
en la Facultad de Ciencias de la
Universidad de Zaragoza.

Report submitted in fulfillment
of the requirements for the
degree of Doctor of Chemistry
Science, in the Sciences Faculty
of the Zaragoza University

Luz Marina Ballesteros Rueda



Universidad
Zaragoza



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Departamento de Química Física
Instituto de Nanociencia de Aragón
Grupo de Investigación Platón

PILAR CEA MINGUEZA, profesora titular, y M^a CARMEN LÓPEZ MONTANYA, catedrática del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN:

Que el trabajo presentado como Tesis Doctoral en esta Memoria, para aspirar al grado de Doctor Europeo, con el título *“Ensamblaje de moléculas orgánicas altamente conjugadas con potenciales aplicaciones en electrónica molecular”* que presenta Dña. Luz Marina Ballesteros Rueda, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección de ambas, autorizando la presentación de la misma para su calificación por el tribunal correspondiente.

Y, para que así conste, expiden el presente documento en Zaragoza, a 24 de Septiembre de 2012.

Fdo: Pilar Cea Mingueza

Fdo: M^a Carmen López Montanya

AGRADECIMIENTOS

Después de culminar esta memoria prosigue lo más difícil para mí, y es ser capaz de expresar los agradecimientos con las palabras adecuadas que exterioricen lo que realmente mi corazón siente por cada una de las personas que han hecho posible que esté escribiendo estas líneas. Como todo proyecto de investigación para que culmine con éxito, y en especial *la tesis doctoral* es un trabajo de equipo y, por lo tanto, son muchas las personas a las que quiero reconocer sus enseñanzas, apoyo, compañía y amistad a lo largo de estos casi 4 años desde que aterrice en el grupo Platón.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias de manera especial y sincera a mi Directora de tesis la Dra. Pilar Cea, a la que nunca podré corresponder como merecería estos años, su invaluable aporte científico y sus enseñanzas del significado de ser un investigador. A pesar de su vida agitada por mil y una ocupaciones tanto de gestión, del máster de materiales nanoestructurados para aplicaciones en nanotecnología y diversos proyectos europeos, como de su labor docente nunca encontré la puerta de su despacho cerrada para resolver dudas, discutir resultados y en general, solucionar todo tipo de inconvenientes que surgieron durante el desarrollo del trabajo. Gracias por contagiarme del entusiasmo y consagración que profesas por la labor investigativa, espero haberlo grabado en mi inconsciente y que emane en un futuro no muy lejano.

A mi directora de tesis, la Dra. M^a Carmen López por sus valiosas aportaciones, consejos y críticas constructivas que han hecho posible que este libro este finalizado. Desde el inicio me ha dado ánimo para superar los obstáculos tanto en el ámbito científico como personal que surgen de trabajar en un tema de investigación puntero y especialmente para mí en un país nuevo con una cultura diferente, pero enriquecedora. Gracias por todas las mañanas o tardes que pasabas por el laboratorio preguntando cómo estaba o simplemente deseándome éxitos en el trabajo que me faltaba para terminar la jornada de trabajo.

Al Dr. Félix Royo, director del grupo de investigación al que pertenezco, quien me ofreció la oportunidad de desarrollar mi tesis doctoral en la “cuba”, confiando en mis capacidades para llevar a buen término la tesis doctoral en esta línea de investigación.

Al Dr. Carlos Lafuente, de él he aprendido que todo se aleja de la idealidad y que el trabajo de laboratorio no termina al obtener el título de doctor.

Al Dr. Héctor Artigas, por su capacidad de servicio. Desde que llegué al grupo a estado atento por indagar y conocer mis costumbres, mi cultura y de ese modo, espero que algún día pueda conocer Colombia.

Agradecimientos

Al Dr. Ignacio Gascón, por estar en el momento indicado cuando los equipos no amanecían con ganas de trabajar. Me enseñó a ser cuidadosa y paciente en el momento de resolver los problemas con los instrumentos.

Mi gratitud especial para el Dr Santiago Martín, por haber llegado, en el momento justo, a trabajar de nuevo en el grupo Platón. Además de su valiosa amistad, quiero agradecer poder haber contado con su desinteresada asistencia y su apoyo durante el trabajo del día a día en el laboratorio. Su experiencia en el campo de la electrónica molecular resultó ser una ayuda incalculable para la interpretación de muchos de los resultados plasmados en esta tesis.

Quisiera agradecer por su apoyo y amistad a los miembros del grupo que aún permanecen y también a los que lo han dejado para proseguir su camino, ya que con todos y cada uno de ellos he compartido los mejores y peores momentos de estos años y a pesar de lo difícil del camino hemos conseguido que las risas acompañaran varias mañanas y tardes en el laboratorio. Quiero especialmente expresar:

Mis agradecimientos a Caco, quien me entrenó en la mayoría de los equipos y procedimientos para fabricar y caracterizar las películas L y LB cuando ingresé los primeros días de octubre de 2008 en el grupo.

Reconocer a Víctor por su conversación tan enriquecedora no solo de química profunda sino de historia de Europa que desconocía.

Gracias a Gorka mi labor investigadora fue más gratificante, por la continua discusión científica esclarecedora y constructiva.

Además quiero agradecer a Santiago “mofas” por los momentos inolvidables que vivimos durante el tiempo que estuvo realizando su máster. Tampoco quiero olvidar a las nuevas incorporaciones al grupo Cristina, Javier, Aitana, Henry, Jorge y Hugo que han escuchado mis lamentos y mis humildes enseñanzas.

A los de termo, Isabel, Diego, Hernando, Mónica, Laura y Javier, gracias por todos los momentos compartidos.

Al Dr. Paul J. Low por su cordial trato cada vez que venía a Zaragoza. Asimismo quiero reconocer la colaboración que existe entre nuestro grupo y el que dirige el Dr. Low del Departamento de Química de la Universidad de Durham, ya que sin este vínculo no podría contar con las moléculas con las que realicé este trabajo doctoral.

Al Dr. Richard Nichols, Dr. Simon Higgins y a todo su equipo de trabajo de la Universidad de Liverpool por su ayuda constante y la disponibilidad de los equipos de STM usados para llevar a cabo la caracterización eléctrica mostrada en esta tesis así como el PM-IRRAS.

Al Dr. Jose Ignacio Pascual y a todos los integrantes de su multicultural grupo de investigación en la Freie Universität Berlin, en especial a la Dra. Katharina, Dr. Jingcheng, Dra. Isabel, Dra. Ana, Tobias, Dra Martina, por su cálida hospitalidad durante mi estancia de investigación en 2011 y su apoyo incondicional para que mi trabajo fuese más fácil, ya que era un campo de investigación completamente nuevo para mí.

Al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) al que pertenezco y al Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza; gracias por permitirme el uso de instalaciones y equipos para el desarrollo de mi tesis doctoral. Quiero particularmente agradecer a los técnicos del INA, Guillermo Antorrena, José Luis Diez, Laura Casado, Carlos Cuestas, María Isabel Rivas y Rubén Valero que me han asesorado en la preparación de muestras y el análisis de muchos de los resultados obtenidos.

Al Dr. Jordi Díaz y Dr. Gerard Oncins, de la Universidad de Barcelona, por el tiempo y esfuerzo dedicado en las medidas de Microscopia de Fuerza Atómica.

Quiero agradecer el apoyo y financiación institucional recibida de la Universidad de Zaragoza-Banco Santander a través de una beca otorgada para la realización de estudios de doctorado para latinoamericanos. Además agradecer a la CAI-DGA dentro del Programa Europa, por la beca concedida para realizar mi estancia de investigación en la Freie Universität Berlin.

Anabel y María José gracias por su apoyo y orientación en las labores administrativas a lo largo del doctorado.

A Rosa por los buenos momentos vividos desde mi llegada a la universidad de Zaragoza. Gracias por escucharme y darme la oportunidad de conocernos sin prejuicios.

A mi amiga de pregrado Norma por reaparecer de nuevo y en estas tierras tan lejanas. Gracias por todo su apoyo en estos momentos en los que había perdido mi norte y mi serenidad. Encontrarte de nuevo me lleno de los recuerdos más felices y memorables de nuestros 5 años, de audaces aventuras juveniles preparando evaluaciones, trabajos, el proyecto de la planta de azúcar, y sin olvidar las largas noches de estudios con toda la banda en completo.

A Jesús y Heidi, mi agradecimiento por su ayuda incondicional y por alentarnos durante estos años, especialmente en los últimos meses que han sido un poco sofocantes y difíciles. Ustedes siempre dando la alternativa para tomar un respiro y continuar la labor con más ganas.

A mi hermana Esperanza, ya que sin ella no hubiese podido conocer la existencia de la beca del Banco Santander y mucho menos del grupo Platón. Gracias por estar aquí, en la lucha del día a día, en los inviernos severos de Zaragoza, pero también en las veraniegas playas valencianas.

Quisiera agradecer por escrito a mi madre y a mi familia en Colombia, de quienes siempre he recibido no solamente palabras de aliento sino esa fuerza y confianza acérrima de que lo podía lograr. Mami de ti aprendí el sentido de la responsabilidad desde muy pequeña y desde ese día, no me ha vuelto a doler la mano para llevar a cabo mis deberes. A Mario, Juampy, Carlos, Yoly, mis cuñis, mis sobrinos, mis resobrinos que me han enseñado que los lazos de familia son más fuertes que las fronteras del tiempo y del espacio. Gracias por nunca hacerme sentir su ausencia a pesar de la distancia y del tiempo que hace que no los abrazo.

A Herni, mi esposo, por haber estado aquel día en clase de electrotecnia y desde ese momento convertirse en el amor que me ha alentado, reconfortado y acompañado durante estos 10 años de recorrido por diferentes países, en los que nos hemos adentrado en sus culturas, costumbres y riqueza gastronómica, sin ti no hubiese sido posible haber emprendido este viaje alrededor del mundo. También quiero agradecer a la vida por los momentos difíciles, en los que hemos aprendido a ser más fuertes y resurgir, como el ave fénix. Tú eres para mí “el amor del alma mía, lo encontré, lo he abrazado y no lo dejaré jamás”.

ÍNDICE

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
INTRODUCTION AND OBJECTIVES	7
CAPÍTULO 1. ELECTRÓNICA MOLECULAR	13
1.1. INTRODUCCIÓN	15
1.2. ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN	15
1.3. ¿POR QUÉ UTILIZAR MOLÉCULAS EN ELECTRÓNICA?	19
1.4. LIMITACIONES Y DESAFÍOS	21
1.5. DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS MOLECULARES	24
1.6. ENSAMBLAJE DE LAS MOLÉCULAS	25
1.6.1. MÉTODO DE AUTOENSAMBLAJE (SA)	26
1.6.2. ENSAMBLAJE POR ENLACE COVALENTE SOBRE SUSTRATOS DE C O SI	27
1.6.3. MÉTODO DE LANGMUIR-BLODGETT	28
1.7. INTERFASE ELECTRODO-MOLÉCULA	30
1.8. ELECTRODOS	37
1.8.1. ELECTRODO INFERIOR (<i>SUSTRATO</i>)	37
1.8.2. ELECTRODO SUPERIOR	37
1.8.2.1. Electrodo superior en sistemas desde una hasta pocas moléculas	38
1.8.2.2. Electrodo superior en sistemas bidimensionales	42
1.9. SUMMARY	52
1.10. BIBLIOGRAFÍA	55
CAPÍTULO 2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT	65
2.1. ANTECEDENTES	67
2.2. CONCEPTOS BÁSICOS EN PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT	68
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT	75
2.3.1. EQUIPO PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR	77
2.3.2. TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR	80
2.3.2.1. Espectroscopia de reflexión UV-vis	81
2.3.2.2. Microscopia de ángulo Brewster (BAM)	84
2.3.2.3. Potencial superficial	86
2.3.3. TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	87
2.3.3.1. Espectroscopia de absorción UV-vis	87
2.3.3.2. Espectroscopia de absorción Infrarroja	88
2.3.3.3. Espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción con modulación de la polarización de la luz incidente (PM-IRRAS)	89
2.3.3.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	90
2.3.3.5. Reflectividad de rayos X (XRR)	92
2.3.3.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	93
2.3.3.7. Voltametría cíclica (CV)	95

2.3.3.8. Microbalanza de cuarzo (QCM)	98
2.3.3.9. Tensiómetro	99
2.3.3.10. Microscopias de barrido por sonda	101
2.4. SUMMARY	112
2.5. BIBLIOGRAFÍA	115
CAPÍTULO 3. ENSAMBLAJES DE HILOS MOLECULARES	121
3.1. INTRODUCCIÓN	123
3.2. ENSAMBLAJE DEL NOPEs	125
3.2.1. CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN	126
3.2.2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR	127
3.2.3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	135
3.2.3.1. Propiedades de las películas LB	148
3.2.4. CONCLUSIONES	153
3.3. ENSAMBLAJE DEL HOPEA	155
3.3.1. CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN	157
3.3.2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR	157
3.3.3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	163
3.3.3.1. Propiedades de las películas LB	172
3.3.4. CONCLUSIONES	175
3.4. ENSAMBLAJE DEL OPE2A	177
3.4.1. RESULTADOS PRELIMINARES	179
3.4.2. CAUSAS DEL DESPLAZAMIENTO BATOCRÓMICO	180
3.4.3. PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS LB	194
3.4.4. CONCLUSIONES	200
3.5. SUMMARY	202
3.6. BIBLIOGRAFÍA	210
CAPÍTULO 4. ENSAMBLAJES DE HILOS MOLECULARES ORGANOMETÁLICOS	215
4.1. INTRODUCCIÓN	217
4.2. ENSAMBLAJE DEL G-PEA	223
4.2.1. CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN	223
4.2.2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR	224
4.2.3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	230
4.2.4. CONCLUSIONES	247
4.3. ENSAMBLAJE DEL IBERO	249
4.3.1. CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN	249
4.3.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR	250
4.3.3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	255
4.3.4. CONCLUSIONES	268
4.4. SUMMARY	270
4.5. BIBLIOGRAFÍA	275
CAPÍTULO 5. NANOESTRUCTURAS MOLECULARES	279
5.1. INTRODUCCIÓN	281
5.2. MATERIALES Y REACTIVOS	283
5.3. FABRICACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS	284

5.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS	290
5.4.1. DISOCIACIÓN DEL ÁTOMO DE BROMO	290
5.4.2. MANIPULACIÓN VERTICAL DE LAS CADENAS POLIMÉRICAS LINEALES	291
5.4.3. ESPECTROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL (STS)	293
5.4.4. EMISIÓN DE LUZ INDUCIDA POR STM	296
5.5. CONCLUSIONES	304
5.6. SUMMARY	306
5.7. BIBLIOGRAFÍA	309
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	311
<hr/>	
6.1. CONCLUSIONES	313
6.2. PERSPECTIVAS DE FUTURO	318
6.3. CONCLUSIONS	320
6.4. FUTURE PERSPECTIVES	325
APÉNDICES	327
<hr/>	
APÉNDICE A. ACRÓNIMOS	329
APÉNDICE B. MATERIALES EMPLEADOS	331
APÉNDICE C. ARTÍCULOS PUBLICADOS Y ENVIADOS PARA PUBLICACIÓN	333

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la presente memoria se plasma el trabajo de investigación realizado para optar al título de doctor denominado “*Ensamblaje de moléculas orgánicas altamente conjugadas con potenciales aplicaciones en electrónica molecular*”. Dicho trabajo se ha llevado a cabo en el Grupo de Investigación Consolidado PLATÓN (E-54) perteneciente a la Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza, dentro de la línea de investigación en materiales nanoestructurados. Asimismo, una estancia en la Universidad Libre de Berlín permitió desarrollar el penúltimo capítulo de esta memoria titulado “Nanoestructuras moleculares”.

El mercado de los dispositivos electrónicos es cada vez más exigente demandando un continuo aumento en su capacidad, en nuevas y mejoradas funciones, y en una progresiva miniaturización. La tecnología actual del silicio es la más utilizada para la fabricación de estos dispositivos, pero limitaciones físicas, tecnológicas y económicas a causa de la miniaturización cada vez más requerida son inminentes. Por tal razón, la electrónica molecular emerge como una alternativa que puede proveer un medio económico para fabricar dispositivos electrónicos moleculares, sin perder capacidad, funcionalidad ni tamaño. Durante las últimas décadas se han logrado avances significativos tanto en la ciencia básica que está involucrada como en las técnicas de fabricación y caracterización de dispositivos electrónicos moleculares. No obstante, el informe bianual del ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) de 2009 identificó los desafíos científicos y tecnológicos que se debían superar para que la electrónica molecular fuese una realidad. Entre los retos que están involucrados directamente con este proyecto de investigación cabe destacar: (i) conseguir buenos contactos entre los electrodos y las moléculas orgánicas y (ii) fabricar el electrodo metálico superior sobre películas monomoleculares sin perturbar el compuesto orgánico ni cortocircuitar el dispositivo.

Específicamente, los objetivos científicos de esta tesis doctoral están enmarcados dentro del campo de la electrónica molecular y son:

- Explorar nuevas interfases metal-molécula en las cuales se ha modificado el grupo funcional de la molécula que establece el contacto con el electrodo.
- Determinar las propiedades eléctricas de los dispositivos metal-molécula-metal fabricados.
- Implementar una metodología alternativa sencilla y económica para la generación del electrodo superior.

- Fabricar nanoestructuras con derivados halogenados de OPE (oligómeros de fenileneitileno) mediante la técnica de activación térmica y determinar sus propiedades optoelectrónicas.

En concreto, la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) y la microscopia de barrido por efecto túnel (STM) son las metodologías utilizadas en este trabajo para el ensamblaje de las moléculas sobre sustratos sólidos y la caracterización de las propiedades eléctricas de los dispositivos fabricados, respectivamente.

Durante el período predoctoral no solamente se está en una continua búsqueda que permita el cumplimiento de los objetivos científicos, sino también en un atesoramiento de competencias o habilidades a nivel personal que den lugar a la consecución de los objetivos planteados de manera adecuada y al desarrollo de un trabajo en una disciplina específica de alta calidad. Estas competencias que espero haber adquirido durante la realización de esta tesis doctoral y las que me prepararán para convertirme en una investigadora independiente en un futuro próximo son:

Competencias Básicas

- Habilidades de un Investigador
 - Exhibir y demostrar conocimientos en el campo de investigación como en disciplinas afines y estar al corriente de los avances y desarrollos que atañen al campo donde se desarrolla la investigación.
 - Comprender y emplear eficazmente metodologías de investigación apropiadas.
 - Análisis crítico y desarrollo de ideas nuevas y complejas a partir de diversas fuentes.
 - Diseñar experimentos e interpretar con coherencia sus resultados para poder enunciar la hipótesis adecuada.
 - Demostrar un dominio de los procedimientos de seguridad en el laboratorio y su aplicación en el trabajo diario.
 - Trabajar tanto independiente y autónomamente como en equipo mostrando iniciativa para lograr claramente los objetivos definidos en un ámbito internacional y/o multidisciplinar.

- Habilidades de comunicación
 - Demostrar la capacidad de escritura para la elaboración de artículos científicos, la memoria de esta tesis, becas, informes o CV.
 - Decidir y utilizar el lenguaje apropiado para comunicar, defender o explicar una idea a diversas audiencias, incluyendo tanto a personas especializadas como aquellas que no lo son.

Competencias Específicas

Además, otras competencias más específicas dentro del campo de investigación en el que se engloba esta tesis doctoral son:

- Adquisición de conocimientos específicos de la ciencia, el lenguaje y los aspectos técnicos de manera general en nanociencia y nanotecnología y de forma particular en electrónica molecular.
- Competencia en el uso de las técnicas involucradas durante el desarrollo de esta tesis doctoral:
 - Procedimientos de abajo arriba (Langmuir-Blodgett y autoensamblaje)
 - Técnicas de caracterización de:
 - ◆ Monocapas de Langmuir (isotermas π -A y ΔV -A, BAM, espectroscopia de reflexión UV-vis)
 - ◆ Superficies (UV-vis, IR, PM-IRRAS, XRR, XPS, SEM, AFM, STM, CV y QCM)

ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

Esta memoria se divide en 6 capítulos.

El *primer capítulo* proporciona una visión general de los antecedentes, avances más significativos y desafíos que debe superar la electrónica molecular para convertirse en la electrónica del futuro. Además, se describen brevemente los diferentes componentes que constituyen un dispositivo electrónico molecular así como las metodologías que permiten el ensamblaje de las moléculas al electrodo inferior y la fabricación del electrodo superior para cerrar el circuito electrónico.

En el *segundo capítulo* se presenta una breve revisión de los antecedentes y conceptos básicos de la técnica de Langmuir-Blodgett y de las técnicas utilizadas en este trabajo para la caracterización de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett.

El *tercer capítulo* se centra en el ensamblaje de tres derivados de OPE, en los que se exploran diferentes grupos terminales para realizar el contacto sustrato-metal. Los resultados de la fabricación de las películas L y LB y la correspondiente caracterización se muestran en un sección independiente para cada derivado (NOPES, HOPEA y OPE2A).

En el *cuarto capítulo* se expone la descripción de una nueva metodología que permite la deposición del electrodo metálico superior en un dispositivo metal-molécula-metal. Cada compuesto organometálico (G-PEA y IBERO) utilizado para ello se presenta en secciones diferentes, recopilando los resultados del ensamblaje, la caracterización y la verificación de la generación del electrodo superior mediante técnicas de espectroscopia, voltamperometría, microbalanza de cuarzo, microscopias electrónicas y de barrido por sonda.

El *quinto capítulo* muestra los resultados de la fabricación de nanoestructuras poliméricas mediante la metodología de activación térmica en condiciones de UHV y la caracterización de las propiedades optoelectrónicas mediante un STM-LE. Este trabajo fue realizado durante una estancia de tres meses en la universidad de Berlín.

Finalmente, en el *sexto capítulo* se presentan las conclusiones más relevantes aportadas por este trabajo de investigación así como las perspectivas a futuro, lo que permitirá continuar con el trabajo realizado en esta tesis doctoral.

INTRODUCTION AND OBJECTIVES

This dissertation describes the work performed for the obtention of the degree of Doctor in science and its title is “*Assembly of highly-conjugated organic molecules with potential application in molecular electronics*”. This work has been carried out within the Consolidated Group PLATON (E-54) at the Physical Chemistry Department of the Faculty of Science, University of Zaragoza. In addition, a secondment stay at Freie Universität Berlin allowed the development of the penultimate chapter of this dissertation called “*Nanoestructuras moleculares*”.

The electronic device market is becoming more and more demanding with a continuous search for an increase in the device’s capacity, new and improved functions, and a progressive miniaturization. Currently, silicon technology is the most used for device fabrication but physical, technological and economic limitations due to miniaturization are imminent. For such a reason, molecular electronics emerges as an alternative that can provide a cost-effective way to fabricate molecular electronic devices, without losing capacity, functionality or size. During the last decades, significant progresses have been done both in basic science and in the fabrication and characterization techniques of such devices. Nevertheless, 2009 ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) roadmap has identified scientific and technological challenges that need to be overcome before the molecular electronics would become a reality. The challenges that are directly related to this research project are: (i) to obtain good contacts between metals and organic molecules, and (ii) to fabricate the top metallic electrode onto monomolecular films without damaging in organic compounds or inducing short circuits in the molecular electronic device.

Specifically, the scientific objectives of this doctoral thesis are intimately related to molecular electronics and they are:

- To explore new metal-molecule interfaces.
- To determine the electrical properties of the metal-molecule-metal devices fabricated in this work.
- To implement an easy and low cost alternative methodology for the generation of the top metallic electrode.

- To fabricate nanowires with halogenated OPEs by means of the thermal activation method and determine its optoelectronic properties.

In particular, the Langmuir-Blodgett (LB) method and scanning tunneling microscopy (STM) are the techniques used in this doctoral work for the assembly of molecules onto solid substrates and the electrical characterization of fabricated devices, respectively.

During the pre-doctoral period, the researcher is not only in a continuous search task that allows the fulfillment of scientific objectives, but also in a hoarding of competencies or skills at personal level that lead to the achievement of objectives in an appropriate manner and to the development of a high-quality job in a specific discipline. These competencies that I hope to have acquired during the development of this doctoral work and those that will prepare me to make myself an independent researcher in the near future are:

Core Competencies

- Specific Researcher Skills
 - Exhibit and demonstrate knowledge in the research field as well as in related disciplines and keep updated on the advances and developments affecting the research field.
 - Understand and effectively employ appropriate research methodologies
 - Critical analysis and development of new and complex ideas from diverse sources.
 - Design experiments and effectively interpret research results to be able to enunciate the appropriate hypothesis.
 - Demonstrate knowledge of health and safety procedures in the research environment and their application in the daily work.
 - Work both in an independent and self-directed manner and in team, showing initiative to achieve clearly defined goals in the multidisciplinary and/or international environments.

- Communications Skills
 - Demonstrate effective writing for preparation of scientific articles, Ph.D. thesis, scholarships, reports o CV.
 - Effectively use and decide the appropriate language to communicate, defend or explain an idea to diverse audiences, including both specialist and non-specialist.

Specific Competences

Additionally, other more specific competences in the field of research in which this doctoral thesis is focused are:

- Acquisition of specific knowledge of science, language and technical aspects of nanoscience and nanotechnology in a general way and molecular electronics in a particular form.
- Proficiency with the techniques involved during the development of this doctoral project:
 - Bottom-up approaches (Langmuir-Blodgett and self-assembly)
 - Characterization methods:
 - Langmuir Films (π -A and ΔV -A isotherms, BAM, reflection UV-vis spectroscopy)
 - Surfaces (UV-vis, IR, PM-IRRAS, XRR, XPS, SEM, AFM, STM, CV and QCM)

THESIS OUTLINE

This dissertation has been divided in six chapters written in Spanish. In addition, a summary at the end of each chapter, written in English, with the main information has been included.

The *first chapter* provides a general vision of the precedents, more significant advances and challenges that molecular electronics must overcome to become the electronics of the future. In addition, the different components that constitute a molecular electronic device as well as the methodologies that allow the assembly of molecules onto solid substrates and the deposition of the top electrode for closing the electronic circuit are briefly described.

The *second chapter* presents a brief review of the background and basic concepts of the Langmuir-Blodgett technique and the fundamentals of the different techniques used in the characterization of L and LB films.

The *third chapter* shows the assembly of three different OPE derivatives, in which different terminal groups are explored to obtain the metal-molecule contact. The results of the preparation of L and LB films and the corresponding characterization are included in an independent section for each derivative (NOPES, HOPEA, and OPE2A).

The *fourth chapter* describes a new methodology that allows the deposition of the top metallic electrode in metal-molecule-metal devices. Each organometallic compound (G-PEA and IBERO) used for the fabrication of the top contact is presented in a different section, collecting the results of assembly, characterization and verification of the generation of the top metallic contact by means of spectroscopic, voltammetric and quartz microbalance techniques, and electronic and scanning probe microscopy.

The *fifth chapter* shows the results of the fabrication of polymeric nanostructures using thermal activation methods in UHV conditions and the characterization of optoelectronic properties through an STM-LE. This work was carried out during a three-month secondment at *Freie Universität Berlin*.

Finally, the *sixth chapter* presents the most relevant conclusions provided by this research project as well as the future perspectives, what it will allow to continue the work presented in this doctoral thesis.

CAPÍTULO 1. ELECTRÓNICA MOLECULAR

REVISIÓN DEL ESTADO ACTUAL

1.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo pretende ofrecer una breve introducción al área de la electrónica molecular, para que así los lectores que no estén familiarizados con el tema comprendan algunos de los desafíos a los que se enfrenta la electrónica molecular y que deben ser superados antes de que esta tecnología pueda ser una realidad en el mercado. No obstante, este capítulo no pretende dar una revisión minuciosa y detallada de la literatura, sino resaltar los posibles problemas con diferentes paradigmas experimentales, a fin de contextualizar el trabajo presentado en esta tesis.

1.2. ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN

La continua búsqueda de nuevos materiales, dispositivos y sistemas a través de un control exhaustivo de sus componentes con la finalidad de explorar nuevas propiedades y fenómenos, ha convertido la nanociencia y la nanotecnología en herramientas potentes y necesarias del día a día en la labor científica. Los conceptos de nanociencia y nanotecnología están tan estrechamente relacionados que a veces hacer una distinción rigurosa resulta complicado. No obstante, la definición más aceptada de *nanociencia* es: *el estudio de los fenómenos y la manipulación de los materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren considerablemente de las de mayor escala*; mientras que la *nanotecnología* se encarga del *diseño, la caracterización, la producción y la aplicabilidad de estructuras, dispositivos y sistemas a escala nanométrica (entre 0,1 y 100 nm)*.^{1,2}

La miniaturización constante de diferentes tipos de equipos y dispositivos, con un aumento en su eficiencia, ha sido la principal fuerza impulsora para que la nanociencia y la nanotecnología resulten de interés no solo a la comunidad científica sino también a la industria. El campo donde han tenido gran cabida estas ramas ha sido en la electrónica con la aparición de la nanoelectrónica, que surgió en buena medida como respuesta de la industria de los semiconductores basados en el silicio convencional, para sobrellevar de manera precisa las expectativas de la ley de Moore en cuanto al número de transistores por unidad de superficie, el cual se duplicaría cada 18 meses. Además, la nanoelectrónica también surgió por la demanda insaciable en cuanto a las exigencias de crecimiento de la memoria y las capacidades computacionales, que conlleva un aumento en la velocidad del procesamiento y

en la de transmisión de la señal. Por lo tanto, se puede definir la nanoelectrónica como todo aquello que engloba el estudio de los fenómenos de transporte y distribución de carga y espín a escala nanométrica. A pesar que los transistores actuales están fabricados con tecnologías de 45 nm, 32 nm o 22 nm, estos no se incluyen en la categoría de dispositivos nanoelectrónicos, porque en la nanoelectrónica los transistores son de un tamaño tan reducido que se necesita un estudio más exhaustivo de las interacciones interatómicas y de las propiedades mecánico-cuánticas. Es interesante distinguir entre la electrónica molecular y el amplio campo de la electrónica orgánica, que incluye los diodos orgánicos emisores de luz (*OLED*), transistores orgánicos de efecto campo (*OFET*), energía solar fotovoltaica basada en moléculas orgánicas y/o dispositivos de polímeros conductores. De hecho, a menudo hay algunos temas de investigación superpuestos en ambos campos haciéndolos a veces indistinguibles, como es el caso del estudio de los detalles del contacto y de las energías interfaciales. Sin embargo, McCreery y col.³ señalaron que existen diferencias fundamentales entre la electrónica orgánica y la molecular por lo menos en los siguientes aspectos: (i) *en las dimensiones*: se consideran dispositivos electrónicos moleculares si por lo menos poseen una dimensión entre 1 y 10 nm, a diferencia de las películas orgánicas en dispositivos de la electrónica orgánica que son, a menudo, de unos cientos de nanómetros o incluso micrómetros de espesor; (ii) *en el mecanismo de transporte de carga*: la dimensión a escala nanométrica en electrónica molecular permite que se facilite el transporte por efecto túnel, mientras que en la electrónica orgánica es casi exclusivamente regido por un mecanismo de saltos cuánticos o *hopping* con una barrera energética activada térmicamente; (iii) *en el grado de orden*: las moléculas en una unión molecular generalmente tienen una orientación bien definida con respecto a los contactos, al contrario de lo que sucede en dispositivos de electrónica orgánica.

Puede decirse que este desafío científico tecnológico comenzó a incubarse en 1959. En esa época ni Richard Feynman ni el resto del mundo conocían como manipular componentes electrónicos a escala molecular, pero Feynman fue probablemente el primer científico que vislumbró que se podría construir una máquina molecular, en la que los átomos o moléculas desempeñarían la misma función que los ladrillos en una construcción de tamaño macroscópico, pero siendo parte de un dispositivo de tamaño submicrométrico.⁴ Sin embargo, en la década de los noventa, después de 30 años, se lograron grandes avances y hasta el día de hoy, 50 años más tarde, una gran comunidad de científicos trabajan en el uso de moléculas individuales como componentes electrónicos. Esa brecha desde lo percibido por Feynman hasta un avance más puntual en el campo de la electrónica molecular, fue

ocasionada principalmente por la falta de tecnología, para poder manipular la materia a ese nivel y, por consiguiente, la insuficiente sensibilidad de los instrumentos del momento para explorar las propiedades de los componente electrónicos a ese nivel nanoscópico. En la década de los setenta se datan dos trabajos que sentaron las bases para el desarrollo de este campo de la electrónica molecular:⁵ (i) en 1971, los científicos Mann y Kuhn⁶ demostraron por primera vez el transporte por efecto túnel a través de una monocapa de Langmuir-Blodgett (LB) constituida por cadenas alifáticas y (ii) en 1974, Aviram y Ratner⁷ propusieron el concepto de un diodo de rectificación en un sistema molecular orgánico, compuesto por un donador (*D*) y un aceptor (*A*) conectados por enlaces sencillos a un átomo de carbono (*b: de bridge*) que hace de puente (*A-b-D*) y que puede desempeñar el mismo papel que un semiconductor de unión n-p. Al inicio, las primeras investigaciones en electrónica molecular estaban enfocadas a modelos teóricos y a estudios de propiedades moleculares en disoluciones o en materiales *bulk*, dadas las dificultades de trabajar con moléculas individuales. Sin embargo, en la década de los ochenta un evento que revolucionó este campo fue la invención y el desarrollo de las microscopías de barrido por sonda, como son el microscopio de fuerza atómica (AFM) y el microscopio de efecto túnel (STM). Además, el desarrollo de la técnica del autoensamblaje de películas monomoleculares (SAM) y la sofisticación de las técnicas de fabricación a escala micro, proporcionaron que la época de los noventa tuviera un auge importante en el número de investigaciones científicas relevantes para la electrónica molecular. Pioneros en el estudio de la conducción a través de una molécula individual fueron Gimzewski y Joachim,⁸ que midieron la conducción eléctrica de una única molécula de fullereno C₆₀. Otro avance trascendental fue la medición de la resistencia eléctrica de un bencenoditiol individual ensamblado entre dos electrodos de oro por Reed y col.⁹ y la demostración experimental de la rectificación en una molécula individual del tipo Aviram-Ratner (*A-b-D*) por Metzger y col.¹⁰ Por lo tanto, a partir de este momento la electrónica molecular no ha dejado de atraer un creciente interés de investigadores (Figura 1.1), pertenecientes a diferentes disciplinas, tanto en ciencia básica como aplicada, que abarcan la física, la química, la ciencia de los materiales, la ingeniería, etc.

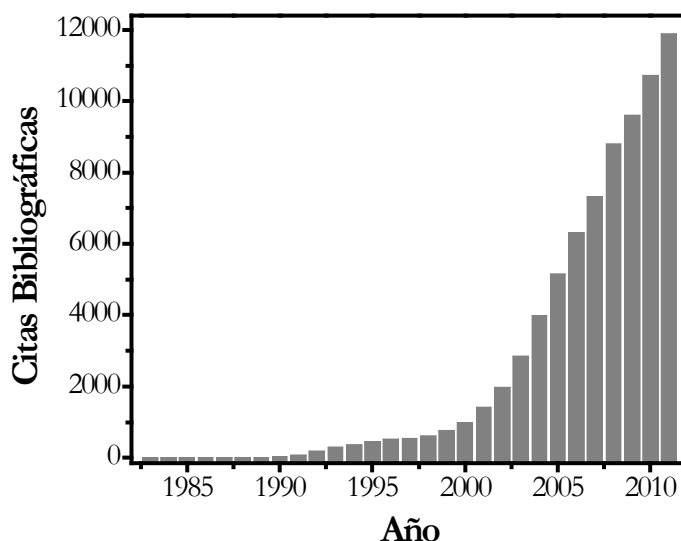


Figura 1.1. Número de artículos con las palabras claves “*molecular electronics*” citados desde la década de los ochenta hasta la actualidad. Los datos fueron obtenidos de la *ISI Web of Knowledge* el día 15 de junio de 2012.

A pesar del interés mostrado por la comunidad científica, el verdadero motor que impulsa a la investigación en el campo de la electrónica molecular es poder contar con una alternativa viable y robusta en el momento en el que el silicio deba ser sustituido como elemento básico de la electrónica por no superar sus limitaciones físicas, tecnológicas y de financiación. Desde que el co-fundador de Intel, Gordon Moore, planteó su famosa ley, la microelectrónica inició una carrera enloquecida para empaquetar el mayor número de componentes electrónicos en los circuitos integrados que encontramos en los procesadores y desde entonces hasta el día de hoy la tecnología del silicio ha cumplido, contra todo pronóstico, la predicción hecha en los años sesenta. Este proceso de miniaturización se ha realizado mediante lo que se denomina el procedimiento de arriba abajo (*top-down*) que consiste en ir reduciendo progresivamente el tamaño de los dispositivos haciendo uso de técnicas fotolitográficas cada vez más sofisticadas, aunque esta reducción conlleva problemas colaterales^{11,12} como son: (i) *físico*: a espesores por debajo de 1 nm, la capa de SiO₂ ya no será un buen aislante y se producirá fuga de corriente,¹² generando mucho calor. Además, los efectos cuánticos llegan a ser significativos a este nivel nanométrico, obstaculizando el funcionamiento del transistor. A su vez, si el dispositivo se hace más pequeño, el número de átomos de dopaje utilizado también decrece, conduciendo a un menor número de transportadores de carga disponibles en el semiconductor; (ii) *litográfico*: las técnicas litográficas utilizadas para fabricar los circuitos en las obleas de silicio están limitadas por la longitud de onda en la que trabajan y, por lo tanto, la creación del motivo a escala nanométrica se va haciendo más difícil; (iii) *económico*: la reducción del tamaño incrementa el coste por la necesidad de construir nuevas instalaciones cada vez que una nueva generación

de transistores necesita ser fabricada, la cual se renueva cada pocos meses. No hay empresa del sector que sea capaz de sobre llevar este incremento acelerado en el coste de producción, ya que no se tendrá el suficiente tiempo para la amortización.

El límite inminente de la tecnología del silicio ha despertado tanto el interés de científicos como de empresas para la búsqueda de alternativas. De este modo, la electrónica molecular emerge como una alternativa que puede proveer potencialmente un medio económico para fabricar dispositivos electrónicos moleculares accesibles mediante procedimientos de abajo arriba (*bottom-up*), que consiste en partir de moléculas individuales que, adecuadamente ensambladas, puedan llegar a construir dispositivos electrónicos. De este modo, la electrónica molecular puede reducir significativamente el tamaño de los transistores, aumentar la velocidad de los dispositivos y disminuir su consumo. Además, el usar moléculas orgánicas como componentes electrónicos presenta otras ventajas que serán descritas en la siguiente sección.

1.3. ¿POR QUÉ UTILIZAR MOLÉCULAS EN ELECTRÓNICA?

Como ya se ha dejado entrever anteriormente, la electrónica molecular es una alternativa a la tecnología del silicio y, como su nombre indica, pretende usar moléculas individuales o ensamblajes moleculares como componentes en dispositivos electrónicos. Ante esta definición, la primera cuestión que se puede plantear es ¿por qué utilizar moléculas en circuitos electrónicos?, otra pregunta que podría surgir en cuanto al compromiso con la miniaturización es ¿por qué moléculas y no átomos, siendo estos últimos mucho más pequeños?

El uso de moléculas orgánicas como componentes electrónicos podría ofrecer al menos las siguientes ventajas:^{13,14} (i) el reducido tamaño de las moléculas (entre 1 y 10 nm) podría conducir a una mayor densidad de empaquetamiento de los dispositivos y, además, con las consiguientes ventajas en costos y eficiencia; (ii) la velocidad de respuesta aumentaría, si se usan hilos moleculares se podría reducir el tiempo de tránsito típico de los transistores (10^{-14} s), reduciendo así el tiempo necesario para una operación; (iii) el reconocimiento molecular y el ensamblaje consigue fabricar estructuras a escala nanométrica mediante interacciones intermoleculares específicas para las distintas moléculas estableciendo costes de fabricación potencialmente bajos. Además tal reconocimiento molecular se puede usar para modificar el comportamiento electrónico, ya que provee tanto la capacidad de sensor como

de interruptor a nivel de moléculas individuales; *(iv)* propiedades especiales de las moléculas, como la existencia de estructuras geométricas distintas o isómeros, logrando conducir a nuevas funciones electrónicas que no pueden implementarse en los dispositivos de estado sólido convencional; *(v)* con un adecuado diseño de la composición química y la geometría molecular se pueden variar ampliamente las propiedades de transporte y propiedades específicas de las moléculas. Sin embargo, las moléculas también poseen desventajas evidentes como la inestabilidad a altas temperaturas. Además, la fabricación de uniones moleculares fiables requiere un control de la materia a niveles sin precedentes, que puede no solo ser difícil, sino también lento y costoso. No obstante, estas dificultades no son lo suficientemente fuertes como para desmotivar a los científicos a que continúen el estudio de materiales moleculares para aplicaciones electrónicas.

Ahora bien, ¿por qué moléculas y no átomos?, se podría decir que depende un poco de la preferencia de los investigadores, ya que la idea de un procedimiento de abajo arriba átomo a átomo, resulta muy atractiva para los físicos, pero no convence hasta ahora a los químicos que son conscientes de la alta reactividad de la mayoría de las especies atómicas y la enorme versatilidad de las moléculas en cuanto a sus propiedades.¹⁵ En particular, los siguientes puntos evidencian un poco el por qué en muchos grupos de investigación resulten más atractivas las moléculas que los átomos:¹⁶ *(i)* las moléculas son especies estables, mientras que los átomos son difíciles de manejar por su alta reactividad; *(ii)* la mayoría de los procesos químicos en los laboratorios tratan con moléculas, no con átomos y *(iii)* la naturaleza utiliza moléculas, no átomos, para construir el gran número y variedad de nanodispositivos y nanomáquinas que sustentan la vida.

Grupos de investigación en este campo han demostrado que las moléculas orgánicas conducen y conmutan la corriente eléctrica y también actúan como dispositivos de memoria, proporcionando así una sólida base para continuar con el desarrollo de la electrónica molecular. A pesar del esfuerzo realizado durante los últimos años en la síntesis molecular, el diseño del proceso de ensamblaje y la comprensión de los procesos de transporte que tienen lugar en moléculas individuales o en pequeños ensamblajes moleculares, aún tienen que ser superados, y son las metas a lograr para que la electrónica molecular pueda sustituir a la tecnología actual, ya que una nueva tecnología solo reemplaza a una ya existente si las prestaciones, tanto científicas como económicas, se mejoran en varios órdenes de magnitud, o se innova en características que la tecnología existente es físicamente incapaz de proveer.

1.4. LIMITACIONES Y DESAFÍOS

El ITRS* (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) desde sus inicios ha asumido como directriz válida la ley de Moore para su plan de investigación y desarrollo (R&D), centrandose en que tal tendencia continúe. No obstante, en 2005 introdujeron una nueva tendencia para su plan de R&D, *More than Moore* (MtM), donde el valor añadido de los dispositivos electrónicos viene de la mano de nuevas funcionalidades sin la necesidad estricta del seguimiento de la ley de Moore. Desde entonces, la hoja de ruta (*roadmap*) del ITRS incluye en sus directrices la tendencia MtM, para ir trabajando y encaminando los esfuerzos tecnológicos para cuando las predicciones de la ley de Moore no puedan seguir cumpliéndose. Con estas nuevas tendencias del ITRS, la electrónica molecular se puede convertir en la electrónica del futuro ya que no solo tiene la capacidad de mitigar el problema de la miniaturización con su respectivo aumento en la capacidad y disminución en los costes (*More Moore*, MM) sino que permite generar nuevos dispositivos con innovadoras funcionalidades y aplicaciones debido a las propiedades inherentes de las moléculas orgánicas y su capacidad de ensamblaje molécula a molécula (MtM), logrando así un novedoso y verdadero desarrollo nanotecnológico para la electrónica del próximo siglo (*Beyond CMOS, Complementary metal-oxide-semiconductor*).

Después de la tendencia MtM del 2005, la electrónica molecular comenzó una verdadera escalada para alcanzar los objetivos del ITRS y en el informe del 2009 se planteó un cronograma de actividades hasta el 2024, que se dividió en tres grandes etapas: (i) 2009-2019 para investigación; (ii) 2019-2021 para desarrollo y (iii) 2021-2024 para evaluación y pre-producción. Sin olvidar el camino recorrido por los investigadores en el atesoramiento de conocimiento acerca de todo lo que involucra a la electrónica molecular y superando retos tanto científicos como tecnológicos, la ITRS de 2009 plantea unos desafíos en los que hay que encaminar todos los esfuerzos para que la electrónica molecular pueda incorporarse al mercado y se lleve a cabo la consecución del plan trazado. Entre los desafíos que se plantean se destacan los siguientes:

- Explorar nuevas interfases metal-molécula con la finalidad de lograr contactos eficientes y estables.

* <http://www.itrs.net/>

- Comprender y controlar el comportamiento de las interfases metal-molécula-metal bajo la acción de un campo eléctrico.
- Desarrollar métodos sencillos, robustos y fiables para que la deposición del electrodo superior sobre la monocapa orgánica no la dañe y cambie sus propiedades, ni penetre a través del material orgánico produciendo cortocircuito del dispositivo.
- Obtención de protocolos adecuados para el ensamblaje molecular con el fin de localizar el material en una posición estratégica dentro del dispositivo.

Sin duda los dispositivos moleculares ofrecerán una serie de ventajas indudables que afectan tanto al coste, escalabilidad, alta densidad de los dispositivos, bajo peso y tamaño, y alta eficiencia energética. Por tal razón, grupos de investigación multidisciplinarios tanto del mundo académico como de la industria están realizando un esfuerzo más que considerable por comprender la ciencia básica que afecta a los dispositivos electrónicos moleculares. No obstante, antes de ver este esfuerzo plasmado en un desarrollo nanotecnológico, una idea que se está afianzando en las hojas de ruta del ITRS y ya se evidencia en el informe de 2011, es hacia una tecnología intermedia entre la del silicio y la electrónica molecular, llamada tecnología híbrida silicio-componentes moleculares.

Antes de los retos planteados por el ITRS, se estaban haciendo grandes esfuerzos en cuanto a la reproducibilidad y el rendimiento, ya que son los requisitos previos para cualquier investigación experimental siendo primordialmente importantes en la elaboración de una conclusión científica válida. En este momento, estos dos requisitos aún plantean uno de los desafíos en el campo de la electrónica molecular. Aunque el rendimiento aceptable y la buena reproducibilidad que han logrado grupos de investigación individuales para metodologías específicas tanto en el ensamblaje molecular, en la deposición del electrodo superior y en los valores de conductancia de las mismas moléculas, varían en varios órdenes de magnitud en dispositivos nominalmente idénticos en función de las metodologías usadas. Con dichas variaciones es difícil hacer comparaciones útiles o hacer cualquier tipo de conclusión sólida de la conductancia molecular sin hacer referencia a la estructura de la metodología utilizada para la caracterización.

En cuanto al rendimiento, los dispositivos fabricados por evaporación directa de metales sobre SAM o películas LB sufren especialmente problemas de bajo rendimiento. Aunque, en este tema del rendimiento muchos grupos de investigación han alcanzado grandes logros; sin embargo, la electrónica molecular actualmente no cuenta con un método

de fabricación de dispositivos fácil, estándar, robusto y reproducible para la investigación más generalizada y la posibilidad de implementarse en la industria.

Debido a la diferencia en las dimensiones de las moléculas y los contactos eléctricos macroscópicos, sigue siendo un gran reto conectar las moléculas orgánicas al mundo exterior de forma sólida, reproducible, controlable y bien entendida. Bancos de pruebas de una o unas pocas moléculas han proporcionado un conocimiento importante sobre los mecanismos de transporte de carga a través de las moléculas. Como se comentará más adelante, existen diferencias entre el comportamiento de uniones moleculares aparentemente iguales pero fabricadas mediante diferentes técnicas. Estas diferencias pueden ser ocasionadas por los detalles del contacto incluyendo, pero no limitado a: daños de la molécula, penetración del metal, rugosidad de la superficie, área de contacto real, geometría de la interfase, acoplamiento de la molécula con el electrodo, etc. En otras palabras, las moléculas son solo una parte de todo el sistema y, por lo tanto, los electrodos y las interfaces también juegan un papel clave en el comportamiento global del sistema. En los últimos años se ha observado que un fuerte acoplamiento electrónico entre las moléculas y los electrodos facilita el transporte de carga, pero esto también puede ensanchar el nivel energético, eliminando la identidad molecular de un dispositivo electrónico.

En las uniones de una o unas pocas moléculas, los contactos son comúnmente formados en condiciones de no equilibrio, que pueden resultar en un amplio número de contactos geométricos distintos y, por consiguiente, de mediciones de conductancia molecular. Aunque los experimentos de moléculas individuales han proporcionado valiosa información en cuanto a la conducción molecular, el escalamiento de estos dispositivos para futuras aplicaciones comerciales, en las que billones de dispositivos sean fabricados en paralelo, está todavía lejano.

Por todo esto, el trabajo de esta tesis doctoral se centra tanto en la exploración de nuevas interfaces metal-molécula, cambiando el grupo funcional de anclaje, como la búsqueda de un nuevo método para la generación del electrodo superior mediante la utilización de moléculas organometálicas.

1.5. DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS MOLECULARES

Centrados en el amplio horizonte de la electrónica molecular, a continuación se pretende dar una descripción general de las partes que componen un dispositivo electrónico molecular, tratando de hacer una breve revisión bibliográfica de los grandes avances en cuanto a los dos temas hacia los que se enfoca esta tesis, la interfase metal-molécula y la metodología usada hasta el momento para depositar el electrodo superior.

Los dispositivos moleculares por lo general consisten de una molécula individual o de un conjunto de ellas ensambladas entre dos electrodos, se denominándolos uniones moleculares de dos-terminales o tipo sándwich, Figura 1.2. Esta revisión se orienta a los dispositivos tipo sándwich, sin embargo, existen otras variedades de dispositivos electrónicos moleculares tales como, el de canal de dos terminales, el electroquímico de tres terminales y el de efecto campo de tres terminales.

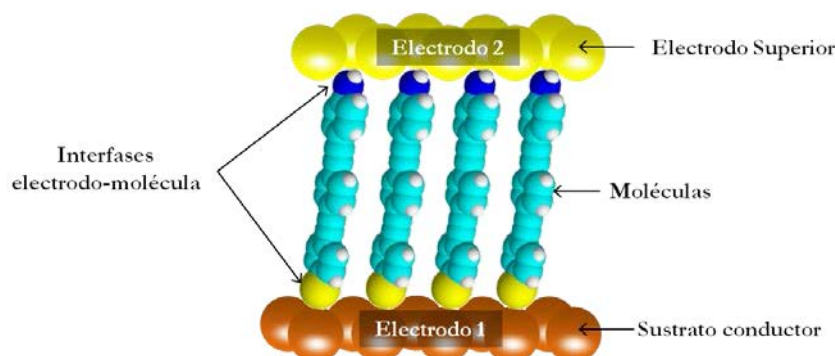


Figura 1.2. Esquema de los componentes en una unión electrónica molecular.

Los dos electrodos pueden ser conductores o semiconductores y a menudo se fabrican por separado. La construcción de una unión molecular generalmente se realiza mediante un procedimiento “*bottom-up*”. Uno de los dos electrodos es un sustrato sobre el que son ensambladas las moléculas y seguidamente se contactan con el segundo electrodo (*electrodo superior*). Un componente importante, aunque a menudo relegado en la fabricación de uniones moleculares es la interfase entre las moléculas y los electrodos. Debido a la discrepancia en las dimensiones entre las moléculas (escala nanométrica) y los electrodos de contacto (escala macroscópica), así como a los inconvenientes en el método para el proceso de contactado, la naturaleza química de la interfase molécula-electrodo desempeña un papel importante en la determinación de las características del dispositivo, como el transporte de carga.¹⁷ Además de las moléculas en sí, el electrodo superior (*top-contact*) es otro de los

componentes de las uniones moleculares extensamente investigado. En este contexto adquiere importancia la composición del electrodo superior y sus dimensiones, así como la manera en que ha sido depositado sobre la monocapa molecular. La relevancia de casi todos estos parámetros aun no está clara y, además, puede variar de un sistema a otro.

1.6. ENSAMBLAJE DE LAS MOLÉCULAS

Uno de los componentes en un dispositivo de dos terminales es la región molecular que puede contener desde una molécula individual hasta una monocapa molecular. Esta región puede estar formada por una gran variedad de moléculas, como son: alifáticas, aromáticas y/o complejos organometálicos. En la mayoría de estas moléculas se suelen distinguir tres partes: (i) el grupo activo que enlaza la molécula al sustrato, (ii) el esqueleto de la molécula y (iii) el grupo funcional terminal que enlaza la molécula al electrodo superior. Las características electrónicas de las uniones moleculares dependen idealmente de las propiedades intrínsecas de la molécula que las constituyen, y están afectadas por la naturaleza cuántica de los orbitales moleculares y por la separación entre los niveles energéticos de la molécula, influenciada a su vez por la naturaleza de los enlaces a lo largo del esqueleto molecular. En general, los compuestos aromáticos se perciben como el tipo de moléculas más prometedor para aplicaciones en electrónica y óptica debido a que sus niveles de energía están cercanos al nivel de energía de Fermi de los contactos normalmente usados. Los sistemas moleculares aromáticos también tienen el potencial para exhibir interacciones intermoleculares dentro de la capa molecular, dando lugar a nuevas propiedades electrónicas adecuadas para aplicaciones tecnológicas. Los complejos organometálicos, tales como porfirinas con centros metálicos, son atractivos, ya que pueden sufrir múltiples etapas redox y por ello son adecuadas para aplicaciones de almacenamiento de carga (por ejemplo, dispositivos tipo memoria).

En la literatura existen varias metodologías para el ensamblaje de las moléculas sobre el electrodo inferior, comúnmente llamado sustrato. A groso modo se pueden distinguir tres categorías de sistema sustrato-molécula dependiendo de la metodología usada y que son: películas autoensambladas (SAMs), enlazadas irreversiblemente por enlace covalente sobre sustratos de carbono o de silicio, y de Langmuir-Blodgett (LB). A continuación se explica brevemente cada procedimiento.

1.6.1. Método de autoensamblaje (SA)

La mayoría de las uniones moleculares en electrónica se han basado principalmente en una disposición tipo sándwich con la estructura metal-molécula-metal y han utilizado tioles sobre sustratos de Au como sistema modelo para el estudio de la transferencia de electrones a través de este sistema. En estos casos se aprovecha la gran afinidad que presenta el azufre por el oro para adsorberse espontáneamente sobre este sustrato.¹⁸⁻²⁹ Sin embargo, los derivados de tioles también se encuentran ensamblados sobre otros metales como Ag,³⁰ Cu,^{30, 31} Pt,^{32, 33} Pd^{34, 35} y Hg³⁶ y sobre semiconductores tales como GaAs^{37, 38} y InP.^{39, 40} Dada la necesidad de mejorar los dispositivos o conocer la influencia del grupo de anclaje y el material del sustrato en el transporte electrónico se han explorado otros grupos funcionales y se ha demostrado que existen también otros grupos que pueden formar monocapas autoensambladas. No obstante, el sustrato utilizado para el ensamblaje está limitado por la fuerza de interacción del grupo terminal de la molécula orgánica con dicho sustrato. Por ejemplo, los ácidos grasos pueden absorberse sobre superficies de Au,⁴¹ Ag⁴²⁻⁴⁴ o de óxidos metálicos,^{45, 46} los derivados de organosilicio puede ser ensamblados sobre superficies hidroxiladas,^{47, 48} las aminas sobre Au,⁴⁹ mica⁵⁰ y los isonitrilos sobre Pt,⁵¹ Au y Ag.^{52, 53}

Pueden enumerarse varias razones sobre por qué se utiliza el Au como sustrato estándar para uniones moleculares fabricadas a partir de monocapas autoensambladas (SAM): (i) el Au es un metal inerte al aire y no forma fácilmente óxidos, a diferencia de otros metales reactivos como Ti, Al, Ag, Cu, etc.; (ii) el Au tiene gran afinidad por el azufre y esto proporciona monocapas autoensambladas de alta calidad y buena estabilidad;⁵⁴ (iii) las monocapas autoensambladas de tioles sobre Au constituyen un sistema históricamente bien estudiado y caracterizado en términos de la dinámica en la formación de las películas, la estructura, la orientación, las propiedades del transporte de electrones, etc. En general, la formación de estas monocapas autoensambladas sobre Au proporciona una ruta cómoda, flexible y sencilla para fabricar uniones moleculares. Sin embargo, también son evidentes las desventajas para la electrónica molecular inherentes a este sistema, como el elevado coste de los sustratos y el reducido número de interfases metal-molécula que pueden ser estudiadas, de modo que cada vez se intentan explorar nuevas metodologías que puedan, además de proporcionar el conocimiento básico, ser llevadas a la industria.

La fuerza del enlace Au-S es del orden de $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aunque es un proceso de quimisorción, estos enlaces permiten que las moléculas se ordenen dentro de un

empaquetamiento compacto 2D, que puedan sufrir una difusión lateral y repetidos procesos de desorción-adsorción.⁵⁵ Durante estos procesos, aún a temperatura ambiente, se producen constantes cambios en la interfase metal-molécula y estas fluctuaciones en la geometría del enlace pueden conducir a daños moleculares durante la fabricación y a una gran incertidumbre en la medida de las propiedades electrónicas.²⁹ Además, debido a la reactividad del grupo –SH existe otro inconveniente en los alcanoditioles que está relacionado con la posible degradación de las monocapas autoensambladas por la formación de sulfonatos⁵⁶ o de puentes disulfuro entre moléculas vecinas o con moléculas extra, para formar multicapas,^{57,58} dependiendo del tipo de solvente utilizado y el procedimiento de preparación.

1.6.2. Ensamblaje por enlace covalente sobre sustratos de C o Si

El silicio es un sustrato de gran interés en electrónica molecular porque puede ser utilizado en una tecnología híbrida. Así, el Si ofrece varias ventajas como son: (i) gran potencial de integración de dispositivos de la electrónica molecular en la actual tecnología de la microelectrónica; (ii) el silicio dispone de una estructura superficial cristalina bien definida ofreciendo variabilidad para las diferentes reacciones químicas de superficie que forman fuertes enlaces covalentes de Si–C o Si–O–C. Por ejemplo, la cara del cristal del Si(001) presenta un enlace Si=Si y las moléculas orgánicas que contienen grupos funcionales insaturados, tales como los dobles enlaces de carbono (C=C), los azos (N=N), los isotiocianatos (N=C=S) y los grupo carbonilo (C=O) pueden enlazarse a esta superficie por reacciones de cicloadición,^{59,61} (iii) la estructura de la superficie cristalina del silicio puede servir como una plantilla para el traslado ordenado de moléculas, imponiendo la orientación de la película molecular.⁵⁹ Numerosos estudios han mostrado que se pueden obtener estructuras moleculares con alto grado de orden sobre superficies de silicio; (iv) por último, por ser el Si un semiconductor ofrece unas características únicas como sustrato. La interacción de las bandas del silicio y los niveles moleculares pueden dar lugar a efectos interesantes tales como, resistencia diferencial negativa (NDR: *negative differential resistance*) así como a cambios en los niveles de dopaje del Si que permiten modificar y controlar potencialmente el transporte de carga a través del dispositivo.^{62,63}

Recientemente H. Yan y col.⁶⁴ publicaron la fabricación de un dispositivo electrónico molecular íntegramente de carbono con el fin de explorar las propiedades eléctricas de materiales orgánicos sin la participación de electrodos metálicos y semiconductores. La idea

surgió como consecuencia de la profunda utilización de los electrodos de materiales de carbono, como grafito, carbono vítreo y diamante, en el campo de la electroquímica, debido a sus ventajas en cuanto a bajo coste, amplia ventana de potencial electroquímico, y al vasto conocimiento adquirido en estrategias químicas para la modificación de las superficies de este material por procedimientos fotoquímicos, térmicos o electroquímicos.⁶⁵⁻⁶⁹ El grupo del Prof. McCreery comenzó a usar películas fotorresistentes pirolizadas (PPF) como electrodos para la fabricación de dispositivos en electrónica molecular.^{70, 71} Este material de carbono se prepara a partir de una película fotorresistente prefabricada mediante un tratamiento de pirólisis a 1000 °C en una atmósfera reductora compuesta por un gas comúnmente llamado “amoníaco disociado” (típicamente 95% N₂ y 5% H₂).⁷¹ Este sustrato de PPF es estructural y electrónicamente similar al carbón vítreo con una resistividad de $\sim 0,006 \Omega \cdot \text{cm}$. Además, electrónicamente se comporta como un metal pero con una menor densidad de estados y ofrece unas características ideales como sustrato en electrónica molecular. Las PPF poseen una superficie lisa a escala atómica con un valor RMS (raíz cuadrática media) de $\sim 0,5 \text{ nm}$,⁷² (siendo esta una característica crítica para aplicaciones en electrónica molecular); se modifica fácilmente por reducción electroquímica de iones diazonio o por la oxidación electroquímica de aminas primarias. No obstante, dado que ambas reacciones son radicalarias, están sujetas a la formación de multicapas.⁷³

Estas metodologías, usando tanto silicio como carbono, forman enlaces covalentes entre el sustrato y la molécula mucho más fuertes que el enlace Au-S en monocapas autoensambladas, con una energía de $\sim 80 - 100 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por lo tanto, la fortaleza de este tipo de enlace puede soportar condiciones más drásticas durante la formación del electrodo superior y, a su vez, puede proporcionar un fuerte acoplamiento sustrato-molécula, lo que afecta al transporte de electrones a través de la molécula orgánica y puede ofrecer un dispositivo con características únicas. Sin embargo, el inconveniente radica en que la misma fuerza del enlace no permite un proceso de reorganización, lo que da lugar a películas orgánicas no tan ordenadas como las fabricadas por SA y que la naturaleza agresiva del ensamblaje puede ocasionar multicapas.^{73,74}

1.6.3. Método de Langmuir-Blodgett

Las monocapas de Langmuir-Blodgett (LB) también se han empleado en la fabricación de dispositivos en electrónica molecular.⁷⁵⁻⁸⁵ La técnica LB provee uno de los métodos más

sofisticados para la preparación de ensamblajes moleculares ordenados, que son prerequisite para la fabricación de dispositivos en electrónica molecular. Además, este método de preparación es atractivo en electrónica molecular porque permite controlar el espesor de la película resultante, así como procesar diferentes materiales con distintas funcionalidades, ofreciendo la posibilidad de ajustar la arquitectura de acuerdo a las demandas que exigen los dispositivos moleculares. También tiene la ventaja de incrementar el número de combinaciones sustrato-molécula que pueden ser estudiadas debido a que dicha interacción puede ser por quimisorción o fisorción, siendo aún más versátiles que las de las monocapas autoensambladas que son formados únicamente por quimisorción. Asimismo, permite controlar con precisión el recubrimiento superficial aplicando la presión adecuada mediante el seguimiento de la isoterma de presión superficial-área por molécula (π -A) a diferencia de las monocapas autoensambladas. No obstante, los dispositivos fabricados a partir de películas LB también sufren el mismo problema que los basados en monocapas autoensambladas, la posible reestructuración de la película por un estímulo externo, lo que se convierte en un inconveniente a la hora de la deposición del electrodo superior. Los experimentos de Kuhn y col.⁸⁶, en los que mejoraron la fabricación de las películas LB, las ensamblaron entre dos electrodos metálicos y midieron su conductividad eléctrica a través de la unión molecular resultante, fueron los pioneros para que muchos otros grupos se interesaran en el estudio de la conductividad eléctrica a través de monocapas o multicapas de LB. Los compuestos más comúnmente estudiados en sistemas LB fueron: compuestos de TCNQ sobre metales por el grupo de Metzger en Alabama,^{10, 87-89} rotaxanos sobre Al₂O₃ por el grupo de Heath en Caltech (*California Institute of Technology*)⁹⁰⁻⁹³, ácidos grasos sobre platino por Williams y col. en los laboratorios de Hewlett-Packard (HP)^{94, 95} u oligómeros de fenilnetileno (OPE) por el grupo Platón en Zaragoza.^{77, 79, 80, 83, 84, 96, 97} El atesoramiento de conocimiento de nuestro grupo de investigación ensamblando derivados de OPE mediante la técnica de LB comenzó con unos derivados de OPE que presentan en un extremo un grupo funcional polar (-COOH, -NH₂, -COOCH₃) que interactúa con la subfase acuosa, y en el otro extremo una cadena alquílica que proporciona estabilidad a la monocapa gracias a las interacciones de van der Waals. Posteriormente, se realizó el estudio de un derivado OPE donde la cadena hidrocarbonada fue suprimida, lo cual supone una ventaja indudable de cara a sus posibles aplicaciones en electrónica molecular, ya que dichas cadenas dificultan el transporte de la corriente eléctrica a lo largo de la unión molecular. En este caso en concreto el reto estuvo en la adecuada optimización de las condiciones de fabricación (empleo de la técnica de dilución, presencia de una base en la subfase, adecuada velocidad de compresión y

transferencia, etc.) para lograr películas de gran calidad con prometedoras propiedades electrónicas. Siguiendo esta línea, el siguiente paso fue añadir otro grupo funcional en el extremo sin cadena con el fin de mejorar la interacción de la monocapa con la punta de un microscopio de efecto túnel y además, la posibilidad de introducir precursores metálicos en las monocapas con el fin de poder fabricar el electrodo superior del dispositivo. Estos derivados contenían el grupo amina o la respectiva sal que permitían el anclaje de la molécula sobre la superficie acuosa durante el proceso de preparación de las películas por ser un grupo polar, mientras que en el otro extremo se incorporó el trimetilsilano (TMS), un grupo hidrofóbico que no competirá por situarse cerca de la superficie acuosa con el otro grupo amina o su sal.⁹⁸ Sin embargo, de este compuesto fue especialmente relevante el hecho de que el TMS no había sido estudiado ni usado previamente para medir la conductancia de moléculas individuales (SMC: *single molecule conductance*) ni de ensamblajes moleculares.⁸⁴

1.7. INTERFASE ELECTRODO-MOLÉCULA

Como se ha indicado anteriormente, la interfase metal-molécula es una de las partes de un dispositivo molecular del tipo metal-molécula-metal y en términos energéticos, esta configuración puede ser dividida en tres partes donde cada una está separada de la otra por una barrera energética como se puede apreciar en la Figura 1.3. Por lo tanto, un electrón comienza su camino a través del dispositivo, por ejemplo, (i) en el electrodo inferior, pasando por la interfase electrodo inferior-molécula, (ii) es transmitido a través de la molécula, pasa la interfase molécula-electrodo superior y, por último, (iii) alcanza el electrodo superior.

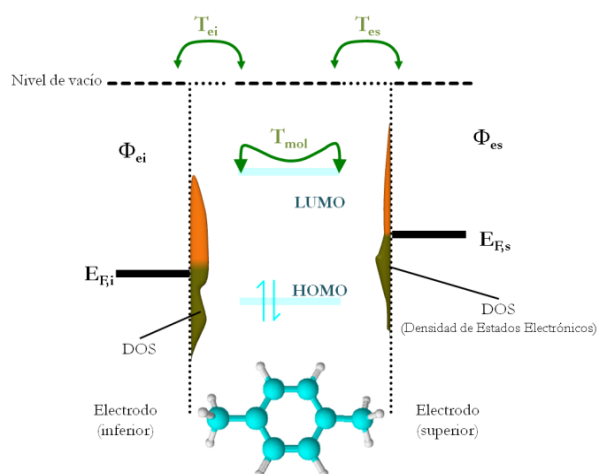


Figura 1.3. Esquema de una molécula en contacto con 2 electrodos; T_{ei} , T_{mol} y T_{es} son los coeficientes de transmisión del electrodo inferior, la molécula y el electrodo superior; Φ_{ei} y Φ_{es} son la función de trabajo de los electrodos y E_F el nivel de energía de Fermi.⁹⁹

Por esta razón, desde hace tiempo se reconoce que la conductancia eléctrica de una unión molecular está fuertemente influenciada por la naturaleza química y la configuración atómica de la interfase o contacto electrodo-molécula, desempeñando un papel tan importante como el de la molécula en sí, y en algunos casos extremos son incluso los que dominan el comportamiento electrónico de las uniones. La química en la interfase es establecida por el grupo activo y terminal de la molécula y las propiedades electrónicas del electrodo. Dependiendo de la metodología utilizada para el ensamblaje, la química interfacial puede variar desde fuertes enlaces covalentes hasta débiles interacciones de van der Waals. La importancia de los electrodos en el transporte de carga a través de las uniones moleculares se ilustra comúnmente utilizando la fórmula de Landauer:¹⁰⁰⁻¹⁰³

$$G = \frac{2 \cdot e^2}{h} \cdot T_{ei} \cdot T_{mol} \cdot T_{es} \quad 1.1$$

donde G es la conductancia, $(2e^2/h = G_0)$ es el quantum de conductancia para un transporte de carga sin resistividad (es decir, metálico), T_{ei} , T_{mol} y T_{es} son los coeficientes de transmisión del transporte a través del electrodo inferior, la molécula y el electrodo superior, respectivamente. Mientras T_{mol} es principalmente definida por la naturaleza de la molécula, T_{ei} y T_{es} son determinadas en conjunto por el nivel de Fermi y la densidad de estados del metal (DOS), y la fuerza de acoplamiento electrónico entre las moléculas y los electrodos. Por lo tanto, pequeños cambios en la geometría del contacto pueden cambiar hasta en tres órdenes de magnitud la conductancia a través de la molécula.^{102, 104, 105}

Una estrategia para recopilar información y conocer los aspectos implicados en la ciencia involucrada en la influencia que tiene la interfase metal-molécula en el transporte electrónico es cambiar el grupo de anclaje. La síntesis química ofrece grandes posibilidades para obtener un diseño a la “carta” de moléculas con grupos de anclaje adecuados a fin de obtener un sitio específico de contacto con el electrodo.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ De este modo, si se cambia el átomo de azufre o de oxígeno por selenio o telurio se ve la conductancia afectada, haciéndose mayor en hilos moleculares que contengan los dos últimos grupos.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Sin embargo, hay otras alternativas para optimizar el transporte, como son los métodos de ensamblaje irreversible mediante enlace covalente como se comentó anteriormente. No obstante, esta revisión se enfocará en la influencia de los grupos funcionales de anclaje sobre el transporte en uniones moleculares.

Hasta la fecha, el grupo de anclaje químicamente más utilizado en el estudio del transporte electrónico en uniones de una sola molécula es el grupo tiol ($-\text{SH}$), que principalmente también se ensambla sobre electrodos de oro, pero no hay que olvidar que igualmente enlaza fuertemente con otros metales. No obstante, también se han estudiado otros grupos como piridina ($-\text{Py}$),^{106, 112, 113} isonitrilo ($-\text{N}\equiv\text{C}$),^{114, 115} selenio ($-\text{Se}$),^{111, 116} carboxílico ($-\text{COOH}$),^{41, 117} amino ($-\text{NH}_2$)^{106, 117, 118} etc. Además, los n-alcenos son los esqueletos moleculares más utilizados para comprender el transporte a través de uniones moleculares por su simplicidad, pobre conductividad (gran separación HOMO-LUMO) y porque a pesar de variar el número de grupos $-\text{CH}_2$ no se afecta significativamente la separación HOMO-LUMO, permitiendo de esta manera aislar más fácilmente los efectos de la interfase metal-molécula de otros factores que influyen en el transporte.^{22, 23, 119}

En la actualidad está ampliamente aceptado que la interacción covalente en la interfase oro-azufre requiere la formación de enlaces Au-S , es decir, primero el grupo $-\text{SH}$ es desprotonado, y luego se crea formalmente el radical RS^\bullet , mientras que el grupo $-\text{SH}$ protonado solo interactúa con el oro por un débil enlace de coordinación a través del par de electrones solitarios del azufre. La fuerza del enlace covalente RS-Au es similar a la del enlace Au-Au , lo que puede modificar significativamente la superficie cristalográfica debilitando la separación Au-Au entre la primera y la segunda capa del metal,¹²⁰ y por lo tanto, influir en las características de la conductancia de esas uniones moleculares. Además, varios investigadores han demostrado que el grupo tiol enlaza a diferentes sitios sobre superficies metálicas, lo que hace que se obtenga un amplio rango de valores de conductancia para una unión molecular determinada dependiendo de la geometría del contacto,¹²¹⁻¹²³ siendo esta la principal razón de encontrar diferentes valores de conductancia para dispositivos nominalmente similares, pero medidos a través de diferentes metodologías y por grupos de investigación diferentes. Por el contrario, Venkataraman y col.¹¹⁸ han mostrado que los valores de conductancia para uniones moleculares que tengan $-\text{NH}_2$ como grupo de anclaje, aunque exhiben también una dispersión en los valores, proporcionan picos mejor definidos en los histogramas de conductancia que el grupo tiol. Por tal razón, el $-\text{NH}_2$ se convierte en un grupo prometedor para sustituir al tiol, ya que presenta una geometría de contacto uniforme y además no produce cambios aparentes en el electrodo, ya que actúa como en ausencia de moléculas.^{118, 124, 125} Por lo que no solo es necesario buscar un grupo de anclaje que enlace lo suficientemente fuerte con el electrodo para garantizar la estabilidad de la unión molecular, sino que a su vez no modifique el comportamiento del electrodo como ocurre para el enlace Au-SR .

Para una serie de alcanos disustituídos con diferentes grupos se encontró que la resistencia que ofrece el contacto entre la molécula y el electrodo, varía en el siguiente orden: $\text{Au-COOH} > \text{Au-NH}_2 > \text{Au-S}$, y esta tendencia es atribuida a la distinta eficiencia en el acoplamiento electrónico de cada grupo de anclaje entre el alcano y los electrodos.¹¹⁷ Además, los valores de conductancia pueden ser modulados en los alcanos con grupos amino o ácido carboxílico, ya que estos pueden ser desprotonados o protonados mediante un cambio en el valor del pH y, por tanto, las especies iónicas afectan a la fuerza de acoplamiento electrónico. Por ejemplo para el grupo amina, a valores altos de pH domina la especie $-\text{NH}_2$, en cambio para el grupo ácido carboxílico dominan las especies $-\text{COO}^-$, permitiendo en ambos casos un mejor acoplamiento electrónico. En el caso del grupo amina, este interactúa con el sustrato de oro mediante el par de electrones solitario del nitrógeno; mientras que para el grupo carboxilato la interacción mejora respecto a la forma neutra mediante la carga negativa resonante entre los dos oxígenos.¹¹⁷

Zotti y col.¹⁰⁸ presentaron un estudio del transporte a través de una molécula de toloano simétrica ensamblada sobre electrodos de oro mediante diferentes grupos de anclaje ($-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$), combinando los cálculos computacionales con las medidas experimentales concluyeron que en moléculas de este tamaño y estructura, el grupo de anclaje controla la naturaleza de la conducción de acuerdo con su carácter dador o aceptor. En el estudio teórico se observó que el transporte es dominado: (i) por el HOMO (transporte por huecos) en los tolanos terminados en $-\text{SH}$ y $-\text{NH}_2$ y (ii) por el LUMO (transporte por electrones) para los grupos $-\text{C}\equiv\text{N}$ y $-\text{NO}_2$, sin olvidar que estos resultados están directamente relacionados con el electrodo metálico con quien están interactuando. Se mostró que los grupos $-\text{SH}$ y $-\text{NH}_2$ tienen un carácter electro-donante, reflejándose en un incremento de la energía de los orbitales moleculares frontera, lo que se traduce en la práctica en que el HOMO está más cerca del nivel de Fermi del metal. Por el contrario, los tolanos con $-\text{C}\equiv\text{N}$ y $-\text{NO}_2$ tienen un carácter electro-atrayente, haciendo ahora que el LUMO esté más cerca de la energía del nivel de Fermi del oro. Además, estos resultados están en concordancia con los obtenidos mediante experimentos de termopotencia (*coeficiente Seebeck*) para un benceno disustituído con un grupo ciano y uno tiol.¹²⁶ Para un benceno disustituído con un grupo amino se demostró, mediante experimentos de espectroscopia de fotoemisión combinados con medidas de conductancia y cálculos teóricos, que el transporte a través de la unión metal-molécula-metal era controlado por el HOMO.¹²⁷ Mishchenko y col.¹²⁸ hicieron

un estudio sistemático de derivados bifenílicos con el grupo ciano como grupo de anclaje en el que se demostró también que el LUMO es el principal canal de transporte en la unión.

Asimismo, el grupo aromático piridina (Py) forma uniones moleculares estables y reproducibles,¹¹² pero donde el estiramiento de la unión durante la medición puede cambiar el sitio de coordinación superficial y las configuraciones del grupo haciendo que puedan observarse estados de conductancia diferentes y reproducibles.¹²⁹ Además, se ha demostrado mediante estudios teóricos y experimentales que el transporte a través de hilos moleculares con grupos de anclaje Py está controlado preferentemente por el LUMO,^{129, 130} en concordancia con los resultados obtenidos por Wang y col.¹³¹ para compuesto del tipo Py-(C≡C)_n-Py. Recientemente, Wenjing y col.¹⁰⁶ mostraron que la probabilidad y estabilidad en la formación de uniones moleculares mediante experimentos combinados de *I-s* e *I-V* de moléculas de tolanos sigue el siguiente orden -Py > -SH > -NH₂ > -C≡N. El grupo de Venkataraman¹³² mostró el estudio de varias uniones moleculares de alcanos con diferentes grupos de anclaje, que seguían la siguiente tendencia en cuanto a la estabilidad -PMe₂ > -SMe > -NH₂ y cada par de electrones solitarios del átomo, respectivo (N, S y P) coordina con un solo átomo de oro del electrodo, así las variaciones locales en la estructura atómica del electrodo y la geometría del grupo de anclaje influyen moderadamente en el acoplamiento electrónico.

Como se ha mostrado anteriormente, el grupo de anclaje influye en el acoplamiento electrónico de la unión metal-molécula, pero no es el único que juega un papel importante, ya que el grupo de anclaje puede modificar la densidad local de estados electrónicos (ρ :LDOS). Y por tal razón, también está siendo estudiada. Comúnmente el electrodo más utilizado es el oro, pero también se ha puesto gran interés en el platino,^{21, 114, 133-135} plata,^{21, 114, 135} y paladio.¹¹⁴

En un estudio^{114, 135} mediante C-AFM con alcanotioles y alcanoditioles de diferentes longitudes de cadena y depositados sobre distintos metales (Ag, Au y Pt) se observó que la resistencia de contacto era inversamente proporcional a la función de trabajo del metal (Φ) usado como electrodo. Cuando ambos electrodos son del mismo material la resistencia de la unión molecular sigue el siguiente orden Ag > Au > Pt y cuando el electrodo superior e inferior son diferentes, el siguiente: Au/Ag > Ag/Pt > Au/Pt, aunque la resistencia para electrodos diferentes está entre la de cada uno de los electrodos que conforman la unión. La disminución de la resistencia fue atribuida a una disminución en la altura de la barrera de la unión túnel entre el nivel de Fermi del metal y el orbital molecular HOMO o a un pequeño

dipolo interfacial que resulta del alineamiento energético del nivel de Fermi para metales con un valor grande de Φ . También se ha observado que la resistencia del contacto es más pequeña para una molécula quimisorbida en los dos electrodos (alcanoditioles), es decir dan lugar a una mayor conductancia. En otro estudio llevado a cabo con un benceno disustituido ($-\text{N}\equiv\text{C}$ y $-\text{SH}$) sobre electrodos de Pt, la conductancia aumentó en un orden de magnitud al compararla con la de la misma molécula pero entre electrodos de Au. Asimismo, sus resultados arrojaron que la fuerza del enlace metal-molécula disminuye en el siguiente orden: Pt-S, Pt-C \equiv N, Au-S y Au-C \equiv N.¹³³ Por el contrario, para el grupo amina soportado sobre Pt la conductancia disminuye en comparación con el Au, y esto es atribuido a que la débil interacción en el enlace Au-NH₂ permite que el orbital 2p del nitrógeno pueda acoplarse efectivamente con el orbital π del anillo del benceno aún después de la formación de la unión molecular y, por lo tanto, la unión molecular formada Au-NH₂ muestra una conductividad mayor.¹³⁴ Kim y col.²¹ fabricaron uniones moleculares de aproximadamente 10 nm² mediante el autoensamblaje de una serie de poliacenos mono y disustituidos con tiol sobre sustratos de Ag, Au o Pt y como electrodo superior para cerrar el circuito una punta de un AFM con el respectivo metal. La resistencia del contacto para ditioles fue dos órdenes de magnitud más bajo que para los monotioles. Del mismo modo, el valor del coeficiente de atenuación túnel (β) fue 0,5 por anillo (0,2 Å⁻¹) para ditioles y 1,0 por anillo (0,5 Å⁻¹) para monotioles, demostrando que β no es simplemente una característica del esqueleto molecular sino que es afectado fuertemente por el número de contactos químicos (metal-S). La resistencia del contacto decrece fuertemente a medida que la función de trabajo del metal (Φ) aumenta tanto para ditioles como monotioles, mientras que β fue independiente de la Φ . Este comportamiento fue explicado en términos del dipolo formado en el enlace metal-S y la estructura electrónica de la unión.

Lo mostrado hasta ahora evidencia que existe una cantidad de factores que influyen en la interfase metal-molécula y esta, a su vez, en el transporte a través de las uniones metal-molécula-metal. Varios trabajos teóricos y experimentales apuntan a la existencia de una gran variedad de posibles interfases metal-molécula que se resumen en la TABLA 1.1. Las interfases metal-molécula dependen tanto de la reactividad del electrodo metálico como de la naturaleza del grupo funcional de anclaje y de como este influye en el esqueleto molecular. Estas interfases van desde moléculas fisisorbidas que interactúan débilmente con el metal y no se observa transferencia de carga (acoplamiento débil), hasta las fuertemente

quimisorbidas que presentan una transferencia de carga parcial entre el metal y la molécula que resulta en una fuerte interacción (acoplamiento fuerte).⁹⁹

TABLA 1.1. Tipos de interacción en la interfase metal-molécula

Fuerza de Interacción	Interfase molécula-metal	Tipo de interacción	Esquema
<p>Débil</p> <p>Fuerte</p>	Átomos de gas noble o hidrocarburos saturados sobre superficie metálicas limpias	Fisorción, ausencia de transferencia de carga	
	Moléculas conjugadas π y polímeros en superficies metálicas pasivadas u orgánicas	Fisorción, posible transferencia de carga entera por tunelamiento	
	Moléculas polarizables o con un momento dipolar intrínseco sobre superficie metálicas limpias	Fisorción, reordenación de la densidad electrónica	
	Moléculas con pares de electrones libres sobre superficies metálicas limpias	Débil quimisorción, posible transferencia de carga parcial	
	Moléculas con grupos de anclaje sobre superficies metálicas limpias	Fuerte quimisorción, enlaces covalentes, transferencia de carga parcial, dipolos superficiales	

Además, el enlace químico en la interfase molécula-electrodo también actúa como una barrera de la unión túnel para la transferencia de electrones entre el electrodo y la molécula.¹³⁶ Como consecuencia, la conductancia de una unión molecular es pequeña, típicamente por debajo de una centésima del valor del quantum de conductancia ($10^{-2} \cdot G_0$).^{103, 106, 113, 118, 128, 137, 138} Por lo que la electrónica molecular es considerada una electrónica de “alta impedancia”, lo que implica una gran energía de disipación si imaginamos un chip con una alta densidad de dispositivos moleculares. Recientemente, el grupo de van Ruitenbeek^{139, 140} ha dado un paso importante hacia la electrónica molecular de “baja impedancia”. Estos autores consiguieron una unión molecular individual con una conductancia comparable a la de uniones atómicas metálicas, es decir cercanas al quantum de conductancia, mediante un enlace directo de pequeñas moléculas (benceno, acetileno, CO, CO₂, H₂, H₂O) a electrodos metálicos de platino sin el uso de grupos funcionales de anclaje. Este comportamiento es atribuido al papel dominante del electrodo metálico en la unión con la molécula. Este hecho no es exclusivo del Pt, ya que se ha observado también en otros metales como Au o Ag.^{141, 142}

Con el conocimiento adquirido hasta el momento por la comunidad científica, aún sigue siendo un desafío fabricar, mediante procedimientos bien controlados, contactos con moléculas orgánicas de forma reproducible y sin dañarlas. En la siguiente sección se definirán los diferentes métodos utilizados para hacer el contacto metal-molécula en uniones moleculares.

1.8. ELECTRODOS

Los electrodos superior e inferior conforman otro componente importante en los dispositivos moleculares. En general, los métodos utilizados para la fabricación de las uniones moleculares pueden ser divididos en 2 grandes grupos, uno en el que la molécula se sitúa entre los dos electrodos para formar la unión, y el otro en el que primero se ensamblan las moléculas sobre el sustrato y después, encima de la monocapa, se deposita el electrodo superior para cerrar el circuito. Aunque el primer procedimiento parece sencillo, la fabricación de contactos espaciados a escala molecular de manera reproducible es difícil de lograr. A diferencia, en el segundo, la separación entre los dos electrodos viene definida por la longitud de la molécula o el espesor de la monocapa formada previamente. A día de hoy lo más complicado de este último grupo de metodologías para fabricar las uniones moleculares ha sido la deposición del electrodo superior sin dañar ni alterar la estructura de la monocapa, e impedir la penetración del mismo a través de la capa molecular.

1.8.1. Electrodo inferior (*sustrato*)

En la sección 1.6 se mostraron los diferentes métodos utilizados para el ensamblaje de las moléculas sobre el electrodo inferior llamado comúnmente sustrato. Entre los sustratos más estudiados se incluyen metales ^{21, 89, 114, 135, 143-145} como oro, plata, platino, mercurio, etc; óxidos metálicos ¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ como el óxido de aluminio; semiconductores ¹⁴⁸⁻¹⁵³ tales como el silicio, el arseniuro o nitruro de galio (GaAs, GaN) o los basados en el carbono ^{64, 70, 70, 154-158, 158, 159} como son el grafeno, los nanotubos de carbono, grafito o carbón vítreo.

1.8.2. Electrodo superior

Las uniones en dispositivos de electrónica molecular por lo general parecen no ser robustas. Y todavía no se tiene suficientemente claro si esa falta de robustez es una

característica intrínseca de las moléculas o si está relacionado con algún aspecto de los propios dispositivos. Los dispositivos electrónicos basados en polímeros orgánicos suelen ser muy robustos, y esto podría llevar a conjeturar que dispositivos electrónicos moleculares también pueden llegar a serlo. Uno de los principales responsables de la solidez del dispositivo es probablemente el electrodo superior y los procesos asociados a su deposición sobre la monocapa o molécula orgánica finalizando la fabricación de un verdadero dispositivo electrónico.

Los esfuerzos experimentales para comprender el transporte de carga a través de monocapas ensambladas se ha visto obstaculizado por la deficiente repetibilidad causada, en parte, por la dificultad de formar un contacto eléctrico reproducible entre un electrodo macroscópico y una monocapa. Esta pobre reproducibilidad ha hecho difícil examinar las correlaciones entre la estructura y la conductancia, y la comparación de los resultados mediante técnicas que operan bajo diferentes condiciones y limitaciones ha sido poco útil. A continuación se muestran aquellos métodos que han sido más ampliamente aceptados y utilizados hasta el momento en electrónica molecular, enfatizando como se realiza el contacto, las ventajas y desventajas, pero sin adentrarnos en los resultados experimentales de cada uno.

1.8.2.1. Electrodo superior en sistemas desde una hasta pocas moléculas

Los métodos que se van a comentar a continuación son aquellos en los que la unión molecular está formada por una molécula individual o pocas moléculas. Estos métodos son especialmente útiles para la caracterización de las propiedades eléctricas de las moléculas, pero no son viables, hoy en día, para la fabricación de un dispositivo tecnológicamente factible ya que no son contactos permanentes.

Microscopía de barrido por sonda (SPM)

La microscopía de barrido por efecto túnel (STM) y de fuerza atómica con una punta conductora (C-AFM) son dos de las técnicas de SPM utilizadas ampliamente para medir las propiedades electrónicas de un número muy pequeño de moléculas (desde pocas decenas hasta una sola molécula). En ambas técnicas, la punta del instrumento actúa como el electrodo superior cerrando de esta manera el circuito eléctrico, al que se le aplica una diferencia de potencial entre la punta y el sustrato, Figura 1.4.

El STM puede trabajar en modo de corriente, de altura constante, o una combinación de ambos, permitiendo registrar simultáneamente la intensidad de corriente por efecto túnel y la topografía de una muestra a escala atómica. Por lo tanto, proporciona un método visual y sencillo para el estudio de la conductancia molecular. Por ejemplo, Kumar y col.¹⁶⁰ recientemente publicaron la fabricación de un interruptor molecular fotorreversible de una molécula individual de azobenceno, confirmado por el cambio de altura aparente entre el estado *ON* y *OFF* en las imágenes de STM registradas en el modo de corriente constante. La viabilidad del análisis estadístico es otra ventaja del STM, ya que la facilidad de construir uniones moleculares y medir su conductancia en un período corto de tiempo garantiza la recopilación de una gran cantidad de datos.^{161, 162} Sin embargo, como el “contacto” eléctrico en el STM (ver Figura 1.4.a) se produce mayoritariamente a través del espacio de aire entre una o pocas moléculas de la monocapa y la punta del STM (o el vacío en caso de un STM-UHV), este aire o vacío provee una barrera adicional de la unión túnel, convirtiéndose en la principal desventaja.^{23, 163} Este hecho conlleva una dificultad añadida en la estimación de la conductancia real a través de la molécula.

En el C-AFM (Figura 1.4.b),¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ la punta del AFM recubierta con una capa metálica se pone en contacto mecánico directo con las moléculas bajo un control exhaustivo de la posición de la punta del AFM para evitar una presión excesiva sobre las moléculas que puedan modificar su conformación y con ello las propiedades de transporte;¹⁶⁷ con esto se evita el espacio extra de aire o vacío que puede presentar el STM. La técnica de C-AFM provee una manera relativamente sencilla y conveniente para fabricar uniones moleculares y estudiar así el transporte de electrones. Sin embargo, las principales dificultades radican en que la conductancia de la unión es dependiente de la fuerza con la que se hace el contacto mecánico; además, el metal que recubre la punta causa cambios significativos en el valor de la conductancia ya que no se puede precisar ni el área de contacto ni las moléculas involucradas en la medida. Para superar estas deficiencias, Lindsay y col.^{101, 168} propusieron determinar las propiedades eléctricas haciendo uso de nanopartículas de oro en contacto con la punta conductora del AFM (Figura 1.4.c). En este estudio, un ditiol es embebido en una matriz de monotioles sobre un sustrato de oro, y a continuación se sumerge la película fabricada en una suspensión coloidal de nanopartículas de oro. Durante este proceso, las nanopartículas reaccionan únicamente con el grupo tiol libre del ditiol. Posteriormente, se usa la punta del AFM recubierta con oro para localizar y contactar individualmente la nanopartícula de oro, que a su vez está enlazada a la molécula orgánica, completando de esta manera el dispositivo electrónico molecular. La principal ventaja de esta técnica de C-AFM modificada respecto al

C-AFM tradicional es que la conductancia de la unión ya no es tan dependiente de la fuerza del contacto mecánico ya que el contacto se realiza mediante un enlace químico, y conociendo el tamaño de la nanopartícula se puede entonces realizar una estimación aproximada del número de moléculas que participan en la unión molecular. A pesar de estas ventajas, las nanopartículas también introducen una interfase adicional que complica el análisis de los resultados, por lo que hay que considerar el efecto de carga de las nanopartículas, la resistencia del contacto entre las nanopartículas y la punta del AFM y las tensiones moleculares causadas por las nanopartículas.¹⁶⁹

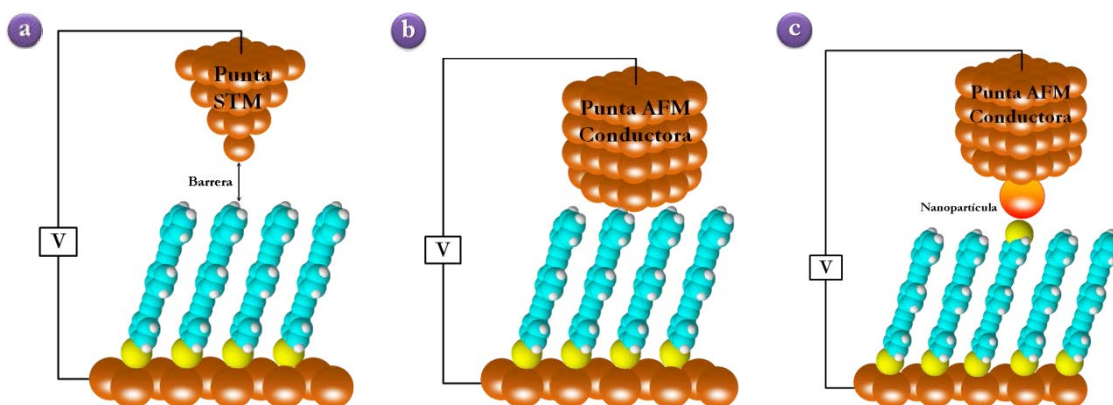


Figura 1.4. Esquema de diferentes uniones moleculares (metal-molécula-metal), donde la punta del SPM actúa como electrodo superior: (a) unión STM, (b) unión C-AFM y (c) unión C-AFM modificada mediante el acoplamiento de una nanopartícula.

Unión por ruptura (*Break Junction*)

La técnica de unión por ruptura mecánica controlada (MCBJ, *mechanically controllable break junction*) fue utilizada por primera vez en 1985 por Moreland y Ekin¹⁷⁰ para estudiar el tunelaje de electrones a través de un contacto puntual a escala atómica. Reed y Tour⁹ la utilizaron de nuevo en 1997 para estudiar la conductancia de uniones moleculares. En esta técnica, un hilo metálico definido litográficamente se coloca sobre un sustrato flexible y un actuador* piezoeléctrico empuja al sustrato a doblarse y estirarse. Finalmente el filamento metálico fijado sobre el sustrato se rompe originando un nanospacio (*nanogap*) donde se ubican las moléculas de interés para establecer la unión molecular, Figura 1.5.a. Las moléculas pueden ser ensambladas dentro del *nanogap* desde una disolución, y el tamaño de este espacio puede ser ajustado por el actuador mediante el registro de la intensidad de corriente por efecto túnel, que permite crear uniones con un tamaño controlado a nivel

* Un actuador piezoeléctrico es un dispositivo que produce un movimiento aprovechando el fenómeno físico de la piezoelectricidad. Estos dispositivos son de gran valor para nanoposicionamientos por el movimiento preciso que resulta al aplicar un campo eléctrico al material.

manométrico en un rango entre 0,5 y 2 nm.^{171,172} Por lo tanto, esta técnica permite fabricar uniones metal-molécula-metal de una única molécula. Es importante resaltar que si se controla el movimiento del actuador piezoeléctrico, el *nanogap* puede abrirse o cerrarse para formar repetidamente un gran número de uniones en una configuración particular y se puede acumular un gran conjunto de datos para un posterior análisis estadístico. No obstante, los inconvenientes de la MCBJ también son evidentes: la geometría local y la configuración en el punto donde se realiza el contacto a menudo son aleatorias y no se pueden controlar por esta técnica. Mediante cálculos teóricos se ha demostrado que tanto la geometría como la configuración de la superficie del electrodo juegan un papel fundamental en la conductancia de una unión molecular individual.^{173,174}

Otras técnicas de unión por ruptura incluyen la ruptura inducida por electromigración (EIBJ)¹⁷⁵⁻¹⁷⁹ o mediante un STM.^{138, 161, 180, 181} El *nanogap* en la técnica EIBJ se forma haciendo pasar una corriente a través de un hilo de oro delgado y litográficamente definido, que se encuentra dispuesto sobre una superficie aislante tal como SiO₂. Una vez se rompe el hilo, este se introduce en una disolución que contiene ditiolos, que se quimisorben entre los contactos a cada lado del *nanogap*. Además, el tamaño del *nanogap* depende del tamaño de la molécula de interés. Una ventaja clave de esta técnica es que permite la incorporación de un tercer electrodo como un electrodo de compuerta, similar al tradicional en los transistores de efecto campo (FET). Lee y col.¹⁷⁹ han mostrado la capacidad para modular la conductancia molecular a través de ditiolos, aplicando un campo eléctrico perpendicular a la trayectoria de la conductancia molecular y haciendo uso del tercer electrodo. Aunque es sencillo experimentalmente, presenta algunas limitaciones en cuanto a la irregularidad de la forma y la longitud del *nanogap*. La rugosidad del borde de los contactos irregulares puede conducir a un campo eléctrico no homogéneo a través de la molécula.

La unión por ruptura con un STM se forma estrellando la punta del STM sobre un sustrato de oro, que se encuentra inmerso en una disolución que contiene las moléculas de interés. La punta es retraída lentamente mientras se forma un filamento de átomos de oro y posteriormente se rompe, creando una ruptura a nivel atómico que permite que una o más moléculas queden atrapadas, Figura 1.5.b. Se realiza un elevado número de experimentos de modo que se efectúa un estudio estadístico de los datos obteniéndose un histograma de conductancia, donde se observan uno o varios picos dependiendo de la configuración del contacto y del número de moléculas atrapadas. En esta técnica las moléculas son medidas en un estado de tensión. El ensanchamiento de los picos de conductancia es causado por

vibraciones moleculares, cambios temporales en las geometrías del contacto molécula-sustrato así como por errores instrumentales. Esta variante fue desarrollada por Xu y Tao¹⁶¹ para mitigar el problema de las uniones fabricadas por STM y evitar de esta manera el espacio de aire o vacío.

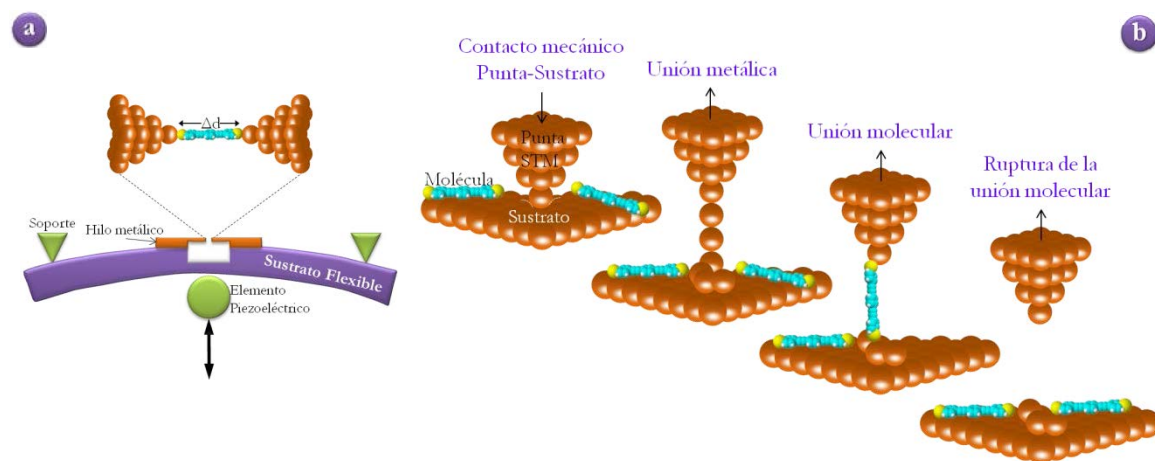


Figura 1.5. (a) Esquema de una unión por ruptura mecánica controlada (MCBJ). (b) Esquema con las etapas para la fabricación de una unión por ruptura con STM.

1.8.2.2. Electrodo superior en sistemas bidimensionales*

La fabricación de uniones moleculares individuales fiables y que su caracterización eléctrica proporcione resultados estadísticamente relevantes es todavía difícil a pesar de los avances tecnológicos, ya que cualquier parámetro a ese nivel de una o unas cuantas moléculas influye de forma drástica en el comportamiento del dispositivo molecular. Consecuentemente, ha tenido que darse un paso hacia atrás para fabricar uniones moleculares de gran superficie que sean más adecuadas para la caracterización de las moléculas y que la conductancia obtenida sea un promedio de muchas moléculas, incluyéndose de esta forma las variaciones en la intensidad de corriente por efecto túnel. Asimismo, con esto se pretende hacer dispositivos que sean tecnológicamente viables, es decir, dispositivos móviles con conexiones sólidas y permanentes. Las técnicas estudiadas en la sección anterior siguen brindando un excelente método para investigar las características $I-V$ del circuito resultante; además se adaptan convenientemente para detectar la conductancia de monocapas como se verá en el desarrollo de esta tesis. A continuación se describen

* Sistemas bidimensionales son dispositivos moleculares en los que solo una dimensión está dentro de la escala de 1 a 10 nanómetros.

algunos métodos para la fabricación de electrodos superiores de gran superficie y por ende la generación completa del dispositivo electrónico molecular.

Método de la gota de mercurio

Una manera simple de formar una unión molecular es colocando una gota de mercurio (Hg) sobre la superficie de una monocapa, convirtiéndose esta gota en el contacto superior, Figura 1.6.^{100, 182} La principal ventaja es que el montaje experimental es sencillo comparado con otros métodos más complejos, como el STM o el C-AFM. Debido a que la tensión asociada con la caída de la gota es alta, esta no penetra dentro de la monocapa y mediante el uso de un microscopio óptico se mide el área de contacto de la gota de Hg y de esta forma se estima el número de moléculas contactadas dentro de la unión. Un problema que suele pasar inadvertido es la capacidad que tiene el Hg para formar óxidos sobre la superficie de la gota antes de que se produzca el contacto con la monocapa, si esto ocurre las propiedades electrónicas del Hg y de la interfase metal-molécula pueden verse afectadas de modo significativo. Además, si se aplica un voltaje a través de la unión, se pueden formar iones Hg^+ que pueden penetrar en la monocapa. Se ha demostrado también que la geometría del contacto de la gota cambia al aplicar el voltaje, conduciendo a cambios en el área de contacto durante un experimento.¹⁸³

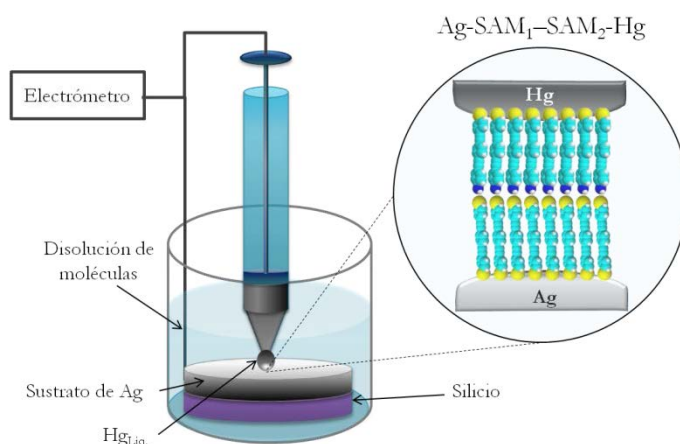


Figura 1.6. Ilustración de la fabricación de una unión molecular de gota de mercurio.¹⁸⁴

Desde el punto de vista práctico las uniones con Hg tienen las desventajas de no ser permanentes al tratarse de un metal líquido. Un inconveniente adicional de este método es la toxicidad del mercurio, y por esta razón su uso es abandonado gradualmente por los diferentes grupos de investigación. Una variante más reciente de este método es reemplazar el mercurio por un nuevo metal que sea menos tóxico, pero también con la característica de ser

líquido a temperatura ambiente. El grupo de Prof. Whitesides introdujo un metal líquido eutéctico de indio y galio con un porcentaje en peso de 75 de Ga y 25 de In (EGaIn) para usarse como electrodo superior en electrónica molecular.^{185, 186} Las uniones fabricadas con EGaIn muestran un buen rendimiento de unión (~90 %) y resultados reproducibles. La desventaja es la formación de una capa de óxido de galio en la exposición con el aire y, como ya se ha comentado anteriormente, esta nueva interfase creada entre el óxido de galio y la molécula interviene en las propiedades eléctricas de la unión molecular. El grupo del Prof. Whitesides ha continuado investigando este tipo de metal como electrodo superior y recientemente ha publicado una caracterización estructural, química y eléctrica de una unión molecular de $\text{Ag}^{\text{TS}*}-\text{S}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3//\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$, de la que se extraen cuatro conclusiones: (i) la composición del óxido es principalmente de Ga_2O_3 y su espesor es en promedio de ~0,7 nm y su crecimiento es auto-limitado; (ii) la estructura y composición (pero no necesariamente el área de contacto) de las uniones se conservan de una unión a otra; (iii) la interfase entre el óxido y el EGaIn es rugosa a escala micrométrica, y (iv) el transporte de carga a través de la unión está dominada por la monocapa autoensamblada de alcanotioles y no por el óxido ni los contaminantes que se absorben en el óxido.¹⁴⁴ Esto último también se cumplió para monocapas autoensambladas de $\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{Fc}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{Fc}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, $\text{S}(\text{CH}_2)_{10}\text{S}$ -trimetilbenzoquinona ó metilbenzoquinona (siendo n el número de metilos, Fc ferroceno y j el número de unidades de ferroceno), entre otros.¹⁴⁵

Evaporación indirecta de metales

La evaporación convencional de metales utilizada en la fabricación del electrodo superior sobre monocapas orgánicas (espesores de pocos nanómetros) previamente ensambladas sobre el electrodo inferior presenta grandes inconvenientes como son el deterioro del orden de la monocapa dentro del ensamblaje o de las moléculas en sí y la penetración de átomos metálicos en forma de filamentos delgados dentro de la monocapa hasta contactar con el electrodo inferior, lo que causa un cortocircuito y un rendimiento del funcionamiento del dispositivo muy bajo. En un reciente análisis estadístico se reportó que el 98,8% de los 13440 dispositivos de alcanotioles fabricados por evaporación de oro se cortocircuitaban, es decir, solo un 1,2% trabajaban correctamente,¹⁸⁷ evidenciando las grandes limitaciones experimentales que tiene la evaporación directa o convencional. Para dar solución a estos inconvenientes surgió la evaporación indirecta, Figura 1.7. En esta técnica se

* TS (*template-stripped*) es un procedimiento para la fabricación del sustrato de plata mediante una plantilla en forma de tiras, este procedimiento está descrito en el artículo de Thuo y col.¹⁹⁹

usa un método de deposición indirecta con el fin de reducir la energía cinética de los átomos incidentes y así, disminuir el daño en el ensamblado molecular.¹⁸⁸ En esta deposición indirecta, la cámara de evaporación se llena con un gas inerte para que solo los átomos de Au que hayan chocado previamente con un átomo de gas inerte (Ar) puedan ser depositados sobre la superficie molecular.^{88, 188, 189} El principal problema de este método es el poco control del espesor de la capa de oro sobre la monocapa, ya que el espesor nominal (~ 600 nm) registrado *in situ* mediante una microbalanza durante el proceso varía en varios órdenes respecto al valor del espesor real (~ 20 nm) obtenido por un perfilómetro.^{188, 190} Además se debe tener un cuidado especial en el secado de las monocapas fabricadas por la técnica LB, ya que si contienen agua, durante el proceso de enfriamiento las trazas de agua se depositan encima de la monocapa y esto conduce a la formación de hidróxidos metálicos en la interfase; por lo que crea una nueva interfase que puede afectar al comportamiento electrónico del dispositivo.¹⁹⁰

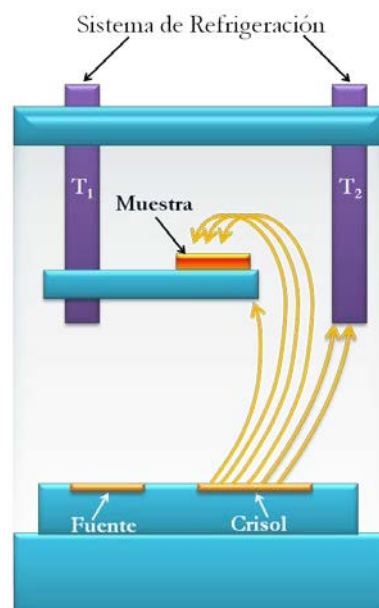


Figura 1.7. Esquema de la cámara para la evaporación indirecta del metal.

Transferencia del electrodo superior desde un sustrato de sacrificio

Las metodologías anteriormente mencionadas para depositar el electrodo superior sobre grandes superficies causan daños en la monocapa, y los resultados muchas veces no son característicos del comportamiento electrónico de una unión molecular. Una manera de abordar este problema es formar el electrodo metálico superior sobre un sustrato de sacrificio y luego transferirlo sobre la monocapa. De esta manera, la energía cinética incidente

y el calor de condensación durante la deposición se disipan lejos de la monocapa molecular, ya que esta energía se supone que es la causante del daño de la monocapa durante la deposición directa. Una vez fabricado el electrodo con las técnicas convencionales de evaporación, este es retirado del sustrato de sacrificio y puesto sobre la monocapa. La cuestión más delicada en esta metodología radica en el método usado para hacer la transferencia del electrodo superior desde el sustrato de sacrificio hasta la monocapa.

La impresión por nanotransferencia (Figura 1.8) es uno de los métodos utilizados para transferir el electrodo superior, fue inicialmente implementado por Loo y col.¹⁹¹ y más tarde mejorado por Niskala y col.¹⁹²

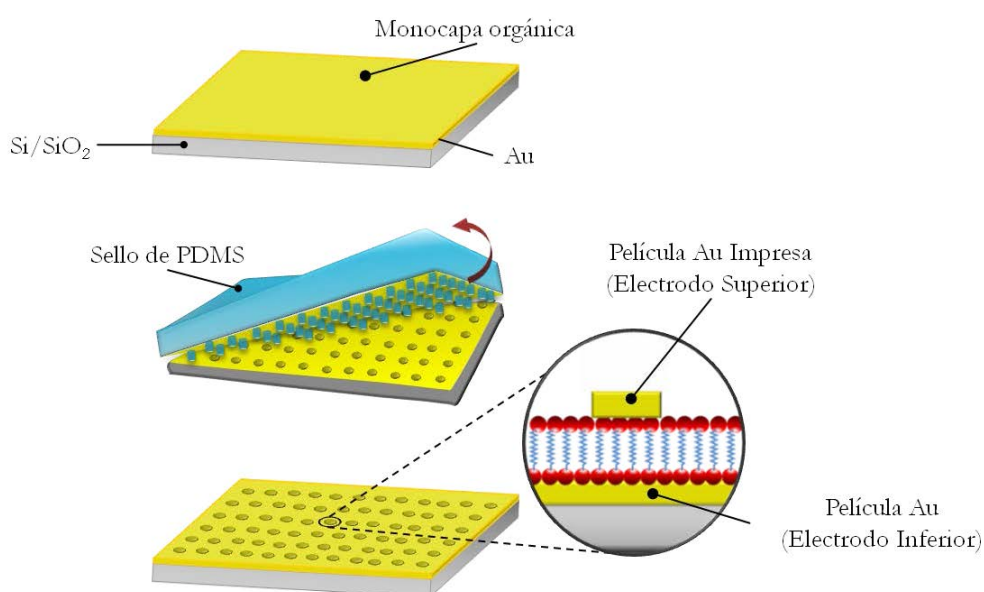


Figura 1.8. Esquema de la metodología de impresión por nanotransferencia para la fabricación del electrodo superior.

En este método se fabrica primero un sello elastomérico de PDMS (polidimetilsiloxano) sobre el que se graba mediante métodos litográficos un patrón de dibujo específico con resolución nanométrica. A continuación, el sello se recubre con una capa de oro y se pone en contacto con una monocapa terminada en tioles, dado que la fuerza de enlace en la interfase molécula-oro es más fuerte que el de la interfase Au-PDMS, la capa de oro permanece sobre la monocapa orgánica cuando el sello es retirado, Figura 1.8. La principal limitación de esta técnica es que el grupo terminal de la monocapa orgánica debe formar un enlace más fuerte con la capa de oro que el PDMS con el oro. Además, para evitar daños en el ensamblaje molecular durante la transferencia del electrodo superior, hay que controlar cuidadosamente la fuerza aplicada entre el sello y la monocapa.

Otro método utilizado para la transferencia del electrodo superior es la técnica LOFO (*Lift-Off, Float-On*), que es similar a la impresión por nanotransferencia, solo que la delgada película del metal es fabricada en un sustrato sólido, como mica. Seguidamente, la delgada película metálica se desprende del sustrato por la inmersión de este dentro de un baño con agua con una inclinación determinada, en este momento la interacción superficial entre el metal y el sustrato permite que la película metálica, que se convertirá en el electrodo superior, quede flotando sobre la superficie de agua. Durante la etapa de flotación en el electrodo superior puede fijarse el electrodo inferior que contiene la monocapa molecular.¹⁹³ El inconveniente de este método es que la película del electrodo superior separada del sustrato se arruga a menudo al contactar con el sustrato que contiene la monocapa.¹⁹³

Una mejora del LOFO es una variante llamada PALO (*Polymer-Assisted Lift-Off*). Con la técnica PALO se resuelve el problema de las arrugas usando una capa de polímero, normalmente PMMA (polimetilmetacrilato), que actúa como soporte para mantener la fina capa metálica fija sobre la superficie del agua durante la remoción del sustrato de sacrificio. El polímero es depositado sobre la capa metálica por *spin coating*.¹⁹⁴ En los comienzos del método PALO, para poder realizar las medidas eléctricas, la sonda de medida debía penetrar físicamente primero la capa de polímero para contactar así con el electrodo metálico superior, lo que en ocasiones causaba daño a las monocapa o se producían cortocircuitos del dispositivo. Recientemente se ha usado una modificación del método de PALO (MoPALO)¹⁹⁵ en la que se supera este inconveniente sustituyendo el polímero (PMMA) por un material fotorresistente que puede estructurarse con litografía. El primer paso, como en cualquier método de transferencia, es la evaporación del metal sobre el sustrato de sacrificio que tiene una máscara o molde con un patrón específico. Estas estructuras metálicas se recubren con un material fotorresistente hidrofóbico, en el que posteriormente se graban por fotolitografía, unos huecos justo en el centro de cada uno de los electrodos metálicos. Para permitir la eliminación del sello del sustrato de sacrificio, primero se sumerge todo el dispositivo en una solución ácida y luego se sumerge en agua para remover el sustrato de sacrificio, e igual que en los métodos anteriores, el electrodo inferior con la monocapa se introduce en el agua y de esta forma permite el contacto con el electrodo superior; el proceso se esquematiza en la Figura 1.9.

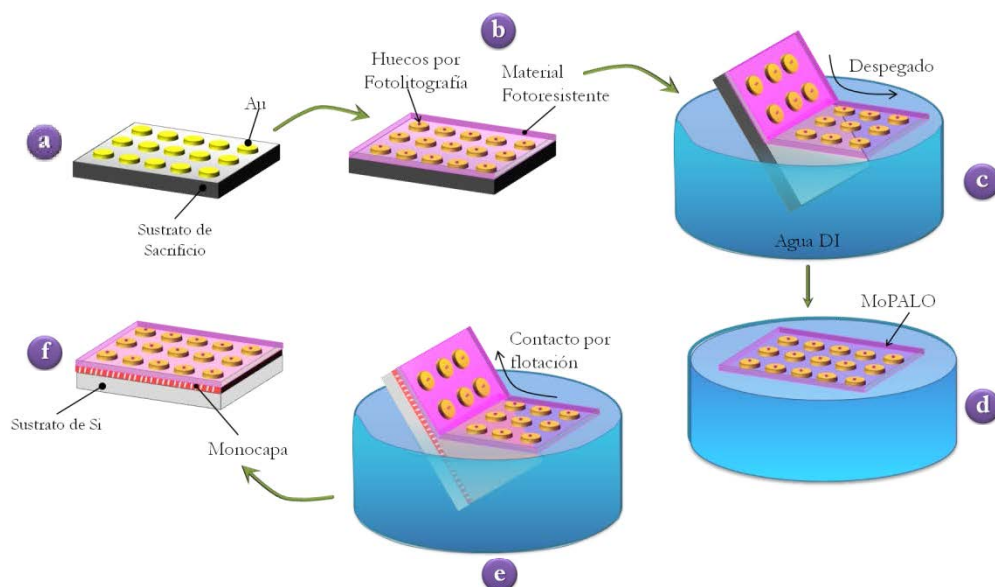


Figura 1.9. Esquema de la modificación del método PALO, MoPALO: (a) evaporación del metal sobre el sustrato de sacrificio, (b) ensamblaje del material fotoresistente (poliimida-PI) y fabricación de los huecos mediante fotolitografía, (c) despegado del PI/Au, (d) la película PI/Au flotando sobre el agua, (e) deposición del PI/Au flotando sobre el sustrato con la monocapa orgánica y (f) unión molecular.

Las medidas eléctricas se efectúan colocando la sonda dentro de los huecos fabricados previamente haciendo contacto con el electrodo superior. El problema de este método es el limitado tamaño del área de contacto y, por lo tanto, no es posible un contacto eléctrico permanente mediante un hilo metálico.¹⁹⁵

Deposición mediada por difusión superficial (SDMD)

El método de SDMD (*Surface-Diffusion-Mediated Deposition*) está catalogado como una de las técnicas blandas de fabricación del electrodo superior y fue implementado por Bonifas y col.¹⁹⁶ Para evitar una interacción directa de la monocapa con los átomos metálicos evaporados, se forma una capa SiO_2 que sobresalga. La formación de una capa metálica sobre la superficie de SiO_2 adyacente y alejada de la monocapa unos 50 nm se lleva a cabo por un método convencional de evaporación de metales. La difusión superficial causa que átomos de la película metálica migren hacia y sobre la monocapa hasta formar el segundo electrodo o electrodo superior, Figura 1.10. Los dispositivos fabricados exhiben un excelente rendimiento (>90%) y reproducibilidad. Las medidas de conductancia se adquieren *in situ* durante el proceso de difusión de los átomos metálicos para formar el electrodo superior, proporcionando de esta manera valores de conductancia de una molécula individual y seguidamente comparaciones cuantitativas a uniones moleculares que contienen desde 10^6 hasta 10^{10} moléculas. Para determinar las propiedades eléctricas en uniones moleculares de una o muy pocas moléculas se registran curvas $I-V$, pero para uniones moleculares de gran

superficie se registran curvas $J-V$, es decir se necesita conocer las dimensiones del dispositivo que se está caracterizando, para así determinar la densidad de corriente (J). El área de contacto en dispositivos fabricados con esta estrategia es de aproximadamente 1 mm de ancho y 150 nm de alto, siendo la altura la longitud de difusión sobre las moléculas y es determinado mediante la técnica de SEM. La determinación de la longitud de difusión debe ser efectuada para cada dispositivo que puede contener desde 6 hasta 9 uniones moleculares, por lo que este requisito se convierte en una desventaja.

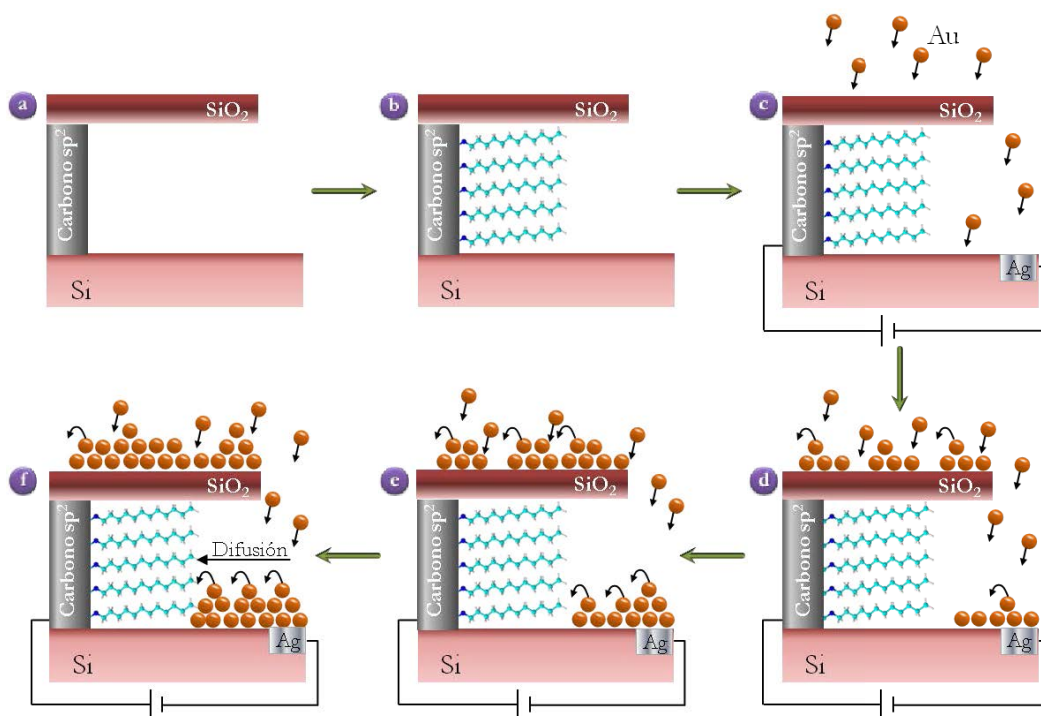


Figura 1.10. Esquema del proceso de fabricación de una SDMD in situ. (a) Fabricación de la solapa de SiO_2 , (b) ensamblaje de la monocapa al sustrato de carbono por electroquímica, (c) conectando los dos electrodos con un hilo conductor, (d) la solapa de SiO_2 prohíbe el impacto directo del Au sobre la monocapa, (e) la difusión superficial de *adatom* de Au durante la deposición causa que la capa de oro migre hacia la monocapa molecular y (f) la deposición de oro adicional permite la deposición de una capa de Au que contacta moléculas individuales que componen la monocapa molecular.¹⁹⁶

Láminas de grafeno

Wang y col.¹⁹⁷ han publicado recientemente una unión molecular basada en láminas de grafeno como electrodo superior (Au-SAM-grafeno-Au), Figura 1.11. La monocapa se deposita sobre el electrodo inferior de Au previamente evaporado sobre un sustrato de Si/ SiO_2 y que tiene un diámetro de 4 μm . Seguidamente se transfiere sobre la monocapa una multicapa de grafeno con un espesor inferior a 10 nm. Finalmente se deposita por evaporación una capa de Au, usando una máscara de sombra, para reducir la resistencia del grafeno durante la caracterización eléctrica. El grafeno protege la monocapa orgánica de los

filamentos metálicos y los cortocircuitos del sistema durante la evaporación de la lámina de oro. Alrededor del 90% de los dispositivos fabricados con alcanotioles y alcanoditioles mediante esta nueva estrategia funcionaron correctamente. Esta metodología surgió para dar solución en parte a los problemas que presentaron los dispositivos basados en polímeros conductores (PEDOT:PSS),²⁴ actuando de igual manera que el grafeno en las uniones moleculares anteriormente explicadas. Las limitaciones observadas para los dispositivos con polímeros conductores se centran en la incapacidad para caracterizar el transporte de carga en moléculas de menos de 2 nm de longitud, debido a la baja conductancia vertical propia del polímero.¹⁹⁸ Asimismo, la hidrofobicidad de los grupos terminales en los alcanotioles hace difícil formar un acoplamiento adecuado con el polímero hidrofílico (PEDOT:PSS). A diferencia de los dispositivos basados en polímeros conductores los basados en grafeno parecen tener un mejor acoplamiento con las moléculas de interés, indistintamente del carácter hidrofílico o hidrofóbico del grupo de anclaje con la molécula. Además, la posibilidad de caracterizar el transporte de carga no se ve influenciada por la longitud de la molécula como en el caso de los dispositivos basados en polímeros conductores.

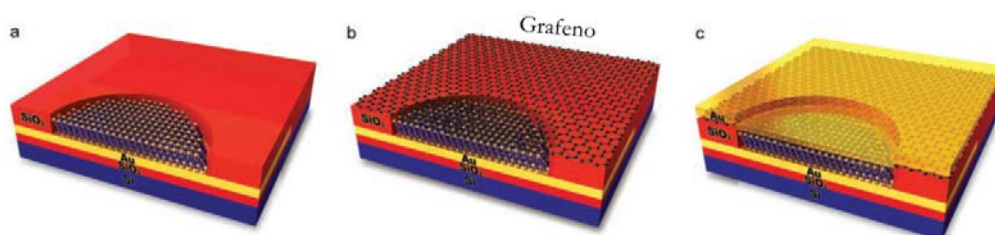


Figura 1.11. Esquema de fabricación de una unión molecular con multicapas de grafeno como electrodo superior.¹⁹⁷

Generación de nanopartículas a partir de películas híbridas LB

Nuestro grupo de investigación también se ha encaminado recientemente en la búsqueda de nuevas estrategias para la fabricación del electrodo metálico superior. El Dr. G. Pera en su tesis doctoral⁹⁸ propuso un método alternativo, que consiste en la generación de nanopartículas metálicas sobre la monocapa LB. Para ello, se disuelve el ácido cloroáurico (HAuCl_4) en agua hasta obtener una concentración de $2 \cdot 10^{-5}$ M, esta disolución se utiliza como la subfase para la fabricación de la película LB híbrida. Los iones de AuCl_4^- de la subfase son los precursores para la generación de las nanopartículas de Au que actuarán como el electrodo superior. La monocapa híbrida fabricada sobre la interfase aire-agua contiene el material orgánico que posee una carga eléctrica positiva que es contraria al ión a

incorporar, de esta manera se establecen interacciones electrostáticas entre ambos y, por lo tanto, el anión será incorporado desde la subfase a la monocapa LB durante el proceso de transferencia. Una vez transferida la película LB sobre un sustrato metálico se procede a irradiar la superficie de la película con una lámpara de luz UV, para la generación de las nanopartículas de oro que actuarán como electrodo superior, Figura 1.12.

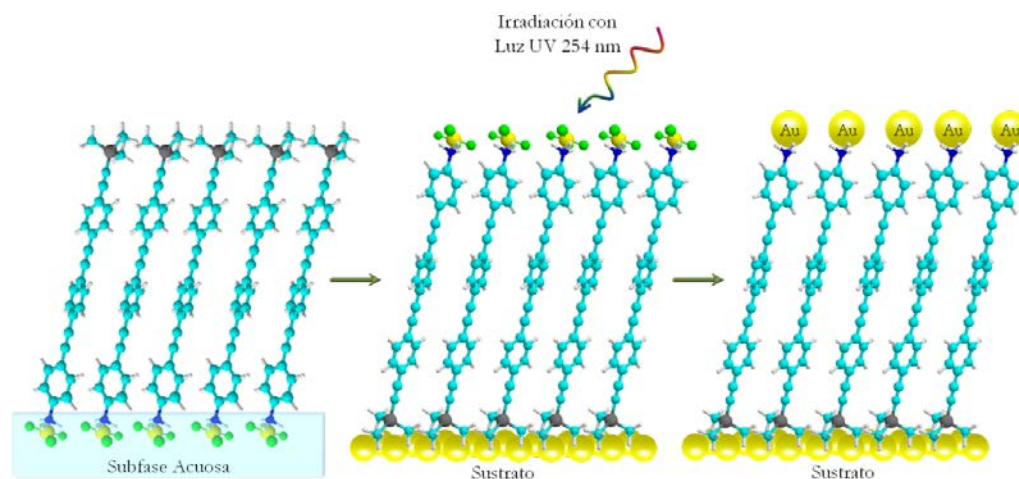


Figura 1.12. Esquema de la generación de nanopartículas de oro metálico mediante la irradiación de una película híbrida de Langmuir-Blodgett que incorpora el precursor metálico.

La dificultad que conlleva este método radica en la necesidad de la existencia de cargas contrarias entre molécula e ión del precursor para que se produzca satisfactoriamente su incorporación a la película LB. Hay que indicar que los resultados obtenidos no muestran una distribución homogénea de las nanopartículas sobre toda la superficie de la película LB. Este método está en una fase inicial de exploración, y se continúan buscando diferentes metales y moléculas que exhiban mejores resultados en cuanto a la posibilidad de que en lugar de formar nanopartículas se generen nanoláminas sobre la superficie de la monocapa. Durante mi trabajo de tesis doctoral también se ha explorado otra alternativa haciendo uso de compuestos organometálicos, que se describirá en el Capítulo 4.

Como se puede ver, cada metodología tiene sus propias ventajas e inconvenientes y hasta el momento aún no existe la metodología perfecta. Por lo tanto, se debe tener cuidado en la interpretación de los datos experimentales, especialmente datos "flamantes" obtenidos con nuevas metodologías. A la vista de lo expuesto, es necesaria una evaluación completa de las contribuciones de cada uno de los componentes de la unión molecular para obtener una interpretación objetiva e imparcial. Por esta razón, nuevas metodologías o mejoras de las ya existentes necesitan ser desarrolladas para alcanzar los objetivos planteados, por lo que tal disciplina continúa siendo una interesante línea de investigación.

1.9. SUMMARY

Chapter 1 aims to offer a brief overview of the field of Molecular Electronics (ME). It is the purpose of this overview that readers who are not familiar with the subject can have a better view of the challenges faced by scientists working in this field. These challenges must be overcome before ME can be incorporated into the market. In this chapter, the basic components of sandwich type devices are reviewed together with the methods employed for fabrication and properties characterization of these devices. However, this chapter is not intended to give a thorough and detailed literature review but to highlight some possible issues related to different experimental paradigms. In particular, emphasis on the importance of the metal-molecule interface nature and on the top-contact electrode problem is placed in order to lay a basis for the work presented in this dissertation.

Nanoscience and Nanotechnology have emerged as powerful tools for the exploration of new properties and phenomena at the scale of atoms and molecules. The growing need for the miniaturization of mechanical and electronic components from the macroscopic to the nanoscopic world because of the social demand for smaller, quicker, and more efficient devices has also boosted the interest in certain nanodisciplines, including nanoelectronics. In particular, molecular electronics uses functional organic molecules as potential circuit components, such as conductors, rectifiers, transistors and logic gates.

The development of molecular electronic technology has been closely related to the advances in synthetic chemistry, which provides access to the new molecular building blocks that may be employed for the construction of such devices. However, the realization of a molecular electronics technology will require control of not only the chemical and physical properties of molecular materials, but also an ability to tailor the architecture of molecular assemblies on surfaces and at interfaces. The possibility of manipulating the matter at the atomic and molecular scale was already pointed out in 1959 by Richard Feynman.⁴ However, at that time the technology available was not capable to manipulate the manner at this level. In the 70s, two significant contributions paved the foundation of ME: Mann and Kuhn⁶ demonstrated tunneling transport through a LB monolayer of alkyl chains, and Aviram and

Ratner⁷ proposed the concept of a molecular rectifying diode, where an acceptor-bridge-donor molecule can play the same role as a p-n semiconductor junction. In the 80s, the invention of the Scanning Tunnelling Microscope (STM) together with the fabrication of self-assembled monolayers (SAM) revolutionized this field allowing that in the 90s, various seminal experimental advances were carried out, including the measurement of electrical properties of single molecules.⁸⁻¹⁰ Since then, ME has attracted the interest of researchers from different disciplines such as physics, chemistry, material science, engineering, etc (Figura 1.1). The downscaling procedure followed in the last decades is reaching its own limits due to physical, technological and economic problems.^{11, 12} This miniaturization process has enabled the follow-up of Moore's law. However, a new approach is needed for the continuation of Moore's law (More Moore: MM) and also for the achievement of devices with new functionalities and properties (More than Moore MtM).

Several grand challenges have been indicated by the ITRS that should be sorted out before molecular electronics can be incorporated into the market. Among the issues identified by the ITRS in 2009 the following are specially worth mentioning: (i) uniformity of contact between metals and molecules, (ii) behaviour of metal-molecule contacts under applied electric fields, (iii) the top electrode deposition onto molecular films without damage to the molecule or penetration of the second metal through the organic film, (iv) assembly strategies for precise placement of molecular materials within device structures.

The fabrication of molecular scale devices requires the manipulation and assembly of organic materials on metal electrodes and semiconducting substrates. In this chapter a review of the most representative methodologies reported so far in the literature have been presented, with special attention to the self-assembly^{54- 58} and Langmuir-Blodgett^{75- 98} technologies as well as to chemical procedures involving the formation of covalent bonds between the organic material and carbon or silicon substrates.⁵⁹⁻⁷⁴

The electronic properties of a two terminal nanodevice, electrode-molecule-electrode, are determined by the interface of the two terminal groups of the molecule and the electrode, with molecular interactions between them ranging from strong covalent bonds to weak van der Waals forces. (TABLA 1.1) Therefore, the role of the interface is, at least, as important as

the molecules themselves, and could determine the electronic behavior of the device. To date, the anchoring group most widely used in the study of electronic transport in molecular junctions is the thiol group assembled on gold. However, certain drawbacks such as surface etching, molecular mobility on the surface and high contact resistance have highlighted the need of exploring other interfaces. Thus, other functional terminal groups such as pyridine,^{106, 112, 113} isonitrile,^{114, 115} amine,^{106, 117, 118} carboxylic acid,^{41, 117} trimethylsilane⁹⁸ and other electrodes such as Pt, Ag, or Pd among others have been reported in the literature.^{21, 114, 133-135} However, the identification of a “universal” contact is yet an open question given the intricacies of controlling the relative energies of the electrode Fermi level and molecular component frontier orbitals under the influence of a bias.

Two different approaches have been used in the literature for the insertion of molecules between the two electrodes: formation of two contacts with a molecular scale gap followed by the attachment of a single molecule or a monomolecular layer between the two electrodes; the other method is the formation of a monomolecular layer on a substrate (bottom contact) followed by the deposition of the second electrode. Although the first method seems quite straightforward, fabrication of reproducible molecular gaps is difficult. In contrast, deposition of a monomolecular layer on a surface is a well-known procedure. In this chapter the most important methods reported in the literature for the deposition of the top-contact electrode have been reviewed, including STM or c-AFM tip (Figura 1.4),^{23, 101, 160-166, 168} break junction (Figura 1.5),^{9, 138, 161, 170-181} liquid metal (mercury drop, Figura 1.6^{100, 182, 183} and EGaIn^{144, 145, 185, 186, 199}), indirect metal evaporation (Figura 1.7),^{88, 187-190} transfer top contact (nanotransfer printing, Figura 1.8^{191, 192} LOFO,¹⁹³ PALO,¹⁹⁴ and MoPALO¹⁹⁵, Figura 1.9), surface-diffusion-mediated deposition (Figura 1.10),¹⁹⁶ graphene film as top electrode (Figura 1.11),¹⁹⁷ and the AuNPs generation from hybrid LB film as top metallic electrode (Figura 1.12).⁹⁸ However, despite 30 years of research efforts the making a reliable top-contact to the monomolecular film remains a not adequately resolved issue. For this reason, methodologies for the deposition of the top-contact electrode need to be developed or improved.

1.10. BIBLIOGRAFÍA

1. Dowling, A., *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*; Royal Society and Royal Academy of Engineering: Vol. 116, **2004**, <http://www.nanotec.org.uk/>.
2. Martín Gago, J. A.; Serena, P. A. *De La Nanociencia a La Nanotecnología: en las Fronteras De La Física Del Estado Sólido*. Revista Española De Física *23*, 3-9, **2009**.
3. McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Progress with Molecular Electronic Junctions: Meeting Experimental Challenges in Design and Fabrication*. Advanced Materials *21*, 4303-4322, **2009**.
4. Feynman, R. P. *There's Plenty of Room at the Bottom*. Engineering and Science *23*, 22-36, **1960**.
5. Siebbeles, L. D. A.; Grozema, F. C. En *Introduction: Molecular Electronics and Molecular Wires*; Siebbeles, L. D. A., Grozema, F. C., Eds.; Charge and Exciton Transport through Molecular Wires; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), pp 1-15, **2011**.
6. Mann, B.; Kuhn, H. *Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers*. Journal of Applied Physics *42*, 4398-4405, **1971**.
7. Aviram, A.; Ratner, M. A. *Molecular Rectifiers*. Chemical Physics Letters *29*, 277-283, **1974**.
8. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Schlittler, R. R.; Chavy, C. *Electronic Transparency of a Single C₆₀ Molecule*. Physical Review Letters *74*, 2102-2105, **1995**.
9. Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Conductance of a Molecular Junction*. Science *278*, 252-254, **1997**.
10. Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T. V.; Sakurai, H. *Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide*. Journal of the American Chemical Society *119*, 10455-10466, **1997**.
11. James, M. *Molecular Electronics. Synthesis and Testing of Components*. Accounts of Chemical Research *33*, 791-804, **2000**.
12. Taur, Y.; Buchanan, D. A.; Chen, W.; Frank, D. J.; Ismail, K. E.; Lo, S. H.; Sai-Halasz, G. A.; Viswanathan, R. G.; Wann, H. J. C.; Wind, S. J. *CMOS Scaling into the Nanometer Regime*. Proceedings of the IEEE *85*, 486-504, **1997**.
13. Cuevas, J. C.; Scheer, E. En *The Birth of Molecular Electronics*; Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment; World Scientific: Singapore; Hackensack, NJ, Vol. 1, pp 3-17, **2010**.
14. Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Molecular Electronics*. Physics Today *56*, 43-49, **2003**.
15. Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Molecular Devices and Machines*. Nano Today *2*, 18-25, **2007**.
16. Balzani, V. *Nanoscience and Nanotechnology: A Personal View of a Chemist*. Small *1*, 278-283, **2005**.
17. Hersam, M.; Reifenberger, R. *Charge Transport through Molecular Junctions*. Materials Research Society Bulletin *29*, 385-390, **2004**.
18. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution Onto Gold*. Journal of the American Chemical Society *111*, 321-335, **1989**.
19. Cygan, M.; Dunbar, T.; Arnold, J.; Bumm, L.; Shedlock, N.; Burgin, T.; Jones II, L.; Allara, D.; Tour, J.; Weiss, P. *Insertion, Conductivity, and Structures of Conjugated Organic Oligomers in Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au (111)*. Journal of the American Chemical Society *120*, 2721-2732, **1998**.
20. Kim, Y.; Hellmuth, T. J.; Bürkle, M.; Pauly, F.; Scheer, E. *Characteristics of Amine-Ended and Thiol-Ended Alkane Single-Molecule Junctions Revealed by Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*. ACS Nano *5*, 4104-4111, **2011**.
21. Kim, B.; Choi, S. H.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *Molecular Tunnel Junctions Based on π -Conjugated Oligoacene Thiols and Dithiols between Ag, Au, and Pt Contacts: Effect of Surface Linking Group and Metal Work Function*. Journal of the American Chemical Society *133*, 19864-19877, **2011**.
22. Wang, W.; Lee, T.; Kretzschmar, I.; Reed, M. A. *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanedithiol Self-Assembled Monolayer*. Nano Letters *4*, 643-646, **2004**.
23. Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A. *Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices*. Physical Review B *68*, 035416 (1-7), **2003**.
24. Akkerman, H. B.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M.; De Boer, B. *Towards Molecular Electronics with Large-Area Molecular Junctions*. Nature *441*, 69-72, **2006**.
25. Nichols, R. J.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Leary, E.; Martin, S.; Bethell, D. *The Experimental Determination of the Conductance of Single Molecules*. Physical Chemistry Chemical Physics *12*, 2801-2815, **2010**.

26. Katsonis, N.; Kudernac, T.; Walko, M.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. *Reversible Conductance Switching of Single Diarylethenes on a Gold Surface*. *Advanced Materials* **18**, 1397-1400, **2006**.
27. Smaali, K.; Lenfant, S.; Karpe, S.; Ocafrain, M.; Blanchard, P.; Deresmes, D.; Godey, S.; Rochefort, A.; Roncali, J.; Vuillaume, D. *High on-off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems*. *ACS Nano* **4**, 2411-2421, **2010**.
28. Zhou, J.; Chen, F.; Xu, B. *Fabrication and Electronic Characterization of Single Molecular Junction Devices: A Comprehensive Approach*. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 10439-10446, **2009**.
29. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. *Chemical Reviews-Columbus* **105**, 1103-1170, **2005**.
30. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Copper, Silver, and Gold*. *Journal of the American Chemical Society* **113**, 7152-7167, **1991**.
31. Ron, H.; Cohen, H.; Matlis, S.; Rappaport, M.; Rubinstein, I. *Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 4. Superior n-Alkanethiol Monolayers on Copper*. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 9861-9869, **1998**.
32. Floridia Addato, M. A.; Rubert, A. A.; Benitez, G.; Fonticelli, M. H.; Carrasco, J.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. *Alkanethiol Adsorption on Platinum: Chain Length Effects on the Quality of Self-Assembled Monolayers*. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17788-17798, **2011**.
33. Petrovykh, D. Y.; Kimura-Suda, H.; Opdahl, A.; Richter, L. J.; Tarlov, M. J.; Whitman, L. J. *Alkanethiols on Platinum: Multicomponent Self-Assembled Monolayers*. *Langmuir* **22**, 2578-2587, **2006**.
34. Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabinyc, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium*. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 2597-2609, **2003**.
35. Carvalho, A.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Delamarche, E. *Self-Assembled Monolayers of Eicosanethiol on Palladium and their use in Microcontact Printing*. *Langmuir* **18**, 2406-2412, **2002**.
36. Magnussen, O. M.; Ocko, B. M.; Deutsch, M.; Regan, M. J.; Pershan, P. S.; Abernathy, D.; Grübel, G.; Legrand, J. F. *Self-Assembly of Organic Films on a Liquid Metal*. *Nature* **384**, 250-252, **1996**.
37. McGuinness, C. L.; Blasini, D.; Masejewski, J. P.; Uppili, S.; Cabarcos, O. M.; Smilgies, D.; Allara, D. L. *Molecular Self-Assembly at Bare Semiconductor Surfaces: Characterization of a Homologous Series of n-Alkanethiolate Monolayers on GaAs (001)*. *ACS Nano* **1**, 30-49, **2007**.
38. Voznyy, O.; Dubowski, J. J. *Structure of Thiol Self-Assembled Monolayers Commensurate with the GaAs (001) Surface*. *Langmuir* **24**, 13299-13305, **2008**.
39. Yamamoto, H.; Butera, R.; Gu, Y.; Waldeck, D. H. *Characterization of the Surface to Thiol Bonding in Self-Assembled Monolayer Films of C12H25SH on InP (100) by Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. *Langmuir* **15**, 8640-8644, **1999**.
40. Schwartzman, M.; Sidorov, V.; Ritter, D.; Paz, Y. *Passivation of InP Surfaces of Electronic Devices by Organothiolated Self-Assembled Monolayers*. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **21**, 148-155, **2003**.
41. Martín, S.; Haiss, W.; Higgins, S.; Cea, P.; López, M. C.; Nichols, R. J. *A Comprehensive Study of the Single Molecule Conductance of a,n-Dicarboxylic Acid-Terminated Alkanes*. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 3941-3948, **2008**.
42. Chung, C.; Lee, M. *Self-Assembled Monolayers of Mercaptoacetic Acid on Ag Powder: Characterization by FT-IR Diffuse Reflection Spectroscopy*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. **25**, 1461-1462, **2004**.
43. Hsu, M. H.; Hu, W. S.; Lin, J. J.; Hsu, Y. J.; Wei, D. H.; Yang, C. W.; Chang, C. S.; Tao, Y. T. *H₂S-Induced Reorganization of Mixed Monolayer of Carboxylic Derivatives on Silver Surface*. *Langmuir* **20**, 3641-3647, **2004**.
44. Cho, C. P.; Tao, Y. T. *Tuning of Metal Work Function with Organic Carboxylates and its Application in Top-Emitting Electroluminescent Devices*. *Langmuir* **23**, 7090-7095, **2007**.
45. Taylor, C. E.; Schwartz, D. K. *Octadecanoic Acid Self-Assembled Monolayer Growth at Sapphire Surfaces*. *Langmuir* **19**, 2665-2672, **2003**.
46. Tao, Y. T.; Yu, S. Y.; Huang, D. C.; Wu, K. Y.; Chen, Y. L. *Approaching Charge Balance in Organic Light-Emitting Diodes by Tuning Charge Injection Barriers with Mixed Monolayers*. *Langmuir* **28**, 424-430, **2011**.
47. Wang M; Liechtü KM; Wang Q; White JM *Self-Assembled Silane Monolayers: Fabrication with Nanoscale Uniformity*. *Langmuir* **21**, 1848-1857, **2005**.
48. Wen, K.; Maoz, R.; Cohen, H.; Sagiv, J.; Gibaud, A.; Desert, A.; Ocko, B. M. *Postassembly Chemical Modification of a Highly Ordered Organosilane Multilayer: New Insights into the Structure, Bonding, and Dynamics of Self-Assembling Silane Monolayers*. *ACS Nano* **2**, 579-599, **2008**.

49. Brown, L. O.; Hutchison, J. E. *Formation and Electron Diffraction Studies of Ordered 2-D and 3-D Superlattices of Amine-Stabilized Gold Nanocrystals*. The Journal of Physical Chemistry B *105*, 8911-8916, **2001**.
50. Benitez, J.; Kopta, S.; Ogletree, D.; Salmeron, M. *Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers of Octadecylamine on Mica using Hydrophobic Solvents*. Langmuir *18*, 6096-6100, **2002**.
51. Hickman, J. J.; Laibinis, P. E.; Auerbach, D. I.; Zou, C.; Gardner, T. J.; Whitesides, G. M.; Wrighton, M. S. *Toward Orthogonal Self-Assembly of Redox-Active Molecules on Platinum and Gold: Selective Reaction of Disulfide with Gold and Isocyanide with Platinum*. Langmuir *8*, 357-359, **1992**.
52. Kim, S.; Ihm, K.; Kang, T. H.; Hwang, S.; Joo, S. W. *Binding Property and Structure of Aromatic Isocyanide self-assembly Monolayers on Ag and Au Surfaces*. Surface and Interface Analysis *37*, 294-299, **2005**.
53. Chen, J.; Calvet, L.; Reed, M.; Carr, D.; Grubisha, D.; Bennett, D. *Electronic Transport through metal-1, 4-Phenylene diisocyanide-metal Junctions*. Chemical Physics Letters *313*, 741-748, **1999**.
54. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*. Journal of the American Chemical Society *105*, 4481-4483, **1983**.
55. Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. *Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers*. Journal of the American Chemical Society *117*, 12528-12536, **1995**.
56. Aqua, T.; Cohen, H.; Vilan, A.; Naaman, R. *Long-Range Substrate Effects on the Stability and Reactivity of Thiolated Self-Assembled Monolayers*. The Journal of Physical Chemistry C *111*, 16313-16318, **2007**.
57. Carot, M. L.; Esplandiu, M. J.; Cometto, F. P.; Patrino, E. M.; Macagno, V. A. *Reactivity of 1, 8-Octanedithiol Monolayers on Au (111): Experimental and Theoretical Investigation*. Journal of Electroanalytical Chemistry *579*, 13-23, **2005**.
58. Esplandiu, M. J.; Carot, M. L.; Cometto, F. P.; Macagno, V. A.; Patrino, E. M. *Electrochemical STM Investigation of 1, 8-Octanedithiol Monolayers on Au (111): Experimental and Theoretical Study*. Surface Science *600*, 155-172, **2006**.
59. Hamers, R. J.; Coulter, S. K.; Ellison, M. D.; Hovis, J. S.; Padowitz, D. F.; Schwartz, M. P.; Greenlief, C. M.; Russell Jr, J. N. *Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces*. Accounts of Chemical Research *33*, 617-624, **2000**.
60. Schwartz, M. P.; Halter, R. J.; McMahon, R. J.; Hamers, R. J. *Formation of an Atomically Abrupt Interface between a Polycyclic Aromatic Molecule and the Silicon (001) Surface Via Direct Si-C Linkage*. The Journal of Physical Chemistry B *107*, 224-228, **2003**.
61. Sieval, A. B.; Opitz, R.; Maas, H. P. A.; Schoeman, M. G.; Meijer, G.; Vergeldt, F. J.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R. *Monolayers of 1-Alkynes on the H-Terminated Si (100) Surface*. Langmuir *16*, 10359-10368, **2000**.
62. Guisinger, N. P.; Greene, M. E.; Basu, R.; Baluch, A. S.; Hersam, M. C. *Room Temperature Negative Differential Resistance through Individual Organic Molecules on Silicon Surfaces*. Nano Letters *4*, 55-59, **2004**.
63. Kinser, C. R.; Schmitz, M. J.; Hersam, M. C. *Conductive Atomic Force Microscope Nanopatterning of Hydrogen-Passivated Silicon in Inert Organic Solvents*. Nano Letters *5*, 91-95, **2005**.
64. Yan, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L. *All-Carbon Molecular Tunnel Junctions*. Journal of the American Chemical Society *133*, 19168-19177, **2011**.
65. McCreery, R. L. *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*. Chemical Reviews *108*, 2646-2687, **2008**.
66. Brooksby, P. A.; Downard, A. J.; Samuel, S. *Effect of Applied Potential on Arylmethyl Films Oxidatively Grafted to Carbon Surfaces*. Langmuir *21*, 11304-11311, **2005**.
67. Combellas, C.; Jiang, D.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. *Steric Effects in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces*. Langmuir *25*, 286-293, **2009**.
68. Yu, S. S. C.; Downard, A. J. *Photochemical Grafting and Activation of Organic Layers on Glassy Carbon and Pyrolyzed Photoresist Films*. Langmuir *23*, 4662-4668, **2007**.
69. Ssenyange, S.; Anariba, F.; Bocian, D. F.; McCreery, R. L. *Covalent Bonding of Alkene and Alkyne Reagents to Graphitic Carbon Surfaces*. Langmuir *21*, 11105-11112, **2005**.
70. Ranganathan, S.; Steidel, I.; Anariba, F.; McCreery, R. L. *Covalently Bonded Organic Monolayers on a Carbon Substrate: A New Paradigm for Molecular Electronics*. Nano Letters *1*, 491-494, **2001**.
71. Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M. *Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications*. Journal of the Electrochemical Society *147*, 277-282, **2000**.
72. Ranganathan, S.; McCreery, R. L. *Electroanalytical Performance of Carbon Films with Near-Atomic Flatness*. Analytical Chemistry *73*, 893-900, **2001**.
73. Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. *Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy "scratching"*. Analytical Chemistry *75*, 3837-3844, **2003**.
74. Wang, D.; Buriak, J. M. *Trapping Silicon Surface-Based Radicals*. Langmuir *22*, 6214-6221, **2006**.

75. Geddes, N.; Sambles, J.; Martin, A. *Organic Molecular Rectifiers*. *Advanced Materials for Optics and Electronics* 5, 305-320, **1995**.
76. Paul, S.; Pearson, C.; Molloy, A.; Cousins, M.; Green, M.; Koliopoulou, S.; Dimitrakis, P.; Normand, P.; Tsoukalas, D.; Petty, M. *Langmuir-Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and their Application to Electronic Memory Structures*. *Nano Letters* 3, 533-536, **2003**.
77. Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. *Preparation of Ordered Films Containing a Phenylene Ethynylene Oligomer by the Langmuir-Blodgett Technique*. *The Journal of Physical Chemistry B* 111, 7201-7209, **2007**.
78. Villares, A. *Fabricación de Hilos Moleculares mediante las Técnicas de Langmuir-Blodgett y de Auto-Ensamblaje*. Tesis Doctoral: Universidad de Zaragoza, Zaragoza, **2008**.
79. Villares, A.; Lydon, D. P.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Low, P. J.; Cea, P. *Langmuir-Blodgett Films Incorporating Molecular Wire Candidates of Ester-Substituted Oligo(Phenylene-Ethynylene) Derivatives*. *Surface Science* 602, 3683-3687, **2008**.
80. Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F.; Cea, P. *Characterization and Conductivity of Langmuir-Blodgett Films Prepared from an Amine-Substituted Oligo(Phenylene Ethynylene)*. *Chemistry of Materials* 20, 258-264, **2008**.
81. Wei, Z.; Xu, W.; Hu, W.; Zhu, D. *Langmuir-Blodgett Monolayer as an Efficient p-Conducting Channel of Ambipolar Organic Transistors and a Template for n-Type Molecular Alignment*. *Langmuir* 25, 3349-3351, **2009**.
82. Hussain, S. A.; Bhattacharjee, D. *Langmuir-Blodgett Films and Molecular Electronics*. *Modern Physics Letters B* 23, 3437-3451, **2009**.
83. Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. *Fabrication, Characterization, and Electrical Properties of Langmuir-Blodgett Films of an Acid Terminated Phenylene-Ethynylene Oligomer*. *Chemistry of Materials* 22, 2041-2049, **2010**.
84. Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films using a New Linker: Trimethylsilane*. *Chemistry - A European Journal* 16, 13398-13405, **2010**.
85. Metzger, R. M.; Mattern, D. L. En *Unimolecular Electronic Devices*; Metzger, R. M., Ed.; Unimolecular and Supramolecular Electronics II: Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces; Springer Verlag: Berlin (Germany), pp 39-84, **2012**.
86. Polymeropoulos, E.; Mobius, D.; Kuhn, H. *Monolayer Assemblies with Functional Units of Sensitizing and Conducting Molecular Components: Photovoltage, Dark Conduction and Photoconduction in Systems with Aluminium and Barium Electrodes*. *Thin Solid Films* 68, 173-190, **1980**.
87. Vuillaume, D.; Chen, B.; Metzger, R. M. *Electron Transfer through a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide*. *Langmuir* 15, 4011-4017, **1999**.
88. Xu, T.; Peterson, I. R.; Lakshmikantham, M.; Metzger, R. M. *Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide between Gold Electrodes*. *Angewandte Chemie* 113, 1799-1802, **2001**.
89. Metzger, R. M.; Xu, T.; Peterson, I. R. *Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes*. *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 7280-7290, **2001**.
90. Collier, C.; Wong, E.; Belohradský, M.; Raymo, F.; Stoddart, J.; Kuekes, P.; Williams, R.; Heath, J. *Electronically Configurable Molecular-Based Logic Gates*. *Science* 285, 391-394, **1999**.
91. Wong, E. W.; Collier, C. P.; Behloradský, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Fabrication and Transport Properties of Single-Molecule-Thick Electrochemical Junctions*. *Journal of the American Chemical Society* 122, 5831-5840, **2000**.
92. Pease, A. R.; Jeppesen, J. O.; Stoddart, J. F.; Luo, Y.; Collier, C. P.; Heath, J. R. *Switching Devices Based on Interlocked Molecules*. *Accounts of Chemical Research* 34, 433-444, **2001**.
93. Collier, C. P.; Jeppesen, J. O.; Luo, Y.; Perkins, J.; Wong, E. W.; Heath, J. R.; Stoddart, J. F. *Molecular-Based Electronically Switchable Tunnel Junction Devices*. *Journal of the American Chemical Society* 123, 12632-12641, **2001**.
94. Stewart, D.; Ohlberg, D.; Beck, P.; Chen, Y.; Williams, R. S.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K.; Stoddart, J. F. *Molecule-Independent Electrical Switching in Pt/organic monolayer/Ti Devices*. *Nano Letters* 4, 133-136, **2004**.
95. Lau, C. N.; Stewart, D. R.; Williams, R. S.; Bockrath, M. *Direct Observation of Nanoscale Switching Centers in metal/molecule/metal Structures*. *Nano Letters* 4, 569-572, **2004**.
96. Villares, A.; Pera, G.; Lydon, D. P.; López, M. C.; Low, P. J.; Cea, P. *Mixing Behaviour of a Conjugated Molecular Wire Candidate and an Insulating Fatty Acid within Langmuir-Blodgett Films*. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 346, 170-176, **2009**.
97. Pera, G.; Villares, A.; López, M. C.; Cea, P.; Lydon, D. P.; Low, P. J. *Preparation and Characterization of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films from a Nitrile-Terminated Tolane*. *Chemistry of Materials* 19, 857-864, **2007**.

98. Pera, G. *Estudio de Compuestos Orgánicos Altamente Conjugados para la Fabricación de Nanodispositivos Electrónicos*, Tesis Doctoral: Universidad de Zaragoza, Zaragoza, **2011**.
99. Karthäuser, S. *Control of Molecule-Based Transport for Future Molecular Devices*. Journal of Physics: Condensed Matter **23**, 013001, **2011**.
100. Akkerman, H. B.; de Boer, B. *Electrical Conduction through Single Molecules and Self-Assembled Monolayers*. Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 013001, **2008**.
101. Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity*. Science **294**, 571-574, **2001**.
102. Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules*. Advanced Materials **15**, 1881-1890, **2003**.
103. Tao, N. J. *Electron Transport in Molecular Junctions*. **1**, 173-181, **2006**.
104. Bratkovsky, A. M.; Kornilovitch, P. E. *Effects of Gating and Contact Geometry on Current through Conjugated Molecules Covalently Bonded to Electrodes*. Physical Review B **67**, 115307-115314, **2003**.
105. Perrine, T. M.; Dunietz, B. D. *Single-Molecule Field-Effect Transistors: A Computational Study of the Effects of Contact Geometry and Gating-Field Orientation on Conductance-Switching Properties*. Physical Review B **75**, 195319-195324, **2007**.
106. Hong, W.; Manrique, D. Z.; Moreno-Garcia, P.; Gulcur, M.; Mishchenko, A.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R.; Wandlowski, T. *Single Molecular Conductance of Tolanes: An Experimental and Theoretical Study on the Junction Evolution in Dependence on the Anchoring Group*. Journal of the American Chemical Society **134**, 2292-2304, **2012**.
107. Lörtscher, E.; Cho, C. J.; Mayor, M.; Tschudy, M.; Rettner, C.; Riel, H. *Influence of the Anchor Group on Charge Transport through Single-Molecule Junctions*. ChemPhysChem **12**, 1677-1682, **2011**.
108. Zotti, L. A.; Kirchner, T.; Cuevas, J. C.; Pauly, F.; Huhn, T.; Scheer, E.; Erbe, A. *Revealing the Role of Anchoring Groups in the Electrical Conduction through Single-Molecule Junctions*. Small **6**, 1529-1535, **2010**.
109. Yaliraki, S. N.; Kemp, M.; Ratner, M. A. *Conductance of Molecular Wires: Influence of Molecule-Electrode Binding*. Journal of the American Chemical Society **121**, 3428-3434, **1999**.
110. Di Ventra, M.; Lang, N. D. *Transport in Nanoscale Conductors from First Principles*. Physical Review B **65**, 045402-1-045402-8, **2001**.
111. Patrone, L.; Palacin, S.; Bourgoin, J. *Direct Comparison of the Electronic Coupling Efficiency of Sulfur and Selenium Alligator Clips for Molecules Adsorbed Onto Gold Electrodes*. Applied Surface Science **212**, 446-451, **2003**.
112. Xu, B.; Xiao, X.; Tao, N. J. *Measurements of Single-Molecule Electromechanical Properties*. Journal of the American Chemical Society **125**, 16164-16165, **2003**.
113. Kamenetska, M.; Quek, S. Y.; Whalley, A.; Steigerwald, M.; Choi, H.; Louie, S. G.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M.; Neaton, J.; Venkataraman, L. *Conductance and Geometry of Pyridine-Linked Single-Molecule Junctions*. Journal of the American Chemical Society **132**, 6817-6821, **2010**.
114. Beebe, J. M.; Engelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *Contact Resistance in Metal-Molecule-Metal Junctions Based on Aliphatic SAMs: Effects of Surface Linker and Metal Work Function*. Journal of the American Chemical Society **124**, 11268-11269, **2002**.
115. Kim, B.; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *Correlation between HOMO Alignment and Contact Resistance in Molecular Junctions: Aromatic Thiols Versus Aromatic Isocyanides*. Journal of the American Chemical Society **128**, 4970-4971, **2006**.
116. Yasuda, S.; Yoshida, S.; Sasaki, J.; Okutsu, Y.; Nakamura, T.; Taninaka, A.; Takeuchi, O.; Shigekawa, H. *Bond Fluctuation of S/Se Anchoring Observed in Single-Molecule Conductance Measurements using the Point Contact Method with Scanning Tunneling Microscopy*. Journal of the American Chemical Society **128**, 7746-7747, **2006**.
117. Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. *Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules*. Journal of the American Chemical Society **128**, 15874-15881, **2006**.
118. Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance*. Nano Letters **6**, 458-462, **2006**.
119. Li, X.; He, J.; Hihath, J.; Xu, B.; Lindsay, S. M.; Tao, N. *Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule-Electrode Contacts*. Journal of the American Chemical Society **128**, 2135-2141, **2006**.
120. Roper, M. G.; Skegg, M. P.; Fisher, C. J.; Lee, J. J.; Dhanak, V. R.; Woodruff, D. P.; Jones, R. G. *Atop Adsorption Site of Sulphur Head Groups in Gold-Thiolate Self-Assembled Monolayers*. Chemical Physics Letters **389**, 87-91, **2004**.
121. Li, C.; Pobelov, I.; Wandlowski, T.; Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *Charge Transport in Single Au| Alkanedithiol| Au Junctions: Coordination Geometries and Conformational Degrees of Freedom*. Journal of the American Chemical Society **130**, 318-326, **2008**.

122. Ulrich, J.; Esrail, D.; Pontius, W.; Venkataraman, L.; Millar, D.; Doerrler, L. H. *Variability of Conductance in Molecular Junctions*. The Journal of Physical Chemistry B *110*, 2462-2466, **2006**.
123. Müller, K. H. *Effect of the Atomic Configuration of Gold Electrodes on the Electrical Conduction of Alkanedithiol Molecules*. Physical Review B *73*, 045403 (1-6), **2006**.
124. Arroyo, C. R.; Leary, E.; Castellanos-Gómez, A.; Rubio-Bollinger, G.; González, M. T.; Agrait, N. *Influence of Binding Groups on Molecular Junction Formation*. Journal of the American Chemical Society *133*, 14313-14319, **2011**.
125. Quek, S. Y.; Venkataraman, L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B. *Amine-Gold Linked Single-Molecule Circuits: Experiment and Theory*. Nano Letters *7*, 3477-3482, **2007**.
126. Baheti, K.; Malen, J. A.; Doak, P.; Reddy, P.; Jang, S. Y.; Tilley, T. D.; Majumdar, A.; Segalman, R. A. *Probing the Chemistry of Molecular Heterojunctions using Thermoelectricity*. Nano Letters *8*, 715-719, **2008**.
127. Dell'Angela, M.; Kladnik, G.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Kamenetska, M.; Tamblyn, I.; Quek, S.; Neaton, J.; Cvetko, D.; Morgante, A. *Relating Energy Level Alignment and Amine-Linked Single Molecule Junction Conductance*. Nano Letters *10*, 2470-2474, **2010**.
128. Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Vonlanthen, D.; Bürkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *Single-Molecule Junctions Based on Nitrile-Terminated Biphenyls: A Promising New Anchoring Group*. Journal of the American Chemical Society *133*, 184-187, **2011**.
129. Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J.; Venkataraman, L. *Mechanically Controlled Binary Conductance Switching of a Single-Molecule Junction*. Nature Nanotechnology *4*, 230-234, **2009**.
130. Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *Conduction Properties of Bipyridinium-Functionalized Molecular Wires*. Journal of the American Chemical Society *130*, 9013-9018, **2008**.
131. Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; García-Suárez, V. M.; Lambert, C. J. *Oligoynne Single Molecule Wires*. Journal of the American Chemical Society *131*, 15647-15654, **2009**.
132. Kamenetska, M.; Koentopp, M.; Whalley, A. C.; Park, Y. S.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. *Formation and Evolution of Single-Molecule Junctions*. Physical Review Letters *102*, 126803 (1-4), **2009**.
133. Kiguchi, M.; Miura, S.; Hara, K.; Sawamura, M.; Murakoshi, K. *Conductance of Single 1, 4-Disubstituted Benzene Molecules Anchored to Pt Electrodes*. Applied Physics Letters *91*, 053110 (1-3), **2007**.
134. Kiguchi, M.; Miura, S.; Takahashi, T.; Hara, K.; Sawamura, M.; Murakoshi, K. *Conductance of Single 1, 4-Benzenediamine Molecule Bridging between Au and Pt Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry C *112*, 13349-13352, **2008**.
135. Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. *Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance*. Journal of the American Chemical Society *126*, 14287-14296, **2004**.
136. Danilov, A.; Kubatkin, S.; Kafanov, S.; Hedegård, P.; Stühr-Hansen, N.; Moth-Poulsen, K.; Bjørnholm, T. *Electronic Transport in Single Molecule Junctions: Control of the Molecule-Electrode Coupling through Intramolecular Tunneling Barriers*. Nano Letters *8*, 1-5, **2008**.
137. Weber, H.; Reichert, J.; Weigend, F.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Mayor, M.; Ahlrichs, R.; Löhneysen, H. *Electronic Transport through Single Conjugated Molecules*. Chemical Physics *281*, 113-125, **2002**.
138. Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Dependence of Single-Molecule Junction Conductance on Molecular Conformation*. Nature *442*, 904-907, **2006**.
139. Kiguchi, M.; Tal, O.; Wohlthat, S.; Pauly, F.; Krieger, M.; Djukic, D.; Cuevas, J.; Van Ruitenbeek, J. *Highly Conductive Molecular Junctions Based on Direct Binding of Benzene to Platinum Electrodes*. Physical Review Letters *101*, 46801-46804, **2008**.
140. Tal, O.; Kiguchi, M.; Thijssen, W. H. A.; Djukic, D.; Untiedt, C.; Smit, R. H. M.; Van Ruitenbeek, J. M. *Molecular Signature of Highly Conductive Metal-Molecule-Metal Junctions*. Physical Review B *80*, 085427-(1-8), **2009**.
141. Kaneko, S.; Nakazumi, T.; Kiguchi, M. *Fabrication of a Well-Defined Single Benzene Molecule Junction using Ag Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry Letters *1*, 3520-3523, **2010**.
142. Li, Y.; Wei, P.; Bai, M.; Shen, Z.; Sanvito, S.; Hou, S. *Contact Geometry and Electronic Transport Properties of Ag-benzene-Ag Molecular Junctions*. Chemical Physics *397*, 82-86, **2012**.
143. Tran, E.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *Electron Transfer in a Hg-SAM//SAM-Hg Junction Mediated by Redox Centers*. Angewandte Chemie International Edition *43*, 3835-3839, **2004**.
144. Cademartiri, L.; Thuo, M. M.; Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Tricard, S.; Barber, J. R.; Sodhi, R.; Brodersen, P. M.; Kim, C.; Chiechi, R. *The Electrical Resistance of Ag TS-S (CH₂)_{n-1} CH₃/Ga₂O₃/EGaIn Tunneling Junctions*. The Journal of Physical Chemistry C *116*, 10848-10860, **2012**.
145. Reus, W. F.; Thuo, M. M.; Shapiro, N. D.; Nijhuis, C. A.; Whitesides, G. M. *The SAM, Not the Electrodes, Dominates Charge Transport in Metal-Monolayer/Ga₂O₃/Gallium-Indium Eutectic Junctions*. ACS Nano **2012**.

146. Metzger, R. M. *Unimolecular Electrical Rectifiers*. *Chemical Reviews* 103, 3803-3834, **2003**.
147. Wong, E. W.; Collier, C. P.; Behloradský, M.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Fabrication and Transport Properties of Single-Molecule-Thick Electrochemical Junctions*. *Journal of the American Chemical Society* 122, 5831-5840, **2000**.
148. Wang, W.; Scott, A.; Gergel-Hackett, N.; Hacker, C. A.; Janes, D. B.; Richter, C. A. *Probing Molecules in Integrated Silicon-Molecule-Metal Junctions by Inelastic Tunneling Spectroscopy*. *Nano Letters* 8, 478-484, **2008**.
149. Gergel-Hackett, N.; Aguilar, I.; Richter, C. A. *Engineering the Electron Transport of Silicon-Based Molecular Electronic Devices Via Molecular Dipoles*. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 21708-21714, **2010**.
150. Coll, M.; Gergel-Hackett, N.; Richter, C. A.; Hacker, C. A. *Structural and Electrical Properties of Flip Chip Laminated Metal-Molecule-Silicon Structures Varying Molecular Backbone and Atomic Tether*. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 24353-24365, **2011**.
151. Neshet, G.; Shpaisman, H.; Cahen, D. *Effect of Chemical Bond Type on Electron Transport in GaAs-Chemical Bond-alkyl/Hg Junctions*. *Journal of the American Chemical Society* 129, 734-735, **2007**.
152. Peczonczyk, S. L.; Mukherjee, J.; Carim, A. I.; Maldonado, S. *Wet Chemical Functionalization of III-V Semiconductor Surfaces: Alkylation of Gallium Arsenide and Gallium Nitride by a Grignard Reaction Sequence*. *Langmuir* 28, 4672-4682, **2012**.
153. Bof Bufon, C. C.; Ariaz Espinoza, J. D.; Thurmer, D. J.; Bauer, M.; Deneke, C.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Schmidt, O. G. *Hybrid Organic/Inorganic Molecular Heterojunctions Based on Strained Nanomembranes*. *Nano Letters* 11, 3727-3733, **2011**.
154. Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing*. *Science* 289, 94-97, **2000**.
155. Cao, Q.; Rogers, J. A. *Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects*. *Advanced Materials* 21, 29-53, **2009**.
156. He, Y.; Dong, H.; Li, T.; Wang, C.; Shao, W.; Zhang, Y.; Jiang, L.; Hu, W. *Graphene and Graphene Oxide Nanogap Electrodes Fabricated by Atomic Force Microscopy Nanolithography*. *Applied Physics Letters* 97, 133301 (1-3), **2010**.
157. Wang, Q. H.; Hersam, M. C. *Room-Temperature Molecular-Resolution Characterization of Self-Assembled Organic Monolayers on Epitaxial Graphene*. *Nature Chemistry* 1, 206-211, **2009**.
158. Park, J. U.; Nam, S. W.; Lee, M. S.; Lieber, C. M. *Synthesis of Monolithic graphene-graphite Integrated Electronics*. *Nature Materials* 11, 120-125, **2011**.
159. Li, T.; Hauptmann, J. R.; Wei, Z.; Petersen, S.; Bovet, N.; Vosch, T.; Nygård, J.; Hu, W.; Liu, Y.; Bjørnholm, T. *Solution-Processed Ultrathin Chemically Derived Graphene Films as Soft Top Contacts for Solid-State Molecular Electronic Junctions*. *Advanced Materials* 24, 1333-1339, **2012**.
160. Kumar, A. S.; Ye, T.; Takami, T.; Yu, B. C.; Flatt, A. K.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments*. *Nano Letters* 8, 1644-1648, **2008**.
161. Xu, B.; Tao, N. J. *Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions*. *Science* 301, 1221-1223, **2003**.
162. Chen, F.; Hihath, J.; Huang, Z.; Li, X.; Tao, N. *Measurement of Single-Molecule Conductance*. *Annual Review of Physical Chemistry* 58, 535-564, **2007**.
163. Bumm, L.; Arnold, J.; Dunbar, T.; Allara, D.; Weiss, P. *Electron Transfer through Organic Molecules*. *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 8122-8127, **1999**.
164. Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *Fabrication and Characterization of Metal-Molecule-Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy*. *Journal of the American Chemical Society* 123, 5549-5556, **2001**.
165. Wold, D. J.; Haag, R.; Rampi, M. A.; Frisbie, C. D. *Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated Versus Saturated Molecular Junctions*. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 2813-2816, **2002**.
166. Ishida, T.; Mizutani, W.; LIANG, T. T. Z. U.; Azechara, H.; Miyake, K.; Sasaki, S.; Tokumoto, H. *Conductive Probe AFM Measurements of Conjugated Molecular Wires*. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1006, 164-186, **2003**.
167. Son, K. A.; Kim, H.; Houston, J. *Role of Stress on Charge Transfer through Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au*. *Physical Review Letters* 86, 5357-5360, **2001**.
168. Morita, T.; Lindsay, S. *Determination of Single Molecule Conductances of Alkanedithiols by Conducting-Atomic Force Microscopy with Large Gold Nanoparticles*. *Journal of the American Chemical Society* 129, 7262-7263, **2007**.
169. Dadosh, T.; Gordin, Y.; Krahn, R.; Khivrich, I.; Mahalu, D.; Frydman, V.; Sperling, J.; Yacoby, A.; Bar-Joseph, I. *Measurement of the Conductance of Single Conjugated Molecules*. *Nature* 436, 677-680, **2005**.
170. Moreland, J.; Ekin, J. *Electron Tunneling Experiments using Nb-Sn "break" junctions*. *Journal of Applied Physics* 58, 3888-3895, **1985**.

171. González, M. T.; Wu, S.; Huber, R.; Van Der Molen, S. J.; Schönenberger, C.; Calame, M. *Electrical Conductance of Molecular Junctions by a Robust Statistical Analysis*. Nano Letters 6, 2238-2242, **2006**.
172. Vrouwe, S.; Van der Giessen, E.; Van der Molen, S.; Dulic, D.; Trouwborst, M.; Van Wees, B. *Mechanics of Lithographically Defined Break Junctions*. Phys.Rev.B 71, 035313-(1-7), **2005**.
173. Basch, H.; Cohen, R.; Ratner, M. A. *Interface Geometry and Molecular Junction Conductance: Geometric Fluctuation and Stochastic Switching*. Nano Letters 5, 1668-1675, **2005**.
174. Grigoriev, A.; Sköldberg, J.; Wendin, G.; Crljen, Ž. *Critical Roles of Metal-Molecule Contacts in Electron Transport through Molecular-Wire Junctions*. Physical Review B 74, 045401-(1-16), **2006**.
175. Park, H.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; Park, J.; McEuen, P. L. *Fabrication of Metallic Electrodes with Nanometer Separation by Electromigration*. Applied Physics Letters 75, 301-303, **1999**.
176. Noguchi, Y.; Nagase, T.; Kubota, T.; Kamikado, T.; Mashiko, S. *Fabrication of Au-molecule-Au Junctions using Electromigration Method*. Thin Solid Films 499, 90-94, **2006**.
177. Hadeed, F. O.; Durkan, C. *Controlled Fabrication of 1-2 Nm Nanogaps by Electromigration in Gold and Gold-Palladium Nanowires*. Applied Physics Letters 91, 123120-(1-3), **2007**.
178. Strachan, D. R.; Smith, D. E.; Johnston, D. E.; Park, T. -.; Therien, M. J.; Bonnell, D. A.; Johnson, A. T. *Controlled Fabrication of Nanogaps in Ambient Environment for Molecular Electronics*. Applied Physics Letters 86, 043109-(1-3), **2005**.
179. Song, H.; Kim, Y.; Jang, Y. H.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T. *Observation of Molecular Orbital Gating*. Nature 462, 1039-1043, **2009**.
180. Venkataraman, L.; Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Electronics and Chemistry: Varying Single-Molecule Junction Conductance using Chemical Substituents*. Nano Letters 7, 502-506, **2007**.
181. Xia, J.; Diez-Perez, I.; Tao, N. J. *Electron Transport in Single Molecules Measured by a Distance-Modulation Assisted Break Junction Method*. Nano Letters 8, 1960-1964, **2008**.
182. Von Wrochem, F.; Gao, D.; Scholz, F.; Nothofer, H. G.; Nelles, G.; Wessels, J. M. *Efficient Electronic Coupling and Improved Stability with Dithiocarbamate-Based Molecular Junctions*. Nature Nanotechnology 5, 618-624, **2010**.
183. Antelmi, D. A.; Connor, J. N.; Horn, R. G. *Electrowetting Measurements with Mercury Showing mercury/mica Interfacial Energy Depends on Charging*. The Journal of Physical Chemistry B 108, 1030-1037, **2004**.
184. Holmlin, R. E.; Haag, R.; Chabinyk, M. L.; Ismagilov, R. F.; Cohen, A. E.; Terfort, A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *Electron Transport through Thin Organic Films in Metal-Insulator-Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers*. Journal of the American Chemical Society 123, 5075-5085, **2001**.
185. Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. *Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers*. Angewandte Chemie 120, 148-150, **2008**.
186. Dickey, M. D.; Chiechi, R. C.; Larsen, R. J.; Weiss, E. A.; Weitz, D. A.; Whitesides, G. M. *Eutectic Gallium-Indium (EGaIn): A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature*. Advanced Functional Materials 18, 1097-1104, **2008**.
187. Kim, T. W.; Wang, G.; Lee, H.; Lee, T. *Statistical Analysis of Electronic Properties of Alkanethiols in metal-molecule-metal Junctions*. Nanotechnology 18, 315204-(1-8), **2007**.
188. Xu, T.; Morris, T. A.; Szulczewski, G. J.; Metzger, R. M.; Szablewski, M. *Current-voltage Characteristics of an LB Monolayer of Didecylammonium Tricyanoquinodimethane Measured between Macroscopic Gold Electrodes*. J.Mater.Chem. 12, 3167-3171, **2002**.
189. Jaiswal, A.; Rajagopal, D.; Lakshmikantham, M.; Cava, M. P.; Metzger, R. M. *Unimolecular Rectification of Monolayers of CH₃C(O)S-C₁₄H₂₈Q⁺-3CNQ⁻ and CH₃C(O)S-C₁₆H₃₂Q⁺-3CNQ⁻ Organized by Self-Assembly, Langmuir-Blodgett, and Langmuir-Schaefer Techniques*. Phys.Chem.Chem.Phys. 9, 4007-4017, **2007**.
190. Haick, H.; Cahen, D. *Contacting Organic Molecules by Soft Methods: Towards Molecule-Based Electronic Devices*. Accounts of Chemical Research 41, 359-366, **2008**.
191. Loo, Y. L.; Lang, D. V.; Rogers, J. A.; Hsu, J. W. P. *Electrical Contacts to Molecular Layers by Nanotransfer Printing*. Nano Letters 3, 913-917, **2003**.
192. Niskala, J. R.; You, W. *Metal-Molecule-Metal Junctions Via PFPE Assisted Nanotransfer Printing (nTP) Onto Self-Assembled Monolayers*. Journal of the American Chemical Society 131, 13202-13203, **2009**.
193. Vilan, A.; Cahen, D. *Soft Contact Deposition Onto Molecularly Modified GaAs. Thin Metal Film Flotation: Principles and Electrical Effects*. Advanced Functional Materials 12, 795-807, **2002**.
194. Shimizu, K. T.; Fabbri, J. D.; Jelincic, J. J.; Melosh, N. A. *Soft Deposition of Large-Area Metal Contacts for Molecular Electronics*. Advanced Materials 18, 1499-1504, **2006**.
195. Stein, N.; Korobko, R.; Yaffe, O.; Har Lavan, R.; Shpaisman, H.; Tirosh, E.; Vilan, A.; Cahen, D. *Nondestructive Contact Deposition for Molecular Electronics: Si-Alkyl/Au Junctions*. The Journal of Physical Chemistry C 114, 12769-12776, **2010**.

196. Bonifas, A. P.; McCreery, R. L. *"Soft" Au, Pt and Cu Contacts for Molecular Junctions through Surface-Diffusion-Mediated Deposition*. *Nature Nanotechnology* **5**, 612-617, **2010**.
197. Wang, G.; Kim, Y.; Choe, M.; Kim, T. W.; Lee, T. *A New Approach for Molecular Electronic Junctions with a Multilayer Graphene Electrode*. *Advanced Materials* **23**, 755-760, **2011**.
198. Van Hal, P. A.; Smits, E. C. P.; Geuns, T. C. T.; Akkerman, H. B.; De Brito, B. C.; Perissinotto, S.; Lanzani, G.; Kronemeijer, A. J.; Geskin, V.; Cornil, J. *Upscaling, Integration and Electrical Characterization of Molecular Junctions*. *Nature Nanotechnology* **3**, 749-754, **2008**.
199. Thuo, M. M.; Reus, W. F.; Nijhuis, C. A.; Barber, J. R.; Kim, C.; Schulz, M. D.; Whitesides, G. M. *Odd– Even Effects in Charge Transport Across Self-Assembled Monolayers*. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 2962-2975, **2011**.

CAPÍTULO 2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT

CONCEPTOS E INSTRUMENTACIÓN

2.1. ANTECEDENTES

Las películas orgánicas ultradelgadas de espesor nanométrico están generando una gran expectativa por su aplicación en la fabricación de sensores, detectores, pantallas y componentes de circuitos electrónicos.¹⁻¹⁰ La posibilidad de sintetizar moléculas orgánicas, con la estructura y la funcionalidad deseadas, así como el desarrollo de una tecnología sofisticada para la formación de películas monomoleculares, permite producir componentes eléctricos, ópticos y biológicos a escala nanométrica. Una película puede ser depositada sobre un sustrato sólido por una variedad de técnicas que incluyen la evaporación térmica, pulverización catódica (*sputtering*), electrodeposición, MBE (epitaxia por haces moleculares), Langmuir-Blodgett, autoensamblaje, etc.¹¹⁻¹⁴ Entre todas ellas, la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) es una de las técnicas más prometedoras en la preparación de películas ultradelgadas ya que permite:

- Un control en el espesor final de la película, a través del número de capas monomoleculares transferidas.
- Deposición homogénea de la monocapa sobre grandes áreas.
- Fabricación de estructuras moleculares de varias capas de igual o distinta composición, ofreciendo la posibilidad de producir películas mixtas, híbridas y/o alternas*.

Una ventaja adicional y muy importante es la capacidad que tiene la técnica no solo de fabricar películas quimisorbidas, sino también fisisorbidas, ampliando significativamente el número de sistemas moleculares que pueden ser enlazados a casi cualquier sustrato sólido (oro, silicio, cuarzo, vidrio, óxido de indio y estaño (ITO, mica, etc.). A pesar de ser una técnica utilizada en investigaciones punteras debido a sus múltiples aplicaciones en diferentes áreas técnico-científicas, sus orígenes no son tan recientes y lo cierto es que el estudio de fenómenos relacionados con la formación de películas ultradelgadas sobre la superficie de un líquido se remonta a culturas remotas como la babilónica y la de la Antigua Grecia.¹⁵

Sin embargo, las primeras experiencias siguiendo un método científico, relativas a la formación de monocapas en la interfase aire-agua, aparecen descritas a finales del siglo XVIII

* Películas mixtas son aquellas formadas por dos o más moléculas que se dispersan conjuntamente. Llamamos películas híbridas a aquellas generadas a partir de monocapas ionizadas que durante la deposición incorporan un contraión desde la subfase para mantener la electroneutralidad del sistema. Finalmente, las películas alternas son aquellas en las que cada capa está formada por materiales distintos.

con los estudios de Benjamin Franklin (1706-1790),¹⁶ que sirvieron de estímulo a posteriores científicos para investigar más profundamente en este nuevo campo. Sin duda, la aportación más importante la realizó Irving Langmuir (1881-1957),¹⁷ que destacó por su trabajo en Química de Superficies, por el que le fue otorgado el Premio Nobel de Química en 1932. Su trabajo, junto con el de Lord Rayleigh (1842-1919), confirmó que las capas de moléculas anfifílicas esparcidas sobre superficies acuosas (películas de Langmuir) tienen el espesor de una capa molecular simple, con las moléculas orientadas en la superficie acuosa, con el grupo funcional polar inmerso en el agua y la cadena alifática situada casi perpendicular a la superficie. Sus experimentos apoyaron la hipótesis de la existencia de interacciones de corto alcance, y sirvieron de base para conocer la naturaleza de las moléculas que pueden formar este tipo de películas. Katherine Blodgett (1898-1979),¹⁸ bajo la dirección de Irving Langmuir, fue la primera persona que describió la transferencia de monocapas de ácidos grasos desde la superficie acuosa a soportes sólidos tales como vidrio hidrofílico, formándose así las denominadas *películas de Langmuir-Blodgett* (LB).

Desde entonces hasta nuestros días, el abanico de posibilidades que ofrece este método ha aumentado considerablemente. Actualmente, la técnica LB se encuentra catalogada en el grupo de sofisticadas técnicas para la preparación de películas ultradelgadas. Esta técnica pertenece al grupo de fabricación de materiales para aplicaciones nanotecnológicas denominado de “abajo a arriba”, permitiendo la manipulación de la materia a nivel molecular para fabricar películas de carácter bidimensional sobre la superficie del agua. Debido a la gran aceptación de esta técnica por parte de la comunidad científico-tecnológica se han ensamblado una infinidad de materiales tales como, proteínas,^{19, 20} nanopartículas,^{21, 22} pigmentos,²³ cristales líquidos,^{24, 25} azobencenos,^{26, 27} nanotubos de carbono,²⁸ fullerenos,^{29, 30} polímeros,³¹⁻³³ entre otros, constituyéndose así en una herramienta muy útil para la construcción de dispositivos supramoleculares con aplicaciones en diferentes áreas como óptica no lineal, sensores, electrónica molecular y fotocromismo,³⁴⁻⁴¹ ya que permite depositar las películas fabricadas en la interfase aire-agua sobre una amplia gama de sustratos sólidos.

2.2. CONCEPTOS BÁSICOS EN PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT

Las monocapas o películas de Langmuir se fabrican dispersando sobre la superficie de un líquido (el cual debe poseer una alta tensión superficial; generalmente se emplea agua ultra

pura, filtrada y purificada por ósmosis inversa) una sustancia insoluble y no volátil que previamente ha sido disuelta en un disolvente orgánico volátil apropiado (por ejemplo, cloroformo). Además, las moléculas deben tener una estructura anfifílica, es decir, poseer una parte hidrofóbica con una o varias cadenas hidrocarbonadas o fluorocarbonadas, y otra hidrofílica con grupos funcionales del tipo $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{SH}$, etc., (Figura 2.1).

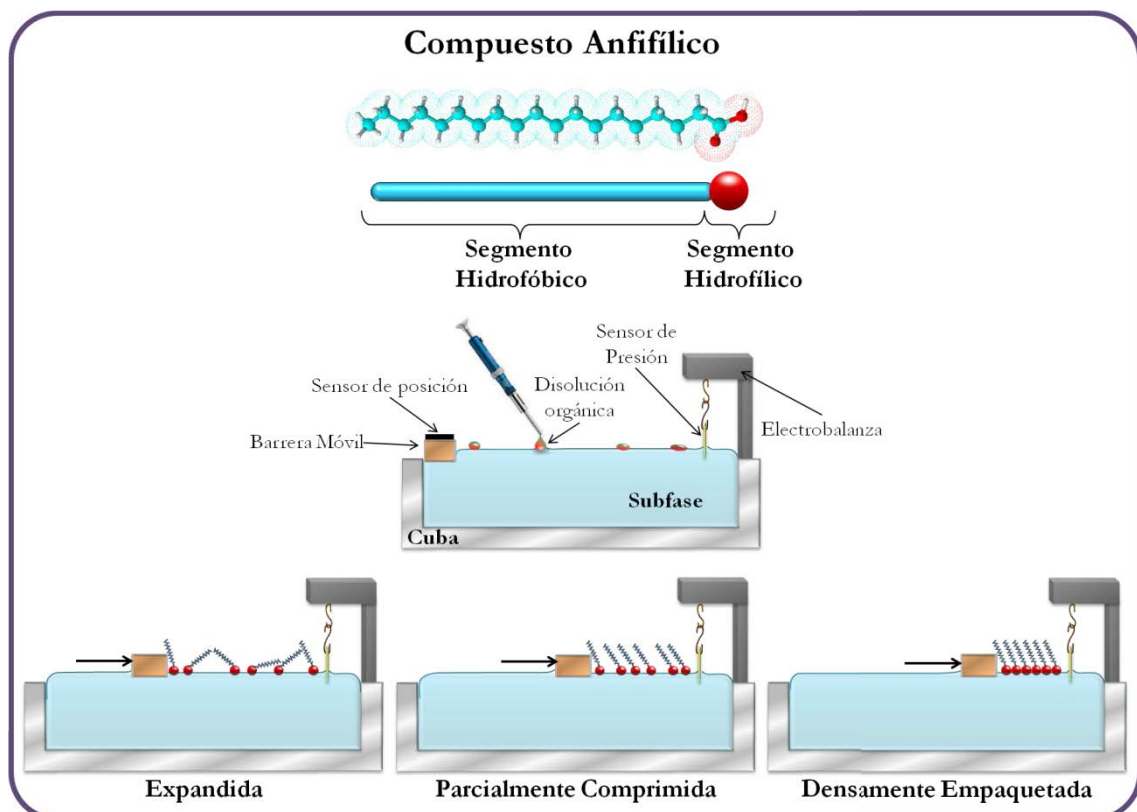


Figura 2.1. Esquema de la dispersión de moléculas y su posterior compresión para la formación de una monocapa de Langmuir.

El equipo utilizado para la preparación de monocapas de Langmuir y/o películas Langmuir-Blodgett se conoce con el nombre de Cuba de Langmuir. Esencialmente consta de un recipiente que contiene la subfase acuosa sobre la que van a ser dispersadas las moléculas, una o dos barreras móviles aptas para comprimir la película, un sensor para la medida de la presión superficial (en la actualidad el más utilizado es la balanza Wilhelmy) y otro para conocer con precisión la posición de la barrera que permite establecer la medida del área por molécula (Figura 2.1). El material con el que se fabrica el recipiente debe ser inerte e hidrofóbico, por ejemplo teflón, para que no contamine la subfase acuosa y esta pueda formar un menisco convexo. La preparación de las monocapas de Langmuir se efectúa añadiendo una cantidad conocida de moléculas anfifílicas sobre la superficie acuosa, disueltas

en un disolvente volátil e inmiscible en agua, la elección del disolvente o mezcla de disolventes es importante, ya que debe favorecer la máxima dispersión de las moléculas sobre el agua.⁴² Con la ayuda de una jeringuilla o micropipeta, se dispersa sobre la superficie acuosa un volumen conocido de disolución, siendo el modo en que se lleva a cabo el proceso de dispersión de las moléculas (Figura 2.1) uno de los factores determinantes de la calidad de las monocapas fabricadas en la interfase aire-agua. Una vez se evapora el disolvente, cabe esperar que la disposición de las moléculas en la monocapa sea aquella en la que su situación energética resulte más favorable, esto es, con los grupos polares inmersos en la subfase acuosa y las colas hidrófobas fuera de la misma.¹ En este momento, la tensión superficial (γ) de la zona cubierta por la monocapa disminuye respecto a la tensión superficial de la superficie acuosa limpia (γ_0), definiéndose la presión superficial (π) como:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad 2.1$$

La medida de π se realiza habitualmente mediante el método de Wilhelmy,⁴³ que consiste en disponer una lámina plana y delgada (generalmente aluminio, platino o papel de filtro) suspendida de un sensor magnético y parcialmente sumergida en la subfase acuosa; sobre la lámina actúan tres tipos de fuerzas: la gravedad, la tensión superficial y el empuje del líquido (Figura 2.2). La única fuerza que está afectada por la presencia de la molécula es la tensión superficial, de manera que es posible establecer la diferencia entre la tensión superficial antes y después de la formación de la monocapa en la superficie acuosa. La variación debida a la alteración en γ es transformada en π teniendo en cuenta las dimensiones de la lámina, de modo que a la fuerza de gravedad y a la tensión superficial se les contraponen el empuje debido al desplazamiento del agua, es decir, para una lámina rectangular de dimensiones L , w y t (Figura 2.2) de densidad ρ_p , sumergida a una profundidad b en un líquido de densidad ρ_l , la fuerza neta hacia abajo, F_o , en ausencia de la monocapa resulta:

$$F_o = \rho_p g L w t + 2\gamma_0 (t + w) \cos \theta_0 - \rho_l g L w h \quad 2.2$$

donde θ_0 es el ángulo de contacto entre el líquido y la lámina. Cuando la monocapa cubre la superficie, la fuerza se modifica, F , y la expresión de la fuerza cambia a:

$$F = \rho_p g L w t + 2\gamma (t + w) \cos \theta - \rho_l g L w h \quad 2.3$$

Siendo θ el ángulo de contacto entre el líquido cubierto por la monocapa y la lámina. Si la placa se mantiene estacionaria (h constante), entonces el cambio en la fuerza está

relacionado con el cambio en la tensión superficial, además si la lámina es lo suficientemente delgada ($t \ll w$) y los ángulos de contacto se igualan a cero (esto sucede cuando el líquido moja la lámina por completo) el cambio en la fuerza se puede expresar como:

$$\Delta F = 2w(\gamma - \gamma_0) = 2w\pi \quad 2.4$$

Este cambio en la fuerza se determina con la electrobalanza, y mediante el software adecuado el equipo lo transforma en π si se ha introducido la información correspondiente a la anchura, w , de la lámina de Wilhelmy empleada. De este modo, tras la dispersión de la molécula, y una vez que el disolvente se ha evaporado, se inicia la etapa de compresión mediante el movimiento de la o las barreras, y el cambio en la presión superficial se registra a medida que el área disponible por molécula disminuye. Por lo tanto, la representación de este cambio durante la compresión de las moléculas, realizada a temperatura constante, se denomina isoterma de presión superficial-área, π - A .

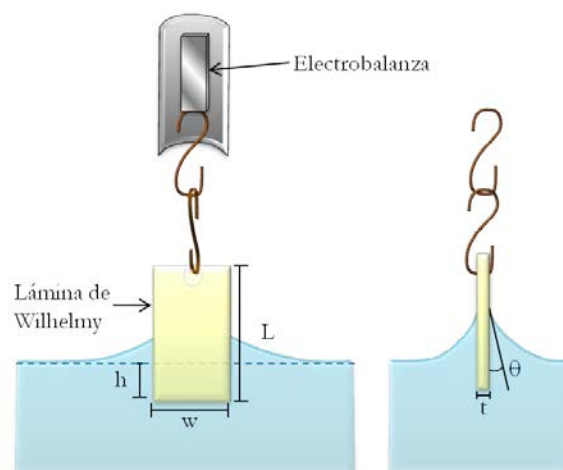


Figura 2.2. Esquema del método de Wilhelmy para medir la presión superficial.

Durante el proceso de compresión la monocapa pasa por diferentes fases que pueden distinguirse en la representación gráfica de la isoterma π - A (Figura 2.3), siendo esta figura (sistema bidimensional) análoga a la representación de una isoterma presión-volumen (sistema tridimensional). Las isotermas π - A suministran información acerca de la estabilidad de la monocapa en la interfase aire-agua, de la organización de las moléculas en la monocapa y de las interacciones entre ellas.

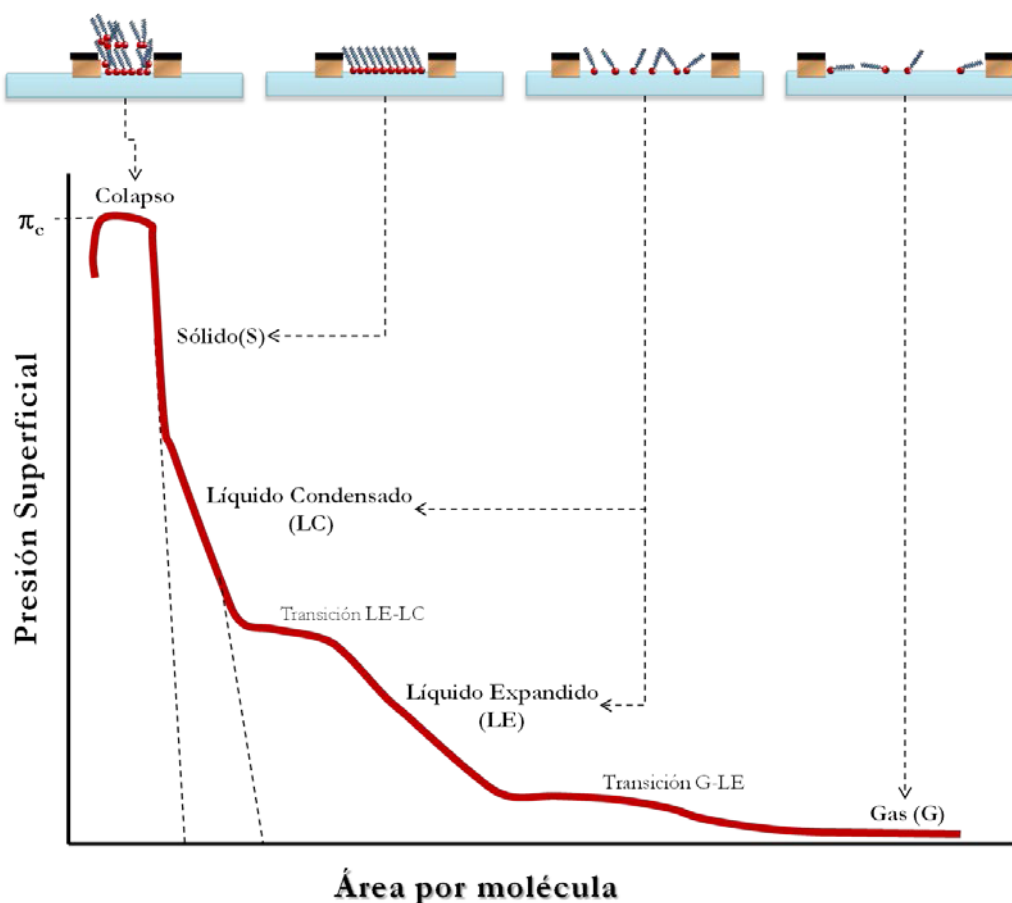


Figura 2.3. Esquema de la isoterma π - A para una molécula anfifílica sencilla donde se indican esquemáticamente las fases y el punto de colapso. No todos los materiales presentan isotermas con todas las fases y transiciones de fase aquí indicadas.

Si el área por molécula es lo suficientemente grande, entonces la película de Langmuir estará como en una fase de gas bidimensional (**G**) donde las moléculas del surfactante no están interactuando. A medida que la monocapa se comprime, la presión superficial se eleva señalando la presencia de una fase fluida muy compresible, en la que las moléculas experimentan unas fuerzas atractivas lo suficientemente intensas como para que empiecen a adoptar una estructura compacta, formándose lo que se llama líquido expandido (**LE**). Disminuciones posteriores del área por molécula dan lugar a un estado menos compresible y más ordenado, conocido como líquido condensado (**LC**). La organización de la monocapa es compacta y la parte hidrófoba de las moléculas se orienta más perpendicular a la interfase. Al continuar comprimiendo la monocapa, y antes de que esta llegue al colapso, se alcanza un estado sólido (**S**) donde la película es muy rígida y las cadenas hidrófobas forman un empaquetamiento compacto. Si la presión sigue aumentando, la monocapa colapsa debido a que se supera el valor mínimo de área física real que ocupa la molécula, esta ruptura de la monocapa puede dar lugar a la formación de multicapas (ordenadas o desordenadas) o simplemente pérdida del material dentro de la subfase.^{2,44-46} No obstante, hay que indicar que

el número y la complejidad de las fases observadas en una isoterma varían en función del sistema estudiado y de las condiciones experimentales en las que se realiza la isoterma, por tal motivo la isoterma π - A mostrada en la Figura 2.3 es una forma idealizada de las diferentes fases para una sustancia anfifílica simple.

El término “película Langmuir-Blodgett” tradicionalmente se refiere a monocapas que se han transferido sobre un sustrato sólido tal como vidrio, silicio, mica, cuarzo, oro, etc. Para obtener estas películas el sustrato se desplaza mediante un movimiento vertical a través de la monocapa de Langmuir, y es el método más utilizado para depositar películas. Sin embargo, en la bibliografía destacan otros métodos de transferencia (Figura 2.4), como la técnica de deposición horizontal introducida por Langmuir y Schaefer,⁴⁷⁻⁴⁹ el método de Kossi y Leblanc^{50,51} que combina la deposición vertical y de contacto, o la deposición ultrarápida, variación del método LB recientemente introducida que permite obtener películas no homogéneas e irregulares muy útiles en el campo de sensores de gases tóxicos.

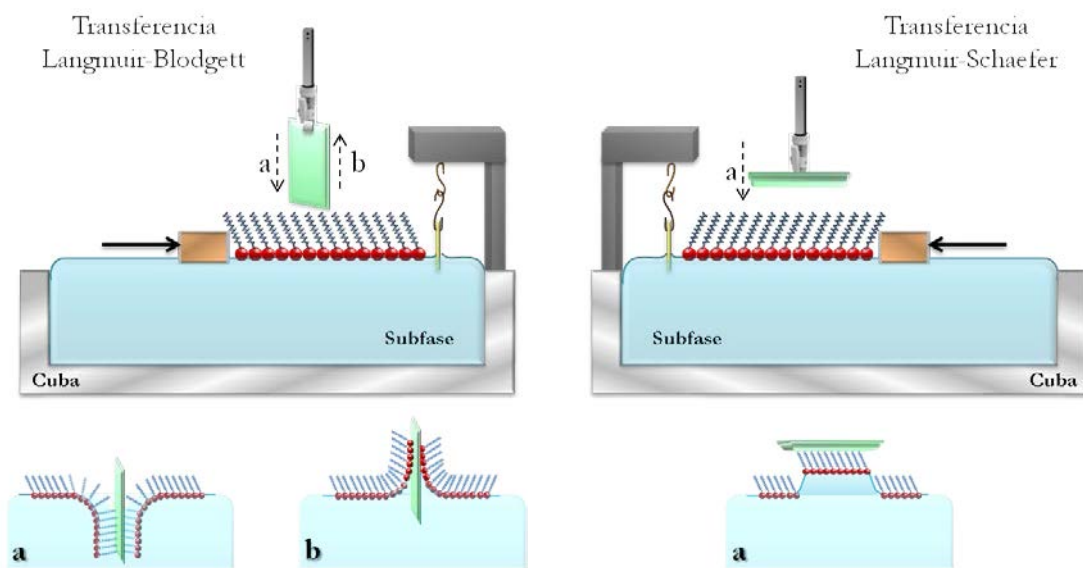


Figura 2.4. Esquemas de transferencia según la técnica de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer para un sustrato: (a) hidrofóbico y (b) hidrofílico.

Para depositar las películas, las cubas modernas poseen un circuito de retroalimentación que controla la posición de las barreras compensando los cambios de presión, de forma que la presión superficial se mantenga constante durante la transferencia. Además, es conveniente alcanzar el valor de π lentamente para evitar fenómenos de sobrecompresión. También hay que señalar que el valor del ángulo de contacto dinámico entre el líquido cubierto por la monocapa y el sustrato (menisco) influye notoriamente en el éxito de la transferencia. Para la deposición por inmersión se requiere la formación de

ángulos de contacto obtusos ($> 90^\circ$) mientras que para la emersión deben ser agudos ($< 90^\circ$), de lo contrario no se adsorben las capas sobre el sustrato. La forma del menisco está relacionada con la tensión superficial y se debe tener en cuenta que en esa zona las condiciones de equilibrio difieren de las de la interfase aire-agua, pudiendo ocurrir transiciones de fase a valores distintos. Por esta razón, la elección de la velocidad de transferencia estará condicionada no solo por la cohesión lateral de la monocapa sino también por la interacción de la misma con el sustrato. Típicamente se emplean velocidades de pocos $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Este proceso de transferencia se puede llevar a cabo durante la inmersión o la emersión del sustrato. Si el proceso ocurre durante la inmersión, las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas alquílicas y la superficie del sustrato son las responsables de la transferencia; por el contrario, la transferencia durante la emersión se produce gracias a las interacciones hidrofílicas de la cabeza polar con el sustrato. Dependiendo del carácter y de la posición del sustrato en el momento de la transferencia, así como de la naturaleza intrínseca de la monocapa se pueden encontrar básicamente tres tipos de transferencia (Figura 2.5): Y, X o Z.^{2, 35, 52} En el caso de la transferencia de tipo Y, la monocapa se deposita tanto en la inmersión como en la emersión del sustrato, derivando en un ordenamiento centro-simétrico de la película y con una interacción cabeza-cabeza y cola-cola en sucesivas transferencias. En la deposición tipo X o Z la monocapa solo se transfiere durante la inmersión o emersión en la subfase, respectivamente dando lugar a películas no centro-simétricas con interacciones entre las moléculas cabeza-cola o cola-cabeza, respectivamente.

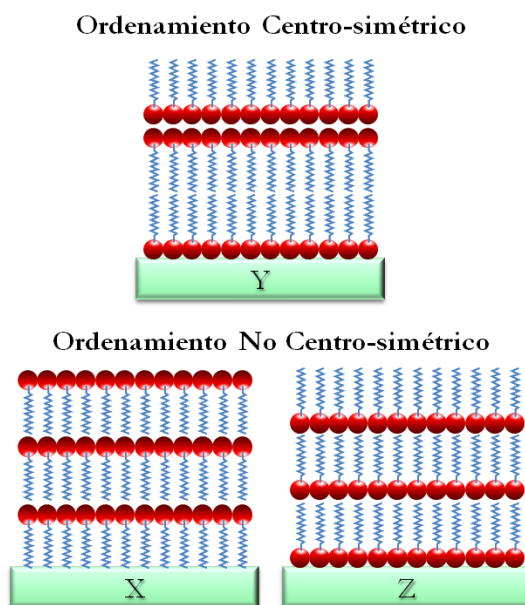


Figura 2.5. Tipos de transferencia de la monocapa sobre el sustrato.

El movimiento de compensación de las barreras para mantener la presión superficial constante es un indicador de la cantidad de moléculas que han sido transferidas al sustrato y mediante el cálculo del cociente de transferencia o ratio de transferencia (τ)⁵³ se puede percibir la calidad de la transferencia. La ratio de transferencia se define como la disminución en el área ocupada por la monocapa en la interfase aire-agua (A_l) dividido por el área cubierta en el sustrato sólido (A_s) como se expresa en la ecuación 2.5, siendo 1 el valor óptimo.

$$\tau = \frac{A_l}{A_s} \quad 2.5$$

Para establecer si la transferencia es buena se utiliza como criterio que el valor de la ratio sea cercano a la unidad, y en estas circunstancias se supone que la orientación de las moléculas es similar a la que existe en la interfase aire-agua. Sin embargo, esto no es necesariamente cierto* y se deben realizar caracterizaciones adicionales mediante otras técnicas para verificar la calidad de la monocapa transferida.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LANGMUIR-BLODGETT

Junto a las isothermas de presión superficial - área existen diversas técnicas para la caracterización *in situ* de las películas en la interfase aire-agua durante el proceso de compresión de la monocapa; indudablemente también hay técnicas para conocer la morfología, estructura y propiedades de la monocapa después de ser transferida para formar películas LB. En la Figura 2.6 se indican las técnicas que han sido empleadas para dichas caracterizaciones durante la realización de este trabajo.

El *laboratorio de películas delgadas del grupo Platón* del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias, perteneciente a la Universidad de Zaragoza donde fue realizado buena parte del trabajo experimental de mi tesis doctoral cuenta con varias cubas de Langmuir e instrumentación para la caracterización de películas de L y LB. El laboratorio cumple con una serie de requisitos para que los resultados finales sean fiables y reproducibles. El hecho de trabajar con una técnica que permite la formación de sistemas a escala nanométrica, implica trabajar en unas condiciones de rigurosa limpieza, dado que

* Durante el proceso de transferencia podrían producirse otros efectos paralelos que tendrán un efecto cuantitativo en τ tales como disminución de la presión superficial por pérdida de estabilidad de la película, colapsos locales, etc. Además, la película puede sufrir reorganizaciones durante y/o después del proceso de transferencia, pudiendo presentar una orientación distinta en la película LB que en la película L.

cualquier traza de contaminación afectará enormemente a las películas y, por tanto, a las medidas registradas. Con el objetivo de eliminar la máxima contaminación posible, las cubas y la mayoría de los equipos de caracterización, se encuentran ubicados en una habitación con un control de la temperatura y limpieza, teniendo particular esmero en eliminar las partículas de polvo y grasa. Además se debe tener un control exhaustivo de la pureza del agua para evitar que la subfase acuosa contenga contaminantes, que perturben la calidad de las películas; la limpieza de cualquier parte de la cuba que vaya a estar en contacto con la monocapa también debe ser escrupulosa y con productos libres de surfactantes. También hay que tener un cuidado especial para que las cubas estén aisladas de cualquier tipo de vibración.

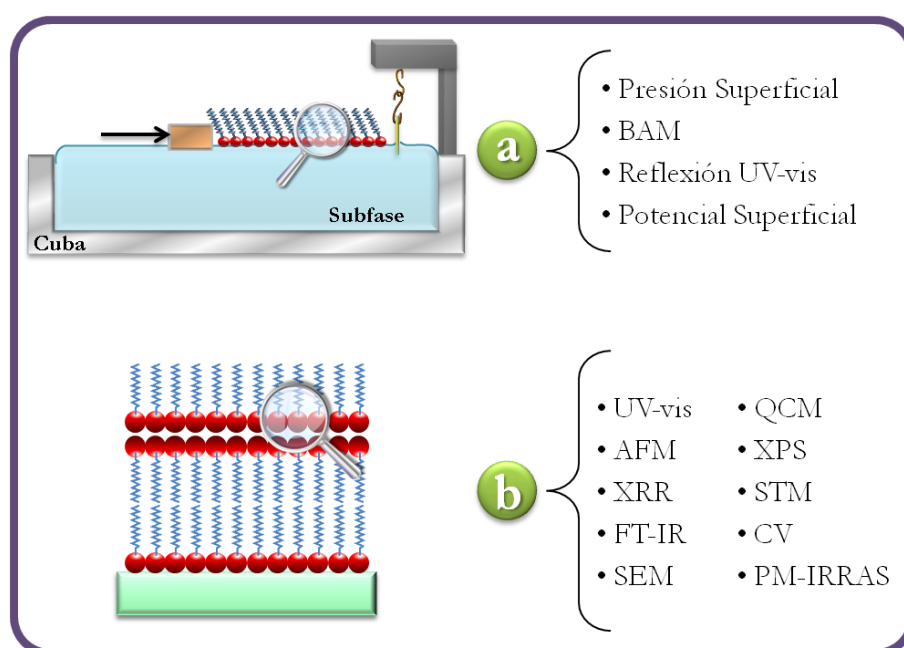


Figura 2.6. Técnicas para la caracterización de las películas L y LB.

Para conseguir y mantener el ambiente limpio requerido, el laboratorio cuenta con una doble puerta así como una ventana perfectamente sellada. Además, para evitar en lo posible la contaminación, es obligatorio el uso de una bata de laboratorio limpia, calzas, guantes, así como la limpieza con etanol de todo tipo de material que vaya a introducirse en el laboratorio, con el objetivo de eliminar restos de grasa y polvo que puedan portar. La limpieza del laboratorio la efectúan los propios investigadores, realizándola de forma escrupulosa y diaria.

A continuación se describen de forma más detallada los equipos y técnicas que han sido utilizadas en el desarrollo de la presente tesis doctoral.

2.3.1. Equipo para la preparación de películas de Langmuir

Durante el periodo experimental de esta tesis doctoral el laboratorio ha contado con 5 cubas de Langmuir, dos de ellas han sido diseñadas y fabricadas por investigadores del grupo⁵⁴ y las otras tres son de tipo comercial.

Las dos cubas de fabricación casera son prácticamente iguales entre sí y se utilizan principalmente para registrar isotermas π -A y efectuar la transferencia de las películas de Langmuir a sustratos sólidos. Además, en una de ellas se puede acoplar un microscopio de Angulo Brewster (BAM) (ver más adelante). En la Figura 2.7 se muestra la fotografía de una de ellas.

El recipiente de teflón tiene unas dimensiones de 210 x 460 mm² y se encuentra reforzado por una estructura metálica. La profundidad de la cubeta es de 8 mm, excepto la zona del pozo de transferencia que tiene una profundidad de 25 mm. En estas dos cubas el pozo donde se lleva a cabo la transferencia está situado en uno de los extremos del recipiente de teflón. Estas cubas poseen una barrera móvil, también de teflón, que se mueve mediante un sistema de poleas accionado con un motor. Los motores de la cuba y del brazo de transferencia están conectados al ordenador con el que se puede controlar automáticamente el movimiento y la velocidad de la barrera así como detenerla cuando la película alcance el valor de área por molécula o la presión deseada. Una vez se ha alcanzado la presión deseada, el ordenador pone en marcha el motor del brazo de transferencia. La posición de la barrera se puede conocer en cada instante, gracias a un puente de hilo que se calibra previamente, de modo que la posición del cursor se traduce en la resistencia del hilo, y esta refleja la posición de la barrera. Para determinar la presión superficial se utiliza el método de la lámina de Wilhelmy.¹⁶ El sensor es un papel de filtro (19 x 25 mm²) sumergido parcialmente en la subfase acuosa y conectado a un sensor magnético (Mailmiser MMOO, White. Comercializado por Jiffy Packagiong Company Limited, Winsorf, CW7 3QR, UK), que a su vez está conectado a un multímetro (Hewlet Packard 34401 A), que registra la diferencia de potencial generada en el sensor, que tras un proceso previo de calibrado se traduce en la medida de presión superficial (Figura 2.7.a). Finalmente, para realizar las transferencias a soportes sólidos, el sistema presenta un brazo de transferencia donde, en la parte inferior, se sitúan una serie de pinzas que sostienen los sustratos sólidos. De manera similar a la barrera móvil, el brazo de transferencia consta de un motor que acciona un sistema de poleas

encargadas del desplazamiento vertical del brazo, tanto la velocidad de transferencia como el número de transferencias son programadas y controladas por un ordenador.

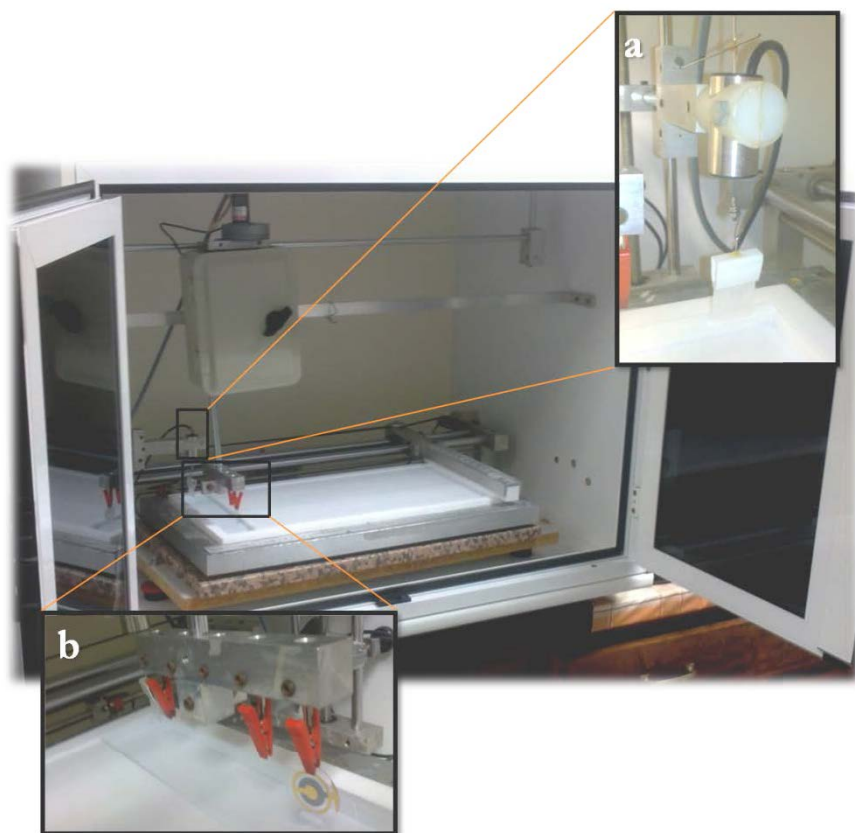


Figura 2.7. Cuba fabricada por el Grupo de Investigación Platón. (a) Detalle de la balanza de Wilhelmy para la medida de la presión superficial en la interfase aire-agua. (b) Brazo de transferencia que contiene las pinzas que sujetarán los sustratos sólidos.

La cuba NIMA (Figura 2.8) posee un único recipiente de teflón de dimensiones 100 x 720 mm² con una profundidad de 3 mm y dos barreras de compresión; no posee brazo para las transferencias. En esta cuba, además de las isothermas de compresión se pueden determinar isothermas de potencial superficial y obtener espectros de reflexión UV-vis de la monocapa durante el proceso de compresión. La medida de presión superficial se realiza también con el método de la balanza de Wilhelmy, utilizando un papel de filtro con dimensiones de 10 x 25 mm². La balanza de Wilhelmy se encuentra situada en el centro de la cuba, siendo la misma zona donde se registran los espectros de reflexión UV-vis. La cubeta incorpora una entrada y salida de líquido, de manera que se puede conectar a un baño termostático que controla la temperatura de la subfase. El software del equipo ha sido proporcionado por la casa comercial y permite registrar simultáneamente las isothermas $\pi-A$ y $\pi-\Delta V$ y un software adicional, conteniendo un programa escrito por miembros de nuestro grupo, registra los resultados procedentes de la reflexión UV-vis de forma automatizada.

Conjuntamente, es posible acoplar el BAM para poder visualizar la morfología de la monocapa.

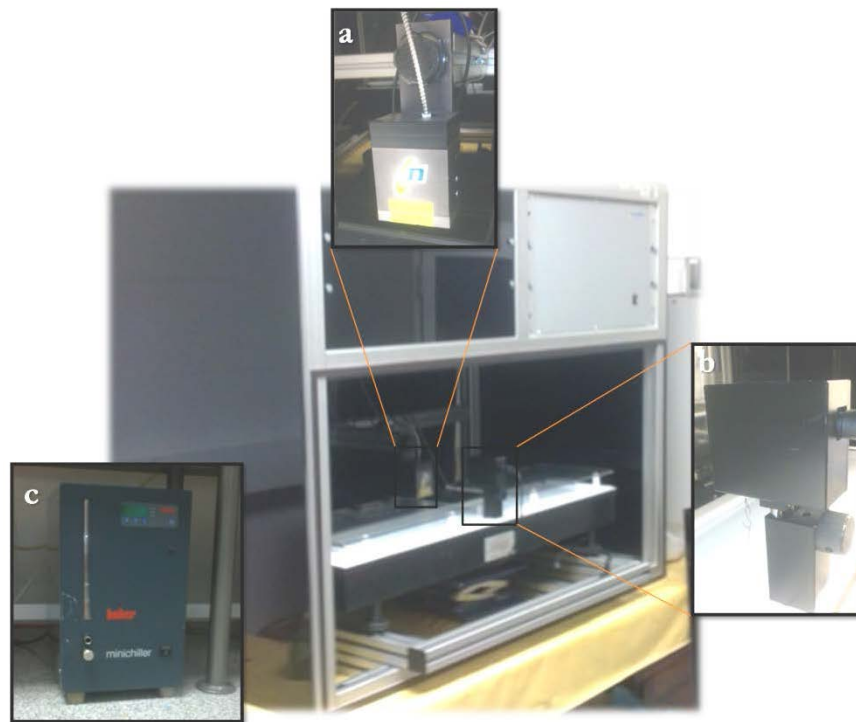


Figura 2.8. Cuba de la casa comercial NIMA. (a) Sensor del espectrómetro de reflexión UV-vis. (b) Detalle de la balanza de Wilhelmy. (c) Baño termostatzado.

La cuba KSV doble se muestra en la Figura 2.9; posee dos compartimientos separados provistos con dos barreras de compresión cada uno. La versatilidad de esta cuba a la hora de transferir películas desde la subfase a un soporte sólido es enorme, debido a que el equipo permite forzar un tipo de deposición (X, Y o Z) y además permite la fabricación de dos monocapas de Langmuir independientes y por ende la construcción de películas alternas. Este equipo está dividido en tres segmentos independientes e interconectados en el pozo de transferencia. Los dos compartimientos exhiben unas dimensiones $120 \times 775 \text{ mm}^2$ cada uno, dando un área total efectiva de $240 \times 775 \text{ mm}^2$, y al igual que la cuba NIMA, poseen dos barreras móviles también fabricadas con teflón. La medida de presión superficial se realiza con una balanza de Wilhelmy en cada compartimiento. El equipo consta de un brazo móvil compuesto por dos pinzas. Una de las pinzas se encuentra en la parte superior (por encima de la subfase) y la otra en la parte inferior (dentro de la subfase). Hay que resaltar que dos de los tres segmentos en los que se divide la superficie del pozo de transferencia contienen película de Langmuir, pero el tercero siempre se encuentra libre de moléculas orgánicas, por lo que es posible hacer pasar el sustrato por esa superficie sin que se transfiera película

orgánica. Todo el sistema se encuentra controlado por un programa informático proporcionado por la casa comercial.

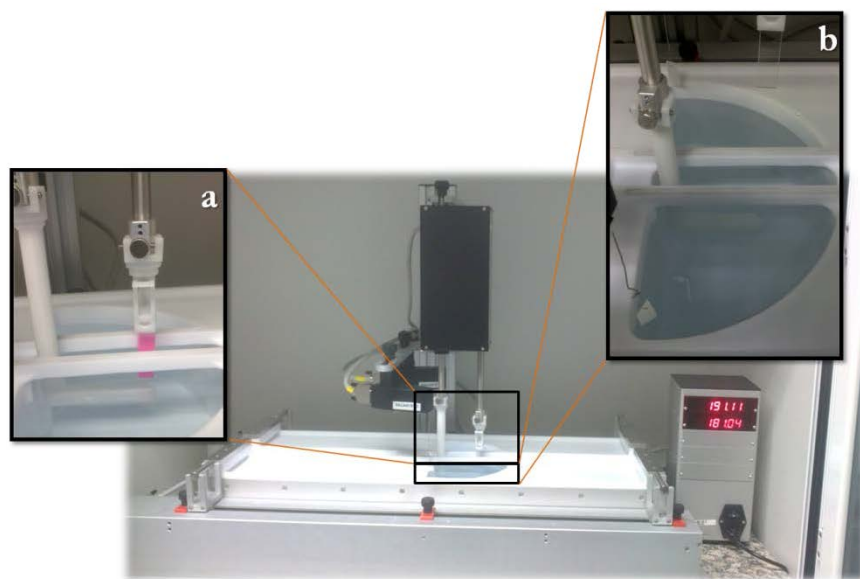


Figura 2.9. Cuba doble KSV modelo 5000. (a) Brazo para la transferencia alternada entre los dos compartimientos. (b) Detalle del pozo de transferencia.

Todas las cubas se encuentran dentro de una cabina especialmente diseñada para evitar la contaminación de la superficie por polvo y se apoyan sobre una mesa que amortigua las vibraciones. La limpieza de las cubas se atiene a un riguroso protocolo que consiste en primer lugar en limpiarlas con acetona con la ayuda de papel que, al igual que los disolventes, debe estar libre de surfactantes. Después de esperar un tiempo aproximado de quince minutos (que permita la evaporación de la acetona), se limpia sucesivamente la cuba con etanol, se espera de nuevo aproximadamente quince minutos y se procede a limpiar con cloroformo, dejando de nuevo el tiempo suficiente para que se evapore todo el disolvente. A continuación, se aclara la cuba mediante ciclos de llenado/vaciado con agua Millipore Milli-Q, como mínimo tres veces. Por último, antes de dispersar el material objeto de estudio, es conveniente realizar un barrido en blanco, con el fin de confirmar la ausencia de surfactantes en la interfase aire-agua que pudiesen generar un aumento de la presión superficial al comprimir.

2.3.2. Técnicas para la caracterización de películas de Langmuir

Junto a las medidas de isothermas π - A que suministran información básica acerca del proceso de formación de las películas Langmuir aportando datos relativos a las propiedades

mecánicas como la presión de colapso, el área crítica por molécula, el módulo de compresibilidad o la estabilidad, la caracterización *in situ* de la monocapa en la interfase aire-agua se puede completar mediante otras técnicas. El grupo Platón dispone de varios equipos para estos tipos de caracterización que se detallan a continuación.

2.3.2.1. Espectroscopia de reflexión UV-vis

Esta técnica está basada en la diferencia de reflectividad entre una superficie acuosa cubierta con una monocapa y una limpia. En este caso se utiliza luz no polarizada que se hace incidir perpendicularmente a la superficie del agua como se ilustra en la Figura 2.10. Al alcanzar la interfase aire-agua, la mayor parte de la luz es transmitida a través de la subfase, y capturada por una trampa de luz. No obstante, una pequeña fracción es reflejada (R_S) y recogida por un sistema de detección. La fracción de luz reflejada se modifica ($R_{D,S}$) en presencia de una monocapa orgánica. La intensidad del haz de luz reflejada depende directamente de la absorción de la molécula en la interfase aire-agua, como indica la ecuación 2.6

$$R_{D,S} - R_S = \Delta R = A_D \sqrt{R_S} \quad 2.6$$

donde, ΔR es el incremento de la intensidad de la radiación y A_D es la absorbancia propia de la monocapa. Esta relación es válida para valores de A_D pequeños. Las magnitudes determinadas experimentalmente son los valores de $R_{D,S}$ y R_S . La información se presenta en forma de espectros y éstos al depender de la absorción de la molécula, se pueden comparar con el espectro UV en disolución o en películas LB. De esta manera, es posible determinar la presencia de agregados moleculares sobre la interfase aire-agua. Además, la absorción de la molécula en la monocapa depende de la orientación que adquiere sobre ella, por lo que realizando un tratamiento adecuado de los datos es posible determinar la orientación del momento dipolar de transición de la molécula.

En el laboratorio se dispone de un espectrofotómetro de reflexión incorporado a la cuba Nima de Nanofilm RefSpec2 (Göttingen, Alemania), compañía recientemente adquirida por Accurion (www.accurion.com). La fuente de luz es una lámpara de FiberLight DTM 6/50 formada por dos lámparas de deuterio y tungsteno instaladas en una célula cerámica. El rango de medida es de 240-1000 nm. La luz sale por una ventana de cristal de cuarzo, que la colima hacia la fibra óptica. Posteriormente esta radiación pasa por un monocromador instalado en el sensor y de ahí sale e incide en la muestra. Este mismo sensor enfoca la luz

reflejada hacia una fibra óptica, para que llegue al detector. Existen dos obturadores que permiten alternar entre la radiación emitida por la lámpara y la reflejada por la muestra, ambos controlados electrónicamente. El obturador del sensor tiene su parte trasera cubierta por un espejo de forma que, además, sirve como referencia estática para las oscilaciones de la lámpara. En el fondo de la balanza se coloca una placa negra que actúa como trampa de luz para absorber los rayos transmitidos. De esta manera, la radiación reflejada entra al detector CCD (dispositivo de carga acoplada), que envía la señal al ordenador donde se registra y procesa adecuadamente.

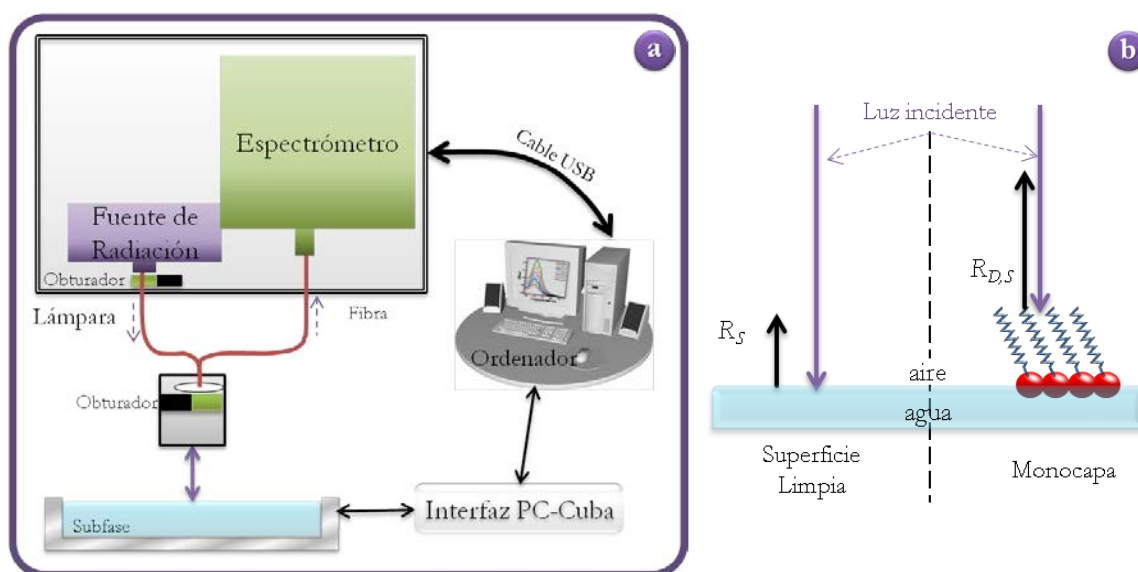


Figura 2.10. (a) Ilustración esquemática del espectrómetro RefSpec2. (b) Esquema de la luz reflejada por la monocapa formada en la interfase aire-agua, $R_{D,S}$, y en ausencia de esta, R_S , al incidir luz no polarizada.

Esta técnica permite determinar la orientación de los cromóforos sobre la interfase aire-agua mediante la comparación de los espectros de reflexión y los espectros de absorción UV-vis registrados en disolución. Si se supone una molécula lineal en disolución, donde la orientación es al azar, con un solo componente diferente de cero en su dipolo de transición (por ejemplo, derivados de azobencenos y oligómeros), la absorción debe ser proporcional a un factor $2/3$. En efecto, se puede imaginar que $1/3$ de las moléculas se encuentran en promedio alineadas en cada uno de los ejes de coordenadas, por lo que, si la radiación incidente lo hace a lo largo de un eje determinado, solo dos de las orientaciones anteriores darán lugar a absorción de radiación. Sin embargo, si las moléculas se encuentran en la interfase aire-agua con su dipolo de transición orientado paralelo a la interfase, la absorción debe de ser proporcional a un factor igual a 1, ya que en esta situación la molécula siempre es capaz de absorber radiación. El factor de orientación, f_o , se define como:

$$f_o \propto \frac{1}{2/3} = \frac{3}{2} \tag{2.7}$$

Lo cual indica que, a igual densidad molecular, la absorción en la interfase es 1,5 veces superior a la absorción en disolución si el momento dipolar de transición de las moléculas se encuentra paralelo a la superficie acuosa. En el caso más general, en el que el momento dipolar de transición de las moléculas de la monocapa se encuentre formando un ángulo θ con la luz incidente se infiere que:⁵⁵

$$f_o = \frac{3}{2} \text{sen}^2 \theta \tag{2.8}$$

Lo que permite obtener información acerca de la orientación de los dipolos en la interfase aire-agua si se conoce el valor de f_o (Figura 2.11). La intensidad de una banda de absorción electrónica suele representarse en términos de la denominada fuerza del oscilador, f .⁵⁶

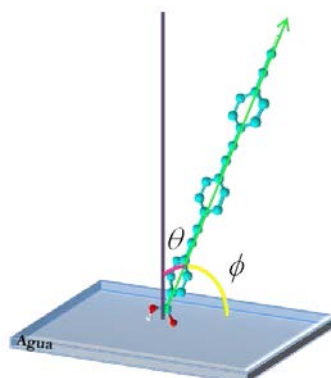


Figura 2.11. Representación esquemática del ángulo de inclinación (ϕ) del momento dipolar de transición con respecto a la superficie acuosa para una molécula donde éste se encuentra ubicado en el mismo eje molecular.

Como se ha dicho previamente, f_o es un factor numérico que indica la diferencia de absorción de una molécula cuando se encuentra en la interfase aire-agua respecto a si se encuentra en disolución, por lo que también este factor puede definirse como:

$$f_o = \frac{f_{ap}}{f} \tag{2.9}$$

donde f_{ap} es la fuerza aparente del oscilador, para la molécula en la interfase aire-agua y f es la fuerza del oscilador calculada para la molécula en disolución, y sus valores pueden ser deducidos a partir de las respectivas bandas de absorción de reflexión en la interfase aire-agua y en disolución.

Para la disolución, f se calcula usando la siguiente ecuación:

$$f = \frac{4\varepsilon_0 \cdot 2,303 \cdot m_e \cdot c_0}{N_A e^2} \cdot \int_{banda} \varepsilon \cdot dv = 1,44 \cdot 10^{-19} \cdot \int_{banda} \varepsilon \cdot dv \quad 2.10$$

Para la interfase aire-agua, f_{ap} se calcula integrando:

$$f_{ap} = 2,6 \cdot 10^{-12} \cdot \int_{banda} A \cdot \Delta R \cdot dv = 2,6 \cdot 10^{-12} \cdot \int_{banda} \Delta R_{norm} \cdot dv \quad 2.11$$

donde ε es la absortividad molar, ε_0 la permitividad en el vacío, m_e y e la masa y carga del electrón respectivamente, c_0 la velocidad de la luz en el vacío, N_A el número de Avogadro y ν la frecuencia. El factor numérico $1,44 \cdot 10^{-19}$ tiene unidades de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$ y el $2,6 \cdot 10^{-12}$ tiene unidades de $\text{nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Por tanto la fuerza aparente del oscilador y la fuerza del oscilador se pueden determinar experimentalmente y así conocer f_o y θ .

2.3.2.2. Microscopia de ángulo Brewster (BAM)

Es una herramienta excelente para el estudio de monocapas ya que permite una visualización directa de la monocapa permitiendo observar la homogeneidad de esta, las diferentes fases por las cuales puede pasar la monocapa, la presencia de dominios a lo largo del proceso de compresión, etc.⁵⁷ Cuando se hace incidir un haz de luz en la interfase aire-agua con polarización paralela al plano de incidencia (polarización p) y con ángulo de incidencia, igual al ángulo Brewster, toda la radiación es transmitida, y no se produce reflexión alguna. El ángulo Brewster está determinado por la ley de Snell como se muestra en la ecuación 2.12 y depende de los índices de refracción del sistema.

$$\tan \alpha = \frac{n_2}{n_1} \quad 2.12$$

donde α es el ángulo Brewster, n_1 es el índice de refracción del aire (≈ 1) y n_2 es el índice de refracción del agua ($\approx 1,33$). El ángulo Brewster para la interfase aire-agua a temperatura ambiente es aproximadamente 53° y si la luz incide sobre la superficie con este ángulo, la imagen de la superficie del agua pura exhibe una apariencia negra debido a que la radiación p -polarizada no es reflejada. Por el contrario, si se esparce una monocapa de moléculas sobre la subfase acuosa se forma una nueva interfase, disminuyendo el índice de refracción. En estas condiciones, y si mantenemos el ángulo de incidencia original, parte de la luz se refleja, debido únicamente a la presencia de la monocapa. Si, a continuación, esta radiación es

recogida por una cámara, podemos observar directamente la morfología de la película durante su proceso de formación (Figura 2.12). En el laboratorio se dispone de un BAM de Nanofilm (Göttingen, Alemania), diseñado por el Dr. D. Hönig (Nanofilm) en el laboratorio del Prof. D. Möbius. Este dispositivo se compone de un láser rojo (30 mW, 688 nm) y la intensidad de luz refractada es absorbida por una trampa de luz colocada en el fondo de la cuba, mientras que la radiación reflejada pasa a través de un objetivo cuya distancia focal es de 20 mm y llega a una cámara CCD de alta sensibilidad, donde se recoge la reflectividad debida a la presencia de la monocapa en la interfase. La cámara CCD es capaz de registrar de forma electrónica la intensidad y el punto de llegada de pequeñísimas cantidades de luz que, a través de la aplicación informática que controla el equipo, son convertidas a imágenes de mapa de bits para su representación y posterior análisis. La resolución lateral del sistema óptico en el plano de la superficie acuosa para el equipo con el que se ha trabajado en esta tesis es de 20 μm .

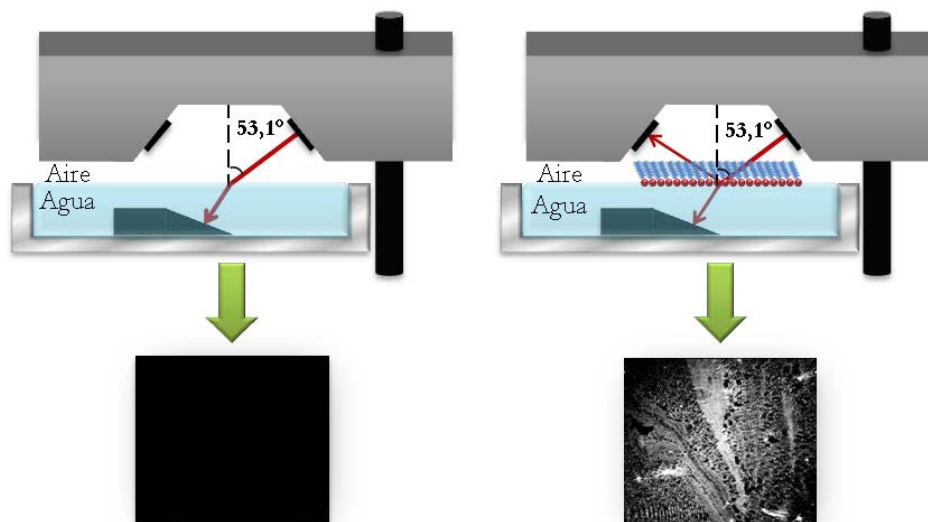


Figura 2.12. Fundamento de la microscopía de ángulo Brewster.

Recientemente se ha adquirido un nuevo equipo de BAM de la casa comercial KSV-NIMA. Este equipo se compone también de un láser rojo con una potencia de 50 mW y una longitud de onda de 659 nm y cuenta con una cámara CCD controlada por un ordenador mediante una conexión USB y con una resolución de 640 x 480 píxeles. Este dispositivo además cuenta con un ajuste vertical motorizado de alta precisión y una resolución lateral del sistema óptico en el plano de la superficie acuosa de 12 μm .

2.3.2.3. Potencial superficial

Las medidas de potencial superficial de la monocapa en la superficie acuosa se realizaron con un medidor de potencial superficial - SPOT de la casa comercial KSV-NIMA (Espoo, Finlandia) que completa la información que es aportada por la isoterma π -A. Esta técnica aporta información acerca de la orientación molecular, el grado de disociación molecular y las interacciones moleculares en la interfase.^{58, 59} Las medidas del potencial superficial, generalmente se presentan como isothermas de potencial superficial-área por molécula (ΔV -A). Además, esta técnica es más sensible a los cambios de orientación de las moléculas que las isothermas π -A. El SPOT opera con el método de la placa vibratoria y mide la diferencia de potencial por encima y por debajo de la monocapa y es sensible a la suma de todos los momentos dipolares individuales. Este cambio de potencial se mide entre una placa vibratoria, que está situada por encima de la monocapa, y un contraelectrodo, inmerso en la subfase, debajo de la monocapa como se muestra en la Figura 2.13.

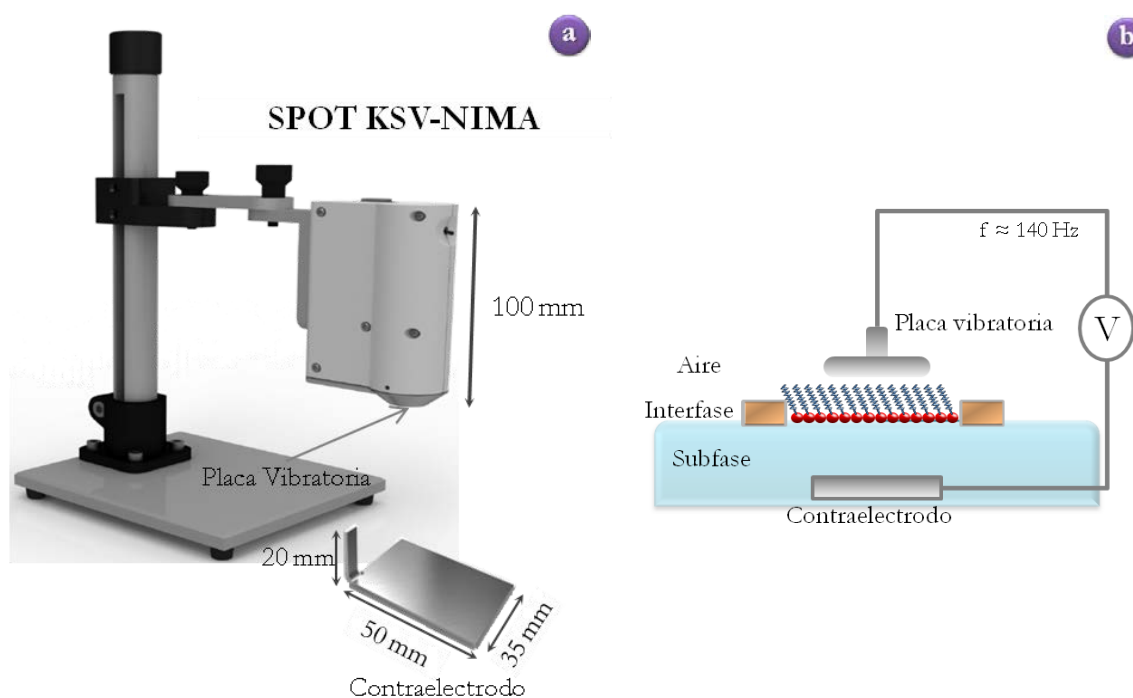


Figura 2.13 (a) Equipo de medida del potencial superficial en la interfase aire-agua. (b) Esquema representativo del funcionamiento del potencial superficial.

El electrodo superior oscila con una frecuencia aproximada de 140 Hz lo cual genera una corriente alterna en el condensador. El sistema de medida contrarresta la corriente alterna, de modo que el potencial dentro del condensador es cero cuando la subfase está

limpia. Al dispersar la molécula sobre la superficie, la intensidad de corriente generada en el condensador se modifica y es posible medir los cambios en la diferencia de potencial.

2.3.3. Técnicas para la caracterización de películas de Langmuir-Blodgett

Una vez transferidas las monocapas a los soportes sólidos existe una infinidad de técnicas que no solo aportan información sobre la densidad de las moléculas depositadas, sino también acerca de la estructura, morfología y composición, permitiendo determinar el tamaño, orientación e interacción entre los dominios formados, si los hubiese, así como datos sobre los defectos de la película.^{35, 56, 60, 61} Se cuenta con técnicas espectroscópicas como: espectroscopia de absorción UV-vis, espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción con modulación de la polarización de la luz incidente (PM-IRRAS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y reflectividad de rayos X (XRR); además existen diversas microscopias de barrido de sonda como son la microscopia de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM) y la microscopia electrónica de barrido (SEM), entre otras muchas relacionadas con la fisicoquímica de superficies e interfases.

2.3.3.1. Espectroscopia de absorción UV-vis

La espectroscopia UV-vis aporta información acerca de las interacciones moleculares existentes en la película LB⁶² como en disolución y en el caso de multicapas permite comprobar el tipo de deposición y si esta permanece constante a lo largo del proceso de transferencia de las capas.⁶³ La absorción de energía en las regiones visible y ultravioleta del espectro da como resultado una excitación electrónica. Las longitudes de onda en que absorbe una molécula están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la molécula.

Se ha utilizado esta técnica de caracterización no solo en las películas LB sino también en disolución, para comprobar que a la concentración a la cual se va a dispersar la molécula para la fabricación de las monocapas de Langmuir se cumple la ley de Lambert-Beer y, por lo tanto, no existen problemas de asociación molecular que posteriormente impidan la obtención de verdaderas monocapas en la superficie acuosa. Esta ley establece que la absorción está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas de la molécula, con su concentración y con la longitud de la trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra y se define matemáticamente con la ecuación 2.13:

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

2.13

donde A es la absorbancia de la muestra, c es la concentración del cromóforo, l es la longitud del paso óptico de la celda que contiene la muestra y ε es la absorptividad molar.

Los espectros de absorción UV-vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio UV-vis que se muestra en la Figura 2.14. Los sustratos de cuarzo cubiertos con la monocapa transferida se situaron perpendicularmente a la dirección de propagación de la luz. Asimismo, los espectros de las disoluciones utilizadas en este trabajo, se han registrado empleando cubetas de cuarzo con un paso óptico de 1 cm. Previo a cada medida, se efectúa un barrido con la cubeta llena del disolvente correspondiente, o con el sustrato de cuarzo limpio, para que sirva como referencia.



Figura 2.14. Espectrofotómetro de absorción UV-vis. Soporte para muestras (cubeta y sustrato de cuarzo).

2.3.3.2. Espectroscopia de absorción Infrarroja

Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen energía suficiente para provocar transiciones electrónicas pero sí pueden producir transiciones vibracionales. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Las bandas de absorción características de casi todos los grupos funcionales orgánicos se encuentran entre 4000 y 800 cm^{-1} y en los

espectros de infrarrojo se representa la absorbancia o transmitancia frente al número de onda. El espectrofotómetro utilizado en este trabajo, que se muestra en la Figura 2.15, es un Jasco FT/IR-410 al que se pueden acoplar dos tipos de celdas, una celda de líquidos, que permite determinar el espectro de absorción IR de una molécula orgánica disuelta en un disolvente que no absorba en dicha región y una celda que permite colocar sustratos sólidos o una pastilla de bromuro potásico, para la medida de la absorción del material en estado sólido.



Figura 2.15. Espectrofotómetro de absorción Infrarroja con transformada de Fourier. Soporte para muestras: (a) líquidas y (b) sólidas.

2.3.3.3. Espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción con modulación de la polarización de la luz incidente (PM-IRRAS)

PM-IRRAS es una técnica que permite la identificación química de películas orgánicas ultradelgadas absorbidas sobre superficies metálicas, además proporciona información acerca de la estructura y la orientación de monocapas orgánicas en la superficie. Las mediciones clásicas de IRRAS consisten en coleccionar la reflectividad polarizada- p $R_p(d)$ pero para películas delgadas, la sensibilidad no es suficiente y se requieren tiempos muy largos de medición. Estas limitaciones se evitan empleando una técnica de modulación que se muestra en la Figura 2.16. Por eso, empleando el PM-IRRAS se obtiene una señal proveniente de la superficie en un solo paso llamada reflectividad diferencial $\Delta R/R$. Esta técnica se basa en tres principios: (i) las reglas de selección del dipolo superficial, de modo que cuando un momento dipolar está orientado normal a la superficie, su señal se intensifica en el espectro de PM-IRRAS, (ii) la doble modulación del haz incidente y (iii) el tratamiento matemático de la señal detectada que permite obtener la reflectividad diferencial.

La técnica de PM-IRRAS aprovecha la diferente absorción de luz polarizada *s* y *p* para grandes ángulos de incidencia, de modo que las monocapas soportadas sobre superficies metálicas solamente interactúan con la fracción de la luz polarizada-*p*, pero no con la fracción polarizada-*s*. Por lo tanto, la técnica presenta varias ventajas con respecto a la IRRAS convencional, como es una sensibilidad más alta a la absorción superficial, permite caracterizar una monocapa de moléculas depositadas sobre un sustrato. Además, debido a la alta frecuencia de modulación de la polarización del haz incidente, es posible eliminar la señal asociada a la atmósfera (H_2O y CO_2) que puede entorpecer con la interpretación de los resultados.^{64,65}

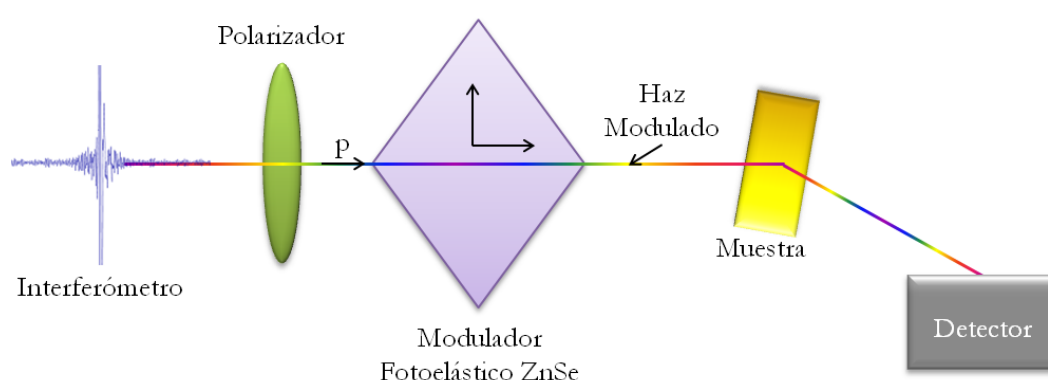


Figura 2.16. Esquema óptico para medidas de PM-IRRAS.

Las medidas de PM-IRRAS fueron efectuadas en la *Universidad de Liverpool* (Reino Unido) en el grupo de investigación del *Prof. Richard J. Nichols*. Estas medidas se llevaron a cabo en un interferómetro Bruker IFS 66v/s acoplado con un módulo Bruker PMA37 con una resolución de 2 cm^{-1} y un ángulo de incidencia de aproximadamente 80° relativo a la normal de la superficie del sustrato metálico. Para la modulación se usó un modulador fotoelástico de ZnSe (Bruker, PEM-90) y un amplificador de bloqueo (LIA-modelo SR830) de la casa comercial Stanford Research Systems. La luz reflejada desde la muestra fue focalizada con una lente de ZnSe a un detector externo de telururo de mercurio-cadmio (MCT) refrigerado con N_2 líquido. El software usado fue Opus 5.5 de Bruker. Los espectros fueron obtenidos a partir de un promedio de 500 barridos.

2.3.3.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La capacidad de detectar diferentes estados de valencia junto con su sensibilidad a la superficie ha hecho que esta técnica espectroscópica sea la más aplicada para el análisis general de superficies. Puede detectar todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio.

Las muestras pueden ser gaseosas, líquidas o sólidas y la profundidad de análisis de los materiales sólidos es exclusiva a las primeras capas de las superficies de éstos (20-30 Å). El área examinada puede ser tan grande como 1 x 1 cm, o tan pequeña como 70 x 70 μm. Es aplicable a materiales orgánicos, biológicos y poliméricos con algunas precauciones,⁶⁶⁻⁶⁹ pero también se analizan metales, semiconductores y cerámicas. Es una técnica no destructiva aunque hay casos en los que el haz de rayos X puede dañar la muestra, sobre todo si esta es orgánica. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, donde un fotón de una longitud de onda lo suficientemente baja (alta energía) choca contra un electrón de un nivel electrónico interno (core) y produce la expulsión de un electrón (Figura 2.17).

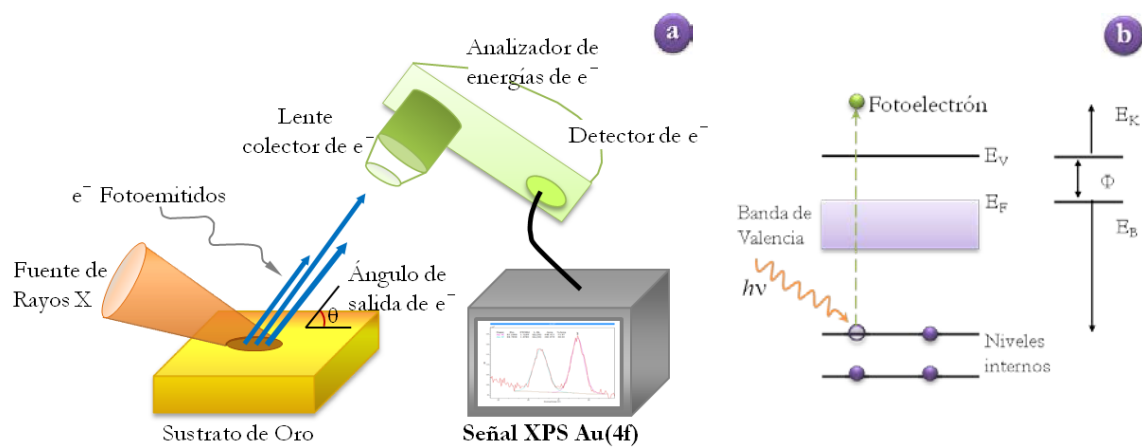


Figura 2.17. (a) Superficie irradiada con una fuente de fotones que provoca la emisión de electrones. (b) Proceso de emisión de un fotoelectrón.

La energía cinética, E_K del electrón emitido (el fotoelectrón) desde un nivel interno está relacionada con la energía de enlace E_B , correspondiente al nivel atómico desde el cual fue emitido, y con la energía del fotón incidente, $h\nu$ mediante la siguiente ecuación:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \tag{2.14}$$

donde Φ es la función de trabajo del material. De la ecuación 2.14 se deduce que: (i) no se produce fotoemisión si $h\nu < \Phi$, (ii) la fotoemisión no tiene lugar para niveles energéticos con $E_B + \Phi < h\nu$ y (iii) la energía cinética de los electrones crece si E_B decrece. Además, la medida de la energía cinética del fotoelectrón permite determinar su energía de enlace, que es característica de cada elemento, lo que permite la identificación de elementos por el procedimiento de la “huella dactilar”. Ya que la energía de enlace es, en cierto modo, una medida de la intensidad de la interacción entre el electrón y la carga nuclear, se puede afirmar que: (i) la energía de enlace sigue el mismo orden que la energía de los niveles electrónicos ($E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s) \dots$) y (ii) la energía de enlace de un orbital aumenta con el

número atómico, Z ($E_B(\text{Na}1s) < E_B(\text{Mg}1s) < E_B(\text{Al}1s)\dots$). Más aún, la energía de enlace para un electrón en un elemento depende del entorno químico como, por ejemplo, el estado de oxidación, la electronegatividad de los ligandos, el tipo y número de enlaces de dicho átomo en un compuesto determinado, etc. Esta variación origina un desplazamiento del pico correspondiente de fotoemisión, conocido como *corrimiento o desplazamiento químico*. De forma general se puede afirmar que normalmente la energía de enlace de un electrón en un orbital de un átomo aumenta conforme el estado de oxidación aumenta.

Las medidas de XPS se realizaron en un espectrómetro Kratos AXIS ultra DLD, con una fuente monocromática de rayos X Al $K\alpha$ (1486,6 eV) y los espectros fueron referenciados respecto al pico del C1s a 284,6 eV, con el fin de compensar los efectos de carga superficial. El espectrómetro empleado en esta tesis se encuentra en los laboratorios del *Instituto de Nanociencia de Aragón* (INA).

2.3.3.5. Reflectividad de rayos X (XRR)

XRR es una técnica derivada de la difracción de rayos-X (XRD), que permite estimar un gran número de parámetros estructurales de las películas delgadas como son: espesor, densidad, rugosidad o densidad electrónica.⁷⁰⁻⁷³ La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una superficie lisa, con un pequeño ángulo de incidencia, de manera que los rayos X penetran superficialmente y son reflejados, como se puede observar en la Figura 2.18.

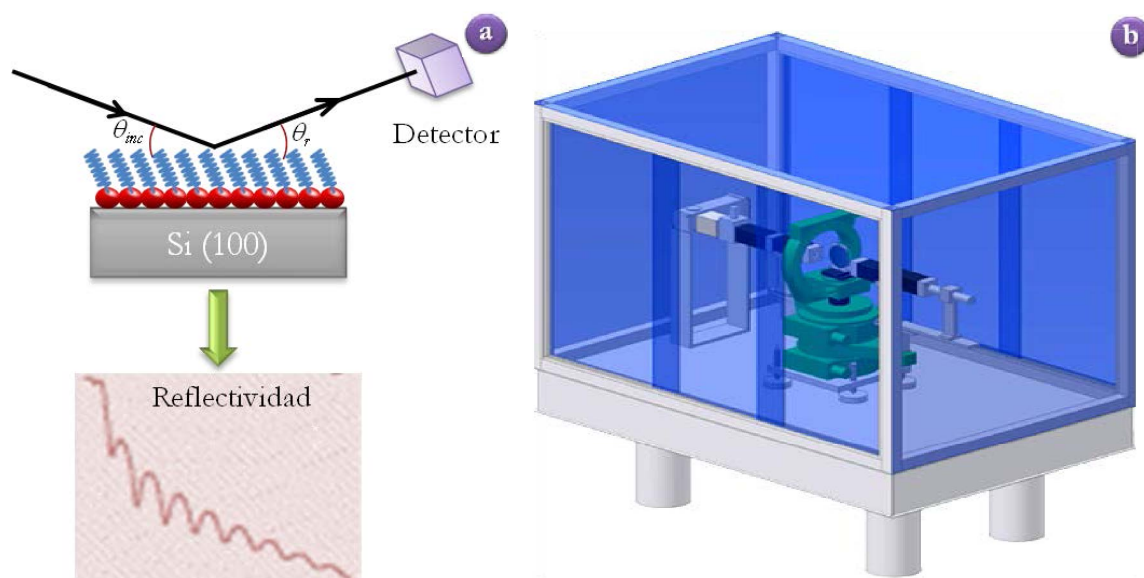


Figura 2.18. (a) Reflectancia de los Rayos-X cuando inciden con un ángulo θ sobre una superficie. (b) Esquema del equipo de XRR que se encuentra en el INA.

Para la medida de la curva de reflectividad se requiere que las películas orgánicas sean depositadas sobre un sustrato sólido, que en nuestro caso fue silicio (100). Para una medida experimental correcta, la superficie orgánica debe ser poco rugosa y debe poseer el menor número de defectos posible. Los datos obtenidos se representan como intensidad de reflectividad normalizada (número de cuentas) frente al ángulo θ_{inc} . Los datos de intensidad se normalizan y los datos del ángulo, θ_{inc} se transforman en función del vector de transferencia de onda a lo largo de la normal del sustrato (Q_z).^{71,74}

$$Q_z = \frac{4\pi \cdot \text{sen } \theta_{inc}}{\lambda} \quad 2.15$$

Los cálculos para estimar la estructura de la película LB se realizaron con el programa informático LEPTOS, que permite obtener una curva de reflectividad a partir del modelo estructural de la película propuesto.⁷⁵ El programa informático ajusta los parámetros del modelo, de manera que la curva de reflectividad obtenida a partir del modelo concuerde con la curva experimental. El modelo estructural se compone de dos tipos de parámetros: fijos y ajustables. Los parámetros fijos corresponden a la estructura química de las moléculas que conforman la película, mientras que los parámetros ajustables son el espesor (nm), rugosidad (nm) y densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de cada parámetro fijo. Es decir, por cada parámetro fijo que introducimos en el modelo, hay tres parámetros ajustables.⁷¹ El ajuste se considera válido cuando la suma de las diferencias entre la curva simulada y la experimental es menor que $2,5\cdot 10^{-2}$. Una vez realizado el ajuste, los valores finales de los parámetros ajustables serán los valores estructurales de la película.

Los espectros de XRR fueron medidos con un equipo Bruker D8 Advance, con una fuente $\text{CuK}\alpha$. El reflectómetro de rayos X utilizado se encuentra, al igual que el XPS, en los laboratorios del *INA*.

2.3.3.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

SEM es una técnica que permite el estudio de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución, tanto de materiales inorgánicos como orgánicos. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra. Los primeros equipos de SEM tenían una resolución de 50 nm, los actuales tienen un poder de resolución mejor que un 1 nm.

El cañón de electrones en la parte superior de la columna del microscopio produce un haz de electrones que es enfocado hacia un punto de la superficie de la muestra de aproximadamente 1 nm de diámetro. La interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra genera diferentes señales que, con el detector adecuado, da información microscópica acerca de la naturaleza de la muestra. De cada señal emitida por la interacción se obtiene una información diferente, la señal de los electrones se utiliza para fabricar la imagen mientras los rayos X característicos son usados para obtener la composición química elemental de la superficie de la muestra a través del análisis del espectro. Los equipos de SEM pueden utilizar dos señales diferentes de electrones: (i) los electrones secundarios (SE)* son los que esencialmente proveen información acerca de la topografía de la muestra, siendo esta la técnica óptima para medir el tamaño de partículas y la morfología y (ii) los electrones retrodispersados (BSE)† son los que proveen información adicional acerca de la heterogeneidad en la composición química de la muestra cuando la imagen resultante es comparada con la obtenida por los electrones secundarios. La imagen obtenida a partir de los electrones retrodispersados generalmente tiene una resolución menor. En la Figura 2.19 se esquematizan los componentes de un equipo de SEM y el esquema de los diferentes electrones que se emiten en un microscopio electrónico de barrido.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico FEI™ de la serie Quanta™ 250 perteneciente al *INA*. La principal ventaja de este microscopio es que puede analizar muestras tanto conductoras como aislantes con la posible representación de SE y BSE en cada modo de operación. Además, por su capacidad de trabajar a diferentes niveles de vacío permite imágenes libres de carga y análisis de muestras no conductoras y/o hidratadas. Asimismo, su resolución depende del tipo de vacío y de la energía del haz que se utiliza para hacer el experimento, por ejemplo, si el haz de electrones trabaja a una energía de 30 kV en alto vacío la resolución es de 3,0 nm para SE y de 4,0 nm para BSE, esta resolución es mantenida si se trabaja en bajo vacío, pero si la energía del haz es de 3 kV la resolución se

* Los electrones secundarios son de baja energía y se producen por la colisión de electrones de alta energía del haz incidente con los electrones de los átomos de la muestra, estos últimos son arrancados de los átomos. Si estos electrones están lo suficientemente cerca de la superficie de la muestra, pueden ser recolectados para formar la imagen de SEM.

† Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han colisionado con el núcleo de los átomos de la muestra y rebotan fuera de la muestra como electrones reflejados. Estos electrones son de alta energía y una muestra con alta densidad creará más de ellos, estos electrones sirven para construir imágenes en las que, generalmente, se pueden discernir las diferencias de densidad entre distintas zonas de la muestra.

reduce a 8,0 nm o 10,0 nm (SE) para alto o bajo vacío respectivamente. Los aumentos del microscopio Quanta™ 250 van desde 13x hasta 1000000x.

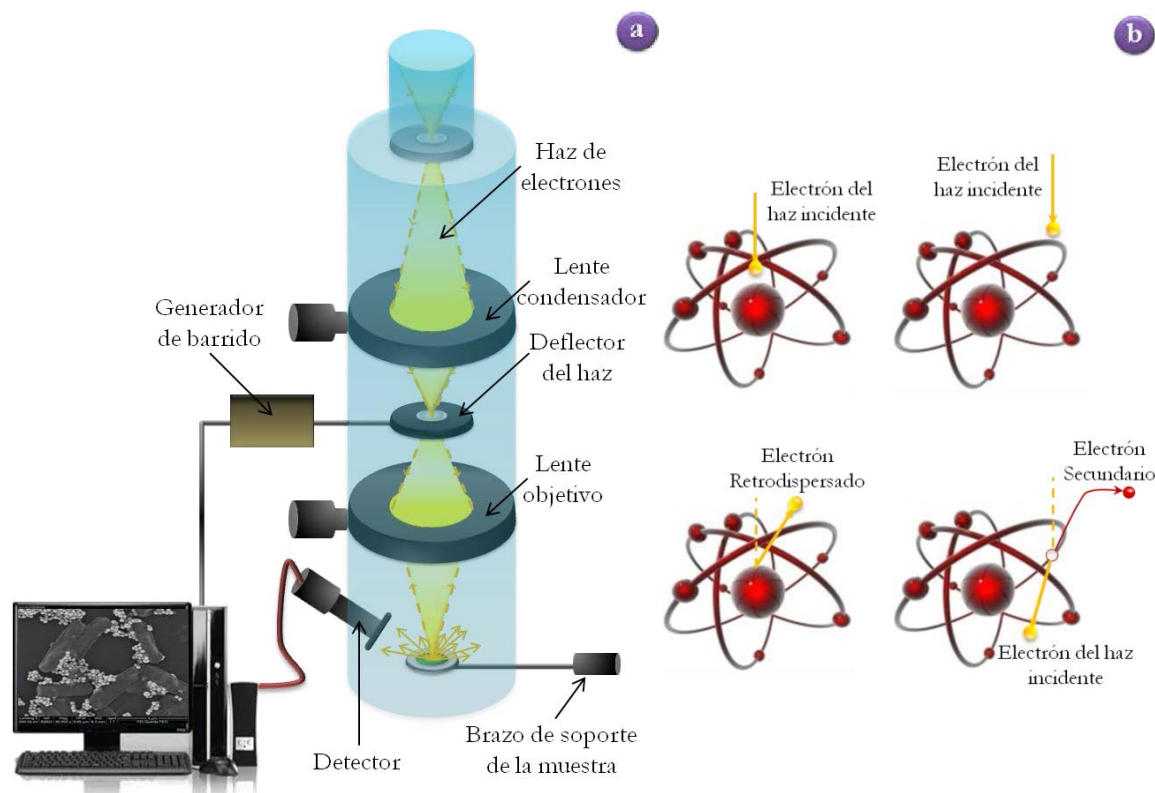


Figura 2.19. (a) Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. (b) Representación del electrón secundario y retrodispersados durante la interacción del haz de electrones y los átomos de la muestra.

2.3.3.7. Voltametría cíclica (CV)

Es un método sencillo y muy versátil para la caracterización de películas finas. En general, esta técnica se utiliza de dos maneras diferentes, si las moléculas que forman las películas son electroactivas, la técnica nos permite conocer el comportamiento electroquímico de las moléculas depositadas sobre la superficie del electrodo, que puede ser distinto al observado en disolución. Por otro lado, mediante la utilización de un sensor electroquímico con actividad redox en un rango de potenciales distinto al de la molécula que forma la monocapa, la técnica nos permite, de forma indirecta, evaluar la presencia, o no, de defectos o agujeros en la película LB, que es para lo que se ha empleado en este trabajo.⁷⁶

Para realizar una Voltametría Cíclica, con esta última finalidad se requiere de un potenciostato, una celda electroquímica con tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar), una disolución que contenga un electrolito y un compuesto con actividad electroquímica (que hará de sensor electroquímico como se indica en la Figura 2.20.) en un disolvente inerte en el

rango de potenciales en el que es activo el sensor electroquímico. El potenciostato es el dispositivo que aplica un potencial establecido previamente, entre el electrodo de trabajo y el de referencia, variando linealmente dicho potencial con el tiempo y es el que provoca que tenga lugar el intercambio electrónico del par redox. La celda electroquímica es un recipiente cerrado en el que se disponen los 3 electrodos y la disolución que contiene el electrolito soporte y el sensor electroquímico. La celda se cierra con un recubrimiento de plástico provisto de varios orificios en los que se introducen los electrodos y además presenta una entrada y una salida para el gas de purga, siendo nitrógeno el usado en estos experimentos. Para efectuar una medida se varía linealmente el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, en el rango de potencial en el que tiene lugar el proceso de oxidación o reducción del sensor electroquímico. Una vez efectuado el barrido en dicho intervalo de potenciales, se realiza un nuevo barrido en sentido inverso, de forma que sobre el electrodo de trabajo se lleva a cabo el proceso electroquímico inverso.

El equipo de medida registra la intensidad de corriente frente al potencial aplicado. La representación gráfica de esta medida se denomina voltamperograma o voltagrama. El electrodo de trabajo debe cumplir el requisito de ser conductor o semiconductor, su elección depende de las características intrínsecas de la molécula con la que se fabrica la película LB pudiendo ser de oro, platino u óxido de indio-estaño (ITO), entre otros. El electrodo de referencia es respecto al cual se mide el potencial del electrodo de trabajo y en esta tesis se ha utilizado un electrodo de Ag/AgCl (sat.). El contraelectrodo o electrodo auxiliar es la fuente o sumidero de los electrones y debe poseer una gran superficie respecto al de trabajo. Se utiliza habitualmente para que por el electrodo de referencia pase una intensidad de corriente mínima evitando así su polarización y suele ser un electrodo de platino.

Cuando se realiza un barrido catódico, los electrones fluyen hacia el sensor electroquímico desde el electrodo de trabajo. Para que tenga lugar el proceso de reducción el sensor electroquímico debe estar en contacto con el sustrato conductor. Por lo tanto, si la película LB posee huecos en la estructura, el sensor electroquímico, tiene acceso al electrodo y acepta los electrones del sustrato. Por el contrario, si la película LB depositada no presenta huecos en su estructura, el sustrato no puede intercambiar electrones con el sensor electroquímico y por consiguiente no se reduce. Consecuentemente, la intensidad de corriente en este tipo de sistemas es un indicativo del grado de defectos que poseen los electrodos modificados por las películas LB. Dicho proceso se representa en la Figura 2.20.

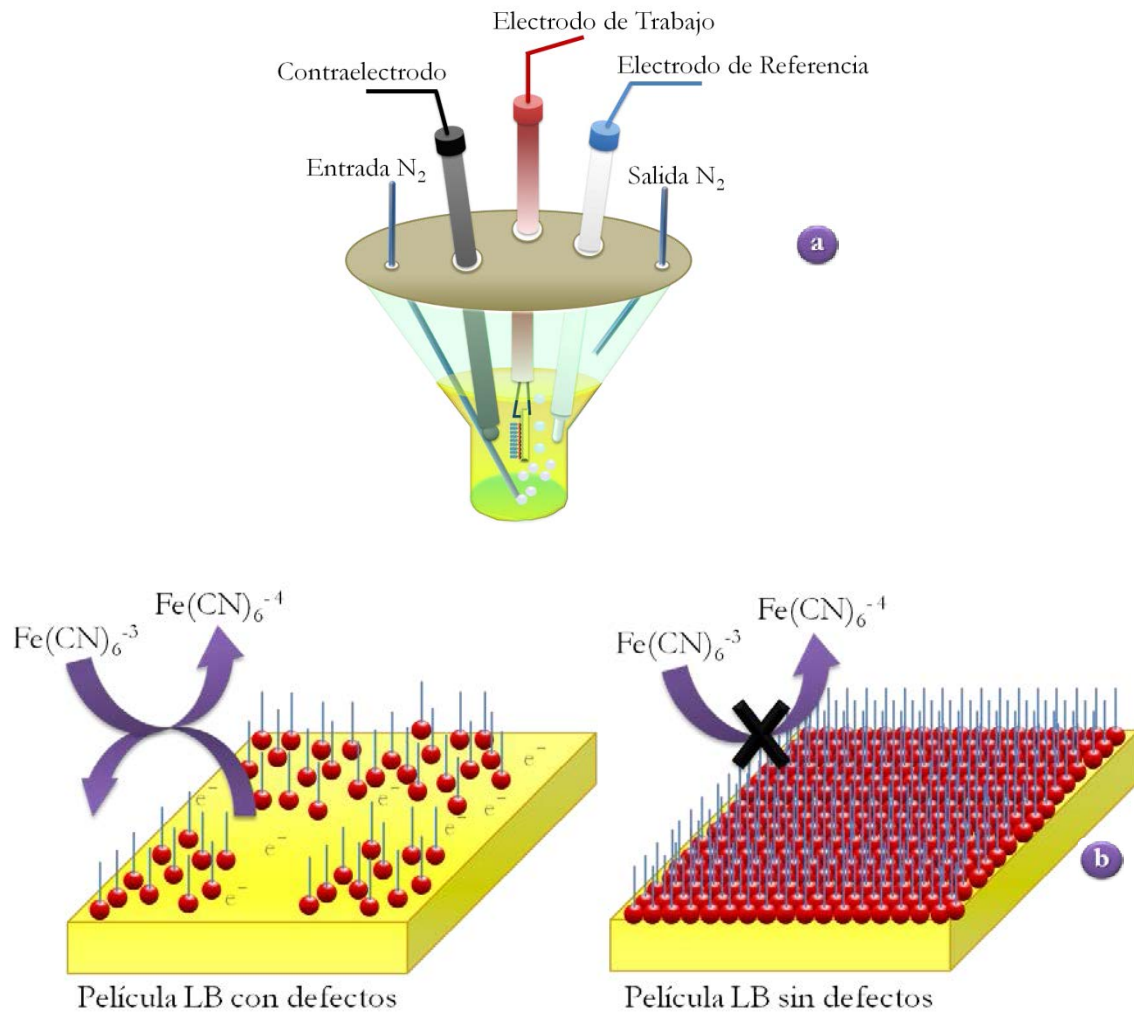


Figura 2.20. (a) Esquema de la celda electroquímica utilizada. (b) Proceso electroquímico para evaluar la presencia de defectos en la película mediante un sensor electroquímico.

El equipo utilizado para los experimentos de CV en este trabajo es un Autolab PGSTAT302N y cuenta con un sistema para la adquisición de datos y de un potencióstato/galvanostato como se puede apreciar en la Figura 2.21. El programa informático específico es un Autolab 4.9. Además, en este equipo también se pueden implementar experimentos para llevar a cabo medidas de impedancia y otras técnicas cronoamperométricas.

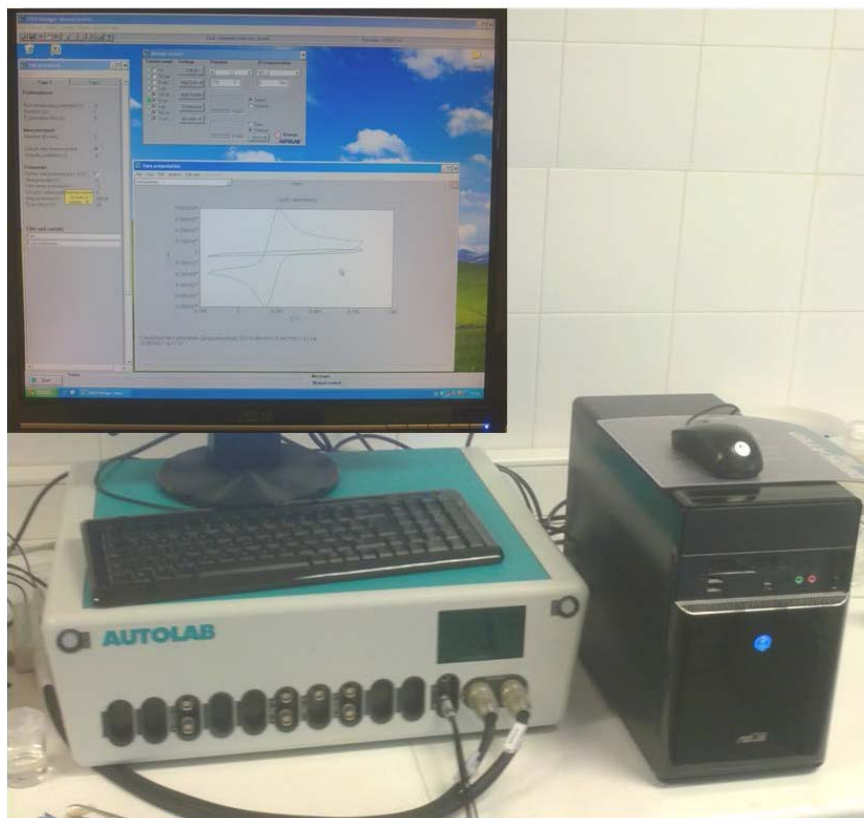


Figura 2.21. Equipo Autolab empleado para la realización de las medidas electroquímicas.

2.3.3.8. Microbalanza de cuarzo (QCM)

La microbalanza de cuarzo (QCM, *quartz crystal microbalance*) mide variaciones de masa con una precisión de hasta 10^{-9} gramos, siendo por lo tanto, una herramienta sencilla y fiable para medir el recubrimiento superficial de películas ensambladas⁷⁷ y la relación de transferencia para películas preparadas por el método de LB.^{78,79} La aplicación de un campo eléctrico oscilante de la frecuencia adecuada entre los electrodos del sensor de cristal induce una oscilación que se propaga a través del cuarzo con un movimiento de la superficie del disco paralelo a la cara de éste. El desplazamiento máximo tiene lugar en ambas caras del cristal de manera que el dispositivo es sensible a las perturbaciones que se producen en la superficie como puede ser la deposición de una película. Esta propiedad de algunos materiales cristalinos se conoce como efecto piezoeléctrico, y es el fundamento de la microbalanza de cuarzo.

Con el cambio en la frecuencia de oscilación del cristal de cuarzo, se calcula la masa por unidad de área, ya que la frecuencia cambia por la adición de moléculas al sustrato. La

variación de masa por unidad de área en el cristal de cuarzo y la variación en la frecuencia de oscilación de dicho cristal están relacionadas con la ecuación de Sauerbrey:⁸⁰

$$\Delta f = \frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot \rho_q^{1/2} \cdot \mu_q^{1/2}} \quad 2.16$$

donde f_0 es la frecuencia fundamental de resonancia, Δm (g) es el cambio en la masa, A es el área del electrodo de oro, ρ_q es la densidad del cuarzo ($2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y μ_q es el modulo de rigidez ($2,95 \cdot 10^{11} \text{ din}\cdot\text{cm}^{-2}$). La ecuación 2.16 se puede simplificar conociendo simplemente el factor de sensibilidad del cristal (C_f), que agrupa todos los parámetros constantes que son referidos exclusivamente a las características del cristal de cuarzo. Con ello, la ecuación 2.16 se reduce a:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad 2.17$$

El grupo Platón dispone de una microbalanza modelo QCM200 de la casa comercial Stanford Research Systems que opera con un sensor QCM25. (Figura 2.22) Este es un disco fino de α -cuarzo cortado en dirección AT ($35^\circ 15'$) con electrodos de oro circulares en ambas caras y su frecuencia fundamental de resonancia es de unos 5 MHz.



Figura 2.22. Microbalanza de Cuarzo con su respectivo sustrato.

2.3.3.9. Tensiómetro

El tensiómetro es un instrumento con el que se puede determinar el ángulo de contacto, definido como el ángulo (θ) que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. Dicho ángulo depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las

fuerzas adhesivas a la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90 grados, teniendo como resultado que el líquido moja la superficie; por lo tanto, el ángulo de contacto es una medida cuantitativa de la mojabilidad de un sólido por un líquido y está basada en la ecuación de Young:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad 2.18$$

donde γ_{sg} es la tensión interfacial del sólido con el gas (aire ambiental), γ_{sl} es la tensión interfacial del sólido con el líquido y γ_{lg} es la tensión interfacial del líquido con el gas. Por lo tanto, θ es el ángulo de contacto medido de la tangente que forma el líquido con el sólido en la frontera de las tres fases (líquido, gas y sólido) como se muestra en la Figura 2.23.

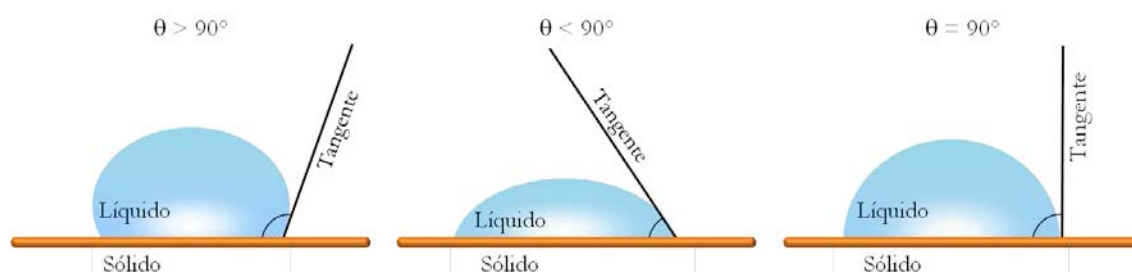


Figura 2.23. Esquema de los diferentes ángulos de contacto dependiendo de la mojabilidad de la superficie

La ecuación de Young asume que la superficie es perfectamente plana, aunque en muchos casos la rugosidad de la superficie y las impurezas causan una desviación en el ángulo de contacto en equilibrio que también predice la ecuación de Young. Incluso en una superficie perfectamente lisa se asume que existe un amplio espectro de ángulos de contacto entre el más alto (de avance) y el más bajo (de retroceso). Si una superficie sólida es ideal* no posee histéresis del ángulo de contacto; por lo tanto, los ángulos de contacto de avance y retroceso serían iguales. En otras palabras, solamente existe un ángulo de contacto termodinámicamente estable. Cualquier gota que sufra una perturbación en una superficie de este tipo recuperará su forma original.^{81,82} Opuestamente a las superficies ideales, las reales no son perfectamente rígidas, lisas, u homogéneas químicamente. Estas desviaciones de la idealidad provocan un fenómeno denominado histéresis del ángulo de contacto, el cual está definido como la diferencia entre los ángulos de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r).⁸³ En términos más simples, la histéresis del ángulo de contacto es esencialmente el

* Una superficie sólida se considera ideal cuando es plana, rígida, perfectamente lisa y químicamente homogénea.

desplazamiento de una línea de contacto de la gota con la superficie, ya sea por expansión o retracción de la gota.

El tensiómetro óptico (*goniómetro*) y el de fuerza son los dos enfoques comúnmente usados para medir el ángulo de contacto. El primero involucra la observación de la fijación de una gota de líquido sobre un sustrato sólido y el segundo implica la medición de las fuerzas de interacción mientras un sólido entra en contacto con un líquido. Los ángulos de contactos medidos en este trabajo fueron realizados con un tensiómetro óptico Theta Lite de la casa comercial Attension (Figura 2.24). Por ser un método óptico, la precisión de la medida depende de la calidad de las imágenes y del software utilizado para el análisis. El software con el que cuenta el tensiómetro permite un análisis preferente de la forma de la gota mediante la ecuación de *Young-Laplace*, siendo capaz de estimar el perfil entero de la gota. El rango de medida del equipo va desde 0° hasta 180° con una exactitud de $0,1^\circ$ y una velocidad máxima de medida de 60 tomas por segundo. Además cuenta con una cámara digital con una resolución de 640×480 píxeles y la fuente de luz monocromática de tipo *LED*.



Figura 2.24. Tensiómetro óptico Theta lite.

2.3.3.10. Microscopías de barrido por sonda

Las microscopías de barrido por sonda (SPM, *scanning probe microscopy*) comprenden una gran familia de técnicas que permiten generar una imagen topográfica con resolución atómica

de la superficie a través del control preciso de la posición de una punta delgada que interactúa con la superficie. A diferencia de las microscopías electrónicas desarrolladas con anterioridad, además de operar en ultraalto vacío (UHV) es posible realizar experimentos en condiciones ambiente o en líquidos, lo cual significó en su día un gran avance para el estudio a escala nanométrica no solo de sólidos sino también de sistemas biológicos. En esta tesis se han empleado dos de estas técnicas: la microscopía de barrido por efecto túnel (STM, *scanning tunneling microscopy*) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, *atomic force microscopy*). Ambos microscopios, STM y AFM, consisten básicamente en una plataforma y una sonda que efectúa un barrido de la muestra (Figura 2.25).⁸⁴

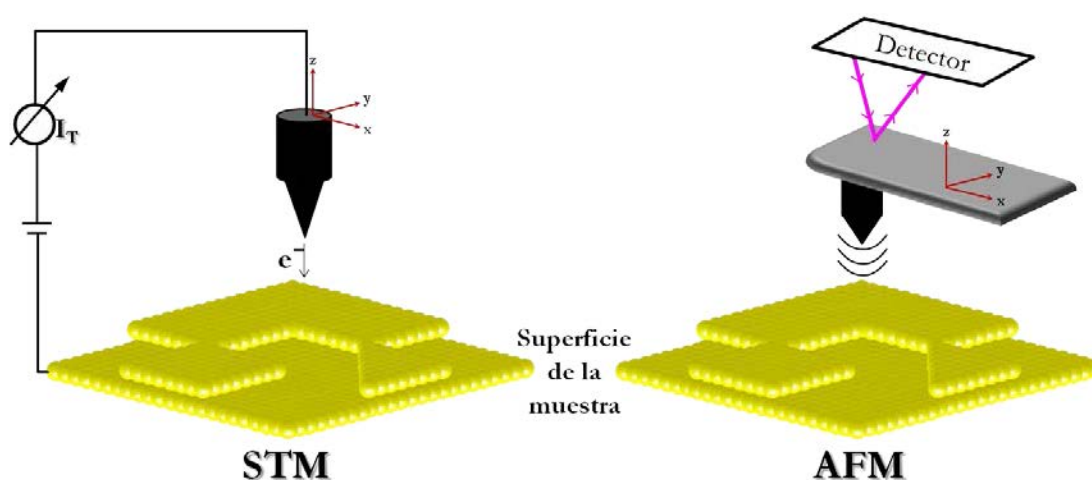


Figura 2.25. Esquema básico de un STM y un AFM.

Microscopía de Fuerza Atómica.

El AFM es una herramienta muy versátil que proporciona información acerca de la topografía de la muestra. Además usando técnicas nanolitográficas se puede estimar el espesor de las películas LB.⁸⁵⁻⁸⁷

Si se monta una punta muy fina en un *cantilever**, posicionado mediante un elemento piezoeléctrico, se pueden medir las fuerzas superficiales en un rango de 10^{-13} a 10^{-6} N.⁸⁴ El AFM mide las deflexiones del *cantilever* debido a las fuerzas capilares, electrostáticas, de van der Waals y de fricción entre la punta y la superficie. La ventaja de esta microscopía respecto al STM es que no está restringida a superficies conductoras, por lo que se pueden hacer medidas en todo tipo de superficies, independientemente de su naturaleza, ya sean de origen inorgánico, orgánico o biológico; una ventaja adicional es que las muestras pueden estar o no

* El *cantilever* es una palanca microscópica muy flexible de aproximadamente unos 200 μm , pero dependiendo de los requerimientos de la técnica utilizada esta longitud varía unos cuantos micrómetros.

sumergidas en líquidos. Casi todos los AFM utilizan un sistema de deflexión de rayo láser, donde éste es reflejado desde el *cantilever* reflectivo hacia un detector sensible a la posición (Figura 2.26.). El camino óptico entre el *cantilever* y el detector produce una amplificación mecánica de la señal del láser y, como consecuencia, el sistema llega a detectar los movimientos verticales de la punta con una precisión inferior a un angstrom. Si se hace un gráfico de fuerza vs. distancia de separación punta-muestra se obtiene una curva donde se pueden distinguir dos regiones: una zona de contacto (fuerzas repulsivas) y una zona de no contacto (fuerzas atractivas), Figura 2.26. Las diferentes formas de interacción dan lugar a los diversos modos de operación de este microscopio.⁸⁸

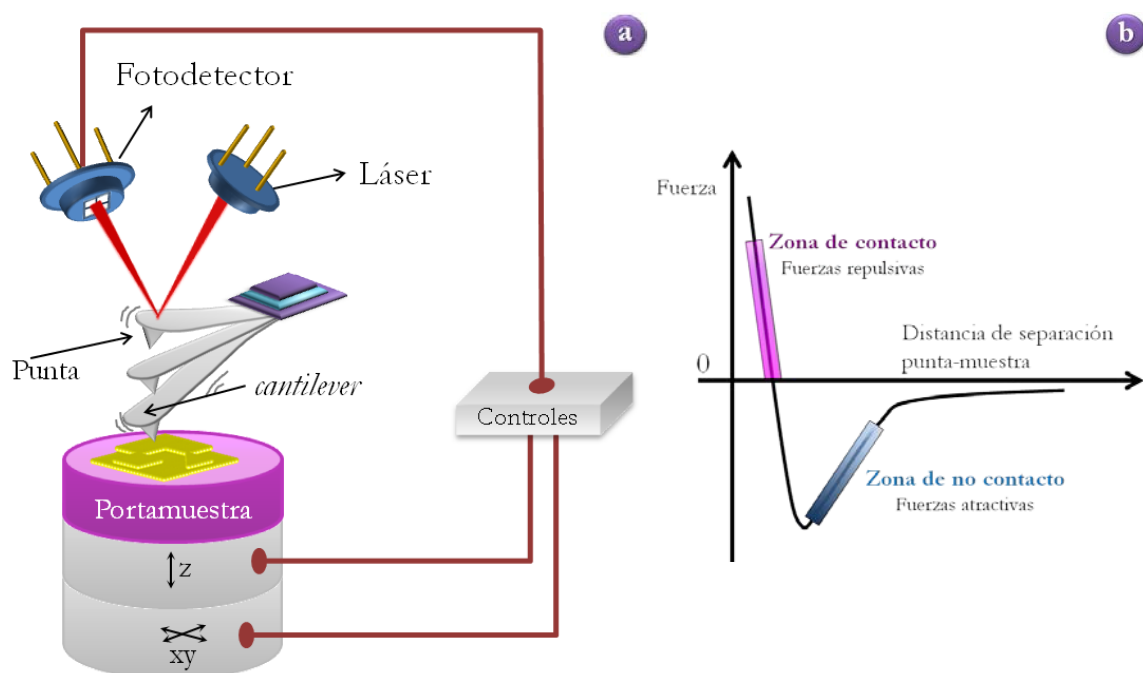


Figura 2.26. (a) Sistema de lectura y detección del AFM por deflexión de un rayo láser. (b) Curva de fuerza en relación a la distancia de separación de la punta a la muestra.

Uno de los problemas que presenta la técnica AFM es el deterioro que se ocasiona en muestras blandas por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra. Para solventar este problema se utiliza otro modo de la técnica AFM conocida popularmente como *tapping* o contacto intermitente, muy utilizado en muestras biológicas o muestras orgánicas blandas. Cuando se utiliza este método, la punta vibra “tocando” la superficie durante un periodo muy corto de tiempo, estando en contacto intermitente con la superficie a la vez que la barre. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control. Esta técnica evita las fuerzas laterales y de fricción que tienen lugar en los modos contacto y no contacto del AFM. Las ventajas del modo contacto intermitente son que la medida es muy estable, la

fuerza de presión es muy débil, la resolución es elevada y proporciona las mejores prestaciones para la medida topográfica de alta resolución, evitando artefactos en las imágenes que ocurren en AFM de contacto. Las desventajas son que no se llega a resolución atómica y que los barridos son más lentos.

La mayor parte de las imágenes de AFM de esta tesis se han obtenido en el servicio Científico-Técnico de la Universidad de Barcelona. Se ha usado un equipo de la casa comercial Digital Instruments Nanoscope, modelo III-A. Para la obtención de las medidas de topografía se trabajó en modo *tapping* con una punta de silicio que presentaba una frecuencia de resonancia de 256 kHz. Las imágenes se registraron con alta resolución (512 líneas/muestra) a una velocidad de barrido de 0,5 Hz, en condiciones ambiente. Algunas de las medidas se han obtenido con un AFM Multimode 8 de la casa comercial Veeco, que ha sido adquirido recientemente por el *INA*.

Microscopia de Barrido por Efecto Túnel

El Microscopio de Efecto Túnel (STM) ha demostrado ser una herramienta sorprendente, desde su invención en 1981 por Binnig y Rohrer.^{89,90} Con él se abrió una nueva ventana para la exploración de las superficies a escala atómica en espacio real. El STM no solamente ha permitido observar superficies con resolución atómica, sino que ha manifestado su gran potencial para el estudio y la manipulación de estructuras a nivel atómico,⁹¹⁻⁹³ así como para la creación y alteración química de moléculas compuestas por unos pocos átomos^{94, 95} y la observación directa, en el espacio real, de fenómenos cuánticos.⁹⁶⁻¹⁰⁰ Además, esta técnica permite, ya sea en condiciones ambientales o en disolución, la caracterización de las películas ultradelgadas fabricadas a partir de moléculas conductoras,^{101, 102} obteniéndose información acerca de la conductancia de las moléculas a partir de la respuesta $I-V$ o $I-s$ (I intensidad de corriente, s distancia punta STM-muestra).¹⁰³

El funcionamiento de un STM se basa en un fenómeno de la mecánica cuántica: el efecto túnel. Un electrón, por ser una partícula cuántica, tiene una cierta probabilidad no nula de adentrarse en una barrera prohibida de energía. Esta probabilidad decrece exponencialmente con la distancia. Así, el STM consiste en acercar una punta conductora muy afilada a una distancia de unos pocos angstroms (Å) de la superficie de una muestra conductora (Figura 2.27). Con esta configuración, un electrón podrá pasar por efecto túnel de la muestra a la punta, o viceversa, atravesando la región de vacío que hay entre ellas. El resultado de este proceso es una corriente de electrones que se denomina intensidad de

corriente túnel (I_T), que actúa como señal de medida. Se puede cambiar levemente la barrera energéticamente prohibida para el electrón mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre punta y muestra. Este voltaje se denomina voltaje túnel (*bias*) y junto con la intensidad de corriente túnel constituyen los dos parámetros fundamentales a la hora de describir los datos del STM. Dependiendo del signo del voltaje que se aplique, la corriente túnel fluirá en un sentido u otro, esto es, de la punta a la muestra o viceversa. Moviendo la punta en un plano paralelo a la superficie, plano X-Y, se puede medir la magnitud de la corriente con una mayor precisión, lo que permite trabajar en el rango por debajo de las distancias interatómicas características de la superficie y así realizar mapas de corriente con resolución atómica. El resultado es una herramienta con la que se pueden manipular los átomos y las moléculas en superficie.

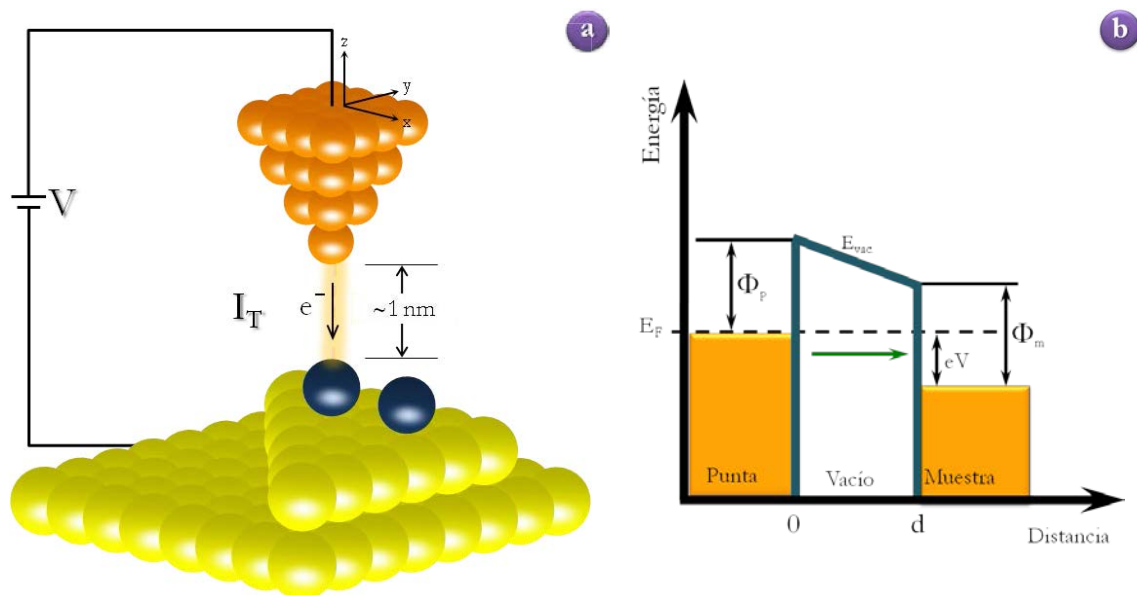


Figura 2.27. (a) Representación básica del funcionamiento de un STM. (b) Esquema de una unión túnel punta-vacío-muestra unidimensional representada por un diagrama de energías frente a la distancia de separación de los electrodos, cuyas funciones de trabajo* son Φ_p para la punta y Φ_m para la muestra, E_F es el nivel de Fermi† y E_{vac} es la energía del vacío. Tanto la punta como la muestra se han representado como dos bloques semi-infinitos de electrones libres y se ha aplicado un voltaje túnel positivo V al electrodo que representa la muestra.

Como ya se ha comentado, las dos variables más influyentes a la hora de trabajar con un STM son el voltaje (V) y la intensidad de corriente (I) túnel, que se ajustan según los estados y niveles electrónicos de la muestra. Los valores del voltaje típicamente varían entre

* La función de trabajo de una superficie metálica se define como la energía mínima requerida para arrancar un electrón desde el interior del material hasta el vacío. La función de trabajo depende tanto del material como de la orientación cristalina o la coordinación de la superficie. Generalmente, para los materiales utilizados en STM, la función de trabajo varía entre 2 y 6 eV.

† El nivel de Fermi de un metal (E_F) es el último nivel electrónico ocupado (el de más alta energía) de los estados electrónicos ocupados.

0,001 y 5 V mientras que los valores de intensidad de corriente se fijan entre 0,05 y 40 nA. El empleo de intensidades de corriente del orden de los pA permite el estudio de muestras que sean poco conductoras. Hay diferentes modos de operación en un STM.¹⁰⁴ El modo más habitual es el de corriente constante (Figura 2.28). Cuando se trabaja en este modo, mientras la punta barre la superficie, un sistema de retroalimentación modifica la elongación del piezoeléctrico, a través de la señal eléctrica aplicada, manteniéndose la intensidad de corriente túnel constante. La imagen topográfica, que es una representación tridimensional de una matriz de datos $z(x,y)$, se obtiene a partir del voltaje que debe ser aplicado al piezoeléctrico en los puntos de la superficie con coordenadas (x,y) . Con este modo se pueden barrer superficies rugosas, es decir, que no son necesariamente planas a nivel atómico. Una desventaja de este modo es la respuesta finita del sistema de retroalimentación, lo que limita la velocidad de barrido. Para aumentar la velocidad de barrido, se utiliza otro modo de operación. En el modo de altura constante (Figura 2.28), la punta barre la superficie de la muestra rápidamente a altura constante, sin que el sistema necesite de retroalimentación. Las rápidas variaciones en la intensidad de corriente túnel, que son registradas en función de la posición, permiten obtener resolución atómica. Este modo solo se puede aplicar a superficies que sean atómicamente planas, de otra manera la punta se podría estrellar en algún saliente mientras se barre a alta velocidad.

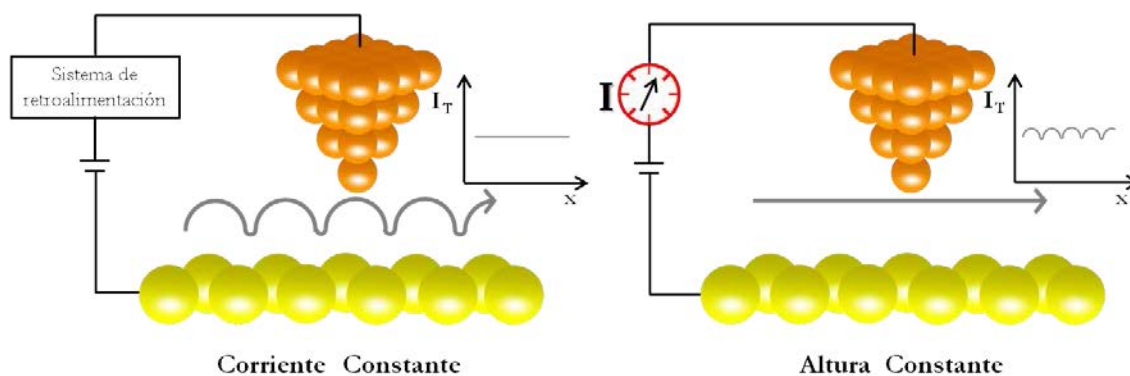


Figura 2.28. Modos de operación del STM.

Las medidas con el STM en condiciones ambientales para la caracterización de las películas LB fueron realizadas con un Microscopio Agilent 5500 operando en modo de corriente constante y con el software Picoscan 4.19 o Picosan 2500, perteneciente al grupo del **Prof. Richard J. Nichols** de la **Universidad de Liverpool**. La punta del STM empleada fue un hilo de oro afilado atómicamente mediante la técnica de grabado electroquímico (*etching*), donde el hilo se sumerge en una mezcla de HCl/etanol (1:1) y se somete a una diferencia de potencial de +2,4 V; utilizando una punta nueva para cada experimento.¹⁰⁵ Los

sustratos de oro sobre los que se depositaron las moléculas de interés, se trataron previamente para obtener terrazas atómicamente planas de Au(111). Esto se llevó a cabo calentando el sustrato de oro durante 1 minuto aproximadamente sobre la llama de un mechero bunsen (800-1000 °C) hasta alcanzar una tonalidad anaranjada, teniendo especial cuidado en no exceder el tiempo de exposición a la llama, para evitar que se pierdan las terrazas extensas y bien reconstruidas que se van formando durante el proceso.¹⁰⁵ Debido a la alta sensibilidad vertical (0,01 Å), el STM se sitúa sobre sistemas antivibración, con bloques de material esponjoso que amortiguan al máximo los ruidos o sacudidas que puedan provenir del entorno.

Para determinar las propiedades eléctricas de moléculas individuales (*single molecule conductance*) se usó el método $I(s)$ ($I \equiv$ intensidad de corriente; $s \equiv$ distancia) desarrollado por Haiss y col.¹⁰⁶ en la Universidad de Liverpool y esquematizado en la Figura 2.29. El método se basa en atrapar moléculas entre la punta del STM y un sustrato. En primer lugar, la punta del STM se posiciona a una distancia determinada del sustrato (sin contactar con él) que contiene la molécula objeto de estudio; para depositar el material de interés sobre el sustrato se utilizan concentraciones muy diluidas y tiempos de exposición muy cortos, que favorecen la disposición de moléculas aisladas. La intensidad de corriente se monitoriza desde el instante en que la punta del STM es retraída desde la posición inicial, hasta que se rompe el puente molecular, formado por la punta STM-molécula-sustrato, resultando en un *plateau** de intensidad de corriente seguido por una disminución brusca de la intensidad. En ausencia de molécula entre la punta del STM y el sustrato, la intensidad de corriente decae exponencialmente sin la aparición del *plateau* de intensidad de corriente a medida que la punta es retraída. Es necesario analizar estadísticamente un gran número de curvas intensidad de corriente-distancia, en forma de histogramas, para determinar la conductancia de una molécula individual, asociada al pico de máxima intensidad que aparece en el histograma.

* El *plateau* de conductancia se produce cuando durante la retracción de la punta en una unión molecular, la conductancia se mantiene relativamente constante o con un cambio relativamente pequeño. Por lo tanto en la representación gráfica de la conductancia vs. distancia se observa un tramo con una pendiente casi nula.

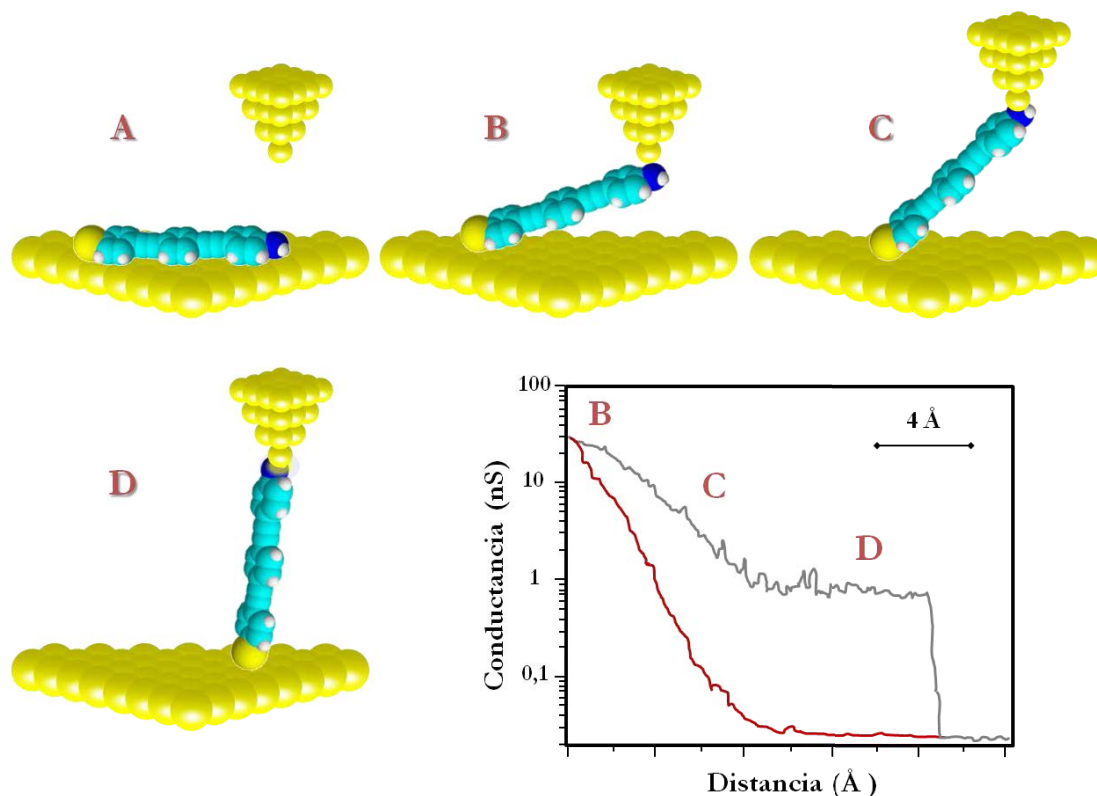


Figura 2.29. Esquema ilustrativo para la determinación de la conductancia en moléculas individuales mediante el método $I(s)$.¹⁰⁷

La determinación de las propiedades eléctricas de las películas LB, se llevó a cabo mediante la monitorización de la intensidad de corriente túnel desde $-1,1$ V hasta $1,1$ V, y se representó la intensidad frente al voltaje aplicado obteniéndose las denominadas curvas $I-V$. Para ello, la punta del STM se localizó encima de la película LB y se registró la intensidad de corriente túnel en función de la diferencia de potencial entre la punta y el sustrato (Figura 2.30). Se realizaron múltiples medidas consecutivas sobre una misma región y sobre diferentes muestras. Además, con el fin de confirmar la reproducibilidad de los resultados, cada muestra fue escaneada aleatoriamente en distintas regiones encontrándose siempre que la respuesta $I-V$ era consistente en todas ellas. Estas curvas reflejan la densidad electrónica de la monocapa y el valor de la intensidad de corriente túnel depende de la distancia que existe entre la película LB y la punta del microscopio. Si la punta del STM no se encuentra en contacto con la monocapa existe un espacio físico que va a afectar a la intensidad de corriente medida, mientras que si la punta penetra en la película, es difícil conocer hasta qué punto se encuentra la punta dentro de la misma y que porción de la molécula contribuye a la intensidad de corriente túnel observada. Por lo tanto, es necesario conocer, antes de registrar las curvas $I-V$, el espesor de la película y la distancia sustrato-punta (s) para poder posicionar

la punta perfectamente sobre la monocapa. La distancia (s) sustrato-punta del STM se determinó haciendo uso de una cuidadosa calibración en la que los parámetros del STM (intensidad de corriente túnel, I_0 , y voltaje de la punta, (U_t)) pueden ser convertidos en una distancia absoluta, s , como se describe a continuación.

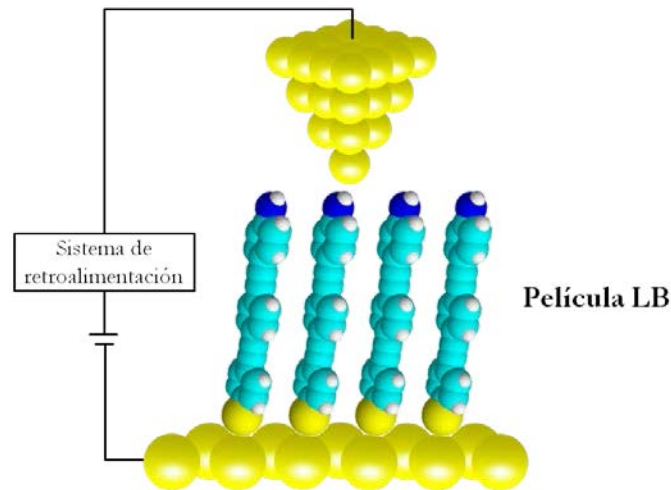


Figura 2.30. Representación de la determinación de las propiedades eléctricas en películas LB.

Durante la realización de este tipo de medidas se obtienen diferentes curvas $I(s)$ en ausencia de molécula -dependencia exponencial de la intensidad de corriente (I) con la distancia (s)- en diferentes posiciones en la muestra. Dichas curvas, fueron posteriormente representadas como $\ln(I)$ frente a s y se obtuvo el valor medio de la pendiente, esto es, $d\ln(I)/ds$ dentro del rango de interés. Con este valor y suponiendo que la conductancia en el punto en el cual tiene lugar el contacto punta del STM-sustrato metálico es el quantum de conductancia (G_0) definido como:

$$G_0 = \frac{2 \cdot e^2}{h} = 77,4 \mu S \quad 2.19$$

se puede llevar a cabo una estimación de la distancia punta del STM-sustrato a una intensidad de corriente túnel y voltaje dados empleando la ecuación:

$$s = \frac{\ln\left(\frac{G_0 \times U_t}{I_0}\right)}{\frac{d\ln(I)}{ds}} \quad 2.20$$

Otra de las herramientas más poderosas e interesantes del STM es la posibilidad de hacer espectroscopia túnel localizada sobre una superficie. Esta técnica espectroscópica fue usada durante mi estancia en la *Universidad Libre de Berlín* bajo la supervisión del *Prof.*

Jose Ignacio Pascual. La espectroscopia realizada con el microscopio de efecto túnel (STS) estudia la estructura electrónica de superficies, siendo una de las técnicas de STM más difíciles y complicadas tanto en la adquisición como en el análisis de los datos. La técnica de espectroscopia de uniones túnel posee un gran desarrollo y numerosas aplicaciones.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Se utilizó, y se utiliza todavía, para el estudio y la comprensión de muchos problemas, entre ellos, la superconductividad.^{111, 112} En física de superficies, la fotoemisión es una técnica utilizada para el estudio de las estructuras electrónicas de las superficies de los materiales. La novedad que introduce el STS respecto a técnicas espectroscópicas anteriores es la posibilidad de estudiar los estados electrónicos de la superficie de la muestra con resolución espacial muy local. Así, se puede no solo elegir una región tan pequeña y selectiva como una celda unidad, sino también resolver a nivel atómico el estado y las condiciones en las que se encuentra la región sobre la que se está haciendo espectroscopia. Estos experimentos requieren una limpieza extrema de la superficie y trabajar en condiciones de UHV. La espectroscopia túnel para el estudio de los estados electrónicos de la superficie se basa en la adquisición de curvas de intensidad de corriente túnel frente al voltaje aplicado a la muestra: curvas $I-V$. En la adquisición de estas curvas se especifican unos valores de referencia, para la intensidad de corriente túnel I_0 y para el voltaje túnel aplicado U_0 , que fijarán una distancia punta muestra s . Con la posición de la punta fija (tanto lateral como verticalmente) se varía de manera continua el voltaje túnel, recogiendo los datos de intensidad de corriente túnel para los distintos valores de voltaje que han sido aplicados. Como consecuencia se obtendrá un espectro de intensidad de corriente túnel, I_p , frente al voltaje túnel aplicado, U_p , a una distancia punta-muestra constante, s . Las variaciones de la intensidad de corriente túnel en función del voltaje aplicado también se pueden registrar como la primera y segunda derivadas. Se puede normalizar la conductancia diferencial (dI/dV) para aproximar la densidad local de estados electrónicos (LDOS).¹¹³⁻¹¹⁶ Finalmente, en la espectroscopia STS inelástica (d^2I/dV^2) los picos resultantes pueden ser asignados a modos de vibración en moléculas adsorbidas (Figura 2.31).¹¹⁷⁻¹²⁰

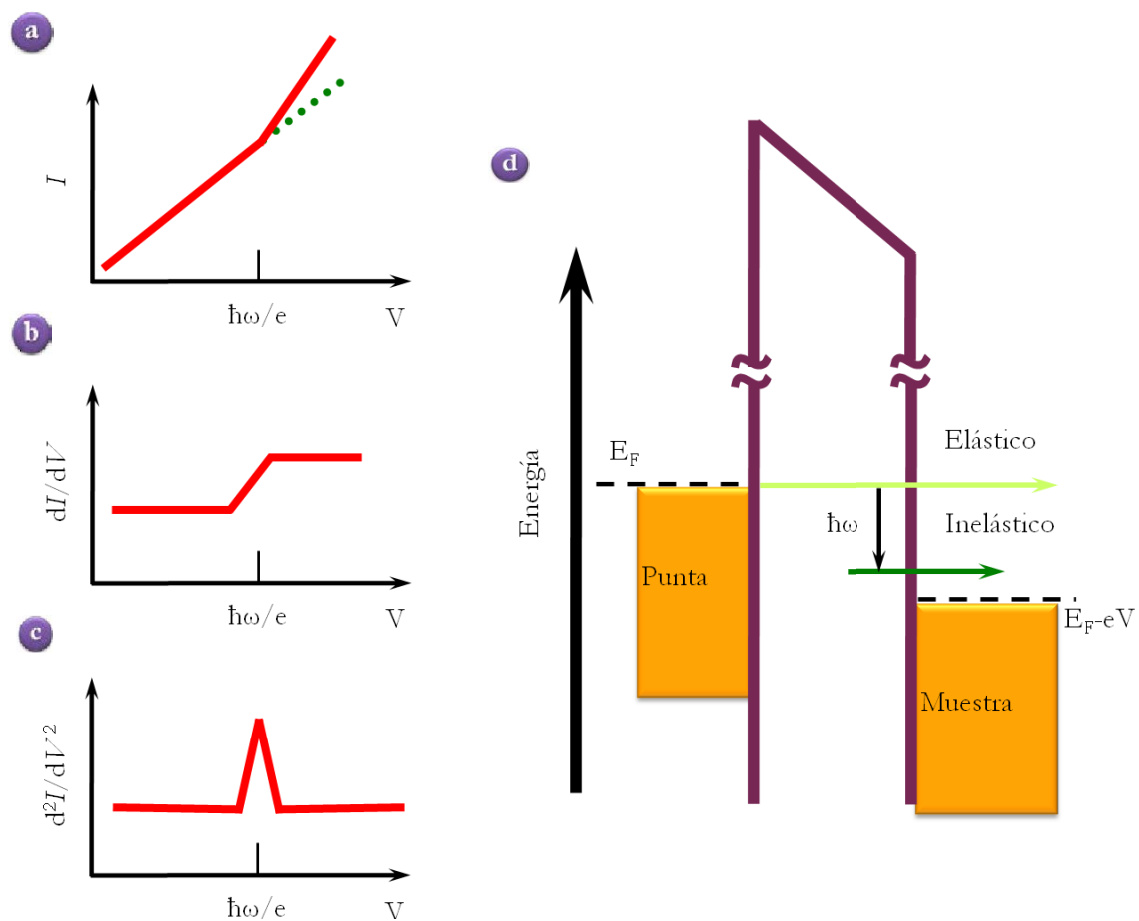


Figura 2.31. (a) STS de intensidad de corriente vs. voltaje (I/V), midiendo conductancia. (b) Conductancia diferencial (dI/dV), midiendo la densidad local de estados. (c) STS inelástico (d^2I/dV^2) midiendo vibraciones moleculares. (d) Diagrama del nivel de energía para STS inelástico. Cuando la energía de los electrones sobrepasa $\hbar\omega$, en la molécula son accesibles canales inelásticos de tunelaje conduciendo a vibraciones moleculares.

2.4. SUMMARY

In this chapter, the method used throughout the present doctoral work has been described for the preparation of ultrathin films as well as the instrumental techniques for their subsequent characterization. The Langmuir-Blodgett (LB) method is catalogued as a sophisticated nanotechnology bottom-up procedure for the fabrication of well-ordered thin films in a two-dimensional system. There are several techniques for the fabrication of films on solid substrates, but some of the advantages of the LB method are: (i) an exhaustive control in the thickness of the films since the number of transferred monolayers can be determined by the operator; (ii) a homogeneous deposition of the monolayer over large areas; (iii) the possibility of building multilayer structures with the same or different composition (alternating and /or mixed films); and (iv) the monolayers can be deposited on almost any kind of solid substrate, which opens a wide variety of interfaces to be fabricated and studied. The protocol for the fabrication of LB films can be divided into three steps.

- *Spreading*: a highly diluted solution of the amphiphile molecule is prepared using an organic solvent (commonly, chloroform). This solution is spread by means of a micro-syringe onto a liquid subphase (generally, Milli-Q water or an aqueous solution of an acid, base or salt) (Figura 2.1).
- *Compression*: once the solvent has evaporated completely (ca. 15-20 min.), a systematic reduction of the area available for the molecules is to carry out using one or two barriers is carried out (Figura 2.1). As the area is reduced, the molecules start to get closer and interact to each other to form a well-ordered condensed film on the aqueous surface, which is called Langmuir (L) film. This film is characterized by the surface pressure-area isotherms (π - A), which allows the detection of different phases and phases transitions upon the compression process (gas (G), liquid expanded (LE), liquid condensed (LC), solid (S), and collapse of the monolayer, Figura 2.3)
- *Transference*: the L films can be transferred at a constant surface pressure onto a solid substrate by means of a vertical movement of the substrate through the aqueous surface (Figura 2.4). In addition, the L film can be also transferred by a horizontal displacement

of the substrate (Langmuir-Schaefer films or LS films). This procedure allows the fabrication of multilayered films through repeated upstroke and downstroke dipping cycles of the substrate. The type of the resulting film depends on the nature of the solid substrate and the properties of the molecules forming the film. Three types of films have been described in the literature: X, Y, and Z (Figura 2.5).

Our laboratory is equipped with five Langmuir troughs, where L and LB films can be fabricated. Two of them are homemade and the rest of them are commercial equipments, i.e. NIMA and KSV (Figura 2.7 - Figura 2.9). These Langmuir troughs are located in a room with a perfect control of the temperature and a rigorous cleanliness, which is applied daily by each researcher. Additionally, our laboratory is equipped with different equipments to carry out the characterization of the Langmuir and LB films.

In addition to pressure surface pressure-area isotherms, there are several techniques for the *in situ* characterization of films at the air-water interface upon the compression process; likewise, once the transference is completed, there are a large number of techniques that allow describing the morphology, structure and properties of LB films (Figura 2.6). In this chapter, a detailed description of the instruments used for this doctoral thesis has been made, and are summarized along with relevant features provided by each one of them in TABLE 2.1.

TABLE 2.1. Techniques used in this work.

Characterization of Langmuir films	
Technique	Features
UV-vis Reflection Spectroscopy (Figura 2.10)	<ul style="list-style-type: none"> • Chromophore orientation at the surface and detection of orientational changes upon the compression process • Detection of aggregates formation (H or J type) and arrangements in the multilayers • Possibility of calculating the tilt angles of the molecules with respect to the water surface
Brewster Angle Microscopy (BAM, Figura 2.12)	<ul style="list-style-type: none"> • Determination of the morphology of the film upon the compression process • Detection of 3-D aggregates formation and collapse of films
Surface Potential Isotherm (Figura 2.13)	<ul style="list-style-type: none"> • Molecular orientation at surface level • Degree of molecular dissociation • Heterogeneity of the monolayer at the interface level • Detection of the films collapse
Characterization of Langmuir-Blodgett films	
UV-vis Spectroscopy (Figura 2.14)	<ul style="list-style-type: none"> • Presence of aggregates and molecular interactions • Monitoring the molecular deposition recording the absorbance vs. the number of transferred layers • Detection of metal nanoparticles plasmon
FT-IR and PM-IRRAS Spectroscopy (Figura 2.15 - Figura 2.16)	<ul style="list-style-type: none"> • Structure and molecular organization inside the films with a special glimpse of the orientation of different functional groups • Identification of group adsorption at substrate level
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Figura 2.17)	<ul style="list-style-type: none"> • Valence state of certain atoms to distinguish: <ul style="list-style-type: none"> ◦ Physisorbed and chemisorbed molecules ◦ Reduction from Au(I) to Au(0) • Directionality of molecules in LB films • Film thickness
X-Ray Reflectivity (XRR, Figura 2.18)	<ul style="list-style-type: none"> • Determination of roughness, density, and thickness of films upon fitting the results of experimental reflectivity curves
Scanning Electron Microscopy (SEM, Figura 2.19)	<ul style="list-style-type: none"> • Images of nanoparticles on films
Cyclic Voltammetry (CV, Figura 2.21)	<ul style="list-style-type: none"> • Electrochemical behavior of electroactive molecules • Indirect evaluation of defects or holes in films
Quartz Crystal Microbalance (QCM, Figura 2.22)	<ul style="list-style-type: none"> • Amount of mass deposited on or removed from a QCM substrate • Calculation of: <ul style="list-style-type: none"> ◦ Surface coverage ◦ Ratio of transference • Directionality of functional groups or interaction of molecules by means of functional groups affinity
Contact Angle (Figura 2.24)	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrophilic or hydrophobic nature of the film surface
Atomic Force Microscopy (AFM, Figura 2.26)	<ul style="list-style-type: none"> • Topographic and morphology of films revealing the presence of holes, 3D defects, and multilayer formation • Film thickness
Scanning Tunneling Microscopy (STM, Figura 2.27)	<ul style="list-style-type: none"> • Electrical properties of single molecules and LB films • Imaging and manipulation of surface at atomic level

2.5. BIBLIOGRAFÍA

- Swalen, J. D.; Allara, D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; Mccarthy, T. J.; Murray, R.; Pease, R. F.; Rabolt, J. F.; Wynne, K. J.; Yu, H. *Molecular Monolayers and Films. A Panel Report for the Materials Sciences Division of the Department of Energy*. *Langmuir* 3, 932-950, **1987**.
- Gaines, G. L., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Interscience Publishers: New York (USA), **1966**.
- Breton, M. *Formation and Possible Applications of Polymeric Langmuir-Blodgett Films. A Review*. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 21, 61-87, **1981**.
- Tam, E. S.; Parks, J. J.; Shum, W. W.; Zhong, Y. W.; Santiago-Berrios, M. E. B.; Zheng, X.; Yang, W.; Chan, G. K. L.; Abruna, H. D.; Ralph, D. C. *Single-Molecule Conductance of Pyridine-Terminated Dithienylethene Switch Molecules*. *ACS Nano* 5, 5115-5123, **2011**.
- Kline, R. J.; Hudson, S. D.; Zhang, X.; Gundlach, D. J.; Moad, A. J.; Jurchescu, O. D.; Jackson, T. N.; Subramanian, S.; Anthony, J. E.; Toney, M. F. *Controlling the Microstructure of Solution-Processable Small Molecules in Thin-Film Transistors through Substrate Chemistry*. *Chemistry of Materials* 23, 1194-1203, **2011**.
- Kagan, C. En *Molecular Monolayers as Semiconducting Channels in Field Effect Transistors*; Metzger, R. M., Ed.; Unimolecular and Supramolecular Electronics I; Springer: Berlin (Germany), Vol. 312, pp 213-237, **2012**.
- Wei, Z.; Xu, W.; Hu, W.; Zhu, D. *Langmuir-Blodgett Monolayer as an Efficient p-Conducting Channel of Ambipolar Organic Transistors and a Template for n-Type Molecular Alignment*. *Langmuir* 25, 3349-3351, **2009**.
- Heath, J. R. *Molecular Electronics*. *Annual Review of Materials Research* 39, 1-23, **2009**.
- Alvisi, M.; Aversa, P.; Cassano, G.; Serra, E.; Tagliente, M. A.; Schioppa, M.; Rossi, R.; Suriano, D.; Piscopiello, E.; Penza, M. *Organic Vapor Detection by QCM Sensors using CNT-Composite Films*. *Sensors and Microsystems* 109, 79-85, **2012**.
- Diez-Pérez, I.; Hihath, J.; Lee, Y.; Yu, L.; Adamska, L.; Kozhushner, M. A.; Oleynik, I. I.; Tao, N. *Rectification and Stability of a Single Molecular Diode with Controlled Orientation*. *Nature Chemistry* 1, 635-641, **2009**.
- Klappenberger, F.; Kühne, D.; Marschall, M.; Neppel, S.; Krenner, W.; Nefedov, A.; Strunskus, T.; Fink, K.; Wöll, C.; Klyatskaya, S. *Uniform π -System Alignment in Thin Films of Template-Grown Dicarbonitrile-Oligophenyls*. *Advanced Functional Materials* 21, 1631-1642, **2011**.
- Petty, M. C., *Molecular Electronics: From Principles to Practice*; John Wiley & Sons: Chichester (England), **2007**.
- Wang, T.; Huang, L.; Yang, J.; Tian, H.; Geng, Y.; Yan, D. *Weak Epitaxy Growth of Phthalocyanine on 2, 5-Bis (4-1, 1': 4', 1''-Terphenyl)-Thiophene and the Effect of Phase State of Inducing Layer*. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, 16408-16413, **2010**.
- An, B. K.; Gierschner, J.; Park, S. Y. *π -Conjugated Cyanostilbene Derivatives: A Unique Self-Assembly Motif for Molecular Nanostructures with Enhanced Emission and Transport*. *Accounts of Chemical Research* 45, 544-554, **2011**.
- Tabor, D. *Babylonian Lecanomancy: An Ancient Text on the Spreading of Oil on Water*. *Journal of Colloid and Interface Science* 75, 240-245, **1980**.
- Roberts, G. G., *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press: New York (USA), **1990**.
- Langmuir, I. *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part II: Liquids*. *Journal of the American Chemical Society* 39, 1848-1906, **1917**.
- Blodgett, K. B. *Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface*. *Journal of the American Chemical Society* 57, 1007-1022, **1935**.
- Sun, Q.; Zorin, N. A.; Chen, D.; Chen, M.; Liu, T. X.; Miyake, J.; Qian, D. J. *Langmuir-Blodgett Films of Pyridyldithio-Modified Multivalled Carbon Nanotubes as a Support to Immobilize Hydrogenase*. *Langmuir* 26, 10259-10265, **2010**.
- Zanon, N.; Oliveira, O. N.; Caseli, L. *Immobilization of Uricase in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Fatty Acids and a Possible Uric Acid Colorimetric Sensor*. *Journal of Colloid and Interface Science* 373, 69-74, **2011**.
- Tang, D. Y.; Han, S.; He, B. Z. *Langmuir-Blodgett Ultrathin Films Composed of ZnO Nanoparticles: Fabrication and Characterization*. *Advanced Materials Research* 183, 2187-2191, **2011**.
- Lee, D. K.; Kim, Y. H.; Kim, C. W.; Cha, H. G.; Kang, Y. S. *Vast Magnetic Monolayer Film with Surfactant-Stabilized Fe₃O₄ Nanoparticles using Langmuir-Blodgett Technique*. *The Journal of Physical Chemistry B* 111, 9288-9293, **2007**.
- Zhao, L.; Wong, K. M. C.; Li, B.; Li, W.; Zhu, N.; Wu, L.; Yam, V. W. W. *Luminescent Amphiphilic 2, 6-Bis (1-alkylpyrazol-3-yl) Pyridyl Platinum (II) Complexes: Synthesis, Characterization, Electrochemical, Photophysical, and Langmuir-Blodgett Film Formation Studies*. *Chemistry-A European Journal* 16, 6797-6809, **2010**.

24. Giner, I.; Gascón, I.; Giménez, R.; Cea, P.; López, M. C.; Lafuente, C. *Supramolecular Architecture in Langmuir Films of a Luminescent Ionic Liquid Crystal*. The Journal of Physical Chemistry C 113, 18827-18834, **2009**.
25. Giner, I.; Gascón, I.; Vergara, J.; López, M. C.; Ros, M. B.; Royo, F. M. *Molecular Arrangement in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of a Mesogenic Bent-Core Carboxylic Acid*. Langmuir 25, 12332-12339, **2009**.
26. Giner, I.; Haro, M.; Gascón, I.; Del Barrio, J.; Carmen López, M. *Air-Water Interfacial Behavior of Linear Dendritic Block Copolymers Containing Peg and Azobenzene Chromophores*. Journal of Colloid and Interface Science 359, 389-398, **2011**.
27. Haro, M.; Barrio, J.; Villares, A.; Oriol, L.; Cea, P.; López, M. C. *Supramolecular Architecture in Langmuir and Langmuir-Blodgett Films Incorporating a Chiral Azobenzene*. Langmuir 24, 10196-10203, **2008**.
28. Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W. S.; Dai, H. *Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials*. Journal of the American Chemical Society 129, 4890-4891, **2007**.
29. Yan, C.; Dybek, A.; Hanson, C.; Schulte, K.; Cafolla, A.; Dennis, J.; Moriarty, P. *Langmuir-Blodgett Films of C₆₀ and C₆₀O on Silicon: Islands, Rings and Grains*. Thin Solid Films 517, 1650-1654, **2009**.
30. Fujii, S.; Morita, T.; Kimura, S. *Fabrication of Langmuir-Blodgett Film of a Fullerene Derivative with a Cyclic Peptide as an Anchor*. Bioconjugate Chemistry 18, 1855-1859, **2007**.
31. Haro, M.; Villares, A.; Gascón, I.; Martín, S.; Oriol, L.; Cea, P. *Photochemical Behaviour of an Acid-Terminated Azopolymer in Solution and in Langmuir-Blodgett Films*. Current Applied Physics 10, 874-879, **2010**.
32. Haro, M.; Giner, B.; Gascón, I.; Royo, F. M.; López, M. C. *Isomerization Behavior of an Azopolymer in Terms of the Langmuir-Blodgett Film Thickness and the Transference Surface Pressure*. Macromolecules 40, 2058-2069, **2007**.
33. Matsui, J.; Suzuki, T.; Mikayama, T.; Aoki, A.; Miyashita, T. *Self-Organized Dendritic Patterns in Polymer Langmuir-Blodgett Film*. Thin Solid Films 519, 1998-2002, **2010**.
34. Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. *Preparation of Ordered Films Containing a Phenylene Ethynylene Oligomer by the Langmuir-Blodgett Technique*. The Journal of Physical Chemistry B 111, 7201-7209, **2007**.
35. Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films : From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: San Diego (USA), **1991**.
36. Miyata, S.; Nalwa, H. S., *Organic Electroluminescent Materials and Devices*; Gordon and Breach Publishers: Amsterdam (The Netherlands), **1997**.
37. Mueller, A. H.; Petruska, M. A.; Achermann, M.; Werder, D. J.; Akhadow, E. A.; Koleske, D. D.; Hoffbauer, M. A.; Klimov, V. I. *Multicolor Light-Emitting Diodes Based on Semiconductor Nanocrystals Encapsulated in GaN Charge Injection Layers*. Nano Letters 5, 1039-1044, **2005**.
38. Bolink, H. J.; Baranoff, E.; Clemente-León, M.; Coronado, E.; López-Muñoz, A.; Repetto, D.; Sessolo, M.; Nazeeruddin, M. K. *Molecular Ionic Junction for Enhanced Electronic Charge Transfer*. Langmuir 25, 79-83, **2009**.
39. Albrecht O.; Sakai K.; Takimoto K.; Matsuda H.; Eguchi K.; Nakagiri T. En *Molecular Devices using Langmuir-Blodgett Films*; Molecular and Biomolecular Electronics; American Chemical Society: Washington (USA), Vol. 240, pp 341-371, **1994**.
40. Ohnuki, H.; Saiki, T.; Kusakari, A.; Endo, H.; Ichihara, M.; Izumi, M. *Incorporation of Glucose Oxidase into Langmuir-Blodgett Films Based on Prussian Blue Applied to Amperometric Glucose Biosensor*. Langmuir 23, 4675-4681, **2007**.
41. Ferreira, M.; Riul, A.; Wohnrath, K.; Fonseca, F. J.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C. *High-Performance Taste Sensor made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex*. Analytical Chemistry 75, 953-955, **2003**.
42. Ishii, T. *Effects of Additive Spreading Solutions to make Stable Monolayers*. Thin Solid Films 178, 47-52, **1989**.
43. Wilhelmy, L. *Ueber Die Abhängigkeit Der Capillaritäts-Constanten Des Alkohols Von Substanz Und Gestalt Des Benetzten Festen Körpers*. Annalen Der Physik 195, 177-217, **1863**.
44. Ries, H. E.; Kimball, W. A. *Monolayer Structure as Revealed by Electron Microscopy*. The Journal of Physical Chemistry 59, 94-95, **1955**.
45. de la Fuente Feria, J.; Rodriguez Patino, J. M. *Destabilization of Monoglyceride Monolayers at the Air-Aqueous Subphase Interface. 1. Kinetics*. Langmuir 10, 2317-2324, **1994**.
46. Smith, R. D.; Berg, J. C. *The Collapse of Surfactant Monolayers at the Air-Water Interface*. Journal of Colloid and Interface Science 74, 273-286, **1980**.
47. Langmuir, I.; Schaefer, V. J. *Activities of Urease and Pepsin Monolayers*. Journal of the American Chemical Society 60, 1351-1360, **1938**.
48. Hughes, A. V.; Howse, J. R.; Dabkowska, A.; Jones, R. A. L.; Lawrence, M. J.; Roser, S. J. *Floating Lipid Bilayers Deposited on Chemically Grafted Phosphatidylcholine Surfaces*. Langmuir 24, 1989-1999, **2008**.

49. Tolkki, A.; Vuorimaa, E.; Chukharev, V.; Lemmetyinen, H.; Ihalainen, P.; Peltonen, J.; Dehm, V.; Würthner, F. *Langmuir-Schaeffer Films from a π - π Stacking Peryleneimide Dye: Organization and Charge Transfer Properties*. *Langmuir* **26**, 6630-6637, **2010**.
50. Kossi, C. N.; Leblanc, R. M. *Rhodopsin in a New Model Bilayer Membrane*. *Journal of Colloid and Interface Science* **80**, 426-436, **1981**.
51. Batty, S. V.; Richardson, T.; Pocock, P.; Rahman, L. *A Novel Technique for the Preparation of Langmuir-Blodgett Films*. *Thin Solid Films* **266**, 96-98, **1995**.
52. Popovitz-Biro, R.; Hill, K.; Shavit, E.; Hung, D. J.; Lahav, M.; Leiserowitz, L.; Sagiv, J.; Hsiung, H.; Meredith, G. R.; Vanherzeele, H. *A New Series of Amphiphilic Molecules Forming Stable Z-Type (Polar) Langmuir-Blodgett Films*. *Journal of the American Chemical Society* **112**, 2498-2506, **1990**.
53. Langmuir, I.; Schaefer, V. J.; Sobotka, H. *Multilayers of Sterols and the Adsorption of Digitonin by Deposited Monolayers*. *Journal of the American Chemical Society* **59**, 1751-1759, **1937**.
54. Royo, F. M.; López, M. C.; Ruiz, B.; Camacho, A.; Lozano, J. M.; Urieta, J. S. *Diseño y Comprobación de un Dispositivo para La Obtención De Capas de Langmuir Blodgett*. *Revista De La Academia De Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales De Zaragoza* **48**, 177-177-183, **1993**.
55. Pedrosa, J. M. *Organización Molecular En Películas De Langmuir y Langmuir-Blodgett: Propiedades Electroquímicas y Aplicación a La Detección De Dióxido De Nitrógeno*. Universidad de Córdoba, Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, **2002**.
56. Kuhn, H.; Försterling, H., *Principles of Physical Chemistry : Understanding Molecules, Molecular Assemblies, Supramolecular Machines*; Wiley: Chichester (England), **2000**.
57. Binks, B. P., *Modern Characterization Methods of Surfactant Systems*; Marcel Dekker: New York (USA), **1999**.
58. Ahuja, R. C.; Caruso, P. L.; Moebius, D.; Wildburg, G.; Ringsdorf, H.; Philp, D.; Stoddart, J. F.; Preece, J. A. *Molecular Organization Via Ionic Interactions at Interfaces. 1. Monolayers and LB Films of Cyclic Bisbipyridinium Tetracations and Dimyristylphosphatidic Acid*. *Langmuir* **9**, 1534-1544, **1993**.
59. Oliveira, O. N.; Bonardi, C. *The Surface Potential of Langmuir Monolayers Revisited*. *Langmuir* **13**, 5920-5924, **1997**.
60. Petty, M. C. *Possible Applications for Langmuir-Blodgett-Films*. *Thin Solid Films* **210**, 417-426, **1992**.
61. Petty, M. C., *Langmuir-Blodgett Films an Introduction*; Cambridge Univ. Press: Cambridge (England), **2004**.
62. Shukla, A. D.; Strawser, D.; Lucassen, A. C. B.; Freeman, D.; Cohen, H.; Jose, D. A.; Das, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; van, d. B. *Covalent Assembly of Stilbene-Based Monolayers: Factors Controlling Molecular Interactions* *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 17505-17511, **2004**.
63. Zhao, L.; Wong, K. M.; Li, B.; Li, W.; Zhu, N.; Wu, L.; Yam, V. W. *Luminescent Amphiphilic 2,6-Bis(1-Alkylpyrazol-3-Yl)Pyridyl Platinum(II) Complexes: Synthesis, Characterization, Electrochemical, Photophysical, and Langmuir-Blodgett Film Formation Studies*. *Chemistry - A European Journal* **16**, 6797-6809, **2010**.
64. Steiner, G.; Sablinskas, V.; Seidel, W.; Salzer, R. *PM-IRRAS Mapping of Ultrathin Molecular Films with High Spatial Resolution*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **395**, 1641-1650, **2009**.
65. Elzein, T.; Brogly, M.; Schultz, J. *Quantitative Calculation of the Orientation Angles of Adsorbed Polyamides Nanofilms*. *Polymer* **44**, 3649-3660, **2003**.
66. Toma, L. M.; Gengler, R.; Cangussu, D.; Pardo, E.; Lloret, F.; Rudolf, P. *New Magnetic Thin Film Hybrid Materials Built by the Incorporation of Octanickel(II)-Oxamate Clusters between Clay Mineral Platelets*. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 2004-2008, **2011**.
67. Apte, J. S.; Collier, G.; Latour, R. A.; Gamble, L. J.; Castner, D. G. *XPS and ToF-SIMS Investigation of α -Helical and β -Strand Peptide Adsorption Onto SAMs*. *Langmuir* **26**, 3423-3432, **2010**.
68. Lee, C.; Harbers, G. M.; Grainger, D. W.; Gamble, L. J.; Castner, D. G. *Fluorescence, XPS, and TOF-SIMS Surface Chemical State Image Analysis of DNA Microarrays*. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 9429-9438, **2007**.
69. Gu, Y.; Cui, R.; Zhang, Z.; Xie, Z.; Pang, D. *Ultrasmall Near-Infrared Ag_2Se Quantum Dots with Tunable Fluorescence for in Vivo Imaging*. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 79-82, **2012**.
70. Briscoe, W. H.; Chen, M.; Dunlop, I. E.; Klein, J.; Penfold, J.; Jacobs, R. M. J. *Applying Grazing Incidence X-Ray Reflectometry (XRR) to Characterising Nanofilms on Mica*. *Journal of Colloid and Interface Science* **306**, 459-463, **2007**.
71. Poloucek, P.; Pietsch, U.; Geue, T.; Symietz, C.; and Brezesinski, G. *X-Ray Reflectivity Analysis of Thin Complex Langmuir-Blodgett Films*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 450, **2001**.
72. Erokhina, S.; Berzina, T.; Cristofolini, L.; Erokhin, V.; Folli, C.; Kononov, O.; Marino, I.; Fontana, M. P. *X-Ray Reflectivity Measurements of Layer-by-Layer Films at the Solid/Liquid Interface*. *Langmuir* **24**, 12093-12096, **2008**.

73. Bolze, J.; Takahasi, M.; Mizuki, J.; Baumgart, T.; Knoll, W. *X-Ray Reflectivity and Diffraction Studies on Lipid and Lipopolymer Langmuir–Blodgett Films Under Controlled Humidity*. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 9412–9421, **2002**.
74. Kubowicz, S.; Pietsch, U.; Watson, M. D.; Tchegotareva, N.; Müllen, K.; Thünemann, A. F. *Thin Layers of Columns of an Amphiphilic Hexa-Peri-Hexabenzocoronene at Silicon Wafer Surfaces*. *Langmuir* **19**, 5036–5041, **2003**.
75. Pedersen, J. S.; Hamley, I. W. *Analysis of Neutron and X-Ray Reflectivity Data by Constrained Least-Squares Methods*. *Physica B: Condensed Matter* **198**, 16–23, **1994**.
76. Cea, P.; Lopez, M. C.; Martín, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. *The use of Cyclic Voltammetry to Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir–Blodgett Films an Advanced Undergraduate Laboratory Experiment in Surface Science and Nanomaterials Chemistry*. *Journal of Chemical Education* **86**, 723–725, **2009**.
77. Vercelli, B.; Zotti, G.; Berlin, A.; Grimoldi, S. *Polypyrrole Self-Assembled Monolayers and Electrostatically Assembled Multilayers on Gold and Platinum Electrodes for Molecular Junctions*. *Chemistry of Materials* **18**, 3754–3763, **2006**.
78. Ashwell, G. J.; Mohib, A. *Improved Molecular Rectification from Self-Assembled Monolayers of a Sterically Hindered Dye*. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 16238–16244, **2005**.
79. Halthur, T. J.; Claesson, P. M.; Elofsson, U. M. *Immobilization of Enamel Matrix Derivate Protein Onto Polypeptide Multilayers. Comparative in Situ Measurements using Ellipsometry, Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, and Dual-Polarization Interferometry*. *Langmuir* **22**, 11065–11071, **2006**.
80. Sauerbrey, G. *The use of Quartz Crystal Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing Applications*. *Zeitschrift Fuer Physik* **155**, 206–222, **1959**.
81. Eustathopoulos, N.; Nicholas, M. G.; Drevet, B., *Wettability at High Temperatures*; A Pergamon: Amsterdam (The Netherlands), **1999**.
82. Eustathopoulos, N.; Sobczak, N.; Passerone, A.; Nogi, K. *Measurement of Contact Angle and Work of Adhesion at High Temperature*. *Journal of Materials Science* **40**, 2271–2280, **2005**.
83. Good, R. J. *Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review*. *Journal of Adhesion Science and Technology* **6**, 1269–1302, **1992**.
84. Adamson, A. W.; Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*; Wiley: New York (USA), **1997**.
85. Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. *Fabrication, Characterization, and Electrical Properties of Langmuir–Blodgett Films of an Acid Terminated Phenylene-Ethynylene Oligomer*. *Chemistry of Materials* **22**, 2041–2049, **2010**.
86. Haro, M.; Giner, B.; Lafuente, C.; López, M. C.; Royo, F.; Cea, P. *Proton Sponge and Fatty Acid Interactions at the Air–Water Interface. Thermodynamic, Spectroscopic, and Microscopic Study*. *Langmuir* **21**, 2796–2803, **2005**.
87. Brust, M.; Stühr-Hansen, N.; Nørgaard, K.; Christensen, J.; Nielsen, L. K.; Bjørnholm, T. *Langmuir–Blodgett Films of Alkane Chalcogenide (S,Se,Te) Stabilized Gold Nanoparticles*. *Nano Letters* **1**, 189–191, **2001**.
88. Wilson, M.; Kamali, K.; Geoff, S.; Michelle, S.; Burkhard, R. *Nanotechnology : Basic Science and Emerging Technologies*; Chapman & Hall/CRC: Boca Raton (USA), **2002**.
89. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. *Physical Review Letters* **49**, 57–61, **1982**.
90. Binnig, G.; Rohrer, H. *Scanning Tunneling Microscopy*. *Surface Science* **126**, 236–244, **1983**.
91. Eigler, D. M.; Schweizer, E. K. *Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope*. *Nature* **344**, 524–526, **1990**.
92. Crommie, M.; Lutz, C.; Eigler, D. *Imaging Standing Waves in a Two-Dimensional Electron Gas*. *Nature* **363**, 524–527, **1993**.
93. Stipe, B.; Rezaei, M.; Ho, W. *Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule*. *Science* **279**, 1907, **1998**.
94. Lee, H.; Ho, W. *Single-Bond Formation and Characterization with a Scanning Tunneling Microscope*. *Science* **286**, 1719, **1999**.
95. Hla, S.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. *Inducing all Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering*. *Physical Review Letters* **85**, 2777–2780, **2000**.
96. Újsághy, O.; Kroha, J.; Szunyogh, L.; Zawadowski, A. *Theory of the Fano Resonance in the STM Tunneling Density of States due to a Single Kondo Impurity*. *Physical Review Letters* **85**, 2557–2560, **2000**.
97. Manoharan, H.; Lutz, C.; Eigler, D. *Quantum Mirages Formed by Coherent Projection of Electronic Structure*. *Nature* **403**, 512–515, **2000**.
98. Eigler, D.; Lutz, C.; Crommie, M.; Manoharan, H.; Heinrich, A.; Gupta, J. *Information Transport and Computation in Nanometre-Scale Structures*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362**, 1135–1147, **2004**.
99. Moon, C. R.; Mattos, L. S.; Foster, B. K.; Zeltzer, G.; Manoharan, H. C. *Quantum Holographic Encoding in a Two-Dimensional Electron Gas*. *Nature Nanotechnology* **4**, 167–172, **2009**.

100. Lauhon, L.; Ho, W. *Direct Observation of the Quantum Tunneling of Single Hydrogen Atoms with a Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters *85*, 4566-4569, **2000**.
101. Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; García-Suárez, V. M.; Lambert, C. J. *Oligoynne Single Molecule Wires*. Journal of the American Chemical Society *131*, 15647-15654, **2009**.
102. Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L. J.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Bethell, D.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *Single Molecule Conductance of Porphyrin Wires with Ultralow Attenuation*. Journal of the American Chemical Society *130*, 8582-8583, **2008**.
103. Lei, S.; Deng, K.; Yang, Y.; Zeng, Q.; Wang, C.; Jiang, J. *Electric Driven Molecular Switching of Asymmetric Tris(Phthalocyaninato) Lutetium Triple-Decker Complex at the Liquid/Solid Interface*. Nano Letters *8*, 1836-1843, **2008**.
104. Güntherodt, H. J.; Wiesendanger, R.; Anselmetti, D., *Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*; Springer-Verlag: Berlin (Germany), **1994**.
105. Haiss, W.; Lackey, D.; Sass, J. K.; Besocke, K. H. *Atomic Resolution Scanning Tunneling Microscopy Images of Au(111) Surfaces in Air and Polar Organic Solvents*. The Journal of Chemical Physics *95*, 2193-2196, **1991**.
106. Haiss, W.; Nichols, R. J.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. *Measurement of Single Molecule Conductivity using the Spontaneous Formation of Molecular Wires*. Physical Chemistry Chemical Physics *6*, 4330-4337, **2004**.
107. Nichols, R. J.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Leary, E.; Martin, S.; Bethell, D. *The Experimental Determination of the Conductance of Single Molecules*. Physical Chemistry Chemical Physics *12*, 2801-2815, **2010**.
108. Avouris, P.; Lyo, I. W. *Probing and Inducing Surface Chemistry with the STM: The Reactions of Si (111)-7×7 with H₂O and O₂*. Surface Science *242*, 1-11, **1991**.
109. Avouris, P.; Lyo, I. W.; Molinās-Mata, P. *STM Studies of the Interaction of Surface State Electrons on Metals with Steps and Adsorbates*. Chemical Physics Letters *240*, 423-428, **1995**.
110. Odom, T. W.; Huang, J. L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *Atomic Structure and Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nature *391*, 62-64, **1998**.
111. Duke, C. B., *Tunneling in Solids*; Academic Press: New York (USA), **1969**.
112. Hansma, P. K., *Tunneling Spectroscopy: Capabilities, Applications, and New Techniques*; Plenum Press: New York (USA), **1982**.
113. Stroschio, J. A.; Pierce, D.; Davies, A.; Celotta, R.; Weinert, M. *Tunneling Spectroscopy of Bcc (001) Surface States*. Physical Review Letters *75*, 2960-2963, **1995**.
114. Li, G.; Luican, A.; Andrei, E. Y. *Scanning Tunneling Spectroscopy of Graphene on Graphite*. Physical Review Letters *102*, 176804, **2009**.
115. Decker, R.; Wang, Y.; Brar, V. W.; Regan, W.; Tsai, H. Z.; Wu, Q.; Gannett, W.; Zettl, A.; Crommie, M. F. *Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate Via Scanning Tunneling Microscopy*. Nano Letters **2011**.
116. Lee, Y.; Carsten, B.; Yu, L. *Understanding the Anchoring Group Effect of Molecular Diodes on Rectification*. Langmuir *25*, 1495-1499, **2008**.
117. Lei, S. B.; Deng, K.; Yang, Y. L.; Zeng, Q. D.; Wang, C.; Jiang, J. Z. *Electric Driven Molecular Switching of Asymmetric Tris(Phthalocyaninato) Lutetium Triple-Decker Complex at the liquid/solid Interface*. Nano Letters *8*, 1836-1843, **2008**.
118. Horikiri, K.; Morizumi, M.; Shiiki, K. *Estimation of Oxidation States of AlO_x Barriers in a Tunneling Junction by Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*. Thin Solid Films *517*, 5576-5579, **2009**.
119. Prokopuk, N.; Son, K. A. *Alligator Clips to Molecular Dimensions*. Journal of Physics: Condensed Matter *20*, 374116, **2008**.
120. James, D. K.; Tour, J. M. *Analytical Techniques for Characterization of Organic Molecular Assemblies in Molecular Electronics Devices*. Analytica Chimica Acta *568*, 2-19, **2006**.

CAPÍTULO 3. ENSAMBLAJES DE HILOS MOLECULARES

INTERFASES METAL-MOLÉCULA

3.1. INTRODUCCIÓN

Los oligómeros de fenileno (OPE) son moléculas con un sistema electrónico π extendido a lo largo de todo el cromóforo y una de las características interesantes es su estructura lineal, que potencialmente provee una eficiente interacción lateral π entre moléculas adyacentes, permitiendo la formación de sistemas que presentan un alto grado de orden y empaquetamiento molecular. Estos compuestos atraen la atención como materiales optoelectrónicos debido a su extensa conjugación π .¹⁻³ De hecho, el transporte eficiente de carga, la transferencia rápida de energía y las excelentes propiedades luminiscentes los han convertido en compuestos prometedores para ser utilizados en electrónica molecular.^{4,6}

El grupo Platón se ha centrado durante varios años en el estudio de estos compuestos, su atesoramiento de conocimiento comenzó con derivados OPE que contaban con un grupo funcional polar en un extremo del esqueleto y una cadena alquílica en el otro, cumpliendo con los requerimientos exigidos por la técnica de Langmuir-Blodgett (LB). A pesar de cumplir con los requisitos, se presentaron una serie de dificultades inherentes a la utilización de materiales innovadores, y a la vez que eran superados dichos obstáculos, se adquirió gran experiencia en el manejo del protocolo de ensamblaje de estos compuestos con grupos funcionales como carboxílico,⁷ amina,⁸ y éster⁹ mediante la técnica LB. Aunque los resultados exhibidos por las películas de los derivados de OPE eran prometedores, siempre es posible mejorar las características de los sistemas analizando e innovando diferentes elementos que intervienen en la fabricación de un dispositivo electrónico. Por esta razón se continuó con el estudio de otra clase de derivados de OPE, en los que la cadena hidrocarbonada fue suprimida para permitir un contacto directo del esqueleto conjugado con la punta de un microscopio de efecto túnel. Esta optimización de la estructura molecular ofrece mejoras en el transporte eléctrico a través de ensamblajes moleculares tipo sándwich *metal-molécula-metal*. El desafío que se presenta con este tipo de derivados es conseguir monocapas homogéneas y estables en la interfase aire-agua. De acuerdo a lo expresado en el Capítulo 2, las moléculas usadas para el ensamblaje a través de esta técnica deberían, en principio, poseer un grupo polar (que proporciona monocapas estables en la interfase aire-agua como consecuencia de las interacciones del grupo polar con el agua) y una cadena hidrocarbonada (que proporciona estabilidad a la monocapa gracias a las interacciones de van der Waals). En el trabajo de Villares y col.¹⁰ donde se estudió un OPE funcionalizado con un grupo ácido en un extremo

y sin cadena alquílica en el otro se observó la capacidad de producir películas de gran calidad y con prometedoras propiedades electrónicas tras una adecuada optimización en el proceso de fabricación (empleo de la técnica de dilución, presencia de una base en la subfase, adecuada velocidad de compresión y transferencia, etc.). Siguiendo esta línea de investigación, en este capítulo se presentará el estudio con derivados OPE, en los cuales se añade otro grupo funcional en el extremo opuesto al grupo hidrofílico con el fin de mejorar la interacción de la monocapa con la punta del STM. Los grupos utilizados en la bifuncionalización de los derivados OPE utilizados en este capítulo de la tesis doctoral son: amina-tiol, carboxílico-acetilénico y carboxílico-carboxílico. Estos derivados plantean un gran interés tanto desde el punto de vista fundamental como de aplicación, destacándose los siguientes aspectos:

- Investigar las condiciones idóneas para el ensamblaje de materiales bifuncionalizados mediante la técnica de LB.
- Explorar las propiedades eléctricas de materiales bifuncionalizados, tanto en ensamblajes moleculares como en moléculas individuales (*single molecule conductance*, SMC).

Todos los derivados de OPE aquí estudiados fueron sintetizados en el laboratorio del grupo de investigación del *Prof. Paul J. Low* ubicado en el *Departamento de Química* de la *Universidad de Durham* (Reino Unido).

3.2. ENSAMBLAJE DEL NOPEs

El derivado bifuncionalizado con un grupo amina y un tiol es el 4-[4'-(4''-tioacetil-feniletinil)-feniletinil]-anilina (abreviado NOPEs, Figura 3.1), cuya estructura es altamente conjugada y compuesta de anillos bencénicos alternados con grupos acetilénicos y un grupo amina y uno tiol (una vez desprotegido) en los extremos del esqueleto conjugado, respectivamente. Los grupos tiol son bastante inestables cuando entran en contacto con el oxígeno atmosférico, provocando su oxidación, lo que da lugar a la formación de ditioles mediante la unión con moléculas vecinas.¹¹ Por ello el compuesto con el que se ha trabajado está protegido inicialmente con un grupo acetyl para mantener la estabilidad del grupo y poder generar en el momento deseado el tiol mediante la adición de una base. Al igual que el compuesto base “*OPE*”, el NOPEs también presenta una estructura lineal que soporta un sistema de electrones π deslocalizados y se le considera un hilo molecular “*asimétrico*” debido a que tiene diferentes grupos químicos terminales en los extremos de la estructura conjugada.

Una de las técnicas mejor conocidas y más ampliamente empleadas para fabricar monocapas bien ordenadas sobre superficies metálicas es el método de autoensamblaje (SA) ya que permite la fabricación de películas delgadas con alto orden interno y disposiciones homogéneas. Sin embargo, existen ciertas limitaciones inherentes a este método de fabricación, tales como la necesidad de sitios específicos de interacción con el sustrato y las restricciones de la naturaleza del material que conforma el sustrato y del grupo funcional químico de anclaje. Además, cuando se utilizan hilos moleculares asimétricos y ambos grupos terminales poseen una capacidad similar para enlazarse al sustrato, existe una ambigüedad inherente en la determinación del grupo que se enlaza a la superficie. Por esta razón, el método elegido para el ensamblaje de este derivado ha sido la técnica de Langmuir-Blodgett (LB), un método alternativo que permite la formación de películas muy ordenadas sobre soportes sólidos. Desde este punto de vista, el método LB es especialmente interesante debido a la capacidad que tiene para formar no solo películas quimisorbidas, sino también películas fisisorbidas, lo cual amplía significativamente el número de sistemas moleculares y superficies que se pueden emplear en los ensamblajes moleculares.¹² Mediante la técnica LB, según sea la dirección del proceso de deposición, se puede transferir el NOPEs enlazado a la superficie, de diferentes soportes sólidos, tanto por el grupo amina como por el tiol, lo que permite un estudio comparativo de ambas uniones moleculares.

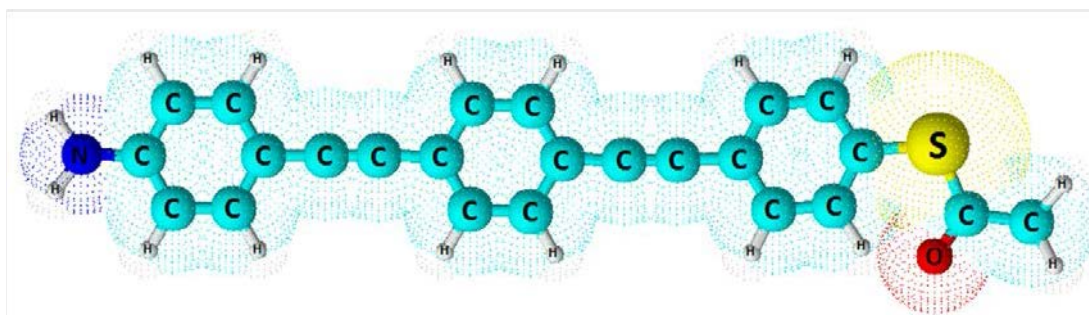


Figura 3.1. Estructura Química del 4-[4'-(4''-tioacetil-feniletinil)-feniletinil]-anilina (NOPES protegido).

3.2.1. Caracterización en disolución

El NOPES es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos polares, como cloroformo, etanol o acetonitrilo; sin embargo, su solubilidad es baja en disolventes apolares, como n-hexano o ciclohexano. En este trabajo la caracterización mediante espectroscopia UV-vis del NOPES en disolución se ha efectuado en cloroformo, ya que es el disolvente más utilizado en la fabricación de películas de Langmuir.

En la Figura 3.2 se muestran los espectros UV-vis registrados para el NOPES disuelto en cloroformo a distintas concentraciones y la representación de la absorbancia en el rango habitual de concentraciones empleado en la técnica LB. Para cuantificar la dependencia de la absorbancia con la concentración se ha empleado la ley de Lambert-Beer y como ya se señaló en el Capítulo 2 esta representación proporciona información acerca de los fenómenos de agregación molecular en disolución y el valor de la absortividad molar. La disolución de NOPES fue estudiada en un intervalo de concentraciones entre $1 \cdot 10^{-4}$ M y $2 \cdot 10^{-6}$ M, la gráfica muestra que las disoluciones de NOPES que se encuentran libres de agregados son aquellas cuya concentración es inferior a $5 \cdot 10^{-5}$ M. En los espectros UV-vis se presenta una banda de máxima absorción situada alrededor de 350 nm, característica de los compuestos formados por unidades de fenileno-etinileno y atribuible a la transición $\pi-\pi^*$.^{13,14}

La pendiente de la recta absorbancia-concentración (Figura 3.2) es la absortividad molar del NOPES, $13900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

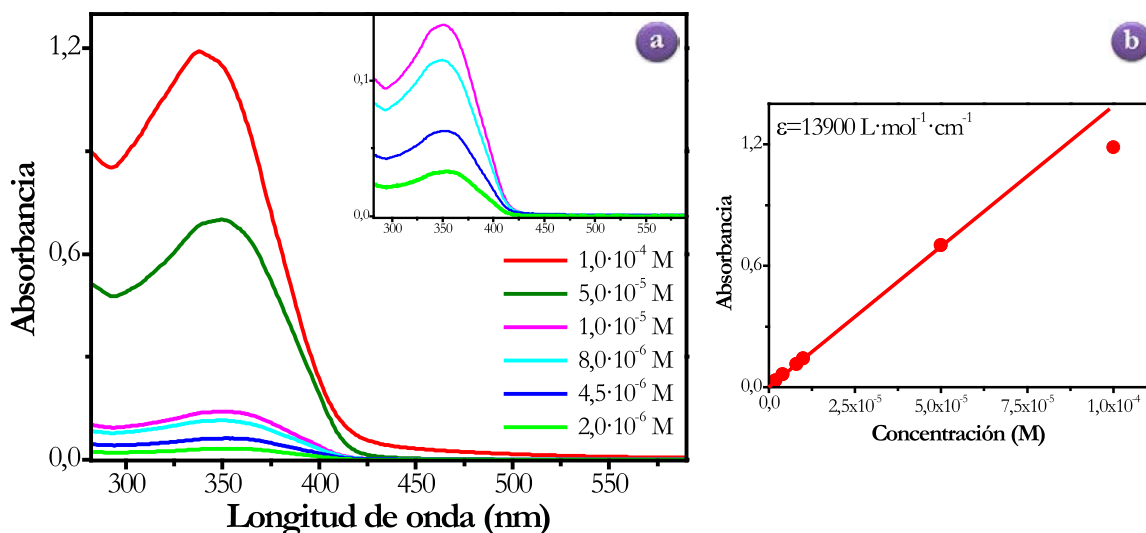


Figura 3.2. (a) Espectros UV-vis del NOPES en cloroformo registrados a distintas concentraciones. (b) Representación de la absorbancia máxima frente a la concentración. La línea recta corresponde al ajuste lineal de los puntos experimentales en el rango de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

3.2.2. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir

El estudio de las películas de Langmuir se llevó a cabo en la cuba NIMA de 720 x 100 mm², situada en un laboratorio termostatzado (20 ± 1 °C), en el que se realiza una limpieza escrupulosa de todos los elementos presentes en él, y situada sobre un soporte que minimiza el efecto de las vibraciones. La disolución se preparó en una mezcla de cloroformo y etanol en proporción 4:1, el etanol es un co-disolvente que limita la formación de agregados por enlaces por puente de hidrógeno del grupo amino entre las moléculas de NOPES. Además, con el fin de minimizar cualquier problema de agregación tridimensional, la disolución fue sometida a 4 minutos de ultrasonidos antes de cada experiencia. Asimismo, a la disolución se le adicionaron unas gotas de NH₄OH concentrado para desproteger el grupo tiol y así generar moléculas de NOPES con el grupo tiol libre antes de la dispersión en la interfase aire-agua. Para fabricar las películas de Langmuir, la disolución de NOPES desprotegida se dispersó con una jeringuilla graduada tipo Hamilton, de 2,5 mL de capacidad, que previamente se había limpiado meticulosamente con etanol y homogeneizado con la disolución. La dispersión fue efectuada, gota a gota muy lentamente y de manera uniforme, sobre la superficie de la subfase acuosa. Al finalizar la dispersión se esperó unos 15 minutos para permitir la evaporación de todo el disolvente antes de comenzar la compresión a una velocidad de $0,025 \text{ nm}^2\cdot\text{molécula}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Se realizaron ensayos preliminares para determinar las condiciones óptimas de preparación de las películas del NOPEs en la interfase aire-agua. La influencia de distintos parámetros como son la concentración y el volumen de la disolución a dispersar o el pH de la subfase fueron evaluados por el análisis de la isoterma de presión superficial-área por molécula (π - A). Para este análisis se partió en primera instancia de la concentración más alta que cumple la Ley de Lambert-Beer ($5,0 \cdot 10^{-5}$ M). Las isotermas π - A para las películas de NOPEs preparadas a partir de una disolución de $5,0 \cdot 10^{-5}$ M, dispersando distintos volúmenes de la disolución sobre una subfase de agua Milli-Q con una resistividad de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, son mostradas en la Figura 3.3.

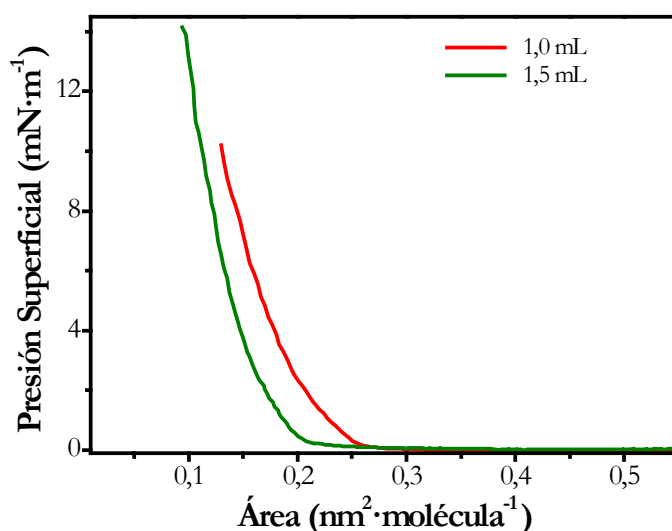


Figura 3.3. Isotermas de presión superficial vs. área por molécula del NOPEs en una subfase acuosa a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, obtenidas a partir de una disolución de concentración $5,0 \cdot 10^{-5}$ M.

Como se puede observar en la Figura 3.3, al aumentar el volumen dispersado la isoterma obtenida es algo más comprimida, lo cual podría deberse a que no todas las moléculas se encuentran en la interfase aire-agua formando una verdadera monocapa, sino que podrían estar formando agregados 3D localizados en la interfase o formando parte de la subfase. Es importante resaltar el pequeño valor de las áreas disponibles por molécula al finalizar las isotermas preparadas con las disoluciones más concentradas. A la vista de este resultado se decidió disminuir la concentración y así estudiar su influencia en el proceso de formación de la película de Langmuir.

Como era de esperar y basándonos en las conclusiones de los resultados anteriores la disminución en la concentración de la disolución de NOPEs produjo un aumento en el área a la cual despega la isoterma, lo que ratifica la presencia de agregación molecular a mayor concentración. En la Figura 3.4 se muestran las isotermas del NOPEs para disoluciones de

diferentes concentraciones, apreciando que la concentración óptima para el ensamblaje del NOPES en la interfase aire-agua es la de $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, por presentar menos problemas de agregados 3D, ya que la dilución dificulta la formación de este tipo de agregados.

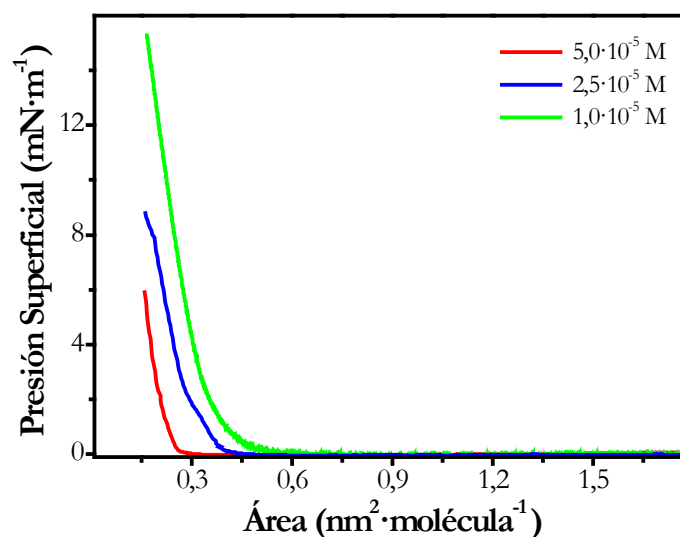


Figura 3.4. Isotermas de presión superficial vs. área por molécula del NOPES en una subfase de agua Milli-Q a 20°C , obtenidas a partir de disoluciones con diferente concentración.

Se modificó el pH de la subfase con el fin de reducir al mínimo la formación de agregados moleculares de las películas de Langmuir. Así, se empleó una subfase acuosa de ácido clorhídrico de $\text{pH} = 3$, para la que se espera que los grupos amino del NOPES estén protonados, quedando la parte polar del NOPES cargada positivamente al aceptar un protón proveniente de la subfase, lo que conduciría a una isoterma más expandida debido a las fuerzas de repulsión entre las cabezas polares de las moléculas traduciéndose en una mayor área para cada molécula que se refleja en una expansión de la isoterma π - A y, por lo tanto, se reduce aún más la posibilidad de formar agregados 3D en la interfase aire-agua. Las isotermas π - A para el NOPES empleando una subfase ácida y una neutra se muestran en la Figura 3.5; en dichas isotermas se puede apreciar una ligera expansión y una reducción considerable de la formación de agregados 3D en las monocapas fabricadas con una subfase ácida, ya que se alcanzan presiones superficiales mayores para la misma área por molécula que en las formadas con una subfase neutra.

Las isotermas de potencial superficial-área por molécula (ΔV - A) para las películas de Langmuir preparadas sobre estas subfases se muestran también en la Figura 3.5. Ambas presentan un perfil muy similar, a excepción del potencial inicial, que en las películas preparadas sobre una subfase ácida es mayor que en las preparadas sobre una subfase de agua Milli-Q, (0,138 V frente a 0,017 V) indicativo de una mayor protonación de los grupos

amino cuando la subfase es ácida. En el Capítulo 2 ya se ha comentado que esta técnica es más sensible a los cambios de orientación de las moléculas que las isothermas π - A , y esta circunstancia viene ilustrada por la Figura 3.5 donde las isothermas ΔV - A muestran valores aproximadamente constantes cuando la presión superficial es todavía nula, y se observa un aumento gradual del potencial superficial entre 1,4 y 1,0 $\text{nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ para subfase ácida y neutra, respectivamente, a pesar de no observarse dicho aumento en la presión superficial hasta 0,65 y 0,55 $\text{nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$.

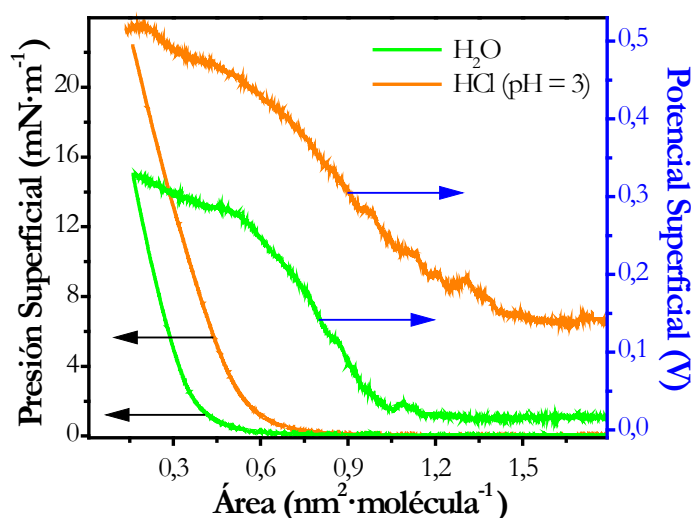


Figura 3.5. Isothermas de presión superficial vs. área por molécula y de potencial superficial vs. área por molécula del NOPEs empleando una concentración de $1,0 \cdot 10^{-5}$ M y a 20°C utilizando una subfase neutra y una ácida.

Una vez encontradas las condiciones óptimas para la preparación de las películas de Langmuir, que han sido resumidas en la TABLA 3.1, se procede a su caracterización en la interfase aire-agua mediante el registro de la isoterma de presión superficial frente al área por molécula, la visualización de la formación de la monocapa bajo compresión por microscopía de ángulo Brewster (BAM) y la espectrofotometría de reflexión UV-vis a distintas áreas por molécula.

TABLA 3.1. Condiciones óptimas para la preparación de películas de Langmuir para el NOPEs.

Disolvente	Concentración	Subfase	Área inicial
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ (4 : 1)	$1 \cdot 10^{-5}$ M	HCl (pH = 3)	$2,4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}$

La Figura 3.6 muestra una isoterma reproducible de presión superficial–área por molécula de una película de Langmuir sobre una subfase acuosa de HCl. La isoterma π - A se caracteriza por presentar una presión cercana a cero en el intervalo entre 1,8-0,65

$\text{nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, produciéndose el despegue de la isoterma en, aproximadamente, $0,65 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, región en la que se produce la transición de fase gas a fase líquido expandido. A partir de esta área por molécula tiene lugar un aumento gradual de la presión superficial a medida que se comprime la monocapa.

La formación de las películas se estudió *in situ* mediante microscopía de ángulo Brewster (BAM), proporcionando información relativa a la morfología de la película (Figura 3.6). Es importante señalar que a pesar de la tendencia a agregarse que tienen las moléculas que contienen grupos poliaromáticos, debido a las fuertes interacciones laterales π - π , con las condiciones experimentales elegidas para la fabricación de estas películas no se observaron agregados tridimensionales en las imágenes de BAM. El rápido incremento en el brillo de la monocapa justo en el despegue de la isoterma π - A es indicativo de un aumento en el espesor de la película y con ello en un incremento del ángulo de las moléculas con respecto a la superficie del agua, pero una vez la presión ha comenzado su ascenso el brillo permanece prácticamente constante. A presiones superficiales relativamente altas (p. ej. $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) las imágenes de BAM muestran que la monocapa cubre en su totalidad la superficie del agua.

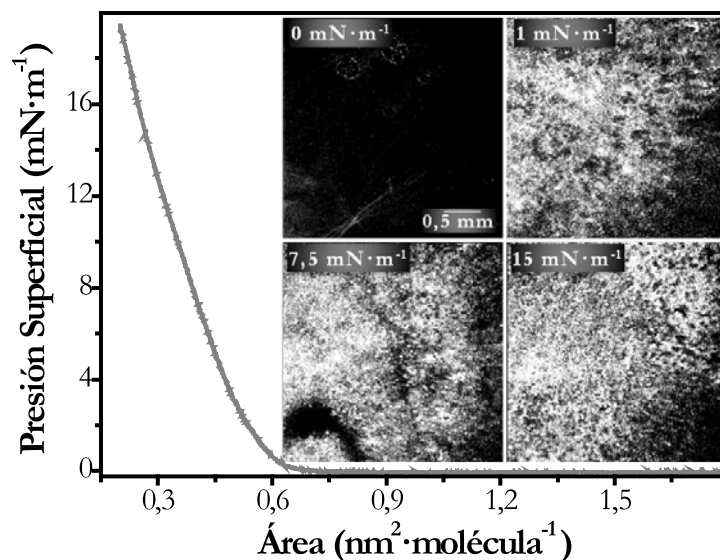


Figura 3.6. Isoterma presión superficial vs. área por molécula del NOPES en una subfase acuosa de ácido clorhídrico ($\text{pH} = 3$) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e imágenes de BAM del NOPES en la interfase aire-líquido a las presiones superficiales indicadas.

Las propiedades ópticas de la monocapa de NOPES en la interfase aire-agua fueron estudiadas mediante espectroscopía de reflexión UV-vis completando así la caracterización de la película de Langmuir. La respuesta que registra el equipo está relacionada con la orientación relativa de las moléculas en la interfase por lo que puede ser una herramienta útil para conocer los procesos de asociación y orientación molecular, formación de complejos,

procesos de polimerización, etc. que tienen lugar durante la compresión de la molécula. En la Figura 3.7 se muestran los espectros de reflexión obtenidos para la monocapa de NOPEs en subfase ácida durante los distintos estados de compresión.

En la Figura 3.7 se puede observar que los espectros de reflexión registrados muestran un máximo en 325 nm, significativamente desplazado hacia el azul respecto al espectro registrado en disolución ($\lambda_{\text{maxCHCl}_3} = 356 \text{ nm}$). Este desplazamiento puede ser atribuido a una variación del entorno molecular, tal como la polaridad del medio, o a la formación de agregados bidimensionales en la interfase aire-agua.¹⁵⁻¹⁷ En el caso de la aparición de agregados 2D, el sentido y la magnitud del desplazamiento de la banda depende de la distancia entre los cromóforos y del ángulo relativo que existe entre ellos. En función del sentido hacia donde se evidencia el desplazamiento de la banda, se puede distinguir entre agregados bidimensionales de tipo J (desplazamiento batocrómico) y agregados bidimensionales de tipo H (desplazamiento hipsocrómico).^{18, 19} Los agregados bidimensionales de tipo J son aquellos en los que las unidades cromóforas se disponen cabeza-cola; por el contrario en los agregados bidimensionales de tipo H las unidades cromóforas se disponen de forma casi paralela. En el caso de la película el desplazamiento hacia el azul podría atribuirse, inicialmente, a la formación de agregados H. Este tipo de agregados se han observado anteriormente en derivados del OPE,^{7, 17, 20} tolanos,¹⁷ azobencenos,²¹ etc. En la Figura 3.8 se muestra un esquema donde se representan tanto los niveles energéticos como la disposición molecular para los agregados bidimensionales, J o H.

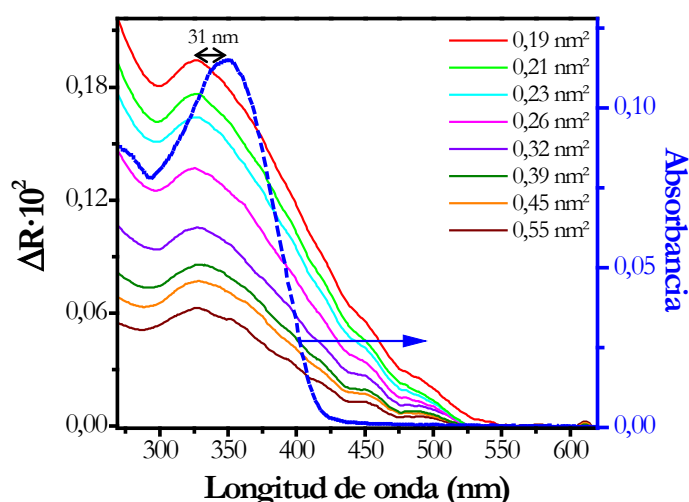


Figura 3.7. Espectros de reflexión UV-vis registrados durante el proceso de compresión de la película de NOPEs sobre una subfase ácida a los valores de área por molécula señalados, y el espectro UV-vis de la disolución (línea azul discontinua).

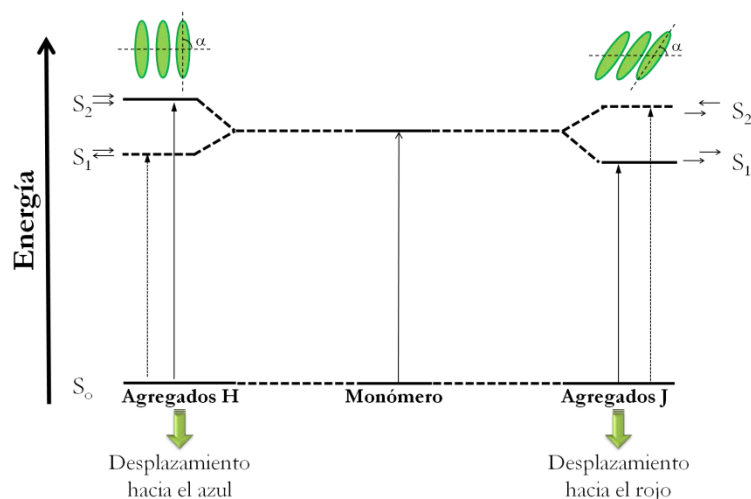


Figura 3.8. Representación esquemática de los niveles energéticos correspondiente a agregados bidimensionales de tipo J o H. α es el ángulo formado entre el momento dipolar de transición y la línea que une los centros de las moléculas.

Para analizar la influencia de la polaridad en el desplazamiento de la banda de absorbancia se analizó el efecto de diferentes disolventes. En la Figura 3.9 se evidencia que el entorno circundante de la molécula afecta a la posición de la banda; así en disolventes polares se encuentra situada más hacia el rojo (~ 355 nm) y en no polares más hacia el azul (~ 333 nm). A la vista de los resultados: (i) desplazamiento hacia el azul de la banda desde el inicio de la compresión 331 nm y (ii) desplazamiento aún más acusado al comprimir 324 nm, (lo que favorece tanto un entorno más apolar como formación de agregados por interacción de las moléculas vecinas), se considera que en el NOPES ambos efectos, aumento del entorno apolar al comprimir y formación de agregados H, contribuyen al desplazamiento hacia el azul de la banda respecto a la disolución.

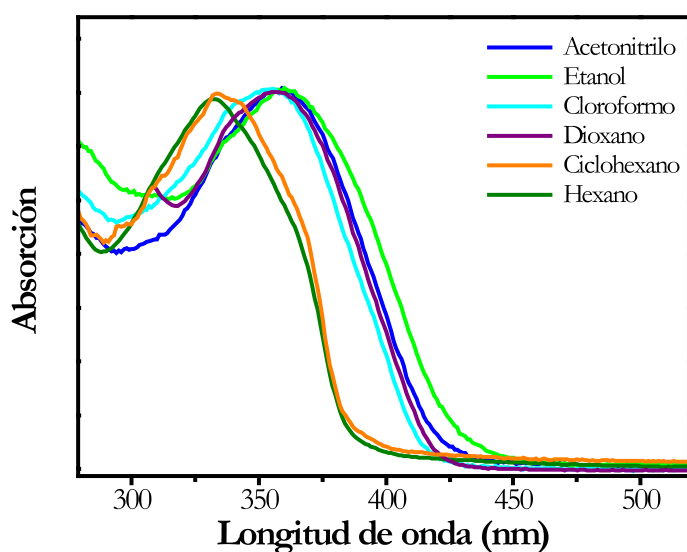


Figura 3.9. Espectros de absorción UV-vis normalizados registrados para la disolución de NOPES empleando disolventes de distinta polaridad.

La tendencia general de los espectros de reflexión UV-vis es la de aumentar el valor de ΔR gradualmente, según disminuye el área por molécula disponible, debido a que la densidad superficial de las unidades cromóforas se incrementa. Por este motivo, los espectros fueron normalizados para eliminar la influencia de la densidad superficial. Para ello se multiplicaron los valores de la reflexión por la correspondiente área por molécula a la que fueron registrados:

$$\Delta R_{norm} = \Delta R \cdot \text{Área} \quad 3.1$$

En la Figura 3.10 se muestran los espectros normalizados obtenidos durante el proceso de compresión. Los valores de ΔR_{norm} varían por cambios en la orientación relativa del momento dipolar de transición de la molécula y el vector campo eléctrico de la radiación incidente.^{22,23} Una variación del ángulo que forma la molécula con respecto a la superficie del agua hace que la interacción del vector campo eléctrico de la radiación, que es paralelo a la superficie acuosa, con el vector momento dipolar de transición de la molécula, paralelo al eje molecular,²⁴ cambie durante la formación de la monocapa. En nuestro caso los espectros de reflexión normalizados UV-vis no evidencian un cambio notorio en la inclinación del NOPEs respecto a la superficie acuosa después que la isoterma despega confirmando así los resultados arrojados en las investigaciones mediante la microscopia de ángulo Brewster, es decir, apenas se produce variación en el ángulo de inclinación de las moléculas al comprimir.

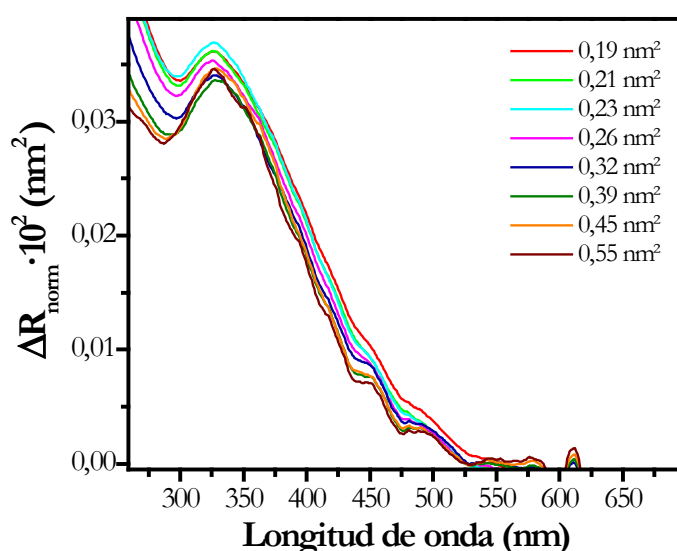


Figura 3.10. Espectros de reflexión UV-vis normalizados registrados durante la compresión de una monocapa de NOPEs procedente de una disolución de $1 \cdot 10^{-5}$ M sobre una subfase ácida.

3.2.3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett

Una vez estudiado el comportamiento superficial del NOPES sobre la interfase aire-agua, se procedió a la deposición de las monocapas sobre distintos soportes sólidos. Las películas de Langmuir fueron transferidas sobre sustratos de mica, oro o cuarzo a una presión superficial constante mediante el método de Langmuir-Blodgett (transferencia vertical) a una velocidad de $6 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ tanto en la inmersión como en la emersión del sustrato.

Se exploraron específicamente dos modos de deposición para la fabricación de las películas de Langmuir-Blodgett (LB) como puede observarse en la Figura 3.11. En el primero (Figura 3.11.a) se generan películas con la estructura: Sustrato- H_2N -OPE-SH, formadas al tener el sustrato sumergido en la subfase acuosa de HCl antes de iniciar el proceso de transferencia y las películas se depositan al sacarlo del agua cuando se alcanza la presión superficial deseada. En estas circunstancias es de esperar que el grupo amino de la molécula sea el que interaccione con el sustrato para dar como resultado la película LB. En el segundo modo de deposición (Figura 3.11.b) se forman películas con la estructura: Sustrato-S-OPE- NH_2 , que se obtiene cuando el proceso de transferencia se inicia con el sustrato fuera de la subfase; en este caso el proceso se lleva a cabo durante la inmersión del sustrato.

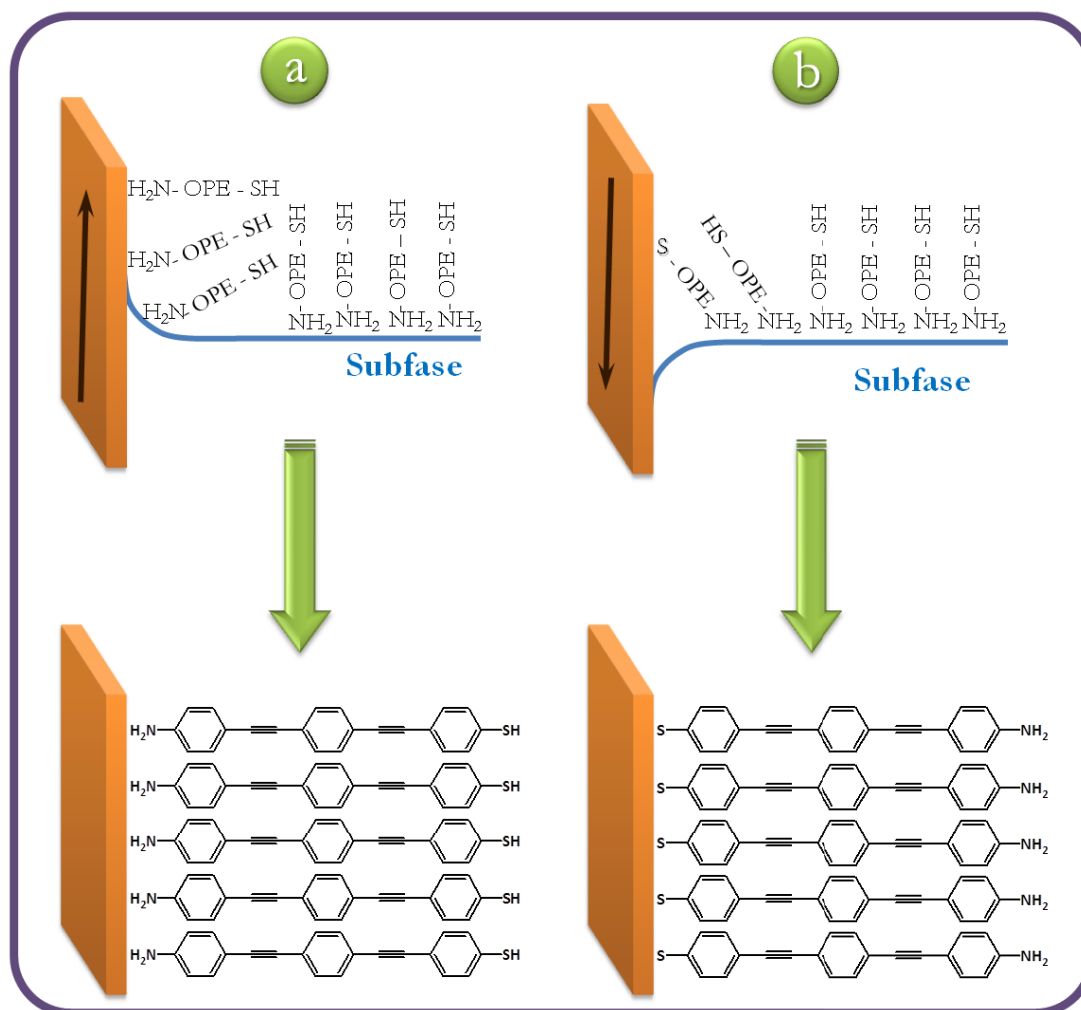


Figura 3.11. Esquema de la organización de las moléculas de NOPES en las películas LB formadas cuando el sustrato está: (a) inicialmente inmerso en la subfase acuosa y (b) fuera de la subfase acuosa antes de comenzar el proceso de transferencia.

Con el fin de establecer la presión óptima de transferencia se procedió a hacer un estudio con técnicas diferentes como son la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la voltametría cíclica (VC). Los requisitos para emplear la técnica CV para la detección de huecos o defectos en películas son que la monocapa se transfiera sobre un sustrato conductor y que las moléculas no sean electroquímicamente activas en el rango de potenciales para los que el sensor electroquímico muestre actividad. Se evaluaron dos series de electrodos modificados de oro, en función de que grupo funcional interactuaba con el sustrato. Cada serie estaba integrada por monocapas LB del NOPES depositadas a diferentes presiones superficiales de transferencia con una orientación específica, con el fin de determinar la presión de transferencia más adecuada para conseguir películas con el menor número posible de defectos. El sustrato en el que fue depositada la monocapa de Langmuir actuaba como electrodo de trabajo y como sensor electroquímico se utilizó la sal de

hexacianoferrato (III) de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$), que proporciona un pico catódico en torno a 0,16 V vs. Ag/AgCl, correspondiente a la reducción del sensor electroquímico (de $K_3[Fe(CN)_6]$ a $K_4[Fe(CN)_6]$) y un pico anódico en aproximadamente 0,28 V, atribuido al proceso inverso.²⁵ Para registrar los voltagramas, el electrodo de trabajo se introdujo en una solución acuosa 1 mM en $K_3[Fe(CN)_6]$ y 0,1 M en KCl, la velocidad de barrido fue de 0,05 V/s y el rango de potenciales desde 0,8 V hasta -0,1 V.

En la Figura 3.12 se observan los voltagramas cíclicos registrados para las dos series de películas LB del NOPEs transferidas a las presiones superficiales de 5, 10, y 15 $mN \cdot m^{-1}$ sobre electrodos de oro, así como el voltagrama cíclico correspondiente al electrodo sin recubrir. En la figura se aprecia como el electrodo de oro es en gran parte bloqueado por la monocapa (ya sea $Au-S-OPE-NH_2$ o $Au-NH_2-OPE-SH$) transferida a 15 $mN \cdot m^{-1}$, lo que indica una baja densidad de agujeros en la monocapa. El efecto de bloqueo del electrodo es menos significativo para aquellas películas depositadas a una presión superficial por debajo de 15 $mN \cdot m^{-1}$, indicando que 15 es la presión óptima de transferencia. Mayores presiones superficiales de transferencia no suponen un aumento en el bloqueo del electrodo.

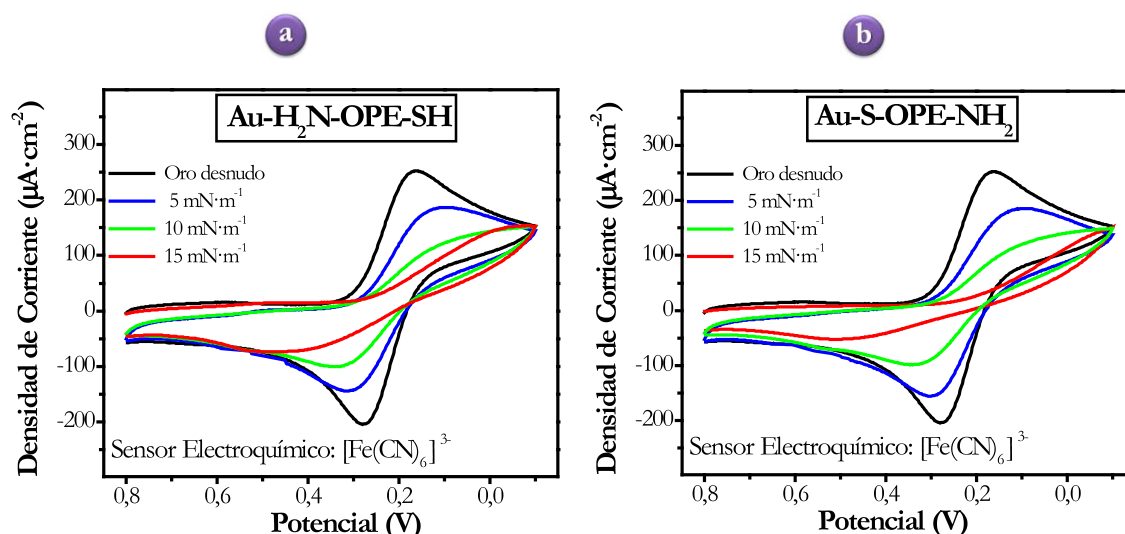


Figura 3.12. Voltagramas cíclicos utilizando un electrodo de oro desnudo y películas LB de NOPEs depositadas sobre el electrodo de oro a las presiones superficiales de transferencia indicadas: (a) con el sustrato inicialmente inmerso en la subfase ($Au-H_2N-OPE-SH$) y (b) fuera de la subfase ($Au-S-OPE-NH_2$). El electrodo de trabajo se introdujo en una solución acuosa 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ y 0,1 M KCl. Los voltagramas fueron registrados a una velocidad de 0,05 $V \cdot s^{-1}$ con una dirección de barrido de potencial positivo a negativo. El electrodo de referencia fue Ag|AgCl|KCl saturado y como contraelectrodo se usó una lámina de platino.

El AFM fue usado para proveer imágenes topográficas de las películas LB, así como para verificar la homogeneidad y la calidad de las películas transferidas sobre sustratos de mica de acuerdo a los resultados obtenidos por la VC.

Todas las imágenes topográficas fueron registradas a presión y temperatura ambiente después de 48 horas de haberse llevado a cabo el proceso de deposición, asegurando un correcto secado de las películas. La Figura 3.13 muestra imágenes representativas y análisis de la sección transversal para la película Mica-S-OPE-NH₂. La imagen de AFM para la película transferida a 12 mN·m⁻¹ (Figura 3.13.a) muestra una superficie bastante homogénea, pero con algunas zonas de mica sin recubrir y un RMS de la rugosidad (raíz cuadrática media) de 0,15 nm. A presiones de transferencia de 15 mN·m⁻¹ (Figura 3.13.b) las películas son muy homogéneas, sin aparentes zonas donde la mica se encuentre desnuda y por lo tanto la rugosidad decrece hasta un valor de 0,04 nm. Una superficie con algunos dominios de mayor altura es la correspondiente a una película transferida a una presión de 18 mN·m⁻¹ (Figura 3.13.c) evidenciando desorden y colapsos locales, en este caso la rugosidad aumenta notablemente hasta un valor de 0,45 nm. Estos resultados confirman las conclusiones obtenidas mediante voltametría cíclica, es decir, que la presión óptima de transferencia para obtener películas homogéneas libre de defectos es la de 15 mN·m⁻¹ para el modo de deposición que da lugar a una monocapa del tipo Sustrato-S-OPE-NH₂.

De igual manera, en la Figura 3.14 se presentan las imágenes de AFM representativas y el análisis de la sección transversal para la película Mica-H₂N-OPE-SH a las presiones superficiales de transferencia de 12, 15 y 18 mN·m⁻¹. Las imágenes para este tipo de película muestran características similares a las de la película Mica-S-OPE-NH₂. La película transferida a 12 mN·m⁻¹ (Figura 3.14.a) presenta una mayor cantidad de huecos y un valor RMS mayor (0,20 nm), lo cual indica que el recubrimiento superficial de la película transferida es mucho más bajo que en la película transferida en la inmersión (Mica-S-OPE-NH₂) a la misma presión. A la presión de 18 mN·m⁻¹ (Figura 3.14.c) también se evidencia desorden y colapsos locales, pero en menor magnitud que en los observados para la película transferida a la misma presión pero depositada durante el proceso de inmersión del sustrato en la subfase (Mica-S-OPE-NH₂) y con un RMS de 0,24 nm. La presión donde las películas presentan una mayor calidad son también las transferidas a 15 mN·m⁻¹ (Figura 3.14.b)

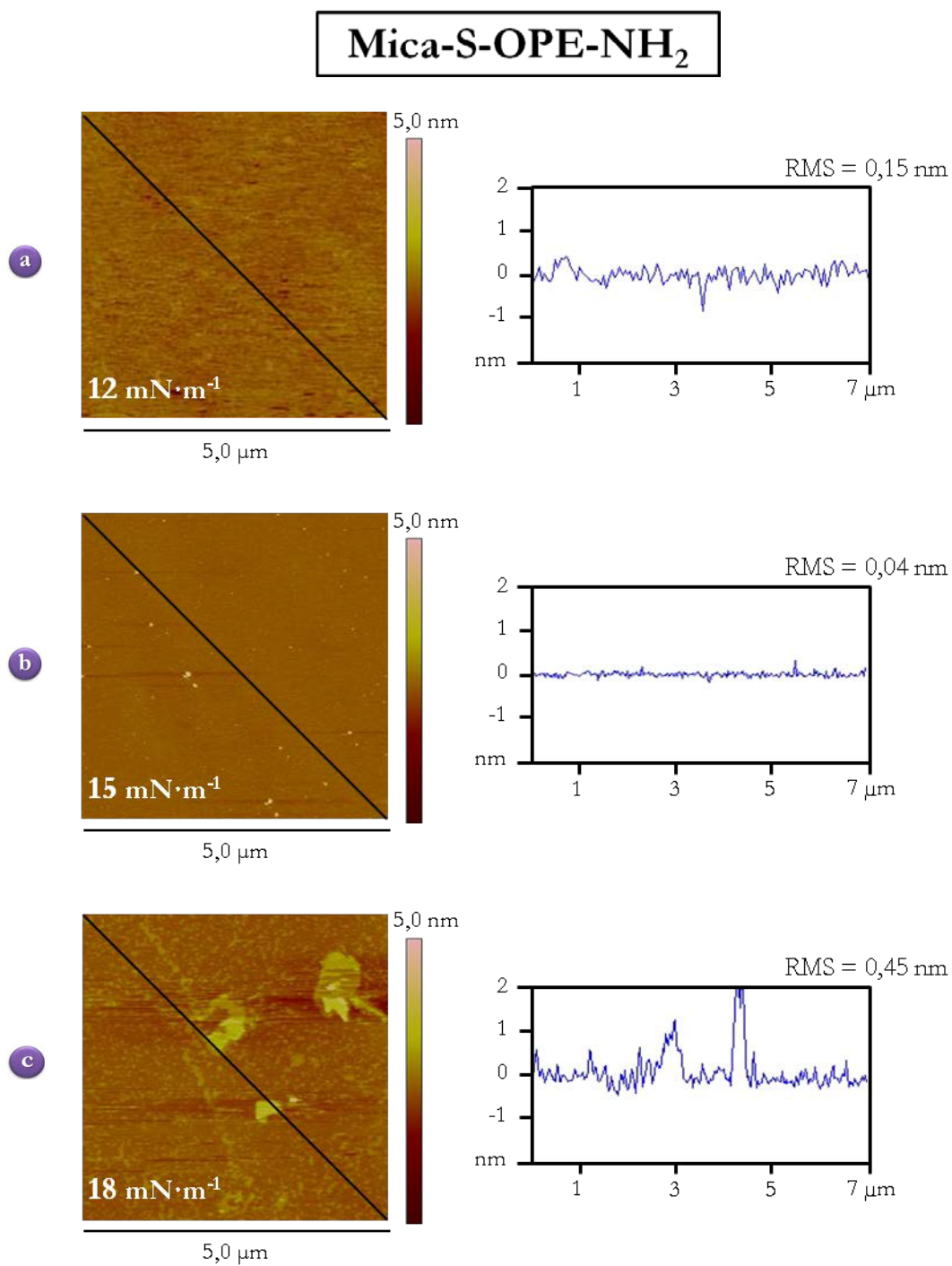


Figura 3.13. Imágenes AFM en 2D y análisis de la sección transversal de las películas LB de mica-S-OPE-NH₂ transferidas durante la inmersión de la mica a las presiones superficiales: (a) $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, (b) $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y (c) $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Mica-H₂N-OPE-SH

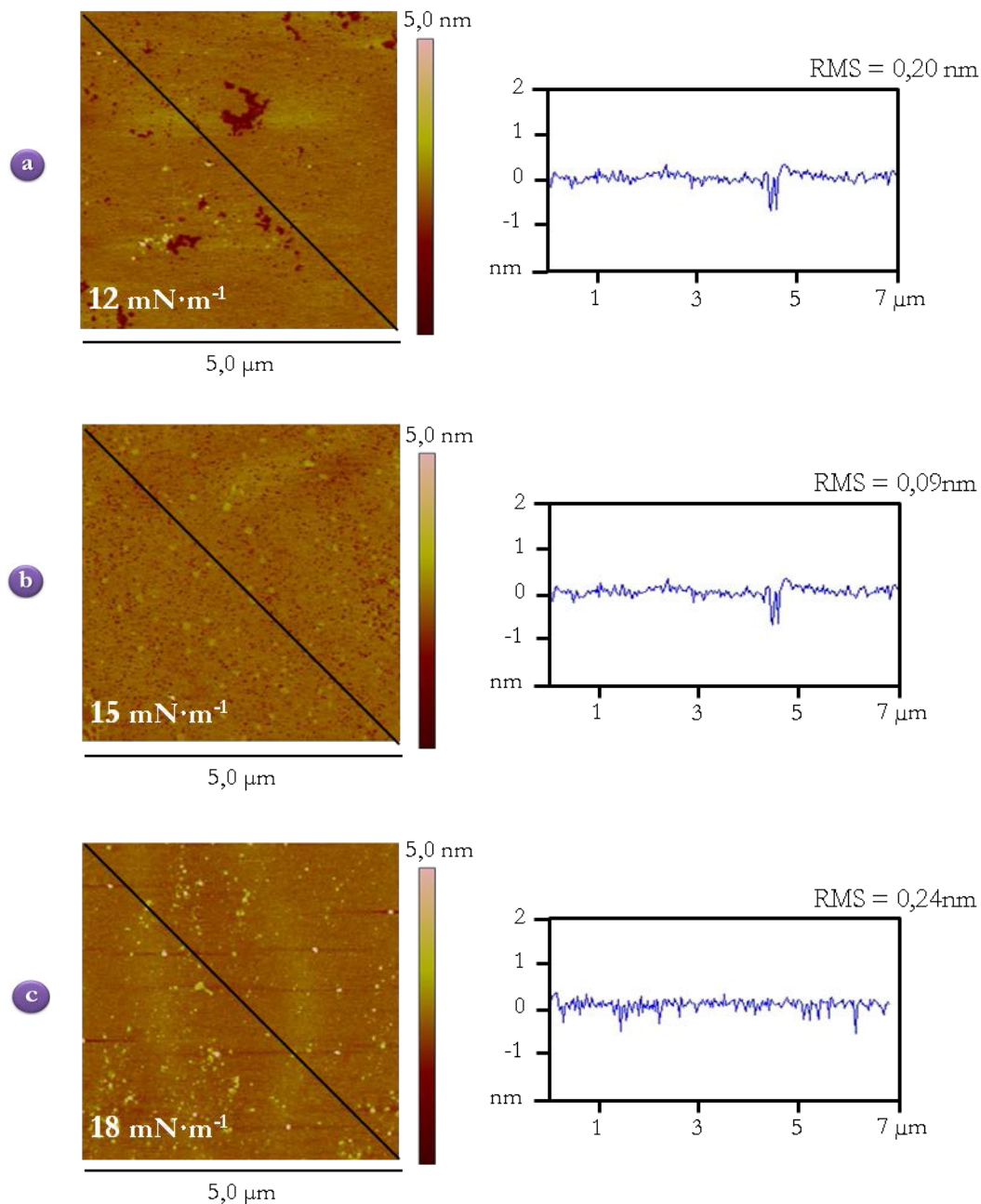


Figura 3.14. Imágenes AFM en 2D y análisis de la sección transversal de las películas LB de mica-H₂N-OPE-SH, transferidas durante la emersión de la mica, a las presiones superficiales: (a) 12 mN·m⁻¹, (b) 15 mN·m⁻¹ y (c) 18 mN·m⁻¹.

Con esta información y la aportada por los experimentos de CV se puede concluir que las películas son mucho más homogéneas, con una rugosidad notablemente menor (RMS de 0,045 nm para Mica-S-OPE-NH₂ y 0,089 nm para Mica-H₂N-OPE-SH) y sin defectos aparentes cuando la transferencia se efectúa a la presión de 15 mN·m⁻¹. Por lo tanto, a partir

de este punto, todas las películas LB se van a transferir a una presión superficial de $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Las propiedades ópticas de las películas ofrecen información adicional sobre la disposición molecular y el grado de orden de las mismas. Las monocapas de Langmuir fueron transferidas a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de cuarzo durante la inmersión o emersión de éste y se registró su espectro de absorción UV-vis (Figura 3.15). Es importante destacar que la deposición de la monocapa sobre sustratos de cuarzo durante el proceso de emersión requiere un pre-tratamiento del sustrato con el objeto de obtener una buena relación de transferencia (el sustrato fue incubado durante 24 horas en hexametildisilazano, 99,9%, Sigma-Aldrich).

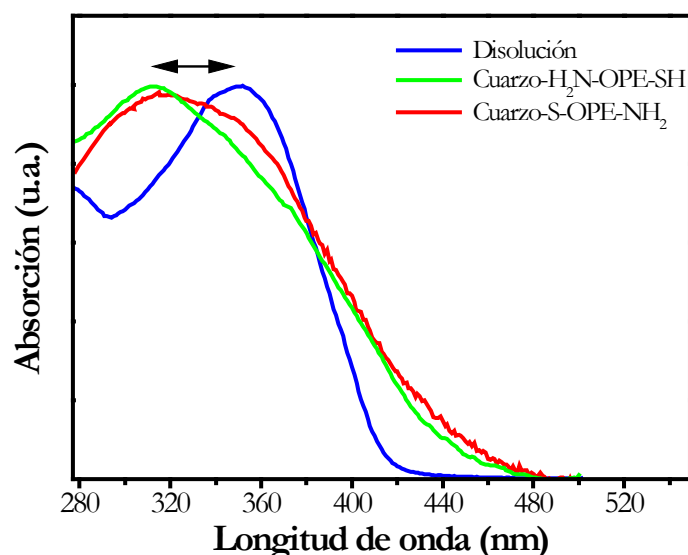


Figura 3.15. Espectro UV-vis del NOPEs disuelto en cloroformo y el espectro UV-vis de una película de una sola capa del NOPEs transferido a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de cuarzo durante la emersión del sustrato en la subfase acuosa (línea verde) y durante la inmersión del sustrato dentro de la subfase (línea roja).

El espectro de las películas muestra una banda principal centrada en 314 nm (Cuarzo–H₂N–OPE–SH) o 320 nm (Cuarzo–S–OPE–NH₂), mientras el espectro de la disolución exhibe una banda centrada en 350 nm, correspondiente a la transición $\pi\text{-}\pi^*$ del esqueleto molecular conjugado y a una energía comparable a la de la molécula base, el 1,4-bis(feniletinil)-benceno.²⁶ El desplazamiento hacia el azul en 36 y 30 nm del espectro de las películas con respecto al espectro de la disolución es atribuible a la formación de agregados bidimensionales de tipo H. Los agregados de tipo H se encuentran comúnmente en películas LB en las que el cromóforo tiene el principal momento dipolar de transición dispuesto a lo largo de esqueleto molecular, tal como trans-estilbenos,^{27,28} trans-azobencenos,²¹ derivados de la hemicianina,¹⁸ tolanos¹⁷ y derivados del OPE.^{7,17,20}

Como se ha mostrado hasta el momento, la transferencia de la película de Langmuir se produce con éxito sobre diferentes soportes sólidos como oro, mica y cuarzo, además se demostró que las películas se transferían tanto en la emersión como inmersión del sustrato en la subfase acuosa con una relación de transferencia para ambos casos de 1. Este valor de la relación de transferencia a la presión de transferencia óptima fue verificado también mediante una microbalanza de cuarzo. En este caso la monocapa de NOPEs fue transferida mediante los dos tipos de deposición sobre un disco de α -cuarzo cortado en dirección AT ($35^\circ 15'$) que dispone de electrodos circulares de oro en ambas caras y una frecuencia nominal de oscilación de aproximadamente 5 MHz. Con el cambio en la frecuencia (Δf) de un sustrato de QCM antes y después del proceso de transferencia y utilizando la ecuación de Sauerbrey²⁹ (Ec. 2.16) se calculó el recubrimiento superficial (Γ) que fue de $6,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ para el modo de deposición representado en la Figura 3.11.a, lo cual está en perfecta concordancia con el recubrimiento superficial ($6,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) obtenido en la interfase aire-agua para la presión de transferencia de $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, por lo tanto para este caso la relación de transferencia es de 1. Cuando el proceso de deposición tiene lugar durante la emersión del sustrato de la subfase, como se ilustra en la Figura 3.11.b, los experimentos de QCM revelaron un recubrimiento superficial de $6,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ y una relación de transferencia de 0,97.

Como se ha comentado anteriormente, es previsible obtener dos tipos de orientaciones del NOPEs dentro de la película LB de acuerdo a la posición del sustrato antes de llevarse a cabo el proceso de transferencia desde la interfase aire-agua al soporte sólido (Figura 3.11). No obstante es necesario verificar por métodos experimentales que realmente cada orientación del NOPEs es exclusiva del modo de deposición y que no cambia con el paso del tiempo por posibles reorganizaciones internas de las moléculas dentro de la película LB. Para este fin se han empleado la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción con modulación de la polarización de la luz incidente (PM-IRRAS).

La técnica de XPS fue usada para proveer información acerca de la organización real de las moléculas de NOPEs en los sustratos usados para el ensamblaje de las películas de Langmuir y en los dos diferentes modos de deposición explorados para esta molécula. En primera instancia la monocapa de NOPEs fue depositada en los dos modos comentados anteriormente sobre un sustrato de oro a la presión superficial de transferencia de $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Para realizar una calibración precisa de la energía, todas las energías de enlace

fueron referidas al pico de C1s de 284,6 eV. El espectro de XPS de la región del azufre (S2p) para el compuesto en polvo del NOPES protegido (Figura 3.16.a) junto al espectro de una película LB de la muestra desprotegida sobre un sustrato inicialmente inmerso en la subfase (Figura 3.16.b) se muestran en la Figura 3.16. El espectro de la película LB transferida durante la emersión del sustrato de oro (Figura 3.16.b) presenta un doblete a 164,5 y 163,2 eV. Las energías de enlace para este doblete están asociadas con un grupo tiol libre, sin enlazar a una superficie de oro,^{30,31} lo cual también concuerda con el doblete a 164,8 y 163,4 eV observado para la muestra del compuesto en polvo (Figura 3.16.a). La banda a 162 eV ($Sp_{3/2}$), característica de un enlace azufre-oro,^{30,32} no está presente en el espectro de la película transferida durante la emersión. Por lo tanto, estos resultados indican que cuando el sustrato está inicialmente sumergido en la subfase, la molécula del NOPES se ancla al sustrato de oro por el grupo amina como se ha representado en el esquema de la Figura 3.11.

En la Figura 3.16.c se muestra el espectro XPS registrado para una película LB de espesor monomolecular durante la inmersión del sustrato en la subfase. Este espectro está caracterizado por un doblete a 161,7 y 160,5 eV, siendo esta banda característica de un enlace azufre-oro.^{30,32} El doblete anteriormente mencionado, que es característico de los compuestos orgánicos que contienen un azufre que no interactúa con la superficie de oro (164,5 y 163,2 eV), no aparece en el espectro de esta película. Estos resultados sugieren entonces que, en este caso, las moléculas están quimisorbidas sobre el sustrato de oro a través del grupo tiol, ratificando que la película tiene la siguiente organización: Au-S-OPE-NH₂ (Figura 3.11) Asimismo, se registraron los espectros XPS para estas películas depositadas sobre mica, mostrando un doblete a 167,8 y 169,1 eV para la película transferida durante la inmersión y 163,2 y 164,3 eV para la película transferida durante la emersión del sustrato, lo que nuevamente es consistente con la transferencia de las películas de Langmuir orientadas direccionalmente.

Por último, cabe señalar que las muestras no sufrieron degradación por irradiación ya que los espectros obtenidos en el momento de poner las muestras en la cámara de medida del XPS, y los obtenidos tras finalizar las medidas (con tiempos de exposición de varias horas para cada muestra) no mostraron diferencias ni en la posición ni en la intensidad de los picos.

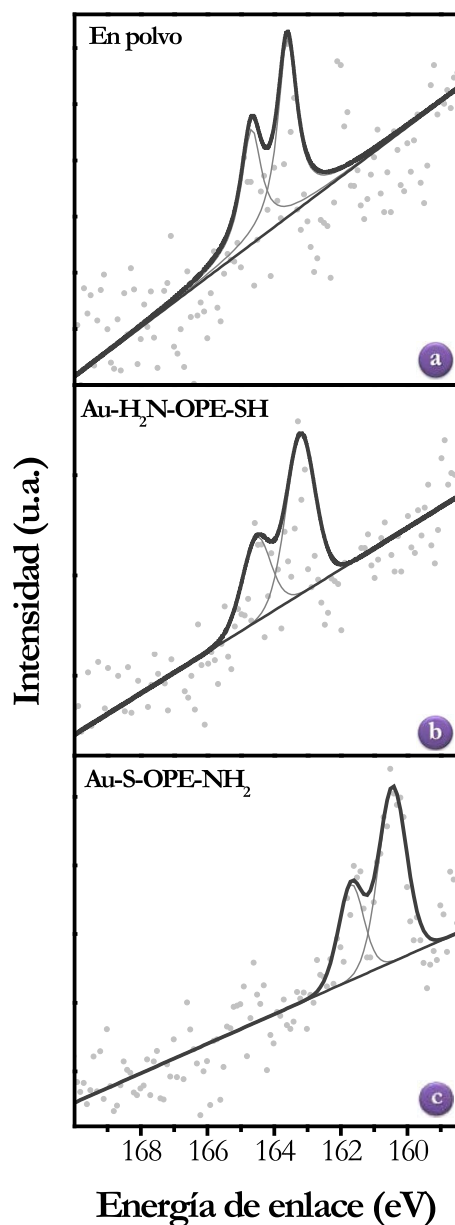


Figura 3.16. Espectros XPS de la región S2p para la: (a) molécula en polvo, y para una monocapa de una película LB depositada a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un electrodo de oro con: (b) sustrato inicialmente inmerso en la subfase y (c) fuera de esta.

La técnica de XPS también se empleó con el fin de determinar el espesor de la película LB depositada sobre un electrodo de oro, mediante la medida de la atenuación en la señal del oro (Au4f) del sustrato de acuerdo a la siguiente ecuación:³⁰

$$I_{LB} = I_{Sus} \cdot e^{\left(\frac{-d}{\lambda \cdot \text{sen}\theta}\right)} \quad 3.2$$

donde d es el espesor de la película LB, I_{LB} e I_{Sus} son el promedio de las intensidades de las bandas del Au4f_{5/2} y del Au4f_{7/2} atenuada por la película LB y la del sustrato de oro desnudo, respectivamente; θ es el ángulo de salida de los fotoelectrones respecto a la superficie de la

muestra (90°), y λ es la longitud de atenuación efectiva de los fotoelectrones ($4,2 \pm 0,1$ nm).³³ Los espectros XPS para la región Au4f del sustrato de oro desnudo y de los recubiertos con las películas LB de Au-H₂N-OPE-SH y Au-S-OPE-NH₂ transferidas a una presión superficial de $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ se muestran en la Figura 3.17. El espesor de la monocapa obtenido para la película LB Au-H₂N-OPE-SH es de $1,77 \pm 0,05$ nm, mientras que para la película LB Au-S-OPE-NH₂ es de $1,71 \pm 0,05$ nm. Así, el ángulo de inclinación de las moléculas respecto a la superficie es de aproximadamente unos 61° y 58° , respectivamente, calculado a partir de la longitud de la molécula determinada con programas de química computacional (2,03 nm).

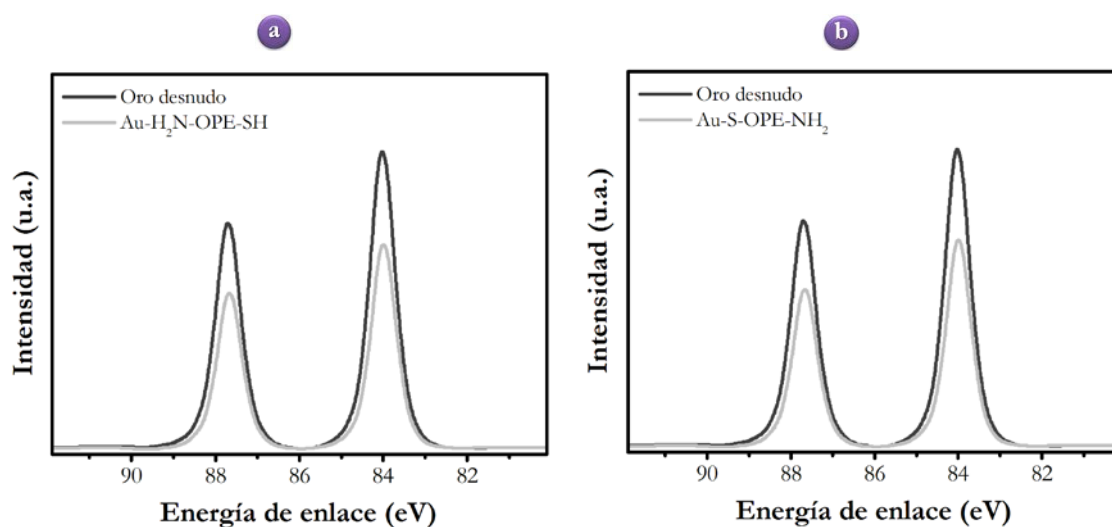


Figura 3.17. Espectro XPS de la región Au4f de un sustrato de oro desnudo y un sustrato recubierto por una película LB de: (a) Au-H₂N-OPE-SH y (b) Au-S-OPE-NH₂.

La obtención de películas con una orientación preferencial en función del modo de deposición se estudió también a través de la espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción con modulación de la polarización de la luz incidente (PM-IRRAS). En la Figura 3.18 se muestran espectros representativos de los dos tipos de películas LB y de una película auto-ensamblada (SA, fabricada por inmersión durante 24 h de un sustrato de oro en una disolución de NOPES en etanol con una concentración de $1 \cdot 10^{-4}$ M).

La magnitud de la señal del PM-IRRAS es muy sensible a la posición de la muestra y por lo tanto la comparación de las intensidades de las señales de una muestra con la otra no es fiable. Por tal razón, los datos se reportan en unidades arbitrarias. La banda activa en el IR de 1524 cm^{-1} es atribuible al modo de tensión (*stretching*) del anillo bencénico y su posición se mantiene sin cambio en los tres tipos de películas analizadas. La banda centrada en 1679 cm^{-1} tanto en la película auto-ensamblada como en la película Au-S-OPE-NH₂, se asigna al

modo tijereteo (*scissoring*) del NH_2 . Esta banda aparece a 1650 cm^{-1} en la película transferida durante la emersión del sustrato y este desplazamiento de la frecuencia es atribuible a la quimisorción del grupo amina sobre la superficie de oro.³⁴

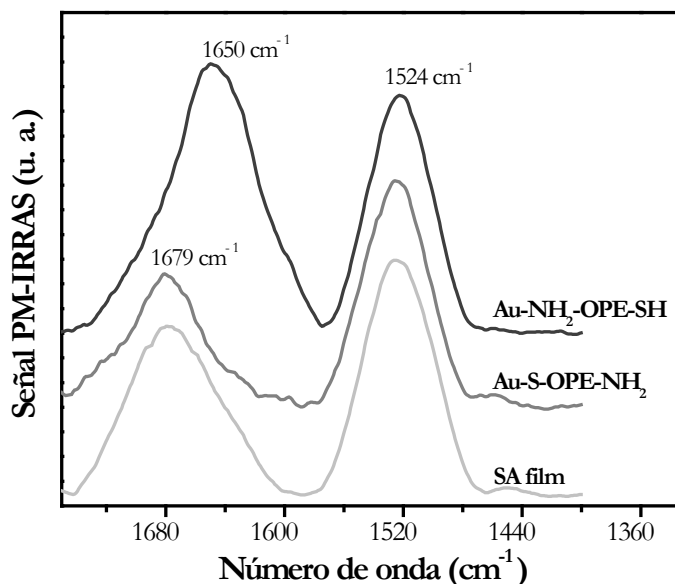


Figura 3.18. Espectros PM-IRRAS de una monocapa auto-ensamblada (SA), de una película LB depositada a $15\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un electrodo de oro con el sustrato inicialmente inmerso en la subfase ($\text{Au-NH}_2\text{-OPE-SH}$) y de otra depositada con el sustrato inicialmente fuera de la subfase (Au-S-OPE-NH_2).

Los experimentos, tanto de XPS como PM-IRRAS, ratificaron la hipótesis de la presencia de películas LB direccionalmente orientadas según fuera la secuencia de deposición de la película LB. Sin embargo, la cuestión de si estas películas presentan una orientación preferencial en la muestra, o son realmente películas homogéneas de moléculas del NOPEs anisotrópicamente alineadas todavía puede estar abierta. Para seguir solventando esta cuestión se llevó a cabo un estudio cuantitativo basado en la diferente reactividad de los grupos terminales NH_2 y SH con un ácido graso (Figura 3.19).

El cambio de la frecuencia de resonancia (Δf) del sustrato de la QCM antes y después de la inmersión de la película de Au-S-OPE-NH_2 en una disolución de ácido behénico (10^{-2} M en CHCl_3 , 30 min) parece indicar que se depositó una monocapa de ácido behénico sobre la película del NOPEs, con una densidad de recubrimiento de la superficie de $6,3\cdot 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que corresponde a que un 97% de los grupos terminales amina reaccionaron con los ácidos carboxílicos. En cambio no se observó ninguna variación en la frecuencia de resonancia (Δf) para la película de $\text{Au-H}_2\text{N-OPE-SH}$ cuando esta fue expuesta a la disolución de ácido behénico. Estos resultados ratifican que en las películas LB, la molécula del NOPEs se orienta de acuerdo con el modo de deposición. Este mismo experimento se

llevó a cabo con una película de NOPES auto-ensamblada*, obteniéndose un recubrimiento superficial de $5,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, significativamente menor que para las películas de NOPES fabricada por el método de LB. Además, después de sumergir la película SA en una disolución de ácido behénico, la variación en la frecuencia de resonancia del sustrato cubierto por una monocapa indica que se depositó ácido behénico con un recubrimiento de la superficie de $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, lo que señala que aproximadamente un 66% de los grupos terminales en esta película SA son amina, ya que son los únicos que pueden reaccionar con el ácido behénico. Esto confirmaría la limitación del método de autoensamblaje para la fabricación de películas delgadas cuando se utilizan hilos moleculares asimétricos en el que ambos grupos terminales tienen capacidad similar para anclarse al sustrato y por tanto no se tendría una monocapa direccionalmente orientada como se logra en el método de LB.

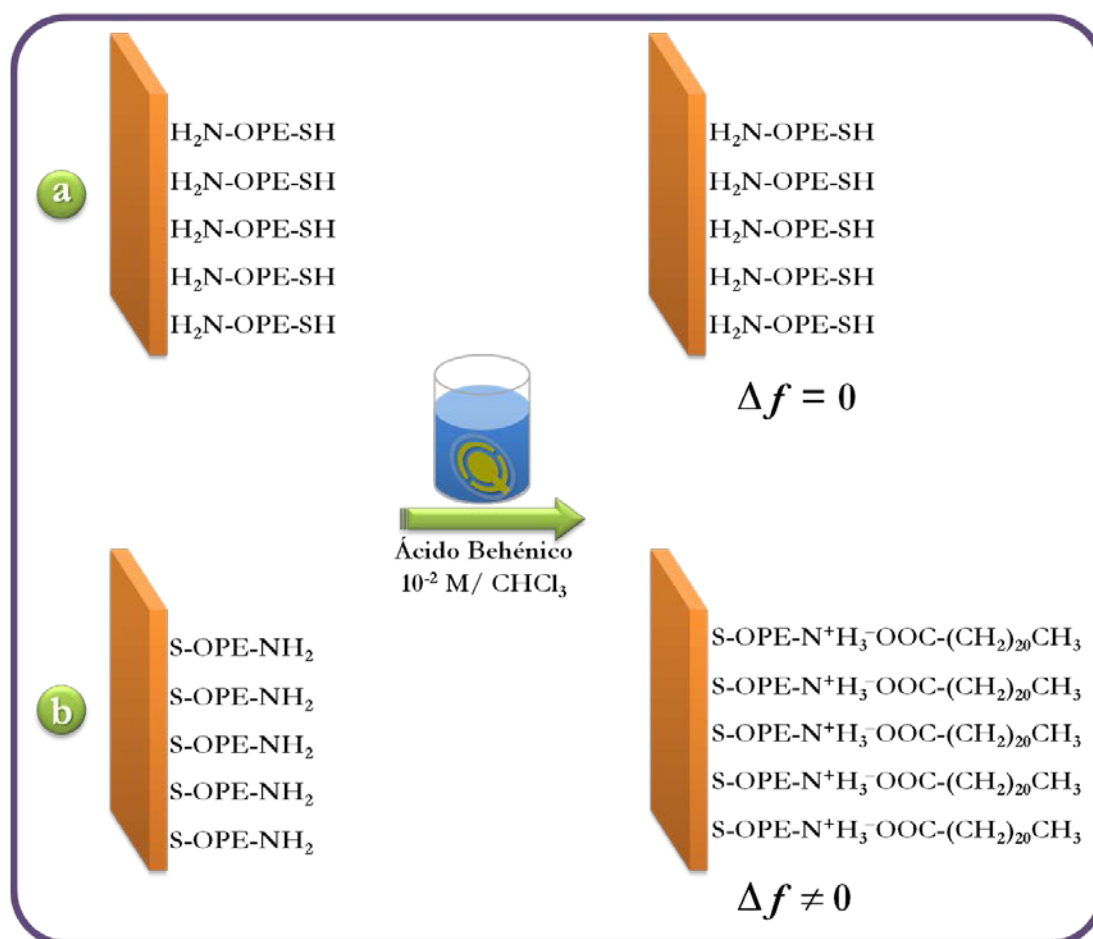


Figura 3.19. Esquema de la utilización del ácido behénico para el reconocimiento molecular de los grupos funcionales del NOPES que permite verificar su orientación en las películas LB.

* fabricada por inmersión durante 24 h de un sustrato de QCM en una disolución de NOPES en etanol, con una concentración de $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

3.2.3.1. Propiedades de las películas LB

Una vez analizadas y caracterizadas las películas de NOPEs orientadas direccionalmente, se procedió a determinar las propiedades eléctricas de estas monocapas mediante un microscopio de efecto túnel. Estas medidas fueron realizadas en la *Universidad de Liverpool* (Reino Unido) en el grupo de investigación del *Prof. Richard J. Nichols*.

Para registrar las curvas $I-V$ se utilizó un microscopio Agilent STM con el software PicoScan 4.19, operando en modo de corriente constante, y promediadas a partir de 350 curvas. Se aseguró la reproducibilidad y fiabilidad de los resultados registrando las curvas $I-V$ en diferentes zonas del sustrato y usando varias muestras. Además, las dos series de películas del NOPEs se transfirieron sobre sustratos de oro previamente expuestos a una llama con el fin de preparar terrazas atómicamente planas de Au(111).³⁵

Antes de determinar las curvas $I-V$, se debe evaluar el espesor de la monocapa así como la distancia punta-sustrato (s) a fin de conocer la posición de la punta con respecto a la monocapa. Dependiendo de las condiciones de ajuste, la punta del STM puede estar por encima de la monocapa, justo tocándola, o embebida en su interior. Si la punta del STM no está en contacto con la monocapa, la intensidad de corriente túnel medida será la suma de la intensidad de corriente que pase a través de la monocapa más la del espacio físico que existe entre la punta y la monocapa (más aislante). Mientras que si la punta está embebida en la monocapa es muy difícil determinar que parte de la molécula contribuye a la intensidad de corriente túnel. Por lo tanto, es imprescindible la calibración de la distancia punta-sustrato para determinar el posicionamiento vertical de la punta. En concreto, es necesario determinar aquellas condiciones de ajuste para las que la punta se encuentre directamente sobre la película LB, y para ello se requiere la cuantificación del decaimiento en la intensidad de corriente con la distancia ($d\ln(I)/ds$) dentro de la película LB.

Los barridos intensidad de corriente-distancia ($I-s$) registrados a intervalos regulares, efectuados en condiciones donde la punta estaba embebida dentro de la monocapa, que mostraron un decaimiento exponencial monótono (sin la formación de un hilo molecular entre la punta y el sustrato) de la intensidad de corriente túnel durante el proceso de medición fueron registrados. Estas curvas fueron entonces representadas como $\ln(I)$ frente a s y, promediando la pendiente, se obtuvieron valores de $d\ln(I)/ds$ típicamente del orden de $6,22 \pm 1,04 \text{ nm}^{-1}$, lo cual está de acuerdo con los valores mostrados por otros compuestos altamente conjugados incorporados en películas de espesor monomolecular.³⁶ Este valor

$d\ln(I)/d(s)$, junto con la hipótesis de que la conductancia en el punto donde se produce el contacto punta-metal, es el quantum de conductancia G_0 ($G_0 = 2e^2/h = 77,4 \mu\text{S}$), proporcionan la base para la calibración absoluta de la separación entre la punta y la monocapa, a una intensidad de corriente dada, conforme a la ecuación 2.20. Utilizando este método de calibración y los espesores de las películas de LB, $1,77 \pm 0,05$ y $1,71 \pm 0,05$ nm para Au-NH₂-OPE-SH y para Au-S-OPE-NH₂, respectivamente (los espesores fueron calculados por XPS mediante la atenuación de la señal del Au4f del sustrato, como se explicó en la sección anterior), las curvas I - V pueden obtenerse con la punta localizada justamente encima de la monocapa. Las condiciones de ajuste se pueden seleccionar de modo que la punta esté embebida en la película, colocada justo encima de la monocapa o por encima de esta. A título ilustrativo, en la Figura 3.20 se muestran las curvas I - V obtenidas para una película LB de una sola capa transferida sobre Au(111), a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ con el sustrato inicialmente inmerso en la subfase (Au-NH₂-OPE-SH) usando varios parámetros de ajuste ($U_t = 0,6 \text{ V}$ e $I_0 = 1,5, 0,75$ y $0,1 \text{ nA}$). De acuerdo a la ecuación 2.20, y para los parámetros de ajuste de $0,6 \text{ V}$ y $1,5 \text{ nA}$, la punta se encuentra ubicada dentro de la monocapa, distancia punta-sustrato de $1,66 \text{ nm}$. Sin embargo, para los parámetros de ajuste de $0,6 \text{ V}$ y $0,75 \text{ nA}$ se obtiene un valor de $s = 1,77 \text{ nm}$. Dado que el espesor de una película LB de estas características es de $1,77 \pm 0,05 \text{ nm}$ estos valores de ajuste indican que la punta está colocada directamente encima de la monocapa. Mientras que, la disminución de los parámetros de ajuste a $0,1 \text{ nA}$ (para $U_t = 0,6 \text{ V}$) hace que la punta se aleje de la parte superior de la monocapa, existiendo un espacio vacío entre la punta y la monocapa, que se traduce en una disminución de la conductancia.

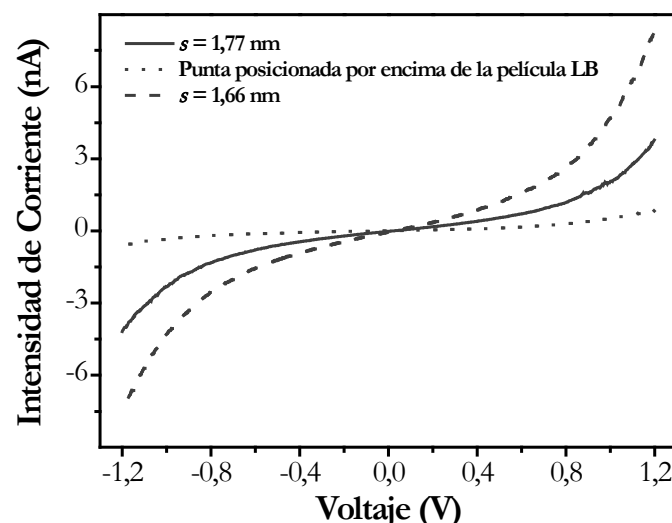


Figura 3.20. Curvas I - V para una monocapa de NOPES transferida sobre Au(111) a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ usando varios parámetros de ajuste: $0,75 \text{ nA}$ ($s = 1,77 \text{ nm}$) (línea continua); $1,5 \text{ nA}$ ($s = 1,66 \text{ nm}$) (línea discontinua) y $0,1 \text{ nA}$ (punta alejada de la parte superior de la película LB) (línea punteada). $U_t = 0,6 \text{ V}$.

El perfil de todas las curvas $I-V$ es casi simétrico y cada una exhibe un perfil aproximadamente sigmoidal en toda la región de voltaje. Sin embargo, las curvas $I-V$ llegan a ser lineales en la región entre $-0,5$ y $+0,5$ V, región óhmica, donde el valor de conductancia para la curva $I-V$ a $0,75$ nA es de $1,37 \cdot 10^{-5} G_0$, en concordancia con el valor de la conductancia $((1,84 \pm 0,42) \cdot 10^{-5} G_0)$ obtenido por la técnica $I(s)$ con un amplificador de baja intensidad de corriente para una película de LB de una sola capa (Figura 3.21).

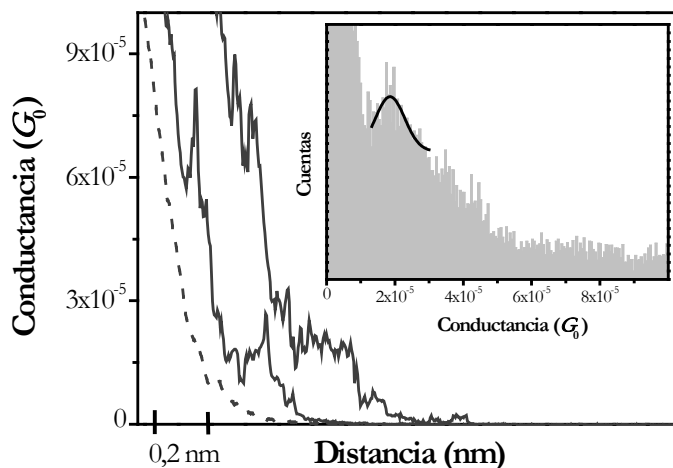


Figura 3.21. Curvas representativas conductancia-distancia (línea continua) usando el método $I(s)$ con intensidades de corriente de ajuste bajas (5 nA) para una película de una sola capa. Las curvas están desplazadas horizontalmente para una mayor claridad y la línea discontinua muestra la curva de disminución exponencial de la conductancia en ausencia de la formación del hilo molecular. El recuadro muestra el histograma de conductancia construido al agrupar todos los puntos de las 150 curvas de conductancia que muestran *plateau* discernibles. La conductancia se expresa en unidades del quantum de conductancia $G_0 = 2e^2/h = 77,4 \mu S$. $U_t = 0,6$ V. La curva de línea continua es un ajuste Gaussiano limitado al pico.

El método $I(s)$ desarrollado por Haiss y col.^{37, 38} (ver, Capítulo 2) para determinar la conductancia de moléculas individuales (SMC)^{39 - 41} y moléculas ensambladas dentro de monocapas, aplicado en este trabajo, es muy utilizado.^{42 - 44} En nuestro caso, las uniones se formaron colocando la punta de oro del STM a una distancia determinada por los parámetros de ajuste ($U_t = 0,6$ V y $I_0 = 5$ nA); estos parámetros fueron suficientes para penetrar en la monocapa ($s = 1,47$ nm, de acuerdo con la ecuación 2.20). Al alcanzar la distancia se desactivó la retroalimentación (feedback) y se retrajo la punta del STM, mientras se mantenía constante la posición x-y.

Establecido el contacto químico, Au-S o Au-NH₂, entre la punta del STM y la monocapa, se registró la intensidad de corriente como una función de la distancia hasta que la unión se rompió. Este procedimiento se visualiza como el registro de un valor de intensidad de corriente constante (*plateau*) seguido por una brusca disminución de la misma

(Figura 3.21). El *plateau* observado, es atribuido a la conducción a través del puente molecular metal-molécula-metal.^{37,45}

Se llevó a cabo un análisis estadístico de las curvas intensidad de corriente-distancia $I(d)$ mediante un histograma, para determinar la conductancia molecular. Estos histogramas (recuadro de la Figura 3.21) se construyeron incluyendo todos los puntos de conductancia de las aproximadamente 150 curvas de intensidad de corriente-distancia que muestran un *plateau* discernible. Cabe señalar que este método de medición es, obviamente, destructivo para la estructura de la monocapa, ya que la distancia inicial entre la punta y el sustrato es menor que el espesor de la película LB, es decir, la punta penetra dentro de la monocapa. Como consecuencia la molécula (o moléculas) inicialmente atrapada dentro de la unión debe, presumiblemente, inclinarse hacia la horizontal con el fin de compensar la aproximación vertical de la punta. Luego, durante la medida, la molécula es levantada hasta romper el puente molecular.

Los perfiles casi simétricos de las curvas $I-V$ (Figura 3.20), a pesar de la asimetría de la molécula, indican que el NOPES no se comporta como un diodo molecular con un comportamiento rectificador. En otras palabras, la molécula esencialmente actúa como un puente molecular no rectificado; este comportamiento ha sido obtenido anteriormente para otros compuestos similares.^{8,42,46-48}

Se ha demostrado que las películas pueden ser ensambladas ya sea con el grupo tiol o con el grupo amina del NOPES en contacto con el sustrato de oro, lo que evidentemente otorga una direccionalidad a la película y, por lo tanto, es necesario determinar si el grupo terminal que está en contacto con el sustrato de oro puede tener alguna influencia sobre la respuesta eléctrica de las películas. Por ello se han estudiado con el STM las monocapas de Au-S-OPE-NH₂ y los resultados se han comparado con los obtenidos para las películas de Au-H₂N-OPE-SH. Las curvas $I-V$ para esas películas se obtuvieron utilizando el protocolo explicado anteriormente para las películas LB de Au-H₂N-OPE-SH. Se utilizaron los siguientes parámetros de ajuste: $U_t = 0,6$ V e $I_0 = 0,75$ nA ($d \ln(I)/d(d) = 6,58 \pm 1,98$), obteniéndose una distancia punta-sustrato de 1,69 nm (ya que el espesor determinado con XPS fue $1,71 \pm 0,05$ nm). El resultado de las curvas $I-V$ (Figura 3.22) es prácticamente idéntico al obtenido para las monocapas de Au-H₂N-OPE-SH.

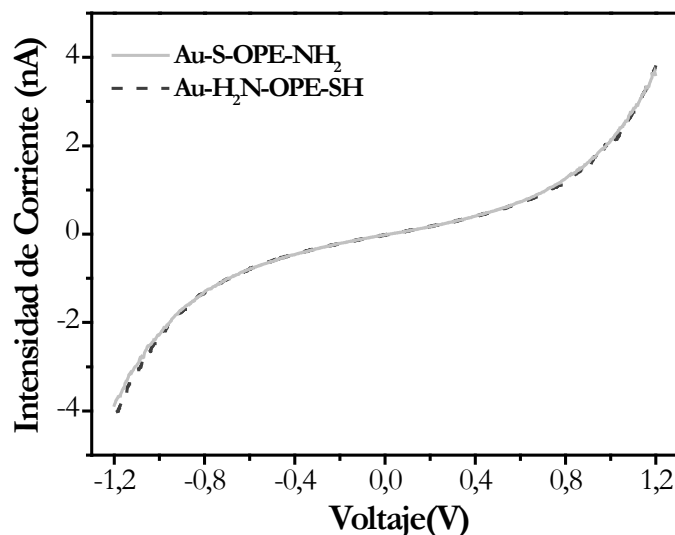


Figura 3.22. Curvas de una película LB de NOPEs transferida sobre Au(111) a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para las películas indicadas. $U_t = 0,6 \text{ V}$, $I_0 = 0,75 \text{ nA}$ ($s = 1,69 \text{ nm}$) y $0,75 \text{ nA}$ ($s = 1,77 \text{ nm}$) para Au-H₂N-OPE-SH y Au-S-OPE-NH₂, respectivamente.

Las curvas sigmoidales $I-V$ y la ausencia de cualquier pico espectroscópico en estas curvas apuntan hacia un mecanismo de transporte túnel no-resonante a través de estas uniones metal-molécula-metal. El modelo de Simmons,⁴⁹ que es uno de los modelos de barrera túnel más sencillo, ha sido utilizado frecuentemente para describir el transporte a través de las uniones metal-SAM-metal^{50,51} y de las moléculas individuales.^{52,53} Este modelo permite ajustar los datos experimentales de las curvas $I-V$ en uniones moleculares a través de la dependencia existente entre la intensidad de corriente I y el potencial V dado por:

$$I = \frac{Ae}{4\pi^2\hbar s^2} \left[\left(\Phi - \frac{eV}{2} \right) e^{\left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right]} - \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right) e^{\left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right]} \right] \quad 3.3$$

donde V es el potencial aplicado, A es el área de la sección transversal de la unión molecular entre el sustrato y la punta (tomando como el área ocupada por molécula $0,254 \text{ nm}^2$, obtenida de los experimentos con la QCM), s es la anchura de la barrera túnel (distancia desde un grupo terminal del NOPEs hasta el otro, calculada con un programa de química computacional* e igual a $2,03 \text{ nm}$), Φ es la altura efectiva de la barrera de la unión túnel (respecto al nivel Fermi del Au), α está relacionada con la masa efectiva del electrón-túnel, m y e representan la masa y carga de un electrón, respectivamente. Φ y α son los parámetros a ajustar. Para $\Phi = 0,83 \text{ eV}$ y $\alpha = 0,56$ se obtuvo una buena concordancia entre los datos experimentales obtenidos para la unión Au-H₂N-OPE-S-Au_(punta) y el modelo (Figura 3.23).

* El programa de química computacional de uso libre es el ACD/ChemSketch

Además, a pesar de la asimetría molecular del NOPES, esta altura efectiva de barrera es solo ligeramente mayor a la obtenida por Liu y col.⁵⁴ para un OPE con un grupo funcional tiol en cada extremo del esqueleto ($\Phi = 0,77$ eV) y mucho más bajo que el encontrado en sistemas saturados.^{41, 55-57}

Cabe señalar que la ecuación 3.3, que se basa en un modelo de túnel no-resonante muy simple, da una descripción razonable de nuestros datos experimentales para las curvas $I-V$, por lo que parece correcto suponer que el mecanismo de transporte a través de estas uniones metal-molécula-metal es de túnel no-resonante.

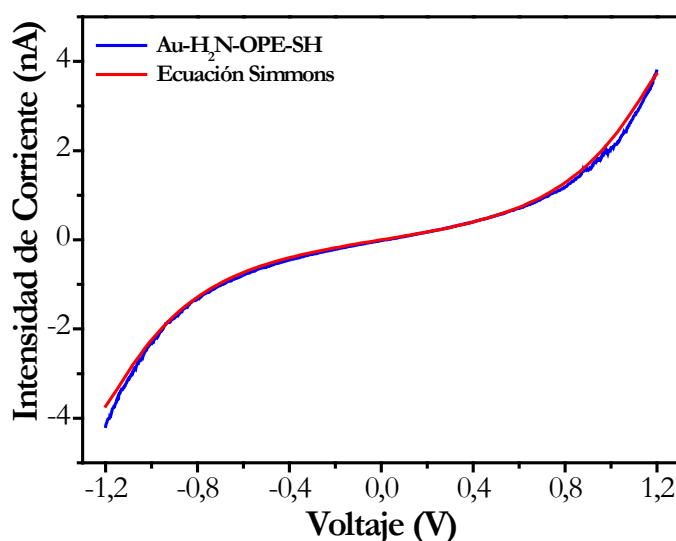


Figura 3.23. Curva $I-V$ de una película LB de NOPES transferida sobre Au(111) a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (línea punteada) y la curva de ajuste de acuerdo a la ecuación Simmons, $\Phi = 0,83$ eV, $\alpha = 0,56$ (línea continua). $U_t = 0,6$ V, $I_0 = 0,75$ nA ($s = 1,77$ nm).

Los resultados obtenidos para el NOPES apuntan a nuevas posibilidades para ensamblar estructuras tipo *sándwich* bien definidas. Además, nos abre un amplio rango de posibilidades para utilizar diferentes grupos funcionales que puedan ser enlazados al sustrato sin afectar al perfil de conductancia de la molécula permitiendo que el otro grupo remanente en este tipo de configuraciones pueda ser utilizado en reacciones tipo “click” modulando las propiedades de la película mediante la incorporación de nuevas moléculas.

3.2.4. Conclusiones

Se ha efectuado un minucioso estudio del comportamiento de la molécula del NOPES en la interfase aire-agua. Las películas de Langmuir fueron transferidas sobre diferentes

soportes sólidos para determinar sus principales propiedades. Los siguientes puntos contienen las conclusiones más significativas encontradas para esta molécula:

- El NOPES forma verdaderas monocapas en la interfase aire-agua, estables y reproducibles.
- La molécula adopta desde el comienzo una disposición muy vertical sobre la interfase aire-agua. Además forma agregados bidimensionales de tipo H sobre la interfase.
- Es posible transferir las películas Langmuir sobre soportes sólidos de diferente naturaleza. Asimismo, se han explorado satisfactoriamente dos modos de transferencia y en ambos casos la relación de transferencia estuvo cercana a la unidad.
- Los resultados experimentales procedentes de las determinaciones con XPS, PM-IRRAS y QCM demostraron que la unión del NOPES al sustrato se efectúa a través del grupo amino (Sustrato–H₂N–OPE–SH) cuando la transferencia se lleva a cabo durante la emersión del soporte sólido, mientras que la molécula enlazada al sustrato a través del grupo tiol tiene lugar durante la inmersión del sustrato (Sustrato–S–OPE–NH₂).
- Las imágenes de AFM junto con resultados de CV revelaron la formación de películas LB altamente homogéneas y libres de defectos tridimensionales y huecos cuando la transferencia se efectúa a una presión superficial de 15 mN·m⁻¹.
- La técnica LB provee un método para enlazar selectivamente el NOPES al sustrato por medio del nitrógeno o del azufre, dependiendo de la dirección de movimiento del sustrato durante el proceso de transferencia de la película, ofreciendo una arquitectura de espesor monomolecular estable y controlado.
- La presencia de un grupo terminal libre y reactivo en las monocapas de LB plantea además la posibilidad de anclar químicamente una segunda capa de un compuesto diferente ofreciendo una nueva vía para la construcción de estructuras de tipo sándwich.
- Las propiedades eléctricas de las películas fueron analizadas por STM. Las curvas I-V son prácticamente simétricas, a pesar de los contactos asimétricos de la molécula con respecto a la punta y al sustrato. Estas curvas y un buen ajuste del modelo de Simmons indicaron que el flujo de carga a lo largo de la unión metal-NOPES-metal transcurre a través de un mecanismo túnel no-resonante comportándose la molécula como un puente no rectificado.

3.3. ENSAMBLAJE DEL HOPEA

La función que desempeñan los grupos funcionales de anclaje de las moléculas contactadas entre electrodos metálicos ha recibido en los últimos años una atención especial ya que tienen una influencia significativa en el transporte de carga a través de las uniones moleculares, especialmente para aquellas en las que interviene una sola molécula.⁵⁸⁻⁶³ Por esta razón el estudio de diferentes contactos metal-molécula es de gran interés para comprender y determinar el papel de la interfase sólida en las medidas de la conductancia en los ensamblajes de una o varias moléculas. El contacto oro-tiol (Au-S) se ha usado ampliamente para conectar moléculas orgánicas a superficies metálicas, pero también se han estudiado otros grupos funcionales de anclaje al contacto metálico tales como: el grupo amina, piridina o ácido carboxílico.^{39, 64-67} Recientemente, se ha descrito un nuevo tipo de contacto metal-molécula, en el cual el grupo terminal fenil del esqueleto del OPE está directamente en contacto con el electrodo metálico.^{10, 60} En estos trabajos se concluyó que estos compuestos se coordinan al sustrato por medio de un contacto *face-on* del grupo fenilo terminal con un “*adatom*” de oro localizado en la superficie (denominado como un “sitio de alta coordinación”), lo cual se traduce en uniones eléctricas altamente transmisivas. Este estudio motiva nuevas inquietudes acerca de cómo podrían ser utilizados otros grupos terminales ricos en electrones π como grupo de contacto para unir la molécula orgánica a los electrodos metálicos. En este contexto, el grupo terminal acetilénico es un candidato atractivo para ser utilizado como un grupo de contacto. Además, este grupo funcional ofrece un sistema cilíndrico de electrones π que puede conjugarse con el sistema también de electrones π del hilo molecular. La coordinación de átomos y clústeres metálicos al sistema de electrones π del acetileno ha sido ampliamente estudiada,⁶⁸⁻⁷⁰ y los acetilenos, como moléculas orgánicas insaturadas, presentan una gran química de superficies.⁷¹ Asimismo, como componentes en uniones moleculares, los grupos acetilénicos han sido enlazados covalentemente a la superficie de silicio pasivada con hidrógeno⁷² y también son empleados para modificar especies moleculares dentro de las uniones mediante métodos químicos de tipo *click*.⁷³⁻⁷⁵

La mayoría de estudios de conductancia en ensamblajes moleculares se han centrado en moléculas “simétricas”, donde el respectivo grupo funcional de contacto a la superficie de los electrodos es idéntico en cada extremo de la molécula. Sin embargo, investigar sistemas donde los grupos de contacto en cada extremo de la molécula sean diferentes (moléculas “asimétricas”), tal y como ha sido realizado en la sección anterior, también proporciona una

información relevante para facilitar un contacto eficiente sobre electrodos de diferente material o una orientación dirigida de la molécula entre un par de electrodos distintos.^{10, 20, 76} Como se ha comentado anteriormente la técnica más utilizada para el ensamblaje de monocapas sobre superficies metálicas es el método del autoensamblaje (SA); sin embargo una desventaja de dicho método es el requerimiento de un sitio específico de interacción con el sustrato y, por lo tanto, la mayoría de sistemas de SA explorados han aprovechado la fuerte interacción existente entre el oro y los tioles.⁷⁷ En este caso, dado que el grupo utilizado para anclar la molécula al sustrato es un ácido carboxílico que no presenta una afinidad tan grande como la existente entre el azufre y el oro, la efectividad de la técnica SA queda en duda cuando si se desea obtener un excelente recubrimiento superficial, debido a la interacción más débil entre el carboxílico y el oro. De este modo, la técnica LB es una eficiente alternativa al método de autoensamblaje para la preparación de películas de espesor monomolecular de un derivado OPE asimétrico que posee un ácido carboxílico en uno de sus extremos. Concretamente, en esta sección se va a estudiar el ácido 4-[4'-(4''-etinilfeniletinil)-feniletinil]-benzoico (abreviado HOPEA, Figura 3.24). Este derivado nos abre la posibilidad de examinar el papel que desempeña este nuevo grupo de contacto, el grupo terminal acetilénico, aun no explorado en el transporte de carga a través de uniones moleculares mediante medidas de conductancia. Además, este nuevo grupo de anclaje nos permite la posibilidad de hallar una solución al problema de la fabricación del electrodo superior, libre de defectos 3D y de posibles filtraciones metálicas que puedan cortocircuitar el sistema, sobre una monocapa LB, por la capacidad que presenta el grupo acetilénico para incorporar nanopartículas de oro. Así, en los últimos años se han preparado nanopartículas de Au, Pt, Ru y Pd protegidas por ligandos orgánicos que se enlazan mediante enlaces metal-carbono.⁷⁸⁻⁸²



Figura 3.24. Estructura Química del ácido 4-[4'-(4''-etinilfeniletinil)-feniletinil]-benzoico (HOPEA).

3.3.1. Caracterización en disolución

El HOPEA, a diferencia de otros derivados del OPE, es poco soluble o insoluble en la mayoría de disolventes. A pesar de este inconveniente, el HOPEA se logró solubilizar en una mezcla de hexano y etanol en una relación (2:1). La mayor concentración conseguida fue $5 \cdot 10^{-5}$ M. En la Figura 3.25 se muestran los espectros UV-vis registrados para el HOPEA disuelto en hexano-etanol (2:1) a distintas concentraciones y la representación de la absorbancia frente a la concentración. El HOPEA fue estudiado en un intervalo de concentraciones de $5 \cdot 10^{-5}$ M a $1 \cdot 10^{-6}$ M y en dicho rango se cumple la ley de Lambert-Beer y por consiguiente estas disoluciones se encuentran libres de agregados 3D como puede observarse en el recuadro derecho de la Figura 3.25. Los espectros presentan una banda a 330 nm, con un hombro a 356 nm, correspondiente a la transición electrónica $\pi-\pi^*$ característica de los sistemas conjugados.^{13,14} Además, el compuesto posee un coeficiente de absorptividad molar de $5000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

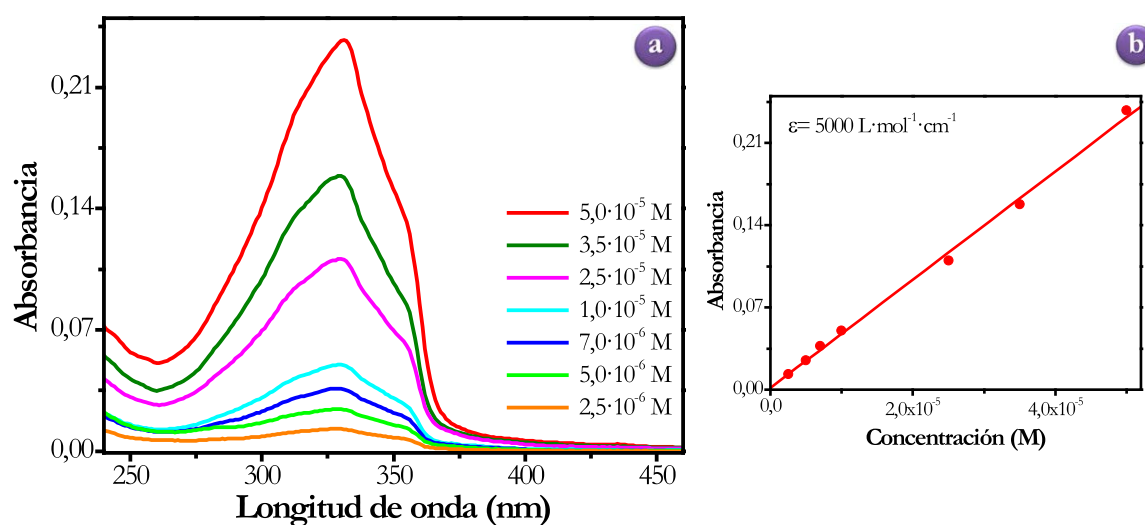


Figura 3.25. (a) Espectros UV-vis del HOPEA en hexano-etanol (2:1), registrados a distintas concentraciones. (b) Representación de la absorbancia frente a la concentración; la línea recta corresponde al ajuste lineal de los puntos experimentales en el rango de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

3.3.2. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir

Las monocapas de este compuesto también fueron preparadas en la cuba comercial de la compañía NIMA. La concentración y subfase utilizadas fueron escogidas basándonos en los resultados de la caracterización en disolución del HOPEA y los reportados por la Dra. Villares^{7,10} para compuestos con ácidos carboxílicos como grupo de anclaje. La solución de

HOPEA fue preparada con una relación hexano-etanol de (2:1) y una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M, el etanol ayuda a limitar la formación de dímeros de ácido carboxílico por enlace por puentes de hidrógeno y agregados en la solución antes de la dispersión en la interfase aire-agua. Como subfase se utilizó una disolución acuosa de NaOH a un pH de 9 con la finalidad de que los grupos carboxílicos se encuentren desprotonados, conduciendo a una isoterma más expandida debido a las fuerzas coulombianas repulsivas entre las cargas negativas de los grupos ácido desprotonados, lo cual reduce la formación de agregados tridimensionales en la interfase aire-agua. Se esperó aproximadamente 25 minutos para permitir la completa evaporación del disolvente antes de comenzar el proceso de compresión de la monocapa a una velocidad constante de $0,015 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Además, la solución fue sometida a 10 minutos de ultrasonidos antes de cada experiencia, con el fin de evitar aún más la formación de agregados tridimensionales típicos en este tipo de compuestos altamente conjugados.

La Figura 3.26 muestra una isoterma de presión superficial y potencial superficial vs. área por molécula (π - A y ΔV - A) de una película de Langmuir de HOPEA fabricada sobre una subfase de NaOH. Se obtiene una presión superficial cercana a $0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ en el rango entre $1,8$ y $0,50 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$; a este último valor de área se aprecia el despegue de la isoterma y un incremento gradual de la presión superficial hasta el final del proceso de compresión.

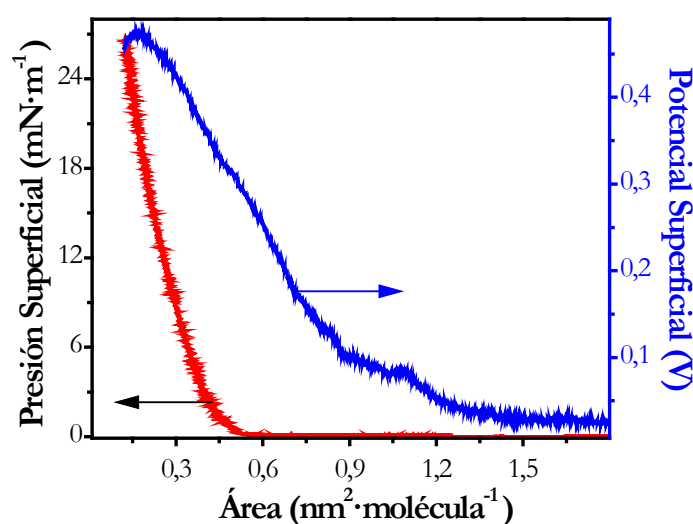


Figura 3.26. Isoterma presión superficial y potencial superficial vs. área por molécula del HOPEA sobre una subfase acuosa de hidróxido de sodio (pH = 9) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por otro lado, en la isoterma de ΔV - A se observa un aumento paulatino del ΔV casi desde el inicio de la compresión, indicativo de una progresiva orientación de las moléculas

incluso durante la fase gas cuando $\pi \rightarrow 0$, pero a un área alrededor de $0,90 \text{ nm}^2$ se observa un aumento muy significativo en la pendiente de la isoterma (asociado a un cambio de fase y/o reorientación de las moléculas), que continua hasta el colapso de la monocapa, caracterizado por una disminución repentina del potencial superficial, a un área por molécula de $0,18 \text{ nm}^2$ correspondiente a una presión de $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

El hecho de poder observar el colapso en la isoterma de $\Delta V-A$ y no en la $\pi-A$ puede ser debido a la formación de agregados tridimensionales locales previos a la destrucción global de la monocapa de manera que las medidas de potencial superficial, debido a su mayor sensibilidad,⁸³ detectan la presencia de estos agregados en el momento que comienzan a formarse, es decir, antes que puedan ser detectados en la isoterma $\pi-A$.

Se realizó un estudio de la morfología de la monocapa en la interfase aire-agua mediante imágenes BAM durante todo el proceso de compresión de la monocapa (Figura 3.27). Es importante destacar que este derivado OPE carece de las cadenas alquílicas que estabilizan las películas de Langmuir mediante las fuertes interacciones de van der Waals entre las moléculas vecinas; además, posee un grupo acetileno ($\text{C}\equiv\text{C}$) que intensifica los problemas de agregación debido al aumento de la conjugación y por lo tanto pueden surgir dudas sobre la posibilidad de fabricar verdaderas monocapas de Langmuir estables y homogéneas.

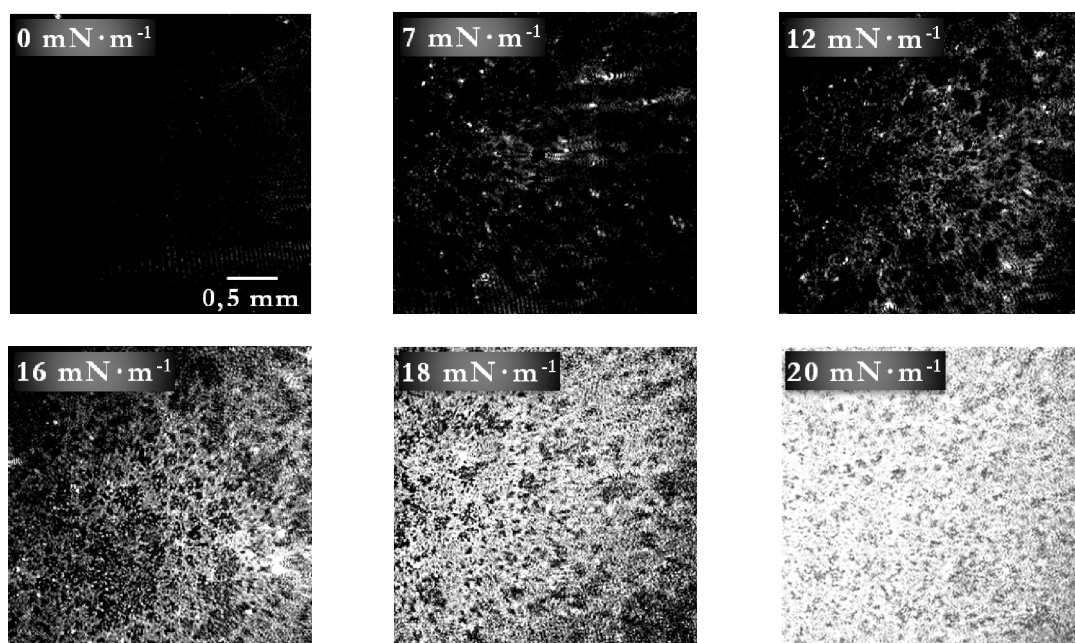


Figura 3.27. Imágenes de BAM de la película del HOPEA en la interfase aire-líquido a las presiones superficiales indicadas.

En las imágenes de BAM puede observarse que no se formaron agregados 3D en las condiciones en las que se fabricaron las películas, al menos dentro de la resolución del equipo ($\sim 20 \mu\text{m}$). Desde el inicio de la compresión se observan dominios de forma dendrítica, textura típica de las moléculas que poseen un ácido carboxílico en un extremo,⁸⁴ al principio de la compresión, los dominios son muy alargados, bastante estrechos y se mueven con rapidez sobre la superficie en la fase gas de la monocapa. Conforme avanza la compresión, los dominios cohesionan, formando estructuras mayores que cubren la totalidad de la superficie acuosa sin perder esta textura característica. A la presión de $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, la película recubre parcialmente la superficie del agua y a la presión de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ prácticamente la monocapa cubre en totalidad la superficie acuosa. Además, se observa que a la presión de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ el brillo de la imagen aumenta considerablemente lo que revelaría la formación de colpasos locales en la monocapa, confirmando los resultados mostrados por la isoterma de ΔV - A .

La orientación molecular y los fenómenos de agregación bidimensional asociados al HOPEA en la interfase aire-agua fueron estudiados *in situ* a través de la espectroscopia de reflexión UV-vis. Los espectros de reflexión, ΔR , a diferentes valores de áreas por molécula se muestran en la Figura 3.28 junto con el espectro de absorción UV-vis en la disolución de hexano-etanol con una relación (2:1) respectivamente a modo de comparación. Se puede apreciar un desplazamiento significativo hacia el azul (menores longitudes de onda) de aproximadamente 41 nm de la banda del HOPEA respecto a su posición en disolución, atribuible a la formación de agregados bidimensionales de tipo H como se ha observado en otros derivados del OPE.^{7,9, 20, 34, 85} El desplazamiento hipsocrómico de la banda del HOPEA en la interfase aire-agua es persistente y prácticamente independiente de la presión superficial, indicando que la ordenación molecular observada para estas películas de Langmuir debe corresponder a una conformación de mínima energía para el sistema, apuntando a que la formación de agregados o del ensamblaje responsable del desplazamiento hacia menores longitudes de onda no depende de la orientación impuesta por la técnica LB.

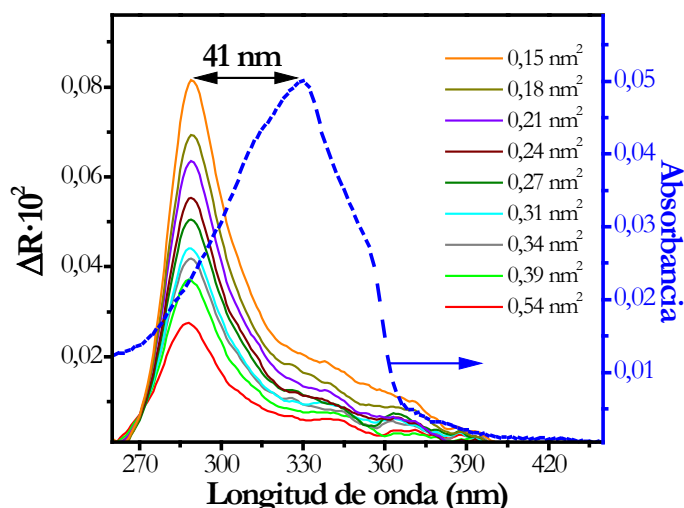


Figura 3.28. Espectros de reflexión UV-vis registrados durante el proceso de compresión de la película de HOPEA y el espectro UV-vis de la disolución (línea azul discontinua).

Los valores de ΔR en los espectros de reflexión aumentan gradualmente a medida que la monocapa de HOPEA se va formando, a causa del aumento en la densidad superficial de las unidades cromóforas. Con el fin de eliminar la influencia de la densidad superficial, los espectros fueron normalizados como se comentó en la sección 3.2. Como se puede observar en la Figura 3.29 la intensidad de los espectros normalizados disminuye ligeramente una vez que la presión comienza a aumentar indicando que las moléculas adoptan una configuración algo más vertical con respecto a la superficie del agua al comprimir la monocapa.

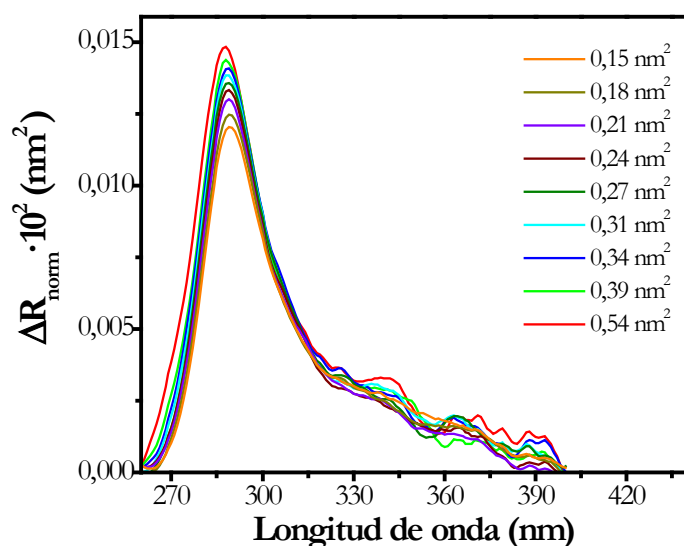


Figura 3.29. Espectros de reflexión UV-vis normalizados registrados durante la compresión de una monocapa de HOPEA.

Se ha llevado a cabo un estudio cuantitativo de la orientación de las unidades cromóforas mediante la comparación de los espectros de reflexión y los espectros de

absorción UV-vis registrados en disolución, como ya se comentó en el Capítulo 2. Mediante la integración de la banda de absorción del espectro UV-vis del HOPEA se pudo determinar la fuerza del oscilador y se encontró un valor de $f = 0,176$. Del mismo modo, integrando las bandas de los espectros de reflexión y de acuerdo a la ecuación 2.11 se calculó la fuerza aparente del oscilador y con ella el factor de orientación para cada uno de los estados de compresión de la película según se muestra en la TABLA 3.2.

Con objeto de obtener una mejor visualización de los resultados, en la Figura 3.30 se ha representado el ángulo medio de inclinación de los cromóforos junto con la isoterma π - A . Como se muestra en la representación, las moléculas de HOPEA se encuentran inclinadas unos 62° respecto a la superficie acuosa y este valor va aumentando gradualmente hasta un ángulo de 65° cuando se ha alcanzado un área de $0,20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$. De estos resultados puede entreverse que, en realidad, la variación en el ángulo de inclinación de las moléculas en la superficie acuosa es casi inapreciable durante el proceso de compresión. En conclusión, las moléculas de HOPEA parecen ordenarse en una posición bastante perpendicular respecto a la superficie acuosa y este ordenamiento no se modifica significativamente a lo largo de la compresión de la película. Solamente se observó una diferencia de 3 grados desde el despegue hasta la finalización del proceso de compresión de la monocapa. Basados en la longitud de la molécula, 2,12 nm, calculada con programas de química computacional, el espesor de la monocapa es de 1,87 nm al inicio del aumento de la presión superficial alcanzando 1,92 nm para un área de $0,20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$.

TABLA 3.2. Valores de presión superficial (π), área por molécula (A), fuerza aparente del oscilador (f_{ap}), factor de orientación (f_o) y ángulo de inclinación calculado respecto a la subfase acuosa (ϕ) para la compresión de HOPEA en una subfase acuosa de NaOH (pH = 9) a 20°C .

Presión ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	Área ($\text{nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$)	f_{ap}	f_o	ϕ (grados)
0,0	0,54	0,058	0,328	62
1,0	0,47	0,055	0,315	63
2,5	0,41	0,053	0,301	63
4,5	0,37	0,052	0,296	64
5,3	0,35	0,053	0,303	63
6,8	0,33	0,052	0,298	64
7,8	0,31	0,051	0,287	64
11,1	0,27	0,049	0,279	64
13,3	0,24	0,047	0,267	65
14,5	0,23	0,046	0,262	65
15,4	0,22	0,048	0,274	65
16,6	0,21	0,046	0,262	65
18,2	0,20	0,046	0,264	65

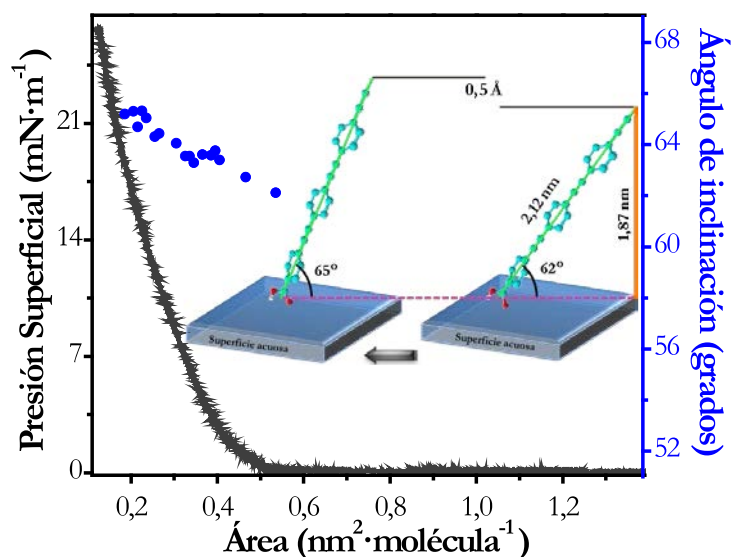


Figura 3.30. Representación del ángulo de inclinación de las moléculas de HOPEA durante la compresión para la película preparada a partir de una disolución de $1 \cdot 10^{-5}$ M y subfase acuosa de NaOH (pH = 9).

3.3.3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett

Una vez determinadas las condiciones experimentales idóneas para la preparación de las monocapas de HOPEA en la interfase aire-agua, se procedió a la deposición de estas sobre soportes sólidos por el método del ensamblaje vertical con el sustrato inicialmente sumergido en la subfase acuosa. La velocidad de transferencia fue de $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ tanto en la inmersión como en la emersión del sustrato.

El siguiente paso para el ensamblaje de las películas de Langmuir sobre soportes sólidos es establecer la presión superficial de transferencia óptima, que conduzca a películas con el menor número de defectos posible. Con este fin y como ya se ha comentado, la técnica de voltametría cíclica es una herramienta útil para evaluar indirectamente la densidad de defectos en una película ultradelgada.⁸⁶ La monocapa de HOPEA fue depositada sobre un electrodo de oro a diferentes presiones superficiales; este sustrato de oro actuará como electrodo de trabajo, y como sensor electroquímico se empleó la sal $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3^*$ que proporciona un pico catódico en torno a $-0,2 \text{ V}$, correspondiente a la reducción y un pico

* La sal de Rutenio se utiliza cuando la película tiene un grupo carboxílico, ya que la sal tiene carga positiva por lo que no se repelerá con la carga negativa del carboxílico, de este modo se puede apreciar realmente el bloqueo del electrodo por la película LB y no por una repulsión del sensor electroquímico.

anódico en aproximadamente $-0,1$ V, atribuido al proceso contrario.²⁵ Para registrar los voltagramas, se introdujo el electrodo de trabajo en una solución acuosa 1 mM en $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y $0,1$ M KCl.

En la Figura 3.31 se observan los voltagramas cíclicos registrados para las monocapas de HOPEA transferidas a las presiones superficiales de 15 , 18 y 20 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre electrodos de oro, así como el voltagrama cíclico correspondiente al electrodo sin recubrir. A medida que la presión de transferencia se aumentó, los picos correspondientes a la reducción y subsecuente oxidación del sensor electroquímico disminuyeron significativamente, siendo esto indicativo de un gran bloqueo del electrodo, y por ello un indicio de la ausencia de huecos o defectos en la película. Así, en la Figura 3.31 se aprecia claramente como se produce una disminución en la densidad de corriente para la película LB transferida a 18 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ en comparación a la transferida a 15 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Este resultado es consistente con las conclusiones alcanzadas mediante la microscopia de ángulo Brewster (Figura 3.27), donde se observa una monocapa homogénea a una presión aproximadamente de 18 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Sin embargo, un aumento de la presión superficial a 20 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ genera un peor bloqueo del electrodo, lo que puede ser atribuido a colapsos locales que producen defectos en la película, estando en concordancia con lo observado en la isoterma de ΔV - A .

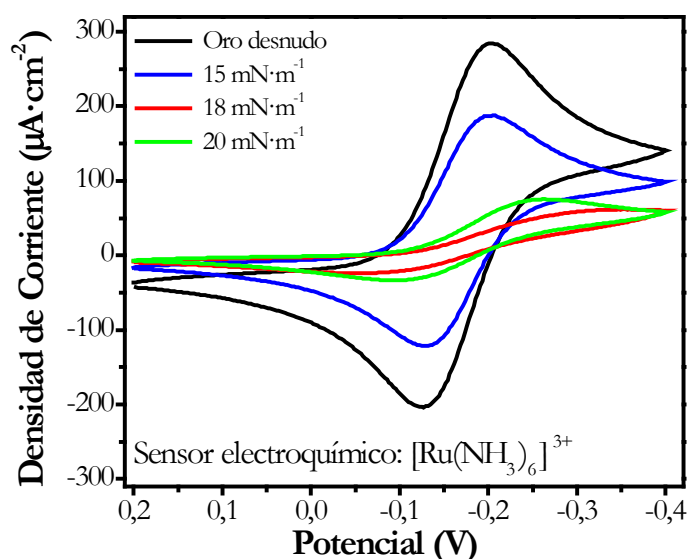
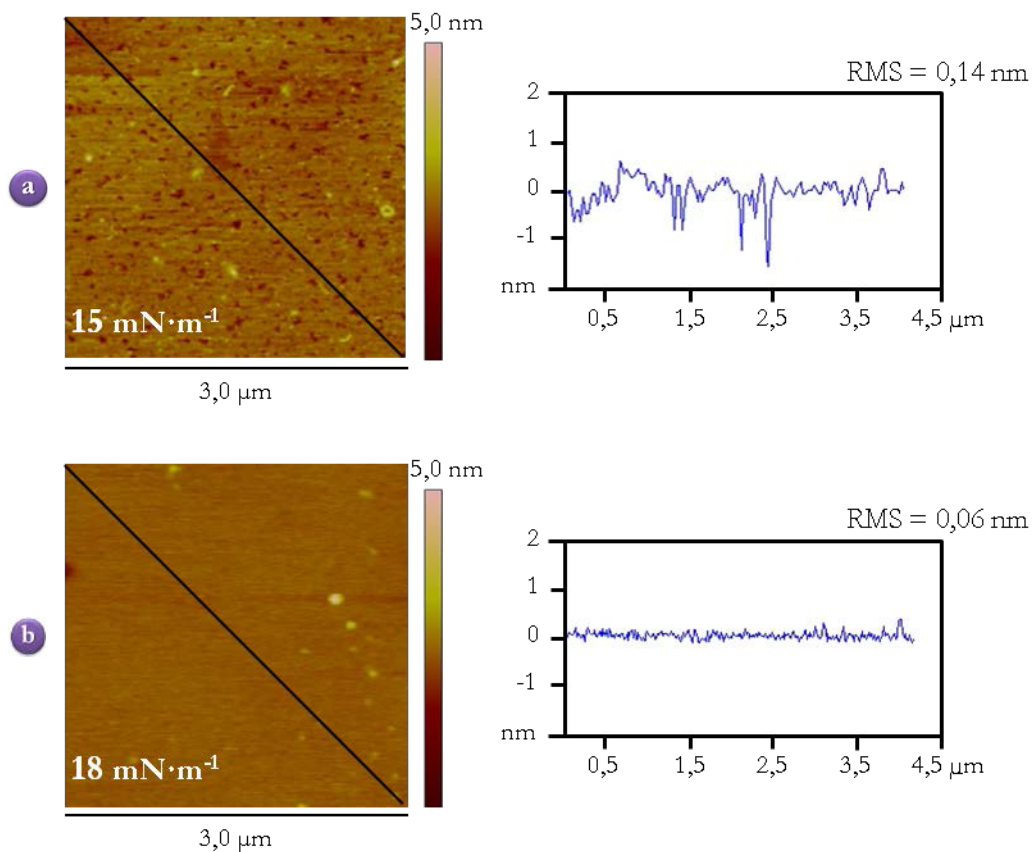


Figura 3.31. Voltagramas cíclicos de un sustrato de oro desnudo y películas LB de HOPEA depositadas sobre electrodos de oro a la presión superficial de transferencia indicada. El electrodo de trabajo se introdujo en una solución acuosa 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y $0,1$ M KCl. Los voltagramas fueron registrados a una velocidad de $0,1$ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ con una dirección de barrido de potenciales positivos a negativos. El electrodo de referencia fue $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ saturado y el contraelectrodo fue una lámina de Pt.

Con la información aportada por la microscopia de ángulo Brewster y las medidas electroquímicas se consideró que la mejor presión de transferencia es la de 18 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Cabe

destacar que siempre se refiere a monocapas transferidas durante el proceso de emersión del sustrato hidrofílico inicialmente sumergido en la subfase acuosa, ya que durante la inmersión de un sustrato hidrofóbico la relación de transferencia es próxima a cero. Además, el tipo de transferencia es Z, es decir se obtiene películas no centrosimétricas. Para obtener la relación de transferencia se depositó una monocapa sobre un sustrato de QCM y se determinó el cambio en la frecuencia de resonancia (Δf) del sustrato antes y después del proceso de deposición. Utilizando la ecuación 2.16 se obtuvo un recubrimiento superficial de $8,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, en concordancia con el recubrimiento superficial ($8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) obtenido de la superficie acuosa a $18 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, dando una relación de transferencia de aproximadamente 1,05; similar al obtenido evaluando la disminución en el área por molécula a esa misma presión durante el proceso de transferencia, que fue de 1,1.

El AFM fue usado para obtener imágenes topográficas de las películas LB y así, verificar la homogeneidad y calidad de las monocapas transferidas y, por lo tanto, corroboran que la presión superficial más adecuada es la obtenida mediante los resultados de la voltametría cíclica. En la Figura 3.32 se muestran imágenes representativas y un detalle de la sección transversal de las películas depositada a diferentes presiones de transferencia.



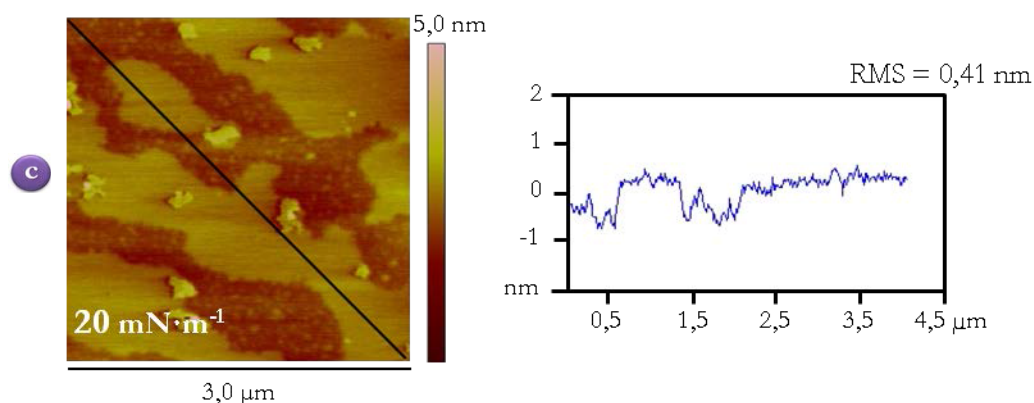


Figura 3.32. Imágenes AFM en 2D y el análisis de la sección de las películas de una monocapa transferidas durante la emersión de la mica a las presiones superficiales: (a) $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, (b) $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y (c) $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

La imagen de AFM de la monocapa de HOPEA transferida a $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ muestra una superficie homogénea, en la que la mica está totalmente cubierta por la película. Por el contrario, en la monocapa depositada a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ se observa la presencia de agujeros en la superficie. En contraste, las monocapas depositadas a una presión superficial de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ proporcionan películas mucho menos homogéneas caracterizándose por la presencia de dominios irregulares 3D. La rugosidad de la película, calculada en términos de la raíz cuadrática media de la rugosidad (RMS) es $0,064$ a $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $0,142$ a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, y $0,335$ a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A partir de estos resultados se ratifica que la presión óptima para fabricar películas LB de espesor monomolecular homogéneas y libres de defectos es $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Combinando los experimentos de AFM con técnicas nanolitográficas se puede obtener la altura de la película. Así, el espesor de la monocapa de HOPEA transferida sobre mica, obtenido mediante el raspado de la monocapa con la punta del AFM, es de $2,01 \text{ nm}$. De acuerdo con la altura teórica de la molécula ($2,12 \text{ nm}$), la inclinación de las unidades cromóforas sobre el sustrato de mica es aproximadamente de 71° . Este valor es ligeramente mayor que el calculado mediante la espectroscopia UV-vis de reflexión para las moléculas en la interfase aire-agua, indicando que las moléculas en el sustrato de mica se disponen algo más verticales.

El espesor de la película fue también confirmado mediante reflectividad de rayos X (XRR) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para garantizar que el ensamblaje de las monocapas de HOPEA conservaba la misma configuración a pesar de depositarse sobre sustratos de diferente naturaleza.

Para las medidas de XRR las monocapas de HOPEA fueron transferidas sobre un sustrato de Si(100) a una presión de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. La Figura 3.33 muestra las curvas de reflectividad experimental y la curva de reflectividad simulada obtenida a partir del modelo estructural de la monocapa de HOPEA. El software para realizar el ajuste varía parámetros para lograr una buena coincidencia entre la reflectividad calculada y medida. El modelo estructural propuesto para el ajuste de la curva experimental fue el de una película de espesor monomolecular. El modelo de ajuste se creó situando una capa de óxido de silicio (SiO_2) sobre la superficie del Si(100), ya que esta capa se genera espontáneamente⁸⁷ y no ha sido eliminada del sustrato antes de transferirse la película LB, y sobre esta, una capa de la molécula de HOPEA. En estas circunstancias, se obtiene un buen ajuste como se puede observar en la Figura 3.33. El espesor de la película en esta configuración es de 2,04 nm, que es similar al obtenido mediante AFM.

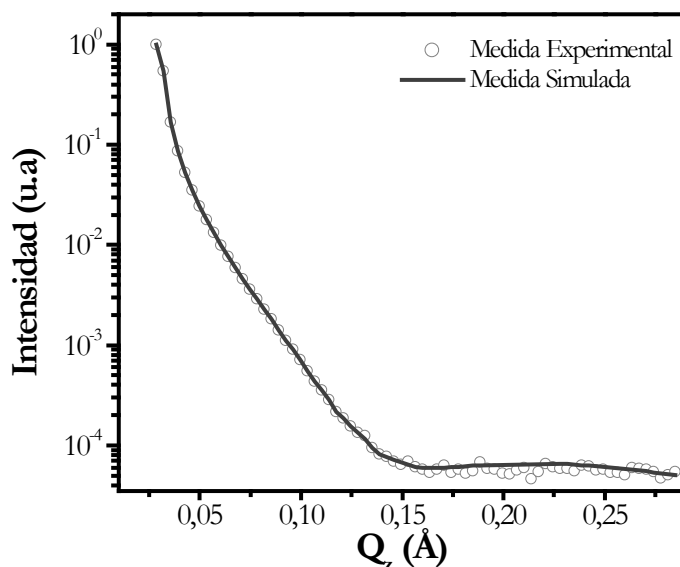


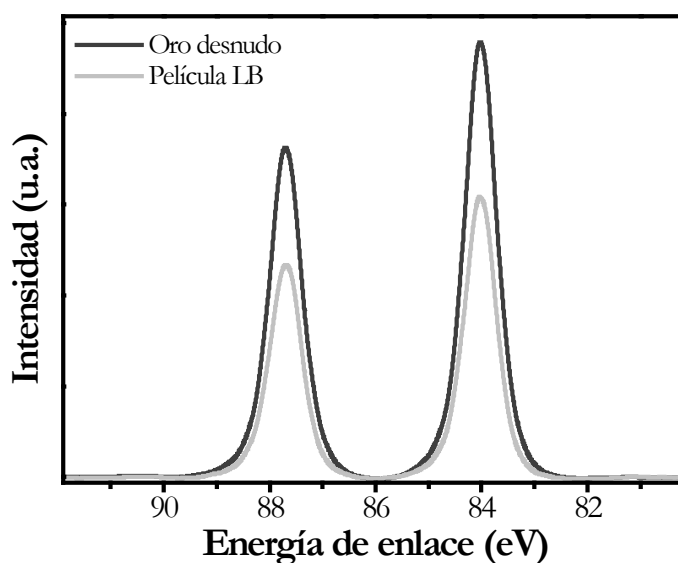
Figura 3.33. Curva experimental y simulada para una monocapa de HOPEA depositada sobre Si(100) a una presión de transferencia de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

En la TABLA 3.3 se muestran los parámetros que se obtuvieron para el ajuste de la monocapa. Los valores obtenidos para estos parámetros son coherentes con el modelo de la monocapa propuesto, y la rugosidad calculada para la monocapa mediante esta técnica concuerda perfectamente con la encontrada en las medidas de AFM. Además, el valor de densidad se sitúa en torno a $0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, indicando que la molécula adopta una configuración bastante empaquetada, lo que también se ha demostrado en las imágenes de AFM y en los estudios de voltametría cíclica.

TABLA 3.3. Valores de los parámetros de espesor, rugosidad y densidad de la molécula de HOPEA depositadas sobre el sustrato de Si (100).

	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
HOPEA	2,04	0,060	0,80
SiO ₂	1,35	0,051	2,65

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) fue usada también para determinar de forma indirecta el espesor de la película LB depositada sobre un electrodo de oro, mediante la medida de la atenuación en la señal del oro (Au4f) del sustrato de acuerdo a la ecuación 3.2. Para proveer una calibración precisa de la energía, todas las energías de enlace XPS fueron referidas al pico de Au(4f_{7/2}) de 84,0 eV. Se obtuvieron los espectros de XPS de alta resolución para la región Au4f de un sustrato de oro desnudo y uno recubierto con una monocapa de HOPEA transferida a la presión superficial de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (ver Figura 3.34). Del análisis del área se estimó un espesor de la película de $2,01 \pm 0,05 \text{ nm}$, coincidiendo con los resultados del ángulo de inclinación de la molécula con respecto a la superficie del sustrato (mica, silicio) así como la inclinación de las moléculas respecto a la superficie acuosa en las monocapas de Langmuir.

**Figura 3.34.** Espectro XPS de la región Au4f de un sustrato de oro desnudo y un sustrato recubierto por una película LB.

Con la información recopilada hasta el momento por las diferentes técnicas de caracterización, puede concluirse que el HOPEA se ensambla formando verdaderas películas LB libres de defectos. Sin embargo, la posibilidad de que todas las moléculas adopten una única orientación en la monocapa queda sin verificar con las técnicas anteriormente descritas.

Para conocer si esta posibilidad se da en las películas LB del HOPEA se llevó a cabo un estudio cuantitativo basado en la no reactividad del grupo terminal ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) con anilinas. Como se puede observar en el esquema de la Figura 3.35 la reactividad del grupo terminal se evaluó con la ayuda de la microbalanza de cuarzo y el método del autoensamblaje (SA). El primer paso fue transferir una monocapa de HOPEA sobre un sustrato de la microbalanza de cuarzo por medio de la técnica LB, medir su frecuencia de resonancia y posteriormente exponerlo a una disolución $4,3 \cdot 10^{-4}$ M en cloroformo de un derivado OPE con una amina en uno de los extremos del esqueleto ($\text{H}_{13}\text{C}_6\text{-O-OPE-NH}_2$).

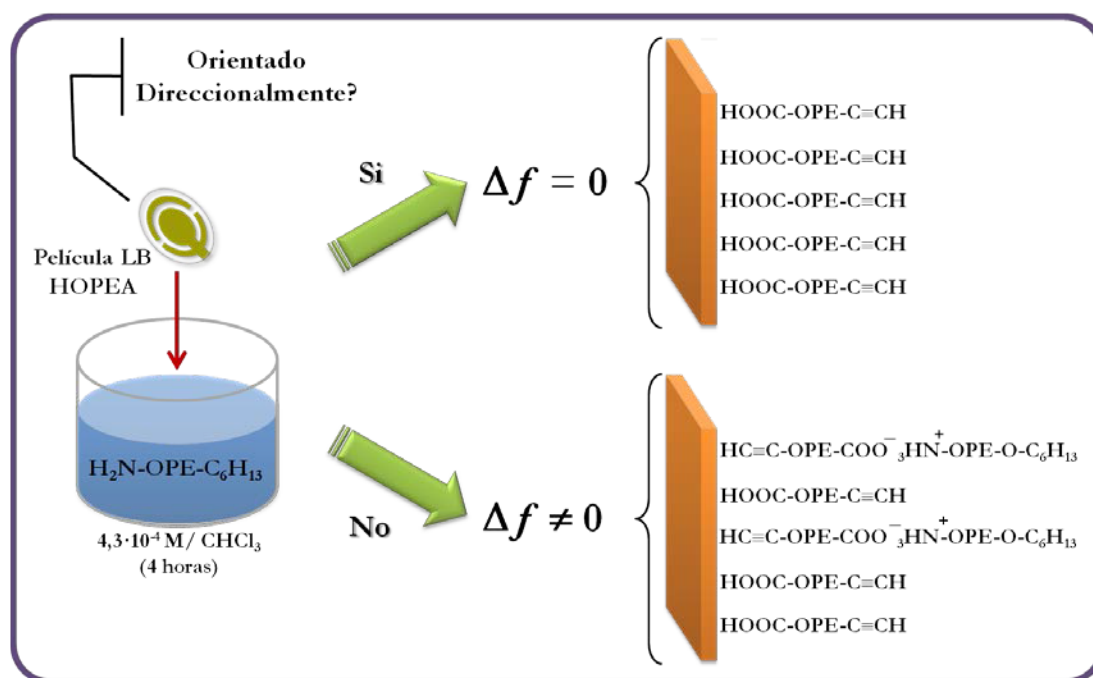


Figura 3.35. Esquema para el reconocimiento molecular del grupo terminal del HOPEA verificando la direccionalidad de las películas LB.

El cambio en la frecuencia de resonancia (Δf) del sustrato de la QCM antes y después de la exposición de la película de HOPEA a una disolución de un derivado OPE de amina en cloroformo durante 30 min fue de 0 Hz. El sustrato fue de nuevo introducido en la disolución hasta alcanzar un tiempo de 4 horas, para comprobar que realmente la amina no se ensamblaba a la película de HOPEA y de nuevo se mantuvo el valor del $\Delta f = 0$. Por lo tanto, se puede concluir que la monocapa de HOPEA transferida sobre el sustrato de la QCM tiene una orientación única donde todos los grupos carboxílicos interaccionan con el sustrato. En paralelo y para comprobar que el proceso de reconocimiento molecular anteriormente usado es factible, se realizó un experimento en el que se ensamblaron moléculas de ácido behénico sobre un sustrato de la QCM durante el proceso de inmersión

de este (proceso que deja el grupo carboxílico en el exterior de la monocapa) a una presión de transferencia de $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Se comprobó que en este caso si se observaba una variación de frecuencia una vez introducido el sustrato en la disolución del derivado OPE de amina, $\Delta f = -27 \text{ Hz}$, indicativo de la formación de una monocapa. Este resultado revela que la QCM es lo suficientemente sensible para registrar las interacciones acido-base sobre una monocapa previamente depositada en un sustrato.

Las propiedades ópticas de las películas transferidas ofrecen información adicional en cuanto a la disposición de las moléculas dentro de la película. Para llevar a cabo la caracterización mediante espectroscopia de absorción UV-vis las películas de HOPEA fueron transferidas sobre sustratos de cuarzo. La comparación de la absorptividad molar de la disolución y las absorptividades aparentes para la interfase y la monocapa permiten apreciar gráficamente el cambio en la orientación de la molécula tanto en la interfase aire-agua como en la película LB. La absorptividad molar de la monocapa en la interfase aire-agua, disolución y película LB fueron calculadas de acuerdo a las siguientes expresiones:

Interfase aire-agua:

$$\varepsilon = \frac{\Delta R}{2,303 \cdot 10^3 \cdot \Gamma \cdot \sqrt{R_w}} \quad 3.4$$

En disolución:

$$\varepsilon = \frac{A_b}{c \cdot l} \quad 3.5$$

En la película LB:

$$\varepsilon = \frac{A_b}{1000 \cdot \Gamma} \quad 3.6$$

donde Γ es la densidad superficial en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, R_w es la reflectividad del agua (0,02), A_b es la absorbancia, c es la concentración de la disolución en M y l es el paso óptico de la celda en cm. En la Figura 3.36 se muestra el espectro de absorptividad molar de la disolución para su comparación con el de la interfase aire-agua y la monocapa transferida al sustrato.

Se puede apreciar como el espectro correspondiente a la película LB presenta una banda de la transición $\pi\text{-}\pi^{*26}$ centrada en 289 nm (mientras que en el espectro de la disolución esta se encuentra a 330 nm) estando desplazada 41 nm hacia el azul respecto a la disolución, y este desplazamiento hipsocrómico es también el observado en la interfase aire-agua. Este

desplazamiento hacia el azul nos indica la existencia de agregados bidimensionales de tipo H formados en la interfase aire-agua y transferidos sobre soportes sólidos prácticamente inalterados. Estos agregados son comúnmente encontrados en películas LB en las cuales el cromóforo tiene el momento dipolar de transición principal dispuesto a lo largo del esqueleto anfifílico.^{7, 17, 18, 21, 27, 28}

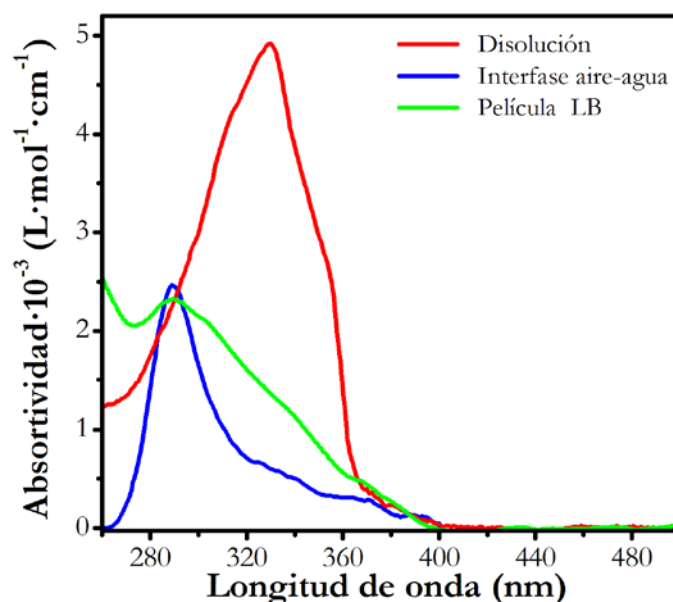


Figura 3.36. Comparación del espectro de absorptividad molar del HOPEA en la disolución, la monocapa en la interfase aire-agua a 18 mN·m⁻¹ y la monocapa transferida a una presión de 18 mN·m⁻¹.

Una película LB depositada sobre un sustrato de oro a la presión óptima de transferencia (18 mN·m⁻¹) fue caracterizada mediante PM-IRRAS. El espectro se muestra en la Figura 3.37 junto al espectro IR del HOPEA dispersado en KBr.

Se observan tres bandas de interés para la película LB: (i) a 1745 cm⁻¹ muy débil y atribuible a los grupos C=O que se encuentran libres, (ii) a 1675 cm⁻¹ asignada al modo *stretching* asimétrico del grupo carboxilato, donde las moléculas están al menos parcialmente orientadas sobre la superficie⁸⁸ y (iii) a 1494 cm⁻¹ también asignada al modo *stretching* asimétrico del carboxilato, indicando que el grupo está simétricamente enlazado a la superficie con dos longitudes de enlace C-O similares.⁸⁹ Por el contrario, en la pastilla de KBr aparece una banda con un máximo en 1689 cm⁻¹, que corresponde a los grupos carbonilo que se encuentran formando puentes de hidrógeno. Se puede concluir con este resultado que el empleo de una subfase básica limitó por completo la asociación de las moléculas de HOPEA por puentes de hidrógeno, indicando que la utilización de la subfase básica realmente es una estrategia eficaz para prevenir la asociación molecular.

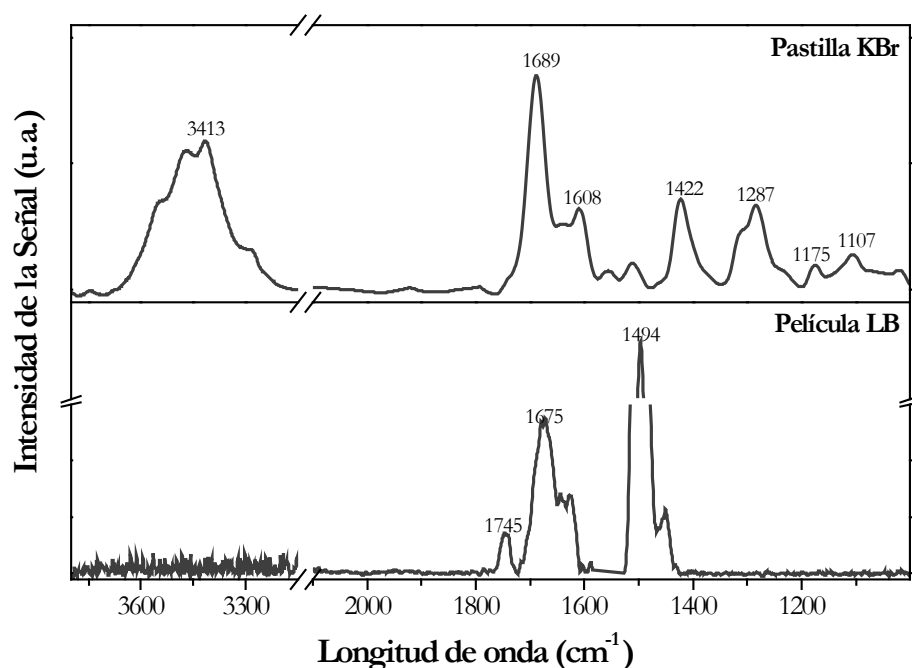


Figura 3.37. Espectro IR registrado para la molécula de HOPEA en una pastilla de KBr y el espectro PM-IRRAS de una película LB depositada a $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de oro.

3.3.3.1. Propiedades de las películas LB

Una vez analizadas y caracterizadas las películas del HOPEA se procedió a determinar las propiedades eléctricas de estas monocapas; estas medidas fueron también realizadas en la *Universidad de Liverpool* (Reino Unido) en el grupo de investigación del *Prof. Richard J. Nichols*.

Las propiedades eléctricas de estas películas fueron determinadas usando de nuevo un microscopio efecto túnel (STM). Las monocapas para estas medidas fueron depositadas a una presión de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de Au(111). Para asegurar tanto la reproducibilidad como la fiabilidad de los resultados, se registraron curvas de intensidad de corriente-voltaje ($I-V$) y se promediaron 720 barridos en diferentes zonas del sustrato y usando diferentes muestras. Además, tal y como se ha comentado en la sección anterior para el NOPES, antes de obtener las curvas $I-V$ es necesario conocer tanto el espesor de la película LB como la distancia punta-sustrato (s), a fin de colocar la punta sobre la monocapa. El espesor de la monocapa, determinado por XPS tal y como fue indicado con anterioridad, fue de $2,01 \pm 0,05 \text{ nm}$. La distancia punta-sustrato se determinó usando el mismo método de calibración llevado a cabo para el NOPES y basado en los parámetros de ajuste (I_0 : intensidad de corriente túnel y U_t : potencial punta-sustrato). Para ello, se obtuvieron barridos intensidad de

corriente-distancia ($I-s$) sin la formación de uniones moleculares punta-molécula-sustrato y fueron representadas como el $\ln(I)$ vs. s ; promediando la pendiente de las mismas se obtuvieron valores de $d\ln(I)/ds$ del orden de $5,46 \pm 0,97 \text{ nm}^{-1}$. Por otro lado, suponiendo que la conductancia en el punto donde se produce el contacto punta-metal, es el quantum de conductancia G_0 ($G_0 = 2e^2/h = 77,4 \text{ } \mu\text{S}$), se puede determinar la calibración absoluta de la separación punta-sustrato a una intensidad de corriente y potencial dados, de acuerdo a la ecuación 2.20.

La Figura 3.38 muestra las curvas $I-V$ obtenidas para una monocapa LB transferida sobre Au(111) a $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ usando varios parámetros de ajuste: $U_t = 0,6 \text{ V}$ e $I_0 = 0,5, 0,8$ y $1,1 \text{ nA}$, para los que la distancia punta-sustrato es $2,09, 2,01$ y $1,95 \text{ nm}$, respectivamente de acuerdo a la ecuación 2.20. Dado que el espesor de la monocapa es $2,01 \pm 0,05$, usando los parámetros de ajuste de $0,6 \text{ V}$ y $0,8 \text{ nA}$ puede considerarse que la punta se encuentra justo encima de la monocapa. Sin embargo, para $1,1 \text{ nA}$ ($s = 1,95 \text{ nm}$) la punta penetra dentro de la monocapa incrementándose la conductancia y para $0,5 \text{ nA}$ ($s = 2,09 \text{ nm}$) existe una distancia notable entre la punta y la película LB decreciendo la conductancia de la unión molecular.

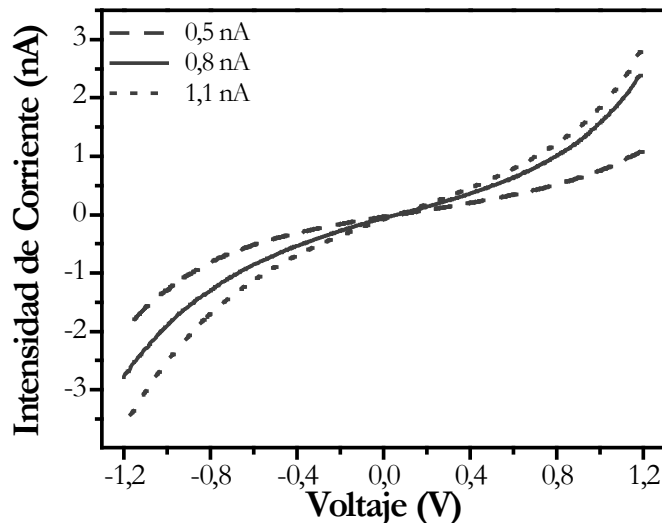


Figura 3.38. Curvas $I-V$ para una monocapa de HOPEA transferida sobre Au(111) a $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ usando varios parámetros de ajuste: $I_0 = 0,5 \text{ nA}$ ($s = 2,09 \text{ nm}$) (línea discontinua); $0,8 \text{ nA}$ ($s = 2,01 \text{ nm}$) (línea sólida) y $1,1 \text{ nA}$ ($s = 1,95 \text{ nm}$) (línea punteada). $U_t = 0,6 \text{ V}$.

La respuesta de la curva $I-V$ obtenida para $0,5 \text{ nA}$ está cercana a la respuesta óhmica en el rango entre $-0,6$ y $+0,6 \text{ V}$ dando un valor de conductancia de aproximadamente $1,48 \cdot 10^{-5} G_0$. Este valor es del mismo orden de magnitud que el valor de conductancia obtenido para otros derivados del OPE con otros grupos funcionales para establecer el

anclaje con el metal, e incluso en los dos extremos de la molécula.^{20,34} Por lo tanto, se puede decir que el grupo terminal acetilénico, rico en electrones π , puede utilizarse para formar contactos efectivos en uniones metal-molécula-metal, siendo un grupo de anclaje alternativo a los tradicionalmente usados ($-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) ya que permite un eficaz acoplamiento electrónico al contacto metálico sin evidencia de una atenuación en la transmisión electrónica. Además, dada la direccionalidad de las películas LB, los grupos acetilénicos pueden ser utilizados para modificar las moléculas dentro de las uniones mediante métodos químicos de tipo “*click*”, como por ejemplo, ensamblar nanopartículas metálicas como alternativa para fabricar el electrodo superior.^{73,74}

Sin embargo, fuera del rango de voltaje de $-0,6$ hasta $+0,6$ V la respuesta se desvía de la linealidad mostrando un comportamiento sigmoidal aunque prácticamente simétrico, a pesar de la asimetría de la molécula. Esto implica que su comportamiento es similar al de un hilo molecular donde la molécula es simplemente un hilo anfifílico donador de electrones, como ha sido previamente observado para otros derivados asimétricos de OPE,^{10, 20, 34, 42} y no se comporta como un diodo molecular con fuerte carácter rectificador producido por la asimetría molecular.

El comportamiento sigmoidal de las curvas $I-V$ y la ausencia de cualquier pico espectroscópico apuntan nuevamente hacia un mecanismo de transporte túnel no-resonante a través de las uniones metal-molécula-metal. Como ya se ha indicado, uno de los modelos más simples de transporte túnel no-resonante que se puede utilizar para la comparación con los datos experimentales obtenidos por las curvas $I-V$ es el modelo de Simmons.⁴⁹ En este modelo, la intensidad de corriente I viene dada por la ecuación 3.3, donde V es el potencial aplicado, A es el área de la sección transversal de la unión molecular entre el sustrato y la punta ($0,20 \text{ nm}^2$ en concordancia con la isoterma mostrada en la Figura 3.26 a la presión superficial de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), s es la anchura de la barrera túnel asimilable a la distancia de enlace entre los grupos terminales (ácido carboxílico y acetilénico) de un hilo molecular en un OPE, siendo esta estimada en $2,12 \text{ nm}$ por cálculos computacionales, Φ es la altura efectiva de la barrera túnel (referente al nivel de Fermi del Au), α está relacionada con la masa efectiva del electrón-túnel y, m y e representan la masa y carga del electrón.

Para el ajuste de la curva $I-V$ en la Figura 3.39, Φ y α son los parámetros de ajuste. Se obtuvo una buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo fue obtenido para $\Phi = 0,68 \text{ eV}$ y $\alpha = 0,42$. Esta altura efectiva de la barrera es muy similar o incluso

inferior a la obtenida para derivados OPE simétricos con grupos amina ($\Phi \sim 0,60$ eV)⁹⁰ o grupos tiol ($\Phi = 0,77$ eV)⁵⁴ o para derivados de OPE asimétricos usando diferentes grupos terminales.^{20, 34} Por lo tanto, nuevamente se puede afirmar que el grupo acetilénico terminal puede funcionar como un contacto apropiado para acoplar esqueletos moleculares conjugados sobre electrodos de oro sin un impedimento significativo en el transporte a lo largo del hilo molecular, es decir, este grupo terminal es un vínculo eficiente para el transporte de electrones a través de uniones moleculares. Además, como la ecuación 3.3 se basa en un modelo muy simple de túnel no-resonante y proporciona una buena representación de los datos experimentales de las curvas $I-V$, parece razonable afirmar que el mecanismo de transporte a través de estas uniones metal-molécula-metal es túnel no-resonante.

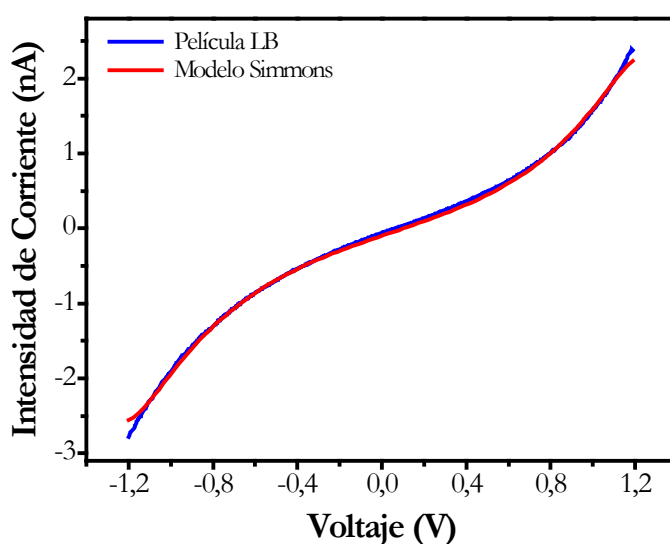


Figura 3.39. Curva $I-V$ de una película del HOPEA transferida a $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre Au(111) a $0,8 \text{ nA}$ y la curva de ajuste de acuerdo a la ecuación Simmons, $\Phi = 0,68 \text{ eV}$, $\alpha = 0,42$. $U_t = 0,6 \text{ V}$.

3.3.4. Conclusiones

En esta sección se han mostrado los resultados del comportamiento de la molécula HOPEA en la interfase aire-agua. Se realizaron experimentos sobre la interfase aire-agua para determinar la orientación de la molécula al comprimir la película. Además, las películas creadas sobre la interfase aire-agua han sido transferidas a sustratos sólidos para determinar sus propiedades más relevantes. A continuación se resumirán brevemente las conclusiones más significativas:

- El HOPEA forma verdaderas monocapas estables y reproducibles sobre la interfase aire-agua.
- La molécula adopta desde el comienzo una configuración muy vertical sobre la interfase aire-agua. Aunque se observa un ligero incremento del ángulo de inclinación con respecto a la interfase aire-agua a medida que se comprime la película. Asimismo, tiene lugar la formación de agregados bidimensionales de tipo H sobre la interfase. Las imágenes de BAM a una presión de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ muestran la formación de una monocapa homogénea y compacta en la interfase aire-agua.
- La película de Langmuir se transfirió sobre sustratos sólidos de diferente naturaleza y el tipo de transferencia fue Z, observándose también la formación de agregados bidimensionales de tipo H en la película LB.
- Imágenes de AFM junto con resultados de CV revelaron la formación de películas LB altamente homogéneas y libres de defectos tridimensionales y huecos a una presión superficial de transferencia de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- Experimentos de AFM, XPS y XRR demostraron que el espesor de la película LB del HOPEA fue aproximadamente 2,01 nm. La relación de transferencia determinada con la QCM a $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, fue cercana a la unidad y también se demostró que todos los grupos carboxílicos se encontraban anclados al sustrato.
- Las curvas $I-V$ se ajustan muy bien al modelo de Simmons indicando que el flujo de carga a lo largo de la unión metal-HOPEA-metal es a través de un mecanismo túnel no-resonante. Además, los resultados evidenciaron que el grupo acetilénico puede ser utilizado como un contacto apropiado para la formación de uniones metal-molécula-metal sin un impedimento significativo del transporte de la corriente a través de tales uniones moleculares.

3.4. ENSAMBLAJE DEL OPE2A

Durante mi período investigador orientado a la obtención del *Diploma de Estudios Avanzados (D.E.A)* se planteó la posibilidad de ensamblar un OPE funcionalizado con un grupo ácido en cada extremo, es decir un hilo molecular simétrico, concretamente el 1,4-bis-(4-feniletinil)-benceno-4'-4'-bis-(ácido carboxílico) (en adelante abreviado como OPE2A). Es importante resaltar que era la primera vez que nuestro grupo de investigación se encaminaba en el ensamblaje de un derivado simétrico mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, lo que no estuvo exento de dificultades tales como (i) la afinidad de los dos extremos de la molécula con la superficie acuosa, ya que ninguno de los dos era más polar que el otro y (ii) los problemas habituales de agregación por la estructura altamente conjugada (interacciones π - π) a los que se añadía la tendencia a formar enlaces por puente de hidrógeno de los grupos carboxílicos. De este trabajo surgieron cuestiones singulares como fue la observación de un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la banda de máxima absorción UV-vis de reflexión en la interfase aire-agua del OPE2A respecto a su posición en la disolución. Curiosamente, este resultado – desplazamiento batocrómico – es diferente al obtenido para los derivados de OPE que habían sido estudiados anteriormente en el grupo, pues todos los compuestos estudiados hasta el momento siempre habían exhibido un desplazamiento hipsocrómico, atribuido a la formación de agregados bidimensionales de tipo H. El desplazamiento hacia el rojo del OPE2A podría deberse a varios factores:

- *Efecto solvatoocrómico del disolvente.* Con el fin de comprender la influencia de la polaridad del medio en la agregación, se intentó disolver el OPE2A en disolventes de distinta polaridad. El primer inconveniente fue la pobre solubilidad en disolventes apolares, por lo tanto se decidió ir al extremo opuesto, solventes muy polares realizando mezclas etanol-agua, consiguiéndose observar un desplazamiento hipsocrómico de la banda de absorción característica del OPE2A desde 325 nm (CHCl_3) hasta 315 nm en EtOH y 302 nm (EtOH:H₂O, 2:1). Es decir, parece que el aumento de la polaridad del medio produce un desplazamiento hacia el azul. Este resultado indica que el desplazamiento batocrómico observado no es atribuible al incremento en la polaridad del medio como se pudiese esperar en la interfase aire-agua, especialmente a bajas presiones. Sin embargo, debido a la insolubilidad de este compuesto en disolventes apolares no está muy claro lo que ocurriría en un ambiente menos polar, que es el que se alcanza cuando se tienen

monocapas más compactas, lo que podría resultar en un desplazamiento de la banda de mayor absorción hacia el rojo (ver Figura 3.40).

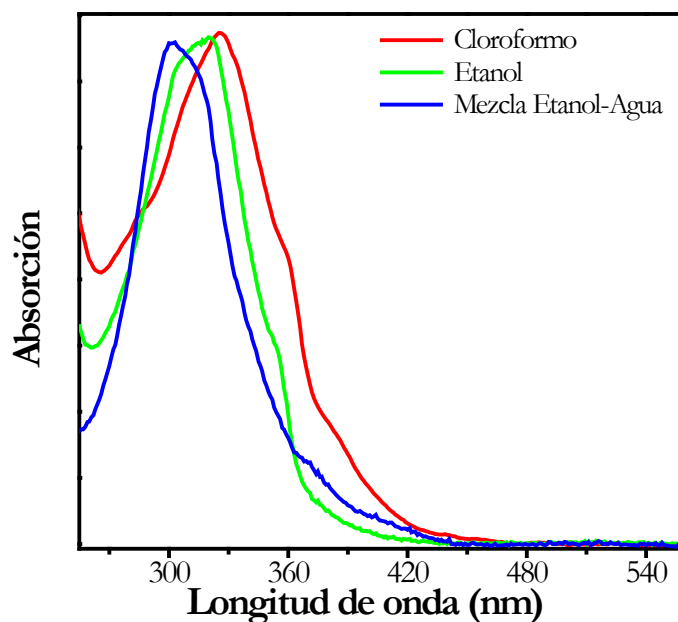


Figura 3.40. Espectros UV-vis del OPE2A en disolventes con diferente polaridad.

- Incremento de la conjugación. según Tang y col.,⁹¹ se observa un desplazamiento hacia el rojo en derivados del OPE cuando se incrementa el número de unidades de fenilén-etileno. Por lo tanto, el desplazamiento observado en este caso no puede atribuirse a este hecho, ya que el OPE2A no ha aumentado el número de unidades (*todos los compuestos estudiados en nuestro grupo tenían 3 anillos bencénicos*).
- Formación de agregados bidimensionales de tipo J. En ciertos compuestos como merocianinas⁹² y azocompuestos^{94,95} se ha observado que tienden a formar agregados bidimensionales de tipo J. A su vez, la incorporación de ciertos grupos funcionales capaces de interaccionar por puente de hidrógeno favorecen la formación de agregados de tipo J, ya que proporcionan una disposición molecular adecuada para que se den los enlaces entre moléculas vecinas.

Tras mi período investigador para la obtención del D.E.A. quedó abierta la pregunta de cuáles eran las causas últimas del desplazamiento hacia el rojo de la banda de máxima absorción del OPE2A en películas L y LB. Por esta razón, se decidió continuar el estudio de este derivado en mi trabajo de tesis doctoral, donde se incluirá una mayor cantidad de experimentos que proporcionarán herramientas adicionales necesarias para discernir el porqué de un desplazamiento batocrómico. Además, se incluirán las medidas de las

propiedades conductoras para las películas LB formadas por este derivado simétrico con vistas a su uso en dispositivos electrónicos moleculares.

3.4.1. Resultados Preliminares

Como se comentó anteriormente, el estudio del OPE2A se comenzó en el período investigador del Doctorado por lo que a continuación se presentará un breve resumen de las principales conclusiones allí obtenidas para las películas tanto de Langmuir como Langmuir-Blodgett fabricadas sobre una subfase de agua Milli-Q:

- El OPE2A forma verdaderas películas de espesor monomolecular en la interfase aire-agua, estables y que presentan isothermas π -A reproducibles.
- La espectroscopia de reflexión UV-vis en la interfase aire-agua reveló que la molécula adopta desde el comienzo una configuración con un ángulo de inclinación de aproximadamente 60° respecto a la superficie del agua, manteniéndose casi constante en todo el proceso de compresión de la monocapa. Además, la banda de reflexión UV-vis presenta un desplazamiento batocrómico de aproximadamente 17 nm respecto a la disolución.
- Es posible transferir las películas Langmuir sobre soportes sólidos de diferente naturaleza, con una transferencia de tipo Z y una relación de transferencia aproximadamente de 1.
- La CV reveló la formación de películas LB altamente homogéneas y libres de huecos a una presión superficial de transferencia de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Además, las películas LB fueron capaces de bloquear mejor el electrodo de oro que aquellas preparadas por el método autoensamblaje (SA), indicando claramente un mayor recubrimiento superficial.
- Los espectros XPS revelaron que el espesor de la película fue de 1,81 nm, demostrando que la disposición molecular obtenida en la interfase aire-agua se transfiere al sustrato sólido prácticamente inalterada, ya que el ángulo de inclinación con la superficie es 60° aproximadamente.
- La presencia de un grupo terminal libre y reactivo en las monocapas de LB plantea además la posibilidad de anclar químicamente una segunda capa de un compuesto diferente ofreciendo una nueva vía para la construcción de estructuras de tipo sándwich. Conjuntamente, el grupo carboxílico anclado a la superficie del agua permite incorporar

iones plata desde la subfase acuosa que luego pueden ser reducidos y así generar el conocido como *electrodo metálico superior*.

3.4.2. Causas del Desplazamiento Batocrómico

Un incremento en la conjugación del sistema resulta en un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda.⁹¹ En nuestro caso no existe un aumento de las unidades fenil-etinileno respecto a otros derivados de OPE estudiados previamente y que dan lugar a un desplazamiento hipsocrómico; pero este no es el único factor que puede aumentar la conjugación del sistema. Como puede observarse en la Figura 3.41 el OPE2A tiene un grupo carboxílico en cada extremo del esqueleto conjugado con la capacidad de extender la conjugación. Adicionalmente, el OPE2A podría llegar a generar una estructura supramolecular a través de la sinergia entre las interacciones laterales π - π y los enlaces por puente de hidrógeno.⁹⁶⁻⁹⁹ Los enlaces por puente de hidrógeno, en efecto, podrían restringir a los anillos fenileno hasta una orientación más coplanar, resultando en una prolongación de la conjugación y así en un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción.^{100,101}

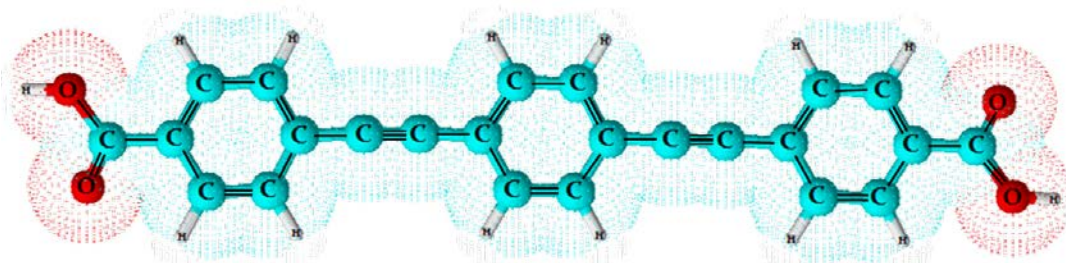


Figura 3.41. Estructura del 1,4-bis-(4-feniletinil)-benceno-4'-4'-bis-(ácido carboxílico) (OPE2A)

Para dilucidar si la causa del desplazamiento batocrómico se debe a la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos carboxílicos se llevaron a cabo experimentos donde se modificó la subfase sobre la que se prepararon las películas; esto se realizó con el propósito de minimizar la formación de enlaces por puente de hidrógeno al poner una subfase básica. En la Figura 3.42 se observa como, a medida que se incrementa el pH de la subfase, la isoterma π - A es más comprimida. Este fenómeno puede ser consecuencia de dos efectos, una orientación más vertical respecto a la interfase de las moléculas a pH elevados, como será demostrado por medio de los espectros de reflexión UV-vis, lo que permite una mayor compresión de la monocapa y/o por la ruptura de los enlaces por puente de hidrógeno entre moléculas adyacentes lo que da lugar a una

disminución de la longitud de la conjugación eficaz y , y, de este modo, del área molecular mínima de cada molécula ocasionando una mayor capacidad de comprimir la película de Langmuir. Curiosamente, este resultado es diferente al obtenido para derivados de OPE previamente estudiados, que contenían solo un grupo carboxílico en su estructura, donde se observa una expansión en la isoterma π - A cuando el pH aumenta.¹⁰²

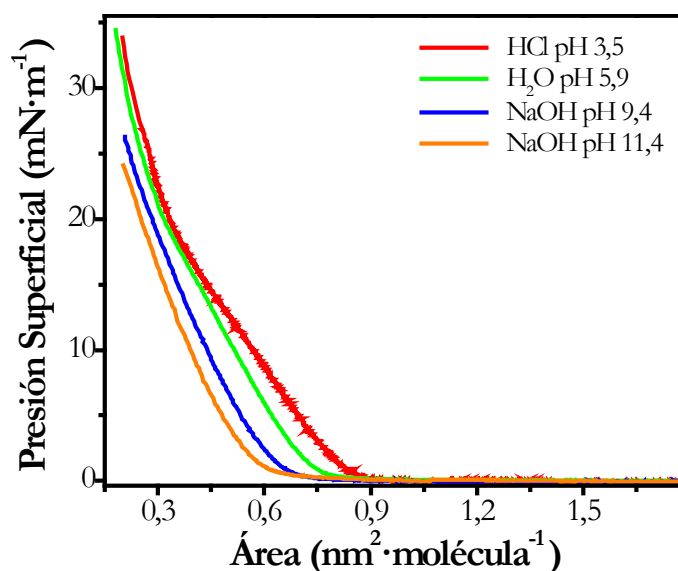


Figura 3.42. Isotermas de presión superficial vs. área por molécula del OPE2A variando el pH de la subfase acuosa, a 20 °C, obtenidas a partir de una disolución de concentración $1,0 \cdot 10^{-5}$ M.

Con el fin de observar el desplazamiento de la banda de absorción en la interfase aire-agua, se registraron los espectros de reflexión UV-vis para las monocapas preparadas sobre subfases ácidas y básicas. La Figura 3.43 muestra espectros representativos registrados durante la compresión de estas películas. En la figura se observa la atenuación en el perfil del espectro de reflexión a medida que el pH se hace más básico. Los espectros de la película de OPE2A preparados en una subfase ácida presentan un desplazamiento máximo de 20 nm hacia el rojo respecto de la disolución (Figura 3.43.a), comportamiento similar al observado en la película de OPE2A preparada en una subfase de agua Milli-Q. Además, se puede observar un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en los espectros a medida que se comprime la monocapa, de modo que la banda se sitúa a 337 nm para áreas por molécula entorno a $0,93 \text{ nm}^2$ y se desplaza hasta 348 nm para áreas entorno a $0,20 \text{ nm}^2$. Este desplazamiento hacia energías más bajas puede estar causado por: (i) una mayor proximidad de las unidades cromóforas a medida que el área disponible por molécula disminuye, resultando en un incremento de la deslocalización de los electrones π a lo largo del esqueleto del OPE,^{13, 103} (ii) los cromóforos podrían adoptar una conformación más

planar¹⁰⁴ o (iii) la modificación en el ángulo formado entre los vectores momento dipolar de las moléculas y la línea que une sus centros, Figura 3.8.

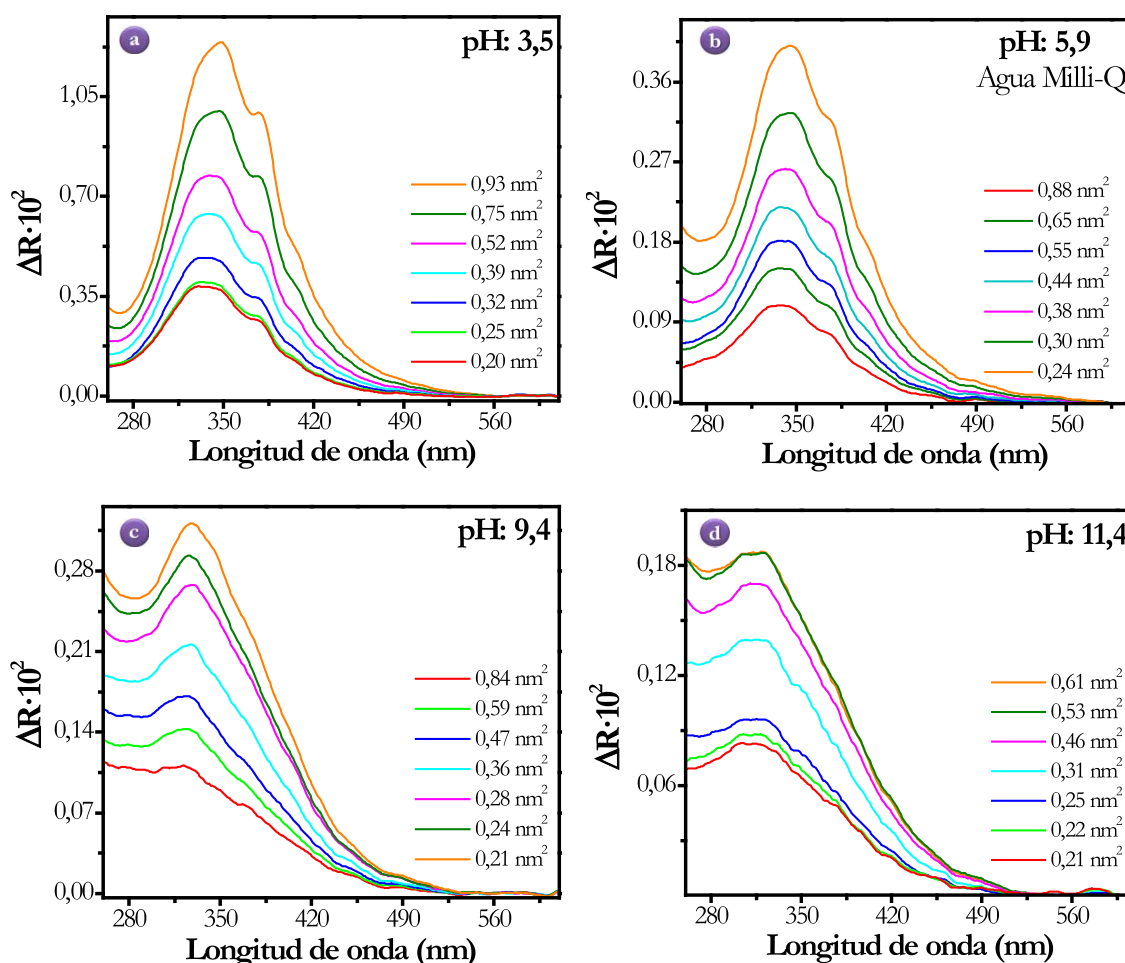


Figura 3.43. Espectros de reflexión UV-vis registrados durante el proceso de compresión de la película de OPE2A en subfase: (a) ácida [pH: 3,5], (b) agua Milli.Q [pH: 5,9], (c) básica [pH: 9,4] y (d) básica [pH: 11,4].

Sin embargo, para la película de OPE2A preparada en subfase básica no se produce el desplazamiento del máximo de absorción respecto a su posición en la disolución o, en todo caso, se desplaza hacia el azul a medida que el pH aumenta. En la Figura 3.43.c se observa que para la película preparada sobre una subfase acuosa de NaOH de pH 9,4 la banda no exhibe un desplazamiento notorio en la posición respecto a la disolución. No obstante, al igual que sucedía en la película sobre una subfase ácida, se produce un desplazamiento de la banda durante la compresión, apareciendo ésta a 321 nm para áreas en torno a 0,84 nm² y desplazándose hasta 327 nm para áreas alrededor de 0,21 nm². Para el caso en que la película de OPE2A fue preparada sobre una subfase acuosa de NaOH de pH 11,4 los espectros muestran un desplazamiento máximo hacia el azul de 11 nm respecto de la disolución (Figura 3.43.d) y el desplazamiento de la banda durante la compresión se sigue observando,

comenzando en 314 nm para áreas en torno a $0,61 \text{ nm}^2$ hasta 317 nm para áreas alrededor de $0,21 \text{ nm}^2$. Este desplazamiento hacia el rojo durante la compresión se hace menos evidente a medida que el pH de la subfase aumenta, lo cual puede deberse a una interacción diferente entre los cromóforos debido a un cambio tanto del entorno como del estado de protonación de los grupos carboxílicos.

Para las cuatro subfases utilizadas el valor de ΔR en los espectros de reflexión aumenta gradualmente a medida que la monocapa de OPE2A se va formando, lo que es debido a un aumento en la densidad superficial de las unidades cromóforas. Con el fin de eliminar esta influencia, los espectros fueron normalizados (multiplicando el ΔR por el área por molécula a la cual fue registrado) y se muestran en la Figura 3.44. En esta figura pueden apreciarse dos tendencias:

- Para la película preparada sobre una subfase ácida, la tendencia es primero a disminuir el valor de ΔR_{norm} , y luego cuando se llega a un área aproximada de $0,52 \text{ nm}^2$ ΔR_{norm} permanece constante hasta el final de la compresión (Figura 3.44.a). Esto indica que la orientación de las moléculas no cambia después de alcanzar el área correspondiente ($0,52 \text{ nm}^2$). Este comportamiento es muy similar al encontrado para películas de OPE2A fabricadas sobre una subfase de agua Milli-Q (Figura 3.44.b), aunque en esta última subfase los valores permanecen constantes desde que la presión comienza a aumentar.
- Para las películas preparadas sobre una subfase básica tanto para $\text{pH} = 9,4$ como $11,4$ la tendencia es a disminuir la intensidad de los espectros normalizados conforme disminuye el área disponible y aumenta la presión superficial, de una forma más o menos gradual, hasta el final de la compresión (Figura 3.44.c y Figura 3.44.d). Este hecho indica que las moléculas en subfase básica se van disponiendo más verticalmente en la interfase aire-agua a medida que se forma la monocapa.

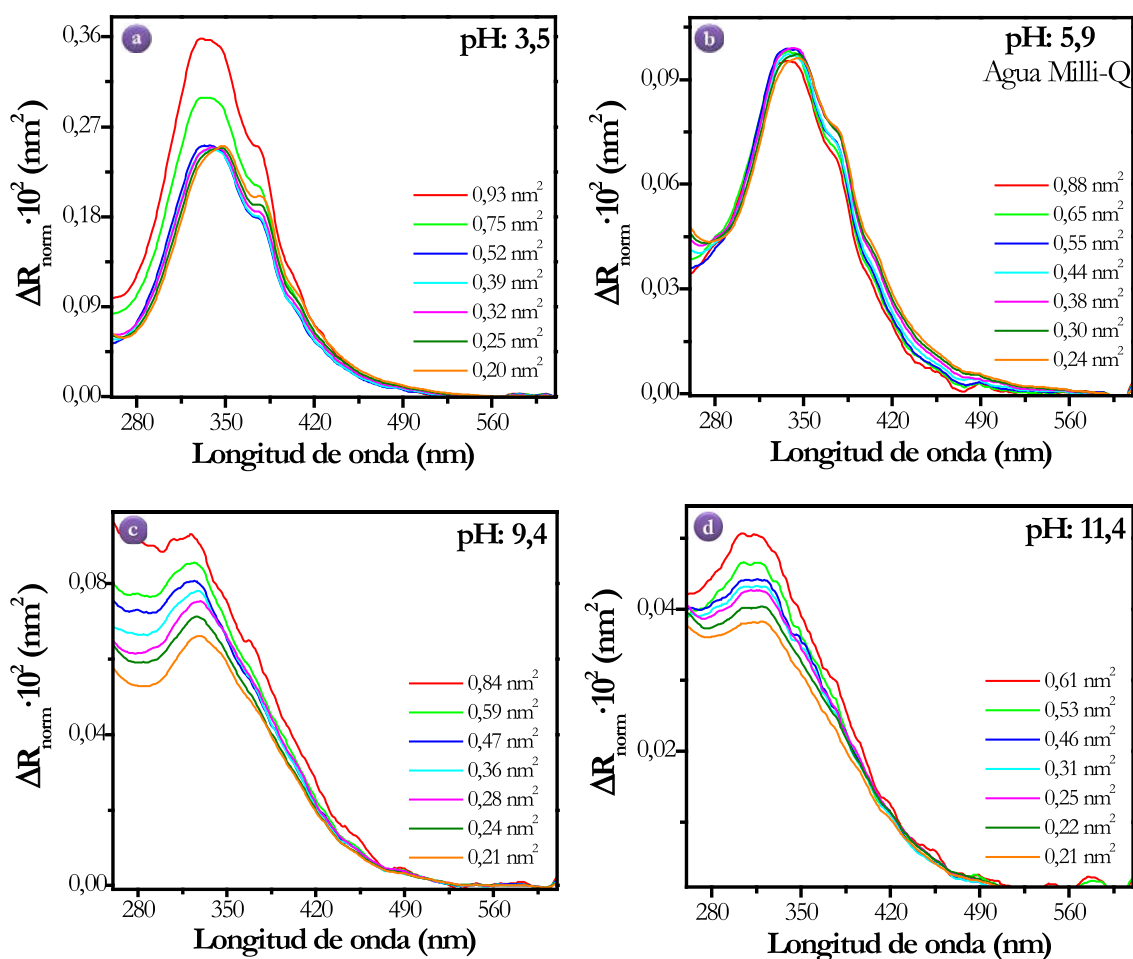


Figura 3.44. Espectros de reflexión UV-vis normalizados registrados durante el proceso de compresión de la película de OPE2A en subfase: (a) ácida [pH: 3,5], (b) agua Milli-Q [pH: 5,9], (c) básica [pH: 9,4] y (d) básica [pH: 11,4].

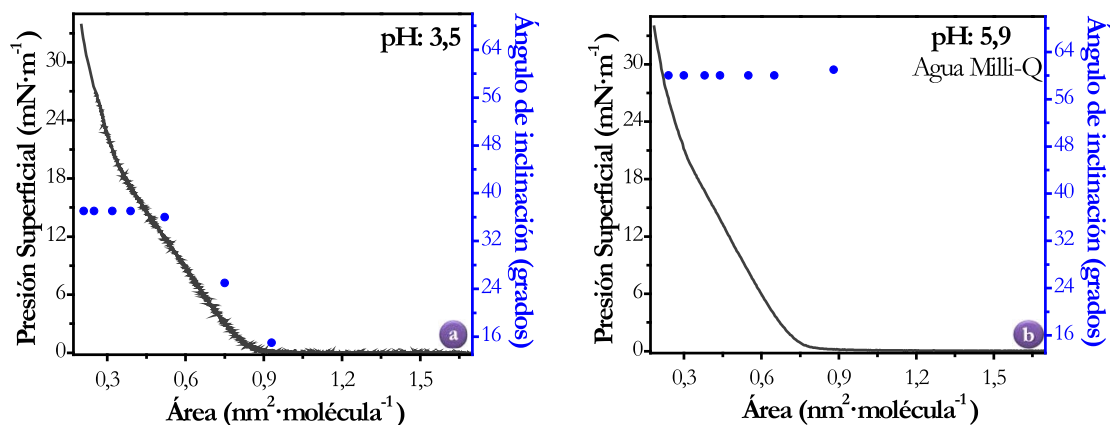
Se ha realizado un estudio cuantitativo de la orientación de las unidades cromóforas mediante la comparación de los espectros de reflexión, a partir de los cuales se ha calculado la fuerza aparente del oscilador (f_{ap}), y de los espectros de absorción UV-vis registrados en disolución, deduciéndose con ellos la fuerza del oscilador (f). El parámetro f fue obtenido a partir de la disolución de la molécula de OPE2A en cloroformo-etanol y se encontró un valor de 1,77. Siguiendo el mismo procedimiento que se indicó en el Capítulo 2, se calculó el ángulo de inclinación del momento dipolar de transición de la molécula de OPE2A con respecto a la superficie acuosa durante el proceso de compresión de la monocapa. Los valores obtenidos mediante este cálculo nos proporcionan una idea acerca de la disposición molecular en cada una de las diferentes subfases. En la TABLA 3.4 se recogen los resultados obtenidos de la cuantificación de las orientaciones de las unidades cromóforas durante el proceso de compresión de la monocapa.

TABLA 3.4. Valores de presión superficial (π) en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, área por molécula (A) en nm^2 , fuerza aparente del oscilador (f_{ap}), factor de orientación (f_o) y ángulo de inclinación (ϕ) respecto a la superficie acuosa calculado para la compresión de OPE2A en las subfases indicadas a 20 °C.

Subfase Ácida pH 3,5					Subfase Agua Milli-Q pH 5,9				
π	A	f_{ap}	f_o	ϕ	π	A	f_{ap}	f_o	ϕ
0,0	0,93	2,374	1,397	15	0	0,88	0,626	0,35	61
3,0	0,75	2,102	1,236	25	5,2	0,65	0,650	0,37	60
12,0	0,52	1,681	0,989	36	10,4	0,55	0,649	0,36	60
17,0	0,39	1,635	0,962	37	15,0	0,44	0,648	0,36	60
20,0	0,32	1,649	0,965	37	17,5	0,38	0,669	0,38	60
27,0	0,25	1,632	0,960	37	20,0	0,30	0,660	0,37	60
32,0	0,21	1,625	0,956	37	22,4	0,24	0,659	0,37	60

Subfase Básica pH 9,4					Subfase Básica pH 11,4				
π	A	f_{ap}	f_o	ϕ	π	A	f_{ap}	f_o	ϕ
0,0	0,84	0,845	0,497	55	1,0	0,61	0,486	0,286	64
5,0	0,53	0,723	0,425	58	3,0	0,53	0,441	0,259	65
8,3	0,47	0,706	0,416	58	6,0	0,46	0,415	0,244	66
15,0	0,36	0,659	0,388	59	16,0	0,31	0,406	0,239	66
20,0	0,28	0,626	0,368	60	20,0	0,25	0,403	0,237	67
23,0	0,24	0,591	0,347	61	23,0	0,22	0,392	0,231	67
26,0	0,21	0,542	0,319	63	24,0	0,21	0,362	0,213	68

Con el objeto de obtener una mejor visualización de los resultados, en la Figura 3.45 se ha representado el ángulo de inclinación de los cromóforos junto con la isoterma presión superficial-área. Se puede observar que la molécula exhibe una orientación más vertical al aumentar el pH de la subfase, debido a que los grupos carboxílicos están desprotonando permitiendo a las moléculas que se vayan acomodando de forma más paralela hasta la formación de los agregados de tipo H tal y como indica los espectros de reflexión. Lo anterior también está en concordancia con los resultados mostrados en las isotermas π - A para las diferentes subfases, monocapas más comprimidas al aumentar el pH de la subfase.



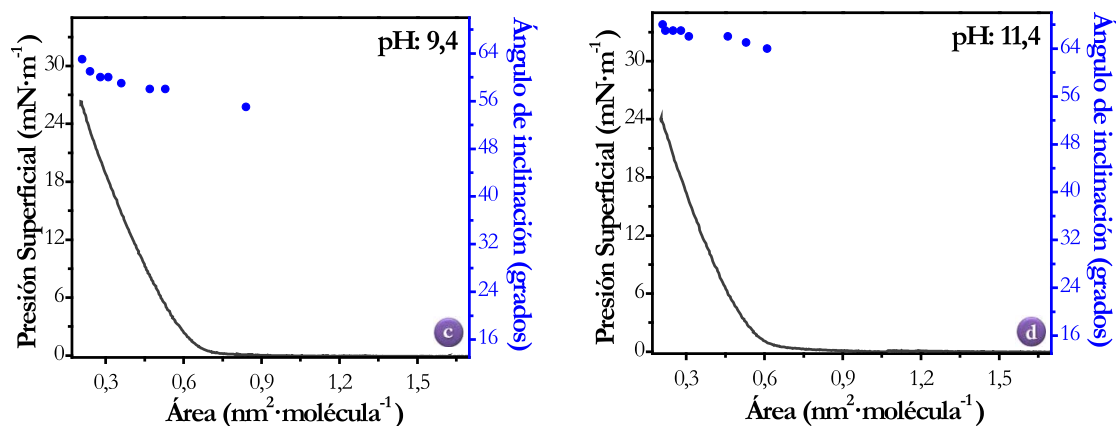


Figura 3.45. Representación del ángulo de inclinación de las moléculas de OPE2A durante el proceso de compresión de la película en subfase: (a) ácida [pH: 3,5], (b) agua Milli-Q [pH: 5,9], (c) básica [pH: 9,4] y (d) básica [pH: 11,4].

Con el fin de comparar y observar la influencia de las diferentes subfases en el desplazamiento de la banda, en la Figura 3.46 se muestran los espectros de reflexión UV-vis para cada una de las subfases a la presión superficial de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, ya que esta es la presión a la que se transfirieron las monocapas para la caracterización de las películas LB fabricadas en subfase de agua Milli-Q anteriormente estudiadas. Cuando el ambiente se torna más básico y la capacidad de interacción de las moléculas por puente de hidrógeno disminuye, se observa un desplazamiento hipsocrómico desde 345 a 317 aproximadamente en la banda de máxima absorción. Por lo tanto, el desplazamiento espectroscópico hacia el rojo observado en las películas de Langmuir fabricadas en subfase ácida o agua Milli-Q puede ser debido a la generación de una estructura supramolecular que proporciona un aumento de la conjugación del sistema. Luego una reducción en la conjugación ocasionada por la ruptura de las interacciones por puente de hidrógeno como se observa en la información arrojada por la espectroscopia de reflexión, hace que la banda se desplace hacia el azul (Figura 3.46). La banda de reflexión UV-vis se desplaza hacia mayores o menores longitudes de onda respecto a la disolución en función del pH de la subfase en la cual se lleva a cabo la preparación de la monocapa, a diferencia de lo observado hasta el momento por el grupo Platón para otros derivados del OPE estudiados.

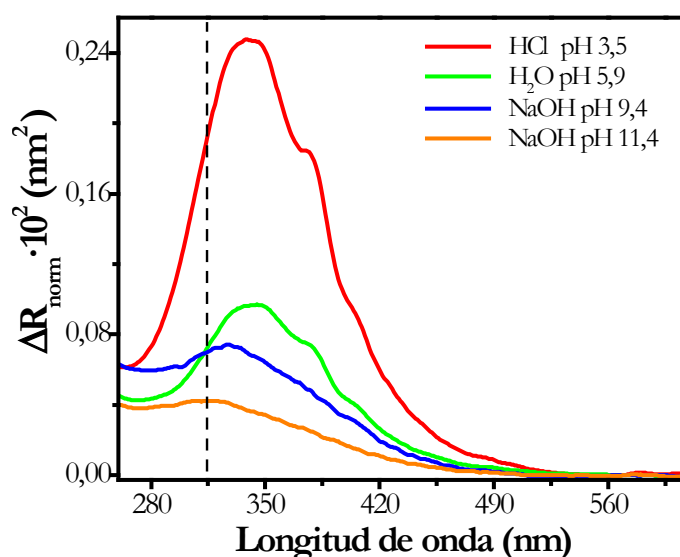


Figura 3.46. Espectros de reflexión UV-vis normalizados registrados a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para una monocapa de OPE2A variando el pH de la subfase acuosa.

Después de este exhaustivo estudio en la interfase aire-agua se decidió transferir estas películas sobre soportes sólidos para comprobar si la caracterización de las películas LB mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas y electroquímicas podían proporcionar información adicional acerca de la disposición de las moléculas de OPE2A que forman las monocapas para las diferentes subfases.

La Figura 3.47 muestra evidencias sobre la hipótesis de la formación de una estructura supramolecular también en películas LB. Así, en las películas tanto de L y LB preparadas sobre una subfase ácida o de agua Milli-Q, donde los grupos carboxílicos están mayoritariamente protonados, la banda de absorción se desplaza hacia el rojo respecto a la de la disolución en cloroformo. Por el contrario, en las películas de L y de LB preparadas sobre una subfase básica, en la cual los grupos carboxílicos están desprotonados y, por lo tanto, no pueden interaccionar por puentes de hidrógeno, la banda se desplaza ligeramente hacia el azul. Además, parece que el desplazamiento hacia el rojo observado en las películas de LB preparadas a partir de una subfase ácida o de agua Milli-Q se ve favorecido por la organización espacial de la película bajo compresión, ya que en películas fabricadas por *cast** a partir de una solución del OPE2A en cloroformo, por el contrario, aparece a 317 nm, es decir, de nuevo se produce un desplazamiento hacia el azul con respecto a la disolución. Este

* El *cast* o *película derramada*, es el método más simple para la fabricación de películas. Consiste en verter un pequeño volumen de la disolución del compuesto a ensamblar sobre un sustrato sólido y después dejar evaporar completamente el disolvente.

resultado indica que la estructura formada en la interfase aire-agua es transferida prácticamente inalterada al soporte sólido.

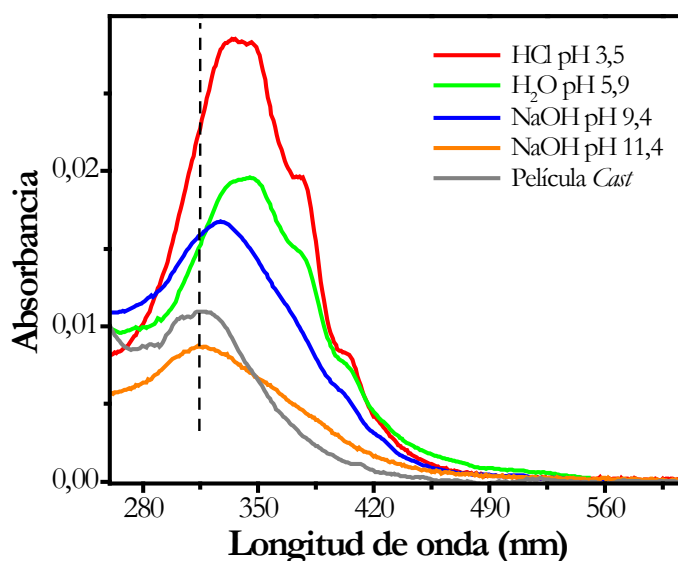


Figura 3.47. Espectro UV-vis para películas LB del OPE2A a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, fabricadas sobre diferentes subfases y una película LB del OPE2A fabricada por *cast*.

Al redisolver en cloroformo una película de OPE2A fabricada sobre agua Milli-Q, se observa (Figura 3.48) un desplazamiento significativo hacia el azul (300 nm) en la banda de absorción de la disolución de la película redisuelta. Después esta disolución fue puesta en ultrasonidos durante 10 minutos obteniéndose el espectro original del OPE2A en cloroformo. Este fenómeno indica que no se ha producido ninguna reacción química durante el proceso de fabricación de las películas, pero sí que tienen lugar importantes efectos de agregación durante la formación de la película LB. Para seguir indagando el papel que tiene la formación de enlaces por puentes de hidrógeno en el desplazamiento hacia el rojo observado se realizó otro experimento que consistió en incubar durante 48 horas una película idéntica a la anterior en una disolución de NaOH ($\text{pH} = 11$). Una vez transcurrido este tiempo, la película fue lavada con abundante agua Milli-Q y secada antes de registrar de nuevo el espectro UV-vis. El espectro de absorción mostró una banda a 324 nm; es decir, el desplazamiento inicialmente mostrado por la película LB hacia el rojo desaparece. Este resultado es, a priori, consistente con el hecho que el desplazamiento hacia el rojo, observado en películas de Langmuir preparadas sobre agua pura o una subfase ácida, sea consecuencia de la presencia de interacciones laterales por enlaces por puentes de hidrógeno las cuales desaparecen si la película es preparada a partir de una subfase básica. El hecho de que después de la incubación de esta película, la banda no se desplazará hasta 313 nm (posición

de la banda de máxima absorción para películas preparadas sobre una subfase básica) debido a orientaciones diferentes de la molécula en cada una de las películas.

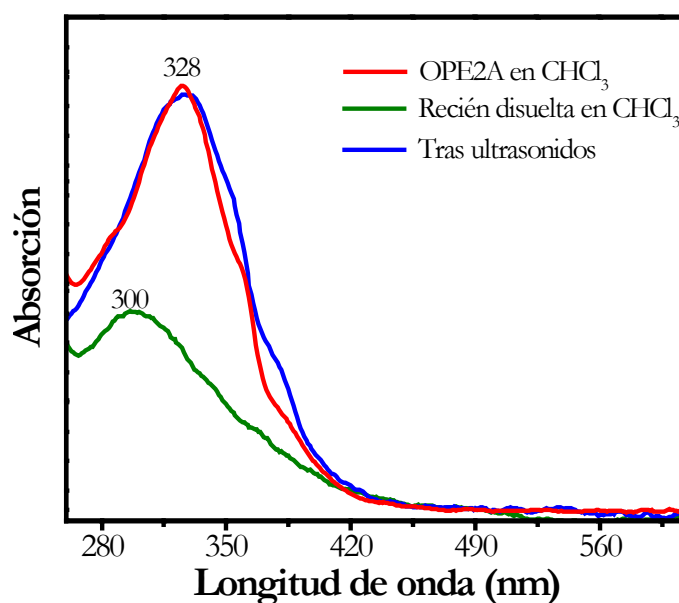


Figura 3.48. Espectro UV-vis de la disolución de OPE2A en cloroformo, la redisolución de una película de OPE2A transferida a una presión superficial de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y la disolución redisuelta tras ultrasonidos.

En la TABLA 3.5 se resume la posición de la banda de máxima absorción para los distintos tipos de películas.

TABLA 3.5. Posición de la banda principal de absorción, expresada en nm, para la disolución y las películas indicadas.

Disolución	Película Cast	Película LB*			
		Subfase			
		pH=			
328	317	11,4	9,4	5,9	3,5
		313	326	345	346

Los resultados mostrados por la espectroscopia UV-vis parecen indicar la existencia de una estructura supramolecular como consecuencia de la sinergia entre las interacciones laterales π - π y la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas cuando las películas LB han sido formadas sobre una subfase ácida o de agua Milli-Q. Sin embargo, estas pruebas no son absolutamente concluyentes para afirmar la existencia de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos carboxílicos. Para intentar confirmar esta hipótesis se llevó a cabo un estudio cuantitativo basado en la reactividad que presentan los grupos carboxílicos cuando interactúan con otras moléculas a través de enlaces por puente de hidrógeno. En la Figura 3.49 se puede observar, basado en la microbalanza de cuarzo y el

* Transferidas a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

método del autoensamblaje (SA), un esquema de la posible reactividad de la película LB en función de la subfase usada para su preparación: ácida o básica.

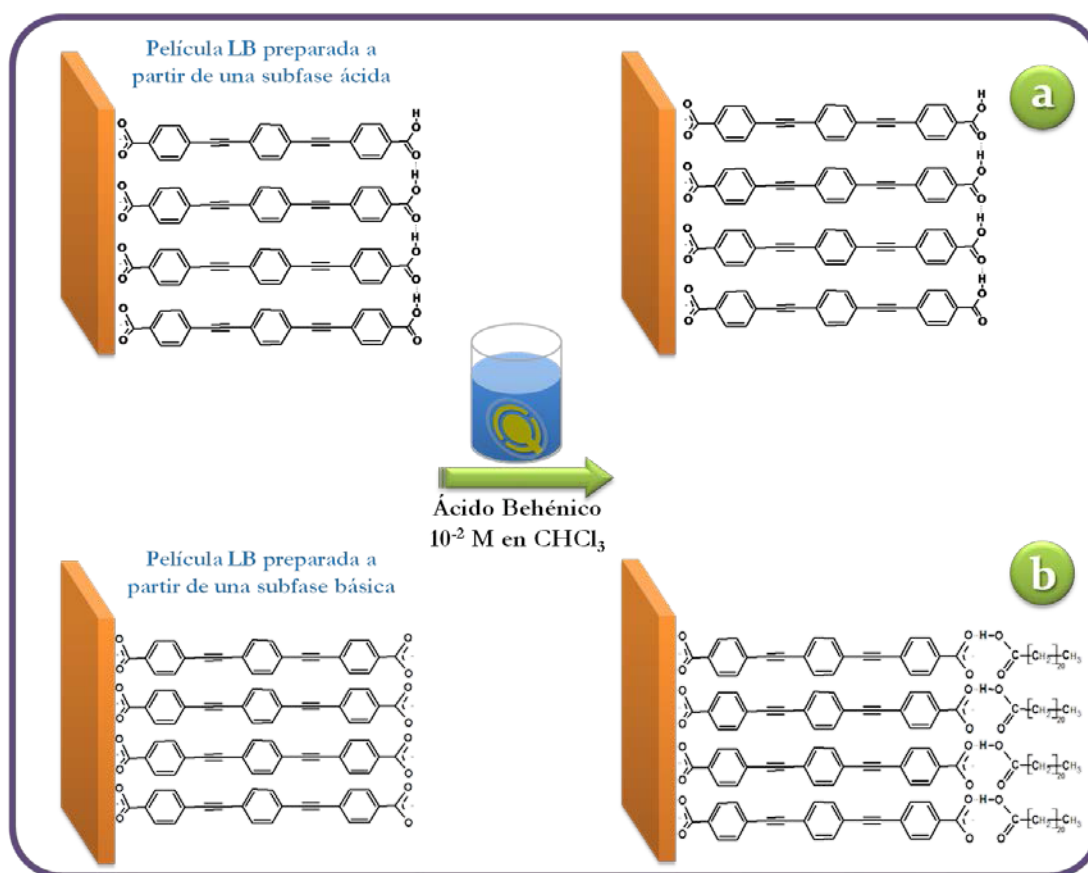


Figura 3.49. Esquema para el reconocimiento de la interacción por puentes de hidrógeno entre grupos carboxílicos adyacentes en películas de OPE2A mediante la interacción con un ácido graso.

La ausencia de un cambio en la frecuencia de resonancia (Δf) del sustrato de la QCM antes y después de la exposición de la película de OPE2A a una disolución de ácido behénico (10^{-2} M en CHCl_3 , 30 min) indica que no se depositan moléculas de ácido behénico sobre la película del OPE2A cuando esta fue fabricada sobre una subfase ácida (pH = 3,5 y 5,9). Sin embargo, si se observa un cambio en la frecuencia cuando la película de OPE2A fabricada sobre una subfase básica es expuesta a la disolución de ácido behénico, indicativo de que ha tenido lugar la deposición del ácido behénico sobre la película LB. Estos resultados confirmarían la existencia de enlaces laterales por puente de hidrógeno entre los grupos carboxílicos adyacentes de la parte superior de las películas fabricadas sobre una subfase tanto ácida como sobre agua Milli-Q. Por esta razón, ninguna molécula del ácido behénico pudo interactuar con la película previamente transferida al sustrato de la QCM, ya que los enlaces laterales entre las moléculas del OPE2A son lo suficientemente fuertes como para prevenir la deposición del ácido behénico por enlaces por puente de hidrógeno frontales.

Con la recopilación de la información previa surgió la pregunta de si la interacción por puentes de hidrogeno lateral es exclusiva de los grupos carboxílicos superiores o también se produce en los que están en contacto con el sustrato. Por tal motivo se fabricaron películas transferidas durante la inmersión del sustrato tanto en subfase ácida como básica; de igual manera que para las películas depositadas durante la emersión del sustrato, la monocapa de ácido behénico solo se depositó en la película fabricada sobre la subfase básica, ya que esta no presenta enlace por puente de hidrógeno lateral y permite por lo tanto la deposición de la monocapa de ácido behénico. En la TABLA 3.6 se refleja el recubrimiento superficial y el porcentaje de grupos terminales que reaccionaron con el grupo carboxílico del ácido behénico tanto en películas transferidas durante la inmersión o emersión del sustrato, para una subfase ácida o básica.

TABLA 3.6. Recubrimiento superficial de la película de OPE2A antes y después de su exposición a una disolución de ácido behénico.

Tipo de Transferencia	Subfase	Au-OPE2A		%Γ	Tiempo (h)
		Γ(mol·cm ⁻²)			
Emersión	ácida	6,03·10 ⁻¹⁰	0	0	4
	básica	6,52·10 ⁻¹⁰	4,07·10 ⁻¹⁰	62	1
7,00·10 ⁻¹⁰			107	4	
Inmersión	ácida	5,07·10 ⁻¹⁰	0	0	4
	básica	5,79·10 ⁻¹⁰	4,15·10 ⁻¹⁰	72	1
6,23·10 ⁻¹⁰			107	4	

A pesar de que los resultados del reconocimiento molecular muestran evidencia de la existencia de enlaces laterales por puente de hidrógeno tanto en los grupos carboxílicos más próximos a la interfase aire-agua, como los más alejados a esta, cuando se trabajan con una subfase ácida o de agua Milli-Q todavía existe una duda: si la fuerza de la interacción molécula-sustrato al transferir la monocapa es lo suficientemente fuerte como para provocar la ruptura de las interacciones existentes entre los grupos carboxílicos más próximos al sustrato. Por esta razón, se caracterizaron por medio del XPS películas de OPE2A fabricadas a partir de las diferentes subfases, que se depositaron sobre un sustrato de oro a la presión óptima de transferencia (20 mN·m⁻¹). Los espectros de alta resolución para la región de C1s se muestran en la Figura 3.50. A efectos de comparación se incluye también el espectro XPS para el compuesto de OPE2A en polvo. La señal del C1s para el compuesto en polvo muestra un pico a 288,8 eV correspondiente al átomo de carbono del grupo carboxílico (-COOH).^{88, 105, 106} Cuando la monocapa de OPE2A se prepara sobre una subfase básica y se deposita sobre un sustrato de oro mediante la técnica LB, desaparece el pico C1s correspondiente al carboxilo, en cambio aparece un pico a 287,1 eV atribuible al carbono del

carboxilato. Esto claramente indica que el OPE2A se encuentra completamente desprotonado cuando es transferido desde una subfase básica. Por el contrario, en las películas LB transferidas a partir de una subfase ácida o de agua Milli-Q se observa el pico a 288,8 eV junto con el de 287,1 eV. Este resultado indica que las monocapas de OPE2A contienen grupos carboxilo y carboxilato simultáneamente cuando son transferidas desde una subfase ácida o agua y esto, junto con los resultados obtenidos de los experimentos de la QCM descritos anteriormente, sugiere que el OPE2A se quimisorbe sobre el sustrato de oro mediante la desprotonación del grupo carboxílico de uno de los extremos del esqueleto de la molécula independientemente de la subfase usada; el otro grupo terminal ácido permanece protonado o desprotonado según sea la subfase usada en la fabricación de la monocapa de Langmuir.

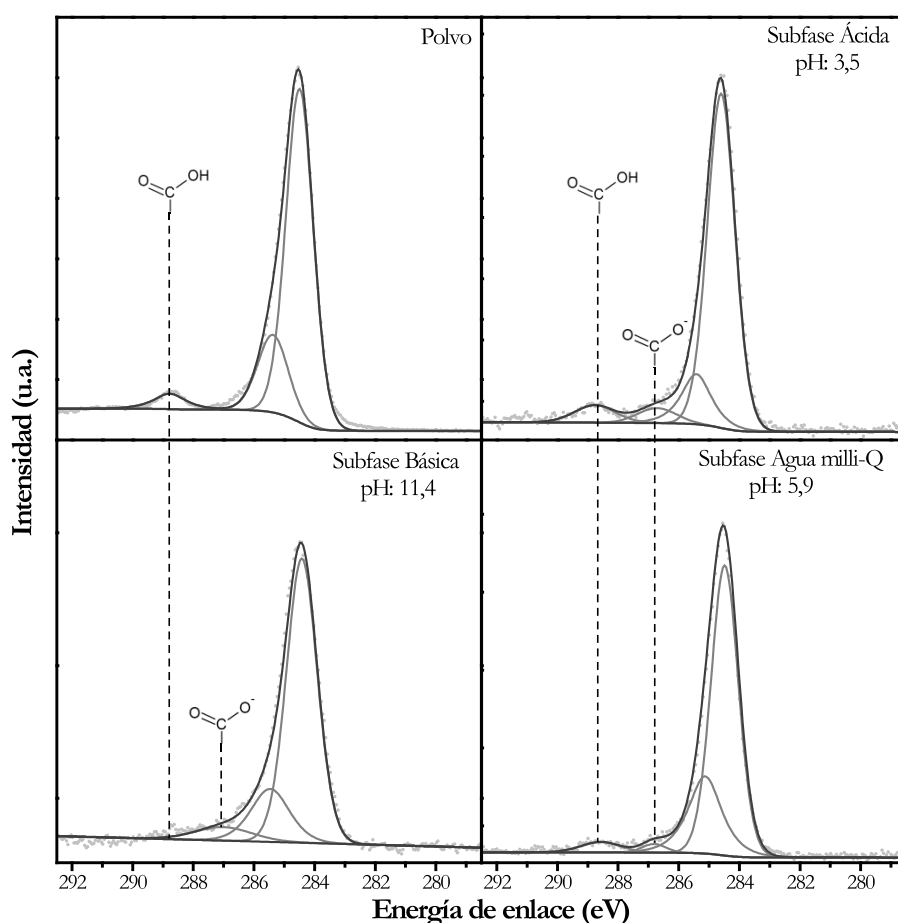


Figura 3.50. Espectro XPS de la región C1s para la molécula de OPE2A en polvo y para las películas LB depositadas a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre sustratos de oro fabricadas a partir de una subfase ácida [pH: 3,5], agua Milli-Q [pH: 5,9] y básica [pH: 11,4].

Sin embargo, para confirmar, cuando la subfase es ácida o agua Milli-Q, cuál de los dos grupos carboxílicos (protonado o desprotonado) de la película LB de OPE2A está en contacto con la superficie de oro se realizaron experimentos de espectroscopia de

fotoelectrones de rayos X resuelta en ángulo (AR-XPS). La Figura 3.51 muestra los espectros XPS para la región C1s medido a dos diferentes ángulos de salida de los electrones con respecto a la fuente de emisión de los rayos X para películas de OPE2A preparadas a partir de una subfase de agua o ácida. En el espectro donde el ángulo de salida de los electrones es menor (60°), se observa aún más prominente el pico del carbono correspondiente al carboxilato y la desaparición del pico del grupo carboxílico. Dado que a medida que el ángulo de incidencia decrece la sensibilidad superficial aumenta y como se observa que la intensidad de la señal de la banda asociada al C_{COO^-} aumenta cuando el ángulo de incidencia disminuye podemos afirmar que el grupo absorbido a la superficie del oro es el que está en forma de carboxilato.

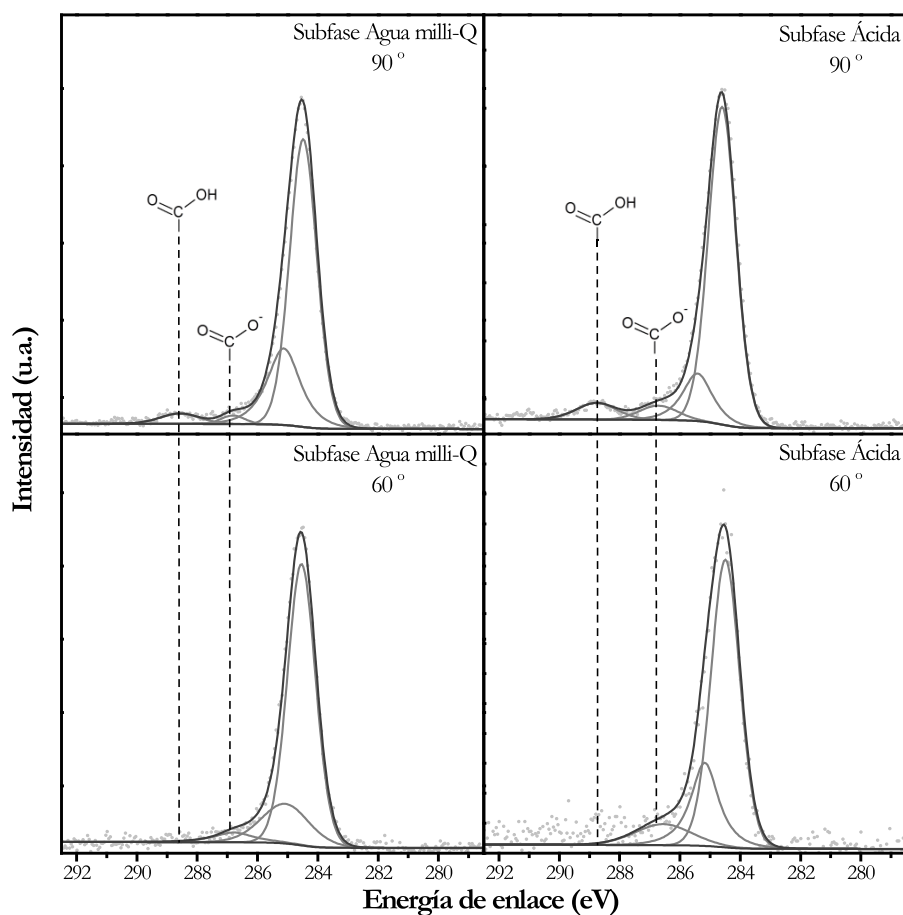


Figura 3.51. Espectro AR-XPS de la región C1s para monocapas LB de OPE2A depositadas sobre un sustrato de oro y preparadas a partir de una subfase de agua o ácido, respectivamente.

3.4.3. Propiedades de las películas LB

Se decidió determinar y comparar las propiedades eléctricas de las películas de OPE2A preparadas únicamente en subfase básica y agua, por su similitud en el espesor, y no en ácida (menor espesor), ya que una disminución en el espesor (moléculas en una posición menos vertical respecto a la superficie del sustrato) se ve reflejado en un aumento de la conductancia¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ y por lo tanto, no permitiría elucidar si la estructura supramolecular formada en las películas LB preparadas desde una subfase ácida o de agua Milli-Q afecta a las propiedades eléctricas o no. Por esta razón no se evaluaron las propiedades para la película de OPE2A preparada sobre una subfase ácida. Estas medidas también se realizaron en la *Universidad de Liverpool* (Reino Unido) en el grupo de investigación del *Prof. Richard J. Nichols*.

Para determinar las propiedades eléctricas de una monocapa transferida sobre electrodos de oro a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, usando como subfase agua Milli-Q o una subfase básica de pH 11,4, se registraron y promediaron alrededor de 420 barridos en diferentes zonas del sustrato y distintas muestras, para garantizar así la reproducibilidad y la fiabilidad de las medidas. Sin embargo, antes de registrar las curvas $I-V$, es necesario conocer el espesor de la monocapa así como la distancia punta-sustrato (s) a fin de situar la punta del STM justo encima de la película LB y de este modo evitar o una penetración de la punta dentro de la película o la existencia de un espacio físico entre la punta del STM y la monocapa, tal y como ya se ha comentado con anterioridad. El espesor de la monocapa fue determinado por XPS mediante la atenuación de la señal de oro (Au4f) del sustrato, tal como se explicó en la sección anterior, y fue de $1,81 \pm 0,05 \text{ nm}$ para una película fabricada sobre una subfase de agua Milli-Q y de $1,95 \pm 0,05 \text{ nm}$ para una película fabricada sobre una subfase básica, estando en concordancia con los resultados del ángulo de inclinación (ϕ) en la interfase aire-agua calculados a partir de los espectros de reflexión UV-vis normalizados. En la Figura 3.52 se muestran los espectros XPS de alta resolución para la región Au4f de un sustrato de oro desnudo y otros dos sustratos recubiertos con una monocapa de OPE2A fabricados a partir de una subfase de agua Milli-Q y básica.

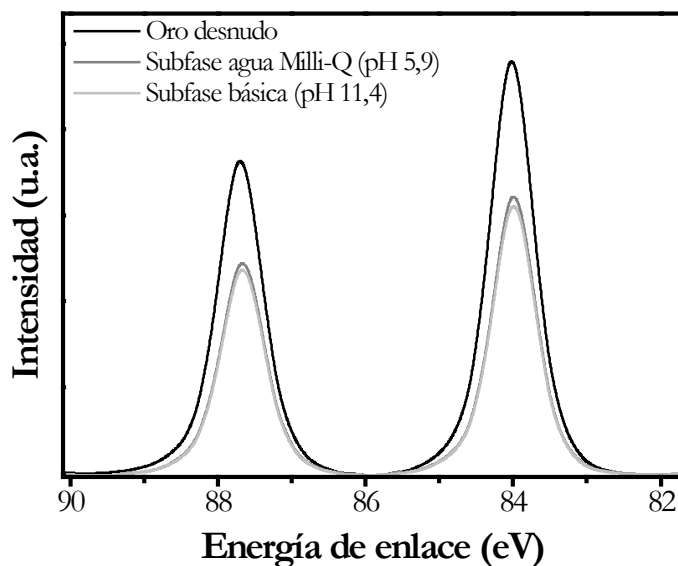


Figura 3.52. Espectro XPS de la región Au4f para un sustrato de oro desnudo y un sustrato recubierto por una película de OPE2A a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre una subfase de: agua Milli-Q o básica.

Una vez conocidos los espesores de las películas LB, la distancia punta-sustrato fue determinada utilizando el mismo método de calibración descrito para los otros derivados OPE aquí estudiados, para así posicionar la punta del STM justo encima de la película LB. Los parámetros a ajustar para tal fin son: I_0 : *intensidad de corriente túnel* y U_t : *potencial punta-sustrato*, tal y como ha sido reportado previamente.^{40, 41, 107}

Para el caso en el que la subfase fue agua Milli-Q, la pendiente promedio de las curvas $d\ln(I)/ds$ usada para calcular la distancia punta-sustrato fue de $6,91 \pm 1,37 \text{ nm}^{-1}$, valor en perfecta concordancia con el obtenido para otros compuestos similares altamente conjugados incorporados en películas moleculares^{20, 34} o para moléculas individuales.^{60, 107} Usando como parámetros de ajuste $U_t = 0,6 \text{ V}$ e $I_0 = 0,15 \text{ nA}$, para la película de OPE2A fabricada a partir de una subfase de agua Milli-Q, se obtiene una distancia inicial punta-sustrato de $1,82 \text{ nm}$, de acuerdo a la ecuación 2.20, valor que se corresponde con el espesor de la monocapa ($1,81 \pm 0,05 \text{ nm}$). Por lo tanto, con los anteriores parámetros de ajuste podemos decir que la punta se sitúa justo encima de la monocapa. En tanto que para un valor de intensidad de corriente mayor (por ejemplo, $0,6 \text{ nA}$ ($s = 1,63 \text{ nm}$)) la punta se encuentra embebida en la monocapa (la conductancia y la rectificación aumentan) y para un valor menor, la punta no está en contacto con la monocapa (la intensidad de corriente túnel medida corresponde a la distancia de la monocapa más la del espacio físico que existe entre la parte superior de la monocapa y la punta). En la Figura 3.53 se muestra la curva $I-V$ obtenida

usando como parámetros de ajuste: $U_t = 0,6$ V e $I_0 = 0,15$ nA para una monocapa LB fabricada a partir de una subfase de agua Milli-Q y transferida sobre Au(111) a 20 mN·m⁻¹.

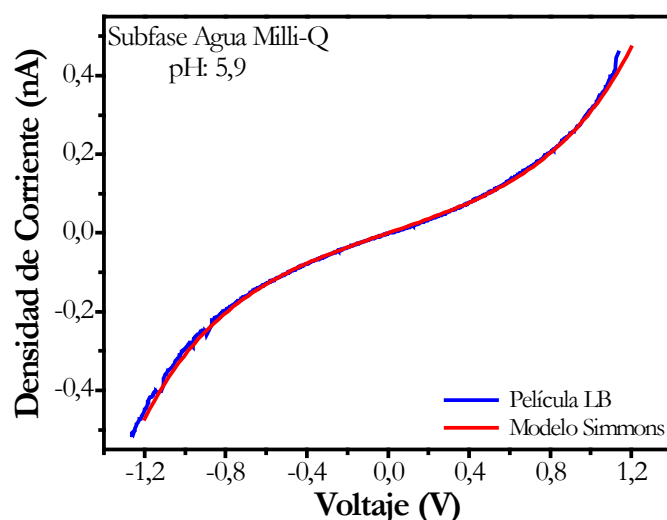


Figura 3.53. Curva I - V de una película LB del OPE2A transferida sobre Au(111) a 20 mN·m⁻¹ usando una subfase de agua Milli-Q (línea discontinua) y la curva de ajuste de acuerdo a la ecuación Simmons, $\Phi = 1,1$ eV, $\alpha = 0,41$ (línea sólida). $U_t = 0,6$ V.

El perfil de la curva I - V es claramente simétrico y sigmoide en todo el rango de voltaje. Sin embargo, la curva I - V se vuelve lineal en la región de la respuesta óhmica ($-0,6$ a $+0,6$ V), donde el valor de la conductancia es $0,26 \cdot 10^{-5} G_0$. Este valor de conductancia es muy bajo respecto al obtenido para otros derivados OPE similares ensamblados utilizando la técnica LB, incluso cuando estos derivados tienen diferentes grupos de anclaje en los extremos del esqueleto conjugado.^{20, 34} Esta disminución de la conductancia puede ser atribuida a la presencia del grupo ácido carboxílico usado como grupo de anclaje para hacer el contacto con la punta del STM. Además, el grupo funcional ácido carboxílico tienen la capacidad de extender la conjugación y generar una estructura supramolecular en la película a través de la sinergia entre las interacciones laterales π - π y los enlaces por puente de hidrógeno tal y como ya hemos demostrado, lo cual también dificulta la interacción del grupo ácido carboxílico con la punta del STM.

Con el fin de reducir o evitar los enlaces laterales por puente de hidrógeno, con vistas a elucidar si éstos son las causas de la disminución de la conductancia en las películas anteriormente mencionadas, en lugar de utilizar una subfase de agua, se utilizó una subfase básica (pH = 11,4). Se registraron curvas I - V siguiendo el mismo protocolo indicado anteriormente. El espesor de la monocapa, también determinado por la atenuación de la señal de oro (Au4f) del sustrato (Figura 3.52), fue de $1,95 \pm 0,05$ nm. Teniendo en cuenta

que la pendiente promedio de las curvas $\ln(I)/dI$ utilizada para calcular la distancia punta-sustrato fue de $5,48 \pm 0,89 \text{ nm}^{-1}$ y utilizando los parámetros de ajuste $U_t = 0,6 \text{ V}$ e $I_0 = 1 \text{ nA}$, la distancia inicial punta-sustrato es de $1,95 \text{ nm}$. Este valor se corresponde con el espesor de la monocapa, indicando que la punta se encuentra justo encima de la película LB cuando se utilizan estos parámetros de ajuste. En la Figura 3.54 se muestra la curva $I-V$ obtenida usando como parámetros de ajuste: $U_t = 0,6 \text{ V}$ e $I_0 = 1 \text{ nA}$ para una monocapa LB fabricada a partir de una subfase básica. El perfil de la curva $I-V$ es claramente simétrico y sigmoidal en todo el rango de voltaje aunque se torna lineal en la región de la respuesta óhmica ($-0,6$ a $+0,6 \text{ V}$), donde el valor de la conductancia es $1,75 \cdot 10^{-5} G_0$. Este valor de conductancia está ahora en el rango o incluso ligeramente por encima del valor de conductancia obtenido para otros derivados OPE ensamblados mediante la técnica LB^{20,34} o para moléculas individuales.⁶⁰

107

Además, la Figura 3.54 también muestra una curva $I-V$ construida a partir de los valores de conductancia de una molécula individual (SMC) del OPE2A obtenidos usando el método de $I(s)$ ^{37,39,60} a 8 valores diferentes de voltaje. Este método se encuentra descrito en detalle en el Capítulo 2.

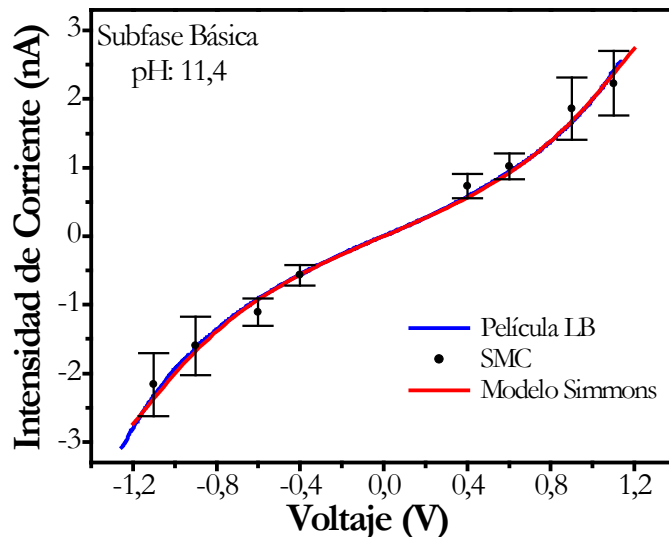


Figura 3.54. Curva $I-V$ de una película LB del OPE2A transferida sobre Au(111) a $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ usando una subfase básica (línea azul), los valores de conductancia para una molécula individual (SMC) obtenidos usando el método $I(s)$ (círculos negros) y la curva de ajuste de acuerdo a la ecuación Simmons, $\Phi = 0,73 \text{ eV}$, $\alpha = 0,34$ (línea roja). Las barras de error representan la desviación estándar. $U_t = 0,6 \text{ V}$.

Como puede observarse, la curva SMC coincide con la curva $I-V$ obtenida para la película LB a 1 nA y $0,6 \text{ V}$ indicando que en la película LB la punta del STM está situada justo encima de la misma y acoplada electrónicamente a una sola molécula. Además, ambas

curvas $I-V$ muestran una gran similitud, a pesar del entorno molecular diferente que tiene lugar en los dos casos. Así, en la película LB las moléculas son ensambladas junto con otras moléculas de OPE2A existiendo interacciones entre ellas; mientras que estas interacciones no existen en las medidas realizadas en moléculas individuales. Por lo tanto, se puede decir que cuando se utiliza una subfase básica ambos ácidos carboxílicos están desprotonados, COO^- , evitándose la formación de la estructura supramolecular a través de las interacciones laterales por puente de hidrógeno entre moléculas adyacentes lo que hace que la interacción del grupo COO^- con la punta del STM sea mayor que para el grupo COOH . En este sentido, Chen y col.¹¹⁰ demostraron en alcanos con un grupo ácido carboxílico en cada extremo de la cadena que cuando ambos grupos carboxílicos están desprotonados, la carga negativa resonante entre los dos átomos de oxígeno es la responsable de mejorar la habilidad de enlace entre el grupo de anclaje y los electrodos de oro, resultando en una interacción más fuerte molécula-electrodo. Pero cuando los dos grupos carboxílicos se encuentran protonados, la interacción entre el electrodo de oro y el grupo carboxílico es mucho más débil, ya que se lleva a cabo a través de la coordinación de los dos pares de electrones solitarios que posee el oxígeno. Ellos reportaron que este comportamiento influye en el valor de la conductancia para la unión molecular individual (SMC) en casi el doble al tener los ácidos carboxílicos desprotonados. Esto sugiere que en nuestro caso otros factores adicionales influyen en la disminución de la conductancia para las películas LB de OPE2A preparadas a partir de una subfase de agua Milli-Q.

En la Figura 3.55 se puede visualizar más claramente la diferencia apreciable en la región de la respuesta óhmica, donde el valor para la conductancia de una película de OPE2A preparada a partir de una subfase de agua Milli-Q es significativamente menor que el valor observado para la película fabricada desde una subfase básica.

Por otro lado, la forma sigmoideal en ambas curvas $I-V$ (usando subfase Milli-Q o básica) es indicativo de un mecanismo de transporte túnel no-resonante a través de las uniones metal-molécula-metal. Tal y como ya ha sido comentado, el modelo Simmons⁴⁹ es uno de los modelos de barrera túnel más simples que ha sido utilizado para describir el transporte a través de uniones metal-SAM o película LB-metal.^{20, 30, 34, 50, 90}

En este modelo de Simmons, la intensidad de corriente I es definida según la ecuación 3.3, donde V es el potencial aplicado, A es el área de contacto de la molécula con la punta del STM ($0,31 \text{ nm}^2$ y $0,25 \text{ nm}^2$ para una subfase de agua Milli-Q o básica, respectivamente, de acuerdo a las isothermas mostradas en la Figura 3.42 a la presión superficial de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), s

es la anchura de la barrera túnel asimilable a la distancia de enlace entre los grupos terminales (entre los dos ácido carboxílicos) de un hilo molecular en un OPE, siendo esta, estimada por cálculos computacionales, en 2,07 nm, Φ es la altura efectiva de la barrera túnel (referente al nivel de Fermi del Au), α está relacionada con la masa efectiva del electrón túnel, m y e representan la masa y carga de un electrón. Φ y α son los parámetros de ajuste. Para $\Phi = 1,1$ eV y $\alpha = 0,41$ se obtiene una buena concordancia entre el modelo y los datos experimentales cuando se utiliza una subfase de agua Milli-Q, y para $\Phi = 0,73$ eV y $\alpha = 0,34$ cuando se utiliza una subfase básica. En primer lugar, cabe resaltar que la ecuación 3.3 está basada en un modelo túnel no-resonante muy simple que proporciona una descripción razonable de los datos experimentales $I-V$, por lo tanto, es lógico suponer que el mecanismo de transporte a través de estas uniones metal-molécula-metal es túnel no-resonante. En segundo lugar, si se comparan los dos valores de Φ se observa que son diferentes dependiendo de la subfase utilizada. Así, para una subfase básica, $\Phi = 0,73$ eV, está en concordancia con el valor obtenido para otros derivados de OPE similares ensamblados tanto por la técnica de SA^{30, 90} como por LB.^{20, 34} Sin embargo, cuando la subfase es agua Milli-Q, la altura efectiva de la barrera túnel es de $\Phi = 1,1$ eV, siendo muy alta en comparación con la obtenida para la película fabricada sobre una subfase básica y otros derivados de OPE.^{20, 30, 34, 90}

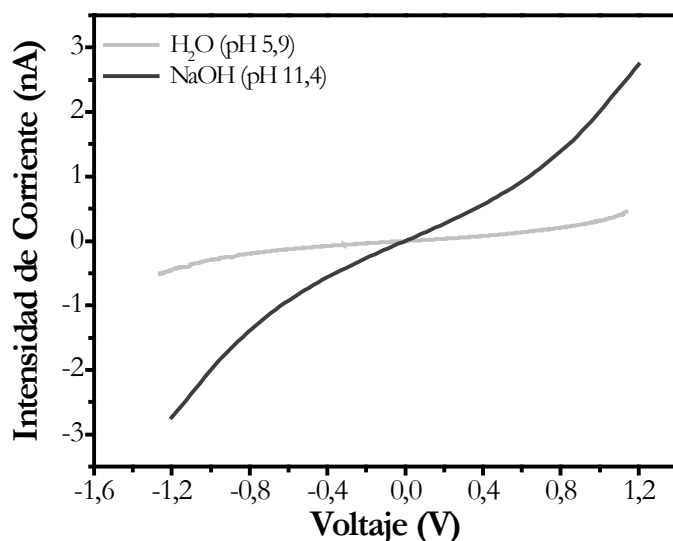


Figura 3.55. Curva $I-V$ de una película LB del OPE2A transferida sobre Au(111), a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, usando una subfase de agua Milli-Q o básica.

Consecuentemente, estos resultados corroboran aún más la existencia de una arquitectura supramolecular, cuando la subfase usada es ácida o agua Milli-Q, formada por la sinergia tanto de las interacciones laterales $\pi-\pi$ como por enlaces por puente de hidrógeno.

Por el contrario, esta arquitectura supramolecular no se forma cuando se utiliza una subfase básica.

3.4.4. Conclusiones

En esta sección se han mostrado los resultados que confirman la existencia de una estructura supramolecular en las películas de OPE2A en función de la subfase usada. Se realizaron experimentos tanto en películas de Langmuir como de Langmuir-Blodgett que aportaron información para dilucidar el desplazamiento batocrómico que se observaba en películas fabricadas sobre una subfase de agua Milli-Q y se determinaron las propiedades eléctricas de las películas LB fabricadas en función de la subfase usada: agua Milli-Q o básica. A continuación se resumirán brevemente las conclusiones más significativas:

- Según la evidencia aportada por los diferentes experimentos el desplazamiento hacia el rojo ha sido atribuido al aumento de conjugación causado por la interacción lateral de los grupos carboxílicos mediante enlaces por puente de hidrógeno y por un mayor acoplamiento π - π entre los anillos aromáticos de moléculas adyacentes. Asimismo, se evidencia la generación de una estructura supramolecular para ese tipo de películas.
- La desprotonación de los grupos carboxílicos utilizando una subfase básica en la fabricación de la película inhibe la formación de tal estructura supramolecular generada tanto en películas fabricadas en subfase de agua Milli-Q como ácida (pH 3,5). Esto se pudo evidenciar claramente en los experimentos con la QCM, donde se exhibe un reconocimiento molecular diferente si están, o no, los grupos carboxílicos interaccionando por puentes de hidrógeno.
- Los experimentos de XPS demostraron que los grupos carboxílicos que interaccionan directamente con el sustrato de oro se encuentran desprotonados por completo, independientemente de la subfase utilizada. Para que se establezca esta interacción entre la película preparada desde una subfase ácida o de agua Milli-Q con el sustrato de oro, se produce una ruptura de los enlaces por puente de hidrógeno existente entre los grupos carboxílicos adyacentes presentes en la interfase aire-agua, interaccionando así con la superficie del sustrato. Mientras que el grupo carboxílico que no interacciona con el sustrato se encuentra protonado o desprotonado dependiendo de la subfase usada: si la subfase es agua Milli-Q o ácida, se encuentra protonado mientras que si es básica se encuentra desprotonado.

- Las propiedades eléctricas de las películas fueron analizadas usando un STM. Las curvas $I-V$ son simétricas para las dos subfases utilizadas. Se observa una diferencia apreciable en la región de respuesta óhmica donde el valor de la conductancia para una película de OPE2A en subfase de agua Milli-Q es un factor de 7 más baja que el valor observado respecto a la película en subfase básica. En las películas estudiadas se apreció además una diferencia en la altura efectiva de la barrera túnel, siendo esta más alta para la película fabricada en subfase de agua Milli-Q, que en la subfase básica, corroborando así la existencia de una arquitectura supramolecular en la película preparada a partir de una subfase de una subfase de agua Milli-Q que produce una disminución en la conducción a través de la unión metal-OPE2A-metal. De este modo, la modulación de la conductancia puede conseguirse en función de la estructura molecular obtenida al variar el pH.
- El ajuste de las curvas $I-V$ mediante el modelo Simmons para las dos películas fabricadas indica que el transporte electrónico a lo largo de la unión metal-OPE2A-metal se realiza a través de un mecanismo túnel no-resonante.
- La curva SMC coincide con la curva $I-V$ obtenida para la película LB en subfase básica indicando que la punta del STM está acoplada electrónicamente a una sola molécula en este caso, es decir, que las moléculas vecinas en la película no influyen en la determinación de la conductancia molecular.

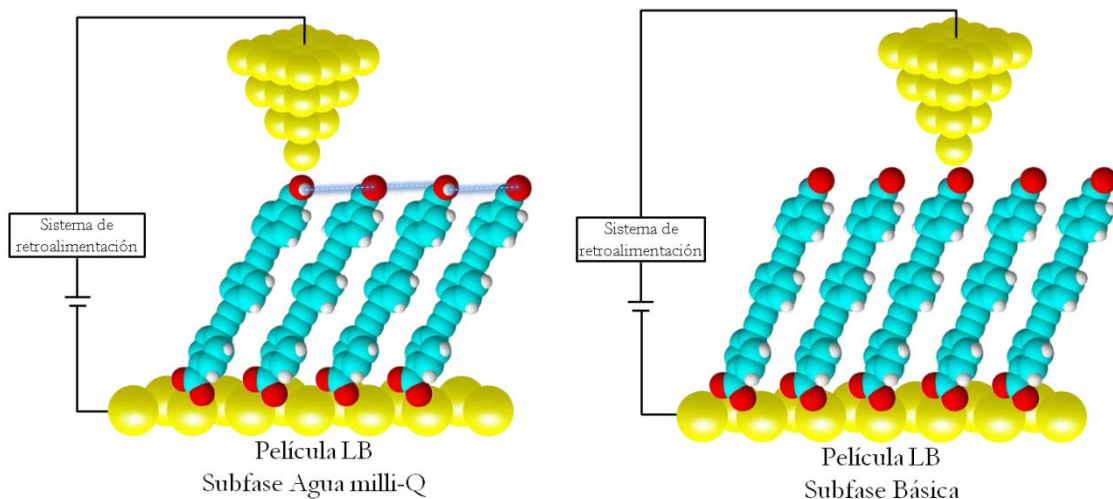


Figura 3.56. Estructura propuesta del OPE2A dentro de la película LB para las dos subfases.

3.5. SUMMARY

Oligomeric phenylene-ethynylene (OPE) derivatives are promising materials in molecular electronics because of their efficient charge transport, rapid transfer of energy and excellent luminescent properties. OPEs have a highly conjugated structure composed of alternating phenyl rings with acetylene groups. This skeleton provides a rigid and linear structure that supports a system of delocalized π electrons exhibiting a wide range of interesting physicochemical properties. PLATON research group has been focused in the last eight years on the assembly of these compounds using the Langmuir-Blodgett (LB) method. Initially, the group worked with OPE derivatives containing a terminal polar functional group in one end of the skeleton and an alkyl chain in the other, accordingly to the molecular requirements of materials to be assembled by the LB method. In order to improve the molecular conductance, the alkyl chain was eliminated and the group succeeded in the fabrication of well-ordered LB films incorporating these derivatives. During this time, large experience in the handling protocol of these compounds with different functional groups has been acquired. Although results displayed by OPE LB films were promising, it is always possible to improve the system features by analysing and innovating different elements involved in building an electronic device. For this reason, the objective of the research summarized in this chapter was the study of the appropriate conditions for the assembly and determination of electrical properties of OPE derivatives doubly functionalized with: amine-thiol, carboxylic acid-acetylene and carboxylic-carboxylic acid. In 6.4. APÉNDICE C. the published articles (or papers submitted for publication) related to these compounds are included for a better understanding by English readers although in the next paragraphs, the most important outcomes are summarized.

The self-assembly (SA) method is one of the best-known and most widely used techniques to produce well-ordered monolayers on metallic surfaces. However, there are certain limitations inherent to this method, such as the need for specific sites of interaction with substrate and restrictions of substrate nature and chemical anchoring group. In addition, when using asymmetric molecular wires, where both terminal groups have a similar

capacity to bind to substrate, there is an inherent ambiguity in determining surface-bound groups. Also, when interaction is not sufficiently good, high order and homogeneity disappeared. For this reason, the LB technique has been chosen for the assembly of such derivatives, being an alternative method that permits the formation of well-ordered molecular films on any solid support, due to the capacity of this technique to form not only chemisorbed films but also physisorbed films.

Section 3.2 presents a study of the molecule 4-[4'-(4''-thioacetyl-phenyleneethynylene)-phenyleneethynylene]-aniline, abbreviated as NOPES (Figura 3.1). Although, NOPES' solutions were prepared in chloroform, which is the most used solvent in LB method, it is also soluble in other organic solvents. UV-vis spectra were recorded at different concentrations ($1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ M) to verify the follow-up of the Lambert-Beer law (Figura 3.2) and to choose the most appropriate concentration for the preparation of well-ordered films. The concentration used to prepare the films was $1 \cdot 10^{-5}$ M and the initial surface density was $6.92 \cdot 10^{-11}$ mol·cm⁻². All Langmuir films were fabricated from NOPES after cleavage of thioacetyl protecting group. Preliminary evidence led to optimum conditions of concentration, initial area, and subphase by means of π -A and ΔV -A isotherms (Figura 3.3 -Figura 3.5). BAM images show that the monolayer covers almost totally the water surface at a surface pressure of 15 mN·m⁻¹ and the Langmuir (L) film is free of 3D aggregates (Figura 3.6). Molecular organization at the air-water interface was *in situ* investigated by UV-vis reflection spectroscopy showing that the L film has a band at 325 nm, which is blue-shifted with respect to the band of UV-vis absorption spectrum of the molecule in solution. This result is indicative of the formation of two-dimensional H-aggregates (Figura 3.7 and Figura 3.10). Two deposition modes of NOPES onto solid supports were explored (Figura 3.11). Firstly, it was demonstrated (QCM, PM-IRRAS and XPS experiments) that the amine group is directly attached to the substrate (Substrate-NH₂-OPE-SH) when the substrate is initially immersed in subphase and withdrawn during the transfer process. Secondly, monomolecular films in which the thiol group is attached to substrate (Substrate-S-OPE-NH₂) are obtained when the substrate is initially out of the subphase and immersed during the transference process. Therefore, directionally oriented LB films are obtained.

Cyclic voltammograms (CVs) were obtained for LB films transferred at several surface pressures of transference (5, 10 and 15 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) and also AFM images at 12, 15 and 18 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ were recorded in order to determine the optimal surface pressure of transference, which was 15 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 3.12 - Figura 3.14). Once the target surface pressure was reached, the films were transferred onto solid supports and XPS, PM-IRRAS, and QCM experiments were carried out to verify that the directionality provided by transference conditions was maintained (Figura 3.16 - Figura 3.19). Finally, the determination of the electrical characteristics of LB films deposited as described before was carried out by recording $I-V$ curves using a scanning tunneling microscope (STM), averaging 350 scans. To record these $I-V$ curves a previous calibration is needed in which thickness of the monolayer by XPS and distance tip-substrate by the $I-s$ method were determined for the two directionally oriented LB films. The profile of all $I-V$ curves for these LB films is nearly symmetrical, in spite of asymmetry of molecular contacts with respect to the tip and substrate. The fitting of $I-V$ curves with Simmons equation indicate that charge flow through metal-NOPEs-metal junction is via a non-resonant tunneling mechanism (Figura 3.20 - Figura 3.23).

Section 3.3 describes the assembly of 4-((4-((4-ethynylphenyl)-ethynyl)phenyl)ethynyl)benzoic acid (HOPEA, Figura 3.24) into LB films. This material has a low solubility in most of organic solvents. HOPEA was dissolved in a hexane-ethanol mixture (2:1) for which the Lambert-Beer's law was followed only for concentrations below $5\cdot 10^{-5}$ M. Langmuir films were characterized by $\pi-A$ y $\Delta V-A$ isotherms, for which the collapse of the monolayer is observed at ca. 19 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. BAM images do not show any evidence of 3D aggregates and the monolayer is covering practically the whole water surface at 18 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 3.26 - Figura 3.27). UV-vis reflection spectroscopy shows a hypsochromic shift of 41 nm of reflection band of L films with respect to the absorption band in solution (Figura 3.28). In addition, a quantitative study of the reflection spectra permitted the calculation of the tilt angle (ϕ) of the transition dipole moment with respect to the water surface (Figura 3.29 - Figura 3.30). L films were transferred onto solid substrates by withdrawal of the substrate and the deposition mode was Z-type. The optimum surface pressure of transference was determined from results of CV and AFM after evaluating several

surface pressures of transference: 15, 18 and 20 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 3.31 - Figura 3.32). The chosen surface pressure of transference was 18 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ with a transference ratio close to unit accordingly to the QCM results. Additionally, QCM and PM-IRRAS experiments confirmed the formation of directionally oriented monomolecular LB films, in which HOPEA molecules are permanently linked to gold substrate by the acid group (Figura 3.35 and Figura 3.37). Electrical properties were measured with the same method described above for NOPES, and also, the behavior of charge flow through molecular junction is via a non-resonant tunneling mechanism (Figura 3.38 and Figura 3.39). Importantly, it is concluded that the acetylene group is an efficient anchoring group, which provides effective electronic coupling at metal-molecule contacts.

In this work, LB films of 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoic acid, abbreviated as OPE2A (Figura 3.41) were fabricated with an interesting feature being observed: a red-shift in the UV-vis reflection spectrum band at the air-water interface (for films prepared onto water subphases) with respect to the UV-vis absorption spectra in solution. Surprisingly, this “bathochromic shift” is different from the one obtained for OPE derivatives that had been previously studied by our research group (hypsochromic shifts), including NOPES and HOPEA. The red-shift could be due to several reasons: (i) solvatochromic effect, (ii) increase in the conjugation length, and (iii) formation of J-aggregates. Section 3.4 presents a systematic study to discriminate the cause of this shift. π -A isotherms and UV-vis reflection spectra were recorded at different pH (3.5, 5.9, 9.4, and 11.4) of the subphase to elucidate if increments in the conjugation of the system could be due to lateral hydrogen bond interactions when monolayers are fabricated onto a water or acid subphase. The reflection band is shifted from 348 to 317 nm as the subphase becomes more basic (Figura 3.43, Figura 3.44, Figura 3.46). A quantitative study of the reflection spectra was carried out. It was demonstrated that the variation of the pH of subphase determines the tilt angle of molecule (Figura 3.45) with respect to the surface. After this exhaustive study at the air-water interface, L films were transferred on solid substrates. A similar behavior was observed in the absorption band of LB films: the band was blue-shifted as the pH of the subphase becomes more basic (Figura 3.47). These results have been interpreted in terms of the formation of a supramolecular structure through synergy of lateral

π - π stacking and H-bond interactions. To verify this hypothesis, chemical affinity experiments were conducted with QCM through self-assembly of acid behenic on OPE2A LB film (Figura 3.49). The results of these experiments are consistent with the existence of lateral H-bonds between adjacent carboxylic groups at the surface of the LB film formed on acid subphase. Although this QCM experiment clearly shows a different nature in state of terminal carboxylic groups, it does not provide information about dissociation state of carboxylic groups directly attached to the gold substrate. XPS experiments showed that these groups are always in their deprotonated form ($-\text{COO}^-$) no matter which subphase was used (Figura 3.50 and Figura 3.51). Electrical properties of films formed from Milli-Q water and pH 11.4 subphases were measured with a STM. The charge flow through molecular junction agrees with a non-resonant tunneling mechanism in both films (Figura 3.53 and Figura 3.54). However, LB films fabricated onto a pure water subphase exhibit a conductance around seven times lower, which has been attributed to more effective electrical junctions formed between carboxylate groups and gold surfaces, as compared to carboxylic acid groups (Figura 3.55).

TABLE 3.7, TABLE 3.8, and TABLE 3.9 contain a summary of the main properties of the molecular materials studied in this chapter and Langmuir and Langmuir-Blodgett films.

TABLE 3.7. Summary of Molecular, Langmuir and Langmuir-Blodgett Films properties for NOPES

Molecule								
MW (g·mol ⁻¹)	Formula	Solvent	Hydrophilic group	UV-vis peak (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)			
367	C ₂₄ H ₁₇ NSO	CHCl ₃ :EtOH (4:1)	-NH ₂	351	13900			
Langmuir Films								
Spreading Conditions	Concentration (M)	Sub-phase	Initial Area (nm ² ·molecule ⁻¹)	Compression speed (nm ² ·molecule ⁻¹ ·min ⁻¹)				
	1·10 ⁻⁵	pH = 3	2.4	0.025				
Monolayer Properties	Take-off (nm ² ·molecule ⁻¹)	π_{final} (mN·m ⁻¹)	Max. Angle (ϕ) (degrees)	Reflection peak (nm)				
	0.65	22		325				
Monolayer Quality	Reproducibility	Stability	Aggregates (Type)	Domains in BAM Images				
	Good	Good	Yes (H)	No				
Langmuir-Blodgett Films								
Transference Conditions	π (mN·m ⁻¹)	Speed (mm·min ⁻¹)	Type	Ratio				
	15	6		~ 1				
Film Characteristics	Γ (mol·cm ⁻²)		Angle (ϕ) (degrees)		UV-vis peak (nm)		Thickness (nm)	
	(*)	(†)	(*)	(†)	(*)	(†)	(*)	(†)
	6.7·10 ⁻¹⁰	6.5·10 ⁻¹⁰	61°	58°	314	320	1.77	1.71
	RMS _{AFM} (nm)		Homogeneity		Aggregates (type)			
(*)	(†)	Good		Yes (H)				
	0.09	0.04						

* Substrate-H₂N-OPE-SH† Substrate-S-OPE-NH₂

TABLE 3.8. Summary of Molecular, Langmuir and Langmuir-Blodgett Films properties for HOPEA

Molecule					
MW (g·mol ⁻¹)	Formula	Solvent	Hydrophilic group	UV-vis peak (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
346	C ₂₅ H ₁₄ O ₂	C ₆ H ₄ :EtOH (2:1)	-COOH	330	5000
Langmuir Films					
Spreading Conditions	Concentration (M)	Sub-phase	Initial Area (nm ² ·molecule ⁻¹)	Compression speed (nm ² ·molecule ⁻¹ ·min ⁻¹)	
	1·10 ⁻⁵	pH = 9	1.8	0.015	
Monolayer Properties	Take-off (nm ² ·molecule ⁻¹)	π_{final} (mN·m ⁻¹)	Max. Angle (ϕ) (degrees)	Reflection peak (nm)	
	0.5	26	65	289	
Monolayer Quality	Reproducibility	Stability	Aggregates (Type)	Domains in BAM Images	
	Good	Good	Yes (H)	Dendritic morphology	
Langmuir-Blodgett Films					
Transference Conditions	π (mN·m ⁻¹)	Speed (mm·min ⁻¹)	Type	Ratio	
	18	3	Z	~ 1	
Film Characteristics	Γ (mol·cm ⁻²)	Angle (ϕ) (degrees)	UV-vis peak (nm)	Thickness (nm)	
	8.7·10 ⁻¹⁰	71	289	2.01	
	RMS _{AFM} (nm)	Homogeneity		Aggregates (type)	
0.06	Good		Yes (H)		

TABLE 3.9. Summary of Molecular, Langmuir and Langmuir-Blodgett Films properties for OPE2A

Molecule						
MW (g·mol ⁻¹)	Formula	Solvent	Hydrophilic group	UV-vis peak (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	
366	C ₂₄ H ₁₄ O ₄	CHCl ₃ :EtOH (4:1)	-COOH	328	42700	
Langmuir Films						
Spreading Conditions	Concentration (M)		Initial Area (nm ² ·molecule ⁻¹)		Compression speed (nm ² ·molecule ⁻¹ ·min ⁻¹)	
	1·10 ⁻⁵		2,6		0.022	
Monolayer Properties	Take-off (nm ² ·molecule ⁻¹)				π_{final} (mN·m ⁻¹)	
	pH of the Subphase				pH of the Subphase	
	3.5	5.9	9.4	11.4	3.5	5.9
	0.9	0.8	0.7	0.6	34	31
	Max. Angle (ϕ) (degrees)				Reflection peak (nm)	
	pH of the Subphase				pH of the Subphase	
3.5	5.9	9.4	11.4	3.5	5.9	
37	60	63	68	348	345	
327	317					
Langmuir-Blodgett Films						
Transference Conditions	π (mN·m ⁻¹)		Speed (mm·min ⁻¹)		Ratio	
	20		3		- 1	
Film Characteristics	Γ (mol·cm ⁻²)			Angle (ϕ) (degrees)		
	pH of the Subphase			pH of the Subphase		
	3.5	5.9	11.4	3.5	5.9	
	6.0·10 ⁻¹⁰	5.6·10 ⁻¹⁰	6.5·10 ⁻¹⁰	37	60	
	UV-vis peak (nm)			Thickness (nm)		
	pH of the Subphase			pH of the Subphase		
3.5	5.9	11.4	3.5	5.9		
347	345	313	1.27	1.81		
1.95						

3.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M. *Large on-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device*. *Science* **286**, 1550-1552, **1999**.
2. Wong, K.; Fang, F.; Cheng, Y.; Chou, P.; Lee, G.; Wang, Y. *A New Series of Pyrimidine-Containing Linear Molecules: Their Elegant Crystal Structures and Intriguing Photophysical Properties*. *The Journal of Organic Chemistry* **69**, 8038-8044, **2004**.
3. Schmitz, C.; Pösch, P.; Thelakkat, M.; Schmidt, H. -; Montali, A.; Feldman, K.; Smith, P.; Weder, C. *Polymeric Light-Emitting Diodes Based on Poly(p-Phenylene Ethynylene), Poly(Triphenyldiamine), and Spiroquinoxaline*. *Advanced Functional Materials* **11**, 41-46, **2001**.
4. Bunz, U. H. F. *Poly(Aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures, and Applications*. *Chemical Reviews* **100**, 1605-1644, **2000**.
5. Magyar, R. J.; Tretiak, S.; Gao, Y.; Wang, H. L.; Shreve, A. P. *A Joint Theoretical and Experimental Study of Phenylene-Acetylene Molecular Wires*. *Chemical Physics Letters* **401**, 149-156, **2005**.
6. Tomfohr, J.; Sankey, O. *Theoretical Analysis of Electron Transport through Organic Molecules*. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 1542 **2004**.
7. Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. *Preparation of Ordered Films Containing a Phenylene Ethynylene Oligomer by the Langmuir-Blodgett Technique*. *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 7201-7209, **2007**.
8. Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F.; Cea, P. *Characterization and Conductivity of Langmuir-Blodgett Films Prepared from an Amine-Substituted Oligo(Phenylene Ethynylene)*. *Chemistry of Materials* **20**, 258-264, **2008**.
9. Villares, A.; Lydon, D. P.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Low, P. J.; Cea, P. *Langmuir-Blodgett Films Incorporating Molecular Wire Candidates of Ester-Substituted Oligo(Phenylene-Ethynylene) Derivatives*. *Surface Science* **602**, 3683-3687, **2008**.
10. Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. *Fabrication, Characterization, and Electrical Properties of Langmuir-Blodgett Films of an Acid Terminated Phenylene-Ethynylene Oligomer*. *Chemistry of Materials* **22**, 2041-2049, **2010**.
11. Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S. *Patterning Self-Assembled Monolayers*. *Progress in Surface Science* **75**, 1-68, **2004**.
12. Gyepi-Garbrah, S.; Silerova, R. *The First Direct Comparison of Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Deposition Techniques: Two Routes to Highly Organized Monolayers*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 3436-3442, **2002**.
13. Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. *Steps to Demarcate the Effects of Chromophore Aggregation and Planarization in Poly(Phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally Interrupted Conjugation in the Excited States of 1,4-Bis(Phenylethynyl)Benzene*. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4259-4265, **2001**.
14. Richter, L. J.; Yang, C. S. C.; Wilson, P. T.; Hacker, C. A.; van Zee, R. D.; Stapleton, J. J.; Allara, D. L.; Yao, Y.; Tour, J. M. *Optical Characterization of Oligo(Phenylene-Ethynylene) Self-Assembled Monolayers on Gold*. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 12547-12559, **2004**.
15. Furman, I.; Whitten, D. G.; Penner, T. L.; Ulman, A.; Geiger, H. C. *Aggregation Phenomena in Langmuir-Blodgett Films of Polar Stilbene Amphiphiles*. *Langmuir* **10**, 837-843, **1994**.
16. Song, X.; Perlstein, J.; Whitten, D. G. *Supramolecular Aggregates of Azobenzene Phospholipids and Related Compounds in Bilayer Assemblies and Other Microheterogeneous Media: Structure, Properties, and Photoreactivity*. *Journal of the American Chemical Society* **119**, 9144-9159, **1997**.
17. Pera, G.; Villares, A.; López, M. C.; Cea, P.; Lydon, D. P.; Low, P. J. *Preparation and Characterization of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films from a Nitrile-Terminated Tolan*. *Chemistry of Materials* **19**, 857-864, **2007**.
18. Heesemann, J. *Studies on Monolayers. 1. Surface Tension and Absorption Spectroscopic Measurements of Monolayers of Surface-Active Azo and Stilbene Dyes*. *Journal of the American Chemical Society* **102**, 2167-2176, **1980**.
19. Slyadneva, O. N.; Slyadnev, M. N.; Tsukanova, V. M.; Inoue, T.; Harata, A.; Ogawa, T. *Orientation and Aggregation Behavior of Rhodamine Dye in Insoluble Film at the Air-Water Interface Under Compression. Second Harmonic Generation and Spectroscopic Studies*. *Langmuir* **15**, 8651-8658, **1999**.
20. Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films using a New Linker: Trimethylsilane*. *Chemistry - A European Journal* **16**, 13398-13405, **2010**.
21. Pedrosa, J.; Romero, M. T. M.; Camacho, L.; Möbius, D. *Organization of an Amphiphilic Azobenzene Derivative in Monolayers at the Air-Water Interface*. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 2583-2591, **2002**.

22. Pedrosa, J. M.; Dooling, C. M.; Richardson, T. H.; Hyde, R. K.; Hunter, C. A.; Martín, M. T.; Camacho, L. *Influence of Molecular Organization of Asymmetrically Substituted Porphyrins on their Response to NO₂ Gas*. *Langmuir* 18, 7594-7601, **2002**.
23. Martín, S.; Haro, M.; López, M. C.; Royo, F. M.; Cea, P. *Charge Transfer Complex Formation at the Air-Water Interface "in Situ" Studied by Means of UV-Vis Reflection Spectroscopy*. *Surface Science* 600, 3045-3051, **2006**.
24. Tour, J. M.; Jones, L.; Pearson, D. L.; Lamba, J. J. S.; Burgin, T. P.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Atre, S. *Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, α , ω -Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces*. *Journal of the American Chemical Society* 117, 9529-9534, **1995**.
25. Skoog, D. A.; Leary, J. J.; Ariño Blasco, C., *Análisis Instrumental*; McGraw-Hill: México, D.F., **1994**.
26. Beeby, A.; Findlay, K.; Low, P. J.; Marder, T. B. *A Re-Evaluation of the Photophysical Properties of 1,4-Bis(Phenylethynyl)Benzene: A Model for Poly(Phenyleneethynylene)*. *Journal of the American Chemical Society* 124, 8280-8284, **2002**.
27. Kaji, H.; Shimoyama, Y. *Fabrication and Structure of Langmuir-Blodgett Films of Nitrostilbene*. *Japanese Journal of Applied Physics* 40, 1396-1400, **2001**.
28. Martín, S.; Cea, P.; Pera, G.; Haro, M.; López, M. C. *Pure and Mixed Films of a Nitrostilbene Derivative at the Air-Water Interface, Langmuir-Blodgett Multilayer Fabrication, and Optical Characterization*. *Journal of Colloid and Interface Science* 308, 239-248, **2007**.
29. Sauerbrey, G. *The use of Quartz Crystal Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing Applications*. *Zeitschrift Fuer Physik* 155, 206-222, **1959**.
30. Liu, K.; Li, G. R.; Wang, X. H.; Wang, F. S. *Length Dependence of Electron Conduction for Oligo(1,4-Phenylene Ethynylene)s: A Conductive Probe-Atomic Force Microscopy Investigation*. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 4342-4349, **2008**.
31. Liang, T.; Naitoh, Y.; Horikawa, M.; Ishida, T.; Mizutani, W. *Fabrication of Steady Junctions Consisting of α , ω Bis(Thioacetate) Oligo(*p*-Phenylene Vinylene)s in Nanogap Electrodes*. *Journal of the American Chemical Society* 128, 13720-13726, **2006**.
32. Kankate, L.; Turchanin, A.; Götzhäuser, A. *On the Release of Hydrogen from the S-H Groups in the Formation of Self-Assembled Monolayers of Thiols*. *Langmuir* 25, 10435-10438, **2009**.
33. Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Attenuation Lengths of Photoelectrons in Hydrocarbon Films*. *Journal of Physical Chemistry* 93, 1670-1673, **1989**.
34. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties*. *Langmuir* 27, 3600-3610, **2011**.
35. Haiss, W.; Lackey, D.; Sass, J. K.; Besocke, K. H. *Atomic Resolution Scanning Tunneling Microscopy Images of Au(111) Surfaces in Air and Polar Organic Solvents*. *The Journal of Chemical Physics* 95, 2193-2196, **1991**.
36. Holmlin, R. E.; Haag, R.; Chabinyk, M. L.; Ismagilov, R. F.; Cohen, A. E.; Terfort, A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *Electron Transport through Thin Organic Films in Metal-Insulator-Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers*. *Journal of the American Chemical Society* 123, 5075-5085, **2001**.
37. Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Höbenreich, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Redox State Dependence of Single Molecule Conductivity*. *Journal of the American Chemical Society* 125, 15294-15295, **2003**.
38. Haiss, W.; Nichols, R. J.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. *Measurement of Single Molecule Conductivity using the Spontaneous Formation of Molecular Wires*. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6, 4330-4337, **2004**.
39. Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; García-Suárez, V. M.; Lambert, C. J. *Oligoene Single Molecule Wires*. *Journal of the American Chemical Society* 131, 15647-15654, **2009**.
40. Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L. J.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Bethell, D.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *Single Molecule Conductance of Porphyrin Wires with Ultralow Attenuation*. *Journal of the American Chemical Society* 130, 8582-8583, **2008**.
41. Haiss, W.; Martín, S.; Leary, E.; Zalinge, H. v.; Higgins, S. J.; Bouffier, L.; Nichols, R. J. *Impact of Junction Formation Method and Surface Roughness on Single Molecule Conductance*. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 5823-5833, **2009**.
42. Ashwell, G. J.; Urasinska, B.; Tyrrell, W. D. *Molecules that Mimic Schottky Diodes*. *Physical Chemistry Chemical Physics* 8, 3314-3319, **2006**.
43. Sek, S.; Misicka, A.; Swiatek, K.; Maicka, E. *Conductance of α -Helical Peptides Trapped within Molecular Junctions*. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 19671-19677, **2006**.
44. Sek, S. *Two Metal-Molecule Binding Modes for Peptide Molecular Junctions*. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 12860-12865, **2007**.
45. Xu, B.; Tao, N. J. *Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions*. *Science* 301, 1221-1223, **2003**.

46. Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, H. B.; Mayor, M.; Löhneysen, H. v. *Driving Current through Single Organic Molecules*. Physical Review Letters *88*, 176804 (1-4), **2002**.
47. Ashwell, G. J.; Wierzchowicz, P.; Phillips, L. J.; Collins, C. J.; Gigon, J.; Robinson, B. J.; Finch, C. M.; Grace, I. R.; Lambert, C. J.; Buckle, P. D.; Ford, K.; Wood, B. J.; Gentle, I. R. *Functional Molecular Wires*. Physical Chemistry Chemical Physics *10*, 1859-1866, **2008**.
48. Ashwell, G. J.; Stokes, R. J. *Do Alkyl Tunnelling Barriers Contribute to Molecular Rectification?* Journal of Materials Chemistry *14*, 1228-1230, **2004**.
49. Simmons, J. *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*. Journal of Applied Physics *34*, 1793-1803, **1963**.
50. Akkerman, H. B.; Naber, R. C. G.; Jongbloed, B.; van Hal, P. A.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B. *Electron Tunneling through Alkanedithiol Self-Assembled Monolayers in Large-Area Molecular Junctions*. Proceedings of the National Academy of Sciences *104*, 11161-11166, **2007**.
51. Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A. *Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices*. Physical Review B *68*, 035416 (1-7), **2003**.
52. Haiss, W.; Martin, S.; Scullion, L. E.; Bouffier, L.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *Anomalous Length and Voltage Dependence of Single Molecule Conductance*. Physical Chemistry Chemical Physics *11*, 10831-10838, **2009**.
53. Li, X.; He, J.; Hihath, J.; Xu, B.; Lindsay, S. M.; Tao, N. *Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule-Electrode Contacts*. Journal of the American Chemical Society *128*, 2135-2141, **2006**.
54. Liu, K.; Wang, X.; Wang, F. *Probing Charge Transport of Ruthenium-Complex-Based Molecular Wires at the Single-Molecule Level*. ACS Nano *2*, 2315-2323, **2008**.
55. Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. *Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy*. ACS Nano *2*, 827-832, **2008**.
56. Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *Fabrication and Characterization of Metal-Molecule-Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy*. Journal of the American Chemical Society *123*, 5549-5556, **2001**.
57. Chu, C.; Na, J.; Parsons, G. N. *Conductivity in Alkylamine/Gold and Alkanethiol/Gold Molecular Junctions Measured in Molecule/Nanoparticle/Molecule Bridges and Conducting Probe Structures*. Journal of the American Chemical Society *129*, 2287-2296, **2007**.
58. Ko, C.; Huang, M.; Fu, M.; Chen, C. *Superior Contact for Single-Molecule Conductance: Electronic Coupling of Thiolate and Isothiocyanate on Pt, Pd, and Au*. Journal of the American Chemical Society *132*, 756-764, **2010**.
59. Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Vonlanthen, D.; Bürkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *Single-Molecule Junctions Based on Nitrile-Terminated Biphenyls: A Promising New Anchoring Group*. Journal of the American Chemical Society *133*, 184-187, **2011**.
60. Martín, S.; Grace, I.; Bryce, M. R.; Wang, C.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Higgins, S. J.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. *Identifying Diversity in Nanoscale Electrical Break Junctions*. Journal of the American Chemical Society *132*, 9157-9164, **2010**.
61. Kamenetska, M.; Koentopp, M.; Whalley, A. C.; Park, Y. S.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. *Formation and Evolution of Single-Molecule Junctions*. Physical Review Letters *102*, 126803 (1-4), **2009**.
62. Beebe, J. M.; Engelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *Contact Resistance in Metal-Molecule-Metal Junctions Based on Aliphatic SAMs: Effects of Surface Linker and Metal Work Function*. Journal of the American Chemical Society *124*, 11268-11269, **2002**.
63. Kim, B.; Choi, S. H.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *Molecular Tunnel Junctions Based on π -Conjugated Oligoacene Thiols and Dithiols between Ag, Au, and Pt Contacts: Effect of Surface Linking Group and Metal Work Function*. Journal of the American Chemical Society *133*, 19864-19877, **2011**.
64. Yasuda, S.; Yoshida, S.; Sasaki, J.; Okutsu, Y.; Nakamura, T.; Taninaka, A.; Takeuchi, O.; Shigekawa, H. *Bond Fluctuation of S/Se Anchoring Observed in Single-Molecule Conductance Measurements using the Point Contact Method with Scanning Tunneling Microscopy*. Journal of the American Chemical Society *128*, 7746-7747, **2006**.
65. Kim; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *Correlation between HOMO Alignment and Contact Resistance in Molecular Junctions: Aromatic Thiols Versus Aromatic Isocyanides*. Journal of the American Chemical Society *128*, 4970-4971, **2006**.
66. Venkataraman, L.; Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Electronics and Chemistry: Varying Single-Molecule Junction Conductance using Chemical Substituents*. Nano Letters *7*, 502-506, **2007**.
67. Martín, S.; Haiss, W.; Higgins, S.; Cea, P.; López, M. C.; Nichols, R. J. *A Comprehensive Study of the Single Molecule Conductance of α,ω -Dicarboxylic Acid-Terminated Alkanes*. The Journal of Physical Chemistry C *112*, 3941-3948, **2008**.
68. Buschbeck, R.; Low, P. J.; Lang, H. *Homoleptic Transition Metal Acetylides*. Coordination Chemistry Reviews *255*, 241-272, **2011**.

69. Maity, P.; Tsunoyama, H.; Yamauchi, M.; Xie, S.; Tsukuda, T. *Organogold Clusters Protected by Phenylacetylene*. Journal of the American Chemical Society *133*, 20123-20125, **2011**.
70. Konkolewicz, D.; Gaillard, S.; West, A. G.; Cheng, Y. Y.; Gray-Weale, A.; Schmidt, T. W.; Nolan, S. P.; Perrier, S. *Luminescent Hyperbranched Polymers: Combining Thiol-Yne Chemistry with Gold-Mediated C-H Bond Activation*. Organometallics *30*, 1315-1318, **2011**.
71. Tao, F.; Xu, G. Q. *Attachment Chemistry of Organic Molecules on Si(111)-7×7*. Accounts of Chemical Research *37*, 882-893, **2004**.
72. Stewart, M. P.; Buriak, J. M. *Exciton-Mediated Hydrosilylation on Photoluminescent Nanocrystalline Silicon*. Journal of the American Chemical Society *123*, 7821-7830, **2001**.
73. Luo, L.; Frisbie, C. D. *Length-Dependent Conductance of Conjugated Molecular Wires Synthesized by Stepwise "Click" Chemistry*. Journal of the American Chemical Society *132*, 8854-8855, **2010**.
74. Ciampi, S.; Böcking, T.; Kilian, K. A.; James, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. *Functionalization of Acetylene-Terminated Monolayers on Si(100) Surfaces: A Click Chemistry Approach*. Langmuir *23*, 9320-9329, **2007**.
75. Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science*. Macromolecular Rapid Communications *28*, 15-54, **2007**.
76. Kushmerick, J. G.; Whitaker, C. M.; Pollack, S. K.; Schull, T. L.; Shashidhar, R. *Tuning Current Rectification Across Molecular Junctions*. Nanotechnology , *15*, S489-S493, **2004**.
77. Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*. Journal of the American Chemical Society *105*, 4481-4483, **1983**.
78. Mirkhalaf, F.; Paprotny, J.; Schiffrin, D. J. *Synthesis of Metal Nanoparticles Stabilized by Metal-Carbon Bonds*. Journal of the American Chemical Society *128*, 7400-7401, **2006**.
79. Griffete, N.; Herbst, F.; Pinson, J.; Ammar, S.; Mangeney, C. *Preparation of Water-Soluble Magnetic Nanocrystals using Aryl Diazonium Salt Chemistry*. Journal of the American Chemical Society *133*, 1646-1649, **2011**.
80. Chen, W.; Zuckerman, N. B.; Kang, X.; Ghosh, D.; Konopelski, J. P.; Chen, S. *Alkyne-Protected Ruthenium Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C *114*, 18146-18152, **2010**.
81. Ratheesh Kumar, V. K.; Gopidas, K. R. *Palladium Nanoparticle-Cored G1-Dendrimer Stabilized by Carbon-Pd Bonds: Synthesis, Characterization and use as Chemoselective, Room Temperature Hydrogenation Catalyst*. Tetrahedron Letters *52*, 3102-3105, **2011**.
82. Laurentius, L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Kovalenko, A.; Du, R.; Lopinski, G. P.; McDermott, M. T. *Diazonium-Derived Aryl Films on Gold Nanoparticles: Evidence for a Carbon-Gold Covalent Bond*. ACS Nano *5*, 4219-4227, **2011**.
83. Oliveira, O. N.; Bonardi, C. *The Surface Potential of Langmuir Monolayers Revisited*. Langmuir *13*, 5920-5924, **1997**.
84. Teixeira, A. C. T.; Gonçalves da Silva, A. M. P. S.; Fernandes, A. C. *Phase Behaviour of Stearic Acid-Stearonitrile Mixtures: A Thermodynamic Study in Bulk and at the Air-Water Interface*. Chemistry and Physics of Lipids *144*, 160-171, **2006**.
85. Pera, G.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Oriol, L.; López, M. C.; Royo, F. M. *Preparation and Characterization of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films from a Pyridine-Terminated Stilbene*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects *367*, 121-128, **2010**.
86. Cea, P.; López, M. C.; Martín, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. *The use of Cyclic Voltammetry to Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Films an Advanced Undergraduate Laboratory Experiment in Surface Science and Nanomaterials Chemistry*. Journal of Chemical Education *86*, 723-725, **2009**.
87. Xia, W.; Minch, B. A.; Carducci, M. D.; Armstrong, N. R. *LB Films of Rodlike Phthalocyanine Aggregates: Specular X-Ray Reflectivity Studies of the Effect of Interface Modification on Coherence and Microstructure*. Langmuir *20*, 7998-8005, **2004**.
88. Classen, T.; Lingensfelder, M.; Wang, Y.; Chopra, R.; Virojanadara, C.; Starke, U.; Costantini, G.; Fratesi, G.; Fabris, S.; de Gironcoli, S.; Baroni, S.; Haq, S.; Raval, R.; Kern, K. *Hydrogen and Coordination Bonding Supramolecular Structures of Trimesic Acid on Cu(110)*. The Journal of Physical Chemistry A *111*, 12589-12603, **2007**.
89. Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Relationships between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination*. Coordination Chemistry Reviews *33*, 227-250, **1980**.
90. Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *From Tunneling to Hopping: A Comprehensive Investigation of Charge Transport Mechanism in Molecular Junctions Based on Oligo(p-Phenylene Ethynylene)s*. ACS Nano *3*, 3861-3868, **2009**.
91. Tang, Z.; Hicks, R. K.; Magyar, R. J.; Tretiak, S.; Gao, Y.; Wang, H. *Synthesis and Characterization of Amphiphilic Phenylene Ethynylene Oligomers and their Langmuir-Blodgett Films*. Langmuir *22*, 8813-8820, **2006**.
92. Ikegami, K. *Dye Aggregates Formed in Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Merocyanine Dyes*. Current Applied Physics *6*, 813-819, **2006**.

93. Hirano, Y.; Tokuoka, Y.; Kawashima, N.; Ozaki, Y. *Origin of Formation of Blue-Shifted Aggregates Including H-Aggregates in Mixed Langmuir-Blodgett Films of Merocyanine Dye Investigated by Polarized Visible and Infrared Spectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy* **43**, 86-96, **2007**.
94. Ouyang, C.; Chen, S.; Che, B.; Xue, G. *Aggregation of Azo Dye Orange I Induced by Polyethylene Glycol in Aqueous Solution*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **301**, 346-351, **2007**.
95. Karukstis, K. K.; Perelman, L. A.; Wong, W. K. *Spectroscopic Characterization of Azo Dye Aggregation on Dendrimer Surfaces*. *Langmuir* **18**, 10363-10371, **2002**.
96. González-Rodríguez, D.; Schenning, A. P. H. J. *Hydrogen-Bonded Supramolecular π -Functional Materials*. *Chemistry of Materials* **23**, 310-325, **2011**.
97. Luo, J.; Lei, T.; Wang, L.; Ma, Y.; Cao, Y.; Wang, J.; Pei, J. *Highly Fluorescent Rigid Supramolecular Polymeric Nanowires Constructed through Multiple Hydrogen Bonds*. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 2076-2077, **2009**.
98. Gong, B.; Zheng, C.; Skrzypczak-Jankun, E.; Zhu, J. *Two-Dimensional Molecular Layers: Interplay of H-Bonding and Van Der Waals Interactions in the Self-Assembly of N,N'-Dialkylsulfamides*. *Organic Letters* **2**, 3273-3275, **2000**.
99. Das, A.; Molla, M. R.; Banerjee, A.; Paul, A.; Ghosh, S. *Hydrogen-Bonding Directed Assembly and Gelation of Donor-Acceptor Chromophores: Supramolecular Reorganization from a Charge-Transfer State to a Self-Sorted State*. *Chemistry - A European Journal* **17**, 6061-6066, **2011**.
100. Hu, W.; Zhu, N.; Tang, W.; Zhao, D. *Oligo(p-Phenyleneethynylene)s with Hydrogen-Bonded Coplanar Conformation*. *Organic Letters* **10**, 2669-2672, **2008**.
101. Hu, W.; Yan, Q.; Zhao, D. *Oligo(p-Phenylene-Ethynylene)s with Backbone Conformation Controlled by Competitive Intramolecular Hydrogen Bonds*. *Chemistry - A European Journal* **17**, 7087-7094, **2011**.
102. Villares, A. *Fabricación de Hilos Moleculares mediante las Técnicas de Langmuir-Blodgett y de Auto-Ensamblaje*. Tesis Doctoral: Universidad de Zaragoza, Zaragoza, **2008**.
103. Li, N.; Jia, K.; Wang, S.; Xia, A. *Theoretical Study of Spectroscopic Properties of Dimethoxy-p-Phenylene-Ethynylene Oligomers: Planarization of the Conjugated Backbone*. *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 9393-9398, **2007**.
104. Chu, Q.; Pang, Y. *Molecular Aggregation of Poly[(1,3-Phenyleneethynylene)-Alt-Oligo(2,5-Dialkoxy-1,4-Phenyleneethynylene)]: Effects of Solvent, Temperature, and Polymer Conformation*. *Macromolecules* **36**, 4614-4618, **2003**.
105. Liu, W.; Yang, X.; Huang, W. *Catalytic Properties of Carboxylic Acid Functionalized-Polymer Microsphere-Stabilized Gold Metallic Colloids*. *Journal of Colloid and Interface Science* **304**, 160-165, **2006**.
106. Chiang, Y. C.; Lin, W. H.; Chang, Y. C. *The Influence of Treatment Duration on Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by H₂SO₄/HNO₃ Oxidation*. *Applied Surface Science* **257**, 2401-2410, **2011**.
107. Haiss, W.; Wang, C.; Grace, I.; Batsanov, A. S.; Schiffrin, D. J.; Higgins, S. J.; Bryce, M. R.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. *Precision Control of Single-Molecule Electrical Junctions*. **5**, 995-1002, **2006**.
108. Haiss, W.; Wang, C.; Jitchati, R.; Grace, I.; Martín, S.; Batsanov, A. S.; Higgins, S. J.; Bryce, M. R.; Lambert, C. J.; Jensen, P. S. *Variable Contact Gap Single-Molecule Conductance Determination for a Series of Conjugated Molecular Bridges*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 374119 (1-9), **2008**.
109. Frederiksen, T.; Munuera, C.; Ocal, C.; Brandbyge, M.; Paulsson, M.; Sanchez-Portal, D.; Arnau, A. *Exploring the Tilt-Angle Dependence of Electron Tunneling Across Molecular Junctions of Self-Assembled Alkanethiols*. *ACS Nano* **3**, 2073-2080, **2009**.
110. Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. *Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules*. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 15874-15881, **2006**.

CAPÍTULO 4. ENSAMBLAJES DE HILOS MOLECULARES ORGANOMETÁLICOS

GENERACIÓN DEL ELECTRODO METÁLICO SUPERIOR

4.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha prestado gran atención a diversos materiales que se designa bajo la denominación común de hilos moleculares. Los hilos moleculares se definen como moléculas individuales comúnmente lineales, que poseen una estructura conjugada, de manera que los electrones deslocalizados son capaces de conducir la corriente unidimensionalmente de un punto a otro. Por lo tanto, estos compuestos permiten conectar dispositivos moleculares tales como transistores electrónicos, interruptores moleculares, o sensores químicos.^{1, 2} Una familia particularmente interesante de hilos moleculares es la formada por derivados del fenilenedinileno, que presentan un sistema π altamente conjugado que permite el transporte de corriente eléctrica a través de su eje molecular. Sin embargo, existe una gran cantidad de compuestos, tales como nanotubos de carbono, ADN y porfirinas, entre otros, que actúan como hilos moleculares. En la búsqueda de una mejora continua del transporte electrónico, recientemente, se han incorporado a estos hilos moleculares metales de transición. Estos hilos exhibieron una conductancia superior que la del sistema orgánico análogo, debido a la existencia de un fuerte acoplamiento electrónico entre el centro metálico y el ligando orgánico conjugado.^{3, 4} Asimismo, las propiedades electrónicas de este tipo de hilos organometálicos pueden modularse variando cualquier ligando auxiliar presente en el centro metálico, o modificando los estados de oxidación del metal, o el propio metal.^{5, 7} Un atractivo adicional de estos hilos moleculares organometálicos es la fusión de la parte orgánica con la inorgánica para la construcción de dispositivos metal-molécula-metal prácticamente en un solo paso. En los últimos años nuestro grupo ha adquirido la experiencia necesaria para el ensamblaje de una gran variedad de derivados OPE tanto por la metodología de LB como SA, pero aún no se ha logrado la deposición eficiente del electrodo metálico superior, siendo un obstáculo importante para el desarrollo nanotecnológico de la electrónica molecular como, se ha mencionado en el Capítulo 1. En la exploración de soluciones para este problema, esta clase de hilos moleculares organometálicos abre nuevas estrategias hacia la generación del electrodo superior “*in situ*” a partir del átomo metálico que contiene en su estructura.

Aunque en la literatura se evidencia que diferentes centros metálicos pueden incorporarse al esqueleto orgánico (Au, Pt, Ru, Co, Ni),⁷⁻¹⁰ en este caso se ha elegido el oro, ya que es un metal de transición particularmente interesante en electrónica molecular. Los electrodos de oro son excelentes conductores, relativamente dúctiles y libres de problemas de

oxidación. El Au(111) ofrece superficies atómicamente planas y altamente reproducibles convirtiéndose en sustratos sólidos muy adecuados para la exploración de los contactos metal-molécula. El descubrimiento de fenómenos de autoensamblaje (SA) con la participación de tioles y superficies de oro, y su utilización en la preparación de películas orgánicas ultradelgadas, SAM, ha reforzado la posición del oro como el metal de elección para electrónica molecular. Finalmente, las nanopartículas y clústeres de oro bien caracterizados ofrecen una infinidad de posibilidades ópticas y electrónicas, siendo otra fuente potencial de contactos metal-molécula.¹¹

Se espera que los átomos de oro metálico Au(0), con una configuración electrónica $5d^{10}6s^1$ formen enlaces covalentes; la molécula Au₂ ha sido observada en fase gas. Asimismo, pueden esperarse enlaces covalentes entre centros de Au(II), cuya capa de valencia tiene la configuración electrónica, $5d^9$. Sin embargo, es más sorprendente encontrar que compuestos de Au(I) ($5d^{10}$) exhiban sistemáticamente una fuerte tendencia a interactuar con átomos de oro a distancias más largas que las del oro sólido pero significativamente más cortas que la suma de los radios de van der Waals (2,7 - 3,3 Å).¹² Esta interacción entre complejos de Au(I) de capa completa ha sido denominada por H. Schmidbaur como “atracción aurofílica”.¹³ Esta interacción se manifiesta más a menudo en la formación de dímeros entre complejos lineales de oro o en cadenas de polímero (Figura 4.1). Las esferas de coordinación de los complejos pueden estar orientadas con cualquier ángulo diedro desde 0° (paralelo) hasta 180° (antiparalelo), y la interacción puede ser intramolecular o intermolecular. La energía asociada a esta interacción aurofílica ha sido comparada con la de los enlaces por puente de hidrógeno.

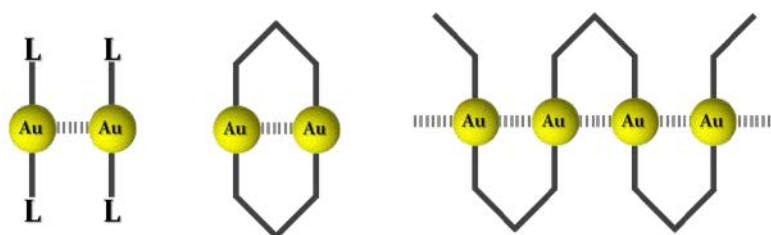


Figura 4.1. Algunas estructuras que muestran interacciones aurofílicas: en un dímero intermolecular, dímero intramolecular y polímero.

Se puede plantear una metodología alternativa para la fabricación del electrodo superior que consiste en ensamblar moléculas orgánicas altamente conjugadas como las expuestas en el Capítulo 3 pero con la singularidad de tener incorporado un átomo de oro a la estructura. La finalidad de introducir este átomo es que por medio de un tratamiento de

fotólisis o termólisis posterior al ensamblaje pueda generarse una capa metálica bidimensional sobre la monocapa orgánica, obteniéndose así la tan anhelada estructura tipo “sándwich” metal-monocapa orgánica-metal.

En este capítulo se presentan en detalle el estudio del ensamblaje y del tratamiento para la generación del electrodo metálico superior de dos compuestos organometálicos el [1-isociano-4-metoxi-benceno][4-amino-feniletinil]-oro y el [2-isociano-1,3-dimetilbenceno][4-(4'-amino-feniletinil)-feniletinil]-oro, abreviados como G-PEA e IBERO respectivamente, Figura 4.2. Las moléculas poseen un esqueleto aromático compuesto por uno o dos anillos bencénicos separados por un triple enlace que conecta la parte hidrofílica ($-\text{NH}_2$) con el átomo de oro. Con el fin de proteger al átomo metálico de posibles reacciones químicas que pudiesen impedir la formación de verdaderas monocapas en la interfase aire-agua, éste se encuentra unido a una parte orgánica, distinta de la que se encuentra en contacto con el extremo que contiene el grupo funcional hidrofílico, que para el G-PEA es $\text{Me}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$ y para el IBERO, *m*-xileno- $\text{C}\equiv\text{N}$. Al igual que las moléculas estudiadas en el capítulo anterior la parte hidrofílica permite el anclaje de la molécula sobre la superficie acuosa y proporciona la estabilidad de la película de Langmuir sobre la interfase aire-agua. La síntesis de estos compuestos fue llevada a cabo en el *Departamento de Química* de la *Universidad de Durham* (Reino Unido) en el grupo de investigación del *Prof. Paul J. Low* durante la estancia de investigación realizada por un miembro del grupo de investigación Platón.

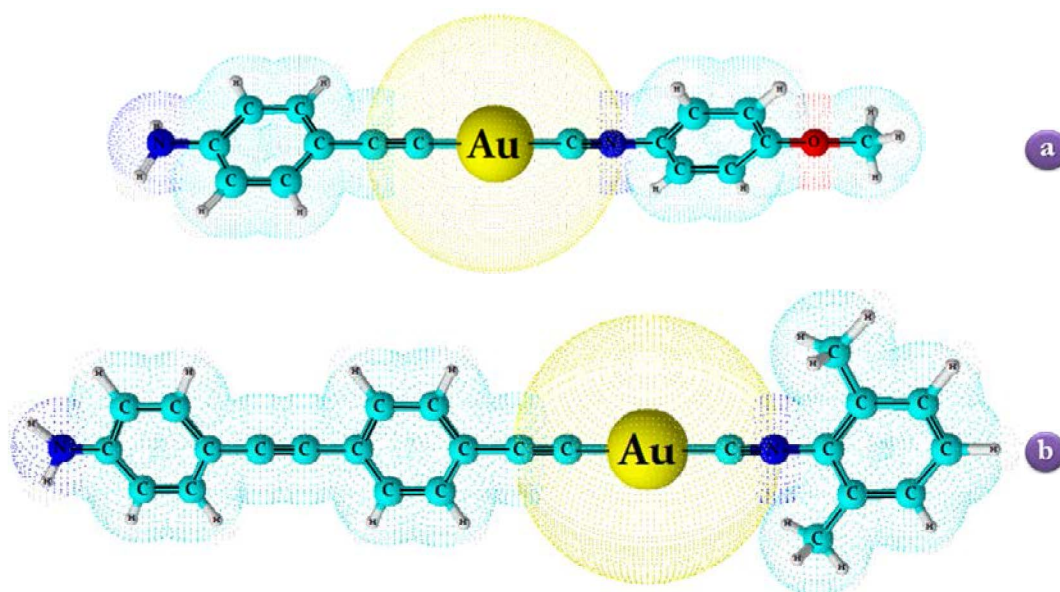


Figura 4.2. (a) Estructura química del compuesto organometálico [1-isociano-4-methoxi-benceno][4-amino-feniletinil] (abreviado como G-PEA) y (b) del [2-isociano-1,3-dimetilbenceno]-[4-(4'-amino-feniletinil)-feniletinil]-oro (abreviado como IBERO).

El objetivo de utilizar estos dos compuestos es estudiar si la longitud de la fracción orgánica que forma el dispositivo metal-molécula-metal influye en la calidad de la generación del electrodo superior y si la metodología propuesta es dependiente de la fracción orgánica que protege el átomo de oro. Asimismo, estos compuestos se ensamblarán sobre el sustrato o electrodo inferior mediante la técnica de LB.

Recientemente Chico y col,¹⁴ han publicado que compuestos organometálicos conteniendo la estructura $R_1-N\equiv C-Au-C\equiv C-R_2$, muy similar a la de nuestros compuestos organometálicos, pueden romperse en disolución orgánica con el tratamiento adecuado, generándose NP de Au que se estabilizan rodeándose por las “contrapartes” orgánicas del compuesto original ($R_1-N\equiv C-$ y $R_2-C\equiv C-C\equiv C-R_2$). Por ello, la hipótesis de trabajo para generar el electrodo superior a partir de estos compuestos organometálicos se basa en la idea llevada por Chico y col con la novedad de realizarla en fase sólida en vez de en disolución, lo que no nos consta que haya sido publicado previamente. Así, una vez el compuesto organometálico se haya ensamblado apropiadamente mediante la técnica LB, se plantearán varias estrategias, como son tratamientos de fotólisis y/o termólisis, para lograr la generación del electrodo metálico superior tal y como se verá a lo largo de este capítulo. No obstante, debemos tener en cuenta que al someter las películas LB de los compuestos organometálicos a estos tratamientos pueden suceder varios procesos:

- Que el grupo funcional de anclaje no esté quimisorbido, con lo cual la película completa sería eliminada del sustrato durante el tratamiento de fotólisis o termólisis y su posterior lavado.
- Que los enlaces que mantienen unido el oro a la estructura orgánica ($R_1-N\equiv C-Au-C\equiv C-R_2$) no se rompan, con lo cual no se generaría el Au(0).
- Que los enlaces que mantienen unido el oro a la estructura orgánica se rompan ($R_1-N\equiv C-Au-C\equiv C-R_2$) generando nanopartículas de Au, y en cuyo caso también podrían existir varias posibilidades:
 - a) Que el grupo $R_1-N\equiv C-$ se quimisorba sobre el Au(0) y quede retenido sobre la superficie de la película, con lo que tampoco se estaría generando el electrodo metálico superior, ya que el Au(0) generado queda cubierto por otra capa orgánica.

- b) Que tanto el Au(0) como el grupo $R_1-N\equiv C-$ sean arrastrados durante el proceso subsiguiente de lavado, en cuyo caso se perdería el posible electrodo metálico superior.
- c) Que el grupo $R_1-N\equiv C-$ sea arrastrado durante el proceso de lavado pero el Au(0) quede quimisorbido al otro grupo orgánico ($-C\equiv C-R_2$) y que este a su vez se mantenga absorbido sobre el sustrato.

De todas las posibilidades enumeradas anteriormente, solo interesa la última (la c), ya que proporcionaría una alternativa para la fabricación del electrodo metálico superior en dispositivos metal-molécula-metal. En la Figura 4.3 se muestra un esquema representativo del proceso buscado para la generación del electrodo metálico superior.

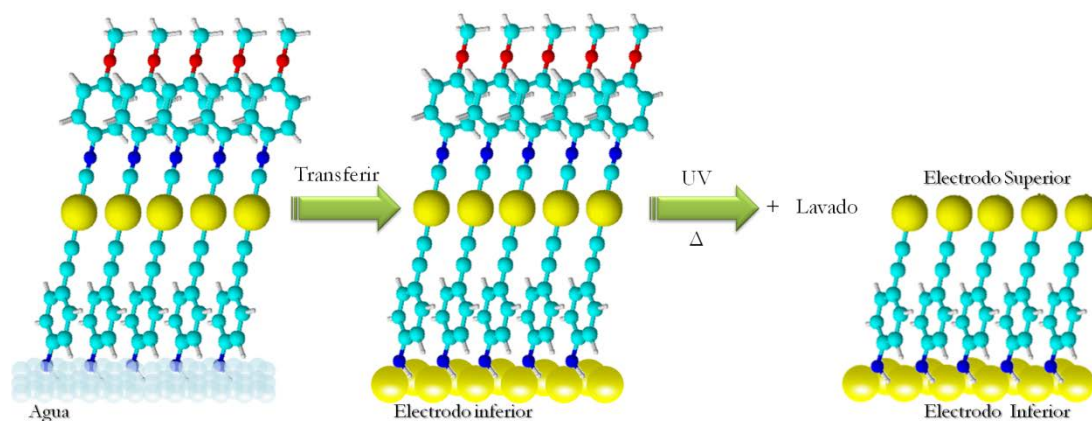


Figura 4.3. Etapas secuenciales para la construcción de un dispositivo tipo sándwich usando un compuesto organometálico.

4.2. ENSAMBLAJE DEL G-PEA

La primera molécula presentada y estudiada en esta sección fue la abreviada como G-PEA. Antes de ensamblar este compuesto en la interfase aire-agua se presenta su caracterización en disolución para conocer algunas particularidades importantes que pueden afectar a la fabricación de la película.

4.2.1. Caracterización en disolución

La molécula G-PEA se disuelve tanto en disolventes polares (cloroformo o etanol) como no polares (hexano y ciclohexano), aunque en estos últimos la solubilidad es más baja. Dado que se utilizará la técnica LB para ensamblar este compuesto sobre sustratos sólidos y que el cloroformo es un disolvente que cumple muy bien las especificaciones necesarias para esta técnica, será el usado para realizar la caracterización en disolución de este compuesto por espectroscopia UV-vis.

El intervalo de concentraciones utilizado en la caracterización de la disolución de G-PEA por UV-vis va desde $5 \cdot 10^{-5}$ M hasta $1 \cdot 10^{-6}$ M y los espectros de absorción UV-vis se muestran en la Figura 4.4. En dicho rango de concentraciones se cumple la ley de Lambert-Beer como puede observarse en el recuadro derecho de la Figura 4.4 y por lo tanto se considera que las disoluciones de G-PEA en este rango de concentraciones se encuentran libres de agregados 3D. La cuantificación de la dependencia de la absorbancia respecto a la concentración, se determinó empleando la ley de Lambert-Beer como se describió anteriormente. Dado que el paso óptico de la celda utilizada para registrar los espectros de absorción UV-vis es de 1 cm, la representación de la concentración de la disolución frente a la absorbancia máxima permite obtener el coeficiente de absorción molar a partir de la pendiente de la recta, lo que conduce a un valor de $35100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la banda de 272 nm y de $27600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la banda de 311 nm.

Los espectros, como ya se ha mencionado, presentan dos bandas con un máximo de absorción a 272 nm y 311 nm. Estas bandas pueden ser asignadas a las transiciones intraligando (LI) $\pi-\pi^*$ de los ligandos isociano ($\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$) y acetilénico ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$).^{15,23}

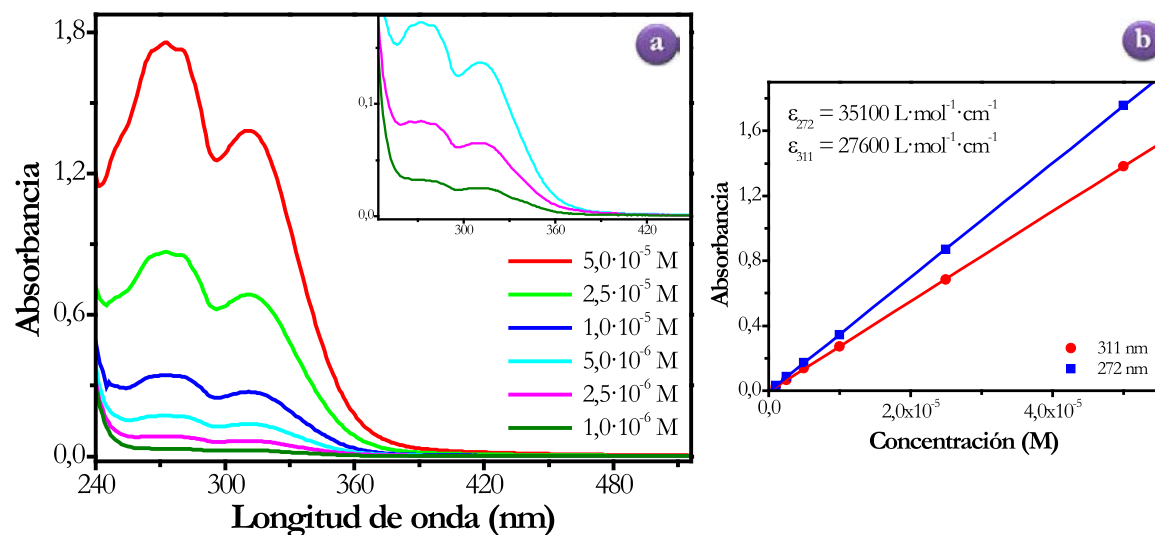


Figura 4.4. (a) Espectros UV-vis del G-PEA en CHCl_3 registrados a distintas concentraciones. (b) Representación de la absorbancia frente a la concentración, la línea recta corresponde al ajuste lineal de los puntos experimentales en el rango de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

4.2.2. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir

Se realizaron ensayos preliminares para determinar las condiciones óptimas de preparación de las películas de G-PEA en la interfase aire-agua. La influencia de la concentración fue evaluada por el análisis de la isoterma π - A . Las isotermas π - A para la película de G-PEA fueron preparadas a partir de dos concentraciones dentro del rango de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, $5,0 \cdot 10^{-5}$ M y $1,0 \cdot 10^{-5}$ M. La disolución de G-PEA para cada caso fue dispersada sobre una subfase de agua Milli-Q y las isotermas registradas durante la compresión de la monocapa se muestran en la Figura 4.5.

La isoterma obtenida con la disolución más concentrada ($5,0 \cdot 10^{-5}$ M) se caracteriza por presentar una presión cercana a cero en el rango $2,29$ - $0,20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, produciéndose el despegue de esta a aproximadamente $0,20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ donde se produce un aumento rápido de la presión superficial aunque sin alcanzar valores elevados de esta. Por otro lado, la isoterma registrada para la película fabricada a partir de la disolución diluida se caracteriza por exhibir un rango de presión cercano a cero desde $2,29$ hasta $0,45 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, con el despegue y la transición de la fase gas a líquido expandido a un área próxima a los $0,45 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, a partir de esta área por molécula tiene lugar un aumento gradual de la presión superficial a medida que se comprime la monocapa.

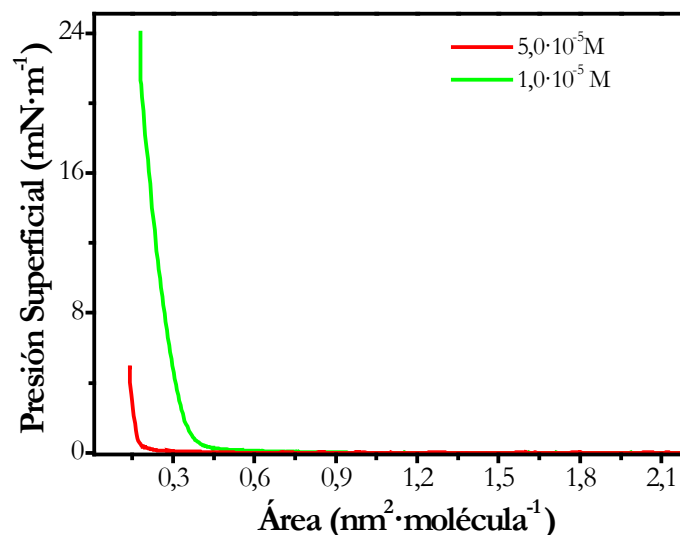


Figura 4.5. Isotermas de presión superficial vs. área por molécula de G-PEA en una subfase de agua milli-Q a 20 °C obtenidas a partir de disoluciones con diferente concentración.

Como puede apreciarse en la Figura 4.5 la disminución en la concentración de la disolución de G-PEA provoca un aumento en el área a la cual la isoterma despegó así como la presión superficial final alcanzada, lo que revela la presencia de agregación molecular a mayor concentración. Además, se dispersaron distintos volúmenes de la disolución de concentración $1,0 \cdot 10^{-5}$ M y se observó que, a pesar de variar el volumen dispersado las isotermas eran reproducibles; confirmando que una concentración óptima para ensamblar el G-PEA en la interfase aire-agua es $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, por presentar menos problemas de agregados 3D.

La película de Langmuir fabricada a partir de las condiciones establecidas se caracterizó también mediante microscopia de ángulo Brewster (BAM), isotermas de ΔV - A y espectrofotometría de reflexión UV-vis durante el proceso de compresión.

La Figura 4.6 muestra imágenes obtenidas mediante BAM durante el proceso de compresión. Es importante señalar que a pesar de la tendencia que tienen las moléculas que contienen grupos poliaromáticos a agregarse debido a las fuertes interacciones laterales π - π y el hecho de que en el G-PEA también existe la posibilidad de una interacción aurofílica, no se observan agregados tridimensionales en las imágenes de BAM bajo las condiciones experimentales usadas para la fabricación de estas películas. A la presión superficial $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ la monocapa casi cubre en totalidad la superficie del agua. Un aumento de la compresión, a $16 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, revela que la superficie está cubierta en su totalidad por la monocapa y libre de defectos. A $22 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ la imagen muestra un aumento de brillo lo cual

se asocia a una posición más vertical de las moléculas respecto a la interfase aire-agua, y la presencia de ciertos puntos más brillantes debido posiblemente a colapsos locales.

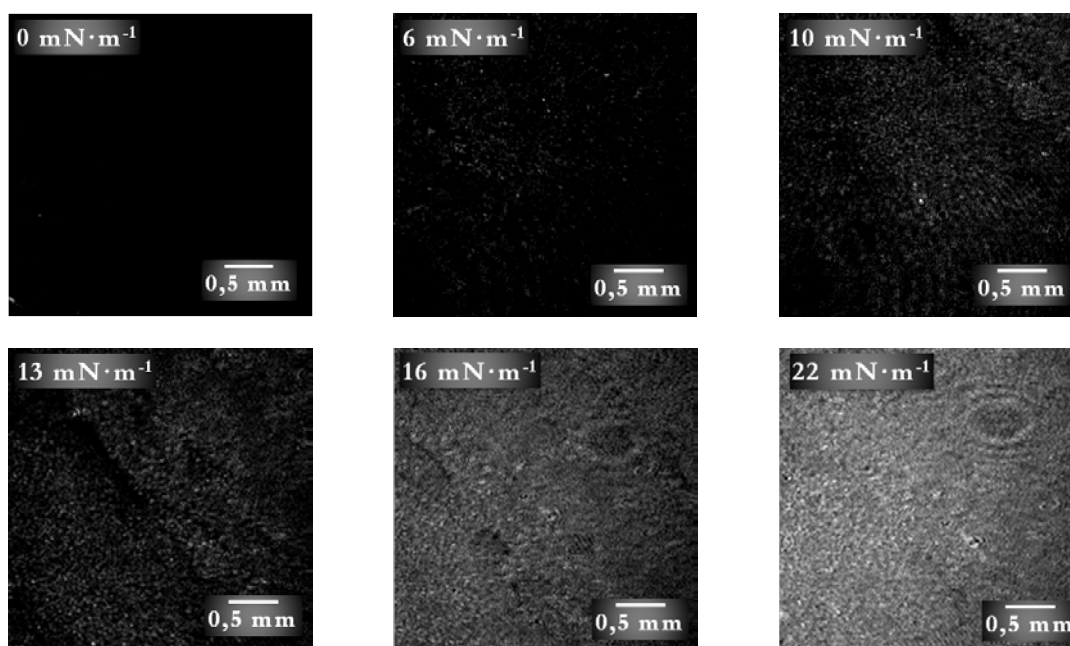


Figura 4.6. Imágenes de BAM de la película de G-PEA en la interfase aire-agua a las presiones superficiales indicadas.

En la Figura 4.7 se muestran las isothermas π - A y ΔV - A de la película de Langmuir, registradas bajo las mismas condiciones en las que fueron obtenidas las imágenes de BAM. El perfil de las dos isothermas es similar aunque, como ya se ha comentado, la técnica de potencial superficial es más sensible a los cambios de orientación molecular y por tal razón el despegue se detecta a un área de $1,10 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ mayor que en la isoterma π - A ($0,45 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$).

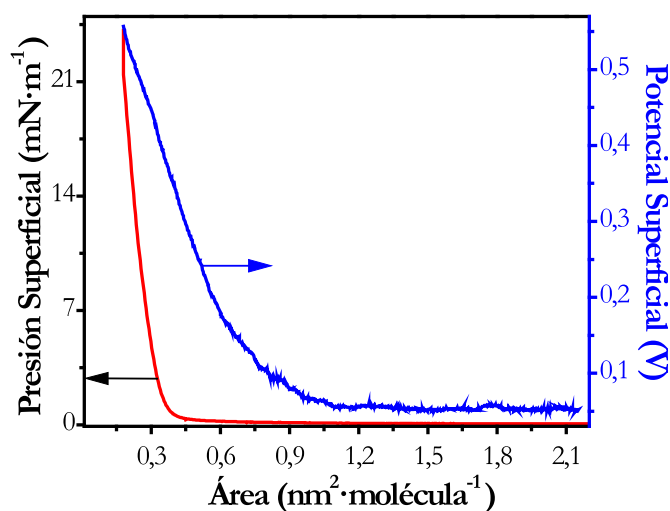


Figura 4.7. Isothermas de presión superficial vs. área por molécula y de potencial superficial vs. área por molécula para una disolución de G-PEA $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en CHCl_3 y usando como subfase agua Milli-Q.

El potencial superficial inicial es de 0,05 V en el inicio de la compresión y permanece casi constante hasta el despegue de la isoterma $\Delta V-A$ a $1,10 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ donde se observa un aumento paulatino hasta un área de $0,55 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ donde tiene lugar un cambio de pendiente asociado a un cambio de orientación de las moléculas en la interfase aire-agua para continuar su aumento gradual hasta el final de la compresión con un valor de potencial de 0,56 V, sin ser detectado el colapso de la monocapa bajo las condiciones estudiadas.

En la Figura 4.8 se muestran los espectros de reflexión obtenidos para la monocapa de G-PEA en las condiciones anteriormente descritas durante los distintos estados de compresión. Los espectros presentan una banda intensa cuyo máximo se encuentra a 285 nm aunque tal banda empieza a observarse desde los 600 nm, y no se desplaza a lo largo del proceso de compresión. Cabe señalar que los espectros de reflexión presentan una única banda, en lugar de las dos que muestran los espectros de absorción UV-vis de la molécula G-PEA en disolución (λ_{max} a 272 y 311 nm, Figura 4.4). Esto podría deberse simplemente a una configuración entre las moléculas que hace que la banda que aparece en disolución a 311 nm quede enmascara por la cola de absorción que se extiende desde los 600 nm, y por tal razón no se aprecia claramente esta banda en el espectro de reflexión UV-vis. En algunos compuestos con centros metálicos se observan estas bandas de absorción intensas con colas remanentes de absorción débiles cuando tienen lugar transferencias de carga entre el metal y el ligando orgánico.^{22,24,25}

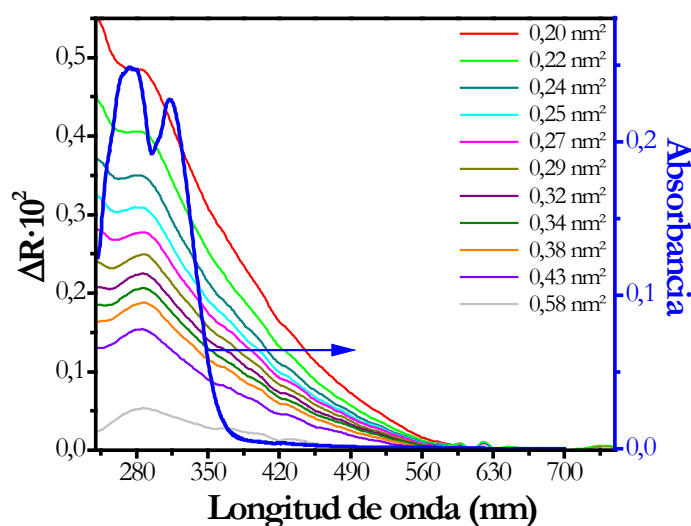


Figura 4.8. Espectros de reflexión UV-vis registrados durante el proceso de compresión de la película de G-PEA.

Asimismo se observa un ligero desplazamiento de la longitud de onda del máximo de reflexión de aproximadamente 13 nm hacia el rojo con respecto al espectro registrado en disolución, es decir de 272 hasta 285 nm. Este desplazamiento al rojo podría deberse a:

- Efecto solvocrómico del disolvente. La posición de los máximos de reflexión de la película en la interfase aire-agua con respecto a los máximos en disolución pueden ser modificados por el cambio de polaridad del medio. Para estudiar este efecto, hay que emplear disolventes con polaridades diferentes por lo que el compuesto organometálico se disolvió en hexano, ciclohexano, cloroformo, hexano + etanol y etanol. Los espectros UV-vis registrados para cada disolvente se muestran en la Figura 4.9.

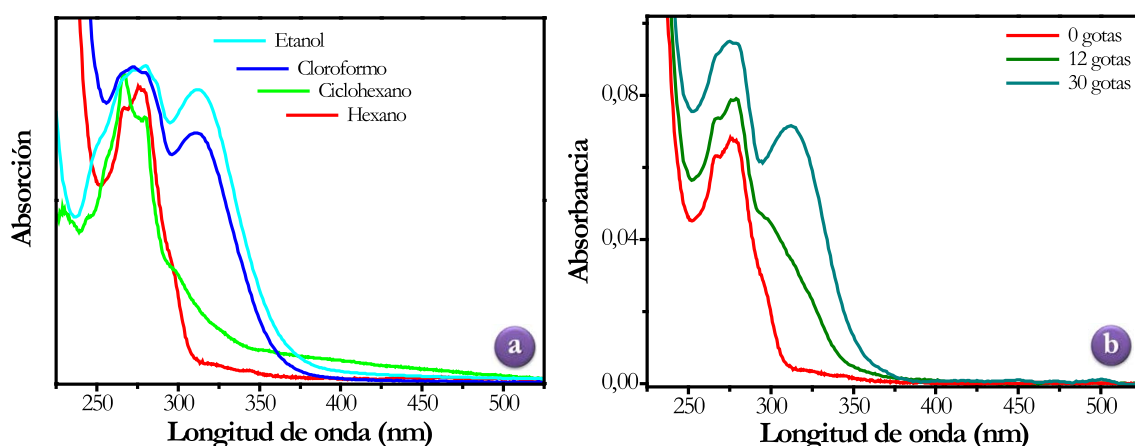


Figura 4.9. (a) Espectros UV-vis del G-PEA en disolventes con diferente polaridad. (b) Espectros UV-vis del G-PEA disuelto en hexano agregando diferentes cantidades de etanol (el volumen de la disolución fue de 2 mL).

En ellos, se observa la desaparición de la banda a 311 nm a medida que el disolvente se hace más apolar. Por otra parte, en disolventes apolares la banda alrededor de los 272 nm presenta un cierto desdoblamiento, lo cual podría indicar la presencia de una estructura vibrónica o simplemente que se puede discernir entre la transición $LI \pi-\pi^*$ para cada uno de los ligandos que tiene este compuesto organometálico.²⁶ Además, cuando se le agrega paulatinamente etanol a la disolución de G-PEA en hexano la banda de más alta energía va apareciendo a medida que se aumenta la cantidad de etanol y el medio se hace más polar (Figura 4.9.b). Este fenómeno puede deberse a un comportamiento de agregación inducido por disolventes apolares, pudiendo ser esta la causa de observar una única banda en los espectros de reflexión, ya que el entorno puede ser más apolar cuando las moléculas se encuentren muy compactas en la interfase aire-agua. Aunque se observa una influencia drástica del disolvente en la forma del espectro, no se aprecia un aparente desplazamiento en la energía de la banda a ~ 272 nm al

cambiar de disolvente, que justifique el desplazamiento observado en la interfase aire-agua respecto a la de la disolución, por lo tanto, el efecto solvatoocrómico no parece ser el responsable de tal desplazamiento aunque sí de la desaparición de una de las bandas.

- Aumento de la conjugación del sistema. Se ha demostrado que puede ocurrir un desplazamiento batocrómico de las bandas cuando aumentan las unidades de fenil-etinileno o las unidades de núcleos metálicos y por lo tanto aumenta en la conjugación.²⁷
²⁹ El G-PEA presenta una característica especial que es la existencia de un átomo de oro en su estructura, que proporciona la capacidad de interactuar aurofílicamente con las moléculas vecinas; estas interacciones son comparables en fortaleza a las interacciones por puente de hidrógeno relevantes en la formación de estructuras supramoleculares como se observó en el Capítulo 3 de esta tesis doctoral.³⁰⁻³³ Este hecho puede generar una estructura supramolecular que resulten en un aumento en la conjugación del sistema, conduciendo a un desplazamiento hacia el rojo de la banda de reflexión UV-vis. Es importante remarcar que en el capítulo anterior, cuando se ensambló el OPE2A en la superficie del agua se observó que los espectros de reflexión UV-vis exhibían un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda respecto a la disolución, al contrario de lo que sucedía para las moléculas NOPEs, HOPEA y otras moléculas similares estudiadas en el grupo (dando lugar a un desplazamiento hipsocrómico).³⁴⁻⁴¹ Este fenómeno fue también atribuido a la generación de una estructura supramolecular por la interacción entre moléculas vecinas mediante enlaces por puente de hidrógeno.
- Formación de agregados bidimensionales de tipo J. Las interacciones aurofílicas favorecen la formación de una gran variedad de agregados y además existe la probabilidad que el grupo amino interactúe con moléculas vecinas por enlaces por puente de hidrógeno, los cuales favorecerían la formación de agregados de tipo J, debido a que proporcionan una disposición molecular adecuada para que se den los enlaces entre moléculas vecinas.⁴²⁻⁴⁴ Por lo que, probablemente, la formación de este tipo de agregados puede ser también responsable del desplazamiento batocrómico observado.

Otra característica observada en los espectros de reflexión UV-vis es que la intensidad de la banda de los espectros aumenta a medida que avanza la compresión debido a que la densidad superficial de las unidades cromóforas aumenta. Para poder eliminar la influencia de la densidad superficial en la respuesta del equipo, los espectros fueron normalizados respecto al área ocupada por cada molécula de G-PEA. En la Figura 4.10 se observa que el valor de ΔR_{norm} aumenta después de que la isoterma π -A despegue. Por lo tanto, cuando el

área por molécula es baja el espectro de reflexión normalizado presenta una intensidad mayor que para áreas por molécula grandes, como consecuencia de una mayor interacción entre el vector momento dipolar de transición de la molécula y el vector campo eléctrico de la radiación incidente.

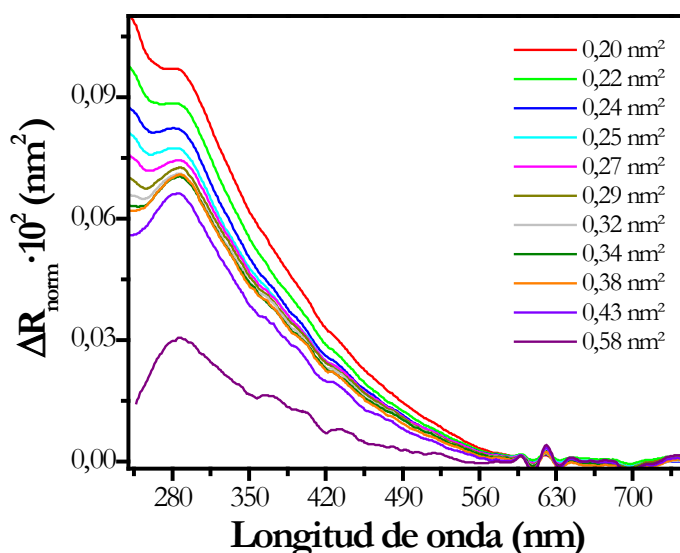


Figura 4.10. Espectros de reflexión UV-vis normalizados registrados durante el proceso de compresión de la película de G-PEA.

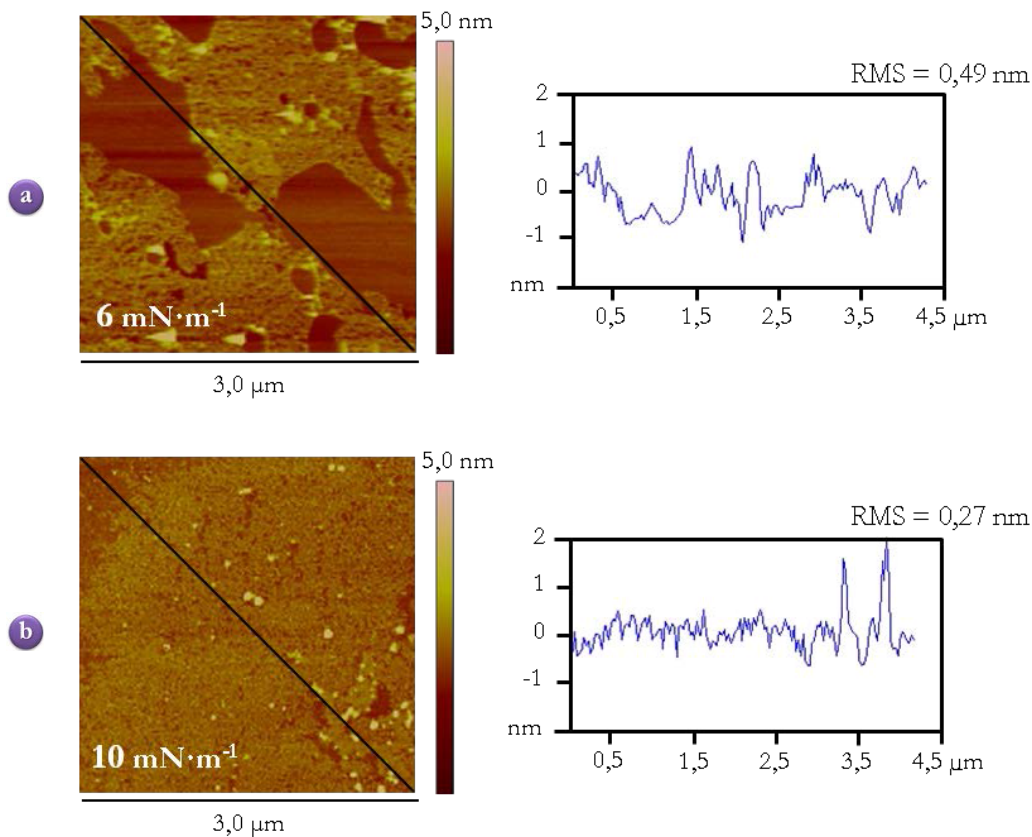
4.2.3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett

Una vez obtenidas las condiciones óptimas para la preparación de monocapas estables y homogéneas de G-PEA y su caracterización en la interfase aire-agua, estas fueron transferidas sobre diferentes sustratos sólidos para fabricar las películas de Langmuir-Blodgett. La transferencia de la película fue realizada mediante el método de deposición vertical a una velocidad de $7 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y tuvo lugar durante la emersión del soporte.

En primer lugar la monocapa de G-PEA fue transferida sobre sustratos de mica, previamente exfoliados, a distintas presiones superficiales para estudiar su topografía mediante la técnica de AFM. Todas las imágenes topográficas fueron registradas a presión y temperatura ambiente después de 48 horas de haberse llevado a cabo el proceso de deposición, asegurándose de este modo un correcto secado de las películas.

En la Figura 4.11 se presentan imágenes de AFM representativas y el análisis de la sección transversal para la película de G-PEA a las presiones superficiales de transferencia de 6, 10, 16 y $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. La imagen de AFM para la película transferida a $6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ muestra

una superficie poco homogénea con zonas de mica sin recubrir en concordancia con las imágenes obtenidas por BAM en la interfase aire-agua. Además poseen un valor de RMS (raíz cuadrática media de la rugosidad) de 0,49 nm, que es muy elevado en comparación al obtenido para monocapas homogéneas. A la presión de transferencia de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ las películas son más homogéneas pero todavía presentan zonas de mica sin cubrir por completo y un RMS de aproximadamente 0,27 nm. Cuando la película de G-PEA es depositada a una presión superficial de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, la superficie está totalmente cubierta por la monocapa. En general, la película es bastante homogénea y presenta rugosidades más bajas, siendo el RMS de 0,20 nm. Aunque se aprecian pequeños dominios que podrían ser debidos a ciertos colapsos locales, no se observa mica desnuda y, por consiguiente, la calidad de la película resulta ser la más idónea para llevar a cabo el proceso de transferencia. A presiones más elevadas, como $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, la película muestra agregados de mayor altura, así como zonas de mica desnuda, debido probablemente a la formación de colapsos locales que no permiten una transferencia óptima de la monocapa desde la interfase aire-agua al sustrato sólido. Corroborando esta poca homogeneidad de la película el valor de rugosidad aumenta hasta un valor de 0,70 nm.



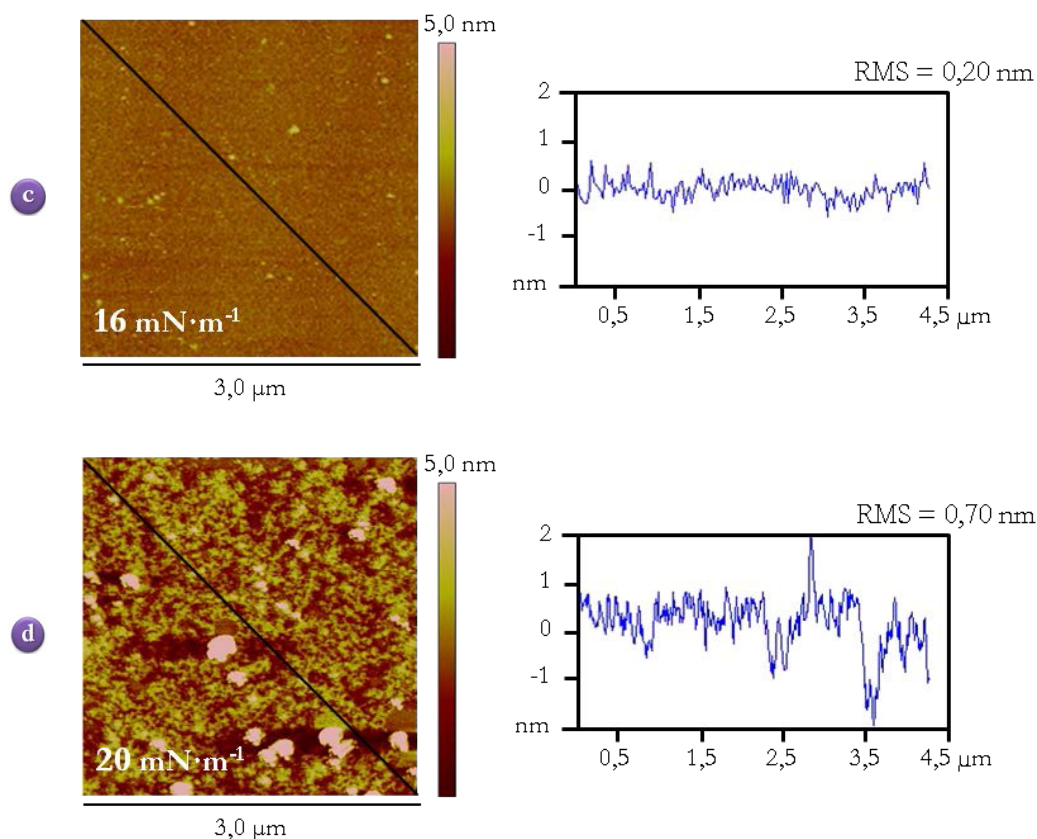


Figura 4.11. Imágenes AFM en 2D y análisis de la sección transversal de las películas monomoleculares de G-PEA transferidas durante la emersión de la mica a las presiones superficiales indicadas.

Continuando con lo anteriormente expuesto, la película de G-PEA fue depositada sobre sustratos de oro y se utilizó la técnica de la voltametría cíclica (CV) para confirmar la calidad de la película sobre este soporte sólido puesto que como ya ha sido comentado anteriormente, la CV es un método rápido e indirecto para detectar la presencia de agujeros, defectos o canales en las películas sólidas transferidas sobre sustratos metálicos.^{45,46}

En Figura 4.12 se observan los voltagramas cíclicos registrados para las películas LB del G-PEA transferidas a las presiones superficiales de 10 , 16 y $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre sustratos de oro, así como el voltagrama correspondiente al electrodo sin recubrir a efectos de comparar el bloqueo que sufre el electrodo al depositar la película de G-PEA. Como se puede apreciar en la figura, el electrodo es en gran parte bloqueado por la monocapa transferida a $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, lo que indica un bajo número de defectos y/o canales en la monocapa, aunque dicho bloqueo no es total. Además, este bloqueo es menos significativo para la presión de transferencia de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y todavía menor para la presión de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, confirmando el comportamiento observado en las imágenes de AFM, en las cuales a la presión de transferencia de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ se observa que la monocapa no cubre por completo toda la

superficie de la mica y a la presión más alta la película presenta agregados y defectos. Estos resultados sugieren nuevamente que la presión óptima de transferencia es a $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

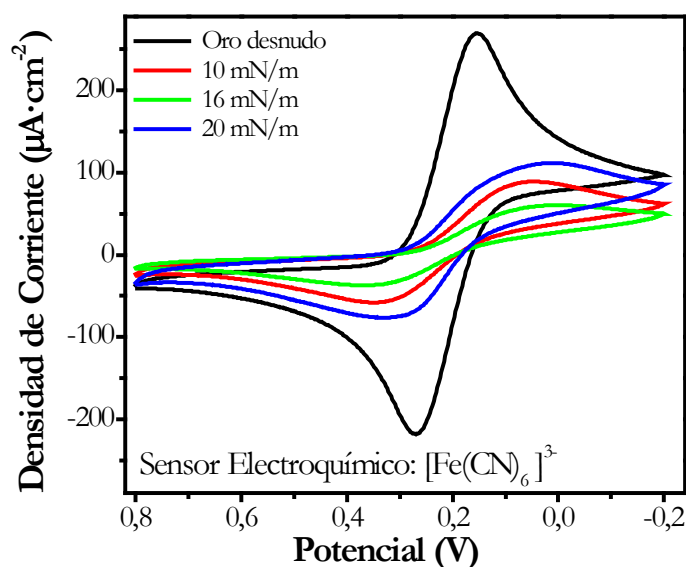


Figura 4.12. Voltagramas cíclicos utilizando un electrodo de oro desnudo y películas LB de G-PEA depositadas sobre el electrodo de oro a las presiones superficiales de transferencia indicadas con el sustrato inicialmente inmerso en la subfase. El electrodo de trabajo se introdujo en una disolución acuosa $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $0,1 \text{ M KCl}$. Los voltagramas fueron registrados a una velocidad de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con una dirección de barrido de potencial positivo a negativo. El electrodo de referencia fue $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ saturado y como contraelectrodo se usó una lámina de platino.

La película fue transferida a la presión superficial óptima de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre sustratos de QCM para hallar la relación de transferencia y el tipo de transferencia que presenta esta molécula. Se obtuvo una relación de transferencia de aproximadamente 1,07 y un recubrimiento superficial de $7,5\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Es importante resaltar que para fabricar películas con varias capas de G-PEA se debe dejar secar una capa antes de depositar la siguiente un mínimo de 45 minutos. El máximo número de capas que se pueden depositar es de 8 con una transferencia de tipo Z. Este estudio se realizó también mediante el análisis de los espectros UV-vis de películas G-PEA conteniendo distinto número de capas. Así, en la Figura 4.13 puede observarse una dependencia lineal de la absorbancia y la relación de transferencia con el número de capas hasta un valor de 8 monocapas. Ello indica que hasta este valor, la deposición de la película sobre el sustrato (cuarzo o QCM, respectivamente) mantiene la relación de transferencia cercana a la unidad. Sin embargo, para el propósito de fabricar dispositivos metal-molécula-metal la transferencia de una sola capa es suficiente.

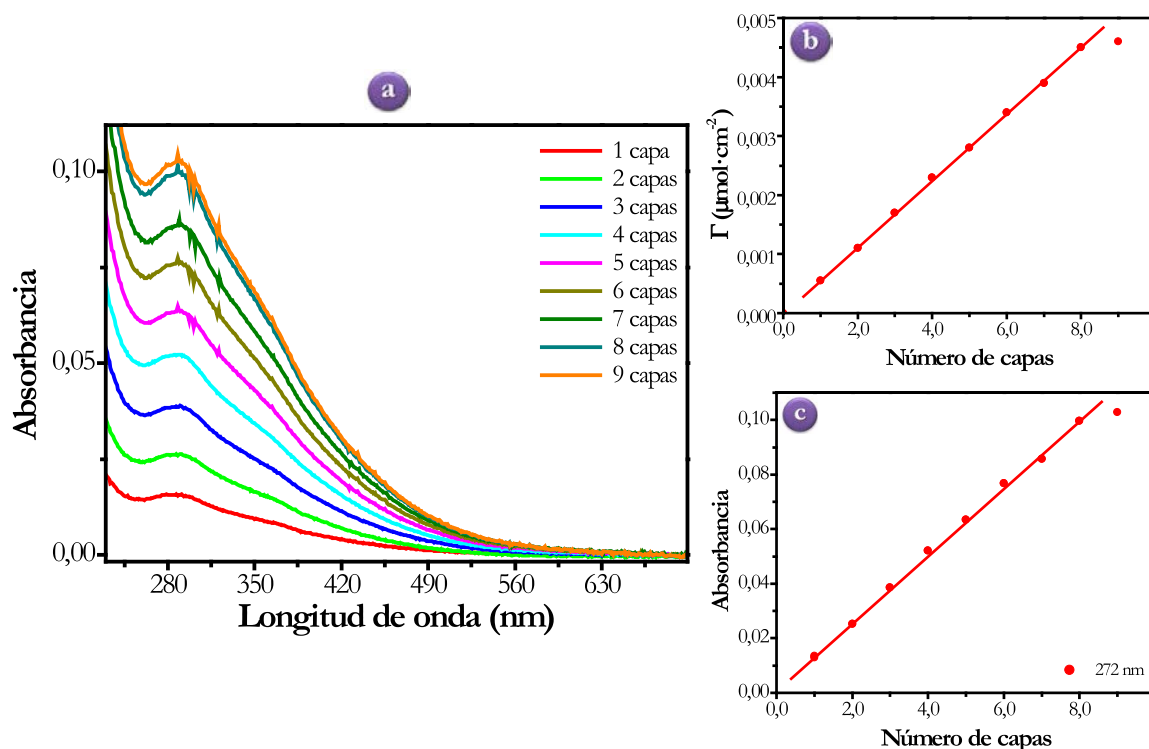


Figura 4.13. (a) Espectros de absorción UV-vis para una película transferida a la presión superficial de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. (b) Representación del recubrimiento superficial y (c) la absorbancia máxima frente al número de capas. La línea recta corresponde al ajuste lineal de los puntos experimentales.

Después de comprobar la adecuada calidad de la película monomolecular de G-PEA es adecuada sobre sustratos de oro se procedió a intentar remover la parte orgánica ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$) de la película del compuesto organometálico G-PEA, como se describió en la introducción, a fin de generar una capa bidimensional de $\text{Au}(0)$ que haga la función del electrodo metálico superior.

Con el fin de alcanzar el propósito arriba mencionado se exploraron dos alternativas, una mediante la irradiación de la película de G-PEA con una lámpara comercial que emite luz UV a una longitud de onda de 254 nm y la otra mediante el calentamiento de la película en un horno comercial en el que la temperatura se varía desde 40°C hasta 400°C a distintos tiempos de exposición. Después de cada uno de los procedimientos, la película de G-PEA fue sometida a un lavado con etanol y secado con N_2 para eliminar la parte orgánica que pudiera desprenderse del compuesto organometálico una vez finalizado el tratamiento correspondiente.

La espectroscopia de absorción UV-vis fue utilizada para encontrar las condiciones de tiempo de irradiación o calentamiento y temperatura óptima para la generación del $\text{Au}(0)$. Como se comentó detalladamente en la introducción de este capítulo, una vez la película LB

de G-PEA es sometida al tratamiento con luz ultravioleta o calor, podrían llegar a tener lugar una amplia gama de procesos. Esta técnica, en principio, solo permite detectar la aparición del plasmón de superficie debido a la metalización de los átomos de oro contenidos en la película, pero quedarían sin respuesta muchas cuestiones acerca del proceso más eficaz a usar, por tal razón se ha utilizado otras técnicas complementarias como veremos en las páginas siguientes.

Primeramente se depositó una monocapa de G-PEA sobre un sustrato de cuarzo a la presión de transferencia de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, y se procedió a irradiar el cuarzo con luz UV a 254 nm. Después de haber sido sometida a cada irradiación programado en los ensayos, el sustrato era lavado con etanol y secado con un flujo de nitrógeno seco, registrándose seguidamente el espectro de absorción UV-vis. En la Figura 4.14 se muestran los espectros de absorción UV-vis para la monocapa de G-PEA irradiada 5, 10, 15 y 45 minutos con luz de 254 nm. Como se puede apreciar en la Figura 4.14 el plasmón del oro metálico no se observa bajo estas condiciones experimentales. Además, a medida que se aumenta el tiempo de irradiación, la banda de máxima absorción decrece en intensidad, bien sea por un cambio en la organización de la molécula o por una degradación del compuesto.

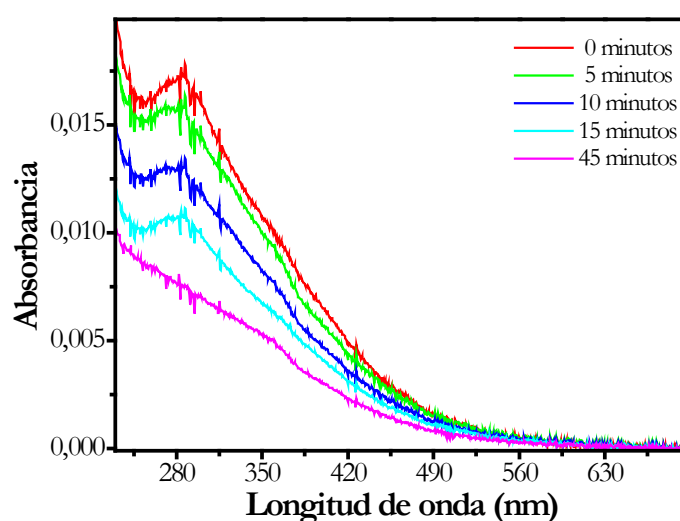


Figura 4.14. Espectros de absorción UV-vis para una película de G-PEA transferida a la presión superficial de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y sometida a distintos tiempos de irradiación con luz ultravioleta.

Por otra parte, el procedimiento térmico fue evaluado haciendo uso nuevamente de un sustrato de cuarzo sobre el que previamente se había depositado la película de G-PEA. En la Figura 4.15 se muestran los espectros de UV-vis obtenidos. Como puede observarse, únicamente se aprecia el plasmón del oro metálico cuando la película ha sido calentada a

100 °C. Para temperaturas inferiores a los 100 °C y con los tiempos de exposición utilizados no se alcanza a apreciar el plasmón.

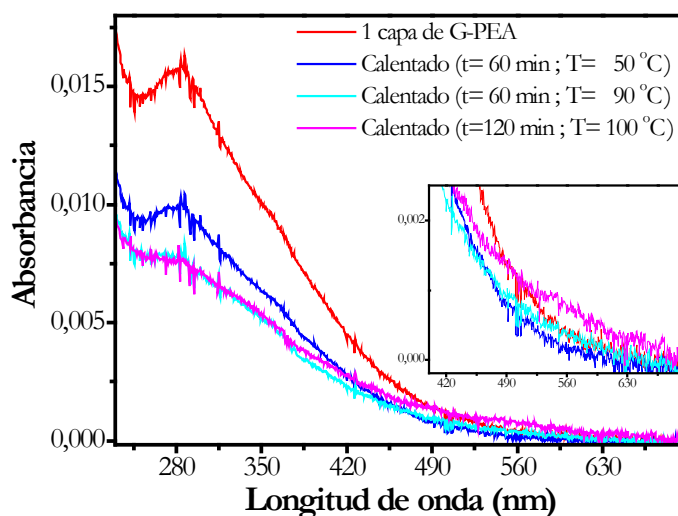


Figura 4.15. Espectros de absorción UV-vis para una película de G-PEA transferida a la presión superficial de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y calentada desde 50 hasta 100 °C el tiempo indicado.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros de UV-vis obtenidos para la película de G-PEA calentada a 100 °C a fin de estudiar el tiempo óptimo para reducir la totalidad de los átomos de oro. Como se observa el plasmón que aparece alrededor de 540 nm no aumenta su intensidad una vez han transcurrido 120 minutos.

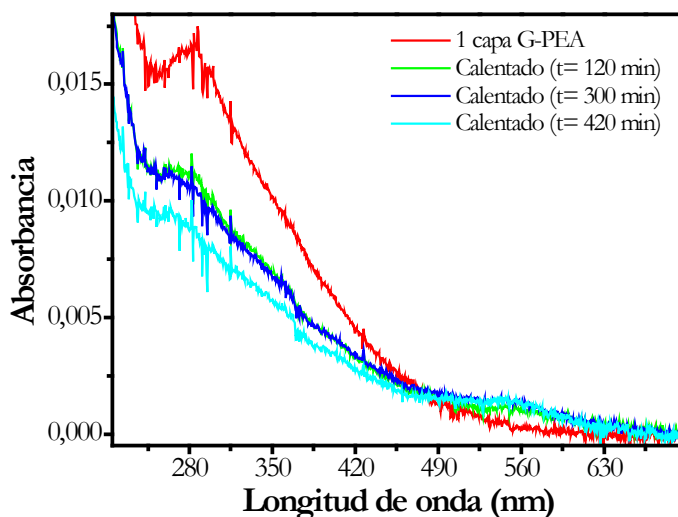


Figura 4.16. Espectros de absorción UV-vis para una película de G-PEA transferida a la presión superficial de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y calentada a 100 °C hasta un máximo de 420 min.

Para poder conocer un poco más a fondo el proceso que tiene lugar en la generación del Au(0) se diseñó un experimento con la QCM; por ser un instrumento capaz de registrar

con gran precisión la variación de masa depositada sobre un sustrato. Un esquema del experimento realizado se muestra en la Figura 4.17.

La variación de la frecuencia del sustrato de la QCM antes y después de cada tratamiento puede ser relacionada de forma indirecta con la masa de la fracción orgánica que permanece adherida al sustrato mediante la ecuación Sauerbrey (Ec. 2.16) En primer lugar, se registró la frecuencia de oscilación de un sustrato desnudo de cuarzo-Au de la QCM (f_0). Posteriormente se depositó una monocapa de G-PEA y de nuevo se registró la frecuencia de oscilación (f_1). La variación de la frecuencia de oscilación, $\Delta f_1 = f_1 - f_0 = -38$ Hz, indica un valor de recubrimiento superficial medio de $7,5 \cdot 10^{-10}$ mol·cm⁻² y una relación de transferencia próxima a la unidad. Seguidamente se irradió o se calentó el sustrato con la película de G-PEA un tiempo determinado, dependiendo del procedimiento efectuado y posteriormente lavado con etanol y secado en un flujo de nitrógeno. Después se registró de nuevo la frecuencia de oscilación (f_2). Si la variación de la frecuencia $\Delta f_2 = f_2 - f_1$ observada es cero esto indicaría que no se produce la pérdida de la fracción orgánica; si esta variación es de +38 Hz esto revelaría que la película integra se ha desorbido del sustrato. Pero si el Δf_2 es de +28 Hz este dato sugeriría que la ruptura de la molécula de G-PEA se lleva a cabo, pero en este caso el Au(0) es eliminado junto con la parte orgánica ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$), con lo cual no es viable para el propósito de construir un dispositivo tipo sándwich metal-molécula-metal. Por otro lado, si esta variación (Δf_2) es de aproximadamente +11 Hz esto indicaría que la ruptura también se ha llevado a cabo, pero en este caso el Au(0) permanece quimisorbido a la parte orgánica ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$) que, a su vez, se encuentra quimisorbida sobre el sustrato de la QCM, es decir, que de este modo ya tendríamos fabricado un dispositivo metal-molécula-metal. Es importante resaltar que para minimizar los errores en la medición de la frecuencia de resonancia (f_1) el sustrato de la QCM con la monocapa de G-PEA se dejó secar durante 24 horas en un desecador resguardado de cualquier fuente de radiación lumínica o térmica. Evidentemente, de todas las opciones la que interesa para los objetivos que hemos trazado es la última de ellas.

Para poder calcular el peso molecular a partir de la variación de frecuencia de la fracción orgánica que se queda ensamblada al sustrato, se parte de la base que lo único que cambia cuando se rompe la parte orgánica, $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$, de la molécula de G-PEA es la masa por molécula y no el número de moléculas depositadas sobre el sustrato.

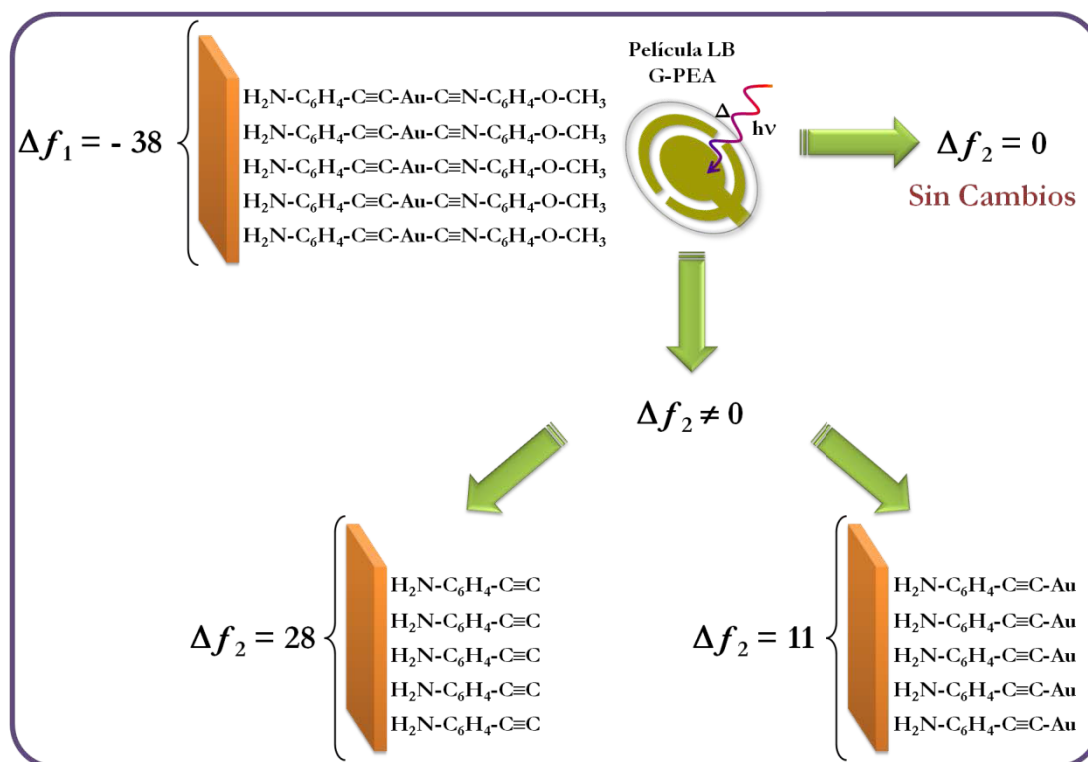


Figura 4.17. Esquema en el que se indica el cambio de frecuencia para evaluar las posibles reacciones tras la irradiación o el calentamiento de la monocapa de G-PEA.

En la TABLA 4.1 se muestra que la diferencia de frecuencia medida después de irradiar la película G-PEA durante 5 minutos con luz UV a 254 nm no se corresponde con el Δf_2 que se obtendría si se hubiese eliminado toda la parte orgánica de interés ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$), con lo que se deduce que no todas las moléculas de G-PEA han sufrido la ruptura durante el tratamiento. Por tal razón, para que la eliminación de la parte orgánica de interés se lleve a cabo en todas las moléculas de G-PEA se probaron tiempos de irradiación más prologados como 10 y 15 minutos. En los datos de la TABLA 4.1 se ve que al aumentar el tiempo de irradiación se intuye que la molécula puede estar degradándose por efecto de la irradiación.

TABLA 4.1. Valores de cambio en la frecuencia antes y después de ser irradiada la película de G-PEA.

Tiempo de irradiación (min)	$\Delta f_2 = (f_2 - f_1)$ (Hz)
0	
5	+10
10	+13
15	+14

Para evaluar la efectividad del tratamiento térmico se diseñaron otra serie de experimentos consistentes en calentar a 100 °C el sustrato de la QCM y sometiénolo a

diferentes tiempos de calentamiento. En la TABLA 4.2 se muestra que después de dos horas de calentamiento se consigue que prácticamente toda la parte orgánica ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$) sea eliminada de la película de G-PEA. Un incremento en el tiempo de calentamiento no produce más cambios en la frecuencia de oscilación del sustrato, concluyéndose que la película no se degradada por el prolongado tratamiento térmico.

TABLA 4.2. Valores de cambio en la frecuencia antes y después de ser calentada la película de G-PEA.

Tiempo de calentamiento (min)	$\Delta f_2 = (f_2 - f_1)$ (Hz)
0	
60	+5
120	+11
240	+12
600	+11

Con la QCM y la espectroscopia de absorción UV-vis se comprobó que la alternativa más viable y sencilla para la fabricación del electrodo metálico superior a partir del compuesto organometálico G-PEA es la opción del tratamiento térmico, ya que en un solo paso se puede eliminar la parte orgánica que recubre el átomo de oro y conjuntamente la metalización de los mismos. Se llevó a cabo otro experimento basado en la fuerte interacción existente entre el azufre y el oro para estudiar si una vez formado el Au(0), éste queda situado en la parte externa de la película o no. Para ello, se sumergió una película de G-PEA una vez calentada, lavada y secada, en una disolución de una molécula orgánica que, además de poseer un grupo tiol que permita su interacción con el oro metálico generado, tuviese una banda de absorción UV-vis bien definida que indicase la adsorción de la molécula a la película LB, pero con la condición de que su máximo de absorción no se solape con la banda. Así, una película de G-PEA calentada durante 2 horas a 100 °C fue incubada en una disolución de NOPES 10^{-4} M en etanol durante 24 horas (compuesto ya estudiado en esta tesis, Capítulo 3, y que cumple los requisitos necesarios, Figura 3.2). Como se puede apreciar en la Figura 4.18, el NOPES se ensambló satisfactoriamente sobre la capa de oro metalizado, ya que se observa una banda de máxima absorción en 330 nm, un poco desplazada hacia el azul con respecto a la de la disolución de NOPES ($\lambda_{\text{max.}} = 350$ nm), y que no aparece para la película de G-PEA no inmersa en la disolución de NOPES.

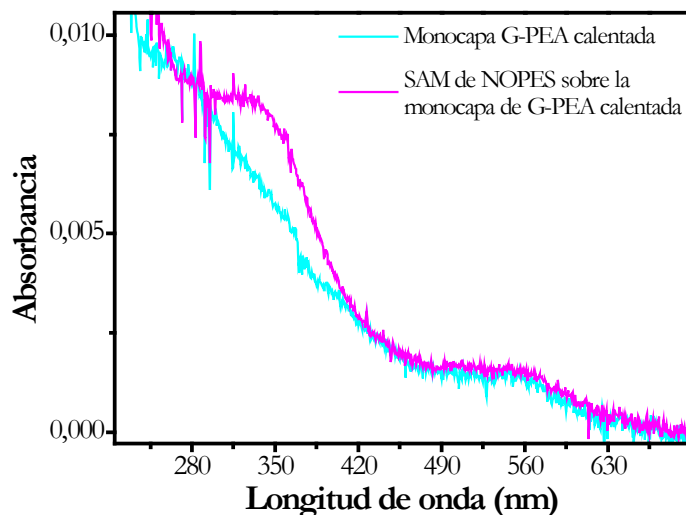


Figura 4.18. Espectros de absorción UV-vis para una película de G-PEA transferida a la presión superficial de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, calentada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas antes y después de su exposición a una disolución de NOPES 10^{-4} M en etanol.

Con el resultado del tratamiento térmico de la película de G-PEA se puede concluir hasta el momento, que se produce la generación de $\text{Au}(0)$ y, por el último experimento realizado que éste se encuentran en la parte externa de la película LB. Sin embargo, la cuestión de si este procedimiento puede ocasionar un posible cortocircuito o una pérdida de homogeneidad por la aparición de canales o defectos en las moléculas o es realmente un dispositivo con una homogeneidad y un grado de orden elevado aún queda abierta. Para lograr esclarecer este asunto se llevó a cabo un estudio cualitativo mediante la técnica de voltametría cíclica, ya que permitirá comprobar si el dispositivo fabricado no tiene defectos que faciliten la penetración del sensor electroquímico o si durante la reducción del $\text{Au}(\text{I})$ a $\text{Au}(0)$ un filamento de oro contacta con el electrodo inferior cortocircuitando el dispositivo.

En la Figura 4.19 se esquematizan las dos posibilidades que se pueden encontrar durante el experimento de la voltametría cíclica para las películas después del tratamiento térmico, la primera donde el dispositivo se observa que guarda su homogeneidad y no pierde su alto grado de orden y por lo tanto no se observa que los iones del sensor electroquímico no pueden llegar hasta el sustrato metálico y por ende el proceso redox no tiene lugar. En el segundo caso, a pesar que el sensor electroquímico no penetra a través de la monocapa, el proceso redox se lleva a cabo gracias al hilo de átomos de oro que están la superficie de la película contactando el $\text{Au}(0)$ generado por el tratamiento térmico con el electrodo metálico inferior y por consiguiente la intensidad del voltagrama sería significativamente mayor a la del sustrato con la película antes de someterlo al tratamiento térmico.

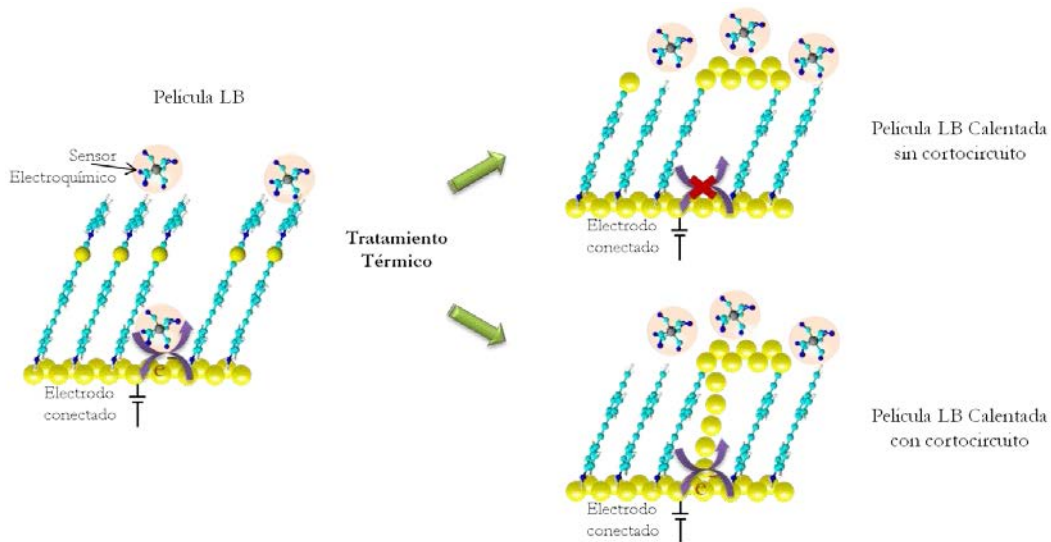


Figura 4.19. Esquema de los diferentes dispositivos que pueden ser generados durante el tratamiento térmico al que es sometida la película de G-PEA.

Como se puede observar en la Figura 4.20 la película de G-PEA calentada en las condiciones establecidas anteriormente bloquea casi por completo el electrodo metálico inferior, ya que tiene lugar una disminución sustancial de la densidad de corriente, lo que indica que el tratamiento previo realizado sobre la película de G-PEA para obtener el dispositivo nanoelectrónico tipo sándwich metal-molécula-metal no ocasiona ninguna modificación en la homogeneidad de la película ni cortocircuita el sistema sino que incluso lo mejora.

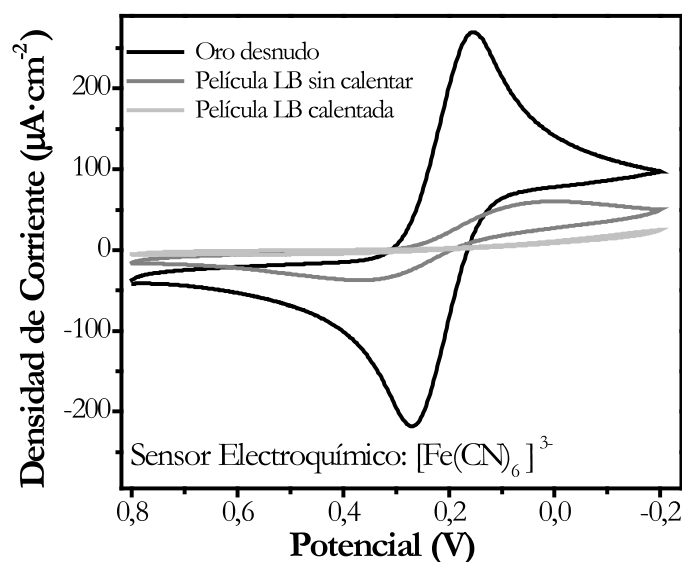


Figura 4.20. Voltagramas cíclicos utilizando un electrodo de oro desnudo y películas LB de G-PEA depositadas sobre el electrodo de oro a $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sin calentar y calentado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. El electrodo de trabajo se introdujo en una solución acuosa $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $0,1 \text{ M KCl}$. Los voltagramas fueron registrados a una velocidad de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con una dirección de barrido de potencial de positivo a negativo. El electrodo de referencia fue $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ saturado y como contraelectrodo se usó una lámina de platino.

Se estudio la morfología de la monocapa de G-PEA después de ser sometida al tratamiento térmico mediante AFM. En la Figura 4.21 se muestran las imágenes de topografía en dos y tres dimensiones, así como la sección transversal de la película después del tratamiento térmico. La imagen para la película de G-PEA sin tratamiento también se muestra a efectos comparativos. Como se puede apreciar en la Figura 4.21 el sustrato de mica se encuentra totalmente recubierto por la película orgánica; tras el tratamiento térmico se observa la aparición de una gran cantidad de puntos sobresalientes, consistentes con la generación de nanopartículas de oro durante el tratamiento térmico. Además, la rugosidad de la monocapa aumenta notablemente hasta un valor de $RMS = 0,37 \text{ nm}$.

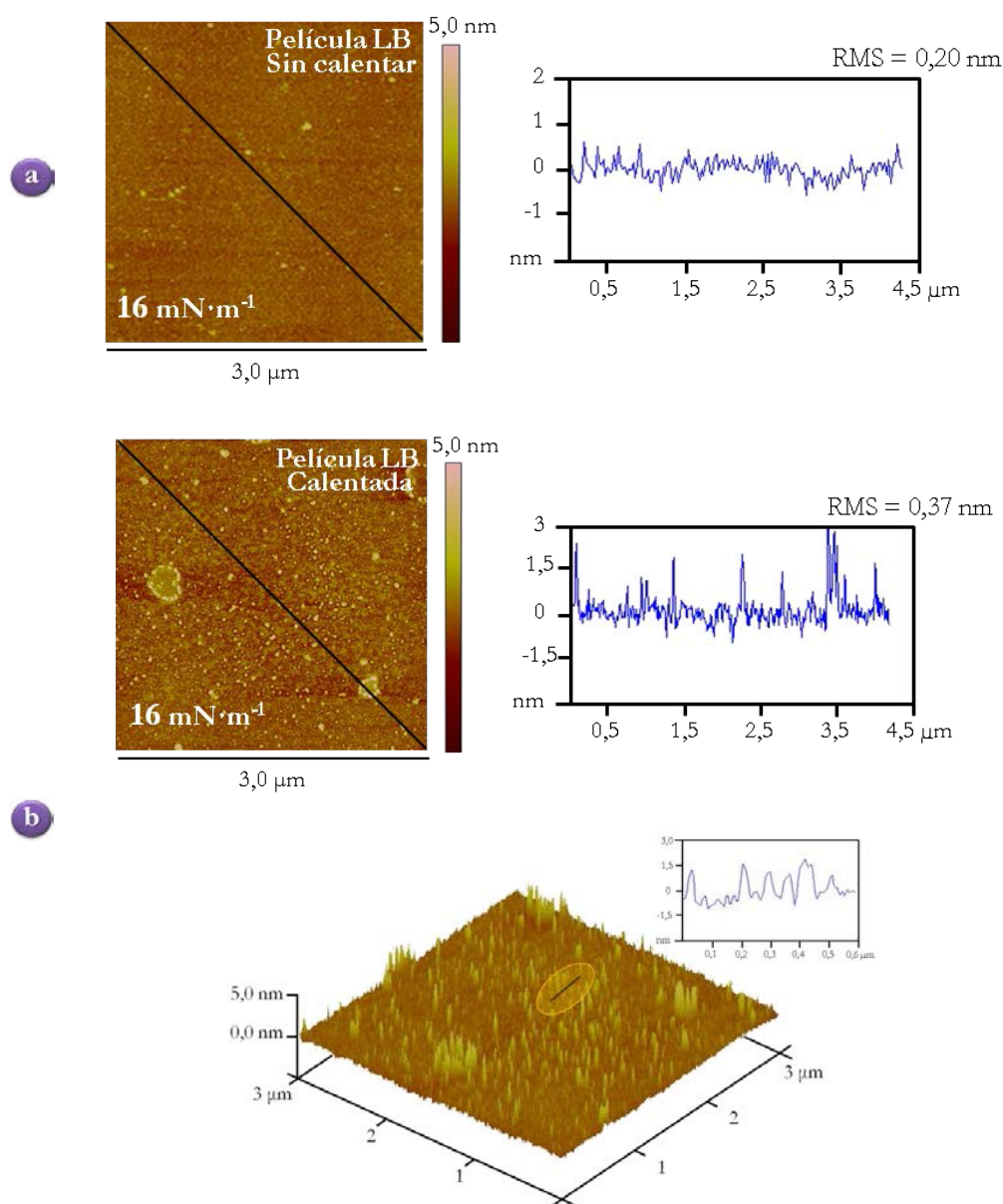


Figura 4.21. (a) Imagen de AFM de la película de G-PEA sin calentar. (b) Imágenes de AFM en 2D y 3D y el análisis de la sección transversal de una película de G-PEA sometida a tratamiento térmico a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos.

Para estudiar la morfología y verificar que realmente lo observado en el AFM son nanopartículas de oro generadas después del tratamiento térmico, la película de G-PEA se depositó sobre un sustrato de vidrio y tras su calentamiento se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)⁴⁷⁻⁴⁹. En la Figura 4.22 se muestran imágenes obtenidas para la película de G-PEA transferida a $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, antes y después del tratamiento térmico. En la imagen de SEM para la película sin calentar se aprecia una monocapa muy homogénea sin ningún tipo de agregado. Por otra parte, en la imagen de la película tratada térmicamente se observan nanopartículas distribuidas por toda la superficie de la monocapa con un tamaño medio en el plano XY en torno a los 11 nm.

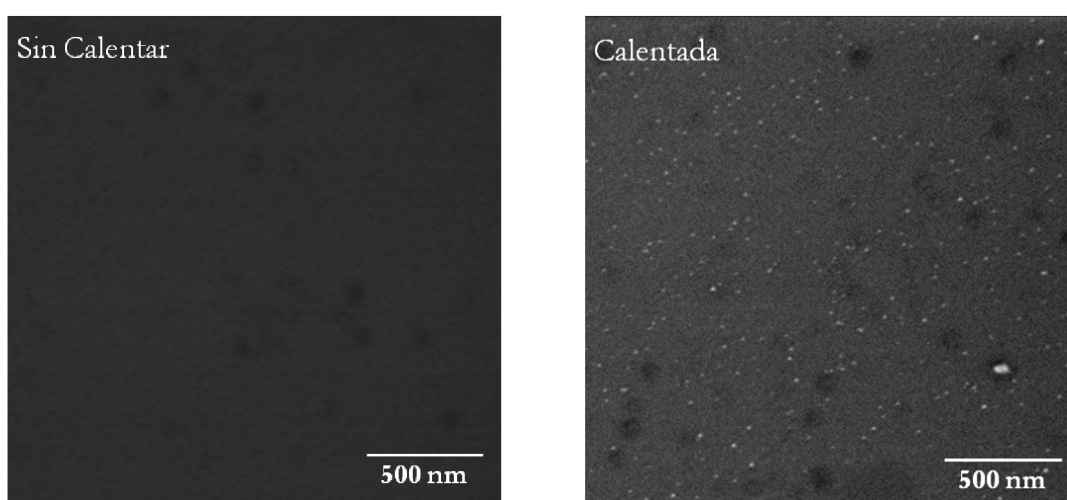


Figura 4.22. Imágenes de SEM de la película LB de G-PEA antes y después del tratamiento térmico.

La eliminación de una fracción orgánica de la película de G-PEA y la reducción del átomo de oro a Au(0) ocasiona un cambio en el entorno químico de la superficie, pasando de grupos hidrofóbicos ($-\text{CH}_3$) a nanopartículas de oro con un carácter hidrofílico. Basados en esta idea, se decidió comprobar la naturaleza de la superficie midiendo el ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie de la película de G-PEA antes y después del tratamiento térmico. En la Figura 4.23 se muestran las fotografías registradas durante la medida del ángulo de contacto mediante el tensiómetro óptico *Theta Lite*, antes y después del tratamiento térmico. En la figura se puede apreciar un cambio significativo en el ángulo de contacto de la película de G-PEA antes ($\sim 67^\circ$) y después ($\sim 41^\circ$) del tratamiento térmico. Además, la forma de la gota de agua depositada sobre la superficie sin tratamiento es distinta que la depositada sobre la película tratada, ya que tras el tratamiento la superficie es más hidrofílica porque está cubierta de pequeñas nanopartículas de oro. Este resultado también ratifica las conclusiones obtenidas anteriormente, que demuestran que el tratamiento térmico produce la eliminación de la parte orgánica que protege al oro.



Figura 4.23. Medida del ángulo de contacto para una película de G-PEA transferida sobre un sustrato de vidrio sin calentar y calentada.

Como han revelado los resultados mostrados hasta el momento todo parece indicar que tras someter la película LB de G-PEA a un tratamiento térmico a 100 °C durante 2 horas, se generan nanopartículas de oro sobre la superficie de la monocapa. No obstante, es necesario verificar que todo el proceso de eliminación y metalización es llevado a cabo exitosamente, es decir, que se está perdiendo el grupo $-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$ y que se está generando Au(0). Con este fin se ha empleado la técnica de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS). Esta técnica permite determinar la presencia de un determinado elemento en la muestra así como su estado de valencia. Por lo tanto, las medidas de XPS se han efectuado para conocer si se observan cambios en los espectros de los distintos átomos que constituyen la molécula de G-PEA antes y después de calentar la película LB, prestando especial atención al Au, al C y al N. Los espectros de alta resolución del C1s y N1s son los que evidenciaran la eliminación de la parte orgánica de la monocapa de G-PEA (subrayando, no obstante, la dificultad que esto conlleva, ya que el C y el N están presentes también en la fracción del compuesto organometálico que se mantiene en la monocapa después del tratamiento). Mientras que el espectro del Au4f dará información de la generación de Au(0).

La monocapa de G-PEA fue depositada sobre un sustrato de cuarzo a la presión de transferencia de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Para proveer una calibración precisa de la energía, todas las energías de enlace XPS fueron referidas al pico de C1s a 284,6 eV. En la Figura 4.24 se muestran los espectros de XPS de la región del oro (Au4f) para el compuesto organometálico en polvo y para una película LB monomolecular antes y después del tratamiento térmico.

El ajuste de los espectros de Au correspondientes a las transiciones $\text{Au}4f_{5/2}$ y $\text{Au}4f_{7/2}$ muestran un doblete para el polvo con una energía de enlace de 88,8 eV y 85,3 eV característico de átomos de oro en estado de oxidación Au(I).⁵⁰⁻⁵² Para esta misma región, la película LB de G-PEA sin calentar exhibe un doblete prácticamente con la misma energía de enlace que el polvo. Sin embargo, el espectro de la película tratada térmicamente exhibe un doblete a una energía de enlace de 87,8 eV y 84,1 eV correspondientes al estado de oxidación

del Au(0).⁵³⁻⁵⁶ Por lo tanto, los resultados de XPS para la región del oro indican de manera inequívoca la presencia de Au(0) en la película monomolecular después del procedimiento térmico. Estos resultados reafirman que lo observado tanto en las imágenes de AFM como de SEM son nanopartículas de oro.

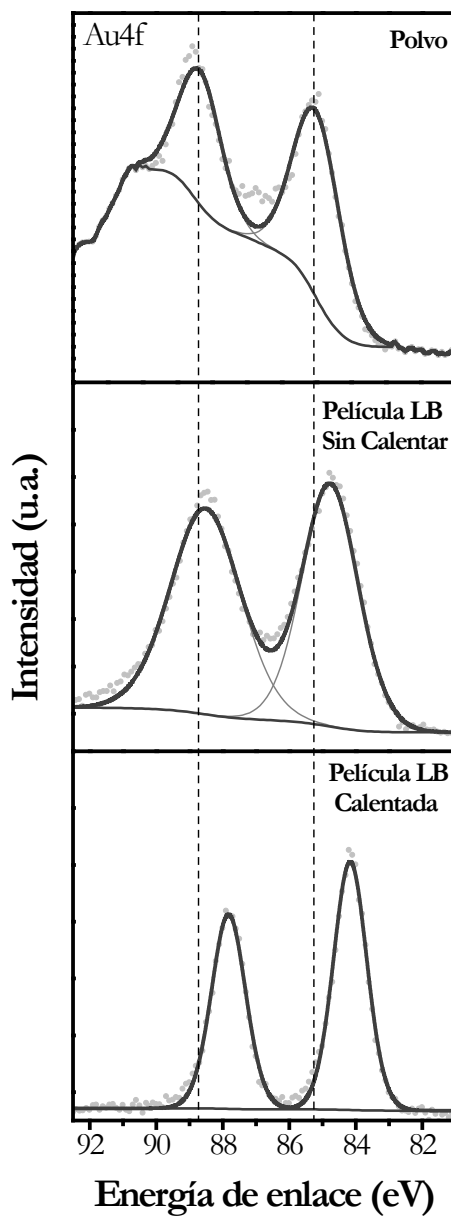


Figura 4.24. Espectros XPS de la región de Au4f para la molécula de G-PEA en polvo, y para una película LB monomolecular depositada a $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de cuarzo antes y después del tratamiento térmico.

En la Figura 4.25 se muestran los espectros de XPS de la región del nitrógeno (N1s) y carbono (C1s) para el compuesto organometálico en polvo y para una película LB monomolecular antes y después del tratamiento térmico.

La señal del N1s para el compuesto en polvo muestra un pico muy ancho centrado en 400,2 eV. Esta banda se deconvoluciona en dos picos a 401,0 eV y a 399,4 eV y considerando que la molécula de G-PEA contiene dos nitrógenos con entornos químicos y estados de oxidación diferentes, se puede asignar al nitrógeno del grupo amino el pico de más alta energía⁵⁷ y al grupo isociano o isonitrilo el de más baja energía.⁵⁸⁻⁶⁰ Para la película LB sin calentar, de igual modo que para el compuesto en polvo, la señal del N1s exhibe un pico ancho centrado a 399,6 eV y mediante el ajuste gaussiano de la señal, esta se ha deconvolucionado en dos picos a 400,2 eV y 399,3 eV. El pico a 400,2 eV se atribuye al nitrógeno del grupo amina que se encuentra unido al sustrato de cuarzo y este desplazamiento de la energía de enlace observado con respecto a la amina libre se debe al entorno diferente que presenta el nitrógeno de la amina cuando se encuentra interaccionando con el sustrato. Este comportamiento se ha observado previamente, en especial cuando el grupo amina se encuentra unido a superficies de oro.⁵⁷ La señal del N1s para la película LB calentada, exhibe también un único pico centrado en 399,7 eV, pero en este caso es más estrecho que el de la película LB sin calentar. Además, el ajuste gaussiano solo proporciona un pico, lo que parece indicar que el nitrógeno del grupo isonitrilo ha sido eliminado y por lo tanto se manifiesta que la fracción eliminada durante el tratamiento térmico y el sucesivo lavado con etanol es la de interés para poder revelar y metalizar el oro del compuesto organometálico ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$). Las observaciones llevadas a cabo por XPS están en concordancia con los resultados de los experimentos realizados con la QCM.

Por último, la señal del carbono no muestra resultados concluyentes que ayuden a confirmar lo descrito en la región del N1s, ya que las energías de enlace para el grupo éter y el grupo acetilénico solamente varían en 0,3 eV y no se podría asegurar la existencia o no del grupo éter después del calentamiento de la película. Simplemente se puede observar que el pico a 286,6 eV asignado al carbono del grupo isonitrilo⁶⁰ desaparece una vez que la película LB ha sido sometida al tratamiento térmico, con lo que de nuevo se intuye la ruptura de la molécula por el enlace Au-C del grupo isonitrilo.

Debido al inconveniente comentado al inicio respecto a la señal de nitrógeno y carbono, los resultados extraídos están lógicamente sujetos a la imprecisión del ajuste de la señal cuando los picos son tan anchos.

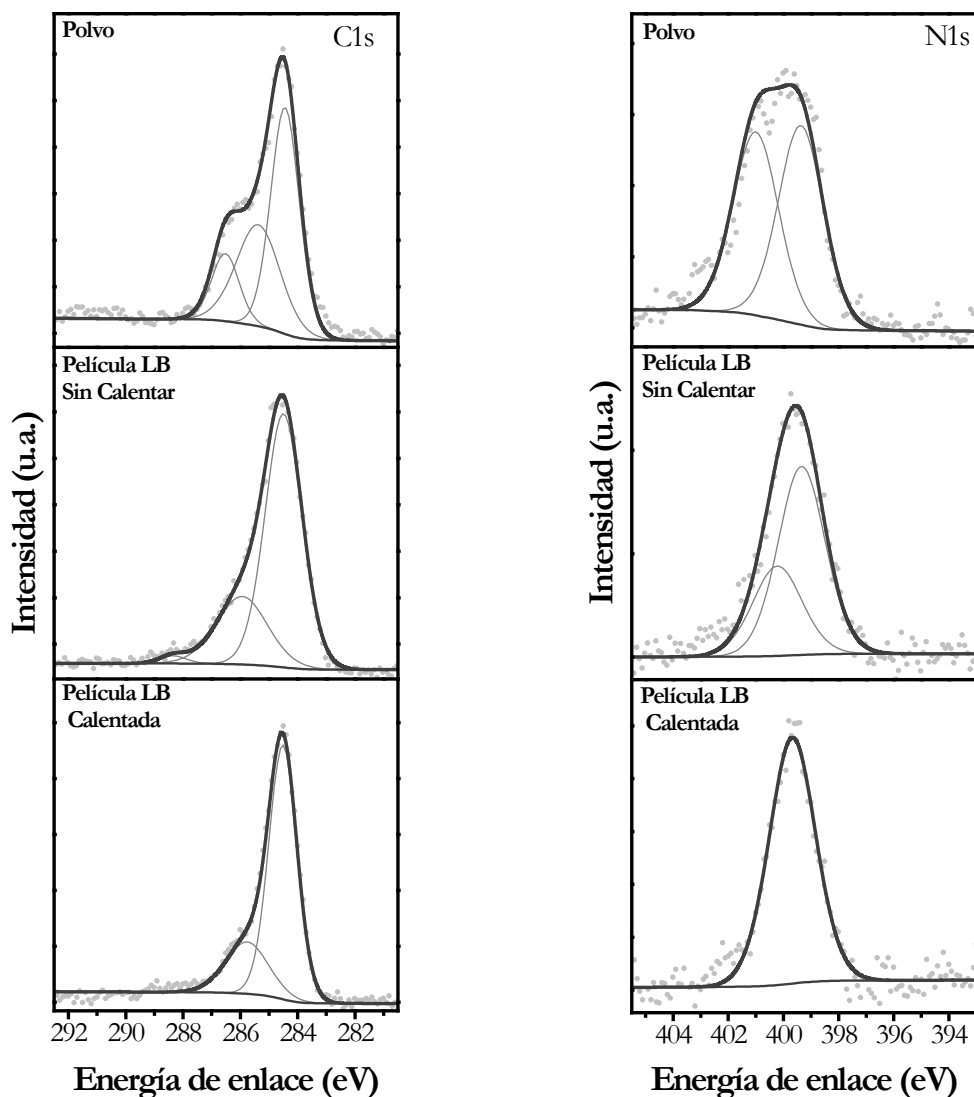


Figura 4.25. Espectros XPS de la región N1s y C1s para la molécula en polvo, y para una película LB monomolecular depositada a $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de cuarzo antes y después del tratamiento térmico.

4.2.4. Conclusiones

En esta sección se han mostrado los resultados del comportamiento de la molécula organometálica G-PEA en la interfase aire-agua. Además, las películas de Langmuir han sido transferidas a sustratos sólidos con la finalidad de fabricar un verdadero dispositivo electrónico tipo sándwich metal-molécula-metal, mediante la fabricación sencilla y segura del electrodo metálico superior gracias a la presencia de un átomo de oro en la estructura del G-PEA. A continuación se resumirán brevemente las conclusiones más significativas:

- El G-PEA forma verdaderas monocapas, estables y reproducibles, en la interfase aire-agua.

- La disposición que la molécula adopta en la interfase aire-agua ocasiona un desplazamiento batocrómico en la posición de la banda de reflexión UV-vis con respecto a la posición de la banda de absorción UV-vis en disolución, ocasionado probablemente por la generación de una estructura supramolecular formada por las interacciones aurofílicas intermoleculares.
- La película de Langmuir se transfirió sobre sustratos sólidos de diferente naturaleza y el tipo de transferencia fue Z. Los resultados experimentales de AFM y CV revelaron la formación de películas LB altamente homogéneas y libres de defectos 3D y/o huecos a una presión superficial de transferencia de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- Los resultados procedentes de la QCM y XPS demostraron la eliminación de la parte orgánica ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$) para desproteger el átomo de oro contenido en el compuesto organometálico G-PEA y así dar una alternativa al problema de fabricación del electrodo superior en los dispositivos nanoelectrónicos tipo sándwich. Además, tras el calentamiento de la película de G-PEA a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas se demostró tanto por espectroscopia de absorción UV-vis como por XPS la existencia de oro metálico Au(0), esto es, la fabricación del electrodo metálico superior.
- Los experimentos con el AFM y el SEM evidenciaron la generación de nanopartículas distribuidas por toda la superficie de la película después del tratamiento térmico.
- Los experimentos de CV mostraron que se produce un bloqueo importante de la superficie electroactiva del sustrato de Au una vez se ha depositado la película G-PEA. Este bloqueo es aún mayor tras realizar el tratamiento térmico para generar las nanopartículas de oro en la superficie lo que descarta que se produzcan migraciones de estas y con ello la formación de filamentos que cortocircuiten el sistema.

Con los resultados obtenidos anteriormente se concluye que la utilización de este tipo de moléculas organometálicas es un paso importante para solucionar el problema de la fabricación del electrodo superior en los dispositivos metal-molécula-metal, mediante un procedimiento químico sencillo y económico.

4.3. ENSAMBLAJE DEL IBERO

En esta sección se presenta el estudio del compuesto organometálico IBERO. Para este material se presentan únicamente los resultados del proceso de termólisis para la generación del electrodo metálico superior, ya que como se mostró en la sección anterior la fotólisis no proporciona los resultados buscados.

4.3.1. Caracterización en disolución

La molécula de IBERO es soluble tanto en disolventes polares (cloroformo, etanol o acetonitrilo) como no polares (hexano), siendo nuevamente el cloroformo, el disolvente usado para preparar las disoluciones utilizadas para la fabricación de las películas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett.

Se prepararon disoluciones de IBERO en cloroformo en un intervalo de concentraciones desde $1 \cdot 10^{-4}$ hasta $5 \cdot 10^{-6}$ M. En la Figura 4.26 se muestran los espectros UV-vis registrados para cada una de las concentraciones. Los espectros presentan una banda de absorción principal situada a 332 nm característica de las transiciones intraligando (LI) $\pi\text{-}\pi^*$ de los compuestos organometálicos.¹⁵⁻²⁰ Además, a energías más altas se puede observar otra banda con una estructura vibrónica alrededor de 260 nm también asociada a transiciones LI.

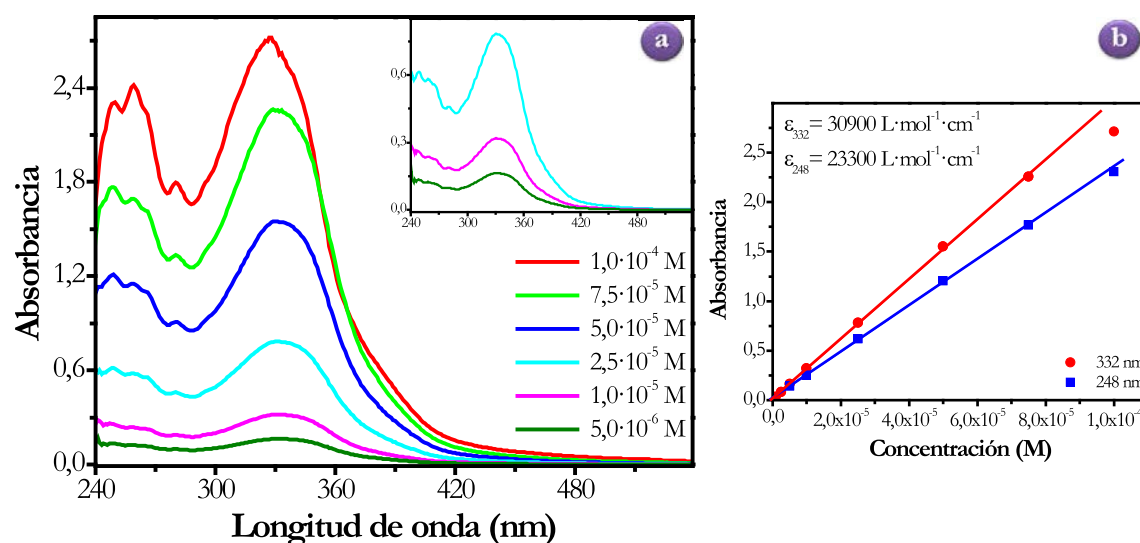


Figura 4.26. (a) Espectros UV-vis de IBERO en cloroformo registrados a distintas concentraciones. (b) Representación de la absorbancia frente a la concentración, la línea recta corresponde al ajuste lineal de los puntos experimentales en el rango de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

En la parte derecha de la Figura 4.26 puede observarse como la absorbancia aumenta linealmente con la concentración de la disolución hasta llegar a un valor de $1 \cdot 10^{-4}$ M, donde se observa que la absorbancia máxima a esta concentración no cumple la linealidad de la ley de Lambert-Beer, probablemente debido a la presencia de agregados 3D. De acuerdo a la ley de Lambert-Beer, la recta formada a partir de la representación de la concentración de la disolución frente a la absorbancia máxima obtenida permite determinar el coeficiente de absorptividad molar, obteniéndose un valor de $30900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la banda localizada a 332 nm y de $23300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la banda a 260 nm .

4.3.2. Preparación y caracterización de películas de Langmuir

Se realizaron ensayos sistemáticos para determinar las condiciones óptimas de concentración y volumen de la disolución a dispersar para la preparación de las películas de IBERO en la interfase aire-agua. En la Figura 4.27 se muestran las isotermas π - A y ΔV - A obtenidas con las condiciones óptimas de fabricación, disolución $5 \cdot 10^{-5}$ M de IBERO en cloroformo con un área inicial de $1,8 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$. La isoterma π - A se caracteriza por presentar una presión cercana a cero en el intervalo entre $1,6$ - $0,45 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, produciéndose el despegue de la isoterma en, aproximadamente, $0,45 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, región en la que se produce la transición de fase gas a fase líquido. A partir de esta área por molécula tiene lugar un aumento gradual de la presión superficial a medida que se comprime la monocapa. Mientras que, la isoterma ΔV - A muestra inicialmente un potencial superficial de la monocapa de IBERO con valores cercanos a cero ($0,036 \text{ V}$) que va aumentando ligeramente hasta llegar a $0,67 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ donde se produce un incremento repentino del potencial con una pendiente elevada hasta llegar a $0,60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$. Este aumento del potencial estaría relacionado con la disminución de la constante dieléctrica provocada por la eliminación de moléculas de agua de la interfase aire-agua donde se sitúa el grupo polar ($-\text{NH}_2$) de la molécula.⁶¹ A $0,60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ se alcanza una región de pendiente nula en la isoterma ΔV - A cuyo potencial superficial es de unos $0,021 \text{ V}$, probablemente debido a una transición de fase de la monocapa, hasta $0,53 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ donde comienza nuevamente un aumento gradual del potencial hasta $0,39 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ donde se observa un trayecto de menor pendiente. Una vez superada esta última región el aumento de potencial es gradual hasta un valor máximo de $0,49 \text{ V}$ a $0,24 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ donde comienza una drástica disminución del potencial como consecuencia del colapso de la monocapa.

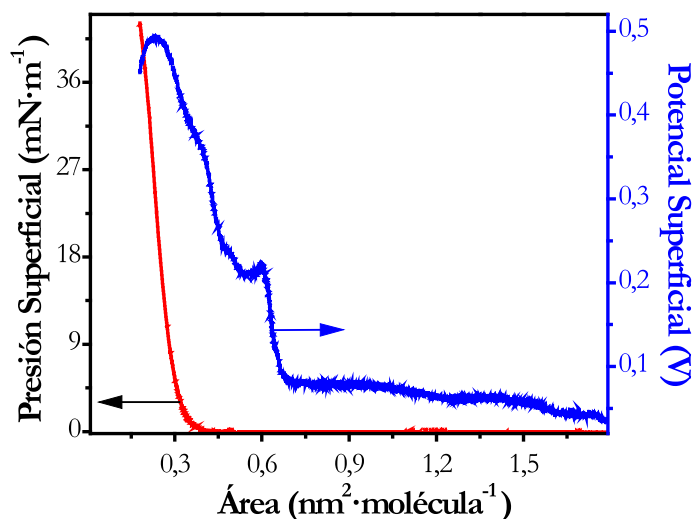


Figura 4.27. Isoterma presión superficial vs. área por molécula y de potencial superficial vs. área por molécula de IBERO en una subfase de agua Milli-Q pura a 20 °C.

La formación de las películas se estudió *in situ* mediante microscopía de ángulo Brewster (BAM), proporcionando información relativa de la morfología de la película (Figura 4.28). Es importante incidir en que a pesar de la tendencia a agregarse que tienen las moléculas que contienen grupos poliaromáticos, debido a las fuertes interacciones laterales π - π y añadiendo a esto la interacción aurofílica que presentan las moléculas con átomos de oro, no se observaron agregados tridimensionales en las imágenes de BAM en las condiciones experimentales elegidas para la fabricación de estas películas. A presiones superficiales relativamente bajas como $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, las imágenes de BAM muestran que la monocapa cubre la totalidad de la superficie del agua.

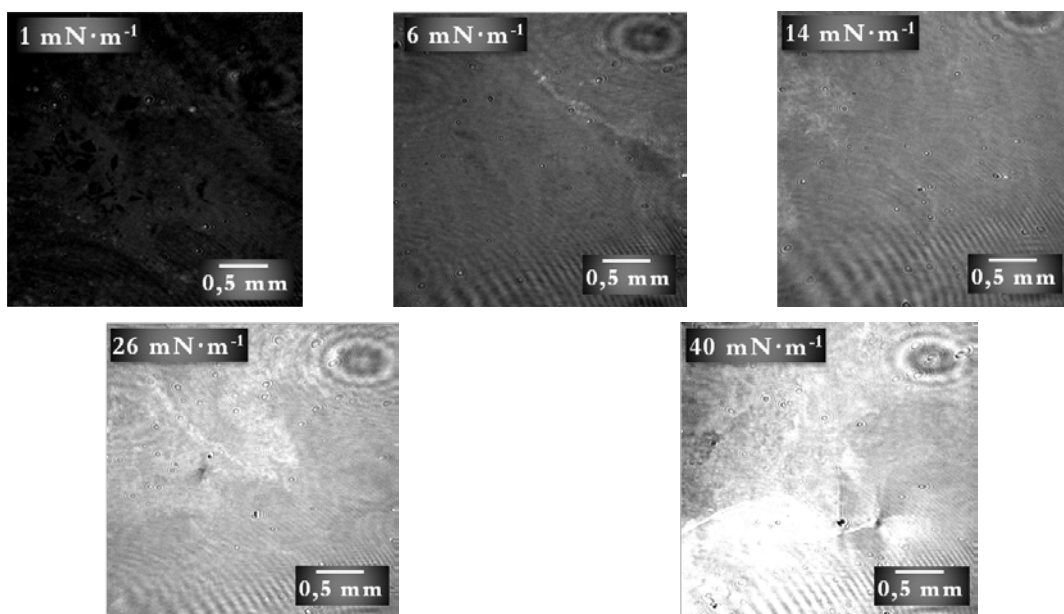


Figura 4.28. Imágenes de BAM para la película de IBERO en la interfase aire-agua a las presiones superficiales indicadas.

Las propiedades ópticas de la película en la interfase aire-agua fueron evaluadas *in situ* mediante espectroscopia de reflexión UV-vis. Los espectros fueron registrados durante el proceso de compresión de la película de Langmuir de IBERO en las condiciones óptimas que se establecieron anteriormente. Los espectros de reflexión más representativos se muestran en la Figura 4.29 junto con el espectro de absorción UV-vis en disolución a título comparativo.

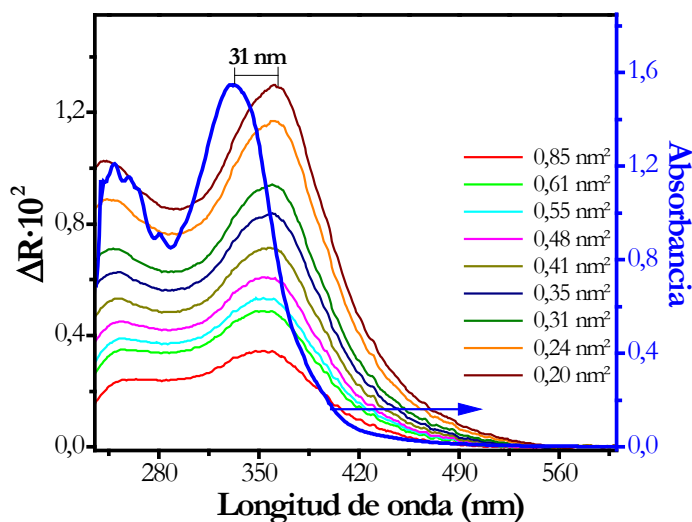


Figura 4.29. Espectros de reflexión UV-vis registrados durante el proceso de compresión de la película de IBERO.

Se puede apreciar un desplazamiento hacia el rojo de la banda de IBERO a 332 nm respecto a su posición en disolución que va desde 20 nm al inicio de la compresión hasta 31 nm al final de la misma. Estos desplazamientos observados para las bandas UV-vis obtenidas en películas de Langmuir respecto a la disolución son atribuidos generalmente a variaciones en el entorno molecular, tal como la polaridad del medio, el aumento de la conjugación o a la formación de agregados bidimensionales en la interfase aire-agua.⁶²⁻⁶⁴

En la sección anterior ya se apuntó que el entorno molecular puede favorecer la formación de agregados bidimensionales de tipo J (asociado a un desplazamiento batocrómico, formados cuando se producen interacciones cadena-cola entre las unidades cromóforas. La formación de estos agregados en IBERO se podría ver potenciada por las interacciones por puente de hidrógeno entre grupos amino que proporcionan una disposición molecular adecuada para tal formación.^{42,44,65} Sin embargo, se ha observado que moléculas tales como el NOPES o el HOPEA, anteriormente estudiadas, también contienen grupos capaces de formar enlaces por puente de hidrógeno ($-\text{NH}_2$ y $-\text{COOH}$), pero al contrario de lo que sucede para la molécula IBERO, la banda de reflexión UV-vis se desplaza

hacia el azul respecto a la disolución. En el caso del IBERO no se puede descartar la posibilidad de formación de agregados J ya que la presencia de un átomo de oro en su estructura da lugar a interacciones aurofílicas que podrían favorecer los agregados bidimensionales tipo J.

No obstante, el efecto solvatocrómico del disolvente también puede dar lugar a una variación en la posición de la banda de absorción. De este modo, para estudiar la posible influencia de tal efecto, la molécula fue disuelta en disolventes menos polares (ciclohexano y hexano) y más polares (etanol y acetonitrilo) que el cloroformo. En la Figura 4.30 se puede apreciar que en disolventes apolares la banda de absorción presenta una estructura vibrónica a diferencia de los disolventes polares, donde la banda se ensancha abarcando en longitud de onda la totalidad de la estructura vibrónica observada en disolventes apolares. En cuanto a la posición de la banda, esta se desplaza alrededor de 10 nm hacia el rojo cuando se disuelve en acetonitrilo y etanol, comparada con la del cloroformo. En conclusión, parece ser que la polaridad del medio influye en la posición del máximo de absorción pero, sin embargo, el desplazamiento de la posición de la banda en las películas de Langmuir respecto a la disolución (> 20 nm) es mayor que el desplazamiento obtenido al variar la polaridad del medio por lo que parece ser que este efecto no sea la causa única del desplazamiento batocrómico observado.

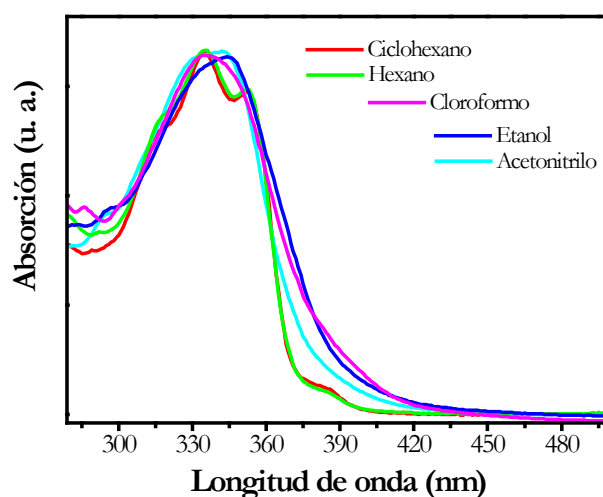


Figura 4.30. Espectros UV-vis del IBERO en disolventes con diferente polaridad.

Otro factor que produce un cambio en el entorno molecular, y como consecuencia puede causar un desplazamiento batocrómico, es el aumento de la conjugación. En este caso como se comentó en la sección anterior el aumento de conjugación es producido por una

posible estructura supramolecular que en el caso del IBERO podría verse favorecida por las interacciones laterales por puente de hidrógeno y las aurofílicas.

Por otro lado, el desplazamiento observado durante el proceso de compresión hacia mayores longitudes de onda puede atribuirse a un aumento en la aromaticidad del conjunto⁶⁶ como consecuencia de una mayor deslocalización de los electrones π de la estructura que interaccionarían con la nube electrónica de moléculas vecinas y/o por un ambiente más apolar surgido a medida que se comprime la monocapa. En esta molécula en concreto estos efectos se acentúan especialmente por la posibilidad que presentan los complejos organometálicos de oro de establecer interacciones aurofílicas intermoleculares.^{26, 31, 67}

En la Figura 4.29 se puede observar también un aumento en la intensidad de los espectros de reflexión a medida que se comprime la película de IBERO, debido al aumento de la densidad superficial. Por tal razón, los espectros de reflexión fueron normalizados eliminando así el efecto de la densidad superficial (Figura 4.31). En la gráfica se puede observar que el valor de ΔR_{norm} apenas varía en los primeros estadios de compresión de la película aunque a partir de un área por molécula de $0,24 \text{ nm}^2$ se observa una disminución en el valor de ΔR_{norm} a medida que se comprime la monocapa. La uniformidad en la intensidad de los espectros de reflexión normalizados en los primeros estadios de compresión indica que el ángulo de inclinación de las moléculas con respecto a la superficie acuosa no se modifica sustancialmente. Mientras que el descenso en la intensidad de los espectros a partir de $0,24 \text{ nm}^2$ es debido al colapso alcanzado en la monocapa tal y como fue confirmado por la isoterma ΔV - A y BAM.

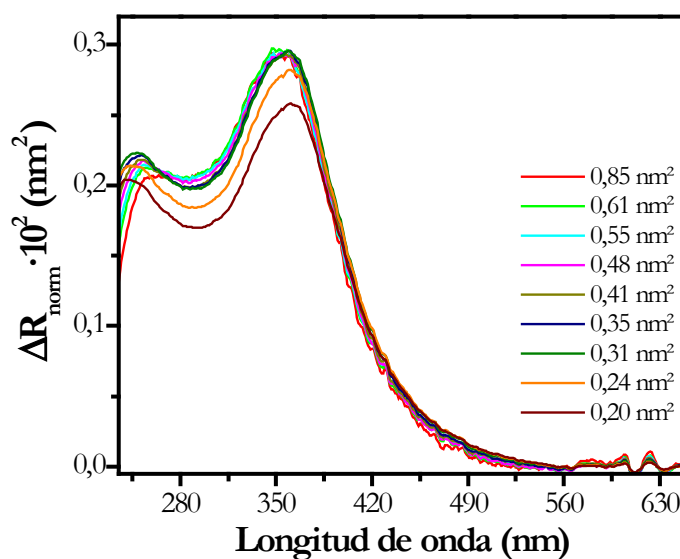


Figura 4.31. Espectros de reflexión UV-vis normalizados registrados durante el proceso de compresión de la película de IBERO.

4.3.3. Fabricación y caracterización de películas de Langmuir-Blodgett

Tras determinar las condiciones experimentales óptimas para la preparación de las películas de Langmuir de IBERO y su caracterización en la interfase aire-agua, se procedió a la deposición vertical sobre sustratos sólidos a una velocidad de $4 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Experimentalmente se comprobó que las películas se transfieren solamente durante la emersión del sustrato de la subfase acuosa, por lo que la deposición de las películas LB es de tipo Z.

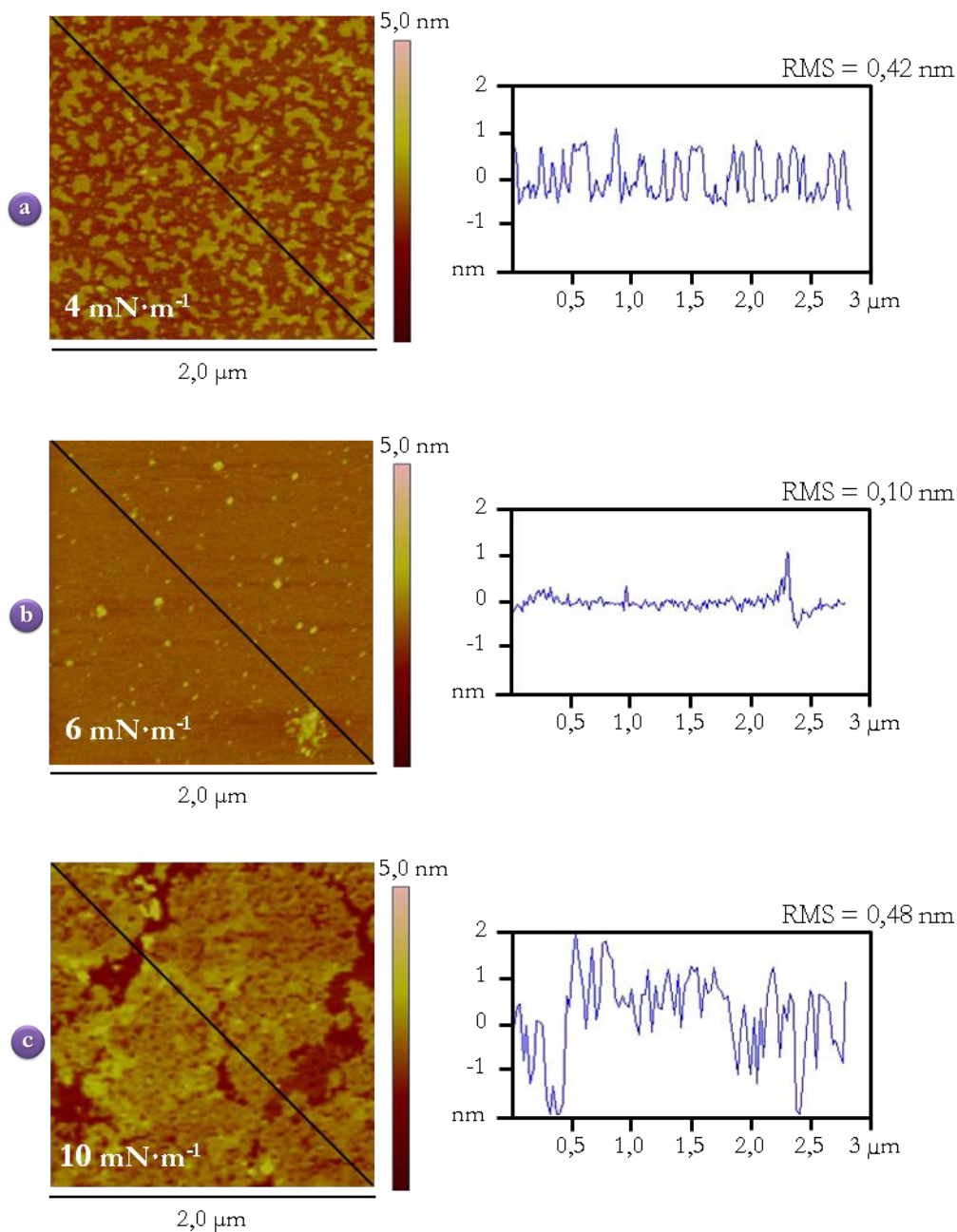
Las monocapas de IBERO fueron depositadas sobre sustratos de mica a distintas presiones superficiales para estudiar su morfología mediante AFM y así determinar la presión de transferencia óptima para llevar a cabo la deposición. En la Figura 4.32 se pueden observar algunas de las imágenes de topografía en 2D y un detalle de la sección transversal de la película depositada a las presiones de transferencias indicadas.

En la Figura 4.32.a, se puede observar que a la presión superficial de $4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ la película muestra una superficie no homogénea con zonas de mica sin cubrir, es decir, el sustrato no está totalmente recubierto por la monocapa, como ya se observó con el BAM. Además, el valor de la raíz cuadrática media de la rugosidad (RMS) es de $0,42 \text{ nm}$.

Para la película depositada a una presión superficial mayor, $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 4.32.b), se aprecia que la superficie del sustrato está totalmente cubierta por la monocapa y no se observan huecos en la estructura de la monocapa. En general, la película es bastante uniforme aunque presenta unos pequeños agregados puntuales de mayor altura, que podrían ser debidos a ciertos colapsos locales. A pesar de estos pequeños defectos, el valor de RMS disminuye considerablemente ($0,10 \text{ nm}$) respecto a la película transferida a una presión de $4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. La imagen de AFM de la película transferida a $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ está en concordancia con las imágenes de BAM (Figura 4.28) donde se aprecia que prácticamente toda la superficie del agua se encuentra cubierta por la monocapa.

La película transferida a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 4.32.c) presenta un aumento del número de agregados moleculares, así como la presencia de huecos en la monocapa que no existían a $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. La presencia de estos huecos puede ser debido a una mala transferencia a causa de los colapsos locales formados en la interfase aire-agua, con el consiguiente aumento de la raíz cuadrática media de la rugosidad ($\text{RMS} = 0,48 \text{ nm}$).

Finalmente, si las películas de Langmuir se transfieren a una presión mayor, $14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 4.32.d), la morfología de la película es muy similar a la obtenida a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, pero con un incremento del valor de RMS hasta $0,54 \text{ nm}$, indicando una mayor presencia de defectos en la monocapa. De este modo, podemos decir que la presión de transferencia óptima para llevar a cabo la deposición de la monocapa de Langmuir sobre los distintos sustratos es a $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.



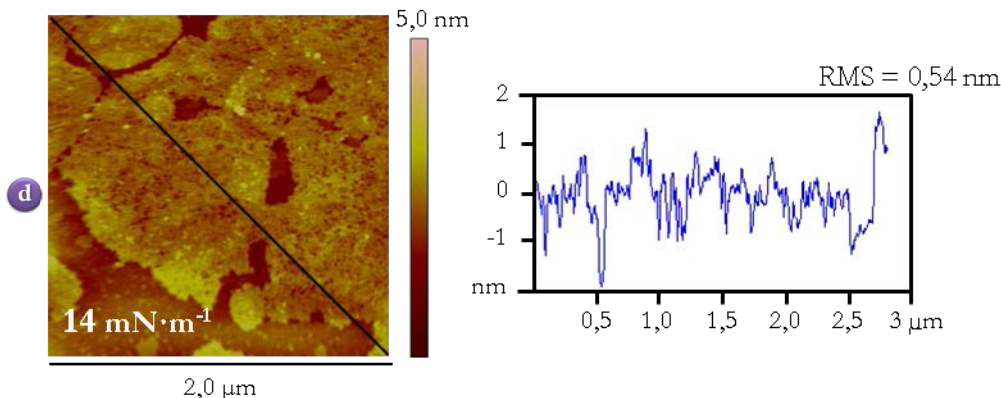


Figura 4.32. Imágenes AFM en 2D y el análisis de la sección de las películas de una monocapa de IBERO transferida durante la emersión de la mica a las presiones superficiales de: (a) $4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, (b) $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, (c) $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y (d) $14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Para confirmar que la presión de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ es la óptima para llevar a cabo la transferencia, la película de IBERO fue depositada sobre sustratos de oro y la presencia de huecos o defectos en la monocapa en función de la presión de transferencia fue evaluada mediante la voltametría cíclica. En la Figura 4.33 se observan los voltagramas cíclicos registrados para las películas LB transferidas a las presiones superficiales de 6, 10 y $14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, así como el voltagrama registrado sobre el oro sin recubrir por la película, con el objeto de comparar el bloqueo del electrodo por parte de la película organometálica.

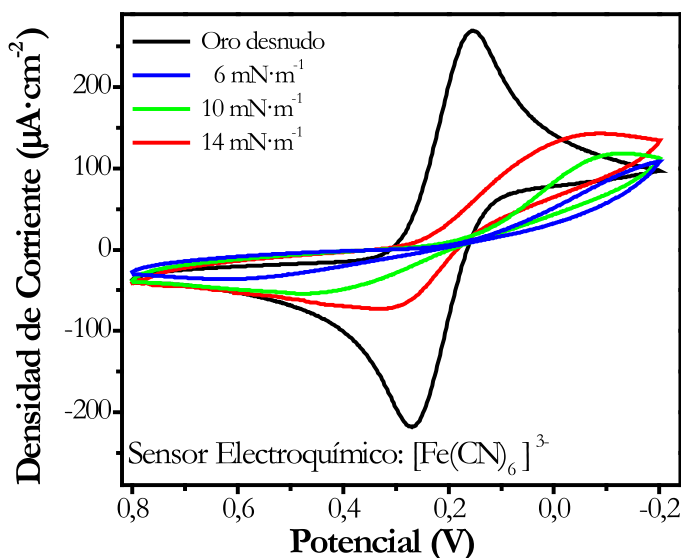


Figura 4.33. Voltagramas cíclicos utilizando como electrodo de trabajo oro desnudo y oro cubierto con una monocapa LB de IBERO a las presiones superficiales de transferencia indicadas con el sustrato inicialmente inmerso en la subfase acuosa. El electrodo de trabajo se introdujo en una disolución acuosa $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $0,1 \text{ M KCl}$. Los voltagramas fueron registrados a una velocidad de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con una dirección de barrido de potencial positivo a negativo. El electrodo de referencia fue $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ saturado y como contraelectrodo se uso una lámina de platino.

En la Figura 4.33 se puede apreciar que la película transferida a $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ es la que ocasiona un mayor bloqueo del electrodo, ya que la homogeneidad de la monocapa transferida, tal y como fue observado por AFM, impide el paso de iones ferricianuro desde la disolución hasta el electrodo de trabajo. Si la película depositada presentara huecos en la superficie, los iones pasarían a través de ellos hasta el electrodo, y el bloqueo sería mucho menor. Es importante resaltar que al aumentar la presión superficial el bloqueo del electrodo es peor, confirmando la interpretación de las imágenes de AFM, donde se observan pequeños canales en la estructura de la monocapa, lo cual ocasiona un mejor transporte de los iones hasta el electrodo metálico.

Para conocer la relación de transferencia a esta presión de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, se empleó la microbalanza de cuarzo (QCM) para un sustrato inicialmente sumergido en la subfase acuosa y se determinó el cambio en la frecuencia (Δf) del sustrato antes y después de la deposición de la película LB sobre dicho sustrato. A partir de la ecuación 2.16 y el peso molecular del IBERO ($544 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), se determinó que el recubrimiento superficial (Γ) era de $5,42\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo cual es concordante con el recubrimiento superficial ($5,34\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) obtenido en la interfase aire-agua para la presión de transferencia de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, por lo tanto la relación de transferencia para esta presión es de ~ 1 .

La monocapa de IBERO se depositó sobre un sustrato de cuarzo con el fin de registrar los espectros de absorción UV-vis para evaluar las propiedades ópticas de la película LB y suponiendo que la estructura molecular obtenida en la interfase aire-agua se mantiene tras el proceso de transferencia. La Figura 4.34 muestra los espectros registrados para la película transferida durante el proceso de emersión del sustrato a medida que va aumentando el número de capas. Los espectros registrados para la película LB muestran una banda principal en 352 nm. Esta banda se encuentra situada a una longitud de onda similar a la banda de reflexión registrada para la película en la interfase aire-agua lo que confirma que la estructura molecular obtenida se mantiene tras el proceso de transferencia.

La variación lineal de la absorción de la banda en 352 nm con el número de capas es evidente hasta la quinta capa, lo que indica que la deposición es regular y ordenada. A partir de la capa número 5 el incremento en la absorbancia pierde su linealidad y cuando se transfiere la capa número 9, la película se desestabiliza y comienza a despegarse del sustrato. Por último, cabe resaltar que los espectros registrados no mostraron ninguna evolución con el tiempo, ni en la intensidad ni en la posición del máximo de absorción.

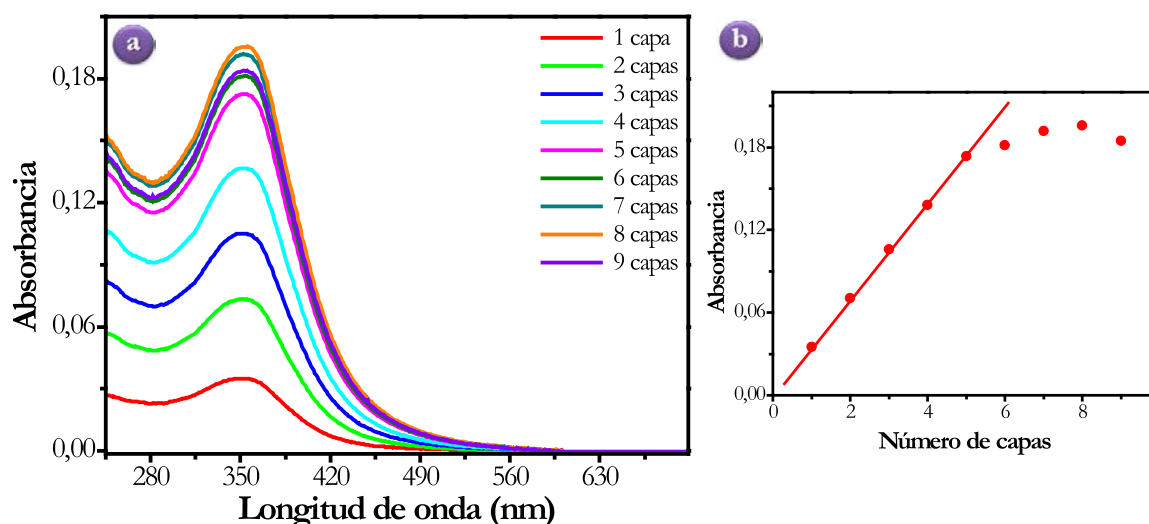


Figura 4.34. (a) Espectros de absorción UV-vis para una película transferida a la presión superficial de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. (b) Representación de la absorbancia máxima frente al número de capas. La línea recta corresponde al ajuste lineal de los puntos experimentales

Tal y como se planteó en la sección anterior para la molécula de G-PEA, se intentará obtener estructuras tipo sándwich metal-molécula-metal con las películas de IBERO mediante la exposición de las mismas a tratamientos de termólisis, ya que en la sección anterior para la molécula de G-PEA se demostró que la irradiación de las películas no conduce al objetivo buscado. Por lo tanto, se llevaron a cabo varios experimentos para cumplir con este propósito de generar el electrodo metálico superior pero exclusivamente sometiendo la película a un tratamiento térmico.

La técnica de espectroscopia de absorción UV-vis fue utilizada a igual que en la molécula anterior, para comprobar la aparición del plasmón del oro metálico después del tratamiento térmico. En primer lugar se depositó una monocapa de IBERO sobre un sustrato de cuarzo a la presión de transferencia óptima ($6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) y se procedió a calentarlo en un horno a una temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos sin poder detectar el plasmón del oro metálico, a diferencia de lo ocurrido para la molécula de G-PEA donde la temperatura óptima para visualizar el plasmón del oro es de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Es importante resaltar que después de cada tratamiento térmico se lavó el sustrato con la película LB con etanol y se secó con un flujo de nitrógeno, garantizando así la total eliminación de la parte orgánica separada de la película de IBERO.

Por tal razón, la película fue sometida a tratamiento térmico donde se fue incrementando la temperatura de 10 en $10 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo el tiempo de exposición constante, 120 min. La temperatura a partir de la cual se aprecia la generación del plasmón

fue de 150 °C y, como consecuencia, partiendo de esta temperatura se comenzó a variar el tiempo de exposición de la película y se registraron los espectros de absorción UV-vis. Como se aprecia en la Figura 4.35 el plasmón es detectado alrededor de 540 nm después de 120 minutos de calentamiento a 150 °C, y su intensidad no aumenta para tiempos de exposición superiores a 240 min.

La banda de absorción principal de la película LB disminuye drásticamente después de la primera hora de calentamiento, pero luego la disminución es menor. Simultáneamente esta banda se desplaza hacia menores longitudes de onda a medida que se aumenta el tiempo del tratamiento térmico, desde 352 hasta 338 nm. Por consiguiente, esto permite intuir un cambio en la estructura de la película durante el tratamiento térmico.

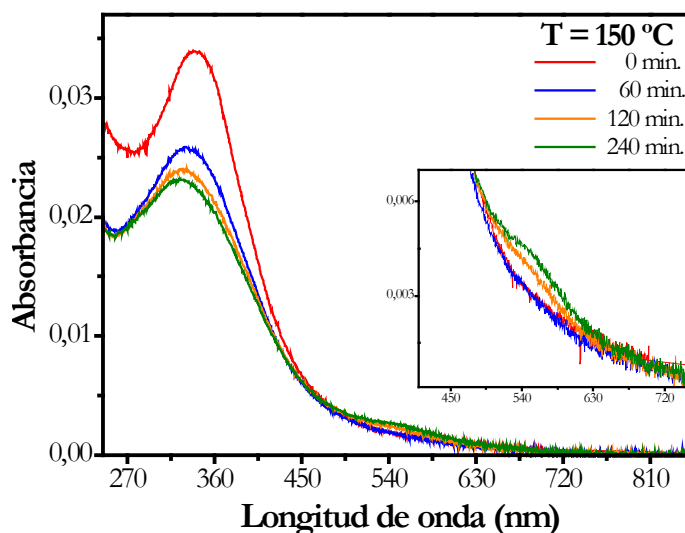





Figura 4.35. Espectros de absorción UV-vis para una película de IBERO transferida a la presión superficial de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y expuesta a 60, 120 y 240 minutos a una temperatura de 150 °C.

Para verificar si de la película de IBERO se elimina la parte orgánica ($m\text{-xileno-N}\equiv\text{C-}$) permitiendo así la generación del electrodo metálico superior, se hizo el mismo experimento con la QCM que en la sección anterior. Partiendo de la relación de la frecuencia de resonancia del sustrato de QCM una vez depositada la película LB, se midió la variación de la frecuencia y, para determinar la diferencia de masa después del tratamiento térmico. Así sobre un sustrato de la QCM se depositó una monocapa de IBERO y para minimizar los posibles errores en la medición de la frecuencia de resonancia debida al agua retenida por la película durante el proceso de transferencia, la medida se efectuó después de 24 horas de ser transferida la película y mantenerla en un desecador con el fin de garantizar un secado óptimo. Una vez pasado este tiempo se procedió a medir la frecuencia de resonancia y después de observar que la frecuencia permanecía constante tras sucesivas mediciones, se

calculó la diferencia de esta debida a la deposición de la película de IBERO sobre el sustrato. El valor del Δf_1 es de -34 Hz lo que indica una relación de transferencia cercana a la unidad y un recubrimiento superficial de $5,42 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. A continuación el sustrato de QCM con la monocapa fue calentado en un horno a 150 °C durante 240 minutos, después lavado con etanol y secado con un flujo de nitrógeno seco y de nuevo medida la frecuencia de resonancia. Se parte de la hipótesis de que lo único que cambia cuando se elimina la parte orgánica es la masa por molécula y no el número de moléculas depositadas en el sustrato. Como se muestra en la TABLA 4.3 la diferencia de frecuencia medida después del tratamiento térmico corresponde aproximadamente a la masa molar de la fracción orgánica ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}$), por lo que se concluye que la mayor parte de m-xileno- $\text{N}\equiv\text{C}-$ ha sido eliminada de la película.

TABLA 4.3. Frecuencia de resonancia antes y después de calentar la película de IBERO.

Sustrato	Frecuencia de resonancia (Hz)	Δf (Hz)	Estructura propuesta
Desnudo	$f_0: 4998644$		
Con película LB	$f_1: 4998610$	$\Delta f_1 = f_1 - f_0: \underline{-34}$	$(\text{m-xileno})-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{H}$ $(\text{m-xileno})-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{H}$ $(\text{m-xileno})-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{H}$ 
Tras Calentamiento	$f_2: 4998618$	$\Delta f_2 = f_2 - f_1: \underline{+8}$	$\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{H}$ $\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{H}$ $\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{H}$ 

Consecuentemente, los resultados extraídos del experimento realizado con la QCM soportan las conclusiones obtenidas mediante la espectroscopia UV-vis indicando que el cambio en la posición e intensidad del espectro puede ser atribuido a la eliminación del m-xileno- $\text{N}\equiv\text{C}-$ de la estructura de la película de IBERO y la generación de Au(0). Además, tanto la QCM como la espectroscopia de absorción UV-vis, ratifican que es posible fabricar el electrodo superior a partir de este compuesto organometálico, mediante la ruptura del enlace C-Au-C y la posterior reducción de los átomos de oro. Sin embargo, la cuestión de si al eliminar esta parte orgánica, la película depositada sobre el sustrato metálico cambia o mantiene su ordenación molecular está aún abierta. Si la película LB después del tratamiento térmico pierde la homogeneidad y el alto grado de orden, se podría ocasionar un

cortocircuito del dispositivo por la posible penetración de filamentos de oro metálico hasta el sustrato o la aparición de nuevos canales o defectos en la monocapa. Para lograr esclarecer este dilema se llevó a cabo un estudio mediante la técnica de voltametría cíclica tal y como se ha hecho con anterioridad a lo largo de esta memoria, ya que esta técnica permite comprobar que el dispositivo fabricado no tiene defectos que faciliten la penetración del sensor electroquímico, ya sea por canales que se han abierto en la estructura de la monocapa o la generación de hilos metálicos que cortocircuiten el dispositivo (Figura 4.19).

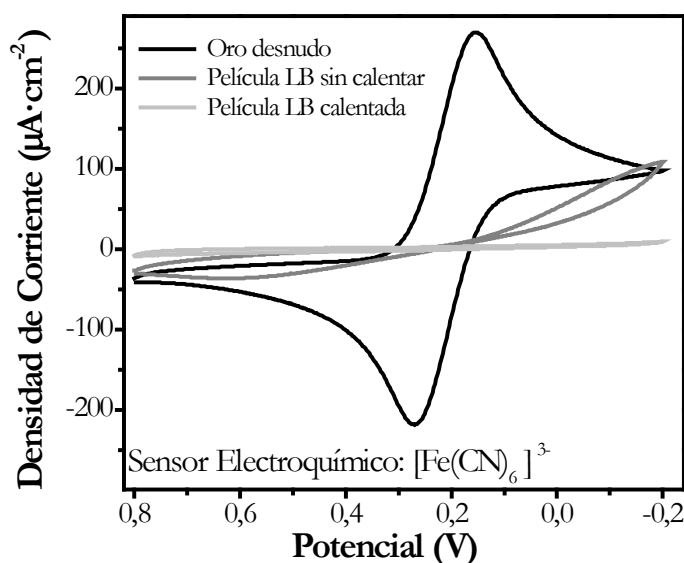


Figura 4.36. Voltagramas cíclicos utilizando un electrodo de oro desnudo y películas LB depositadas sobre el electrodo de oro a $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, sin calentar y calentado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. El electrodo de trabajo se introdujo en una disolución acuosa $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $0,1 \text{ M KCl}$. Los voltagramas fueron registrados a una velocidad de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ con una dirección de barrido de potencial positivo a negativo. El electrodo de referencia fue $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ saturado y como contraelectrodo se usó una lámina de platino.

Como se puede observar en la Figura 4.36, la película de IBERO calentada en las condiciones establecidas anteriormente bloquea casi por completo el electrodo metálico inferior (este bloqueo es incluso mayor que el obtenido para una película LB sin calentar), lo que conduce a pensar que el tratamiento térmico realizado sobre la película para obtener el dispositivo tipo sándwich metal-molécula-metal es satisfactorio y no ocasiona ninguna modificación en el recubrimiento de la película. La morfología de la monocapa de IBERO después del tratamiento térmico fue estudiada mediante AFM; para lo cual la película fue depositada sobre sustratos de mica a la presión superficial de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y mantenida en un horno durante 240 minutos a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Es importante resaltar de nuevo que, después del tratamiento térmico, el sustrato de mica fue lavado con etanol para eliminar la parte orgánica sobrante y seguidamente secado con un flujo de nitrógeno, manteniéndolo en un desecador antes de ser examinada con el AFM. En la Figura 4.37 se pueden observar imágenes de

topografía en dos y tres dimensiones, así como la sección transversal de la película después del tratamiento térmico. La imagen de AFM para la película de IBERO antes del procedimiento térmico se muestra también en la figura a modo de comparación.

Como se puede apreciar en la Figura 4.37 el sustrato de mica se encuentra totalmente recubierto por la película orgánica, y se observa la presencia de una gran cantidad de puntos sobresalientes, atribuibles a las nanopartículas de oro generadas durante el tratamiento térmico. Además, el valor de RMS aumenta notablemente hasta 0,63 para la película tratada térmicamente.

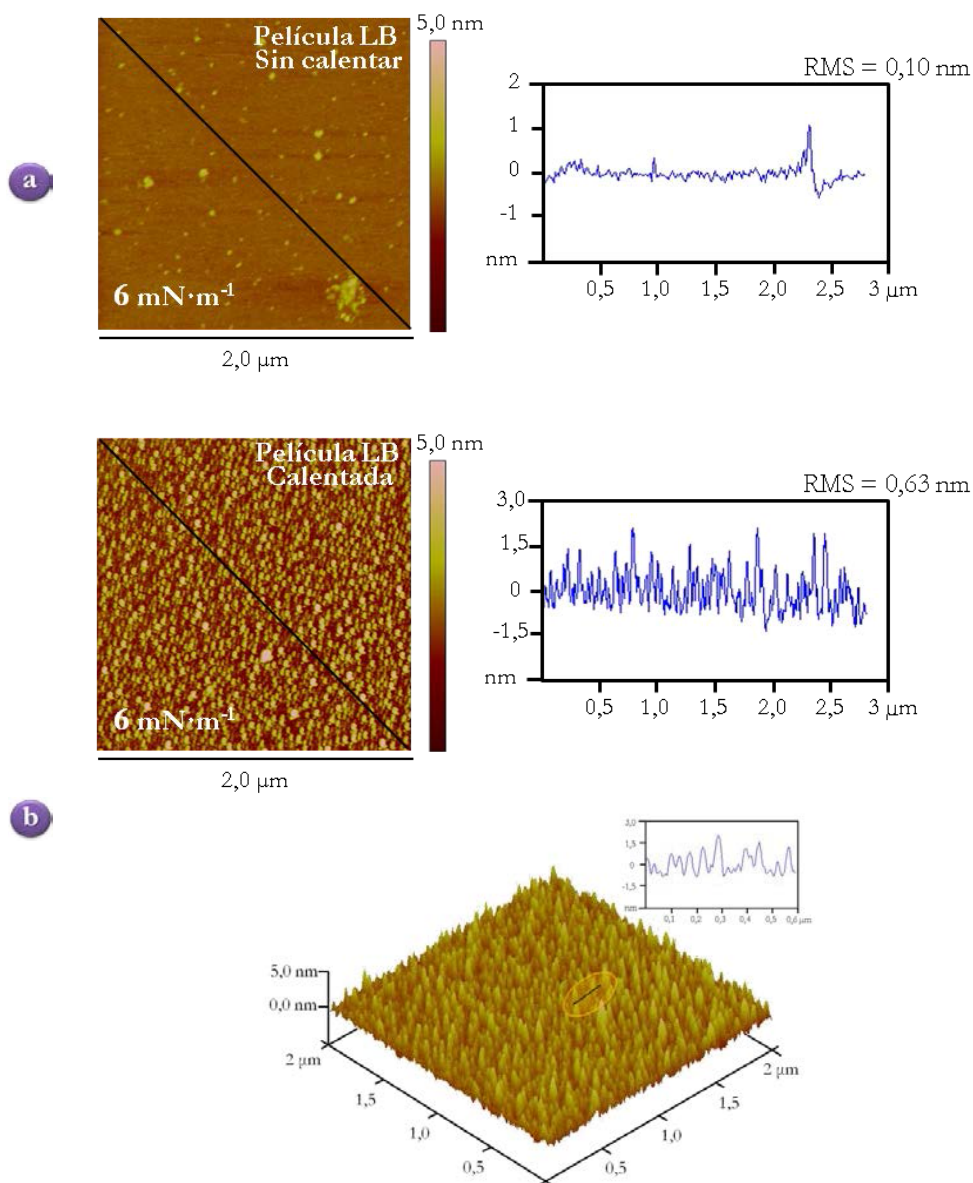


Figura 4.37. (a) Imagen de AFM en 2D de la película de IBERO sin calentar. (b) Imágenes de AFM en 2D y 3D y el análisis de la sección transversal de una película de IBERO sometida a tratamiento térmico a 150 °C durante 240 minutos.

La microscopía electrónica de barrido se utilizó también para estudiar la morfología de las películas y confirmar la presencia de nanopartículas de oro generadas a partir del proceso de termólisis al cual fue sometida la película de IBERO que previamente se depositó sobre un sustrato de vidrio a la presión superficial óptima ($6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). La Figura 4.38 evidencia de la formación de pequeñas nanopartículas distribuidas uniformemente por toda la superficie de la película una vez calentada. Este comportamiento es atribuido exclusivamente al calentamiento de la película, ya que en la película que no ha sido sometida al calentamiento no aparece ningún tipo de nanopartículas. El diámetro medio en el plano XY de las nanopartículas generadas está alrededor de los 13 nm.

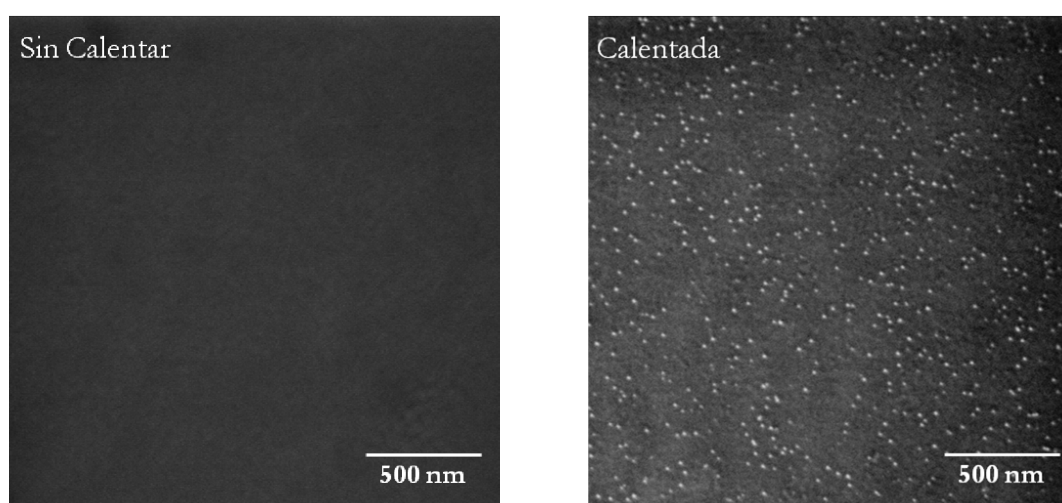


Figura 4.38. Imágenes de SEM de la película LB de IBERO antes y después del tratamiento térmico.

Como consecuencia de la eliminación de una fracción orgánica de la película de IBERO y la subsiguiente reducción del átomo de oro a $\text{Au}(0)$ el entorno químico de la superficie cambia considerablemente. Por este motivo, se decidió determinar el ángulo de contacto entre una gota de agua y la película antes y después del tratamiento térmico. En la Figura 4.39 se muestran las fotografías de la medida del ángulo de contacto, realizadas haciendo uso de un tensiómetro óptico *Theta Lite* antes y después del tratamiento térmico. En la figura se puede apreciar un cambio significativo en el ángulo de contacto antes ($\sim 79^\circ$) y después ($\sim 45^\circ$) que la película de IBERO haya sido tratada térmicamente. Además, a simple vista la forma de la gota de agua depositada sobre la superficie de la película calentada es completamente diferente, lo que se explica teniendo en cuenta que la superficie de la película calentada está cubierta de pequeñas nanopartículas de oro, haciendo que la superficie sea más hidrofílica que la superficie de la película de IBERO cubierta por la parte orgánica (m-Xileno) antes de calentar, la cual es más hidrófoba.

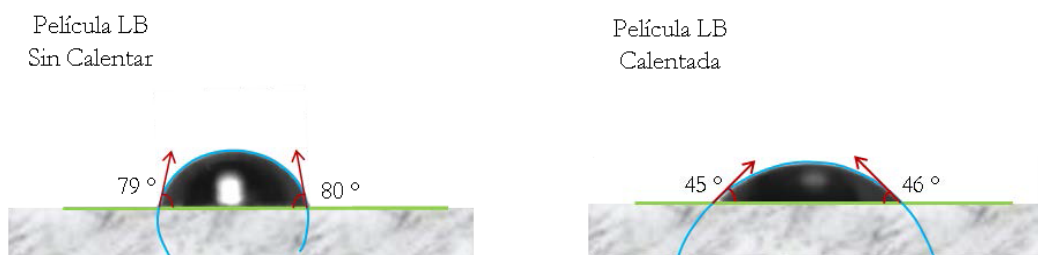


Figura 4.39. Medida del ángulo de contacto para una película de IBERO transferida sobre un sustrato de vidrio sin calentar y calentada.

La técnica de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) se ha empleado para aportar información adicional que verifique la generación de Au(0) después de someter la película de IBERO al tratamiento térmico. Asimismo, se desea recabar información que evidencie la eliminación de la parte orgánica $m\text{-xileno-N}\equiv\text{C-}$ de la monocapa de IBERO mediante los espectros de alta resolución de C1s y N1s. Nuevamente se debe subrayar la dificultad que esto conlleva ya que el carbono y el nitrógeno están presentes también en la fracción del compuesto organometálico que se mantiene en la monocapa después del tratamiento térmico.

La monocapa de IBERO fue depositada sobre un sustrato de cuarzo a la presión de transferencia de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Para proveer una calibración precisa de la energía, todas las energías de enlace XPS fueron referidas al pico de C1s a 284,6 eV. En la Figura 4.40 se muestran los espectros de XPS de la región del oro (Au4f) para el compuesto organometálico en polvo y para una película LB monomolecular antes y después del tratamiento térmico.

El ajuste de las curvas en los espectros de Au correspondiente a las transiciones $\text{Au}4f_{5/2}$ y $\text{Au}4f_{7/2}$ muestran para el polvo un doblete con una energía de enlace de 88,8 eV y 85,2 eV característico de átomos de oro en estado de oxidación Au(I).⁵⁰⁻⁵² El espectro para la película LB sin calentar exhibe también un doblete prácticamente con la misma energía de enlace que el polvo. Sin embargo, el espectro de la película tratada térmicamente exhibe un doblete a una energía de enlace de 87,6 eV y 84,0 eV, valores característicos del estado de oxidación Au(0).⁵³⁻⁵⁶ Por lo tanto los resultados de XPS para la región del oro indican de manera inequívoca la presencia de Au(0) en la película monomolecular después del calentamiento.

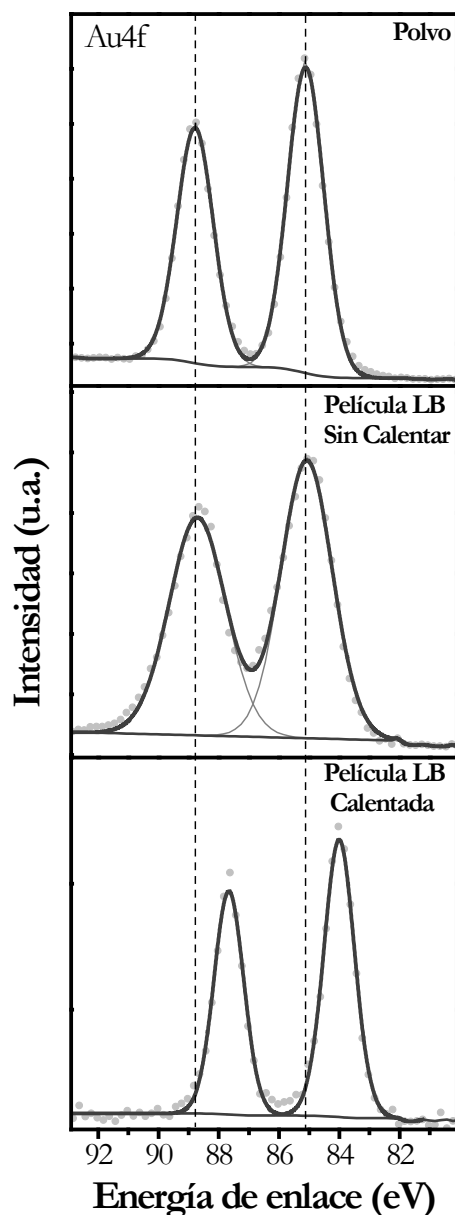


Figura 4.40. Espectros XPS de la región de Au4f para la molécula en polvo, y para una película LB monomolecular depositada a $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de cuarzo antes y después del tratamiento térmico.

En la Figura 4.41 se muestran los espectros de XPS de la región del nitrógeno (N1s) y carbono (C1s) para el compuesto organometálico en polvo y para una película LB monomolecular antes y después del tratamiento térmico. La señal del N1s para el compuesto en polvo muestra dos picos a 400,9 eV y a 399,4 eV. Considerando que la molécula de IBERO contiene dos nitrógenos con entornos químicos y estados de oxidación diferentes, se puede interpretar que el pico a energía de enlace más alta corresponde al nitrógeno del grupo amino⁵⁷ y el de más baja energía al grupo isociano o isonitrilo.⁵⁸⁻⁶⁰ Para la película LB sin calentar, la señal del N1s exhibe un pico ancho centrado a 399,8 eV y mediante el ajuste gaussiano de la señal, esta se ha deconvolucionado en dos picos a 400,4 eV y 399,4 eV. El

pico de mayor energía de enlace podría ser atribuido al nitrógeno de la amina unido al sustrato de cuarzo; este desplazamiento de la energía de enlace se ocasiona por el entorno diferente que presenta el nitrógeno de la amina cuando se encuentra interaccionando con el sustrato (quimisorción). Este razonamiento está de acuerdo con resultados descritos para aminas adsorbidas sobre superficie de Au.^{36, 57} En cuanto a la señal de nitrógeno para la película LB calentada, la señal del N1s también exhibe un único pico centrado a 399,9 eV, pero en este caso más estrecho que para el de la película LB sin calentar. Además el ajuste gaussiano solo proporciona un pico, por lo que se puede intuir la eliminación del nitrógeno del grupo isonitrilo.

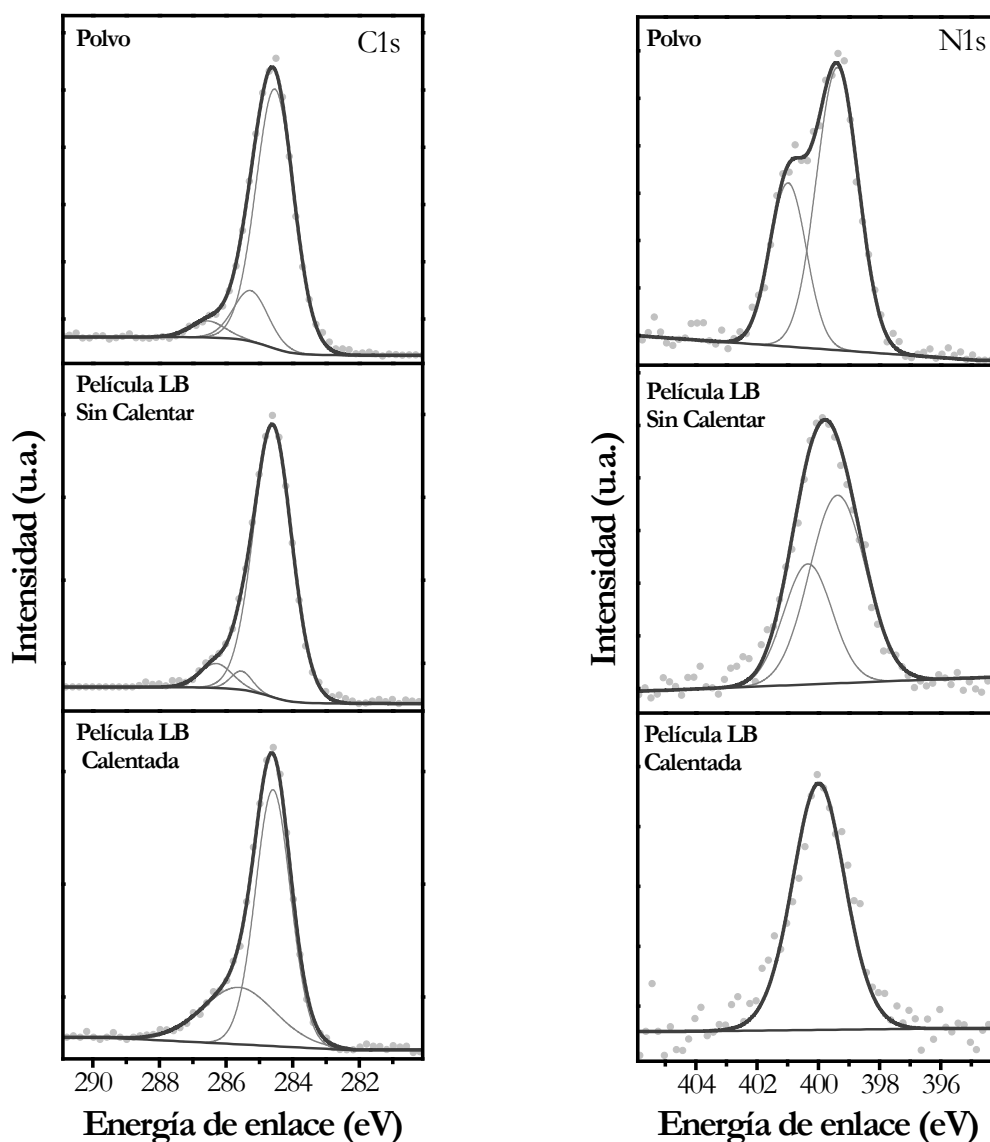


Figura 4.41. Espectros XPS de la región N1s y C1s para la molécula en polvo, y para una película LB monomolecular depositada a $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ sobre un sustrato de cuarzo antes y después del tratamiento térmico.

Por último la señal del carbono podría ayudar a validar la aseveración de la eliminación de la parte orgánica *m*-Xileno-N≡C-. Así, se puede observar que el pico en 286,6 eV asignado al carbono del grupo isonitrilo⁶⁰ desaparece una vez la película LB ha sido sometida al tratamiento térmico. Debido al inconveniente comentado al inicio respecto a la señal de nitrógeno y carbono, los resultados extraídos quedan sometidos a la ambigüedad del ajuste de los picos cuando éstos son tan anchos.

4.3.4. Conclusiones

Se ha llevado a cabo un meticuloso estudio sobre el comportamiento de la molécula organometálica IBERO en la interfase aire-agua. Las películas de Langmuir fueron transferidas sobre diferentes soportes sólidos para determinar sus principales propiedades e intentar la generación del electrodo metálico superior aprovechando el átomo metálico de oro presente en la estructura de la molécula de IBERO. En los siguientes puntos se señalan las conclusiones más significativas de este trabajo:

- El IBERO se ensambla en la interfase aire-agua formando verdaderas monocapas estables y que presentan isoterma π - A reproducibles.
- La disposición que la molécula adopta en la interfase aire-agua permite una interacción aurofílica que se ve reflejada en la posible generación de una estructura supramolecular, ocasionando un desplazamiento batocrómico en la posición de la banda de reflexión respecto a la disolución.
- Los resultados de la espectroscopia de absorción UV-vis y la microbalanza de cuarzo señalan que las monocapas de Langmuir se depositan sobre sustratos sólidos solamente durante la emersión del sustrato de la subfase acuosa dándose una transferencia tipo Z y proporcionando películas LB no centro-simétricas. Además, los experimentos de AFM y CV revelaron la formación de películas LB altamente homogéneas y libres de defectos 3D y/o huecos a una presión superficial de transferencia de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- Un tratamiento térmico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas produce la ruptura del enlace C-Au-C conduciendo a la formación de Au(0) como indican los espectros de absorción UV-vis en los que se observa la aparición del plasmón del metal. Los resultados obtenidos con la QCM confirman la eliminación de la parte orgánica (*m*-Xileno-N≡C-) y así proporciona una alternativa al problema de fabricación del electrodo superior en los dispositivos

nanoelectrónicos tipo sándwich mediante la reducción de este átomo a su estado metálico.

- De igual manera la variación del ángulo de contacto obtenido para una película sin calentar y calentada evidenció de forma indirecta un cambio en la afinidad química de la superficie reforzando la tesis de un cambio en la hidrofiliidad superficial ocasionada por la pérdida de la parte orgánica de la molécula y la generación de Au(0).
- Los experimentos con el AFM y el SEM también mostraron evidencia de la generación de nanopartículas distribuidas homogéneamente por toda la superficie de la película después del tratamiento térmico. Además, los experimentos de XPS demostraron inequívocamente la existencia de Au(0) en la película de IBERO sometida al tratamiento térmico.
- Los compuestos organometálicos se presentan como una alternativa sencilla y segura para solucionar el problema del electrodo superior en los dispositivos metal-molécula-metal.

4.4. SUMMARY

As it was explained in Capítulo 1, despite the great effort made by the scientific community, fabrication of devices based on organic molecules exhibiting specific functionality in electronics is still a challenge that needs to be solved before molecular electronics is feasible for practical applications. A variety of methods have been reported to fabricate the top contact electrode, most of which cause damage in the monomolecular film due to working conditions during deposition process (for a detailed review of these methods, see Capítulo 1). Therefore, deposition of the top contact electrode still represents one of the biggest challenges to be overcome. For this reason, this chapter focuses on a search for a soft and simple methodology to fabricate a true metal-molecule-metal device through deposition of top electrode on a permanent form. In particular, this chapter reports the study of two organometallic compounds (Figura 4.2). Recently, generation of nanoparticles (NPs) by thermolysis or photolysis of an organometallic compound in solution has been reported, where the NPs are stabilized by the organic counterparts or the organometallic compounds.¹⁴ The same strategy was used in this work for the generation of top metallic electrodes where the chemical reaction to produce the NPs has been carried out in solid phase. To the best of our knowledge this methodology has never been reported before.

Thermolysis or photolysis procedures have been carried out for the compounds after assembling the material into LB films. During the treatment several processes might occur: (i) if the terminal anchoring group is not chemisorbed on the substrate, the whole LB film would be removed during the treatment (after rinsing the LB film); (ii) if the chemical bonds between gold and the organic counterparts ($R1-N\equiv C-Au-C\equiv C-R2$) are not broken, AuNPs are not generated; and (iii) these bonds are broken generating AuNPs, again several possibilities need to be considered: (a) the group is chemisorbed on AuNPs and is retained on the LB film surface, so that the metallic top electrode would be blocked by the organic material; (b) both AuNPs and $R1-N\equiv C-$ groups, are removed during the rinsing process; and (c) $R1-N\equiv C$ group is removed during the rinsing process, with AuNPs being chemisorbed onto the other group ($-C\equiv C-R2$) which is chemisorbed onto the substrate.

Among these different possibilities, numeral **iii-c** is the process of interest to achieve the fabrication of metal-molecule-metal devices (Figura 4.3).

Section 4.2 presents the study of the compound [1-isocyano-4-methoxybenzene]-[4-amino-phenylethynyl]-gold, abbreviated as G-PEA (Figura 4.2). Uv-vis characterization of G-PEA in solution was performed by dissolving G-PEA in chloroform; the absorption spectrum shows two absorption bands (272 and 311 nm) with the Lambert-Beer law being followed for the concentration range between $5 \cdot 10^{-5}$ and $1 \cdot 10^{-6}$ M, (Figura 4.4). BAM images of G-PEA Langmuir (L) films show a homogeneous monolayer free of 3D-aggregates (Figura 4.6) and the $\Delta V-A$ isotherm does not exhibit any collapse evidence under the working conditions (Figura 4.7). UV-vis reflection spectra of L films show a band at 285 nm, tailing to 600 nm. In addition, the 272 nm band is red-shifted by 13 nm with respect to solution spectrum (Figura 4.8) which may be indicative of an increase in the conjugation of the molecule by the formation of a supramolecular structure due to strong lateral aurophilic interactions between G-PEA molecules. The optimum surface pressure of transference was determined by AFM (Figura 4.11) and CV (Figura 4.12) experiments performed at several surface pressures transference (6, 10, 16, and 20 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$). Based on these results, the LB films were transferred at 16 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Two procedures were essayed to obtain the top-contact electrode, namely a photolysis and a thermolysis of the G-PEA compound assembled into LB films. First, the photolysis method did not show trustworthy results in the rupture of the metallo-organic compound to produce Au(0) at the studied conditions (irradiation times of 5, 10, 15, and 45 min using a UV-vis lamp at 254 nm). Thus, the UV-vis spectrum of the films after the irradiation does not exhibit any plasmon of metallic gold (Figura 4.14). QCM results do not show either a total elimination of the organic fraction ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\equiv\text{O}-\text{CH}_3$), (Figura 4.17 and TABLA 4.1). However, the thermolysis process of the sample (annealing at $T = 100$ °C for $t = 240$ min.) results in the rupture of the organometallic compound with generation of Au(0). Under these conditions, the gold plasmon is observed in the UV-vis spectrum of the LB films (Figura 4.15 and Figura 4.18) and also, a complete elimination of organic fraction ($-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\equiv\text{O}-\text{CH}_3$) has been demonstrated by QCM experiments (Figura 4.17 and TABLA 4.2). In addition, high-resolution XPS spectrum of Au4f peak (84.1 eV) have

confirmed the existence of Au(0) after annealing of the films (Figura 4.23) CV experiments (Figura 4.19) show that the procedure followed to obtain the top metallic electrode does not cause any short circuit or damage in organic structure of layer. AFM and SEM images showed NPs homogeneously distributed over the film surface (Figura 4.20 and Figura 4.21) Contact angle measurement shows an increase in the hydrophilicity of the surface after the thermolysis (Figura 4.22).

Section 4.3 showed a study for the generation of a top-contact electrode using the compound [2-isociano-1,3-dimethylbenzene][4-(4'-amino-phenylethynyl)-phenylethynyl]-gold (IBERO, Figura 4.2). UV-vis spectra for different concentrations of this compound in chloroform ($1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ M) indicate that concentrations below $5 \cdot 10^{-5}$ M are free of 3D aggregates (Figura 4.26). The ΔV - A isotherm shows a collapse evidence at ca. $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (Figura 4.27) and the different grey tonalities in BAM images at high surface pressures are also indicative of local collapses in the film (Figura 4.28). These results together with CV and AFM experiments indicate that $6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ is an appropriate surface pressure of transference for the fabrication of homogeneous LB films free of 3D aggregates or holes (Figura 4.32 and Figura 4.33) These LB films were annealed at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ for 240 min. after which generation of Au(0) has been demonstrated (Figura 4.35). Thus, QCM experiments indicate that a mass equivalent to the organic counterpart not bind to the substrate is lost after the annealing process (TABLA 4.3). CV experiments did not show any evidence of short circuits in metal-molecule-metal devices made by the annealing of IBERO LB films (Figura 4.36). AFM and SEM images show a surface with a large number of NPs uniformly distributed through the whole LB film surface (Figura 4.37 and Figura 4.38). An increase in the hydrophilicity of the surface after the annealing process has also being confirmed by contact angle measurements (Figura 4.39). Finally, XPS experiments have unequivocally demonstrated the existence of metallic gold after the thermal treatment (Figura 4.40).

TABLA 4.4 and TABLA 4.5 contain a summary of the main properties of the molecular materials studied in this chapter and Langmuir and Langmuir-Blodgett films.

TABLE 4.4. Summary of Molecular, Langmuir and Langmuir-Blodgett Films' properties for G-PEA

Molecule						
MW (g·mol ⁻¹)	Formula	Solvent	Hydrophilic group	UV-vis peak (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	
446	C ₁₆ H ₁₃ N ₂ AuO	Chloroform	-NH ₂	272 and 311 nm	35100 and 27600	
Langmuir Films						
Spreading conditions	Concentration (M)	Sub-phase	Initial Area (nm ² ·molecule ⁻¹)	Compression speed (nm ² ·molecule ⁻¹ ·min ⁻¹)		
	1·10 ⁻⁵	Milli-Q Water	2.9	0.025		
Monolayer properties	Take-off (nm ² ·molecule ⁻¹)	π_{final} (mN·m ⁻¹)	Reflection peak (nm)			
	0.45	26	285			
Monolayer Quality	Reproducibility	Stability	Aggregates (Type)	Domains in BAM Images		
	Good	Good		No		
Langmuir-Blodgett Films						
Transference conditions	π (mN·m ⁻¹)	Speed (mm·min ⁻¹)	Type	Ratio		
	16	3	Z	- 1		
Film characteristics	Γ (mol·cm ⁻²)	UV-vis peak (nm)	RMS _{AFM} (nm)	Homogeneity		
	7.5·10 ⁻¹⁰	285	0.20	Good		
Film treatment	Thermal Treatment		Contact Angle (degrees)		XPS peak - Au4f _{7/2} (eV)	
	Temperature (°C)	Time (min.)	Before [*]	After [†]	Before [*]	After [†]
	100	120	67°	41°	84.7	84.1

* G-PEA LB film of before thermal treatment.

† G-PEA LB film of after thermal treatment (100 °C and 120 min).

TABLE 4.5. Summary of Molecular, Langmuir and Langmuir-Blodgett Films properties for IBERO

Molecule						
MW (g·mol ⁻¹)	Formula	Solvent	Hydrophilic group	UV-vis peak (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	
544	C ₂₅ H ₁₉ N ₂ Au	Chloroform	-NH ₂	332	30900	
Langmuir Films						
Spreading conditions	Concentration (M)	Sub-phase	Initial Area (nm ² ·molecule ⁻¹)	Compression speed (nm ² ·molecule ⁻¹ ·min ⁻¹)		
	5·10 ⁻⁵	Milli-Q Water	1.8	0.020		
Monolayer properties	Take-off (nm ² ·molecule ⁻¹)	π_{final} (mN·m ⁻¹)	Reflection peak (nm)			
	0.45	42	363			
Monolayer Quality	Reproducibility	Stability	Aggregates (Type)	Domains in BAM Images		
	Good	Good		No		
Langmuir-Blodgett Films						
Transference conditions	π (mN·m ⁻¹)	Speed (mm·min ⁻¹)	Type	Ratio		
	6	4	Z	- 1		
Film characteristics	Γ (mol·cm ⁻²)	UV-vis peak (nm)	RMS _{AFM} (nm)	Homogeneity		
	5.4·10 ⁻¹⁰	352	0.10	Good		
Film treatment	Thermal Treatment		Contact Angle (degrees)		XPS peak - Au4f _{7/2} (eV)	
	Temperature (°C)	Time (min.)	Before*	After†	Before*	After‡
	150	240	79	45	85.2	84.0

* IBERO LB film of before of thermal treatment.

† IBERO LB film of after of thermal treatment (150 °C and 240 min).

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Jones II, L.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Are Single Molecular Wire Conducting?* Science 271, 1705-1707, **1996**.
- James, D. K.; Tour, J. M. En *Molecular Wires*; de Cola, L., Ed.; Molecular Wires and Electronic; Berlin (Germany), Vol. 257, pp 33-62, **2005**.
- Getty, S. A.; Engtrakul, C.; Wang, L.; Liu, R.; Ke, S.; Baranger, H. U.; Yang, W.; Fuhrer, M. S.; Sita, L. R. *Near-Perfect Conduction through a Ferrocene-Based Molecular Wire*. Physical Review B 71, 241401, **2005**.
- Schull, T. L.; Kushmerick, J. G.; Patterson, C. H.; George, C.; Moore, M. H.; Pollack, S. K.; Shashidhar, R. *Ligand Effects on Charge Transport in Platinum(II) Acetylides*. Journal of the American Chemical Society 125, 3202-3203, **2003**.
- Yokoyama, K.; Wakabayashi, A.; Noguchi, K.; Nakamura, N.; Ohno, H. *Structure and Spectroelectrochemical Property of a Ruthenium Complex Containing phenanthroline-quinone, and Assembly of the Complexes on a Gold Electrode*. Inorganica Chimica Acta 359, 807-814, **2006**.
- Lee, Y.; Carsten, B.; Yu, L. *Understanding the Anchoring Group Effect of Molecular Diodes on Rectification*. Langmuir 25, 1495-1499, **2008**.
- Ng, Z.; Loh, K. P.; Li, L.; Ho, P.; Bai, P.; Yip, J. H. K. *Synthesis and Electrical Characterization of Oligo(Phenylene Ethynylene) Molecular Wires Coordinated to Transition Metal Complexes*. ACS Nano 3, 2103-2114, **2009**.
- Mas-Ballesté, R.; Castillo, O.; Sanz Miguel, P. J.; Olea, D.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. *Towards Molecular Wires Based on Metal-Organic Frameworks*. European Journal of Inorganic Chemistry 2009, 2885-2896, **2009**.
- Fillaut, J. L.; Dua, N. N.; Geneste, F.; Toupet, L.; Sinbandhit, S. *Nitrile Ligands for Controlled Synthesis of Alkynyl-Ruthenium Based Homo and Hetero Bimetallic Systems*. Journal of Organometallic Chemistry 691, 5610-5618, **2006**.
- Wu, P. T.; Bull, T.; Kim, F. S.; Luscombe, C. K.; Jenekhe, S. A. *Organometallic Donor-Acceptor Conjugated Polymer Semiconductors: Tunable Optical, Electrochemical, Charge Transport, and Photovoltaic Properties*. Macromolecules 42, 671-681, **2009**.
- Hutchings, G. J.; Brust, M.; Schmidbaur, H. *Gold: An Introductory Perspective*. Chemical Society Reviews 37, 1759-1765, **2008**.
- Pykkö, P. *Theoretical Chemistry of Gold*. Angewandte Chemie International Edition 43, 4412-4456, **2004**.
- Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. *Weak Intramolecular Bonding Relationships: The Conformation-Determining Attractive Interaction between Gold(I) Centers*. Angewandte Chemie International Edition in English 27, 417-419, **1988**.
- Chico, R.; Castillejos, E.; Serp, P.; Coco, S.; Espinet, P. *Alkynylisocyanide Gold Mesogens as Precursors of Gold Nanoparticles*. Inorganic Chemistry 50, 8654-8662, **2011**.
- Li, X. L.; Zhang, K. J.; Li, J. J.; Cheng, X. X.; Chen, Z. N. *Dual Luminescent Dinuclear Gold (I) Complexes of Terpyridyl-Functionalized Alkyne Ligands and their Efficient Sensitization of Eu(III) and Yb(III) Luminescence*. European Journal of Inorganic Chemistry 2010, 3449-3457, **2010**.
- He, X.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *Design and Synthesis of Luminescence Chemosensors Based on Alkynyl Phosphine Gold (I)-copper (I) Aggregates*. Dalton Trans. **2011**.
- Lu, W.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *Π - π Interactions in Organometallic Systems. Crystal Structures and Spectroscopic Properties of Luminescent Mono-, Bi-, and Trinuclear Trans-Cyclometalated Platinum (II) Complexes Derived from 2, 6-Diphenylpyridine*. Organometallics 20, 2477-2486, **2001**.
- Wong, K. H.; Cheung, K. K.; Chan, M. C. W.; Che, C. M. *Application of 2, 6-Diphenylpyridine as a Tridentate [CVNVC] Dianionic Ligand in Organogold (III) Chemistry. Structural and Spectroscopic Properties of Mono- and Binuclear Transmetalated Gold (III) Complexes*. Organometallics 17, 3505-3511, **1998**.
- Li, X. L.; Dai, F. R.; Zhang, L. Y.; Zhu, Y. M.; Peng, Q.; Chen, Z. N. *Sensitization of Lanthanide Luminescence in Heterotrinnuclear $PtLn_2$ ($Ln = Eu, Nd, Yb$) Complexes with Terpyridyl-Functionalized Alkynyl by Energy Transfer from a Platinum (II) Alkynyl Chromophore*. Organometallics 26, 4483-4490, **2007**.
- Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Barquero, N.; Jones, P. G.; Bautista, D. *Synthesis of Luminescent Alkynyl Gold Metalaligands Containing 2, 2'-Bipyridine-5-Yl and 2, 2': 6', 2''-Terpyridine-4-Yl Donor Groups*. Organometallics 27, 646-659, **2008**.
- Ko, C. C.; Cheung, A. W. Y.; Lo, L. T. L.; Siu, J. W. K.; Ng, C. O.; Yiu, S. M. *Syntheses and Photophysical Studies of New Classes of Luminescent Isocyanato Ruthenium (I) Diimine Complexes*. Coordination Chemistry Reviews 256, 1546-1555, **2012**.
- Ko, C. C.; Siu, J. W. K.; Cheung, A. W. Y.; Yiu, S. M. *Synthesis, Characterization, and Photophysical and Emission Solvatochromic Study of Ruthenium (I) Tetra (Isocyanato) Diimine Complexes*. Organometallics 30, 2711, **2011**.

23. Ferrer, M.; Gutiérrez, A.; Rodríguez, L.; Rossell, O.; Lima, J. C.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *Study of the Effect of the Phosphane Bridging Chain Nature on the Structural and Photophysical Properties of a Series of Gold (I) Ethynylpyridine Complexes*. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008, 2899-2909, **2008**.
24. Yip, S. K.; Chan, C. L.; Lam, W. H.; Cheung, K. K.; Yam, V. W. W. *Synthesis, Structure and Luminescence Studies of Heterometallic Gold (I)-copper (I) and-silver (I) Alkynyl clusters/aggregates*. *Photochem.Photobiol.Sci.* 6, 365-371, **2007**.
25. Yam, V. W. W.; Cheng, E. C. C. *Highlights on the Recent Advances in Gold chemistry—a Photophysical Perspective*. *Chemical Society Reviews*. 37, 1806-1813, **2008**.
26. Yam, V. W. W.; Cheung, K. L.; Yip, S. K.; Cheung, K. K. *Synthesis, Characterization, Structure and Luminescence Studies of Mono-, Di- and Trinuclear Gold (I) Phosphine Alkynyl Complexes*. *Journal of Organometallic Chemistry* 681, 196-209, **2003**.
27. Tang, Z.; Hicks, R. K.; Magyar, R. J.; Tretiak, S.; Gao, Y.; Wang, H. *Synthesis and Characterization of Amphiphilic Phenylene Ethynylene Oligomers and their Langmuir-Blodgett Films*. *Langmuir* 22, 8813-8820, **2006**.
28. Che, C. M.; Lai, S. W. *Structural and Spectroscopic Evidence for Weak Metal-Metal Interactions and Metal-Substrate Exciplex Formations in d10 Metal Complexes*. *Coordination Chemistry Reviews* 249, 1296-1309, **2005**.
29. Chao, H. Y.; Lu, W.; Li, Y.; Chan, M. C. W.; Che, C. M.; Cheung, K. K.; Zhu, N. *Organic Triplet Emissions of Arylacetylide Moieties Harnessed through Coordination to [Au (PCy3)] - Effect of Molecular Structure upon Photoluminescent Properties*. *Journal of the American Chemical Society* 124, 14696-14706, **2002**.
30. Schmidbaur, H.; Schier, A. *A Briefing on Auophilicity*. *Chemical Society Reviews*. 37, 1931-1951, **2008**.
31. Liang, T. C.; Lin, H. C. *Supramolecular Assembly of H-Bonded copolymers/complexes/nanocomposites and Fluorescence Quenching Effects of Surface-Modified Gold Nanoparticles on Fluorescent Copolymers Containing Pyridyl H-Acceptors and Acid H-Donors*. *Journal of Materials Chemistry* 19, 4753-4763, **2009**.
32. González-Rodríguez, D.; Schenning, A. P. H. J. *Hydrogen-Bonded Supramolecular π -Functional Materials*. *Chemistry of Materials* 23, 310-325, **2011**.
33. Luo, J.; Lei, T.; Wang, L.; Ma, Y.; Cao, Y.; Wang, J.; Pei, J. *Highly Fluorescent Rigid Supramolecular Polymeric Nanowires Constructed through Multiple Hydrogen Bonds*. *Journal of the American Chemical Society* 131, 2076-2077, **2009**.
34. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Momblona, C.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. *Acetylene used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene-Ethynylene Oligomer Langmuir-Blodgett Films*. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 9142-9150, **2012**.
35. Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties*. *Langmuir* 27, 3600-3610, **2011**.
36. Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films using a New Linker: Trimethylsilane*. *Chemistry - A European Journal* 16, 13398-13405, **2010**.
37. Villares, A.; Pera, G.; Lydon, D. P.; Lopez, M. C.; Low, P. J.; Cea, P. *Mixing Behaviour of a Conjugated Molecular Wire Candidate and an Insulating Fatty Acid within Langmuir-Blodgett Films*. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 346, 170-176, **2009**.
38. Villares, A.; Lydon, D. P.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Low, P. J.; Cea, P. *Langmuir-Blodgett Films Incorporating Molecular Wire Candidates of Ester-Substituted Oligo(Phenylene-Ethynylene) Derivatives*. *Surface Science* 602, 3683-3687, **2008**.
39. Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F.; Cea, P. *Characterization and Conductivity of Langmuir-Blodgett Films Prepared from an Amine-Substituted Oligo(Phenylene Ethynylene)*. *Chemistry of Materials* 20, 258-264, **2008**.
40. Pera, G.; Villares, A.; López, M. C.; Cea, P.; Lydon, D. P.; Low, P. J. *Preparation and Characterization of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films from a Nitrile-Terminated Tolan*. *Chemistry of Materials* 19, 857-864, **2007**.
41. Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. *Preparation of Ordered Films Containing a Phenylene Ethynylene Oligomer by the Langmuir-Blodgett Technique*. *The Journal of Physical Chemistry B* 111, 7201-7209, **2007**.
42. Ikegami, K. *Dye Aggregates Formed in Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Merocyanine Dyes*. *Current Applied Physics* 6, 813-819, **2006**.
43. Ouyang, C.; Chen, S.; Che, B.; Xue, G. *Aggregation of Azo Dye Orange I Induced by Polyethylene Glycol in Aqueous Solution*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301, 346-351, **2007**.
44. Hirano, Y.; Tokuoka, Y.; Kawashima, N.; Ozaki, Y. *Origin of Formation of Blue-Shifted Aggregates Including H-Aggregates in Mixed Langmuir-Blodgett Films of Merocyanine Dye Investigated by Polarized Visible and Infrared Spectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy* 43, 86-96, **2007**.

45. Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *Spontaneously Organized Molecular Assemblies : Structural Characterization of Normal-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared-Spectroscopy, and Electrochemistry*. Journal of the American Chemical Society *109*, 3559-3568, **1987**.
46. Cea, P.; López, M. C.; Martín, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. *The use of Cyclic Voltammetry to Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Films an Advanced Undergraduate Laboratory Experiment in Surface Science and Nanomaterials Chemistry*. Journal of Chemical Education *86*, 723-725, **2009**.
47. Zhang, G.; Ruan, Z.; Ji, S.; Liu, Z. *Construction of Metal- Ligand-Coordinated Multilayers and their Selective Separation Behavior*. Langmuir *26*, 4782-4789, **2010**.
48. Zhang, G.; Li, J.; Ji, S. *Self-assembly of Novel Architectural Nanohybrid Multilayers and their Selective Separation of solvent-water Mixtures*. AIChE Journal *58*, 1456-1464, **2012**.
49. Dong, R.; Liu, W.; Hao, J. *Soft Vesicles in the Synthesis of Hard Materials*. Accounts of Chemical Research *45*, 504-513, **2012**.
50. Bhargava, S. K.; Mohr, F.; Gorman, J. D. *Oxidative Addition Reactions of Methyl Substituted Binuclear Gold Complexes Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Journal of Organometallic Chemistry *607*, 93-96, **2000**.
51. Baron, M.; Tubaro, C.; Basato, M.; Biffis, A.; Natile, M. M.; Graiff, C. *Dinuclear N-Heterocyclic Dicarbene Gold Complexes in I-III and III-III Oxidation States: Synthesis and Structural Analysis*. Organometallics *30*, 4607-4615, **2011**.
52. Irwin, M. J.; Jia, G.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J. *Rigid-Rod Polymers and Model Compounds with Gold(I) Centers Bridged by Diisocyanides and Diacetylides*. Organometallics *15*, 51-57, **1996**.
53. Boyen, H. G.; Kästle, G.; Weigl, F.; Koslowski, B.; Dietrich, C.; Ziemann, P.; Spatz, J.; Riethmüller, S.; Hartmann, C.; Möller, M. *Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters*. Science *297*, 1533-1536, **2002**.
54. Shan, C.; Yang, H.; Han, D.; Zhang, Q.; Ivaska, A.; Niu, L. *Graphene/AuNPs/chitosan Nanocomposites Film for Glucose Biosensing*. Biosensors and Bioelectronics *25*, 1070-1074, **2010**.
55. Kemp, M. M.; Kumar, A.; Mousa, S.; Park, T. J.; Ajayan, P.; Kubotera, N.; Mousa, S. A.; Linhardt, R. J. *Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Stabilized with Glycosaminoglycans having Distinctive Biological Activities*. Biomacromolecules *10*, 589-595, **2009**.
56. Liu, G.; Luais, E.; Gooding, J. J. *The Fabrication of Stable Gold Nanoparticle-Modified Interfaces for Electrochemistry*. Langmuir *27*, 4176-4183, **2011**.
57. Kankate, L.; Turchanin, A.; Götzhäuser, A. *On the Release of Hydrogen from the S-H Groups in the Formation of Self-Assembled Monolayers of Thiols*. Langmuir *25*, 10435-10438, **2009**.
58. Carson, C. G.; Gerhardt, R. A.; Tannenbaum, R. *Chemical Stability and Characterization of Rhodium-Diisocyanide Coordination Polymers*. The Journal of Physical Chemistry B *111*, 14114-14120, **2007**.
59. Irwin, M. J.; Jia, G.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J. *Rigid-Rod Polymers and Model Compounds with Gold(I) Centers Bridged by Diisocyanides and Diacetylides*. Organometallics *15*, 51-57, **1996**.
60. Ansell, M. A.; Cogan, E. B.; Page, C. J. *Coordinate Covalent Cobalt-Diisocyanide Multilayer Thin Films Grown One Molecular Layer at a Time*. Langmuir *16*, 1172-1179, **2000**.
61. Tredgold, R. H., *Order in Thin Organic Films*; Cambridge University Press: Cambridge (England), **1994**.
62. Slyadneva, O. N.; Slyadnev, M. N.; Tsukanova, V. M.; Inoue, T.; Harata, A.; Ogawa, T. *Orientation and Aggregation Behavior of Rhodamine Dye in Insoluble Film at the Air-Water Interface Under Compression. Second Harmonic Generation and Spectroscopic Studies*. Langmuir *15*, 8651-8658, **1999**.
63. González-Delgado, A. M.; Roldán-Carmona, C.; Giner-Casares, J. J.; Pérez-Morales, M.; Muñoz, E.; Martín-Romero, M. T.; Camacho, L.; Brezesinski, G. *Control of the Lateral Organization in Langmuir Monolayers Via Molecular Aggregation of Dyes*. The Journal of Physical Chemistry C *114*, 16685-16695, **2010**.
64. Giancane, G.; Valli, L. *State of Art in Porphyrin Langmuir-Blodgett Films as Chemical Sensors*. Advances in Colloid and Interface Science *171-172*, 17-35, **2012**.
65. Xu, Z. G.; Wu, G. P.; Wang, L. J.; Sun, C. L.; Shi, Z. F.; Zhang, H. L.; Wang, Q. *Distinct Exciton Migration Pathways Induced by Steric Hindrance in Langmuir- Blodgett Films of Two Novel Cruciform Molecular Wires*. Chemical Physics Letters *518*, 65-69, **2011**.
66. Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. *Steps to Demarcate the Effects of Chromophore Aggregation and Planarization in Poly(Phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally Interrupted Conjugation in the Excited States of 1,4-Bis(Phenylethynyl)Benzene*. Journal of the American Chemical Society *123*, 4259-4265, **2001**.
67. Schmidbaur, H.; Schier, A. *A Briefing on Auophilicity*. Chemical Society Reviews *37*, 1931-1951, **2008**.

CAPÍTULO 5. NANOESTRUCTURAS MOLECULARES

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

5.1. INTRODUCCIÓN

La aplicación principal de la arquitectura supramolecular es la posibilidad de crear dispositivos con funciones complejas que pueden ser controlados por estímulos externos¹⁻³ Estas estructuras moleculares necesitan construirse con una alta precisión y con una estructura química bien definida, incorporando grupos de moléculas individuales que sean capaces de llevar a cabo acciones específicas dentro de un componente o de toda la máquina molecular. Las moléculas son unidades adecuadas para tales desafíos sobre todo por la capacidad de reconocimiento molecular selectivo por la formación de vínculos en sitios específicos.⁴ Actualmente, la creación de ensamblajes moleculares sobre superficies mediante interacciones covalentes de forma controlada se ha convertido en un reto.⁵ Generalmente, el acoplamiento de los grupos individuales dentro de las grandes estructuras moleculares se debe a interacciones reversibles, del tipo interacciones de van der Waals, enlaces por puente de hidrógeno o interacciones metal-ligando.⁶⁻⁸ Esta diversidad se ve ampliada por el uso de componentes orgánicos que pueden ofrecer un gran potencial para la fabricación de componentes múltiples en estructuras supramoleculares. Sin embargo, la mayoría de las estructuras tienden a ser frágiles, ya que durante su formación las estructuras moleculares, las interacciones entre las moléculas y el sustrato pueden llegar a predominar sobre las interacciones entre las propias moléculas.⁹ Pero por otra parte, la fuerza de los enlaces covalentes entre las moléculas provoca una reordenación o reestructuración de los niveles electrónicos de la superficie, lo que puede ser útil para generar estas estructuras controladas y estables.^{10,11} En este caso, las moléculas interactúan principalmente con las estructuras vecinas y la superficie actúa solamente como un soporte cuasi-inerte. La geometría del conjunto entonces dependerá no solo de los enlaces covalentes entre las moléculas, sino también de la simetría y la funcionalidad de los monómeros.¹² Dentro de este contexto, la reacción de Ullmann es una reacción de acoplamiento entre compuestos aromáticos halogenados que utiliza el cobre como catalizador.¹³ Asimismo, esta reacción se ha empleado en síntesis orgánica para conectar unidades aromáticas a través de enlaces C-C¹⁴ y recientemente ha sido introducida en la química de superficies, es decir, estas reacciones de acoplamiento C-C han sido implementadas sobre una superficie reactiva. Esta alternativa se ha utilizado para la deposición de aromáticos halogenados sobre una superficie en condiciones de ultraalto vacío con el fin de generar hilos moleculares unidimensionales (1D),¹⁵⁻¹⁷ nanocintas¹⁸ o redes bidimensionales (2D) de moléculas orgánicas enlazadas covalentemente.^{11,19,20} Además de las

innovadoras estructuras formadas, el estudio de las reacciones de acoplamiento sobre la superficie proporciona información sin precedentes acerca del papel que desempeña una sola molécula (*single-molecule*) en este tipo de reacciones, y esto se logra por la alta resolución de la microscopia de efecto túnel (STM).²¹ Por otro lado, la creación de dispositivos nanoscópicos²²⁻²⁴ ha convertido la electrónica molecular en un campo de gran interés para la investigación fundamental con vistas a llegar a aplicarla en verdaderos dispositivos electrónicos; del mismo modo también se han logrado grandes avances en la creación de dispositivos fotónicos a escala nano.²⁵ En este sentido, la microscopia de efecto túnel (STM) está demostrando ser extremadamente útil en la reducción de la brecha entre estos dos campos. Así, en experimentos llevados a cabo con un STM, se ha observado la emisión de luz sobre superficies limpias debido al decaimiento del plasmón superficial tanto en sistemas punta-superficie metálica²⁶ como punta-superficie semiconductor.²⁷ A su vez, se ha apreciado la emisión de fotones cuando las moléculas se han situado dentro de una unión punta-sustrato (metal-molécula-metal).²⁸⁻³⁰ Sin embargo, hasta el momento no está claro si la emisión más fuerte se limita a una amplificación de la emisión basada en los plasmones observados en las superficies metálicas³¹ o a un mecanismo diferente de emisión inherente a la molécula. Recientemente, experimentos con STM han demostrado definitivamente que el flujo de corriente eléctrica a través de una molécula puede causar luminiscencia molecular, debido a transiciones electrónicas en orbitales moleculares.^{32, 33} Este fenómeno es un paso prometedor hacia el campo emergente de la optoelectrónica en moléculas individuales, donde se vincula la fotónica y la electrónica molecular en un solo dispositivo.

Con el objetivo de estudiar la luminiscencia en derivados del OPE se realizó una estancia de tres meses en la *Universidad Libre de Berlín*, Alemania, bajo la dirección del *Prof. José Ignacio Pascual* y el *Dr. Jingcheng Li*. En concreto, el objetivo de esta estancia fue la fabricación de nanoestructuras moleculares a partir de monómeros halogenados de OPE y, de este modo, evaluar las propiedades optoelectricas de las estructuras generadas sobre la superficie de un metal mediante la sublimación y posterior reacción química entre los oligómeros de cadena corta. Durante la estancia se usaron los equipos de microscopia de efecto túnel altamente especializados en el crecimiento de nanoestructuras moleculares de baja temperatura y en condiciones de ultraalto vacío. Además se usó la espectroscopia efecto túnel (STS) y un microscopio efecto túnel de emisión de luz inducida (STM-LE), para la evaluación de las propiedades optoelectricas en los ensamblajes moleculares metal-molécula-metal generados.

5.2. MATERIALES Y REACTIVOS

El compuesto orgánico utilizado en la estancia de investigación fue un derivado de un oligómero de fenileneitileno (OPE) cuya estructura básica consiste, como ya se ha mencionado, en un esqueleto altamente conjugado compuesto de anillos bencénicos alternados con grupos acetilénicos. Este compuesto se encuentra doblemente funcionalizado con un átomo de bromo en cada extremo del esqueleto del OPE, convirtiéndolo así en una molécula simétrica como se aprecia en la Figura 5.1. La síntesis del 1,4-bis-(4-bromofeniletinil)-benceno (en adelante abreviado como Br-OPE-Br) fue llevada a cabo en los laboratorios del grupo de investigación del *Prof. Paul J. Low* ubicados en el *Departamento de Química* de la *Universidad de Durham* (Reino Unido).

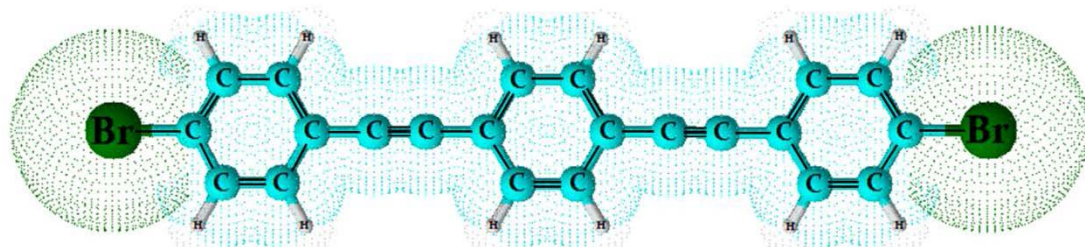


Figura 5.1. Estructura del 1,4-bis-(4-bromofeniletinil)-benceno (Br-OPE-Br).

Para la deposición de las nanoestructuras generadas se utilizó como sustrato un monocristal de plata con orientación (111). La superficie del sustrato de Ag(111) tiene un empaquetamiento hexagonal de átomos con una distancia entre átomos vecinos de 2,89 Å a lo largo de las direcciones de las filas en el *close-packed*, es decir, en las direcciones de la superficie [110]. Los cálculos acerca de la estructura electrónica de estos cristales revelan la existencia de estados de superficie en el seno de la banda prohibida (*band gap*) de los metales.^{34, 35} Experimentos de espectroscopia de efecto túnel (STS) para una superficie de Ag(111) desnuda han mostrado la presencia del estado de superficie en -65 mV (Figura 5.2) respecto a la energía del nivel de Fermi (E_F).

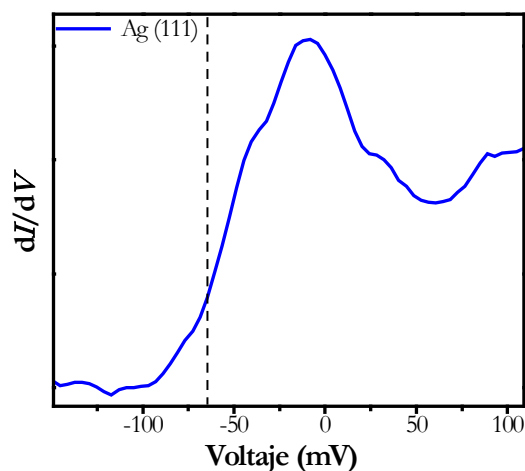


Figura 5.2. Espectro dI/dV donde se muestra la aparición del estado de superficie.

5.3. FABRICACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS

Se utilizó la técnica de activación térmica^{5, 11, 18} para la generación de polímeros de oligómero de fenileno-etinileno (OPEP) sobre una superficie de Ag(111), siendo el Br–OPE–Br el monómero precursor en el proceso de polimerización. En la Figura 5.3 se muestra un esquema general de los pasos básicos que involucran la fabricación de polímeros conjugados obtenidos a partir del monómero precursor Br–OPE–Br. Dicha polimerización se llevó a cabo haciendo uso de un microscopio de barrido por efecto túnel de baja temperatura (LT-STM) en condiciones de ultraalto vacío (UHV) construido por miembros del grupo de investigación del *Prof. José Ignacio Pascual*. La temperatura de trabajo fue de 4,8 K y todos los experimentos fueron realizados sobre una superficie de un monocristal de Ag(111), que se limpió mediante sucesivos ciclos de bombardeo con iones de Ne^+ (*sputtering*) y un posterior tratamiento de recocido (*annealing*) a 750 K. Este proceso de limpieza también fue realizado en condiciones de UHV.

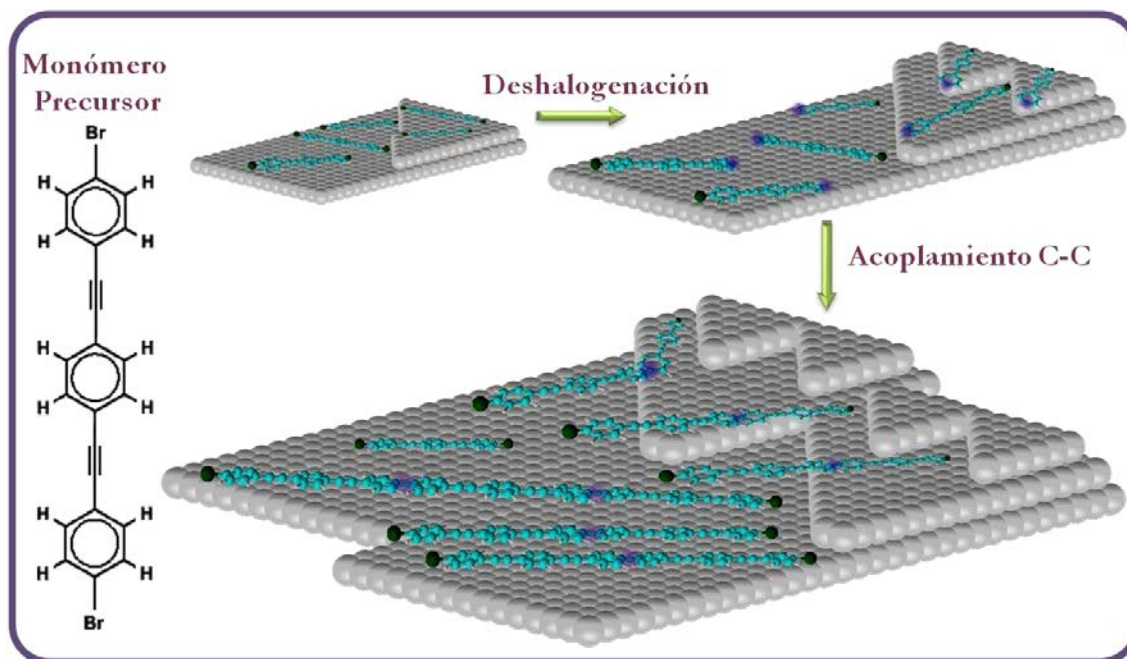


Figura 5.3. Esquema de los pasos básicos a seguir para la fabricación de polímeros conjugados haciendo uso del precursor Br-OPE-Br. La sublimación térmica de los monómeros precursores sobre una superficie sólida elimina los sustituyentes halogenados, generando estructuras moleculares poliméricas de cadena lineal. Las especies birradicales difunden a lo largo de la superficie y tienen lugar reacciones de adición para la formación de cadenas poliméricas.

Se empleó una microbalanza de cuarzo para determinar la temperatura adecuada para la sublimación del monómero sobre la superficie de plata. La QCM utilizada para este propósito se basa en el mismo concepto que la descrita en el Capítulo 2, con la única diferencia que trabaja en condiciones de UHV. La Figura 5.4.a muestra un esquema del sistema de vacío donde se coloca el sustrato de la QCM para observar el cambio en la frecuencia de oscilación en función de la temperatura del evaporador que contiene el monómero que se desea depositar a posteriori sobre el sustrato de Ag (111). Para encontrar la temperatura de sublimación adecuada de la molécula de Br-OPE-Br, se debe aumentar paulatinamente la corriente que fluye por el filamento para que se caliente el crisol. Una vez ajustada dicha intensidad de corriente, se procede a registrar los datos tanto de temperatura como de variación de frecuencia de la QCM respecto al sustrato limpio. Como se observa en la Figura 5.4.b, existe un rango de temperaturas donde se aprecia un cambio de frecuencia de -1 Hz mientras que un ligero aumento de la temperatura da lugar a un cambio más notorio, por lo que este último, entre 157 y 167 °C, ha sido el rango de temperatura seleccionado para evaporar el monómero sobre la superficie de Ag(111).

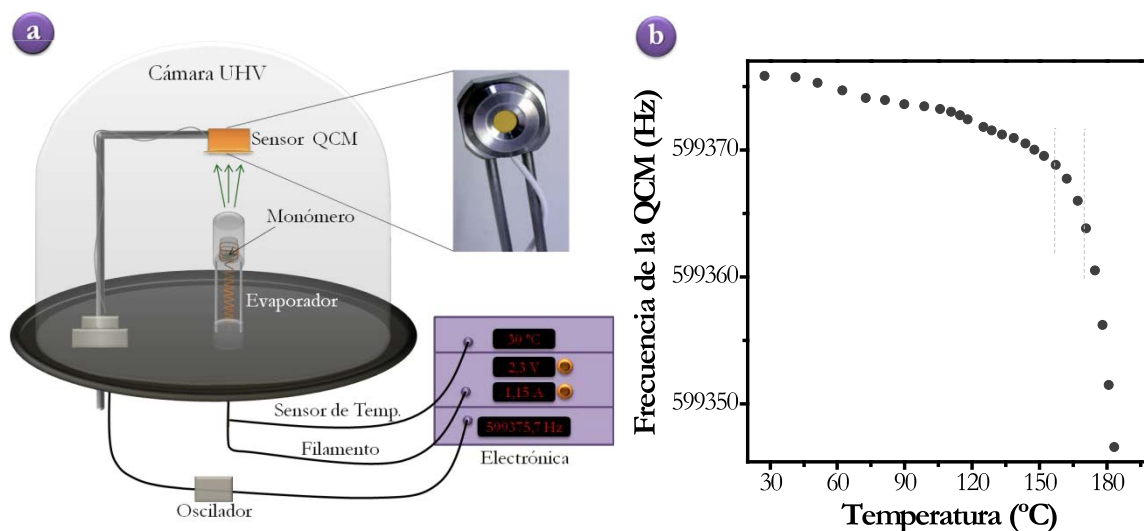


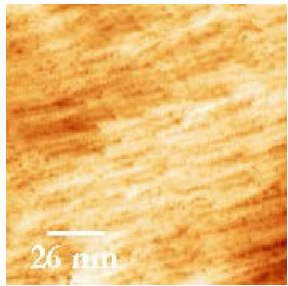
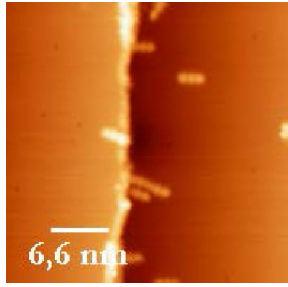
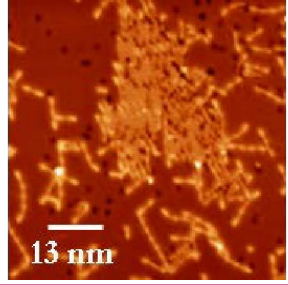
Figura 5.4. (a) Microbalanza de cuarzo en una cámara de vacío para monitorizar la velocidad de deposición con respecto a la temperatura de sublimación del monómero y detalle del sensor de la QCM. (b) Variación de la frecuencia registrada por la QCM respecto a la temperatura del crisol.

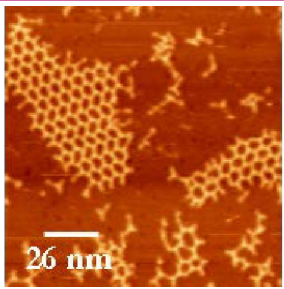
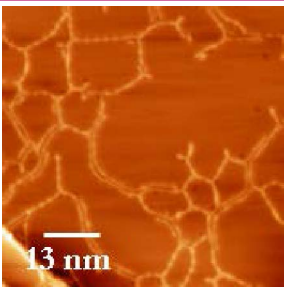
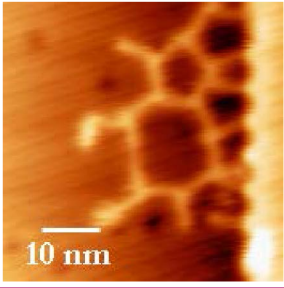
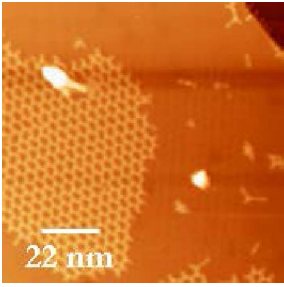
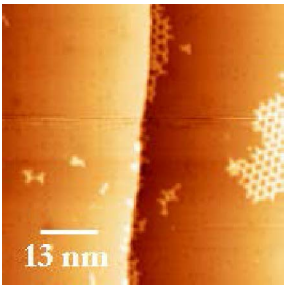
Una vez conocido el rango de temperaturas, el monómero precursor fue sublimado haciendo uso de un evaporador “*Knudsen cell*” sobre la superficie del monocristal de Ag(111), previamente limpio. Una vez finalizada la sublimación, la muestra fue transferida a la cámara del STM y enfriada hasta 4,8 K para llevar a cabo los experimentos de manipulación molecular y emisión de luz. Todas las imágenes de STM se obtuvieron en modo de corriente constante y la espectroscopia de efecto túnel (STS) se realizó usando un amplificador *lock-in* con una frecuencia de modulación de 1 kHz, una amplitud de modulación de 1 mV (RMS, raíz cuadrática media) y con la retroalimentación desactivada (*feedback switched off*).

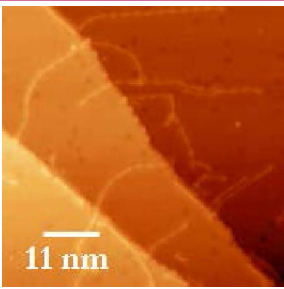
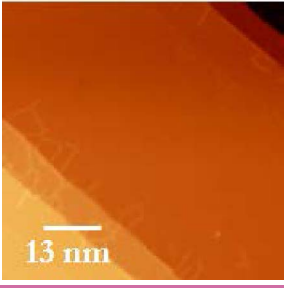
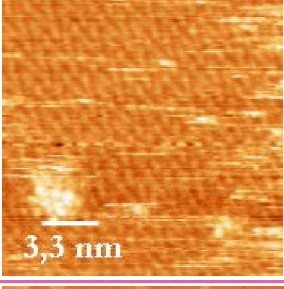
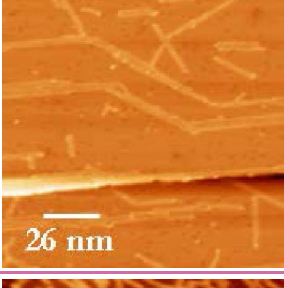
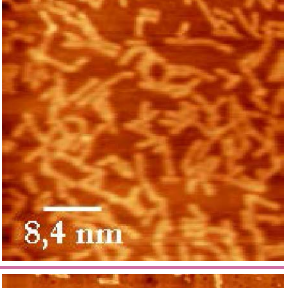
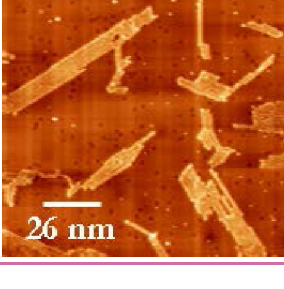
En la TABLA 5.1 se muestran las diferentes condiciones de preparación que fueron utilizadas para la fabricación de polímeros conjugados sobre Ag(111), así como las imágenes más representativas obtenidas con el STM. Es importante destacar que la morfología de las diferentes estructuras observadas depende de varios factores tales como: (i) temperatura del evaporador, (ii) temperatura y presión a la que se encuentra el sustrato de Ag(111) y (iii) cantidad y aglomeración de las moléculas en el evaporador “*Knudsen cell*”. En la mayor parte de los experimentos realizados se observaron cadenas de polímeros lineales sobre el sustrato de Ag(111). No obstante, en la TABLA 5.1 se puede observar que no existe una conexión aparente entre las condiciones de preparación y la longitud de las cadenas lineales. La diferencia entre las imágenes de STM de los experimentos **c** y **d** no es debida a cambios en las condiciones de preparación, sino probablemente a la cantidad de aglomerados existentes dentro del evaporador. Por lo tanto, después de varios experimentos sin llegar a ensamblajes adecuados para la realización de los experimentos de emisión de luz, se abrió el evaporador

encontrándose en su interior la presencia de aglomerados del monómero que parecen influir en la morfología de la estructura final obtenida. Usando nuevas condiciones para la fabricación de polímeros (ver TABLA 5.1.c) y sin necesidad de llevar a cabo un tratamiento de recocido (*annealing*) se observó la formación de polímeros de longitud corta. Otras condiciones de preparación (TABLA 5.1.d), mostraron la superficie de Ag(111) cubierta por una red bidimensional en forma de panel. Es importante destacar que para temperaturas de *annealing* superiores a los 325 K los átomos de bromo se han disociado completamente del polímero interaccionando fuertemente con la superficie de plata, dejando imposibilitada la opción de la manipulación vertical de las cadenas poliméricas y, por lo tanto, no son preparaciones exitosas para los experimentos de emisión de luz.

TABLA 5.1. Condiciones de fabricación de polímeros OPEP. T_{evap} : temperatura del evaporador, t_{sub} : tiempo de sublimación, T_{sus} : temperatura del sustrato, p_{prep} : presión de la precámara del STM, T_{ann} temperatura de *annealing*, t_{ann} : tiempo de *annealing* e imágenes de STM.

$T_{\text{evap.}}$ (°C)	$t_{\text{sub.}}$ (min)	$T_{\text{sus.}}$ (K)	$p_{\text{prep.}}$ (mbar)	$T_{\text{ann.}}$ (K)	$t_{\text{ann.}}$ (min)	Imágenes de STM
168	3	313	$1,5 \cdot 10^{-9}$			 a
160	2	288	$8,4 \cdot 10^{-10}$			 b
160	20	306	$1,4 \cdot 10^{-9}$			 c

$T_{\text{evap.}}$ (°C)	$t_{\text{sub.}}$ (min)	$T_{\text{sus.}}$ (K)	$P_{\text{prep.}}$ (mbar)	$T_{\text{ann.}}$ (K)	$t_{\text{ann.}}$ (min)	Imágenes de STM
160	20	304	$1,9 \cdot 10^{-9}$			 <p>d</p>
				440	Instantáneo	 <p>e</p>
167	5	311	$1,5 \cdot 10^{-9}$			 <p>f</p>
170	5	303	$7,0 \cdot 10^{-10}$			 <p>g</p>
				325	Instantáneo	 <p>h</p>

$T_{\text{evap.}}$ (°C)	$t_{\text{sub.}}$ (min)	$T_{\text{sus.}}$ (K)	$P_{\text{prep.}}$ (mbar)	$T_{\text{ann.}}$ (K)	$t_{\text{ann.}}$ (min)	Imágenes de STM
				423	Instantáneo	 i
				443	10	 j
162	20	306	$1,1 \cdot 10^{-9}$			 k
162	3	303	$9,9 \cdot 10^{-10}$	350	Instantáneo	 l
163	3	305	$1,7 \cdot 10^{-9}$	350	Instantáneo	 m
162	3	304	$1,2 \cdot 10^{-9}$	350	Instantáneo	 n

5.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS

La caracterización de las nanoestructuras formadas se realizó mediante espectroscopia de efecto túnel (STS) y midiendo la emisión de la luz inducida por el STM. Antes de realizar dicha medición, es necesario llevar a cabo un estudio preliminar que nos proporcione los parámetros a usar para que tenga lugar la disociación del átomo de bromo y así enlazar la estructura molecular a la punta del STM para determinar sus propiedades optoelectricas.

5.4.1. Disociación del átomo de Bromo

La disociación de moléculas usando electrones generados por efecto túnel es una técnica poderosa que puede ser llevada a cabo con un alto grado de precisión.^{36,37} En nuestro caso, los átomos de bromo están unidos a grupos fenilo por lo que en dicha región, hay presentes enlaces C–C, C–H y C–Br; siendo este último el que posee una menor fuerza de enlace.³⁶ La ruptura del enlace C–Br se produce al aplicar un pulso de voltaje de +2,2 V, lo que da lugar a la disociación del átomo de bromo del resto de la cadena polimérica. La evolución de la intensidad de corriente túnel con respecto al tiempo muestra un cambio significativo en la intensidad de corriente, indicativo de la ruptura del enlace C–Br (Figura 5.5).

En la Figura 5.5 también se muestran imágenes de una cadena polimérica lineal antes y después de la disociación. En la imagen después de la disociación se puede apreciar perfectamente el cambio de intensidad que se ha producido en el lugar exacto donde se encontraba el átomo de bromo antes de producirse la disociación.

En las cadenas de OPEP generadas a temperaturas de *annealing* superiores a 353 K fue imposible disociar los átomos de bromo de los extremos de la cadena a pesar de incrementar la intensidad del pulso de voltaje hasta un valor de 3 V, posiblemente debido a:

- Deshalogenación completa en la etapa de *annealing* lo que supondría que los puntos brillantes observados en las imágenes de STM no son realmente enlaces entre el grupo fenilo y el bromo sino enlaces entre el radical fenilo y un átomo de plata del sustrato.
- Un aumento en la fuerza de la interacción entre la cadena polimérica y el sustrato que hacen imposible la disociación incluso para un pulso de voltaje de 3 V.

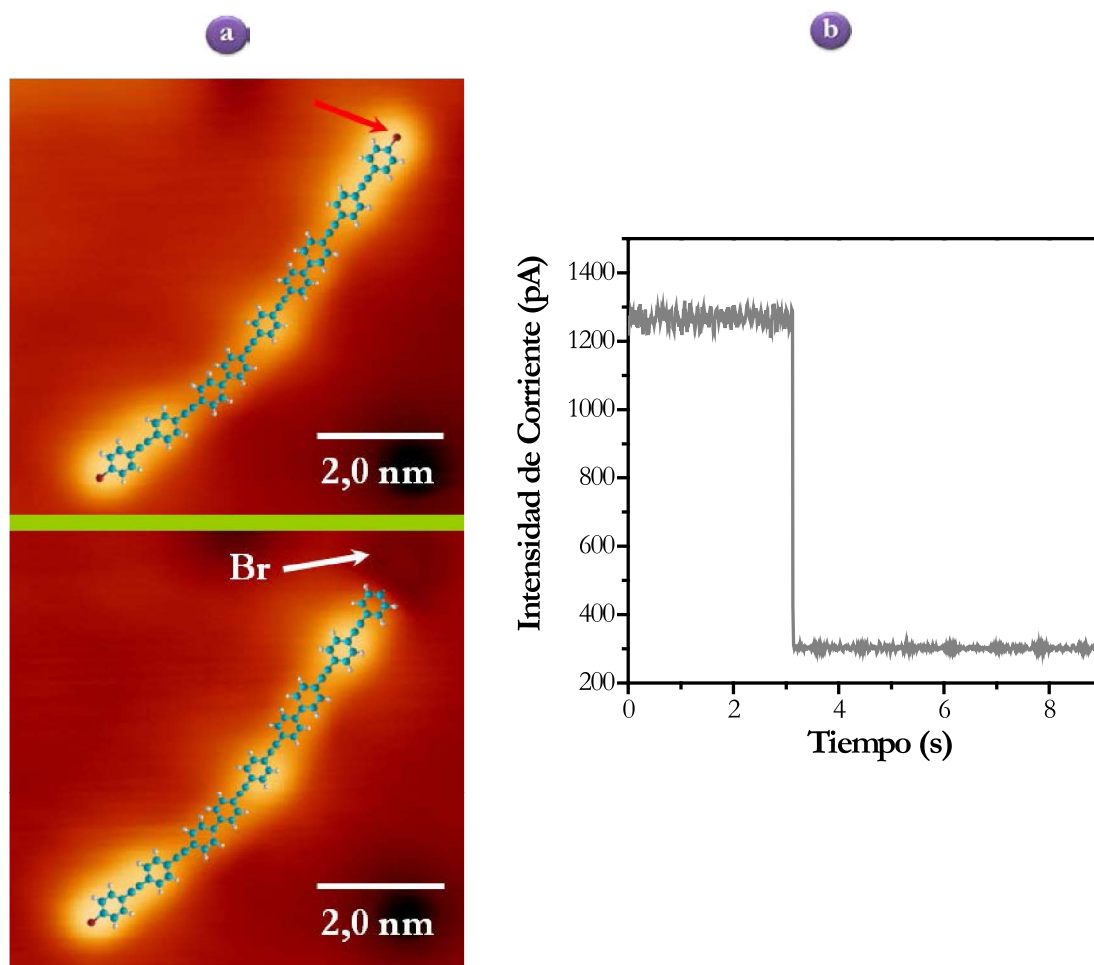


Figura 5.5. (a) Secuencia de imágenes STM en las cuales se observa el proceso de disociación del átomo de bromo de la cadena de OPEP ensamblada sobre Ag(111). (b) Curva intensidad de corriente vs. tiempo al aplicar un pulso de +2.2 V sobre el átomo de bromo donde se aprecia un cambio significativo en la intensidad de corriente posiblemente asociado a la ruptura del enlace C–Br.

5.4.2. Manipulación vertical de las cadenas poliméricas lineales

Es posible manipular verticalmente (VM) átomos (o moléculas) ensamblados sobre sustratos sólidos si se aplica un campo eléctrico entre la punta del STM y la muestra justo en el instante en el que la punta se encuentra sobre el átomo (molécula) que se desea desplazar, transfiriéndose así el átomo (molécula) desde el sustrato a la punta del STM. A continuación, si se mueve la punta hasta una nueva posición y se invierte la polaridad del campo eléctrico aplicado, el átomo (molécula) pasa nuevamente al sustrato.^{38, 39} También es posible realizar una VM a través de un contacto mecánico, donde el átomo (molécula) se captura con la punta del STM, a la que también se le aplica una diferencia de potencial.^{40, 41} En esta última posibilidad, la punta se aproxima verticalmente hasta contactar y enlazar con el átomo

(molécula) a manipular; a continuación se retrae la punta lo que hace que el átomo (molécula) adsorbido en la punta sea movido verticalmente de la superficie (Figura 5.6).

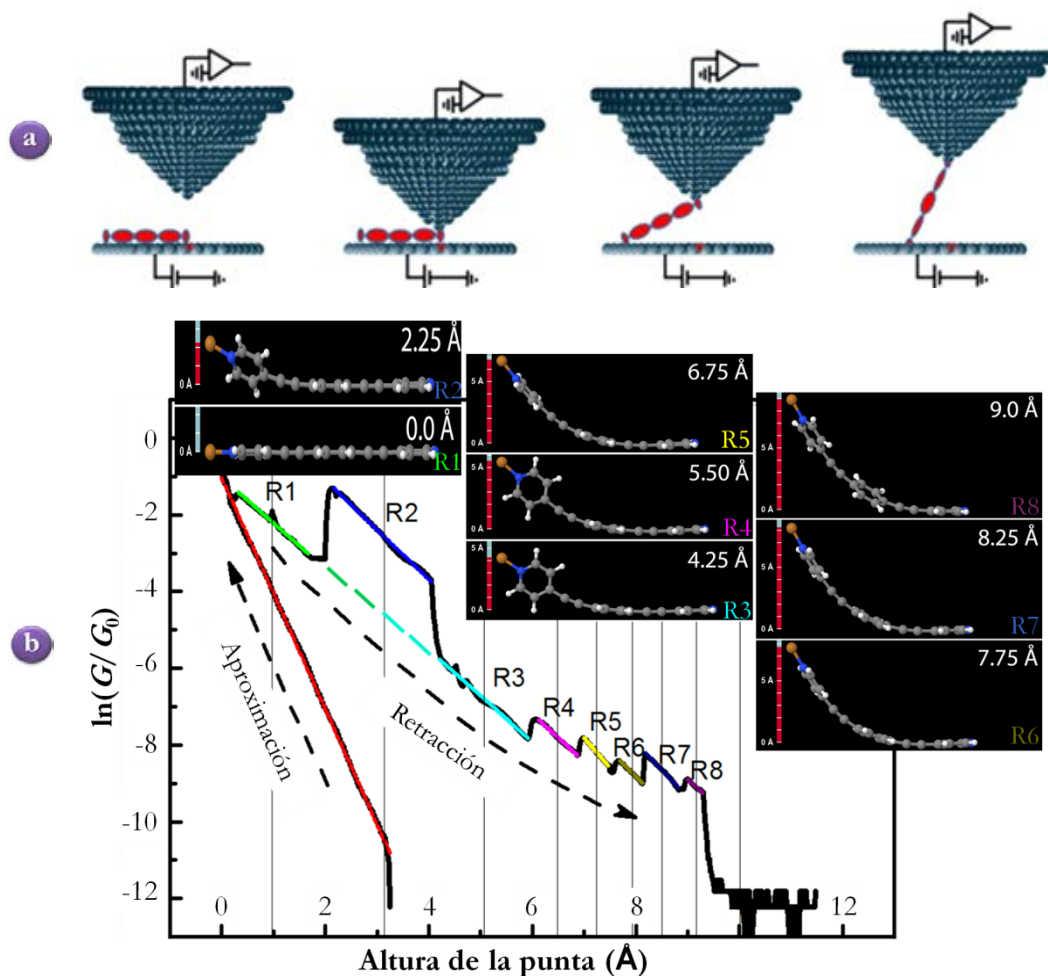


Figura 5.6. (a) Esquema donde se muestra el levantamiento de la molécula con la punta del STM por el método de manipulación vertical, VM. (b) Evolución de la conductancia respecto al movimiento de la punta durante el proceso de manipulación vertical.

En nuestro caso, el contacto mecánico de la punta del STM con una cadena polimérica lineal se llevó a cabo a un voltaje constante de $-0,1$ V y con un desplazamiento vertical máximo de 10 Å. En la Figura 5.6 se puede apreciar la variación de la conductancia durante el proceso de manipulación vertical. Dicha manipulación vertical también se realizó a cambios de voltaje escalonado aunque siempre empezando a un voltaje de $1,8$ V ya que a potenciales superiores se rompe el contacto punta-molécula y esta cae a la superficie, lo que es un inconveniente para los experimentos de emisión de luz, debido a que no se alcanza ni un tiempo, ni una estabilidad del sistema adecuada, para obtener medidas fiables. En la Figura 5.7 se observa una secuencia de imágenes desde la disociación del bromo hasta el levantamiento de la cadena polimérica con la punta del STM. En esta misma figura también

se muestra la curva de intensidad de corriente túnel frente al movimiento vertical de la punta de STM cuando una cadena polimérica corta empieza a levantarse.

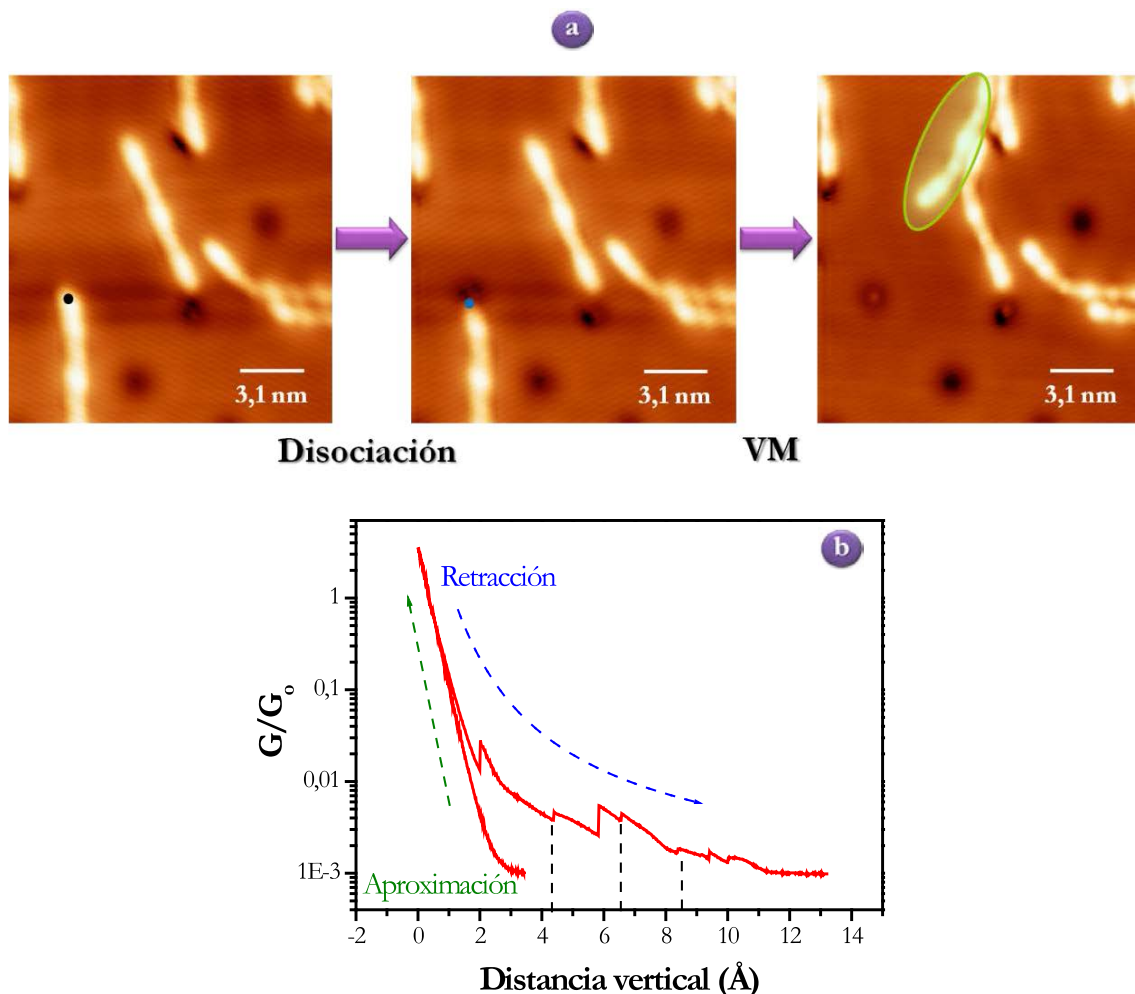


Figura 5.7. (a) Secuencia de imágenes de STM donde se aprecia la disociación y el subsiguiente levantamiento de una cadena de OPEP. (b) Curva típica de conductancia frente a movimiento vertical de la punta de STM en el proceso de levantamiento de un OPEP de la superficie de Ag(111).

5.4.3. Espectroscopia de efecto túnel (STS)

Las medidas espectroscópicas de efecto túnel (STS) a altura constante para el monómero (Br-OPE-Br) revelan dos picos a +0,75 y +1,5 V tal y como se observa en la Figura 5.8. Estos picos pueden asignarse a los niveles LUMO y LUMO+1 de los orbitales moleculares. Por otro lado, para la cadena polimérica (OPEP) solo se observa un pico (+1.5 V), posiblemente ocasionado por un cambio en la densidad de estados. Mientras que para el rango de voltaje negativo (desde 0 hasta -2 V) no se observó ningún tipo de pico ni para el

monómero ni para el polímero. Asimismo, en la Figura 5.8 también se muestra, a efectos comparativos, la espectroscopia de efecto túnel para el sustrato de Ag(111) desnudo.

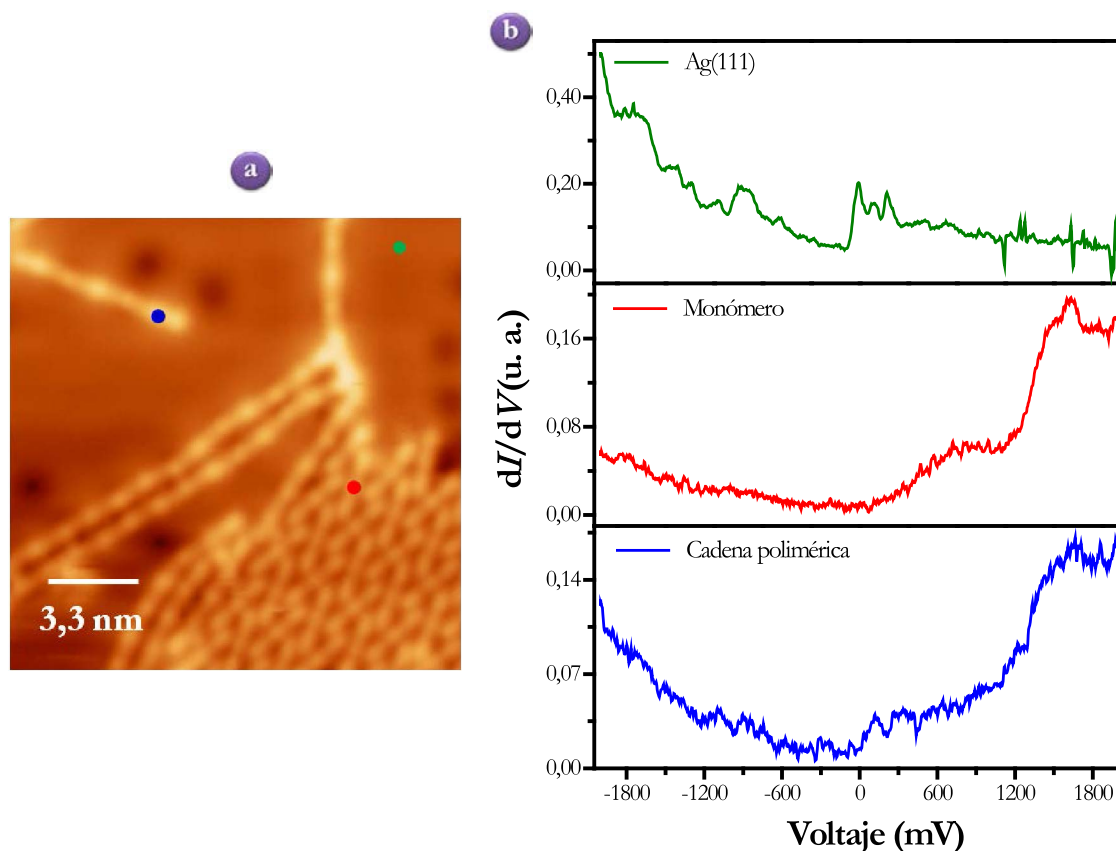


Figura 5.8. (a) Imagen topográfica de STM de moléculas individuales y cadenas poliméricas sobre Ag(111). (b) Espectros STS a altura constante de la superficie desnuda de Ag(111), de una molécula individual y una cadena polimérica sobre Ag(111).

La Figura 5.9 muestra una serie de espectros de conductancia diferencial (dI/dV) obtenidos a lo largo de una cadena polimérica de OPEP donde se observan dos zonas con un diferente espectro dI/dV . En las posiciones más brillantes de la imagen topográfica de STM, el espectro solo presenta un pico a +1,5 V, el cual desaparece por completo en las zonas menos brillantes de la imagen. Este efecto puede ser explicado por una redistribución de la densidad de estados.

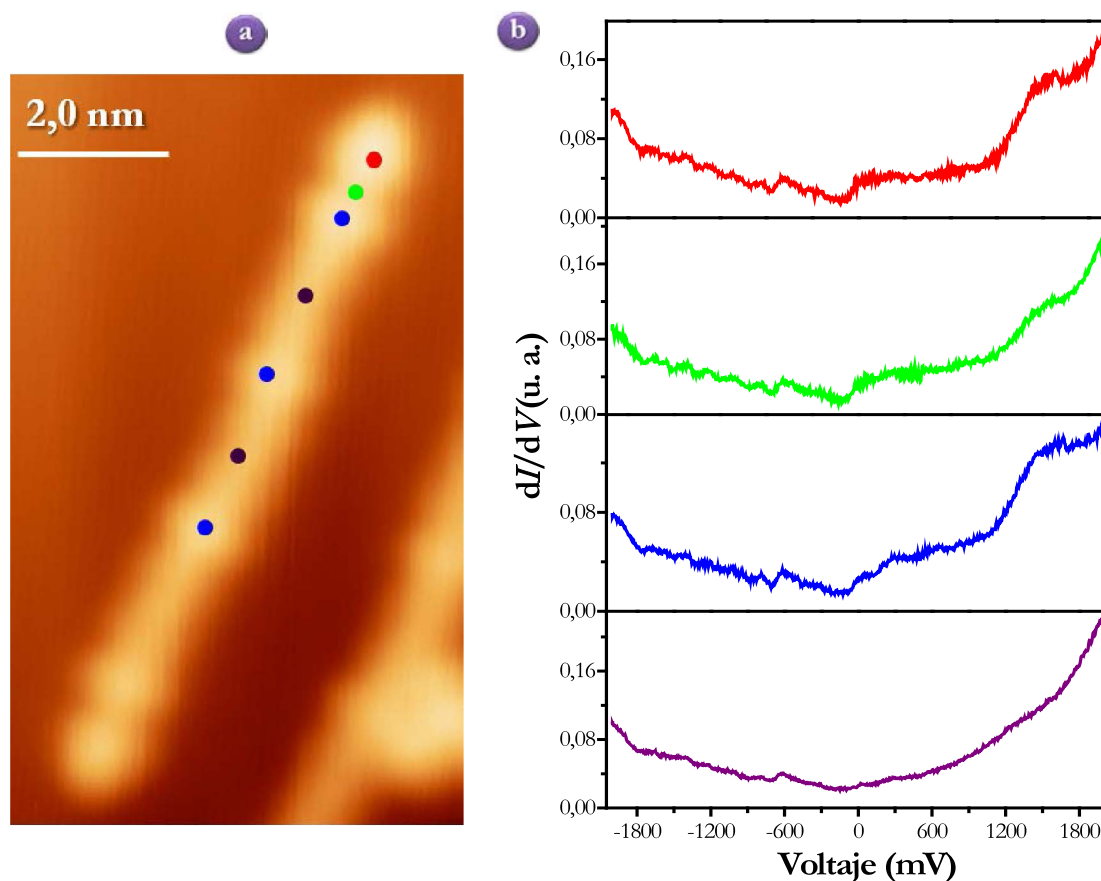
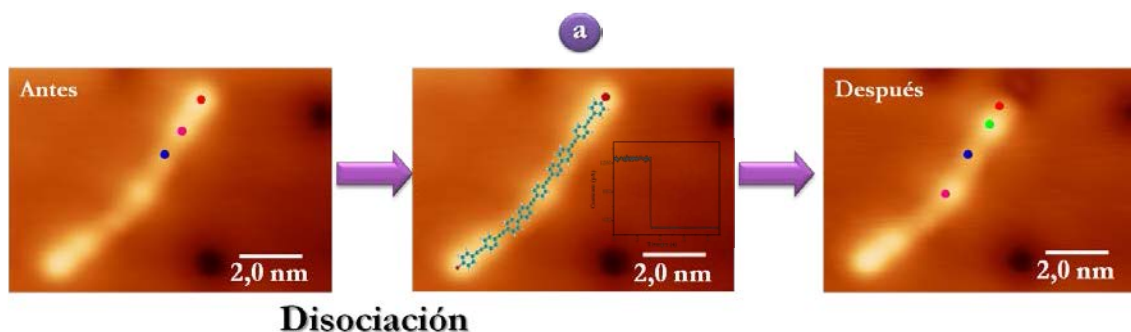


Figura 5.9. (a) Imagen topográfica de STM de una cadena polimérica sobre Ag(111). (b) Espectros STS a altura constante a lo largo de una cadena polimérica sobre Ag(111).

Por otro lado, se realizaron medidas espectroscópicas (dI/dV) a lo largo de una cadena de OPEP antes y después de la disociación del átomo de bromo. Así, se observó un ligero desplazamiento a energías más altas en el espectro para la molécula después de la disociación del átomo de bromo de la cadena OPEP. Además puede apreciarse un cambio significativo del espectro dI/dV en el extremo de la cadena después de la disociación del Br (Figura 5.10).



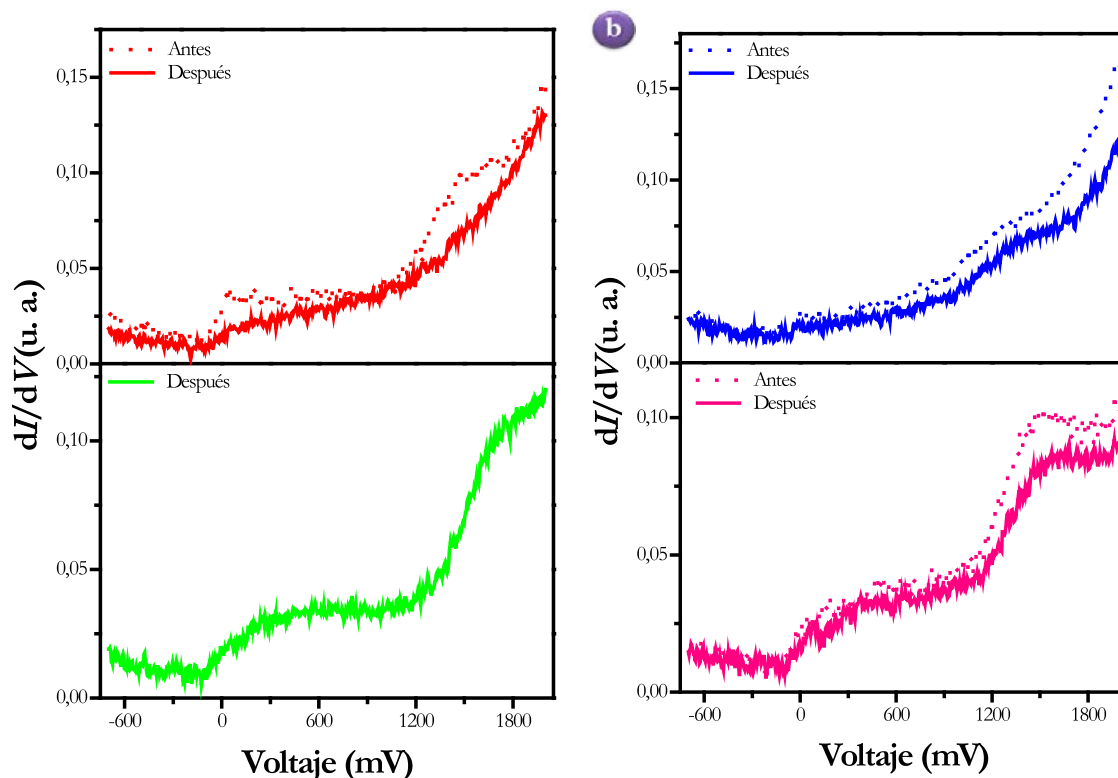


Figura 5.10. (a) Secuencia de imágenes topográfica de STM de una cadena polimérica sobre Ag(111) antes y después de la disociación del átomo de Br. (b) Espectros dI/dV a lo largo de una cadena molecular de OPEP sobre Ag(111) antes y después de la disociación del átomo de bromo.

5.4.4. Emisión de luz inducida por STM

El STM también puede ser utilizado para investigar la emisión intramolecular de fotones mediante excitación local de las moléculas con electrones generados por efecto túnel. Cuando se aplica un voltaje túnel lo suficientemente alto a una unión molecular, pueden poblarse parcialmente dos orbitales moleculares y entre ellos tiene lugar sucesivas transiciones ópticas que, en principio, son compatibles con la correspondiente emisión de luz. Así, Lambe y McCarthy⁴² demuestran por primera vez que los electrones generados por efecto túnel pueden conducir a la emisión de luz en uniones túnel metal-óxido-metal. Esta emisión, en el contexto de uniones a escala atómica, se ha observado frecuentemente en experimentos de STM.

La idea elemental de la electroluminiscencia molecular, tal y como se observa en experimentos de STM, consiste en el posicionamiento de la punta de STM justo encima de una molécula individual adsorbida sobre un sustrato, a continuación se aplica un voltaje túnel entre la punta y el sustrato lo que hace que la molécula se aleje un poco del equilibrio, por el

flujo de electrones que la atraviesan. Si los dos orbitales moleculares se encuentran localizados en la ventana energética entre el potencial electroquímico de la punta del STM y el sustrato, éstos pueden ser parcialmente ocupados y si las transiciones ópticas entre ellos no están prohibidas, tiene lugar una transición intramolecular del electrón desde un orbital de alta energía a un orbital de menor energía con la correspondiente emisión de luz tal y como se muestra en la Figura 5.11 (mecanismo A). Estas transiciones ópticas muy probablemente impliquen niveles vibracionales de ambos estados electrónicos.

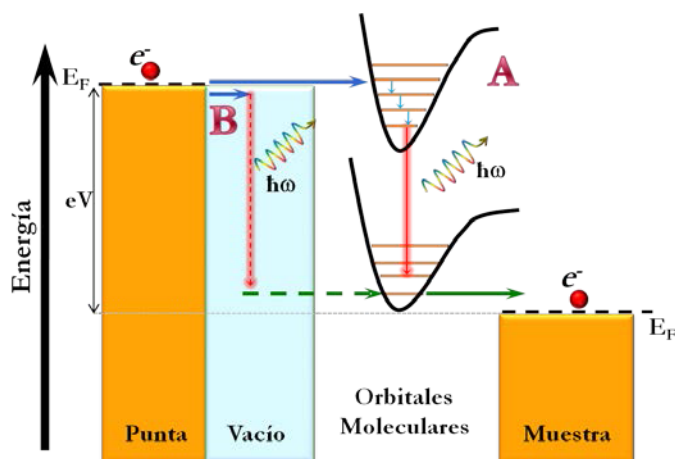


Figura 5.11. Esquema que muestra los dos principales procesos que contribuyen a la emisión de luz inducida por STM desde una molécula depositada sobre una superficie. En el proceso A, la fluorescencia, electrones generados por efecto túnel pasan desde el nivel de Fermi de la punta hasta un orbital de la molécula de mayor energía. La molécula excitada se relaja a niveles vibracionales más bajos del mismo nivel electrónico, con la subsecuente transición por radiación (excitación de un plasmón) hacia el nivel electrónico más bajo. El paso final involucra el tunelaje de estos electrones extra hacia el sustrato. En el proceso B, el tunelaje inelástico de electrones, los electrones generados por efecto túnel pasan desde el nivel de Fermi de la punta hasta un orbital molecular desocupado, lo que se acompaña de la excitación del plasmón de la superficie.

Sin embargo, la fluorescencia molecular siempre compite con los canales de emisión de luz causada por el tunelaje inelástico de electrones, que ocurre aún en ausencia de moléculas.^{43,44} Este último mecanismo involucra el paso de electrones por efecto túnel desde los estados electrónicos de la punta del STM, a unos estados no excitados de la muestra con una liberación simultánea del exceso de energía en forma de un plasmón*. Este mecanismo es descrito esquemáticamente en la Figura 5.11 como el proceso B. El plasmón excitado decae en un fotón de campo lejano y el espectro de esta emisión es típicamente muy ancho y tiene una energía característica de corte determinada por el voltaje túnel aplicado. También es posible la emisión de luz mediante un mecanismo que involucre la inyección de electrones excitados o la creación de pares electrón-hueco. Para energías de fotón $h\omega < eV$, donde V es

* El plasmón en este caso específico es un modo electromagnético del sistema punta-sustrato.

el voltaje túnel y e es la carga del electrón, los procesos de un solo electrón descritos anteriormente dominan la emisión de luz. Sin embargo, algunos de los mecanismos adicionales no tienen una energía de corte característica y, por lo tanto, pueden ser los responsables de la emisión de la luz cuando la energía del fotón es $\hbar\omega > eV$, por lo que la emisión de luz inducida por STM depende del proceso llevado a cabo durante el decaimiento de los electrones, el incremento en la resonancia del plasmón localizado en la superficie y la densidad final de estados de la molécula y el sustrato. Por lo tanto, las propiedades ópticas de las moléculas dentro de la unión se ven fuertemente afectadas por el sustrato subyacente en el que están depositadas, por lo que su luminiscencia apenas puede ser detectada debido a la extinción (*quenching*) del estado excitado por parte de la superficie metálica.⁴⁵⁻⁴⁷ Por esta razón es necesario un desacoplamiento espacial del cromóforo respecto al sustrato metálico. Una alternativa para conseguir tal desacoplamiento del cromóforo es levantar la cadena polimérica con la punta del STM tal y como se ha comentado con anterioridad.

Para lograr detectar la emisión de fotones en las uniones moleculares inducida por un STM, también es necesario recoger una cantidad suficiente de luz mediante un espectrómetro óptico. Para este fin, el grupo del Prof. Jose Ignacio Pascual cuenta con un sistema óptico que permite colimar los fotones provenientes de la unión molecular, dirigiéndolos dentro de una cámara de vacío y reenfoándolos hacia la rejilla de difracción del espectrofotómetro (Figura 5.12). Se utilizó nitrógeno líquido para enfriar el detector CCD que se usará como analizador, permitiendo así un registro rápido del espectro emitido.

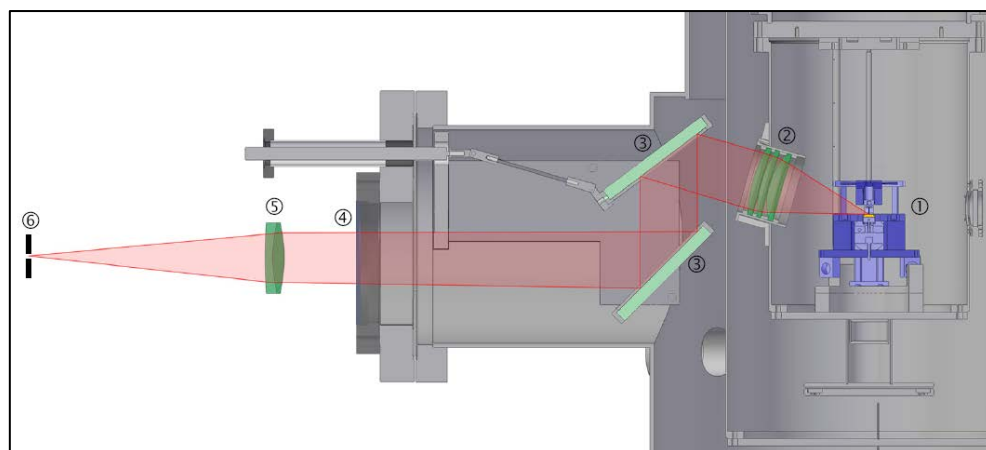


Figura 5.12. Dibujo de la sección transversal del equipo utilizado para los experimentos de LT-STM-LE. Los fotones emitidos dejan el STM (color azul) ①, se reúnen en el primer sistema de lentes ② y son guiados por espejos ③ a través de una ventana ④ para dejar la cámara de vacío. Una segunda lente ⑤ reenfoca el rayo para que pueda entrar en la ranura del espectrómetro ⑥.

La frecuencia de resonancia y la fuerza de los modos del plasmón localizado en la superficie (LSP) están determinadas por las propiedades tanto de la muestra como de la punta. Así, el material y la forma de la punta del STM también afectan a las frecuencias del LSP en una unión STM. Por esta razón el espectro de emisión de luz (STM-LE) para la superficie desnuda (Ag(111)) debe registrarse a diferentes voltajes, antes y después de estrellar la punta contra la superficie. En nuestro caso, la punta de tungsteno fue cubierta con plata mediante una suave colisión de la punta con el sustrato de Ag(111). En la Figura 5.13 se muestran los espectros de emisión de luz para la superficie desnuda de plata, es decir sin moléculas; como se puede observar en cada espectro de la superficie no se aprecia excitación del plasmón por encima de la energía de corte determinada por el voltaje túnel.

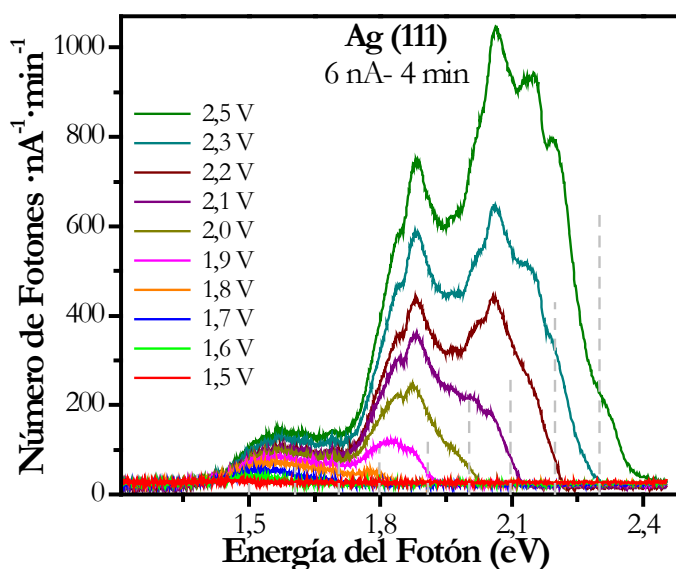


Figura 5.13. Espectros STM-LE registrados en la superficie de Ag(111) aplicando diferentes voltajes (las líneas punteadas de color gris son la energía característica de corte determinada por el voltaje aplicado).

Todos los espectros de emisión de luz para las uniones moleculares fueron registrados una vez la cadena polimérica es separada unos cuantos angstroms (4,5 - 8,5 Å) de la superficie. La Figura 5.14 muestra por un lado, los espectros de emisión para una cadena polimérica levantada a una altura constante pero variando el voltaje aplicado a la unión molecular sustrato-molécula-punta_{STM}, y por el otro, cuando el voltaje aplicado fue mantenido constante a 1,8 V, pero el desacoplamiento espacial fue variando. En la Figura 5.14.a se puede apreciar una banda ancha en 2,2 eV aproximadamente, causada por la molécula localizada en la unión molecular, así como la no emisión de fotones después de la energía de corte, determinada como ya se ha dicho por el voltaje túnel aplicado. Este mismo efecto puede ser observado en la Figura 5.14.b, donde se aprecia una banda ancha también después de la energía de corte. Por lo que se puede concluir que, probablemente, la emisión

de fotones que se observa por encima de la energía suministrada es característica de la cadena polimérica que constituye la unión.

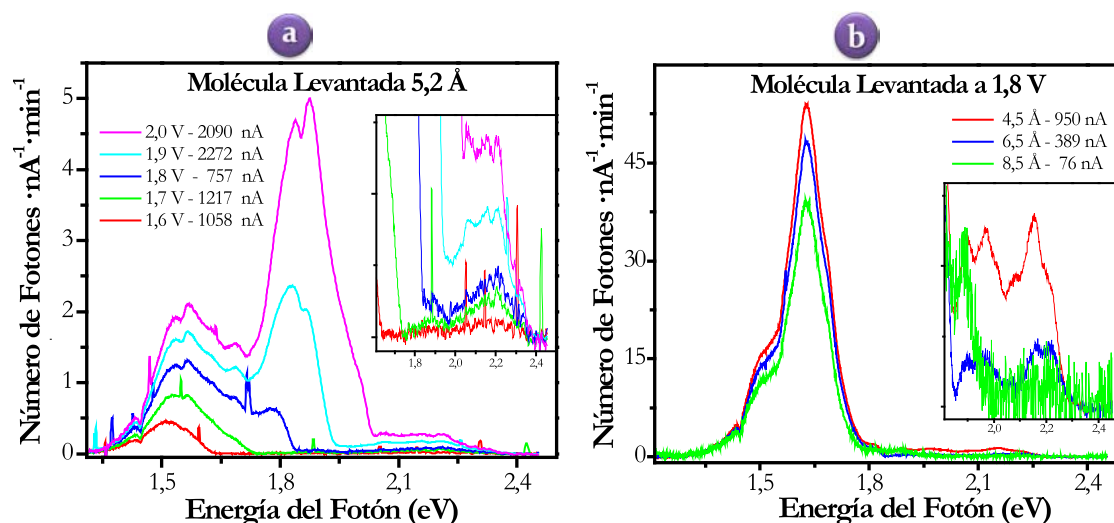


Figura 5.14. Espectros STM-LE registrados (a) cuando la cadena es levantada a una altura de 5,2 Å variando el voltaje aplicado desde 1,6 V hasta 2,0 V y (b) cuando la cadena es levantada aplicando un voltaje constante de 1,8 V.

Para analizar en detalle la forma del espectro de emisión en las uniones moleculares $\text{Ag}_{\text{sus}}\text{-OPEP-Ag}_{\text{punta}}$ se decidió comparar un espectro de emisión para una cadena polimérica a unas condiciones específicas de voltaje (1,8 V) y desacoplamiento espacial (6,5 Å) con su respectivo espectro de la superficie del sustrato al mismo voltaje en el que se registró el de la cadena polimérica (1,8 V) y también otro al máximo voltaje aplicado a la superficie de plata desnuda (2,5 V). Los tres espectros se muestran en la Figura 5.15, con el eje de las ordenadas en escala logarítmica para observar los detalles en todo el rango del espectro. Cuando se pone la cadena polimérica en la unión molecular, se observa claramente, Figura 5.15.a, que los fotones emitidos por encima de la energía suministrada presentan todavía características de la resonancia del plasmón localizado en la superficie de Ag(111). Por el contrario, en el espectro de la Figura 5.15.b, donde no hay molécula, no se aprecia emisión de fotones por encima de la energía de corte (1,8 eV).

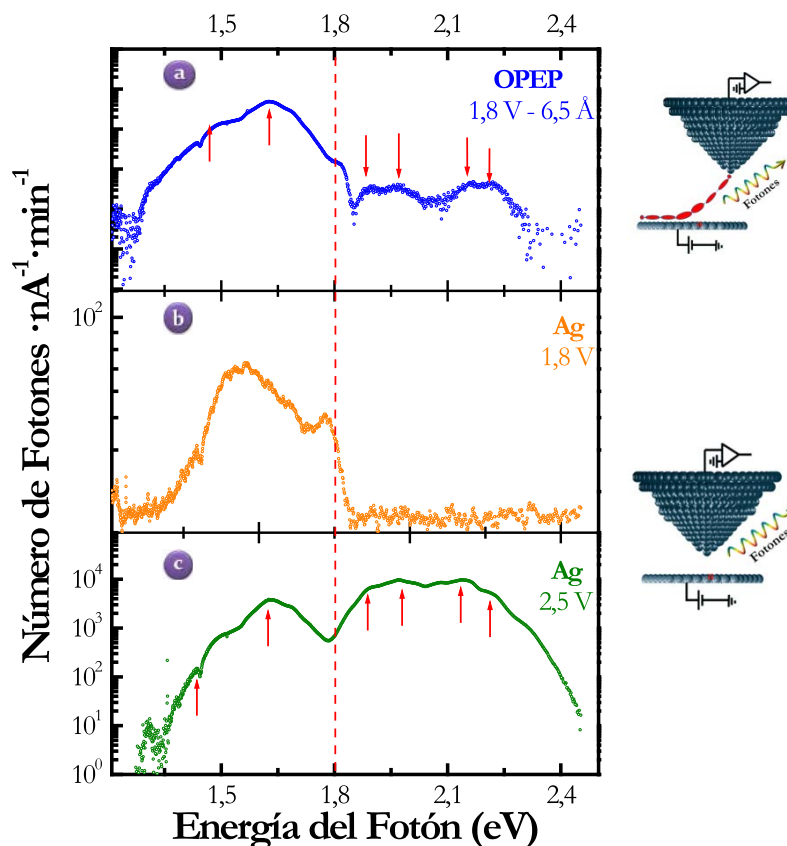


Figura 5.15. Espectros STM-LE registrados: (a) cuando la cadena es levantada 6,5 Å aplicando un voltaje constante de 1,8 V y en la superficie de Ag(111) desnuda cuando se aplica un voltaje de (b) 1,8 V y (c) 2,5 V.

Para tratar de entender más cuidadosamente este fenómeno, se analizaron los espectros de emisión una vez la molécula fue desacoplada a diferentes alturas de la superficie a fin de eliminar cualquier efecto de la excitación del plasmón debida a la superficie metálica. Con el fin de conseguirlo, los espectros fueron normalizados dividiéndolos por el espectro del plasmón de superficie registrado sobre la superficie de Ag(111) sin molécula a 2,5 V (Figura 5.15.c). Como se puede apreciar en la Figura 5.16 aún se puede observar la existencia de fotones por encima de la energía característica de corte (depende del potencial aplicado (1,8 V)) para las dos alturas a las que se levantó la molécula. Cuando la molécula se levantó 8,5 Å la intensidad de corriente disminuyó hasta un valor alrededor de 76 nA, por lo que se observaron menos fotones que cuando se levantó 6,5 Å ya que para esta altura se obtiene una intensidad de corriente de 389 nA. Si nos centramos en los fotones con la energía por encima del umbral (1,8 eV), se observa en la figura de la distribución espectral un trazado exponencial.

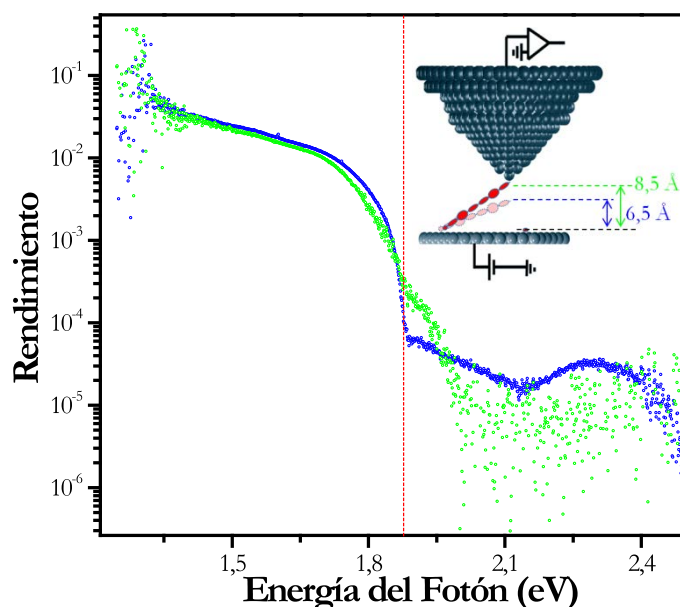


Figura 5.16. Espectro de emisión de luz normalizado para una unión molecular $\text{Ag}_{\text{sus}}\text{-OPEP-Ag}_{\text{punta}}$ levantada de la superficie 6,5 y 8,5 Å.

Schull y col.⁴⁸ propusieron la generación de calor en una unión molecular por un mecanismo de hueco caliente (*hot-hole*) donde intervienen dos electrones y se observa emisión de fotones de alta energía (por encima de la energía de corte) a unas condiciones de intensidad de corriente superior a 1 μA . En los resultados de la emisión de luz inducida por el STM en la unión $\text{Ag}_{\text{sus}}\text{-OPEP-Ag}_{\text{punta}}$ mostrados, aún se observan fotones de alta energía (por encima de la energía de corte) utilizando intensidades de corriente tan bajas como 76 nA. Este calentamiento de la unión es menos probable que sea por el mecanismo propuesto por Schull, ya que la intensidad de corriente es considerablemente más baja. Por lo que, a priori, se propone que la emisión de fotones (generación de calor) en la unión molecular puede ser por un mecanismo basado en la excitación de vibraciones, siendo éste un proceso de tunelaje inelástico que se lleva a cabo por el suministro de electrones que atraviesan toda la unión.

En primer lugar, los electrones pueden perder energía debido a la transmisión de energía en forma de vibraciones y así calentar la molécula es decir, el mecanismo de generación de calor es provocado por la dispersión inelástica de los electrones con vibraciones moleculares. Por lo tanto, los fotones emitidos aquí solo contribuyen a la parte azul de la Figura 5.17, que es la parte con la energía inferior a la energía de corte. Cuando la molécula se calienta, los electrones también tienen la oportunidad de absorber la energía (calor) de las vibraciones y, de este modo, los fotones procedentes del decaimiento de estos electrones tienen la energía por encima de la energía de corte y son los que se observan en la parte roja de la Figura 5.17.

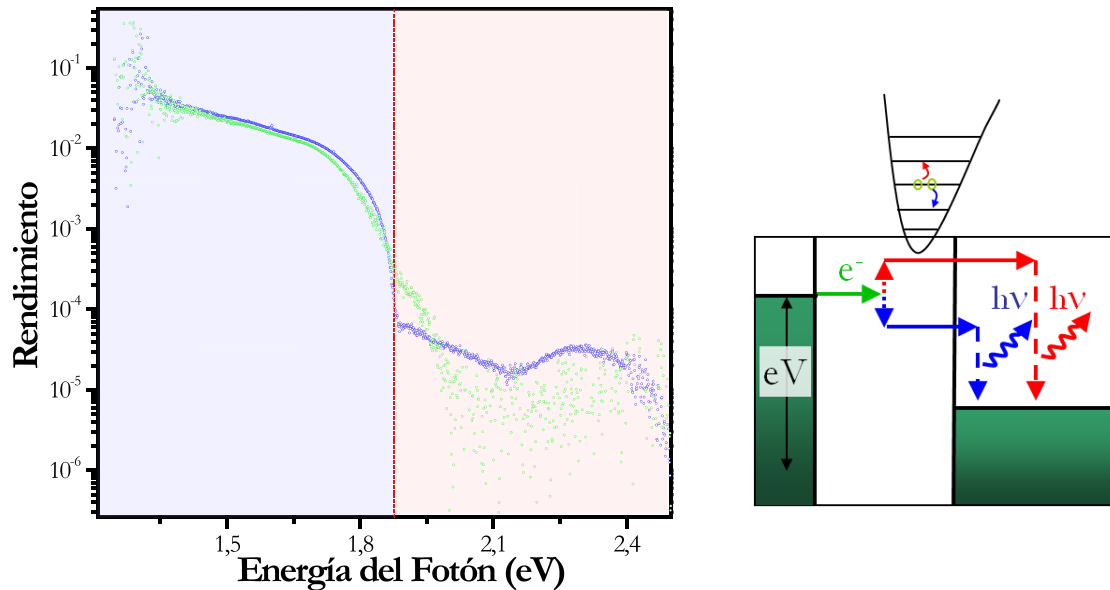


Figura 5.17. Espectro de emisión normalizado en el que se muestran las zonas de absorción y generación de calor mediante el proceso inelástico de los electrones en la unión molecular basado en la excitación de vibraciones.

A modo de complementar los resultados mostrados hasta el momento, a continuación se presentan resultados que han sido obtenidos por investigadores del grupo del Prof. Pascual después de finalizada mi estancia. La pregunta que surgió de los resultados de la distribución espectral de los fotones es si se podía obtener la temperatura efectiva de la unión molecular, es decir la temperatura a la que se calienta la molécula por la intensidad de corriente que fluye durante el experimento. Como las vibraciones obedecen la distribución de Bose-Einstein⁴⁹ y esta depende de la temperatura de las moléculas, si se supone que se tiene una molécula caliente con una temperatura T y se le suministran electrones, estos pueden absorber fonones. El Dr Li Jingcheng estimó la producción de fotones ($\hbar\omega < eV$) procedentes de una molécula caliente para los casos más simples de la absorción de uno o dos fonones. En la Figura 5.18 se muestra la distribución que calculó para una molécula con una temperatura de 200 K y de 1000 K para los dos procesos (absorción de 1 fonón o 2 fonones). La producción de fotones aún presenta un decaimiento exponencial, que se ajusta con la distribución de Bose-Einstein y permite entonces obtener la temperatura efectiva. Cuando la molécula no está caliente (200 K) entonces la absorción de 1 fonón se ajusta mejor que cuando la molécula está realmente caliente (1000 K), donde concuerda mejor el proceso de la absorción de 2 fonones. En general, la distribución de fotones refleja la absorción de fonones calientes. También se puede utilizar la distribución de Bose-Einstein para ajustar los datos obtenidos experimentalmente y así obtener la temperatura efectiva de la

molécula. Como se aprecia en la Figura 5.18.b cuando se tiene un potencial y una intensidad de corriente túnel alta la molécula tiene una temperatura efectiva alta, de 1700 K.

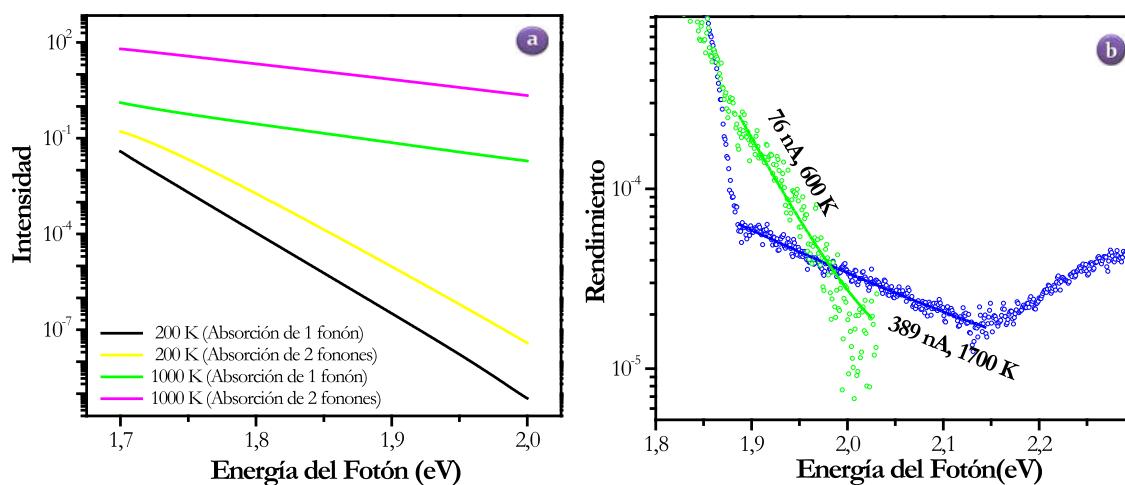


Figura 5.18. (a) Distribución teórica de Bose-Einstein para una molécula a una temperatura de 200 K y 1000 K. (b) Ajuste de la producción experimental de fotones de alta energía en una unión $Ag_{\text{punta}}\text{-OPEP-Ag}_{\text{substrato}}$ mediante la distribución de Bose-Einstein.

5.5. CONCLUSIONES

El 1,4-bis-(4-bromofeniletinil)-benceno (Br-OPE-Br) ha sido polimerizado satisfactoriamente sobre una superficie de Ag(111) usando el método de activación térmica (TABLA 5.1). Las cadenas poliméricas fueron preparadas en la pre-cámara de un LT-STM en condiciones de ultraalto vacío; dichas cadenas poliméricas se caracterizaron mediante un microscopio de efecto túnel, poniendo de manifiesto la viabilidad del método de activación térmica para la generación de cadenas poliméricas. Las diferentes estructuras poliméricas generadas están influenciadas en mayor parte por la cantidad de aglomerados y la sustancia disponible en el evaporador, aunque es importante reiterar el exhaustivo control que debe hacerse tanto de la temperatura como del tiempo de sublimación. En la espectroscopia de efecto túnel no se aprecia un cambio sustancial entre cadenas poliméricas con diferente cantidad de monómeros. Las estructuras preparadas con una temperatura de *annealing* de 350 K conservaban en los extremos de las cadenas átomos de bromo, los cuales fueron fácilmente disociados antes de la manipulación vertical mediante un pulso de voltaje de +2,2 V. Los experimentos de STM-LE revelaron una banda a energías por encima de la energía de corte conduciendo a pensar que es una característica intrínseca de la unión metal-molécula-metal. La emisión de fotones en la unión molecular inducida por STM se puede dividir en

dos procesos: (i) el primer proceso contribuye a los fotones emitidos por debajo de la energía de corte y se generan debido a que los electrones pueden perder energía debido a las vibraciones y así calentar la molécula; y (ii) el segundo proceso se lleva a cabo una vez que la molécula está caliente por esas vibraciones, y consiste en el hecho que los electrones pueden absorber energía (calor) de estas vibraciones y emitir fotones con una energía superior a la energía de corte. Los espectros de emisión de luz inducida por STM pueden ser una opción para medir la temperatura molecular durante el suministro de electrones a una unión metal-molécula-metal.

5.6. SUMMARY

Recently, well-known Ullmann reaction for the coupling of halogenated aromatics by C-C bonds has been implemented at a surface level, which has generated 1D molecular wires, nanoribbons or 2D covalent organics networks on surfaces by depositing halogen aromatics on a surface in ultrahigh vacuum (UHV) conditions. The high resolution of the STM has served both to investigate innovative structures and to understand the role of a single molecule in surface coupling reactions. In the last decades, molecular electronics has become a field of great interest for fundamental research with potential applications in creation of nanoscopic devices. At the same time, also great progress has been made in the creation of nanoscale photonic devices such as those based on photonic band-gap materials. In this context, STM is proving to be extremely useful in bridging gaps between these two fields. Definitely, STM experiments have shown that flow of electrical current through a molecule can cause molecular luminescence due to electronic transitions in molecular orbitals. This phenomenon is a promising step towards the emerging optoelectronics field of single molecules where the photonic and molecular electronic materials can be incorporate in the same device.

Based on the previous statement, the work described in this chapter was done in the framework of a three months secondment at free University of Berlin, Germany, under direction of Prof. José Ignacio Pascual, in order to make molecular nanostructures of different lengths from halogenated oligomeric phenylene-ethynylene (OPE) monomers of OPE, evaluating the optoelectric properties of polymer chains synthesized on the surface of metals by evaporation and subsequent chemical reaction between monomers. Low-Temperature-STM (LT-STM), STM-induced light emission (STM-LE), and scanning tunneling spectroscopy (STS) were used in this work.

The thermal activation method was used in the fabrication of conjugated polymers (OPEP) on Ag(111), and 1,4-bis((4-bromophenyl)ethynyl)benzene (Br-OPE-Br) molecules were used as precursor monomers. This method consists on the thermal sublimation of monomers onto a solid surface to remove their halogen substituents yielding molecular

building blocks of linear polymer chains. Biradical species diffuse across the metal surface and undergo radical addition reactions to form linear polymer chains (Figura 5.3). The sublimation temperature range (157-167 °C) was determined using a QCM to vacuum conditions and nanostructures were prepared in a costume-built LT-STM pre-chamber in UHV. Generated nanostructures were visualized by LT-STM in a constant-current mode (TABLA 5.1). STS and STM-LE were used for nanostructures characterization. In order to carry out measurements of STM-LE, it was necessary to decouple OPEP from Ag(111) surface. For this purpose, one of the terminal Br atoms was dissociated using a pulse of voltage of +2.2V (Figura 5.5) and then, the STM tip was positioned in the same place where the Br atom was cut and then applying a voltage to vertically lift the OPEP (Figura 5.7). Constant height STS measurements showed two peaks (+0.75 V y +1.5 V) for monomer Br-OPE-Br and one for OPEP (+1.5 V), probably attributable to LUMOs (Figura 5.9). dI/dV spectra were measured along OPEP before and after bromine was cut. A slight shift at high energy is observed in spectra after cutting. A significant change is observed in the spectrum registered at the end of chain after cutting (Figura 5.10). STM-LE spectra for substrate-tip junctions in absence of OPEP were recorded by applying different voltages in a range of 1.5 - 2.5 V (Figura 5.13). Analogously, for junction in the presence of molecule, STM-LE was recorded at different voltages (1.6 - 2.0 V) as well as at different heights (4.5 - 8.5 Å) of OPEP lifting from surface (Figura 5.14). Spectra of molecular junctions (Ag_{sub} -OPEP- Ag_{tip}) showed “like-bands” above the energy used for excitation of localized surface Plasmon, PSL (Figura 5.15). Nevertheless, these features were visible even when the molecular junction STM-LE spectra were normalized by substrate-tip junction spectrum to +2.5 V, which was attributed to emission of photons in the presence of OPEP (Figura 5.16). Such phenomenon was attributed to tunneling electron loss of energy due to molecular vibrations, and a subsequent heat of the molecule. If OPEP is hot, then electrons would also have the chance to absorb energy from vibrations. Photons coming from the decay of these electrons have energy above the mentioned threshold.

In the TABLE 5.2 summarized of fabrications conditions using for the fabrication of OPEP nanostructures and their main characteristics.

TABLE 5.2. Summary of fabrication conditions of OPEP nanostructures and their characteristics. T_{evap} : evaporator temperature, t_{sub} : sublimation time, T_{sus} : Ag(111) substrate temperature, p_{prep} : pre-chamber STM pressure, T_{ann} : annealing temperature, t_{ann} : annealing time, and STM images.

T_{evap} (°C)	t_{sub} (min)	T_{sus} (K)	p_{prep} (mbar)	T_{ann} (K)	t_{ann} (min)	STM Images
168	3	313	$1.5 \cdot 10^{-9}$			Many molecules (TABLA 5.1.a)
160	2	288	$8.4 \cdot 10^{-10}$			Few molecules (TABLA 5.1.b)
160	20	306	$1.4 \cdot 10^{-9}$			Short chain and single molecule. Easy cutting Br. (TABLA 5.1.c)
160	20	304	$1.9 \cdot 10^{-9}$			Networks-probably for clusters in a crucible (TABLA 5.1.d)
				440	flash	Very long chain but keeping networks (TABLA 5.1.e)
167	5	311	$1.5 \cdot 10^{-9}$			Few networks (TABLA 5.1.f)
170	5	303	$7.0 \cdot 10^{-10}$			Networks again (TABLA 5.1.g)
				325	flash	Don't destroy networks (TABLA 5.1.h)
				423	flash	Destroy networks and very long chain. But impossible cutting Br (TABLA 5.1.i)
				443	10	Few chain and impossible cutting Br (TABLA 5.1.j)
Refill crucible with more molecules (Br-OPE-Br)						
162	20	306	$1.1 \cdot 10^{-9}$			Many molecules (TABLA 5.1.k)
162	3	303	$9.9 \cdot 10^{-10}$	350	flash	long chains and possible cutting Br (TABLA 5.1.l)
163	3	305	$1.7 \cdot 10^{-9}$	350	flash	long chains and possible cutting Br (TABLA 5.1.m)
162	3	304	$1.2 \cdot 10^{-9}$	350	flash	Very long chains and possible cutting Br (TABLA 5.1.n)

5.7. BIBLIOGRAFÍA

1. Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A. *Light Operated Molecular Machines*. Chemical Communications 47, 2483-2489, **2011**.
2. Ariga, K.; Mori, T.; Hill, J. P. *Control of Nano/Molecular Systems by Application of Macroscopic Mechanical Stimuli*. Chemical Science 2, 195-203, **2011**.
3. Konstas, K.; Langford, S. J.; Latter, M. J. *Advances Towards Synthetic Machines at the Molecular and Nanoscale Level*. International Journal of Molecular Sciences 11, 2453-2472, **2010**.
4. Grill, L. *Functionalized Molecules Studied by STM: Motion, Switching and Reactivity*. Journal of Physics: Condensed Matter , 20, 05300 (1-19), **2008**.
5. Gourdon, A. *On-Surface Covalent Coupling in Ultrahigh Vacuum*. Angewandte Chemie International Edition 47, 6950-6953, **2008**.
6. Classen, T.; Lingenfelder, M.; Wang, Y.; Chopra, R.; Virojanadara, C.; Starke, U.; Costantini, G.; Fratesi, G.; Fabris, S.; de Gironcoli, S.; Baroni, S.; Haq, S.; Raval, R.; Kern, K. *Hydrogen and Coordination Bonding Supramolecular Structures of Trimesic Acid on Cu(110)*. The Journal of Physical Chemistry A 111, 12589-12603, **2007**.
7. Ciesielski, A.; Schaeffer, G.; Petitjean, A.; Lehn, J.; Samori, P. *STM Insight into Hydrogen-Bonded Bicomponent 1D Supramolecular Polymers with Controlled Geometries at the Liquid-Solid Interface*. Angewandte Chemie International Edition 48, 2039-2043, **2009**.
8. Barth, J. V. *Molecular Architectonic on Metal Surfaces*. Annual Review of Physical Chemistry 58, 375-407, **2007**.
9. Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Self-Assembly at all Scales*. Science 295, 2418-2421, **2002**.
10. Zwaneveld, N. A. A.; Pawlak, R.; Abel, M.; Catalin, D.; Gimes, D.; Bertin, D.; Porte, L. *Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces*. Journal of the American Chemical Society 130, 6678-6679, **2008**.
11. Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Persson, M.; Peters, M. V.; Hecht, S. *Nano-Architectures by Covalent Assembly of Molecular Building Blocks*. Nature Nanotechnology 2, 687-691, **2007**.
12. Stepanow, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X.; Cai, C.; Barth, J. V.; Kern, K. *Steering Molecular Organization and Host-Guest Interactions using Two-Dimensional Nanoporous Coordination Systems*. 3, 229-233, **2004**.
13. Wang, W.; Shi, X.; Wang, S.; Van Hove, M. A.; Lin, N. *Single-Molecule Resolution of an Organometallic Intermediate in a Surface-Supported Ullmann Coupling Reaction*. Journal of the American Chemical Society 133, 13264-13267, **2011**.
14. Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Aryl-Aryl Bond Formation One Century After the Discovery of the Ullmann Reaction*. Chemical Reviews 102, 1359-1470, **2002**.
15. Bombis, C.; Ample, F.; Lafferentz, L.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. *Single Molecular Wires Connecting Metallic and Insulating Surface Areas*. Angewandte Chemie International Edition 48, 9966-9970, **2009**.
16. Lafferentz, L.; Ample, F.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. *Conductance of a Single Conjugated Polymer as a Continuous Function of its Length*. Science 323, 1193-1197, **2009**.
17. Lipton-Duffin, J. A.; Ivasenko, O.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. *Synthesis of Polyphenylene Molecular Wires by Surface-Confining Polymerization*. Small 5, 592-597, **2009**.
18. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R. *Atomically Precise Bottom-Up Fabrication of Graphene Nanoribbons*. Nature 466, 470-473, **2010**.
19. Blunt, M. O.; Russell, J. C.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Templating Molecular Adsorption using a Covalent Organic Framework*. Chemical Communications 46, 7157-7159, **2010**.
20. Bieri, M.; Nguyen, M.; Gröning, O.; Cai, J.; Treier, M.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Kastler, M.; Müllen, K.; Fasel, R. *Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity*. Journal of the American Chemical Society 132, 16669-16676, **2010**.
21. Hla, S.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. *Inducing all Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering*. Physical Review Letters 85, 2777-2780, **2000**.
22. Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Synthetic Molecular Motors and Mechanical Machines*. Angewandte Chemie International Edition 46, 72-191, **2007**.
23. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Electronics using Hybrid-Molecular and Mono-Molecular Devices*. Nature 408, 541-548, **2000**.
24. Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Making Molecular Machines Work*. 1, 25-35, **2006**.

25. Lourtioz, J. *Photonic Crystals and Metamaterials*. Comptes Rendus Physique 9, 4-15, **2008**.
26. Berndt, R.; Gimzewski, J. K.; Johansson, P. *Inelastic Tunneling Excitation of Tip-Induced Plasmon Modes on Noble-Metal Surfaces*. Physical Review Letters 67, 3796, **1991**.
27. Downes, A.; Welland, M. E. *Photon Emission from Si(111)- (7 × 7) Induced by Scanning Tunneling Microscopy: Atomic Scale and Material Contrast*. Physical Review Letters 81, 1857-1860, **1998**.
28. Poirier, G. E. *Molecule-Dependent Quantum Yield in Photon Emission Scanning Tunneling Microscopy of Mixed Amphiphile Monolayers on Au(111)*. Physical Review Letters 86, 83-86, **2001**.
29. Touhari, F.; Stoffels, E.; Gerritsen, J.; van Kempen, H.; Callant, P. *Molecular Spectroscopy of Dye Aggregates by Scanning-Tunneling-Microscope-Induced Light Emission*. Applied Physics Letters, 79, 527-3, **2001**.
30. Sakamoto, K.; Meguro, K.; Arafune, R.; Satoh, M.; Uehara, Y.; Ushioda, S. *Light Emission Spectra of the Monolayer-Island of C60 Molecules on Au(111) Induced by Scanning Tunneling Microscope*. Surface Science 502-503, 149-155, **2002**.
31. Hoffmann, G.; Libioulle, L.; Berndt, R. *Tunneling-Induced Luminescence from Adsorbed Organic Molecules with Submolecular Lateral Resolution*. Physical Review B 65, 212107-212110, **2002**.
32. Qiu, X. H.; Nazin, G. V.; Ho, W. *Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision*. Science 299, 542-546, **2003**.
33. Dong, Z. C.; Guo, X. L.; Trifonov, A. S.; Dorozhkin, P. S.; Miki, K.; Kimura, K.; Yokoyama, S.; Mashiko, S. *Vibrationally Resolved Fluorescence from Organic Molecules Near Metal Surfaces in a Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters 92, 08680 (1-4), **2004**.
34. Hsieh, T.; Miller, T.; Chiang, T. *Probing the Wave Function of a Surface State in Ag(111): A New Approach*. Phys Rev Lett 55, 2483-2486, **1985**.
35. Zangwill, A., *Physics at Surfaces*; Cambridge Univ. Press: Cambridge (England) **1998**.
36. Hla, S.; Meyer, G.; Rieder, K. *Selective Bond Breaking of Single Iodobenzene Molecules with a Scanning Tunneling Microscope Tip*. Chemical Physics Letters 370, 431-436, **2003**.
37. Stipe, B. C.; Rezaei, M. A.; Ho, W.; Gao, S.; Persson, M.; Lundqvist, B. I. *Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons*. Physical Review Letters 78, 4410-4413, **1997**.
38. Eigler, D. M.; Lutz, C. P.; Rudge, W. E. *An Atomic Switch Realized with the Scanning Tunneling Microscope*. Nature 352, 600-603, **1991**.
39. Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. -; Velic, D.; Knoesel, E.; Hotzel, A.; Wolf, M.; Ertl, G. *Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)*. Physical Review Letters 80, 2004-2007, **1998**.
40. Dujardin, G.; Mayne, A.; Robert, O.; Rose, F.; Joachim, C.; Tang, H. *Vertical Manipulation of Individual Atoms by a Direct STM Tip-Surface Contact on Ge(111)*. Physical Review Letters 80, 3085-3088, **1998**.
41. Kelly, K. F.; Sarkar, D.; Hale, G. D.; Oldenburg, S. J.; Halas, N. J. *Threefold Electron Scattering on Graphite Observed with C60-Adsorbed STM Tips*. Science 273, 1371-1373, **1996**.
42. Lambe, J.; McCarthy, S. *Light Emission from Inelastic Electron Tunneling*. Physical Review Letters 37, 923-925, **1976**.
43. Uehara, Y.; Kimura, Y.; Ushioda, S.; Takeuchi, K. *Theory of Visible Light Emission from Scanning Tunneling Microscope*. Japanese Journal of Applied Physics 31, 2465-2469, **1992**.
44. Johansson, P.; Monreal, R.; Apell, P. *Theory for Light Emission from a Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review B 42, 9210, **1990**.
45. Wu, S. W.; Nazin, G. V.; Ho, W. *Intramolecular Photon Emission from a Single Molecule in a Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review B 77, 205430-205435, **2008**.
46. Ino, D.; Yamada, T.; Kawai, M. *Luminescence from 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride on Ag(111) Surface Excited by Tunneling Electrons in Scanning Tunneling Microscopy*. The Journal of Chemical Physics 129, 01470 (1-6), **2008**.
47. Cavar, E.; Blüm, M.; Pivetta, M.; Patthey, F.; Chergui, M.; Schneider, W. *Fluorescence and Phosphorescence from Individual C60 Molecules Excited by Local Electron Tunneling*. Physical Review Letters 95, 196102-196105, **2005**.
48. Schull, G.; Néel, N.; Johansson, P.; Berndt, R. *Electron-Plasmon and Electron-Electron Interactions at a Single Atom Contact*. Physical Review Letters 102, 57401 (1-4), **2009**.
49. Smirnov, B. M., *Principles of Statistical Physics : Distributions, Structures, Phenomena, Kinetics of Atomic Systems*; Wiley-VCH: Chichester (England), **2006**.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

6.1. CONCLUSIONES

Como se ha afirmado con antelación, los objetivos de este trabajo doctoral son fundamentalmente el estudio de varias moléculas orgánicas altamente conjugadas y sus potenciales aplicaciones en electrónica molecular, prestando especial atención a la influencia de la interfase molécula orgánica-metal en las propiedades eléctricas de la película y a la fabricación del electrodo superior a través de la ruptura de un compuesto organometálico. En aras de alcanzar dichos objetivos, los materiales orgánicos fueron ensamblados haciendo uso de la técnica de Langmuir-Blodgett y se determinaron las propiedades eléctricas de tales ensamblajes.

A continuación, de acuerdo a los objetivos marcados inicialmente se resumirán las principales conclusiones obtenidas de este trabajo doctoral:

NOPEs:

- El derivado asimétrico de OPE con dos grupos terminales ($-\text{NH}_2$ y $-\text{SH}$) se ensambló mediante el método de LB. Las películas de Langmuir (L) fueron preparadas en la interfase aire-agua y caracterizadas a través de isothermas π -A y ΔV -A e imágenes de BAM. Los resultados obtenidos indicaron que esta molécula puede formar verdaderas monocapas en la interfase aire-agua.
- Las películas L se transfirieron sobre soportes sólidos, que fueron inicialmente inmersos en la subfase acuosa o situados fuera de esta, con una relación de transferencia cercana a la unidad para ambos casos. Las imágenes de AFM y los experimentos de CV revelaron la formación de películas LB altamente homogéneas a una presión superficial de transferencia de $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Con experimentos de XPS, PM-IRRAS y QCM se demostró que se puede ensamblar el NOPEs direccionalmente orientado en función de la secuencia de deposición (emersión o inmersión) del sustrato a través de la monocapa formada en la interfase aire-gua y por tanto se obtienen dos tipos de películas de LB direccionalmente orientadas: $\text{Au-NH}_2\text{-OPE-SH}$ y Au-S-OPE-NH_2 , respectivamente.
- Cabe subrayar que estas películas podrían ofrecer una alternativa novedosa para la construcción de nuevos dispositivos electrónicos gracias a la presencia de un grupo funcional terminal libre en la monocapa de LB que está disponible para reaccionar y de

este modo aumentar las posibilidades de anclar químicamente una segunda capa de un compuesto diferente al existente en la monocapa.

- Las características eléctricas de las películas LB sobre un sustrato de oro fueron determinadas mediante curvas $I-V$, que fueron adquiridas posicionando la punta de oro del STM en contacto con la monocapa. Las curvas $I-V$ presentaron un perfil sigmooidal y simétrico en todo el rango de potenciales indicando que el NOPES no se comporta como un diodo molecular con fuerte comportamiento rectificador sino como un hilo molecular a pesar de la asimetría de la molécula. Un buen ajuste de las curvas $I-V$ por el modelo de Simmons indica que el flujo de carga a lo largo de la unión molecular se realiza a través de un mecanismo túnel no-resonante.

HOPEA

- El compuesto asimétrico HOPEA, con un grupo ácido en un extremo del esqueleto molecular y un grupo acetilénico en el otro, fue también ensamblado por la técnica de LB. La caracterización de las películas de L por medio de isothermas $\pi-A$ y $\Delta V-A$, espectroscopia de reflexión e imágenes de BAM reveló que esta molécula también puede formar verdaderas películas de espesor monomolecular en la interfase aire-agua.
- Las monocapas así formadas en la interfase aire-agua fueron transferidas sin perturbaciones sobre sustratos sólidos con una relación de transferencia cercana a la unidad y con una transferencia de tipo Z. Los experimentos de QCM demostraron que HOPEA se enlaza al sustrato de oro a través del grupo ácido confinando a la película una orientación direccional. Las imágenes de AFM junto con los experimentos de CV mostraron la formación de películas altamente homogéneas con una densidad de defectos baja y una presión superficial de transferencia óptima de $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- Igualmente, haciendo uso de la microscopia de efecto túnel (STM), se determinaron las curvas $I-V$ para las películas LB depositadas sobre electrodos de oro. Nuevamente, estas curvas exhibieron un perfil sigmooidal y simétrico a pesar de la asimetría molecular. El ajuste de las curvas $I-V$ al modelo de Simmons pone de manifiesto que el flujo de carga a través de la unión metal-HOPEA-metal tiene lugar por medio de un mecanismo de efecto túnel no-resonante. Además, se evidenció una excelente interacción entre la punta del STM y el grupo acetilénico, comparable a los tradicionalmente usados en el transporte de electrones en sistemas metal-molécula-metal, lo que indica que este grupo puede ser usado como un anclaje eficiente sobre sustratos de oro.

- El grupo terminal acetilénico de la monocapa LB permite la posibilidad del anclaje químico de nanopartículas de oro e incluso una segunda capa de un compuesto diferente al de la monocapa, ofreciendo una nueva ruta para la construcción de estructuras tipo sándwich bien definidas.

OPE2A

- Un derivado simétrico de OPE, con dos grupos carboxílicos en ambos extremos, fue ensamblado por la técnica de LB. Dicho método resultó ser adecuado para la obtención de películas homogéneas con un recubrimiento superficial alto de este compuesto, a pesar de su simetría, en comparación con el método del SA que dio lugar a películas menos homogéneas.
- Las películas L fueron preparadas en la interfase aire-agua usando como subfase agua pura, una disolución acuosa de HCl (pH = 3) o una disolución básica de NaOH (pH = 9 o 11). Tales películas fueron caracterizadas por medio de isothermas π -A, espectroscopia de reflexión e imágenes de BAM revelando la formación de verdaderas monocapas para las distintas subfases.
- Estas películas fueron transferidas, manteniéndose la misma estructura molecular, sobre sustratos sólidos con una relación de transferencia cercana a la unidad. Tanto las películas L como LB fabricadas sobre una subfase de agua o ácida muestran un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción respecto a la disolución del compuesto, mientras que las películas preparadas en subfase básica exhibieron un desplazamiento hacia el azul.
- La combinación de los experimentos de QCM, XPS y UV-vis demostraron que el OPE2A se enlazaba a través de un grupo carboxílico desprotonado al sustrato de oro cuando las películas LB son preparadas ya sea sobre una subfase de agua pura, ácida o básica. Las películas fabricadas sobre una subfase de agua pura o ácida exhiben una estructura supramolecular atribuida a las interacciones laterales por enlaces por puentes de hidrogeno a través del grupo carboxílico terminal no enlazado al sustrato, el cual se encuentra protonado. Por el contrario, estas interacciones laterales no se generan cuando las monocapas son fabricadas a partir de una subfase básica ya que, en este caso, ambos grupos terminales están desprotonados.

- Las características eléctricas de las películas LB sobre sustratos de oro se obtuvieron a través del registro de las curvas $I-V$ posicionando la punta de un STM justo encima de la monocapa. Para las películas LB preparadas tanto en subfase acuosa como básica las curvas $I-V$ muestran un perfil simétrico, como es de esperar debido a la simetría molecular existente, y se ajustan adecuadamente al modelo de Simmons lo que indica que el flujo de carga a través de estas uniones moleculares es por medio de un mecanismo de efecto túnel no-resonante.
- La conductancia de las películas preparadas a partir de una subfase básica fue muy similar a la conductancia obtenida para una molécula individual (curva SMC) obtenida por medio del método $I(j)$. Mientras que las películas fabricadas sobre agua pura exhibían una conductancia mucho más baja, aproximadamente siete veces menor. Esta diferencia en el valor de la conductancia fue atribuido a la formación de una unión molecular más efectiva entre los grupos carboxilato y la punta del STM (subfase básica) en comparación a la interacción que tiene lugar entre la punta del STM y los grupos carboxílicos sin desprotonar (subfase agua pura) que a su vez interaccionan entre sí por enlaces por puente de hidrógeno. Por lo tanto, se concluyó que la conductancia molecular en las uniones metal-molécula-metal de este compuesto puede modularse en función del pH de la subfase acuosa.

Compuestos organometálicos

- Un compuesto que contenía un átomo de oro en su esqueleto molecular, G-PEA, fue usado para la fabricación de películas de Langmuir en la interfase aire-agua. Isotermas $\pi-A$ y $\Delta V-A$ así como imágenes de BAM no evidenciaron la formación de agregados tridimensionales durante la formación de la monocapa en la interfase aire-agua. Un desplazamiento hacia el rojo de la banda de UV-vis tanto en películas L y LB respecto a la disolución fue interpretado en términos de la formación de una estructura supramolecular inducida por una fuerte interacción $\pi-\pi$ y aurofílica entre las moléculas vecinas. Por otro lado, los experimentos de AFM y CV revelaron que la presión de transferencia óptima era de $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- La ruptura efectiva del compuesto organometálico G-PEA una vez ensamblado en películas LB para llevar a cabo la generación de nanopartículas de oro se llevó a cabo a través de un tratamiento térmico a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 240 minutos. Los experimentos de QCM sugieren la pérdida del material orgánico 1-isociano-4-metoxibenceno después de

la termólisis y el subsecuente lavado de la película, mientras que la banda del plasmón de oro fue observada en los espectros UV-vis de las películas tratadas. Experimentos de XPS confirmaron la presencia de Au(0) después del tratamiento térmico y medidas del ángulo de contacto evidenciaron un incremento de la hidrofiliidad de la superficie después del tratamiento. Imágenes de AFM y SEM mostraron la formación de nanopartículas de oro sobre la superficie de la película y los experimentos de CV no sugieren la formación de corto circuitos en los dispositivos metal-molécula-metal.

- Para ratificar la posibilidad de la formación del electrodo superior por ruptura de un compuesto organometálico conteniendo un átomo de oro en su esqueleto molecular otro compuesto organometálico en el cual se incrementó el número de anillos aromáticos y se modificó el grupo orgánico protector del átomo de oro fue estudiado, denominado IBERO. Un estudio de las condiciones de preparación de las películas L y LB concluyó que películas fabricadas a una presión de $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ eran homogéneas y libres de agregados tridimensionales. La formación de Au(0) después del tratamiento térmico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 240 minutos fue evidenciada mediante experimentos de XPS y UV-vis. Imágenes de AFM y SEM mostraron una gran cantidad de nanopartículas distribuidas uniformemente a través de toda la superficie de la película y los dispositivos metal-molécula-metal no mostraron evidencia de cortocircuito.

Nanoestructuras moleculares

- Se demostró que el método de activación térmica es eficiente para la polimerización de derivados halogenados de OPE (OPEP) sobre una superficie de Ag(111) en condiciones de UHV.
- Los experimentos de emisión de luz inducida por un STM para uniones metal-cadena polimérica-metal ($\text{Ag}_{\text{sus}}\text{-OPEP-Ag}_{\text{punta}}$) evidenciaron una emisión de fotones característica de la molécula, generando calentamiento de la unión molecular mediante un mecanismo basado en la excitación de vibraciones. Esta emisión de fotones podría llegar a convertirse en un método para medir la temperatura efectiva de la unión molecular.

Los resultados obtenidos revelan que el empleo de moléculas orgánicas u organometálicas altamente conjugadas pueden jugar un papel muy importante en la fabricación de dispositivos electrónicos. No obstante, este trabajo doctoral solamente supone una pequeña contribución al desarrollo de nuevos sistemas y materiales para la fabricación de dispositivos en el campo de la electrónica molecular. De este modo, tal y como se ha

comentado a lo largo de esta memoria y dado que existen diversas limitaciones a la hora de fabricar un nanodispositivo a día de hoy, es necesario prolongar la investigación en este campo haciendo uso de nuevas moléculas diseñadas a la carta con propiedades específicas, así como desarrollar nuevas metodologías más sencillas, económicas y fiables para la fabricación del dispositivo molecular metal-molécula-metal.

6.2. PERSPECTIVAS DE FUTURO

A partir de los resultados y conclusiones obtenidas en este trabajo doctoral es imprescindible continuar y demarcar nuevas líneas de investigación relacionadas con la exploración de nuevas interfases metal-molécula y metodologías sencillas para la fabricación del electrodo metálico superior para así formar un verdadero dispositivo electrónico molecular tipo sándwich (metal-molécula-metal).

- Como se ha comentado a lo largo de esta memoria no sólo el grupo funcional de anclaje interviene en las propiedades de la interfase metal-molécula y por lo tanto, en las propiedades eléctricas del dispositivo molecular, sino también ha de tenerse en cuenta la naturaleza del metal constituyente de los electrodos. Por consiguiente, será interesante realizar un estudio de las propiedades eléctricas de los dispositivos moleculares en función del metal y/o del semiconductor utilizado como electrodo así como del grupo funcional de anclaje.
- La determinación de la conductancia molecular en el dispositivo fabricado a partir de moléculas organometálicas no ha podido efectuarse en este trabajo, y este es un aspecto primordial para obtener una conclusión global de la eficacia del método implementado.
- Otra línea de investigación interesante en cuanto a la fabricación del electrodo metálico superior y en base a los resultados obtenidos en esta memoria sería la realización de un estudio sistemático de compuestos organometálicos con varios centros metálicos por molécula para mejorar el recubrimiento superficial con las NPs generadas por el procedimiento de termólisis.
- Estudios preliminares no incluidos en esta memoria han confirmado la capacidad que presenta la molécula de OPE2A para incorporar iones plata desde la subfase acuosa durante el proceso de transferencia y así fabricar películas LB híbridas. Los iones plata por tanto, pueden ser reducidos generando NPs de Ag que actuarían a modo del

electrodo metálico superior, abriendo un amplio abanico de posibilidades que podrían ser exploradas. Además, la plata tiene la capacidad de generar no solo NPs sino también nanoláminas lo que es especialmente interesante para la fabricación del electrodo superior.

- En los últimos años se han preparado NPs de Au, Pt, Ru y Pd protegidas por ligandos orgánicos mediante un método muy sencillo que consiste en poner en contacto la disolución coloidal de NPs con la disolución que contiene la molécula orgánica. Esta molécula se enlazaría a las NPs metálicas mediante un grupo terminal acetilénico ($-C\equiv CH$). De este modo, sería interesante evaluar si esta alternativa es viable en estado sólido haciendo uso de las películas LB de HOPEA dado que estas disponen de un grupo terminal acetilénico.

6.3. CONCLUSIONS

As stated before, the objectives of this Ph.D. work were the study of several highly conjugated organic molecules with potential applications in molecular electronics, with especial attention to the influence of the metal-organic interface on the electrical properties of the film as well as to the fabrication of the top-contact electrode by rupture of an organometallic compound. In order to achieve these objectives the organic materials were assembled onto Langmuir-Blodgett films and the electrical properties of the metal-molecule-metal devices were determined. The main conclusions obtained from this work include:

NOPEs

- An OPE (phenylene ethynylene) derivative containing two different terminal groups, -SH and -NH₂, was incorporated into well-packed monomolecular films by means of the LB method. L films of NOPEs were prepared at the air-water interface and characterized by π -A and ΔV -A isotherms and BAM, which revealed that this molecule can form true monomolecular films at the air-water interface.
- L films were transferred onto solid substrates which were either initially immersed in the water subphase or out of the water subphase. In both cases a transfer ratio close to unity was obtained. XPS, PM-IRRAS and QCM experiments demonstrated that NOPEs was linked through the amino group to the gold substrate (Au-NH₂-OPE-SH) when the deposition took place during the upstroke of the solid support, whereas the molecule was bonded to the gold substrate through the thiol group when the transfer occurred during the immersion of the gold substrate (Au-S-OPE-NH₂), i.e. directionally oriented LB films can be fabricated using this asymmetric OPE derivative.
- AFM together with CV experiments revealed the formation of highly homogeneous films free of three-dimensional defects at an optimized transfer surface pressure of 15 mN·m⁻¹. The presence of a reactive, “free”, terminal functional group at the LB monolayer additionally raises the prospect of chemically anchoring a second layer, of a different

compound, to the monolayer, thereby offering a new route to the construction of well-defined sandwich-type structures.

- Electrical characteristics of the LB films on gold substrates were determined, via $I-V$ curves, by positioning a gold STM tip in contact with the monolayer (as determined from calibration of the tip-to-substrate distance and knowing the thickness of the LB film determined from XPS measurements). $I-V$ curves were symmetric, despite antisymmetric contacts of the molecule with respect to the tip and the substrate. These $I-V$ curves and good Simmons model fit indicate that charge flow through the NOPES metal-molecule-metal junction is via a non-resonant tunnelling mechanism.

HOPEA

- An “antisymmetric” OPE derivative, with an acid group at one terminus of the molecule and an acetylene group linked to the aromatic ring at the other is assembled into well-packed monolayer films by means of the LB technique. L films were prepared at the air-water interface and characterized by $\pi-A$ and $\Delta V-A$ isotherms, reflection spectroscopy and BAM, which revealed that this molecule can form true monomolecular films at the air-water interface.
- These monomolecular films were transferred undisturbed onto solid substrates with a transfer ratio close to 1 with a Z-type deposition. QCM experiments demonstrated that HOPEA was linked through the acid group to the gold substrate. AFM images together with CV experiments revealed the formation of highly homogeneous films with low defect densities at an optimized transfer surface pressure of $18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- Electrical characteristics of the LB films on gold substrates were determined, obtained by recording $I-V$ curves with a gold STM tip positioned just above the monolayer (as determined from calibration of the tip-to-substrate distance and knowledge of the thickness of the LB film determined from XPS measurements). $I-V$ curves were symmetric, despite antisymmetric contacting of the molecule junction with respect to the tip and the substrate. These $I-V$ curves and good Simmons model fits indicate that charge flow through the HOPEA metal-molecule-metal junction is via a non-resonant tunnelling mechanism. Importantly, it is concluded that the acetylene group is an

efficient anchoring group, which provides effective electronic coupling at metal-molecule contacts.

- Finally, the terminal acetylene group at the LB monolayer additionally raises the prospect of chemically anchoring gold nanoparticles or even a second layer, of a different compound, to the monolayer, thereby offering a new route to the construction of well-defined sandwich-type structures.

OPE2A

- A symmetric acid terminal OPE derivative, abbreviated as OPE2A, has been assembled into well-packed monolayer films by means of the LB technique which has shown itself as an adequate method for obtaining homogeneous films with a high surface coverage of this compound. The LB technique has been demonstrated to produce higher quality films than those achieved by SA technologies for this material.
- L films were prepared at the air-water interface using a pure water subphase, an acid and a basic subphase and characterized by π - A isotherms, reflection spectroscopy and BAM, which revealed that OPE2A can form true monomolecular films at the air-water interface in all subphases.
- These monomolecular films were transferred undisturbed onto solid substrates with a transfer ratio close to 1. Both, L and LB films of OPE2A fabricated onto a pure water or an acid subphase, show a red-shift of the main absorption band with respect to the solution whilst films prepared onto a basic subphase exhibit a blue shift. A combination of QCM, XPS and UV-vis spectra experiments demonstrated that OPE2A was linked through a deprotonated carboxylic group to the gold substrate when the LB films are prepared from either a pure water or basic subphase. Monolayers fabricated onto a pure water or an acid subphase feature a supramolecular structure due to lateral H-bond interactions through the terminal carboxylic groups. In contrast, these lateral H-bonds are not present in monolayers fabricated onto basic subphases.
- Electrical characteristics of the LB films on gold substrates were obtained by recording I - V curves with a gold STM tip positioned just above the monolayer (as determined from

calibration of the tip-to-substrate distance and knowledge of the thickness of the LB film determined from XPS measurements). These I - V curves and good Simmons model fits indicate that charge flow through the OPE2A metal-molecule-metal junction is via a non-resonant tunnelling mechanism.

- Importantly, it is concluded that the conductance in films prepared onto a basic subphase is quite similar to the SMC values. However, LB films fabricated onto a pure water subphase exhibit conductances around seven times lower. This result has been attributed to the more effective electrical junctions formed between carboxylate groups and gold surfaces, as compared to carboxylic acid groups which also form lateral H-bond interactions that decrease the conductance values. Thus, modulation of conductance by pH and molecular structure control is achieved.

Organometallic compounds

- A compound containing a gold atom has been studied in this work, abbreviated as G-PEA and this organometallic compound was demonstrated to yield reproducible π - A isotherms with BAM images and π - ΔV isotherms showing no evidence of formation of 3D-aggregates. A red shift of the UV-vis band both in L and LB films with respect to the solution has been interpreted in terms of the formation of a supramolecular structure of the films induced by the strong π - π and aurophilic interactions between neighboring molecules. AFM and CV experiments revealed that the optimum surface pressure of transference of G-PEA Langmuir films is $16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- The rupture of the organometallic compound once it was assembled into G-PEA LB films was essayed by irradiation with UV-vis light, but no significant evidence of the formation of Au(0) was obtained. In contrast, thermal annealing at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 240 min lead to a chemical reaction of G-PEA molecules in the film. QCM experiments revealed the lost of material after the annealing and subsequent rinsing of the film, with the change in the oscillation frequency being consistent with the lost of the 1-isocyano-4-methoxybenzene group which is accompanied by the observation of a gold-plasmon band in the UV-vis spectrum of the film. In addition, XPS experiments have also confirmed the presence of Au(0) after annealing of the films with contact angle

measurements indicating an increase in the hydrophilicity of the surface after the thermal treatment. AFM and SEM images show the formation of gold NPs on top of the film surface and CV experiments indicate no evidence of short circuits in metal-molecule-metal devices.

- To corroborate the possibility of forming the top contact electrode by rupture of an organometallic compound another compound, abbreviated as IBERO, was studied in this work. A thorough study of the preparation conditions of L and LB films concluded that homogeneous, free of 3D aggregates, LB films of this compound can be fabricated at a surface pressure of transference of $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Evidence of the formation of Au(0) after annealing at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ during 240 minutes was provided by XPS and UV-vis experiments, with AFM and SEM images showing a surface with a large number of NPs uniformly distributed through the whole surface of the films. No evidence of short circuit of the metal-molecule-metal was observed.

Molecular Nanostructures

- The thermal activation method under UHV conditions has been demonstrated to be efficient in the polymerization of halogenated OPEs on Ag(111) surfaces to produce conjugated polymers of OPE (OPEP).
- STM-LE experiments for $\text{Ag}_{\text{sub}}\text{-OPEP-Ag}_{\text{tip}}$ junctions have shown a photon emission characteristic of the organic material, leading to an annealing of the molecular junction based on an excitation of vibrations mechanism. This photon emission could be used for the measurement of the effective molecular junction temperature.

These results reveal that the use of highly conjugated organic compounds and organometallic functional materials could play a very important role in the fabrication of electronic devices with new and improved properties at the nanoscale. Nevertheless, this Ph.D. work just represents a small contribution in the study and development of new systems and materials for device fabrication in the field of molecular electronics and there are still many difficulties for the fabrication of monomolecular electronic devices. Therefore, it is necessary to continue and extend the research in this field by making use of new molecule

tailoring design to feature specific properties as well as developing new, cheaper and reliable methodologies for metal-molecule-metal device fabrication.

6.4. FUTURE PERSPECTIVES

From the results and conclusions obtained in this doctoral work, it is essential to continue and outline new lines of research related to the exploration of new metal-molecule interfaces and simple methodologies for the fabrication of the top-contact electrode to form truly sandwich type electronic molecular devices (metal-molecule-metal).

- As mentioned throughout this dissertation, both the functional anchoring group and the metal nature of the electrodes are clue parameters in the final electrical properties of the device. For this reason, a further effort in the determination of the influence of the anchoring group of the molecule and the nature of the metal or semiconductor needs to be made.
- A study that has not been carried out in this work but it is essential to obtain a global conclusion of the effectiveness of the method described in this work about the rupture of an organometallic compound is the determination of molecular conductance of the fabricated devices.
- Another interesting research line in terms of the top electrode fabrication, based on the results obtained in this work, is a systematic study of organometallic compounds with several metal centers per molecule. The objective of this project should be the improving of the surface coverage of the organic layer by the metal NPs.
- Preliminary studies, not included in this report, have confirmed the ability presented by OPE2A to incorporate Ag ions from the aqueous subphase during the transference process. This procedure leads to hybrid LB films in which Ag NPs can be generated by photoreduction of silver ions. Even more, our preliminary results indicate that silver has the ability to generate not only NPs but also nanosheets, which is especially interesting for the top electrode fabrication.

- Au, Pt, and Pd NPs protected by organic ligands have been reported in the literature. They are prepared by using a very simple method which consists on putting in contact the NPs colloidal solution with an organic ligand also in solution. In particular, metallic NPs have been stabilized by an organic ligand containing a terminal acetylene group ($\text{-C}\equiv\text{C-H}$). It is of high interest to verify if this method is viable using acetylene groups immobilized in LB films making use of the HOPE films studied in this work.

APÉNDICES

APÉNDICE A. ACRÓNIMOS

TABLA A.1. Acrónimos utilizados en esta memoria de tesis doctoral

Acronimo	Español	English
AFM	Microscopia de fuerza atómica	Atomic Force Microscopy
BAM	Microscopia de ángulo Brewster	Brewster Angle Microscopy
Br-OPE-Br	1,4-bis-(4-bromofeniletinil)-benceno	1,4-bis((4-bromophenyl)ethynyl)benzene
BSE	Electrones retrodispersados	Backscattered Electrons
C-AFM	AFM con una punta conductora	Conductive AFM
CCD	Dispositivo de carga acoplada	Charge-Coupled Device
CV	Voltametría Cíclica	Cyclic Voltammetry
DOS	Densidad de estados	Density of States
EIBJ	Ruptura inducida por electromigración	Electromigration Induced Break-Junction
FET	Transistores de efecto campo	Field Effect Transistor
FT-IR	Espectroscopia de absorción Infrarroja con transformada de Fourier	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
G	Gas	Gas
G-PEA	[1-isociano-4-metoxi-benceno][4-amino-feniletinil]-oro	[1-isociano-4-methoxybenzene]-[4-amino-phenylethynyl]-gold
HOMO	Orbital ocupado de más alta energía	Highest Occupied Molecular Orbital
HOPEA	ácido 4-[4'-(4''-etnilfeniletinil)-feniletinil]-benzoico	4-(((4-(4-ethynylphenyl)-ethynyl)phenyl)ethynyl)benzoic acid
IBERO	[2-isociano-1,3-dimetilbenceno][4-(4'-amino-feniletinil)-feniletinil]-oro	[2-isociano-1,3-dimethylbenzene][4-(4'-amino-phenylethynyl)-phenylethynyl]-gold
INA	Instituto de Nanociencia de Aragón	Instituto de Nanociencia de Aragón
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors	International Technology Roadmap for Semiconductors
L	Langmuir	Langmuir
LB	Langmuir-Blodgett	Langmuir-Blodgett
LC	Líquido condensado	Liquid-Condensed
LDOS	Densidad local de estados electrónicos	Local Density of States
LE	Líquido expandido	Liquid-Expanded
LOFO	Lift-off, float-on	Lift-Off, Float-On
LT-STM	Microscopia de barrido por efecto túnel de baja temperatura	Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy
LUMO	Orbital no ocupado de más baja energía	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MBE	Epitaxia por haces moleculares	Molecular Beam Epitaxy
MCBJ	Unión por ruptura mecánica controlada	Mechanically Controllable Break Junction
MCT	Telururo de mercurio-cadmio	Mercury Cadmium Telluride
MtM	Más que Moore	More than Moore
NDR	Resistencia diferencial negativa	Negative Differential Resistance
NOPEs	4-[4'-(4''-tioacetil-feniletinil)-feniletinil]-anilina	4-[4'-(4''-thioacetyl-phenyleneethynylene)-phenyleneethynylene]-aniline
OFET	Transistores orgánicos de efecto campo	Organic Field-Effect Transistors

Acrónimo	Español	English
OLED	Diodos orgánicos emisores de luz	Organic Light-Emitting Diode
OPE	Oligómeros de fenilenoetileno	Oligomeric Phenylene-Ethynylene
OPE2A	1,4-bis-(4-feniletinil)-benceno-4'-4'-bis-(ácido carboxílico)	4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoic acid
OPEP	Polímeros de oligómero de fenilen-etinileno	Conjugated OPEs polymers
PALO	Polymer-Assisted Lift-Off	Polymer-Assisted Lift-Off
PDMS	Polidimetilsiloxano	Polidimetilsiloxano
PEDOT:PSS	Poli(etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato)	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
PM-IRRAS	Espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción con modulación de la polarización de la luz incidente	Polarization Modulation Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy
PMMA	Polimetilmetacrilato	Poly(methyl methacrylate)
PPF	Películas fotorresistentes pirolizadas	Pyrolyzed Photoresist Films
PSL	Plasmón localizado en la superficie	Localized Surface Plasmon
QCM	Microbalanza de cuarzo	Quartz Crystal Microbalance
RMS	Raíz cuadrática media	Root Mean Square
S	Sólida	Solid
SA	Método del autoensamblaje	Self-Assembly
SAM	Autoensamblaje de películas monomoleculares	Self-Assembled Monolayer
SDMD	Deposición mediada por difusión superficial	Surface-Diffusion-Mediated Deposition
SE	Electrones secundarios	Secondary Electrons
SEM	Microscopia electrónica de barrido	Scanning Electron Microscopy
SMC	Conductancia de moléculas individuales	Single Molecule Conductance
SPM	Microscopia de barrido por sonda	Scanning Probe Microscopy
STM	Microscopia de barrido por efecto túnel	Scanning tunneling microscopy
STM-LE	STM-emisión de luz inducida	STM-Induced Light Emission
STS	Espectroscopia de efecto túnel	Scanning Tunneling Spectroscopy
TMS	Trimetilsilano	Trimethylsilane
UHV	Ultra alto vacío	Ultra-High Vacuum
Uv-vis	Ultravioleta visible	Ultraviolet-Visible Spectroscopy
VM	Manipulación vertical	Vertical Manipulation
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X	X-ray Photoemission Spectroscopy
XRD	Difracción de rayos-X,	X ray Diffraction
XRR	Reflectividad de rayos X	X-ray Reflectivity

APÉNDICE B. MATERIALES EMPLEADOS

En la TABLA B.1 se indican los reactivos empleados durante la fabricación y caracterización de las películas de Langmuir y Langmuir–Blodgett, con sus respectivas especificaciones y el modo de utilización.

TABLA B.1. Disolventes y reactivos empleados en la preparación y caracterización de las películas.

Disolventes y reactivos	Casa Comercial	Utilidad
Cloroformo	LabScan, HPLC, 99,8%	<ul style="list-style-type: none"> • Limpieza • Preparación de disoluciones de NOPEs, OPE2A, G-PEA e IBERO
Etanol	Panreac, HPLC, 99,5%	<ul style="list-style-type: none"> • Limpieza • Co-disolvente en las disoluciones de NOPEs, HOPEA y OPE2A
Acetona	Panreac, QP, 99,5%	<ul style="list-style-type: none"> • Limpieza
Hexano	Aldrich, HPLC, > 99%	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de la disolución del HOPEA
Nitrógeno	Linde, 99,999%	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de oxígeno en CV • Secado de los sustratos
K₃[Fe(CN)₆]	Scharlau, 99%	<ul style="list-style-type: none"> • Sensor electroquímico en CV
[Ru(NH₃)₆]Cl₃	Aldrich, 98%	<ul style="list-style-type: none"> • Sensor electroquímico en CV
KCl	Fluka, > 99,5 %	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito en CV
Hexametildisilazano	Aldrich, 99,9%	<ul style="list-style-type: none"> • Silanización de sustratos
Ácido Behénico	Fluka, GC, > 99%	<ul style="list-style-type: none"> • En experimentos con la QCM

Además, en la TABLA B.2 se presentan los sustratos utilizados para ensamblar las películas de Langmuir sobre soportes sólidos, con su respectivo método de limpieza. El método de limpieza es distinto en función de su naturaleza y/o del carácter hidrofílico o hidrofóbico que presente o se le desee imprimir finalmente. Sin embargo, debe remarcar que el protocolo de limpieza descrito en la tabla es el adecuado cuando la transferencia se realiza durante la emersión del sustrato de la subfase. Pero si al sustrato se le quiere imprimir un carácter hidrofóbico debe permanecer durante 24 horas sumergido en un baño de hexametildisilazano antes de la transferencia.

TABLA B.2. Sustratos empleados en función de la técnica de caracterización a la que se ha sometido las películas Langmuir-Blodgett.

Sustrato	Técnica de Caracterización	Método de Limpieza
Cuarzo	Espectroscopia UV-vis	<ul style="list-style-type: none"> • 15 minutos en CHCl₃:EtOH y ultrasonidos • 4 veces con agua Milli-Q y ultrasonidos
Vidrio	SEM Ángulo de contacto	<ul style="list-style-type: none"> • Aclarar con EtOH • Secado
Mica	AFM	<ul style="list-style-type: none"> • Exfoliado con celo • Aclarado con etanol • Secado
SiO₂	XRR	<ul style="list-style-type: none"> • 15 minutos con EtOH • Secado
Oro	CV, XPS, PM-IRRAS y STM	<ul style="list-style-type: none"> • Limpieza con etanol • Para las terrazas de Au(111), se somete a la llama de un mechero (800-1000 °C)
Oro/cuarzo	QCM	<ul style="list-style-type: none"> • Disolución piraña* • Aclarado con abundante agua Milli-Q • Secado

* Disolución piraña: mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en una proporción 3:1, respectivamente, se añade en primer lugar el ácido y a continuación el peróxido. La mezcla por ser muy corrosiva debe manejarse en campana y protegido con guantes, gafas y bata.

APÉNDICE C. ARTÍCULOS PUBLICADOS Y ENVIADOS PARA PUBLICACIÓN

Para la molécula del NOPES y el HOPEA los artículos ya se encuentran publicados. Para el OPE2A el artículo fue enviado en septiembre de 2012 y se está a la espera de la respuesta por parte de los evaluadores.

Langmuir

ARTICLE

pubs.acs.org/Langmuir

Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties

Luz M. Ballesteros,^{†,‡} Santiago Martín,^{†,‡} Gorka Pera,^{†,‡} Phil A. Schauer,[§] Nicola J. Kay,^{||} María Carmen López,^{†,‡} Paul J. Low,[§] Richard J. Nichols,^{||} and Pilar Cea^{†,‡,*}

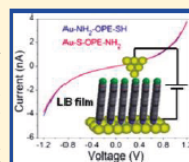
[†]Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Spain

[‡]Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), edificio I+D+I, C/Mariano Esquilor s/n Campus Rio Ebro, 50018 Zaragoza, Spain

[§]Department of Chemistry, University of Durham, Durham DH1 3LE, United Kingdom

^{||}Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown Street, Liverpool, L69 7ZD United Kingdom

ABSTRACT: Langmuir films have been fabricated from 4-[4'-(4'-thioacetyl-phenyleneethynylene)-phenyleneethynylene]-aniline (NOPES) after cleavage of the thioacetyl protecting group. Characterization by surface pressure vs area per molecule isotherms and Brewster angle microscopy reveal the formation of a high quality monolayer at the air–water interface. One layer Langmuir–Blodgett (LB) films were readily fabricated by the transfer of the NOPES Langmuir film onto solid substrates. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), surface polarization-modulated infrared reflection–absorption spectroscopy (PM-IRRAS), and quartz crystal microbalance (QCM) experiments conclusively demonstrate the formation of one layer LB films in which the functional group associated with binding to the substrate can be tailored by the film transfer conditions. Using LB methods this molecule could be transferred to gold samples with either the amine or thiol group attached to the gold surface. The amine group is directly attached to the gold substrate (Au-NH₂-OPE-SH) when the substrate is initially immersed in the subphase and withdrawn during the transfer process; in contrast, monomolecular films in which the thiolate group is attached to the gold substrate (Au-S-OPE-NH₂) are obtained when the substrate is initially out of the subphase and immersed during the transfer process. The morphology of these films was analyzed by atomic force microscopy (AFM), showing the formation of homogeneous layers. Film homogeneity was confirmed by cyclic voltammetry, which revealed a large passivation of gold electrodes covered by NOPES monolayers. Electrical properties for both polar orientated junctions have been investigated by scanning tunnelling microscopy (STM), with both orientations featuring a nonrectifying behavior.



THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY C

Article

pubs.acs.org/JPC

Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene–Ethyne Oligomer Langmuir–Blodgett Films

Luz Marina Ballesteros,^{†,‡} Santiago Martín,^{†,‡,§} Cristina Momblona,^{†,‡,§} Santiago Marqués-González,^{||} María Carmen López,^{†,‡} Richard J. Nichols,[‡] Paul J. Low,^{||} and Pilar Cea^{†,‡,*}

[†]Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

[‡]Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Edificio i+d, Campus Rio Ebro, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquilor, s/n, 50017 Zaragoza, Spain

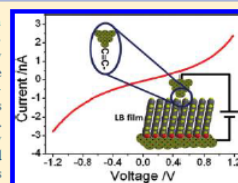
[§]Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), C/Mariano Esquilor s/n Campus Rio Ebro 50018, Zaragoza, Spain

^{||}Department of Chemistry, University of Durham, Durham DH1 3LE, United Kingdom

[‡]Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown Street, Liverpool L69 7ZD, United Kingdom

Supporting Information

ABSTRACT: Langmuir and Langmuir–Blodgett films have been fabricated from an acetylene-terminated phenylene–ethynylene oligomer, namely 4-((4-(4-ethynylphenyl)-ethynyl)phenyl)ethynyl)benzoic acid (HOPEA). Characterization of the Langmuir film by surface pressure vs area per molecule isotherms and Brewster angle microscopy reveals the formation of a high quality monolayer at the air–water interface. One layer Langmuir–Blodgett (LB) films were readily fabricated by the transfer of HOPEA Langmuir films onto solid substrates by the withdrawal of the substrate. The deposition mode was Z-type. Quartz crystal microbalance (QCM) experiments confirm the formation of directionally oriented, monolayer LB films, in which the HOPEA molecules are linked to the gold substrate by attachment through the acid group. The morphology of these films was analyzed by atomic force microscopy (AFM), which revealed an optimum transference surface pressure of 18 mN m⁻¹ for the formation of homogeneous films. Cyclic voltammetry also showed a significant blockage of gold electrodes covered by HOPEA monolayers. Electrical properties of HOPEA monolayers sandwiched between a bottom gold electrode and a gold STM (scanning tunneling microscope) tip have been recorded, revealing that the acetylene group is an efficient linker for electron transport. In addition, the STM experiments indicate a nonresonant tunneling mechanism of charge transport through these metal–molecule–metal junctions.



Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties

Luz M. Ballesteros,^{†,‡} Santiago Martín,^{†,‡} Gorka Pera,^{†,‡} Phil A. Schauer,[§] Nicola J. Kay,^{||} María Carmen López,^{†,‡} Paul J. Low,[§] Richard J. Nichols,^{||} and Pilar Cea^{†,‡,*}

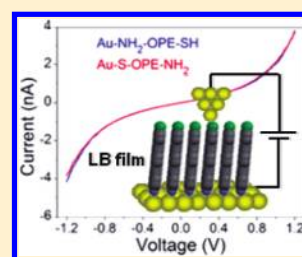
[†]Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Spain

[‡]Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), edificio I+D+I, C/Mariano Esquilor s/n Campus Rio Ebro, 50018 Zaragoza, Spain

[§]Department of Chemistry, University of Durham, Durham DH1 3LE, United Kingdom

^{||}Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown Street, Liverpool, L69 7ZD United Kingdom

ABSTRACT: Langmuir films have been fabricated from 4-[4'-(4''-thioacetyl-phenyleneethynylene)-phenyleneethynylene]-aniline (NOPES) after cleavage of the thioacetyl protecting group. Characterization by surface pressure vs area per molecule isotherms and Brewster angle microscopy reveal the formation of a high quality monolayer at the air–water interface. One layer Langmuir–Blodgett (LB) films were readily fabricated by the transfer of the NOPES Langmuir film onto solid substrates. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), surface polarization-modulated infrared reflection–absorption spectroscopy (PM-IRRAS), and quartz crystal microbalance (QCM) experiments conclusively demonstrate the formation of one layer LB films in which the functional group associated with binding to the substrate can be tailored by the film transfer conditions. Using LB methods this molecule could be transferred to gold samples with either the amine or thiol group attached to the gold surface. The amine group is directly attached to the gold substrate (Au-NH₂-OPE-SH) when the substrate is initially immersed in the subphase and withdrawn during the transfer process; in contrast, monomolecular films in which the thiolate group is attached to the gold substrate (Au-S-OPE-NH₂) are obtained when the substrate is initially out of the subphase and immersed during the transfer process. The morphology of these films was analyzed by atomic force microscopy (AFM), showing the formation of homogeneous layers. Film homogeneity was confirmed by cyclic voltammetry, which revealed a large passivation of gold electrodes covered by NOPES monolayers. Electrical properties for both polar orientated junctions have been investigated by scanning tunnelling microscopy (STM), with both orientations featuring a nonrectifying behavior.



INTRODUCTION

Metal–molecule–metal junctions are convenient models that can be used to explore the structural and electronic factors affecting electrical transport through molecules. In these junctions individual molecules or molecular assemblies are contacted by two metal electrodes, and a growing number of experimental techniques are now being utilized to fabricate and measure charge transport through such junctions. These techniques include break and contact junctions formed in which one contact is based on the tip of either a scanning tunnelling microscope (STM)^{1–6} or a conducting atomic force microscope (c-AFM).^{7–10}

Molecular conductance values obtained from metal–molecule–metal junctions depend not only on the inherent molecular features of the junction, but also on other important parameters such as the metal–molecule contact; small variations in the nature or characteristics of the metal–molecule contact can often have a pronounced effect on charge transport in the junction.^{11,12} Consequently, the exploration of different organic–metal contacts is a matter of current interest in order to determine the role that the interface plays in measurements of the conductance of single molecules or assemblies of molecules.^{13–15} The gold–sulfur contact has been widely used for connecting molecules to metal surfaces, but other combinations are also known.^{3,16–21} In this context, the amino group is also a

convenient functionality for coupling the molecules to metal surfaces in molecular junctions.^{16,22–25}

To date the major focus on conductance studies of molecular assemblies has been centered on “symmetric” molecules, where the respective chemical contacting groups at either end of the molecule that bind to the electrode surfaces are identical. However, systems where the contacting groups at either end of the molecule are different are also of potential interest for a number of reasons, such as facilitating efficient contact to different electrode materials or directed orientation of molecules between pairs of nonsimilar electrodes.^{26–30} One of the best-known and most widely employed techniques to fabricate well-ordered monolayers on metal surfaces is the self-assembly (SA) method since it permits the fabrication of thin films with high internal order and homogeneous arrangements. Certain limitations are nevertheless inherent to this fabrication method, such as the requirement for specific sites of interaction with the substrate and restrictions on the nature of both the surface material and chemical contacting group. In addition, there is an inherent ambiguity in determining the surface-bound group when utilizing

Received: November 28, 2010

Revised: January 24, 2011

Published: March 03, 2011

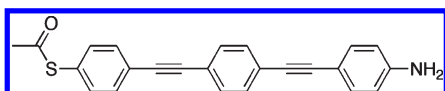


Figure 1. 4-[4'-(4''-thioacetyl-phenyleneethynylene)-phenyleneethynylene]-aniline (thioacetyl protected NOPES).

molecular wires which have different terminal groups at each end, when both of which are capable of binding to the substrate (we refer to such molecules with different terminal chemical groups at each end as “antisymmetric” molecular wires).

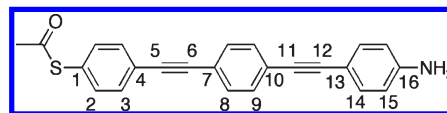
Prompted by this picture of the current landscape, we have sought to employ alternative self-assembly methodologies for the preparation of oriented molecular films from an “antisymmetric” oligomeric phenylene ethynylene oligomer (OPE) derivative, namely 4-[4'-(4''-thioacetyl-phenyleneethynylene)-phenyleneethynylene]-aniline (Figure 1, NOPES). OPE derivatives exhibit a wide range of interesting physicochemical properties^{31–35} and have been shown to act as molecular wires^{36–41} and other components for molecular electronics.^{42–44} The majority of these OPE derivatives have been introduced into metal-molecule-metal based device structures in the form of self-assembled monolayers. The Langmuir–Blodgett (LB) technique is an alternative method that permits the formation of well-ordered molecular films on surfaces. From a device point of view, the LB method is especially interesting due to the capacity of the technique to form not only chemisorbed films but also physisorbed films, which significantly broadens the range of molecular systems and surfaces that can be employed in a junction.⁴⁵ In this regard NOPES allows for a comparative study of junctions in which either the thiol functional group that is revealed after removal of the acetyl protecting group or amine is initially bound to the substrate. In this paper we will demonstrate that the LB technique provides a method for selectively anchoring the NOPES molecule to the substrate through either nitrogen or sulfur based functional groups, depending on the movement direction of the substrate during the film transfer step, affording a stable and controlled monomolecular architecture. In addition, this OPE derivative does not feature a poorly conductive terminal alkyl-chain tail, which has been included in many OPE derivatives previously assembled into highly ordered molecular films by the LB technique.^{14,46–49} The direct connections between the conjugated skeleton of the molecule through functional groups with the gold substrate and the gold tip of the STM are expected to improve the conductance through these molecular assemblies.

EXPERIMENTAL SECTION

General Synthetic Conditions. All reactions were carried out under an atmosphere of nitrogen using standard Schlenk techniques. Nonaqueous solvents were purified and dried using an Innovative Technology SPS-400, or in the case of NET_3 by distillation from CaSO_4 , and degassed before use. No special precautions were taken to exclude air or moisture during workup. The compounds 1-ethynyl-4-((4'-aminophenyl)ethynylene)benzene,⁵⁰ 1-iodo-4-thioacetylbenzene,⁵¹ $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$,⁵² and $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ ⁵³ were prepared by the literature methods. Other reagents were purchased and used as received. NMR spectra were recorded on a Varian VNMRS-700 spectrometer from CDCl_3 solutions and referenced against residual solvent resonances (CDCl_3 , δ_{H} 7.26 ppm/ δ_{C} 77.16 ppm). IR spectra were recorded on a Nicolet-6700 spectrometer utilizing samples prepared as a Nujol mull

suspended between NaCl plates. Electrospray ionization mass spectra were recorded on an Acquity LCT Premier XE (Waters UK Ltd.) TOF mass spectrometer.

Synthesis of 4-[4'-(4''-Methylthioacetate-Phenylethynyl)-Phenylethynyl]-Aniline (Thioacetyl Protected NOPES).



A Schlenk flask was charged with 1-iodo-4-thioacetylbenzene (258 mg, 0.928 mmol), 1-ethynyl-4-((4'-aminophenyl)ethynylene)benzene (200 mg, 0.922 mmol), $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (61 mg, 0.086 mmol) and CuI (15 mg, 0.079 mmol) and triethylamine (20 mL) to give a suspension. The mixture was stirred at ambient temperature for 20 h, and the resulting precipitate collected, washed with hexane, and subsequently purified through silica gel chromatography by elution with 1:1 dichloromethane:hexane. Recrystallization of the main fraction from tetrahydrofuran/methanol afforded the title compound as a yellow powder (130 mg, 0.36 mmol, 39%). A similar reaction using 5 mol % $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]/\text{CuI}$ as catalyst afforded the protected form of NOPES in ca. 60% isolated yield. IR/ cm^{-1} : 3468 (w), 3372 (m), 2206 (m), 2173 (w), 1687 (s), 1620 (m), 1607 (m), 1596 (m), 1585 (m), 1519 (s). $^1\text{H NMR}$: δ (ppm) 7.550 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.37$ Hz, H3), 7.474 (m, 4H, H9 and H8), 7.400 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.37$ Hz, H2), 7.342 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.56$ Hz, H14), 6.642 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.56$ Hz, H15), 3.843 (br.s, 2H, NH_2), 2.437 (s, 3H, Ac). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: δ (ppm) 193.57 (CO), 147.02 (C13), 134.37 (C2), 133.20 (C14), 132.30 (C3), 131.70 (C9/C8), 131.41 (C9/C8), 128.31 (C1), 124.57 (C4), 124.33 (C10/C7), 122.09 (C10/C7), 114.89 (C15), 112.46 (C16), 92.53 (C12), 91.11 (C11/C6), 90.27 (C5), 87.31 (C11/C6), 30.44 (Me). $\text{ES}^+\text{-MS}$: m/z 368.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$. HR- $\text{ES}^+\text{-MS}$ calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_1\text{O}_1\text{S}_1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): m/z 368.1109; found: 368.1123.

Film Fabrication and Characterization. The films were prepared on a Nima Teflon trough with dimensions $720 \times 100 \text{ mm}^2$, which was housed in a constant temperature (20 ± 1 °C) clean room. A Wilhelmy paper plate pressure sensor was used to measure the surface pressure (π) of the monolayers. The subphase was an aqueous (Millipore Milli-Q, resistivity $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) solution of HCl (pH 3.0) in which the amine groups are expected to be protonated, leading to a more expanded isotherm due to the repulsive Coulombic forces between the positively charged amine groups, which should reduce the formation of 3D aggregates at the air–water interface. Three μL of concentrated NH_4OH were added to 5 mL of a 10^{-5} M solution of the protected NOPES derivative in 4:1 chloroform:ethanol (both HPLC grade, 99.9%, Sigma-Aldrich). This mixture was incubated at room temperature for 15 min to deprotect the thioacetyl group and generate the free NOPES molecule in solution. To construct the Langmuir films the deprotected NOPES solution was spread by a syringe held very close to the surface, allowing the surface pressure to return to a value close to zero between each addition. After waiting about fifteen minutes to allow the solvent to evaporate, slow compression of the film began at a speed of $0.025 \text{ nm}^2/(\text{molecule min})$. The use of ethanol in the spreading solvent serves to limit the formation of hydrogen-bonded amine aggregates. Under these experimental conditions the isotherms were highly reproducible. The direct visualization of the monolayer formation at the air/water interface was studied using a commercial mini-Brewster angle microscope (mini-BAM) from Nanofilm Technologie GmbH, Göttingen, Germany.

The monolayers at the air–water interface were transferred onto solid supports at a constant surface pressure by the vertical dipping method (dipping speed was 6 mm/min) onto cleaved mica, gold, or quartz substrates. Deposition of the monolayer onto quartz substrates during the downstroke process required a pretreatment of the substrates

with the aim of obtaining a good deposition ratio (the substrates were immersed for 24 h in hexamethyldisilazane, 99.9% Sigma-Aldrich). All the substrates were initially dried under N_2 flow for 1 h, followed by drying for at least 24 h in a desiccator before being subjected to the different characterization techniques. Quartz crystal microbalance (QCM) measurements were carried out using a Stanford Research Systems instrument and with AT-cut, α -quartz crystals with a resonant frequency of 5 MHz and circular gold electrodes patterned on both sides. UV–visible (UV–vis) spectra of the LB films were acquired on a Varian Cary 50 spectrophotometer and recorded using a normal incident angle with respect to the film plane.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were acquired on a Kratos AXIS ultra DLD spectrometer with a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source (1486.6 eV) using a pass energy of 20 eV. The photoelectron takeoff angle was 90° with respect to the sample plane. To provide a precise energy calibration, the XPS binding energies were referenced to the C1s peak at 284.6 eV. The thickness of LB films on gold substrates was estimated using the attenuation of the Au 4f signal from the substrate according to $I_{LB\ film} = I_{substrate} \exp(-d/\lambda \sin \theta)$, where d is the film thickness, $I_{LB\ film}$ and $I_{substrate}$ are the average of the intensities of the Au 4f_{5/2} and Au 4f_{7/2} peaks attenuated by the LB film and from bare gold, respectively, θ is the photoelectron takeoff angle, and λ is the effective attenuation length of the photoelectron (4.2 ± 0.1 nm).⁵⁴ Surface polarization-modulated infrared reflection–absorption spectroscopy (PM-IRRAS) was performed using a Bruker PMA37 coupled with a Bruker IFS 66v/s Fourier transform infrared spectrometer. A Hinds Instruments PEM-90 Photoelastic Modulator and a Stanford Research Systems Model SR830 DSP lock-in amplifier were also employed. The software used was Bruker Opus 5.5. The spectra are an average of 500 scans and the resolution was 2 cm^{-1} . Atomic force microscopy (AFM) experiments were performed by means of a multimode extended microscope with Nanoscope IIIA electronics from Digital Instruments, using tapping mode. The data were collected with a silicon cantilever provided by Nanoworld, with a force constant of 42 mN/m and operating at a resonant frequency of 285 kHz. The images were collected with a scan rate of 1 Hz, an amplitude set point lower than 1 V, and in ambient air conditions.

Cyclic voltammetry (CV) experiments were carried out in an electrochemical cell containing three electrodes. The working electrode was made of a gold substrate modified by the deposited LB film, the counter electrode was a platinum sheet, and the reference electrode was Ag|AgCl|saturated KCl.

An Agilent STM running Picoscan 4.19 software was used for the characterization of the electrical properties of the LB films. In these measurements the tip potential is referred to as U_t . STM tips were freshly prepared for each experiment by etching of a 0.25 mm Au wire (99.99%) in a mixture of HCl (50%) and ethanol (50%) at +2.4 V. Gold films employed as substrates were purchased from Arrandee, Schroerer, Germany. These were flame-annealed at approximately 800–1000 °C with a Bunsen burner immediately prior to use. This procedure is known to result in atomically flat Au(111) terraces.⁵⁵

RESULTS AND DISCUSSION

Fabrication of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films.

Figure 2 illustrates a reproducible surface pressure–area per molecule (π – A) isotherm of a NOPES Langmuir film fabricated onto an aqueous HCl subphase. The π – A isotherm is characterized by a zero surface pressure in the 1.8–0.65 nm²/molecule range, featuring a lift-off at ca. 0.65 nm²/molecule followed by a monotonous increase of the surface pressure upon compression. Brewster angle microscopy (BAM) investigations were made during the compression of the Langmuir film and gave further insight to the characteristics of the monolayer (inset of Figure 2). It is important to note that in spite of the tendency for molecules

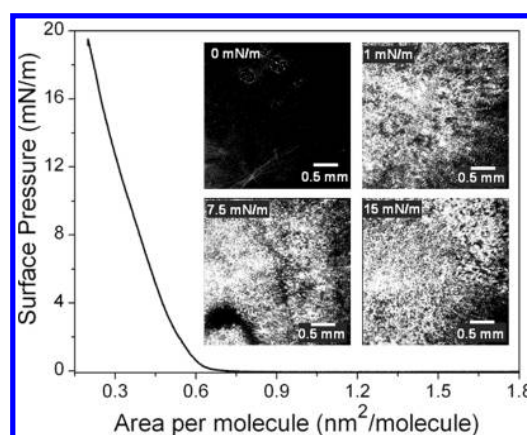


Figure 2. Surface pressure versus area per molecule isotherm of NOPES on a HCl aqueous subphase (pH 3.0) at 20 °C, and, inset, BAM images of NOPES at the air–liquid interface at the indicated surface pressures. The field of view along the x axes for the BAM images is 1650 μm .

containing polyaromatic moieties to aggregate because of strong π – π lateral interactions, no three-dimensional aggregates were observed in BAM images under the experimental conditions used to fabricate these films. A rapid increase in the brightness of the monolayer after the lift-off is indicative of an increase in the tilt angle of the molecules with respect to the water surface. At higher surface pressures (e.g., 15 mN/m) BAM images show that the monolayer almost totally covers the water surface.

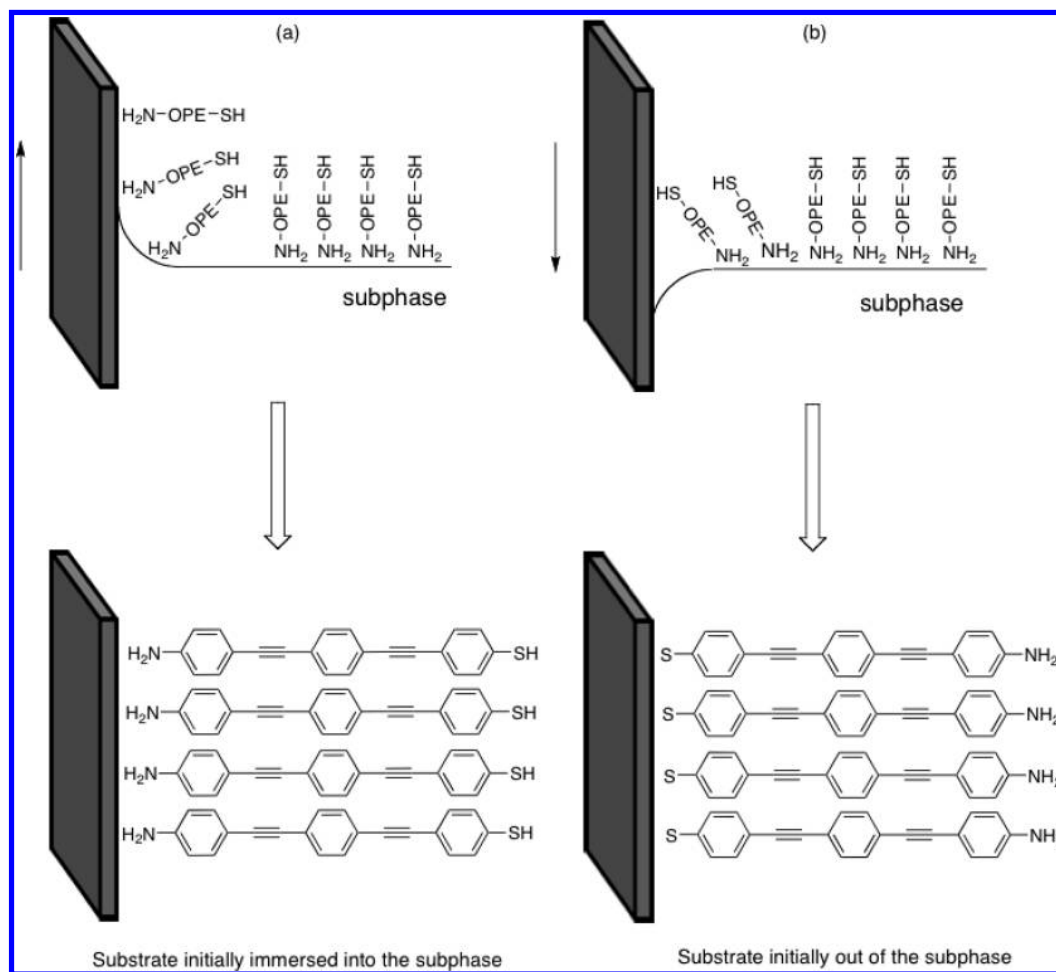
Langmuir monolayers were transferred onto solid substrates (cleaved mica, gold, and quartz) by the vertical dipping method at 15 mN/m since this is the optimum surface pressure for transference according to AFM data (vide infra). Specifically, two deposition modes were explored (Scheme 1):

- (1) When the substrates were initially inside the water subphase and they were withdrawn, a monolayer was deposited onto the substrates with a transfer ratio of 1. This deposition rate was also assessed using a quartz crystal microbalance (QCM). Thus, the frequency change (Δf) for a QCM quartz resonator before and after the deposition process was determined. Taking into account the Sauerbrey equation⁵⁶

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A \rho_q^{1/2} \mu_q^{1/2}} \quad (1)$$

where f_0 is the fundamental resonant frequency of 5 Hz, Δm is the mass change (g), A is the electrode area, ρ_q is the density of the quartz (2.65 g/cm^3), and μ_q is the shear modulus ($2.95 \times 10^{11}\text{ dyn/cm}^2$). Using the Sauerbrey equation the surface coverage (Γ) is determined as $6.7 \times 10^{-10}\text{ mol/cm}^2$. This value is in excellent agreement with that estimated for the saturated surface coverage, $6.7 \times 10^{-10}\text{ mol/cm}^2$, determined from the molecular area of NOPES at the air–water interface at a surface pressure of 15 mN/m. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to provide some insight into the organization of NOPES molecules onto a gold substrate deposited under these experimental conditions. An XPS spectrum of the S2p region for a powdered sample of acetyl-protected NOPES (Figure 3, top), together with the spectrum of a one layer LB film of the deprotected sample deposited

Scheme 1. Organization of the NOPES Molecules in the LB Films Formed When the Substrate Is: (a) Initially Immersed in the Subphase and (b) Outside the Subphase before Starting the Transfer Process



onto a substrate initially immersed in the subphase (Figure 3, middle), are shown in Figure 3. The XPS spectrum of the LB film (Figure 3, middle) features a doublet at 164.52 and 163.20 eV. The binding energies for this doublet are associated with thiol species not bound to the Au surface,^{57,58} in agreement with the doublet at 164.78 and 163.38 eV observed for a solid sample of the acetyl-protected NOPES powder (Figure 3, top), both of which correspond to an organic sulfur-containing group. The doublet at 162 eV ($\text{sp}_{3/2}$), which is characteristic of a thiolate-gold bond,^{57,59} is clearly not present in the spectrum of this film. Therefore, these results seem to indicate that when the substrate is initially immersed in the subphase, the NOPES molecules are attached to the gold substrate by the amine group (Scheme 1). More evidence supporting this conclusion will be provided later on. Henceforward, we will refer to these films as Au-NH₂-OPE-SH for brevity.

- (2) Substrates initially out of the subphase were immersed into the water subphase when the monolayer had reached a surface pressure of 15 mN/m (Scheme 1). The deposition process took place during the downstroke of the substrate with a transfer ratio of ca. 1. Under these conditions, the QCM experiments revealed a surface

coverage of $6.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, again in very good agreement with the surface density at the air–water interface. Figure 3, bottom shows the XPS spectrum of a one layer film transferred during the downstroke of the substrate. This spectrum features a doublet at 161.70 and 160.50 eV characteristic of a thiolate–gold bond.^{57,59} The doublet at 164.78 and 163.38 eV, associated with organic sulfur species that do not interact with the Au surface^{57,58} is not observed. These results suggest that the molecules are chemisorbed onto the gold substrate through connection to the thiol group, resulting in a thiolate–gold bond. These films are designated as Au-S-OPE-NH₂. Finally, it should be noted that the spectra obtained just after mounting the sample in the XPS and after long irradiation time showed no differences in the position of the peaks revealing that no degradation of the samples took place.

Conclusive information regarding the orientation of the LB films was obtained through surface polarization-modulated infrared reflection–absorption spectroscopy (PM-IRRAS). Representative spectra of the two types of LB films and a self-assembled (SA, prepared by immersion of a gold substrate into a NOPES CHCl_3 solution for 24 h) film are shown in Figure 4. The

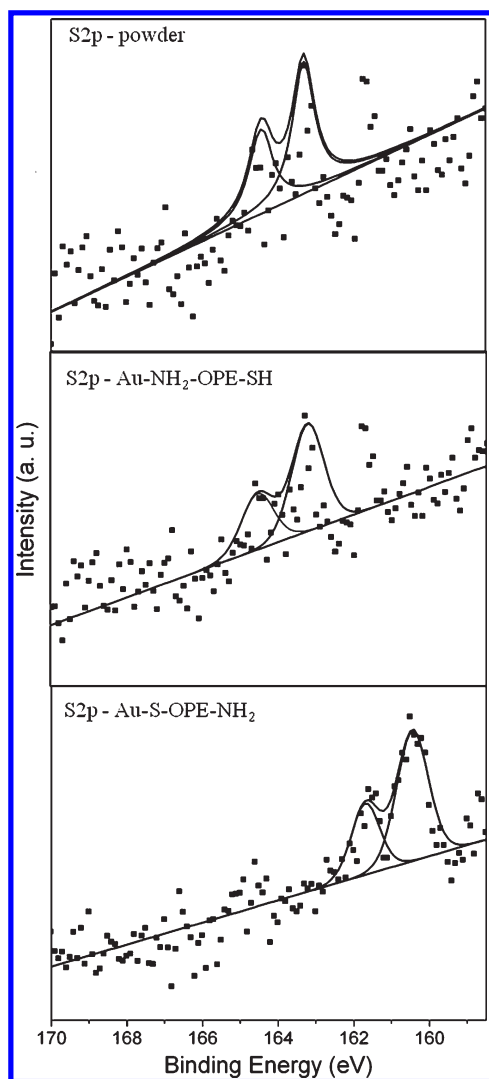


Figure 3. XPS spectra of the S2p region for the powder (top), and for a one-layer LB film deposited at 15 mN/m onto a gold electrode with the substrate initially immersed into the subphase (middle) and out of the subphase (bottom).

magnitude of the PM-IRRAS signal is very sensitive to the position of the sample and hence data cannot be reliably compared from one sample to the other. Data is therefore reported here in arbitrary units. The band at 1524 cm^{-1} is attributable to an IR-active benzene ring stretching mode and its position remains unchanged in the three types of films. The peak centered at 1679 cm^{-1} in the self-assembled film as well as in the Au-S-OPE-NH₂ film is assigned to the -NH₂ scissoring mode. This peak is shifted to 1650 cm^{-1} in the Au-NH₂-OPE-SH, with the shift in frequency attributable to the chemisorption of the amine group onto the gold surface.

The XPS and PM-IRRAS experiments confirmed the presence of directionally oriented films from the two different LB deposition sequences. However, the question of whether these films exhibit a preferential orientation of the sample, or are truly homogeneous films of anisotropically aligned NOPES molecules may still be open. To further address the homogeneity of the molecular order, a quantitative study based on the different chemical reactivity of the -NH₂ and -SH terminal groups with a

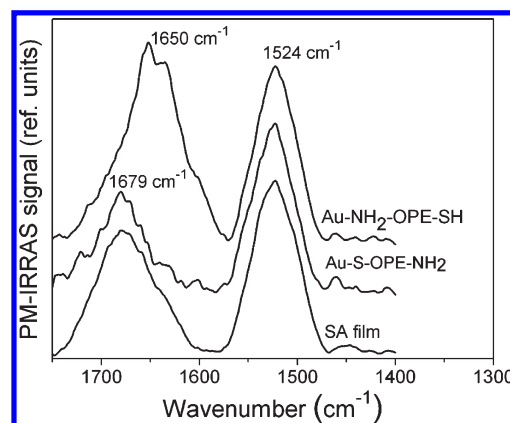


Figure 4. PM-IRRAS spectra of a self-assembled (SA) monolayer and a one-layer LB film deposited at 15 mN/m onto a gold electrode with the substrate initially immersed into the subphase and out of the subphase.

fatty acid was undertaken (Scheme 2). The frequency change (Δf) for a QCM quartz resonator before and after the exposure of an Au-S-OPE-NH₂ film to a benenic acid (10^{-2} M in CHCl₃, 30 min) indicates that a monolayer of benenic acid was deposited on the NOPES film with a surface coverage of $6.3 \times 10^{-10}\text{ mol/cm}^2$, corresponding to 97% of the terminal groups reacting with the carboxylic acid. In contrast, no frequency change (Δf) for the QCM quartz resonator was observed before and after the exposure of an Au-NH₂-OPE-SH film to a benenic acid. These results are indicative of a complete orientation of the NOPES molecules in the films according to the deposition mode.

Atomic force microscopy (AFM) was used to provide topographic images of the LB films, and thus, to check the homogeneity and quality of the films transferred onto mica substrates. Representative images and section analysis profile for the two types of films (mica-S-OPE-NH₂ and mica-NH₂-OPE-SH) are shown in Figure 5. It is important to note here that XPS spectra of these films deposited onto mica showed a doublet at 167.8 and 169.1 eV (mica-S-OPE-NH₂) and at 163.2 and 164.3 eV (mica-NH₂-OPE-SH), which again are consistent with the transfer of directionally oriented Langmuir films on to the mica substrate (Scheme 1). Both types of films are of high quality, with a low root-mean-square (rms) roughness (0.089 nm for mica-NH₂-OPE-SH films and 0.045 nm for mica-S-OPE-NH₂ films). AFM images of films transferred at lower and higher surface pressures were also obtained with the purpose of optimizing the transfer conditions. The results indicated that films transferred at lower surface pressures featured some pinhole defects (especially in mica-NH₂-OPE-SH films) whereas films transferred at higher surface pressures (e.g., 18 mN/m) showed evidence of local disorder and collapse.

An indirect evaluation of defect densities in thin solid films⁶⁰ may be conveniently obtained by cyclic voltammetry using surface modified electrodes and following electron transfer reactions between a redox couple in an electrolyte solution and the underlying electrode. Figure 6 shows the cyclic voltammograms obtained from aqueous solutions containing 1 mM K₃[Fe(CN)₆] and 0.1 M KCl, using a bare gold substrate and two series of gold working electrodes, each modified series being composed of films of one orientation of NOPES monomolecular LB films deposited at several different transfer surface pressures. The electrochemical response of the bare gold electrode exhibits a clear voltammetric wave for ferricyanide.

Scheme 2. Chemistry Used to Verify the Formation of Directionally Oriented Films

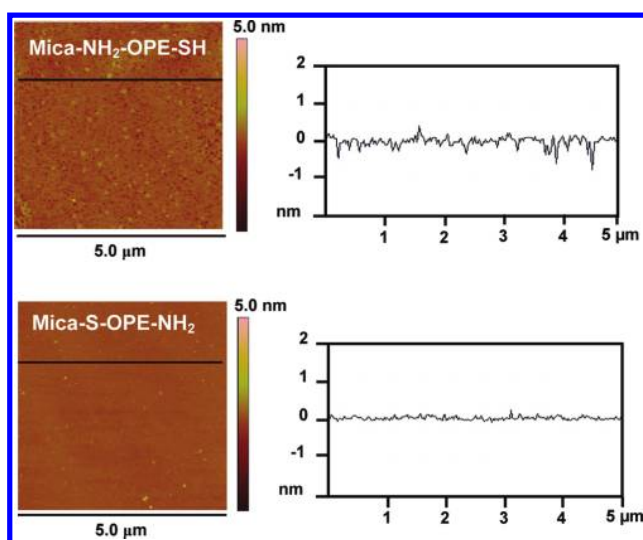
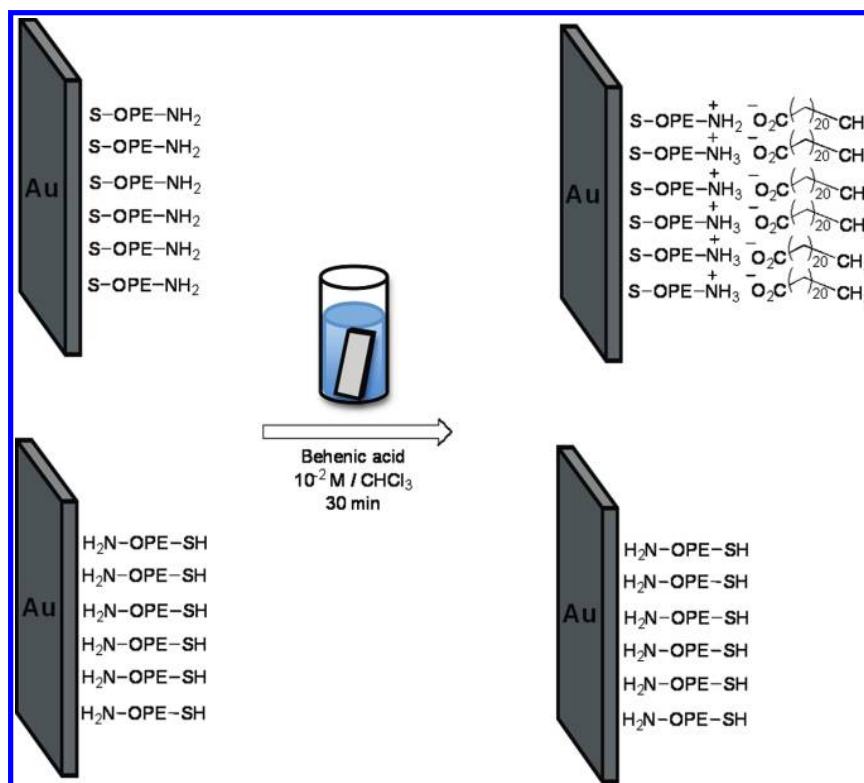


Figure 5. AFM images (left) and section analysis profile (right) of a one-layer LB film transferred at 15 mN/m onto freshly cleaved mica, with the substrate initially immersed into the subphase (top) and with the substrate initially out of the subphase (bottom).

In contrast, the electrode is largely passivated for the system covered by one monolayer (either Au-S-OPE-NH₂ or Au-NH₂-OPE-SH) transferred at 15 mN/m, indicating a low density of holes in the monolayer. The lower passivation effect for films deposited at low surface pressures indicate that 15 mN/m is an optimum surface pressure of transference. Higher surface pressures of transference did not improve the passivation effect.

The optical properties of the transferred films offer additional insight into the molecular arrangement and degree of order within the film. Langmuir films of NOPES were transferred onto quartz substrates at 15 mN/m either during the upstroke or downstroke of the substrate and the UV-vis absorption spectra were recorded (Figure 7). For the purpose of comparison, the UV-vis spectrum of acetyl-protected NOPES in chloroform solution is also plotted. The spectra of the LB films show a main band centered at 314 nm (quartz-NH₂-OPE-SH) and 320 nm (quartz-S-OPE-NH₂), while the solution spectrum exhibits a band centered at 350 nm, corresponding to a $\pi-\pi^*$ transition of the conjugated molecular backbone and at an energy comparable to that of the parent molecule 1,4-bis(phenylethynyl)benzene).³⁴ The blue shift of 36 and 30 nm of the spectra of the films with respect to that of the solution spectrum is attributable to the formation of two-dimensional H-aggregates. These aggregates are commonly found in LB films in which the chromophore has the main dipole transition moment arranged more or less along the backbone, such as *trans*-stilbenes,^{61,62} *trans*-azobenzenes,⁶³ hemicyanine derivatives,⁶⁴ tolan,⁶⁵ and OPE derivatives.⁴⁷

Electrical Characteristics of the LB Films. To determine the electrical characteristics of the LB films deposited as described before, $I-V$ curves were recorded using a scanning tunnelling microscope (STM) and averaged from 350 scans. To ensure reproducibility and reliability of the results, $I-V$ curves were obtained at different locations on the substrate and using different samples. Before determining $I-V$ curves, the thickness of the monolayer as well as the tip-substrate distance (s) must be evaluated so that the vertical placement of the tip with respect to the monolayer is known. Depending on the set-point conditions the STM tip can be above the monolayer, just touching the

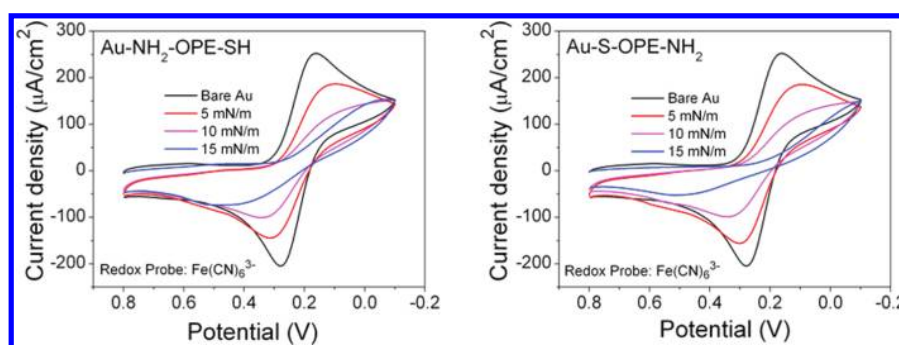


Figure 6. Cyclic voltammograms (CVs) of a bare gold and monomolecular LB film of NOPES deposited onto gold electrodes at the indicated transfer surface pressures: (a) with the substrate initially immersed in the subphase (Au-NH₂-OPE-SH); and (b) out of the subphase (Au-NH₂-OPE-SH). The gold working electrode was immersed in an aqueous solution of 1 mM K₃[Fe(CN)₆] and 0.1 M KCl and CVs were recorded at 0.05 V/s with the scan direction being from positive to negative potentials. An Ag|AgCl|saturated KCl reference electrode was employed and the counter electrode was a Pt sheet.

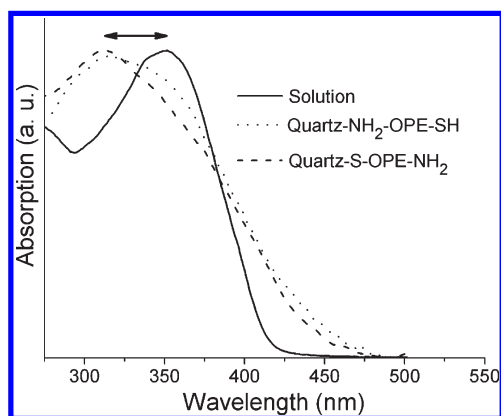


Figure 7. UV-vis spectra of the acetyl-protected NOPES dissolved in chloroform (solid line) and UV-vis spectra of a one-layer film of NOPES transferred at 15 mN/m onto a quartz substrate during the withdrawal of the substrate from the water subphase (dotted line: quartz-NH₂-OPE-SH) and during the immersion of the substrate into the water subphase (dashed line: quartz-S-OPE-NH₂).

monolayer or embedded within the monolayer. If the STM tip is not in contact with the monolayer, the tunnelling current measured represents tunnelling through both the monolayer and the gap which exists between the top of the monolayer and the tip. Calibration of the tip-substrate distance is required in order to determine the vertical displacement of the tip. In particular, we need to determine the set-point conditions where the tip is located directly on-top of the LB film. In order to evaluate this distance at which contact between the tip and top of the film occurs, a quantification of the current decay ($d \ln(I)/ds$) within the LB film is required. For conditions where the tip is embedded within the film, current-distance scans which display a monotonic exponential decrease of the tunneling current were recorded at regular intervals during the measurements. These monotonic exponential decay curves were then plotted as $\ln(I)$ versus s . Averaging the slope of the corresponding $d \ln(I)/ds$ curves yields $d \ln(I)/ds$ values typically on the order of $6.22 \pm 1.04 \text{ nm}^{-1}$, which is in good agreement with values reported for other highly conjugated compounds incorporated in monomolecular films.⁶⁶ This $d \ln(I)/ds$ value for within the LB film, together with the assumption that the conductance at the point where metal-tip contact occurs is the conductance quantum

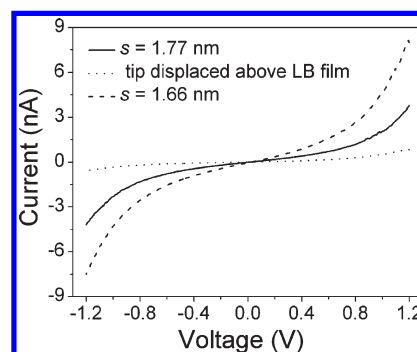


Figure 8. I - V curves of a one-layer LB film of NOPES transferred onto Au(111) at 15 mN/m using several set-point parameters: 0.75 nA ($s = 1.77 \text{ nm}$) (solid line); 1.5 nA ($s = 1.66 \text{ nm}$) (dashed line); and 0.1 nA (tip displaced above the LB film) (dotted line). $U_t = 0.6 \text{ V}$.

G_0 ($G_0 = 2e^2/h = 77.4 \mu\text{S}$), provide the basis for an absolute calibration of the gap separation at a given current according to the following equation:

$$s = \frac{\ln(G_0 U_t / I_0)}{d \ln(I)/ds} \quad (2)$$

where I_0 and U_t are the set-point parameters of the STM ($I_0 =$ "set-point-current" and $U_t =$ "tip bias").

Using this calibration method, and the thicknesses of these LB films, 1.77 ± 0.05 and $1.71 \pm 0.05 \text{ nm}$ for Au-NH₂-OPE-SH and Au-S-OPE-NH₂ LB films, respectively (calculated using the attenuation of the Au 4f signal from the substrate as explained in the experimental section), the I - V curves can be measured with the tip directly in contact with the monolayer. Set-point conditions can also be selected where either the tip is within the film or displaced above the top of the film. In the former case the measured $d \ln(I)/ds$ values together with eq 2 can be used to estimate the distance of the tip within the film, while in the latter case it cannot since $d \ln(I)/ds$ above the film will differ from that within.

Figure 8 shows I - V curves obtained for a one layer LB film transferred onto Au(111), at 15 mN/m with the substrate initially immersed in the subphase (Au-NH₂-OPE-SH) using several set-point parameters ($U_t = 0.6 \text{ V}$ and $I_0 = 1.5, 0.75,$ and 0.1 nA). According to eq 2 the set-point parameters of 0.6 V and 1.5 nA place the tip within the film at $s = 1.66 \text{ nm}$. At set-point

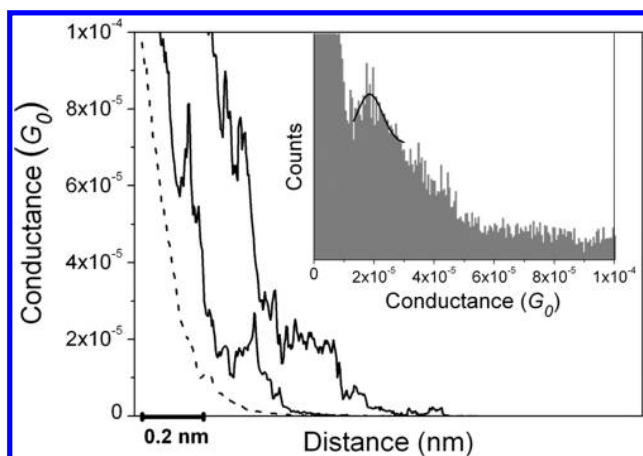


Figure 9. Representative conductance-distance curves (solid lines) using the $I(s)$ method at low set-point current (5 nA) for a one layer film. The curves are shifted horizontally for clarity and the dashed line shows an exponential decay curve in the absence of molecular wire formation. The inset shows a conductance histogram built by adding together all the points of 150 conductance traces that showed a discernible plateau. Conductance data are presented in units of the conductance quantum $G_0 = 2e^2/h = 77.4 \mu\text{S}$. $U_{\text{tip}} = 0.6 \text{ V}$. The solid line is a constrained Gaussian fit to the peak.

parameters of 0.6 V and 0.75 nA $s = 1.77 \text{ nm}$. Since the thickness of a one-layer LB film is $1.77 \pm 0.05 \text{ nm}$, at these set-point values the tip is positioned directly on the monolayer. Meanwhile, decreasing the set-point current to 0.1 nA (for $U_t = 0.6 \text{ V}$) causes the tip to move away from the top of the monolayer.

The profile of all the $I-V$ curves is nearly symmetrical and each exhibits an approximately sigmoidal profile over the full voltage region. Nevertheless, the $I-V$ curves become linear in the low voltage region (from -0.5 to $+0.5 \text{ V}$), the ohmic region, where the conductance value for the $I-V$ curve at 0.75 nA is $1.37 \times 10^{-5} G_0$, which is in good agreement with the conductance value $((1.84 \pm 0.42) \times 10^{-5} G_0)$ obtained by the $I(s)$ technique with a low current amplifier for a one-layer LB film, Figure 9.

The $I(s)$ STM method developed by Haiss et al.^{2,67} has been widely used to determine the conductance of single molecules^{3,68,69} and molecules assembled into monolayers.^{24,25,70} In the present case, the junctions were formed by placing the gold STM tip at a given distance determined by the set-point parameters ($U_t = 0.6 \text{ V}$ and $I_0 = 5 \text{ nA}$). We found that these parameters were sufficient to penetrate the monolayer ($s = 1.47 \text{ nm}$, according to eq 2). When the proper distance was achieved, the feedback was disabled, and the STM tip was retracted while keeping a constant $x-y$ position. One (or more) chemical Au-S or Au-NH₂ linkages between the STM tip and monolayer are thereby established, and the current as a function of distance was recorded until this linkage(s) breaks. This procedure results in a current plateau followed by a step in the $I(s)$ retraction curve (Figure 9), which may be attributed to conduction through a molecular bridge simultaneously bound to the tip and the substrate.^{1,2} Current-distance [$I(s)$] curves were analyzed statistically in the form of histogram plots to determine the molecule conductance. These histograms (inset of Figure 9) were built by adding all the current (or conductance) points from ca. 150 current versus distance curves showing a discernible

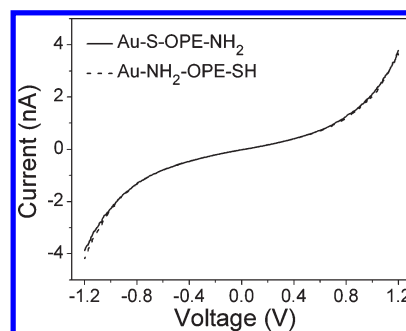


Figure 10. $I-V$ curves of a one layer LB film of NOPES transferred onto Au(111) at 15 mN/m for the indicated films. $U_t = 0.6 \text{ V}$, $I_0 = 0.75 \text{ nA}$ ($s = 1.69 \text{ nm}$) and 0.75 nA ($s = 1.77 \text{ nm}$) for Au-NH₂-OPE-SH and Au-S-OPE-NH₂, respectively.

plateau. It should be noted here that this method of measurement is obviously destructive for the monolayer structure, since the initial distance between the tip and the substrate is less than the LB film thickness; that is, the tip penetrates into monolayer. As a consequence the molecule (or molecules) initially trapped within the junction must presumably tilt toward the horizontal in order to compensate for the vertical approach of the tip. Then, during measurement, the molecule is “lifted” until the molecule bridge(s) breaks.

The nearly symmetrical profiles of the $I-V$ curves (Figure 8), despite the asymmetry of the molecule, indicate that NOPES does not behave like a molecular diode with strong rectifying behavior. In other words, the molecule is essentially acting as a nonrectifying molecular bridge. Similar nonrectifying behavior has been previously reported for other “antisymmetric” π -conjugated compounds.^{14,71–74}

We have shown that films can be assembled with either the thiol of amine group of NOPES in contact with the gold substrate. This clearly gives a directionality to the film and we now examine if the headgroup which is in contact with the gold substrate can have any influence on the electrical response of the films. With this in mind, Au-S-OPE-NH₂ monolayers have also been studied with STM and compared with Au-NH₂-OPE-SH films. $I-V$ curves for Au-S-OPE-NH₂ LB films were determined using the same protocol explained above for Au-NH₂-OPE-SH LB films. The following set point parameters were used: $U_t = 0.6 \text{ V}$ and $I_0 = 0.75 \text{ nA}$ ($d \ln(I)/ds = 6.58 \pm 1.98$), resulting in a tip-substrate distance of 1.69 nm. This value corresponds to the thickness of the film determined by the XPS measurements ($1.71 \pm 0.05 \text{ nm}$), and the resulting $I-V$ curve (Figure 10) is practically identical to the one obtained for Au-NH₂-OPE-SH monolayers. This result conveys new possibilities for the assembly of well-defined sandwich-type structures, as either of the functional groups may be utilized to bind to the substrate (while the remaining functional group allows for further chemical modification at the film), without affecting the conductance profile of the molecule.

The sigmoidal $I-V$ curves and absence of any spectroscopic peaks in these $I-V$ curves points toward a nonresonant tunnelling mechanism of transport through these metal-molecule-metal junctions. The Simmons model⁷⁵ is one of the simplest tunnelling barrier models which has been widely used for describing transport through metal |SAM|metal junctions,^{76,77} and single molecules.^{78,79} The Simmons model is used here to fit the experimental $I-V$ data for an Au-NH₂-

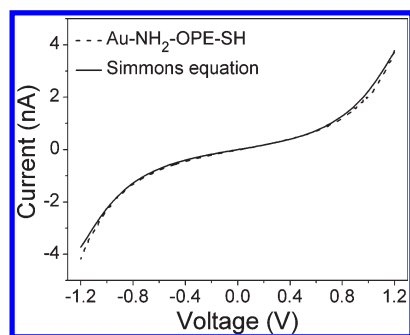


Figure 11. I – V curve of a one layer LB film of NOPES transferred onto Au(111) at 15 mN/m (dashed line) and fitting according to the Simmons equation, $\Phi = 0.83$ eV, $\alpha = 0.56$ (solid line). $U_t = 0.6$ V, $I_0 = 0.75$ nA ($s = 1.77$ nm).

OPE-S-Au(tip) junction (Figure 11). In this model, the current I is defined as

$$I = \frac{Ae}{4\pi^2\hbar s^2} \left\{ \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] - \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] \right\} \quad (3)$$

where V is the applied potential, A is the cross-sectional area of the molecular junction between substrate and tip (taken as the area occupied per molecule which is 0.254 nm² from QCM experiments), s is the width of the tunnelling barrier (assumed to be the through-bond distance between the functional groups in OPE calculated with a molecular modeling program as 2.03 nm), Φ is the effective barrier height of the tunnelling junction (relative to the Fermi level of the Au), α is related to the effective mass of the tunnelling electron, and m and e represent the mass and the charge of an electron. Φ and α are the parameters which are then used to best fit the I – V data in Figure 11. Good agreement between the data and the model obtained for $\Phi = 0.83$ eV and $\alpha = 0.56$. Despite the molecular asymmetry of NOPES, this effective barrier height is only slightly larger than that obtained by Liu et al.³⁹ for a symmetric OPE with thiol functional groups at both ends ($\Phi = 0.77$ eV); and much lower than that found in saturated systems.^{68,80–82} It is worth emphasizing that eq 3, which is based on a very simple model of nonresonant tunnelling, gives a reasonable description of our experimental I – V data, and it is therefore reasonable to assume that the mechanism of transport through these metal-molecule-metal junctions is nonresonant tunnelling.

CONCLUSIONS

4-[4'-(4''-Thioacetyl-phenyleneethynylene)-phenyleneethynylene]-aniline has been synthesized, subsequently deprotected to afford the free thiol derivative NOPES, which has been assembled into well-packed monomolecular films by means of the Langmuir–Blodgett method. Langmuir films of NOPES were prepared at the air–water interface and characterized by surface pressure vs area per molecule isotherms and Brewster angle microscopy, which revealed that this molecule can form true monomolecular films at the air–water interface. LB films were transferred onto solid substrates which were either initially immersed in the water subphase or out of the water subphase. In

both cases a transfer ratio close to unity was obtained. XPS, PM-IRRAS, and QCM experiments demonstrated that NOPES was linked through the amino group to the gold substrate (Au-NH₂-OPE-SH) when the deposition took place during the upstroke of the solid support, whereas the molecule was bonded to the gold substrate through the thiol group when the transfer occurred during the immersion of the gold substrate (Au-S-OPE-NH₂). Atomic force microscopy images together with cyclic voltammetry experiments revealed the formation of highly homogeneous films free of three-dimensional defects at an optimized transfer surface pressure of 15 mN/m. The presence of a reactive, “free”, terminal functional group at the LB monolayer additionally raises the prospect of chemically anchoring a second layer, of a different compound, to the monolayer, thereby offering a new route to the construction of well-defined sandwich-type structures. Electrical characteristics of the LB films on gold substrates were determined, via I – V curves, by positioning a gold STM tip in contact with the monolayer (as determined from calibration of the tip-to-substrate distance and knowing the thickness of the LB film determined from XPS measurements). I – V curves were symmetric, despite antisymmetric contacts of the molecule with respect to the tip and the substrate. These I – V curves and good Simmons model fit indicate that charge flow through the NOPES metal-molecule-metal junction is via a nonresonant tunnelling mechanism.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: pilarcea@unizar.es.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful for financial assistance from Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) from Spain and fondos FEDER in the framework of Project CTQ2009-13024. P.J.L holds an EPSRC Leadership Fellowship. R.J.N acknowledges support from EPSRC under Grant EP/C00678X/1 (Mechanisms of Single Molecule Conductance). L.M.B acknowledges her grant from Banco Santander, and S.M acknowledges his Juan de la Cierva position from Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain). G.P is grateful for his FPU grant from MEC. We are also grateful to Dr. Jordi Díaz from the University of Barcelona and Dr. Guillermo Antorrena from Instituto de Nanociencia de Aragón for their assistance with the AFM and XPS measurements, respectively.

REFERENCES

- (1) Xu, B. Q.; Tao, N. J. *Science* **2003**, *301*, 1221.
- (2) Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgings, S. J.; Bethell, D.; Höbenreich, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294.
- (3) Wang, C. S.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martin, S.; Nichols, R. J.; Higgings, S. J.; Garcia-Suarez, V. M.; Lambert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15647.
- (4) Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Stigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 230.
- (5) Lafferentz, L.; Ample, F.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. *Science* **2009**, *323*, 1193.
- (6) Yazdani, A.; Eigler, D. M.; Lang, N. D. *Science* **1996**, *272*, 1921.
- (7) Zhou, J. F.; Chen, F.; Xu, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (30), 10439.

- (8) Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tornfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, A. T.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Science* **2001**, *294*, 571.
- (9) Wang, G.; Kim, T.-W.; Jo, G.; Lee, T. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (16), 5980.
- (10) Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A. M.; Nagahara, L. A.; Primak, A.; Lindsay, S. M. *Science* **2003**, *300*, 1413.
- (11) Beebe, J. M.; Engeelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11268.
- (12) Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14287.
- (13) Lewis, P. A.; Inman, C. E.; Maya, F.; Tour, J. M.; Hutchison, J. E.; Weiss, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17421.
- (14) Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Cea, P. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (1), 258.
- (15) Villares, A.; Pera, G.; Martin, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (6), 2041.
- (16) Venkataraman, L.; Park, Y. S.; Whaley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nano Lett.* **2007**, *7* (2), 502.
- (17) Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (49), 15874.
- (18) Martin, S.; Haiss, W.; Higgins, S.; Cea, P.; Lopez, M. C.; Nichols, R. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (10), 3941.
- (19) Kim, B.; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970.
- (20) Kiguchi, M.; Miura, S.; Hara, K.; Sawamura, M.; Murakoshi, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213104.
- (21) Yasuda, S.; Yoshida, S.; Sasaki, J.; Okutsu, Y.; Nakamura, T.; Taninaka, A.; Takeuchi, O.; Shigekawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7746.
- (22) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. N. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458.
- (23) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nature* **2006**, *442*, 904.
- (24) Sek, S.; Misicka, A.; Swiatek, K.; Maicka, E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19671.
- (25) Sek, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12860.
- (26) Ashwell, G. J.; Gandolfo, D. S. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 246.
- (27) Baldwin, J. W.; Amaresh, R. R.; Peterson, I. R.; Shumate, W. J.; Cava, M. P.; Amiri, M. A.; Hamilton, R.; Ashwell, G. J.; Metzger, R. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12158.
- (28) Martin, A. S.; Sambles, J. R.; Ashwell, G. J. *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 313.
- (29) Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Yang, J. C.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 086802.
- (30) Kushmerick, J. G.; Whitaker, C. M.; Pollack, S. K.; Schull, T. L.; Shashidhar, R. *Nanotechnology* **2004**, *15*, S489.
- (31) Wong, M. S.; Nicoud, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6113.
- (32) Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605.
- (33) Franken, P. A.; Hill, L. E.; Peters, C. W.; Weinrich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118.
- (34) Beeby, A.; Findlay, K.; Low, P. J.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (28), 8280.
- (35) Breen, C. A.; Tischler, J. R.; Bulovic, V.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1981.
- (36) Donhauser, Z. J.; Mantooth, B. A.; Kelly, K. F.; Bumm, L. A.; Monnell, J. D.; Stapleton, J. J.; Price, D. W., Jr.; Rawlett, A. M.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **2001**, *292*, 2303.
- (37) Huber, R.; Gonzalez, M. T.; Wu, S.; Langer, M.; Grunder, S.; Horhoiu, V.; Mayor, M.; Bryce, M. R.; Wang, C. S.; Jitchati, R.; Schonenberger, C.; Calame, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (3), 1080.
- (38) Xiao, X. Y.; Nagahara, L. A.; Rawlett, A. M.; Tao, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9235.
- (39) Liu, K.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2315.
- (40) Wu, S.; Gonzalez, M. T.; Huber, R.; Grunder, S.; Mayor, M.; Schonenberger, C.; Calame, M. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (9), 569.
- (41) Haiss, W.; Wang, C. S.; Grace, I.; Batsanov, A. S.; Schiffrin, D. J.; Higgins, S. J.; Bryce, M. R.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (12), 995.
- (42) Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550.
- (43) Gergel, N. H.; Majumdar, N.; Martin, Z. *J. Vac. Sci. Technol.* **2006**, *24*, 1243.
- (44) Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
- (45) Gyepi-Garbrah, S. H.; Silerova, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3436.
- (46) Tang, Z. X.; Hicks, R. K.; Magyar, R. J.; Tretiak, S.; Gao, Y.; Wang, H. L. *Langmuir* **2006**, *22*, 8813.
- (47) Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7201.
- (48) Villares, A.; Martin, S.; Giner, I.; Diaz, J.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Cea, P. *Soft Matter* **2008**, *4* (7), 1508.
- (49) Villares, A.; Lydon, D. P.; Robinson, B. J.; Ashwell, G.; Royo, F. M.; Low, P. J.; Cea, P. *Surf. Sci.* **2008**, *602* (24), 3683.
- (50) Lavastre, O.; Cabioch, S.; Dixneuf, P. H.; Vohlidal, J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7595.
- (51) Hortholary, C.; Coudret, C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2167.
- (52) Clark, H. C.; Dixon, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 596.
- (53) Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **1995**, *14*, 3030.
- (54) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1670.
- (55) Haiss, W.; Lackey, D.; Sass, J. K.; Besocke, K. H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2193.
- (56) Sauerbrey, G. Z. *Physik* **1959**, *155*, 206ff.
- (57) Liu, K.; Li, G.; Wang, X.; Wang, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4342.
- (58) Liang, T.-T.; Naitoh, Y.; Horikawa, M.; Ishida, T.; Mizutani, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13720.
- (59) Kankate, L.; Turchanin, A.; Götzhäuser, A. *Langmuir* **2009**, *25* (18), 10435.
- (60) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
- (61) Kaji, H.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 1396.
- (62) Martin, S.; Cea, P.; Pera, G.; Haro, M.; López, M. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 239.
- (63) Pedrosa, J. M.; Martín-Romero, M. T.; Camacho, L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2583.
- (64) Heesemann, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2167.
- (65) Pera, G.; Villares, A.; López, M. C.; Cea, P.; Lydon, D. P.; Low, P. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (4), 857.
- (66) Holmlin, R. E.; Haag, R.; Chabynyc, M. L.; Ismagilov, R. F.; Cohen, A. E.; Terfort, A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075.
- (67) Haiss, W.; Nichols, R. J.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethel, D.; Schiffrin, D. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4330.
- (68) Haiss, W.; Martin, S.; Leary, E.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bouffier, L.; Nichols, R. J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5823.
- (69) Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L. J.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Bethell, D.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8582.
- (70) Sek, S.; Swiatek, K.; Misicka, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23121.
- (71) Ashwell, G. J.; Urasinska, B.; Tyrrell, W. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3314.
- (72) Reichert, J.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Weber, H. B.; Mayor, M.; von Lohneysen, H. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804.
- (73) Ashwell, G. J.; Wierzchowicz, P.; Phillips, L. J.; Collins, C. J.; Gigon, J.; Robinson, B. J.; Finch, C. M.; Grace, I. R.; Lambert, C. J.; Buckle, P. D.; Ford, K.; Wood, B. J.; Gentle, I. R. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1859.
- (74) Ashwell, G. J.; Stokes, R. J. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1228.
- (75) Simmons, J. G. *J. Appl. Phys.* **1963**, *281*, 1793.
- (76) Akkerman, H. B.; Naber, R. C. G.; Jongbloed, B.; van Hal, P. A.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104* (27), 11161.

- (77) Wang, W. Y.; Lee, T.; Reed, M. A. *Phys. Rev.* **2003**, *68*, 035416.
- (78) Haiss, W.; Martin, S.; Scullion, L. E.; Bouffier, L.; Higgings, S. J.; Nichols, R. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (46), 10831.
- (79) Li, X. L.; He, J.; Hihath, J.; Xu, B. Q.; Lindsay, S. M.; Tao, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2135.
- (80) Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (23), 5549.
- (81) Chu, C.; Na, J.-S.; Parsons, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2287.
- (82) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. *ACS Nano* **2008**, *2*, 827.

■ NOTE ADDED IN PROOF

While this paper was being edited, we became aware of a related paper describing competitive thiol/amine binding to gold surfaces. Ashwell, G. J.; Williams, A. T.; Barnes, S. A.; Chappell, S. L.; Phillips, L. J.; Robinson, B. J.; Urasinska-Wojcik, B.; Wierzcho-wiec, P.; Gentle, I. R.; Wood, B. J. *J. Phys. Chem C* **2011**, in press.

Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene–Ethyne Oligomer Langmuir–Blodgett Films

Luz Marina Ballesteros,^{†,‡} Santiago Martín,^{†,‡,§} Cristina Momblona,^{†,‡,§} Santiago Marqués-González,^{||} María Carmen López,^{†,‡} Richard J. Nichols,[⊥] Paul J. Low,^{||} and Pilar Cea^{*,†,‡,§}

[†]Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

[‡]Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Edificio i+d, Campus Rio Ebro, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50017 Zaragoza, Spain

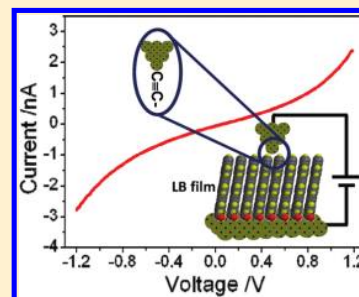
[§]Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), C/Mariano Esquillor s/n Campus Rio Ebro 50018, Zaragoza, Spain

^{||}Department of Chemistry, University of Durham, Durham DH1 3LE, United Kingdom

[⊥]Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown Street, Liverpool L69 7ZD, United Kingdom

Supporting Information

ABSTRACT: Langmuir and Langmuir–Blodgett films have been fabricated from an acetylene-terminated phenylene–ethynylene oligomer, namely 4-((4-((4-ethynylphenyl)-ethynyl)phenyl)ethynyl)benzoic acid (HOPEA). Characterization of the Langmuir film by surface pressure vs area per molecule isotherms and Brewster angle microscopy reveals the formation of a high quality monolayer at the air–water interface. One layer Langmuir–Blodgett (LB) films were readily fabricated by the transfer of HOPEA Langmuir films onto solid substrates by the withdrawal of the substrate. The deposition mode was Z-type. Quartz crystal microbalance (QCM) experiments confirm the formation of directionally oriented, monolayer LB films, in which the HOPEA molecules are linked to the gold substrate by attachment through the acid group. The morphology of these films was analyzed by atomic force microscopy (AFM), which revealed an optimum transference surface pressure of 18 mN m^{-1} for the formation of homogeneous films. Cyclic voltammetry also showed a significant blockage of gold electrodes covered by HOPEA monolayers. Electrical properties of HOPEA monolayers sandwiched between a bottom gold electrode and a gold STM (scanning tunneling microscope) tip have been recorded, revealing that the acetylene group is an efficient linker for electron transport. In addition, the STM experiments indicate a nonresonant tunneling mechanism of charge transport through these metal–molecule–metal junctions.



INTRODUCTION

The design of molecules for use in molecular electronics has been a topic of intense interest since the seminal work of Aviram and Ratner.¹ The special roles of saturated, conjugated, and redox active moieties within a molecular backbone have been elucidated and combined with various donor and acceptor groups to create a substantial library of molecular components with functions that range from simple wires to rectifiers, transistors, and even logic elements.^{2–6} In recent years, anchoring groups and electrode materials in molecular electronic junctions have also begun to receive special attention following the widespread recognition that these factors can also strongly influence the charge transport characteristics of a molecular junctions.^{7–12} Effective molecule-to-electrode contacts have been in particular focus in recent years, especially owing to the interest in single molecule junctions and growing capacity for single molecular electrical measurements.¹³ In this regard, the exploration of different molecule–metal contacts is of current interest in order to determine the role of this interface in measurements of conductance of single molecules or molecular assemblies.^{14–18} Thiol functional groups are most commonly used to contact organic compounds to gold to form

an electrical contact.¹⁹ Using thiol contacts, it is possible to fabricate large area metallmoleculemetal junctions or even junctions in which a single molecule spans between a pair of metal contacts. At present, the drawbacks of thiol contacts to gold for fabricating reliable metallmoleculemetal junctions, such as surface etching, molecular mobility on the surface, and high contact resistance, are clearly apparent.^{20–22} As a result, other chemisorption chemistries using amines, carboxylic acids, nitriles, etc., have also been employed to contact molecules to metallic substrates.^{7,16,17,23–27} Recently, a new type of organic–metal contact has been reported, in which the phenyl terminal of an oligophenylene–ethynylene monothiol is directly contacted to one of the gold contacts in a two-terminal configuration, the other contact being made through conventional thiolate–gold chemisorption.^{11,28} These studies have concluded that the phenyl group contacts the electrode face-on through the end phenyl group to a gold adatom or other coordinated gold surface atom (referred to as a “high

Received: February 24, 2012

Revised: March 27, 2012

Published: March 27, 2012

coordination site") leading to effective electrical junctions. This result opens new questions about how other π -rich terminal groups might also be employed for contacting single molecules or assemblies of molecules at such defect sites on metallic electrodes. In this context, it seems that an acetylenic moiety, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, could also behave as a contacting group. Terminal acetylenes $\text{RC}\equiv\text{CH}$ are synthetically available offering a cylindrical π -electron system that can be conjugated with the π -system of the molecular wire. Coordination of metal atoms and clusters to acetylenic systems is well-known,^{29,30} and acetylenes have a rich surface chemistry.³¹ As junction components, acetylene moieties have also been covalently attached to hydrogen passivated silicon surfaces via surface based hydrosilylation reactions³² and can be used as reactive entities to further modify molecular species within the junction by facile click chemistry methods.³³

Conductance studies for molecular assemblies often focus on "symmetric" molecular junctions, where the respective chemical contacting groups at either end of the molecule binding to the electrode surfaces are identical. However, systems where the contacting groups at either ends of the molecule are different are also of interest, particularly since they may be used to promote efficient contact to different electrode materials. Nonsymmetric molecular junctions, where there is a directional orientation of molecules between pairs of nonsimilar electrodes, also have interest and can show rectifying or diode-like behavior.^{16,17,34,35} While self-assembly methods are the work-horse techniques for the fabrication of molecular species on surfaces for molecular electronics, Langmuir–Blodgett technologies have been reported as a useful alternative for the preparation of directionally oriented monolayers.³⁵ In this paper, we make use of the LB method for the fabrication of directionally oriented monolayers of an antisymmetric oligomeric phenylene–ethynylene oligomer (OPE) derivative, namely 4-((4-((4-ethynylphenyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)-benzoic acid (Figure 1, HOPEA). Herein we examine the

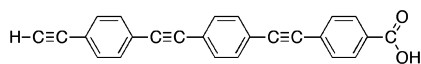


Figure 1. Molecular structure of 4-((4-((4-ethynylphenyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)-benzoic acid (HOPEA).

capacity of the terminal alkyne moiety to serve as a contacting group for molecular electronics applications by measuring the conductivity of monomolecular layers on gold substrates using scanning tunneling microscopy (STM).

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis. See Supporting Information for details about the synthesis of 4-((4-((4-ethynylphenyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)-benzoic acid (HOPEA).

Films Fabrication and Characterization. The films were prepared on a Nima Teflon trough with dimensions 720×100 mm², which was housed in a constant temperature (20 ± 1 °C) clean room. A Wilhelmy paper plate pressure sensor was used to measure the surface pressure (π) of the monolayers. The subphase was an aqueous (Millipore Milli-Q, resistivity 18.2 M Ω ·cm) solution of NaOH whose pH was 9, in which the carboxylic groups are expected to be ionized leading to a more expanded isotherm due to the repulsive Coulombic forces between the negatively charged acid moieties, which should reduce the formation of 3D aggregates at the air–water

interface.³⁶ A solution of HOPEA in hexane:ethanol (2:1) (both solvents purchased from Aldrich and used as received; purity HPLC grade 99% and >99.5%, respectively) was delivered from a syringe held very close to the surface, allowing the surface pressure to return to a value as close as possible to zero between each addition. Hexane was employed as the spreading solvent since the HOPEA is not soluble in other common solvents used in the Langmuir–Blodgett technique (e.g., chloroform). The use of ethanol in the spreading solvent serves to limit the formation of hydrogen-bonded carboxylic acid dimers and aggregates in solution prior to deposition.³⁶ The spreading solvent was allowed to completely evaporate from the surface of the subphase over a period of at least 20 min before compression of the monolayer commenced at a constant sweeping speed of 0.015 nm² molecule⁻¹ min⁻¹. Each compression isotherm was recorded at least three times to ensure the reproducibility of the results so obtained. Under the described experimental conditions the isotherms were highly reproducible. The ΔV – A measurements were carried out using a Kelvin Probe provided by Nanofilm Technologie GmbH, Göttingen, Germany. A commercial mini-Brewster angle microscope (mini-BAM) also from Nanofilm Technologie GmbH, Göttingen, Germany, was employed for the direct visualization of the monolayers at the air/water interface and a commercial UV–vis reflection spectrophotometer, details described elsewhere,³⁷ was used to obtain the reflection spectra of the Langmuir films during the compression process.

The solid substrates used for the transferences were cleaned carefully as described elsewhere.^{38,39} The monolayers were deposited onto cleaved mica, gold, silicon, or quartz substrates at a constant surface pressure by the vertical dipping method (the dipping speed was 3 mm min⁻¹). UV–vis spectra of the LB films were acquired on a Varian Cary 50 spectrophotometer and recorded using a normal incident angle with respect to the film plane. Quartz crystal microbalance (QCM) measurements were carried out using a Stanford Research System instrument and employing AT-cut, α -quartz crystals with a resonant frequency of 5 MHz having circular gold electrodes patterned on both sides. Atomic force microscopy (AFM) experiments were performed by means of a Multimode 8 AFM system from Veeco, using the tapping mode. The data were collected with a silicon cantilever provided by Bruker, with a force constant of 40 mN and operating at a resonant frequency of 300 kHz. The images were collected with a scan rate of 1 Hz, an amplitude set point lower than 1 V, and in ambient air conditions.

Cyclic voltammetry (CV) experiments were carried out in an electrochemical cell containing three electrodes as described before.⁴⁰ The working electrode was a gold electrode with the deposited LB film, the counter electrode was a platinum sheet, and the reference electrode was Ag|AgCl|satd KCl(aq).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were acquired on a Kratos AXIS ultra DLD spectrometer with a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source (1486.6 eV) using a pass energy of 20 eV. The photoelectron take off angle was 90° with respect to the sample plane. To provide a precise energy calibration, the XPS binding energies were referenced to the Au(4f_{7/2}) peak at 84.0 eV. The thickness of LB films on the gold substrates was estimated using the attenuation of the Au 4f signal from the substrate according to $I_{\text{LB film}} = I_{\text{substrate}} \exp(-d/\lambda \sin \theta)$,⁴¹ where d is the film thickness, $I_{\text{LB film}}$ and $I_{\text{substrate}}$ are the average of the intensities of the Au 4f_{5/2} and Au 4f_{7/2} peaks attenuated by the LB film and from bare gold, respectively, θ is

the photoelectron take off angle, and λ is the effective attenuation length of the photoelectron (4.2 ± 0.1 nm).⁴²

Reflectivity experiments were performed with a Bruker D8 Advance, with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54$ Å). Continuous scans along $\omega/2\theta$ ($2\theta-\omega$) were obtained. The reflected beam intensity was recorded as a function of the wave vector transfer along the substrate normal. The wave vector transfer (Q_z) is directly related to the incident angle, $Q_z = \sin \theta_{\text{inc}} \times 4\pi/\lambda$. No off-specular/background scattering has been subtracted, and the intensities are given in arbitrary units because the curves have been rescaled. Simulations were carried out using Leptos software suite where a layered sample model was constructed to generate a simulated reflectivity curve, given the initial mass density, thickness, and interface roughness parameters. Initial parameters were refined to minimize the deviation between the experimental and simulated reflectivity curves. The simulated annealing algorithm was used in the trial-and-error process.

An Agilent STM Picoplus 2500 STM system running the Picoscan 5.3.3 software was used for the characterization of the electrical properties of the LB films. In these measurements the tip potential is referred to as U_t . STM tips were freshly prepared for each experiment by etching of a 0.25 mm Au wire (99.99%) in a mixture of HCl (50%) and ethanol (50%) at +2.4 V. Gold films employed as substrates were purchased from Arrandee, Schroeer, Germany. These were flame-annealed at approximately 800–1000 °C with a Bunsen burner immediately prior to use. This procedure is known to result in atomically flat Au(111) terraces.⁴³

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis. The preparation of HOPEA was carried out from hexyl-4-(ethynyl)benzoate in a sequential manner involving Songashira cross-coupling reactions with 4-bromo-(trimethylsilylethynyl)benzene, desilylation (NBu_4F), and further chain extension. The presence of the hexyl ester served to maintain sufficient solubility in the various intermediate compounds to permit facile purification by conventional column chromatography and analysis by solution spectroscopic methods. In contrast, the methyl esters were highly insoluble and far less tractable materials to work with. In the final step, the hexyl ester was hydrolyzed with NBu_4OH , which also served to remove the trimethylsilyl protecting group. Combustion analysis of HOPEA was complicated by the formation of a thermally stable (ca. 1000 °C) material following loss of CO/CO_2 (ca. 450 °C) and acetylene (ca. 791 °C) (detected by TGA-MS). Others have noted the formation of glassy carbon materials from thermal degradation of phenylene ethynylene oligomers, and products are very likely formed from HOPEA.⁴⁴

Fabrication and Characterization of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films. Figure 2 shows a reproducible surface pressure–area per molecule (π – A) isotherm of a HOPEA Langmuir film fabricated onto a NaOH aqueous subphase. The π – A isotherm is characterized by a zero surface pressure in the 1.8–0.50 nm^2 molecule⁻¹ range, featuring a lift-off at ca. 0.50 nm^2 molecule⁻¹ followed by a monotonous increase of the surface pressure upon compression. The surface potential area per molecule (ΔV – A) isotherm is also depicted in Figure 2 for comparison purposes. The ΔV – A isotherm can often provide useful information relating to the molecular order within the monolayer, showing phase changes a few Å² before they are detected in the π – A isotherm, and this can be clearly

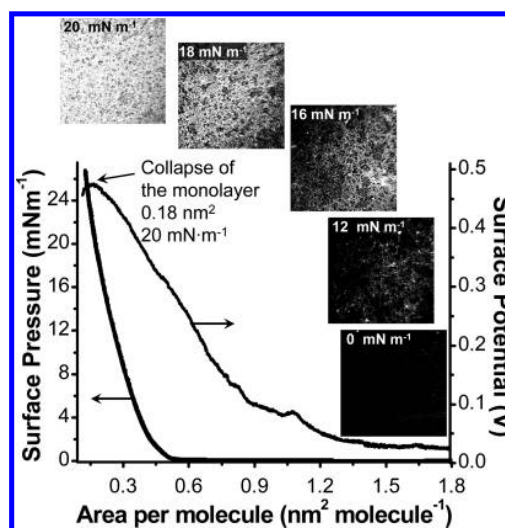


Figure 2. Surface pressure vs area per molecule (π – A) and surface potential (ΔV – A) isotherms of HOPEA onto a NaOH aqueous subphase (pH = 9) at 20 °C and BAM images of HOPEA at the air–liquid interface at the indicated surface pressures.

seen in the case of the HOPEA. Compression of HOPEA monolayer results in an increase of the surface potential with this increase in ΔV being observed at higher values of the area per molecule than those corresponding to the increase in the surface pressure in the π – A isotherm. This is indicative of a progressive orientation of the molecules even in the gas phase where $\pi \rightarrow 0$. Another especially worthy of note feature in the ΔV – A isotherm is the sudden decrease of ΔV values at ca. 0.18 nm^2 , which corresponds to a surface pressure of 20 mN m^{-1} . This decrease in ΔV values upon compression is consistent with local collapses of the monolayer, in which the dipole moments are randomly distributed in a three-dimensional arrangement of HOPEA molecules. This observation is in agreement with the increase in the brightness of certain regions of Brewster angle microscopy (BAM) images at 20 mN m^{-1} (inset of Figure 2). It is important to highlight that the OPE derivative used in this work lacks the alkyl chains commonly used to stabilize films by promoting strong van der Waals interactions between neighboring molecules. Instead, it has an acetylenic ($\text{C}\equiv\text{C}$) moiety that is probably causing higher aggregation due to conjugation enhancement. This may lead to doubts about the likelihood of fabricating stable and homogeneous monolayers at the water–air interface. However, BAM images show no evidence of the formation of three-dimensional aggregates under the experimental conditions used to fabricate these films.

Molecular orientation and two-dimensional (2D) aggregation phenomena associated with HOPEA at the air–water interface were investigated by in-situ UV–vis reflection spectroscopy through reflection of unpolarized light under normal incidence. The reflection spectra, ΔR , at different values of the area per molecule upon the compression process were recorded. Figure 3 shows the normalized spectra, $\Delta R_n = \Delta R \times A$ (where A is the area per molecule of HOPEA at the air–water interface at several surface pressures), together with the absorption spectrum of HOPEA in a hexane:ethanol 2:1 solution. As can be seen in Figure 3, there is a significant blue shift of the reflection spectra recorded at the air–water interface of ca. 41 nm relative to the solution spectrum. This

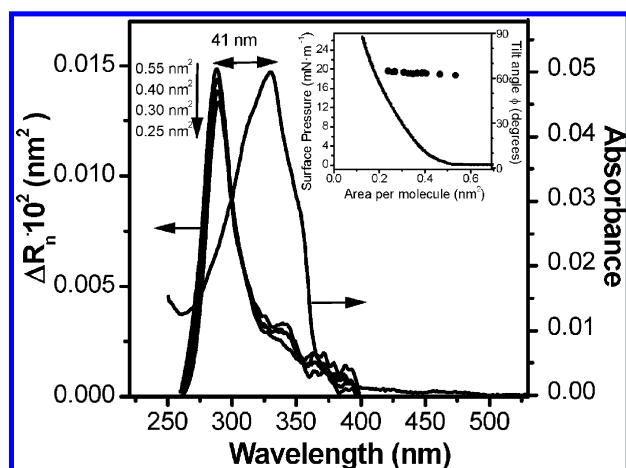


Figure 3. Normalized reflection spectra upon compression (left) and absorption spectrum of a 10^{-5} M solution of HOPEA in hexane:ethanol (right). The inset figure illustrates the variation of the tilt angle (ϕ) of the main transition dipole moment of HOPEA molecules with respect to the water surface upon the compression process.

blue shift is attributed to the formation of 2D H-aggregates as reported before for other LB films in which the chromophore has the main transition dipole arranged more or less along the amphiphile backbone, such as *trans*-stilbenes,^{45,46} *trans*-azobenzenes,⁴⁷ hemicyanine derivatives,⁴⁸ tolan,⁴⁹ and other OPE derivatives.³⁶ The hypsochromic shift of the Langmuir film is persistent and practically independent of the applied surface pressure, which indicates that the arrangement observed in the film must represent a minimum free energy conformation for the system and suggests that the formation of the aggregate or assembly responsible for the blue-shifted spectroscopic profile aggregates does not depend for its formation upon orientation imposed by the LB technique. A quantitative analysis has allowed us to calculate the tilt angle of the transition dipole moment of the molecule with respect to the water surface, ϕ (inset of Figure 3). This angle was determined by comparing the reflection spectra at air–water interface and UV–vis absorption spectrum at dissolution of HOPEA. The method and relationships used to achieve these results have been comprehensively detailed elsewhere.³⁷ The obtained results indicate that no significant change in the tilt angle of the molecules occurs upon the compression process and this angle is slightly above 60° from the beginning of the isotherm lift-off.

Atomic force microscopy (AFM) was used to provide topographic images of the LB films and, thus, to check the homogeneity and quality of the films transferred onto mica substrates at different surface pressures. Representative images and section analysis profiles are shown in Figure 4. AFM images of HOPEA monolayers transferred at 18 mN m^{-1} show a homogeneous surface, in which the mica is wholly covered by the monolayer. Films transferred at 15 mN m^{-1} show the presence of holes on the surface. In contrast, monolayers deposited at a surface pressure of 20 mN m^{-1} lead to much less homogeneous films, which are characterized by the presence of irregular domains. The film roughness, calculated in terms of the root mean squared (rms), is 0.142 nm at 15 mN m^{-1} , 0.064 nm at 18 mN m^{-1} , and 0.415 nm at 20 mN m^{-1} . From these results it can be concluded that a surface pressure around 18

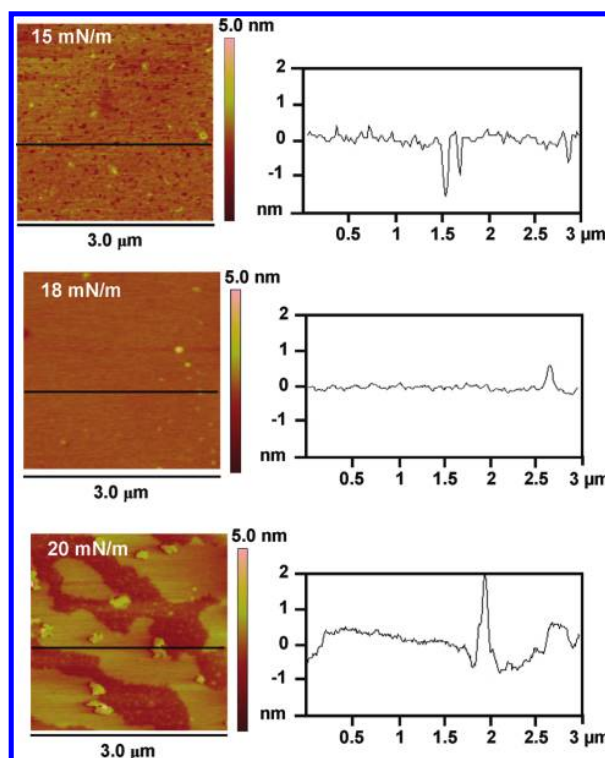


Figure 4. AFM images (left) and section analysis profile (right) of a one-layer LB film transferred onto freshly cleaved mica at the indicated surface pressures.

mN m^{-1} yields very homogeneous films, which are remarkably free of defects. During the upstroke process, the deposition ratio is close to unity (≈ 1.05) for the transference surface pressure of 18 mN m^{-1} .

Electrochemical electron transfer currents at electrodes under controlled potential provide an indirect measure of defect densities in thin films⁵⁰ where electron transport by tunneling through the film is significantly blocked and can be conveniently studied by cyclic voltammetry for the film-coated electrodes. Cyclic voltammograms (CV) obtained from aqueous solutions containing 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH})_6]\text{Cl}_3$ and 0.1 M KCl for a bare gold and for a gold working electrode modified by a one-layer LB film deposited at the indicated surface pressures of transference are shown in Figure 5. The electrochemical response of a bare gold electrode exhibits a clear voltammetric wave for the ruthenium redox probe. The significant blockade for the electrode modified by the LB film transferred at 18 mN m^{-1} points to a low density of holes or defects in the monolayer. Nevertheless, the small, but clearly apparent, sigmoidal wave does indicate that there is either a certain density of defects or electron tunnelling across the film from and to the approaching electroactive redox species can occur. Higher and lower surface transference pressures give rise to much more significant voltammetric waves, indicating they offer lower blockade. These electrochemical results show that 18 mN m^{-1} is an optimum surface pressure of transference, but even at this value complete suppression of electron transfer from the gold surface to the redox probe in solution is not achieved.

During the immersion process, the transference ratio is close to zero; therefore, the deposition of HOPEA molecules is Z-type, resulting in the formation of noncentrosymmetric LB

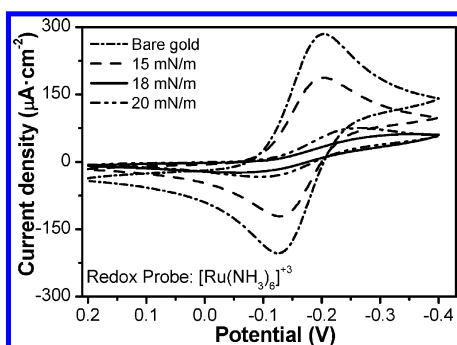


Figure 5. Cyclic voltammograms of one-layer-thick LB films of HOPEA deposited on gold electrodes at different surface transference pressures. An electrochemical potential was applied to the LB films deposited on a working gold electrode immersed in aqueous solutions with 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and 0.1 M in KCl. The scan rate was 0.1 V s^{-1} at 20°C . The reference electrode was Ag/AgCl/satd KCl, and the counter electrode was a Pt sheet.

layers, which could be of interest at a later stage for nonlinear optical applications. This deposition rate was also assessed using a quartz crystal microbalance (QCM). Thus, the frequency change (Δf) for a QCM quartz resonator before and after the deposition process was determined. Taking into account the Sauerbrey equation⁵¹

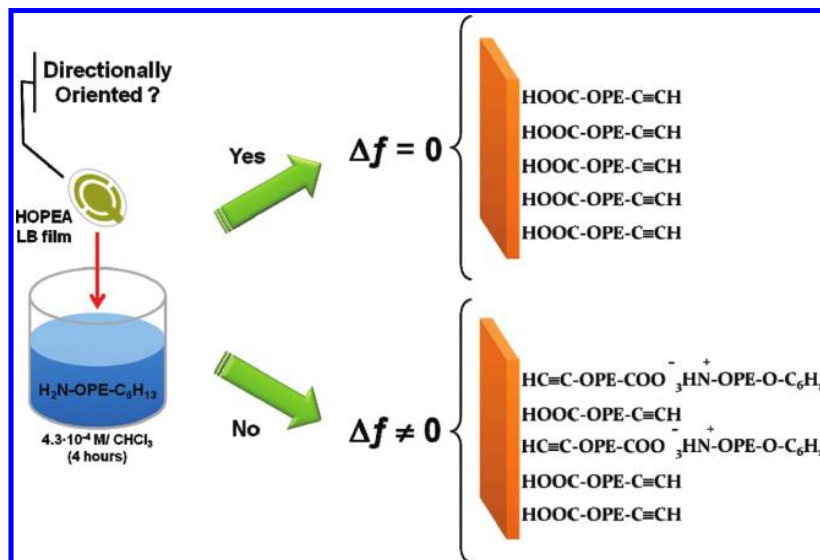
$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\rho_q^{1/2}\mu_q^{1/2}} \quad (1)$$

where f_0 is the fundamental resonant frequency of 5 MHz, Δm (g) is the mass change, A is the electrode area, ρ_q is the density of the quartz (2.65 g cm^{-3}), μ_q is the shear module ($2.95 \times 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$), and HOPEA molecular weight (346 g mol^{-1}); the surface coverage (Γ) is $8.7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, which is in good agreement with the estimated value for the saturated surface coverage, $8.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, determined from the molecular area of HOPEA at the air–water interface at the surface pressure studied.

However, the issue of whether these films are fully organized with all the carboxylic groups attached to the substrate or a subsequent reorganization of the film occurs is not addressed by the above experiments. To further study the homogeneity of the molecular ordering and surface orientation, a quantitative study based on the different chemical reactivity of the $-\text{COOH}$ and $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ terminal groups with an amine was undertaken (Scheme 1). The frequency change (Δf) for a QCM quartz resonator before and after the exposure of an Au-OOC-OPE-C \equiv C-H monomolecular film to an amine solution ($\text{H}_{13}\text{C}_6\text{-O-OPE-NH}_2$, $4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ in CHCl_3 , 4 h) indicates that no binding of the amine to the surface film occurs since no change in the frequency was observed. In contrast, a frequency change for the QCM quartz resonator would have been observed if a certain fraction of the acetylene groups were attached to the gold substrate (which would lead to outward facing carboxylic acid groups which could bind the amine).³⁵ To verify the result and the significance of the consistency of the QCM results, a control experiment with behenic acid in which the alkyl chain was attached to the substrate and the acid group was the terminal free group (facing away from the surface) was undertaken. In this case, a monolayer of the amine derivative, $\text{H}_{13}\text{C}_6\text{-O-OPE-NH}_2$, was deposited onto the behenic acid-terminated LB film which gave rise to a change in the frequency of the QCM resonator. These results indicate that the QCM is sensitive enough to register the acid–base interactions with a monolayer substrate and indicates a defined orientation of the HOPEA molecules in the films according to the deposition mode.

The optical properties of the transferred films offer additional insight into the molecular arrangement and degree of order within the film. Langmuir films of HOPEA were transferred onto quartz substrates at 18 mN m^{-1} during the upstroke of the substrate, and the UV–vis absorption spectrum was recorded (Figure 6). For the purpose of comparison, the UV–vis spectrum of HOPEA in hexane:ethanol solution and the reflection spectrum of the Langmuir film at 18 mN m^{-1} are also plotted. The spectrum is similar in profile to the reflection spectra obtained at the air–water interface upon compression,

Scheme 1. Schematic Showing the QCM Experiment Performed To Probe That the Obtained LB Films Are Directionally Oriented



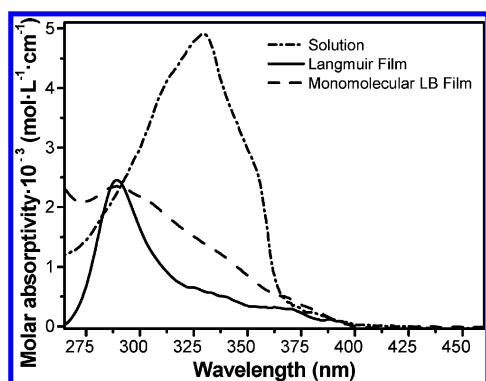


Figure 6. Molar absorptivity for a HOPEA solution in hexane:ethanol, a Langmuir film at the air–water interphase, and a monomolecular film of HOPEA transferred at 18 mN m^{-1} onto a quartz substrate during the withdrawal of the substrate from the water subphase.

with a maximum absorption feature at 289 nm although the spectrum of the LB film is broader, which may suggest a higher aggregation. In addition, lower values in the molar absorptivity for the films in comparison with the solution are indicative of a preferential orientation of the molecules in the film with the transition dipole moment oriented in a quite vertical position with respect to the substrate or interface.

Si (100) substrates with one monolayer transferred at 18 mN m^{-1} were analyzed with X-ray reflectivity (XRR). The experimental data are shown in Figure 7, expressed by

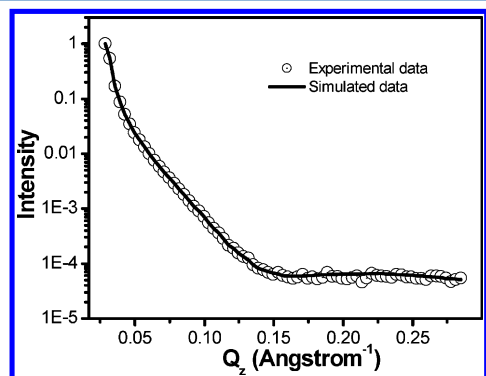


Figure 7. XRR spectrum of a single LB monolayer of HOPEA transferred onto a Si(100) substrate at a surface pressure of 18 mN m^{-1} .

reflectivity vs momentum transfer (Q_z) together with the fitting model. The results confirm that a uniform monolayer can be transferred onto the silicon substrate. The fitting varies the free parameters in order to achieve a match between the measured and the calculated reflectivity. A layer of SiO_2 on top of the Si(100) has been included in the simulation in order to obtain better modeling.¹⁷ The fitting indicates that the overall thickness of the monolayer is ca. $2.04 \pm 0.01 \text{ nm}$, while the length of the molecule in this configuration has been estimated to be 2.12 nm using molecular models (Chem3D).

The thickness of the monolayer was also determined using the attenuation of the Au 4f signal in the XPS spectrum as explained in the Experimental Section. The thickness of the film determined by this method is $2.01 \pm 0.05 \text{ nm}$, in excellent agreement with the value calculated by the XRR technique.

Electrical Properties of HOPEA LB Films. The electrical properties of these LB films were determined using a scanning tunneling microscope (STM). For these STM measurements, the monolayers were deposited at 18 mN m^{-1} onto Au(111). To ensure reproducibility and reliability of the results, current–voltage (I – V) curves were recorded and averaged from multiple scans (720 scans) at different locations on the substrate and using different samples. Moreover, before recording I – V curves, it is necessary to have an estimate of the tip-to-substrate distance (s), in order to position the tip sufficiently above the monolayer, hence avoiding either locating the tip well above the monolayer or embedding it within the monolayer. If the STM tip is not in contact with the monolayer, the tunneling current measured represents tunneling through both the monolayer and the gap which exists between the top of the monolayer and the tip. On the other hand, if the STM tip penetrates the monolayer, it is difficult to establish how far the tip penetrates and it is difficult to describe the complex contacting between tip and film and the film deformation. In order to estimate the tip-to-film proximity, it is necessary to know both the thickness of the monolayer and the tip-to-substrate distance (s). The thickness of the monolayer ($2.01 \pm 0.05 \text{ nm}$) was determined by using the attenuation of the Au 4f signal in the XPS spectra as explained before. The tip-to-substrate distance was estimated by relating the set-point parameters ($I_0 \equiv$ “set-point current” and $U_t \equiv$ “tip bias”) to an estimated gap separation by using a distance calibration procedure. For conditions where the tip is embedded within the film, current–distance scans which display a monotonic exponential decrease of the tunneling current as the tip is retracted were recorded at regular intervals during the measurements. These monotonic exponential decay curves were then plotted as $\ln(I)$ versus s . Averaging the slope of the corresponding $d \ln(I)/ds$ curves yields $d \ln(I)/ds$ values typically on the order of $5.46 \pm 0.97 \text{ nm}^{-1}$. This $d \ln(I)/ds$ value corresponds to an average current “decay value” within the film. It is then assumed that the conductance at the point where metal–tip contact occurs is the conductance quantum G_0 ($G_0 = 2e^2/h \approx 77.4 \mu\text{S}$). These values can then be used in conjunction with the equation below as the basis for an estimation of the tip-to-distance at a given current:

$$s = \frac{\ln(G_0 U_t / I_0)}{d \ln(I) / ds} \quad (2)$$

Figure 8a shows I – V curves obtained for a one-layer LB film transferred onto Au(111) at 18 mN m^{-1} using several set-point parameters: $U_t = 0.6 \text{ V}$ and $I_0 = 0.5, 0.8,$ and 1.1 nA which give a tip-to-substrate distance of 2.09, 2.01, and 1.95 nm, respectively according to eq 2. Since the independently determined thickness of the monolayer is $2.01 \pm 0.05 \text{ nm}$, when using the set-point parameters of 0.6 V and 0.8 nA the STM tip is estimated as being located just above the monolayer. Meanwhile, for 1.1 nA ($s = 1.95 \text{ nm}$) the tip penetrates inside the monolayer (conductance increases), and for 0.5 nA ($s = 2.09 \text{ nm}$) there is a notable gap between the tip and the LB film (junction conductance decreases).

The I – V response obtained at 0.8 nA is close to ohmic between bias voltages of -0.6 to $+0.6 \text{ V}$, giving a molecule conductance value of ca. $(1.48 \times 10^{-5})G_0$. This value is of the same order of magnitude as the conductance values obtained for other OPE derivatives using different functional groups as anchoring groups to make the contact with the metal, even at

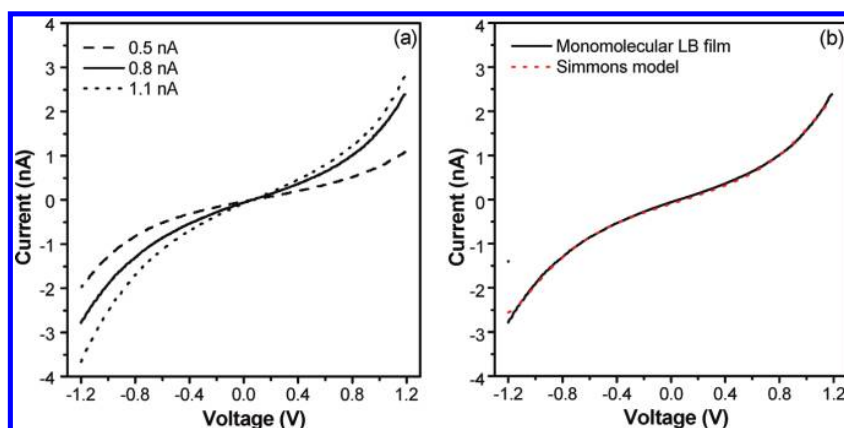


Figure 8. (a) I - V curves of a monomolecular LB film of HOPEA transferred onto Au(111) at 18 mN m^{-1} using several set-point parameters: 0.5 nA ($s = 2.09 \text{ nm}$), 0.8 nA ($s = 2.01 \text{ nm}$), and 1.1 nA ($s = 1.95 \text{ nm}$). $U_t = 0.6 \text{ V}$. (b) I - V curve of a monomolecular LB film of HOPEA at 0.8 nA and fitting according to the Simmons equation, $\Phi = 0.68 \text{ eV}$, and $\alpha = 0.42$.

both ends of the molecule.^{17,35,52} This leads us to conclude that the π -electron-rich triple bonds of acetylenic end groups can be used as effective linkers in metal-molecule-metal junctions and that they do not appear to notably attenuate the electronic transmission when compared to other linkers (e.g., $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, NH_2). This demonstrates that acetylenic end groups are alternative anchoring groups in such junctions and that show comparably effective electronic coupling at metal-molecule contacts. In addition, acetylenic moieties can be used to further modify the molecular species within the junction by facile click chemistry methods.^{53,54} Outside the -0.6 to $+0.6 \text{ V}$ range the response clearly deviates from linearity showing a sigmoidal behavior over the full voltage region, in accordance with the Simmons model fitting (see below). However, the I - V curves are relatively symmetrical despite the asymmetry of the molecule. This implies that its behavior is like that of a molecular wire where the molecule is simply an amphiphilic electron-donating wire, as has been previously reported for similar "antisymmetric" OPE derivatives,^{16,17,35,55} and does not behave like a molecular diode with strong rectifying characteristic produced by the asymmetric molecular junction.

The I - V curve characteristics (sigmoidal I - V curve and absence of any spectroscopic peaks in the I - V curve) points toward a nonresonant tunneling mechanism of transport through these metal-molecule-metal junctions. One of the simplest tunneling barrier models that can be used for comparison with the experimental I - V data is the Simmons model.⁵⁶ In this model, the current I is given by

$$I = \frac{Ae}{4\pi^2\hbar s^2} \left\{ \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] - \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] \right\} \quad (3)$$

where V is the applied potential, A is the contact area of the molecule with the tip (0.20 nm^2 in concordance to the isotherm shown in Figure 2 at the surface pressure of 18 mN m^{-1}), s is the width of the tunneling barrier which was assumed to be the through-bond distance between the end groups (carboxylic acid and acetylene) in OPE molecular wire as calculated with a

molecular modeling program (2.12 nm), Φ is the effective barrier height of the tunneling junction (relative to the Fermi level of the Au), α is related to the effective mass of the tunneling electron, and m and e represent the mass and the charge of an electron. To fit the I - V data in Figure 8b, Φ and α are the fit parameters. A good agreement between the data and the model is obtained with $\Phi = 0.67 \text{ eV}$ and $\alpha = 0.37$. This effective barrier height is rather similar or even lower than that obtained for either "symmetric" OPEs with amine ($\Phi \sim 0.60 \text{ eV}$)⁵⁷ or thiol groups ($\Phi = 0.77 \text{ eV}$)⁵⁸ at both ends of the molecule or for "asymmetric" OPEs using different end groups.^{17,35} Therefore, we conclude from these collected electrical measurements that terminal acetylene moieties can function as linkers, suitable for coupling conjugated molecular backbones to gold terminals. Single molecule conductance values obtained here for OPEs with acetylenic end groups are comparable to those using more conventional chemisorption chemistry (e.g., $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, NH_2) between the gold contacts and the molecule. In addition, since eq 3 is based on a very simple model of nonresonant tunneling and gives a good description of our experimental I - V data, it is reasonable to assume that the mechanism of transport through these metal-molecule-metal junctions is nonresonant tunneling.

CONCLUSIONS

An "antisymmetric" OPE derivative, with an acid group at one terminus of the molecule and an acetylene group linked to the aromatic ring at the other, has been synthesized and assembled into well-packed monolayer films by means of the Langmuir-Blodgett technique. Langmuir films were prepared at the air-water interface and characterized by surface pressure vs area per molecule isotherms and Brewster angle microscopy, which revealed that this molecule can form true monomolecular films at the air-water interface. These monomolecular films were transferred undisturbed onto solid substrates with a transfer ratio close to 1 with a Z-type deposition. QCM experiments demonstrated that HOPEA was linked through the acid group to the gold substrate. Atomic force microscopy images together with cyclic voltammetry experiments revealed the formation of highly homogeneous films with low defect densities at an optimized transfer surface pressure of 18 mN m^{-1} . Electrical characteristics of the LB films on gold substrates were determined, obtained by recording I - V curves with a gold

STM tip positioned just above the monolayer (as determined from calibration of the tip-to-substrate distance and knowledge of the thickness of the LB film determined from XPS measurements). I - V curves were symmetric, despite “anti-symmetric” contacting of the molecule junction with respect to the tip and the substrate. These I - V curves and good Simmons model fits indicate that charge flow through the HOPEA metal–molecule–metal junction is via a nonresonant tunneling mechanism. Importantly, it is concluded that the acetylene group is an efficient anchoring group, which provides effective electronic coupling at metal–molecule contacts. Finally, the terminal acetylene group at the LB monolayer additionally raises the prospect of chemically anchoring gold nanoparticles or even a second layer, of a different compound, to the monolayer, thereby offering a new route to the construction of well-defined sandwich-type structures.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

Full description of the material. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: pilarcea@unizar.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

L.M.B., S.M., M.C.L., and P.C. are grateful for financial assistance from Ministerio de Ciencia e Innovación from Spain and fondos FEDER in the framework of projects CTQ2009-13024 and MAT2010-10846-E. P.J.L. holds an EPSRC Leadership Fellowship. R.J.N. thanks EPSRC for funding. S.M. acknowledges his Juan de la Cierva position from Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain), and L.M.B. acknowledges her grant from Banco Santander.

■ REFERENCES

- (1) Aviram, A.; Ratner, M. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- (2) Donoli, A.; Bisello, A.; Cadena, R.; Cecon, A.; Bassetti, M.; D’Annibale, A.; Pasquini, C.; Raneri, A.; Santi, S. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 422–446.
- (3) Yee, S. K.; Sun, J. B.; Darancet, P.; Tilley, T. D.; Majumdar, A.; Neaton, J. B.; Segalman, R. A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9256–9263.
- (4) Yao, J.; Li, Y.; Aou, Z.; Yang, J.; Yin, Z. *Phys. B (Amsterdam, Neth.)* **2011**, *406*, 3969–3974.
- (5) Fuentes, N.; Martin-Lasanta, A.; de Cienfuegos, L. A.; Ribagorda, M.; Parra, A.; Cuerva, J. M. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4003–4014.
- (6) Cao, Y.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Guo, X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 20–32.
- (7) Beebe, J. M.; Engeelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11268–11269.
- (8) Kamenetska, M.; Koentopp, M.; Whalley, A. C.; Park, Y. S.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126803–126804.
- (9) Ko, C.; Huang, M.; Fu, M.; Chen, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756–764.
- (10) Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Conlanthen, D.; Bulrkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 184–187.
- (11) Martin, S.; Grace, I.; Bryce, M. R.; Wang, C. S.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Higgins, S.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9157–9164.
- (12) Kim, B.; Choi, S. H.; Zhu, X.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19864–19877.
- (13) Nichols, R. J.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Leary, E.; Martin, S.; Bethell, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2801–2815.
- (14) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. N. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458–462.
- (15) Paulsson, M.; Krag, C.; Frederiksen, T.; Brandbyge, M. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 117–121.
- (16) Villares, A.; Pera, G.; Martin, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2041–2049.
- (17) Pera, G.; Martin, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 13398–13405.
- (18) Kim, Y.; Hellmuth, T. J.; Bulrkle, M.; Pauly, F.; Scheer, E. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4104–4111.
- (19) Richter, L. J.; Yang, C. S.-C.; Wilson, P. T.; Hacker, C. A.; van Zee, R. D.; Stapleton, J. J.; Allara, D. L.; Yao, Y.; Tour, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12547–12559.
- (20) Tour, J. M.; Jones, L.; Pearson, D. L.; Lamba, J. J. S.; Burgin, T. P.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Atre, S. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- (21) Stapleton, J. J.; Daniel, T. A.; Uppili, S.; Carbarcos, O. M.; Naciri, J.; Shashidhar, R.; Allara, D. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 11061–11070.
- (22) Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A. M.; Nagahara, L. A.; Primak, A.; Lindsay, S. M. *Science* **2003**, *300*, 1413–1416.
- (23) Yasuda, S.; Yoshida, S.; Sasaki, J.; Okutsu, Y.; Nakamura, T.; Taninaka, A.; Takeuchi, O.; Shigekawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7746–7747.
- (24) Kim, B.; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970–4971.
- (25) Venkataraman, D.; Park, Y. S.; Whaley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 502–506.
- (26) Martín, S.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Lopez, M. C.; Nichols, R. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3941–3948.
- (27) Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martin, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; Garcia-Suarez, V. M.; Lambert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15647–15654.
- (28) Martín, S.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2019–2023.
- (29) Buschbeck, R.; Low, P. J.; Lang, H. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 241–272.
- (30) Maity, P.; Tsunoyama, H.; Yamauchi, M.; Xie, S.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17142–17145.
- (31) Tao, F.; Xu, G. Q. *Chem. Res.* **2004**, *37*, 882–893.
- (32) Stewart, M. P.; Buriak, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7821–7830.
- (33) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15–54.
- (34) Kushmerik, J. G.; Whitaker, C. M.; Pollack, S. K.; Schull, T. L.; Ranganathan, S. *Nanotechnology* **2004**, *15*, S489–S493.
- (35) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; Lopez, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Langmuir* **2011**, *27*, 3600–3610.
- (36) Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrès, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7201–7209.
- (37) Cea, P.; Martín, S.; Villares, A.; Möbius, D.; López, M. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 963–970.
- (38) Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 5881–5887.
- (39) Martín, S.; Cea, P.; Lafuente, C.; Royo, F. M.; López, M. C. *Surf. Sci.* **2004**, *563*, 27.
- (40) Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 4892–4897.
- (41) Liu, K.; Li, G. R.; Wang, X. H.; Wang, F. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4342–4349.
- (42) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1670–1673.
- (43) Haiss, W.; Lackey, D.; Sass, J. K.; Besocke, K. H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2193–2196.

- (44) Stephens, E. B.; Tour, J. M. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 570–572.
- (45) Kaji, H.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 1396–1400.
- (46) Martín, S.; Cea, P.; Pera, G.; Haro, M.; López, M. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 239–248.
- (47) Pedrosa, J. M.; Martín, M. T.; Camacho, L.; Möbius, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2583–2591.
- (48) Heesemann, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2167–2176.
- (49) Pera, G.; Villares, A.; López, M. C.; Cea, P.; Lydon, D. P.; Low, P. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 857–864.
- (50) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- (51) Sauerbrey, G. *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206–222.
- (52) Lee, K.; Cho, S.; Park, S. H.; Heeger, A. J.; Lee, C. W.; Lee, S. H. *Nature* **2006**, *441*, 65–68.
- (53) Luo, L.; Frisbie, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8854–8855.
- (54) Ciampi, S.; Böcking, T.; Kilian, K. A.; James, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 9320–9329.
- (55) Ashwell, G. J.; Urasinska, B.; Tyrrell, W. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3314–3319.
- (56) Simmons, J. G. *J. Appl. Phys.* **1963**, *281*, 1793–1803.
- (57) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861–3868.
- (58) Liu, K.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2315–2323.

Controlling the structural and electrical properties of diacid Oligo(Phenylene Ethynylene) Langmuir-Blodgett films

Luz Marina Ballesteros,^[a,b] Santiago Martín,^[c,d] Javier Cortés,^[a,b] Santiago Marqués-González,^[e] Simon J. Higgins,^[f] Richard J. Nichols,^[f] Paul J. Low,^[e] and Pilar Cea^{*[a,b,d]}

Abstract: This paper describes the preparation, characterization and electrical properties of Langmuir-Blodgett films comprised of a symmetrically substituted oligomeric phenylene ethynylene derivative, namely 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoic acid (OPE2A). Analysis of the surface pressure vs. area per molecule isotherms and Brewster Angle Microscopy reveal that good quality Langmuir (L) films can be formed both onto pure water and a basic subphase. Monolayer Langmuir films were transferred onto solid substrates with a transfer ratio of 1 to obtain Langmuir-Blodgett films (LB). Both L and LB films prepared on or from a pure water subphase show a red-

shift in the UV-vis spectra of ca. 14 nm, in contrast to L and LB films prepared from a basic subphase, which show a hypsochromic shift of 15 nm. This result together with XPS and QCM experiments conclusively demonstrate the formation of one layer LB films in which OPE2A molecules are chemisorbed onto gold substrates and consequently -COO-Au junctions are formed. In LB films prepared on a basic subphase the other terminal acid group is also deprotonated. In contrast, LB films prepared from a pure water subphase preserve the protonated acid group and lateral H-bonds with neighbouring molecules giving rise to a supramolecular structure. STM based conductance studies have revealed that

films prepared from a basic subphase are more conductive than the analogous films prepared on from pure water. Their electrical conductance coincides more closely with the single molecule conductance measurements. This result has been interpreted not only in terms of a better electron transmission in -COO-Au molecular junctions but also in terms of the presence of lateral hydrogen bonds in the films formed from pure water which led to a reduced conductance of the molecular junctions.

Keywords: Langmuir-Blodgett films; oligomeric phenylene ethynylene; STM

Introduction

The development of smaller and more efficient electronic devices has been a perennial concern for researchers and companies in the electronic industry. Since the seminal publication of Aviram and Ratner^[1] molecular electronics has been a much discussed futuristic alternative to present-day silicon based technologies. However, a confounding number of significant challenges need to be addressed before this technology reaches fruition, and practical molecular

electronic devices still remain a concept rather than a nascent technology. However, the impact of molecular electronics to understanding charge transport in molecules has been more immediate. In particular, over the last decade it has become clear that the contact between metal and molecule plays a much more determining role on the electronic transmission than was previously envisaged. In this regard much attention has shifted in recent years to understanding and controlling metal-molecule contacts and developing new surface contacting paradigms.^[2-26] For the development of new devices based on molecular electronics,^[27, 28] it is of crucial importance to be able to understand the chemical nature and structural properties of metal|molecule|metal junctions since the nature of the metal|molecule interface strongly influences the transport properties in molecular devices.^[29] A number of factors, including geometry of contacts,^[30-32] bonding,^[33-35] molecule-electrode distance,^[36-38] or molecular orientation,^[39, 40] have also been found to affect the transport process. Even more, it still remains a challenge to determine experimentally the role of the molecule-metal interface on the transport process, and correlations between experimental observation and theoretical models remain challenging given the size of the computational problem and the variability of individual measurements.^[15, 21, 32, 41-44] In addition, the electron transfer process across the molecule|electrode junction is

[a] Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009, Spain.

[b] Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Edificio i+d. Campus Rio Ebro, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50017 Zaragoza, Spain.

[c] Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, Departamento de Física de la Materia Condensada, 50009 Zaragoza, Spain

[d] Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) C/ Mariano Esquillor s/n Campus Rio Ebro, 50018, Zaragoza, Spain.

[e] Department of Chemistry, University of Durham, Durham DH1 3LE, United Kingdom.

[f] Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown Street, Liverpool, L69 7ZD, United Kingdom.

* Corresponding author: pilarcea@unizar.es

poorly understood,^[45, 46] and problems related to this topic, such as the structure of the molecule-surface contact, dynamics of electron transfer and the transfer mechanism are topics of ongoing interest. In seeking to address some of these issues, the study of oligophenyleneethynylene (OPE) derivatives, which have shown promising characteristics for their use in molecular electronics, has been proven instructive.^[2, 47-57] Thus, OPEs have been of particular interest in molecular electronics due to their effective π -conjugation and rod-like structure.

Whilst many of these recent studies have been based on single molecule measurements, more closely packed self-assembled (SA) and Langmuir-Blodgett (LB) films have provided important data concerning the electrical properties of monolayer films of active molecular components more likely to find application in device architectures. The two main advantages of the LB method over SA films are (i) the compatibility of the LB technique with a wide variety of metal/organic interfaces through the large number of different polar functional groups that can be physically or chemically adsorbed onto an equally wide array of substrates as well as (ii) the fabrication of directionally oriented films containing two different groups that can be chemisorbed onto metal substrates.^[58]

It is the aim of this paper to provide new data about the electrical properties of metal | acid molecular junctions. For a better understanding of the role played by ionic and coordination interactions as well as the influence of the pH on the electrical properties of the films, the molecule 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoic acid, abbreviated as OPE2A, has been synthesized and assembled in LB films (Figure 1), with the films quality being compared to SA films. In addition, the electrical properties of the films prepared under different experimental conditions have been determined and compared with the single molecule conductance.

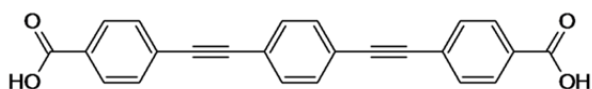


Figure 1. Molecular structure of 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoic acid

Results and Discussion

Fabrication of Langmuir and Langmuir-Blodgett films. The compound OPE2A is characterized by a rigid molecular structure with a highly conjugated π -electron system. In a manner entirely analogous to other amphiphilic molecules containing large polyaromatic moieties, OPE2A has a large tendency to aggregate due to strong π - π interactions,^[59-61] as well as to the facility of acids to aggregate in organic solvents. Thus, the Lambert-Beer law is only followed at concentrations lower than $2.5 \cdot 10^{-5}$ M (Figure 2) in a mixture of chloroform:ethanol 4:1, with higher concentrations leading to deviations from linearity in the absorbance vs. concentration plot. Consequently, highly diluted solutions are required to fabricate true monolayers at the air-water interface. The UV-vis spectrum of this compound in solution features one peak at 328 nm with two shoulders at 359 and 380 nm attributable to π - π^* electronic transitions.^[6, 62]

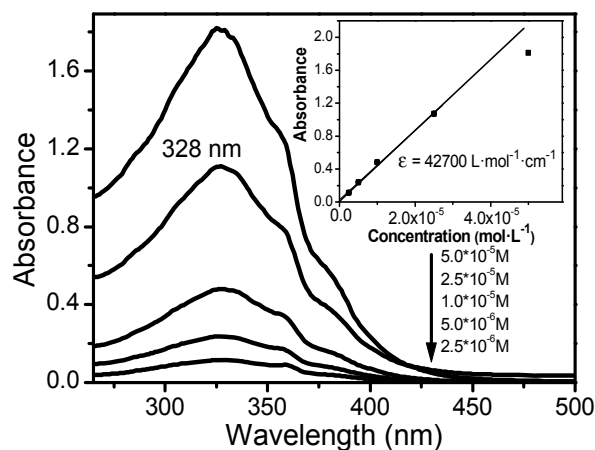


Figure 2. UV-vis spectra of OPE2A in CHCl_3 :EtOH 4:1 solution for the indicated concentrations. Molar absorptivity at 328 nm is $42700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A preliminary investigation of the formation of Langmuir films of OPE2A involving both the concentration and the volume of the spreading solution concluded that only solutions of concentration $1 \cdot 10^{-5}$ M or lower yield reproducible isotherms. Figure 3 shows a representative surface pressure (π - A) isotherm of OPE2A on a water subphase (pH = 5.9) as well as isotherms recorded in a basic subphase (NaOH pH = 11.4). In contrast with other OPE acid derivatives for which a basic subphase was necessary to avoid aggregation,^[19, 26, 63] the Langmuir films of OPE2A were homogeneous (see BAM images in Figure 4) and did not show any evidence of three dimensional (3D) aggregates when a water subphase was used. The π - A isotherms of OPE2A on pure water are characterized by a zero surface pressure, i.e. gas phase, until an area of $0.8 \text{ nm}^2\cdot\text{molecule}^{-1}$ is reached with a gas to an expanded liquid phase transition taking place for the monolayer fabricated onto a water subphase. When the pH increases, the lift-off area per molecule decreases, with a value of $0.6 \text{ nm}^2\cdot\text{molecule}^{-1}$ for the monolayers obtained onto a basic subphase. The lift-off in the isotherms is followed by a monotonous increase of the surface pressure upon compression.

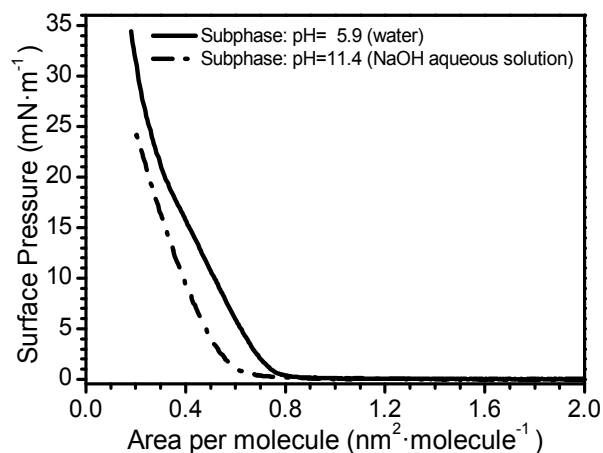


Figure 3. Surface pressure vs. area per molecule isotherm of OPE2A on a water subphase and a NaOH aqueous subphase at 20°C .

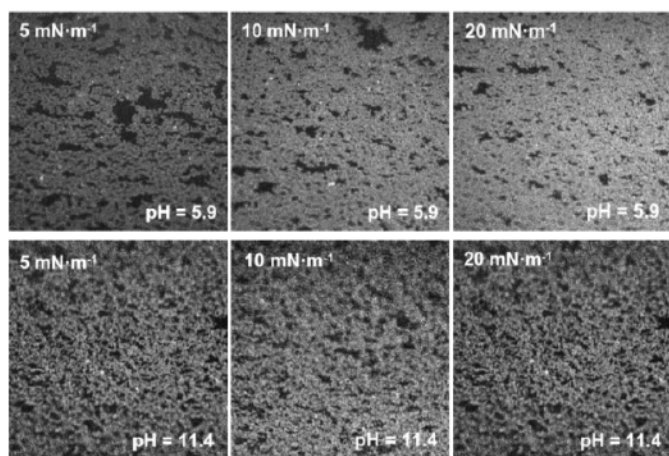


Figure 4. BAM images recorded at the indicated surface pressures for a pure water subphase (pH = 5.9) and a basic subphase (pH=11.4)

Reflection spectroscopy is a useful method for the *in situ* characterization of the monolayer at the air–water interface,^[64, 65] providing relevant information about orientation of the molecules in the film, formation and types of aggregates, changes in the aggregation state upon the compression process, etc. However, it is well-known that the normalized reflection spectra, $\Delta R_n = \Delta R/A$ of the films provide more direct information about the orientation of the molecules upon the compression process since the influence of the surface density is eliminated.^[65, 66] Normalized reflection UV–vis spectra, ΔR_n , recorded at different surface pressures for OPE2A Langmuir (L) films are shown in Figure 5a. In addition, a quantitative analysis of the ΔR_n spectra has allowed us to calculate the tilt angle of the transition dipole moment of the molecule with respect to the liquid surface, ϕ (Figure 5b). This angle was determined by comparing the reflection spectra at air-water interface and the UV-vis absorption spectrum of OPE2A in solution as has been comprehensively detailed elsewhere.^[61, 65] The tilt angle of the OPE moieties with respect to the water subphase is largely unchanged upon compression when the monolayers are prepared onto a water subphase and only a small variation in ΔR_n values is produced in the basic subphase. The tilt angle of the molecules is around 60° for films onto pure water subphase and slightly higher, ca. 67°, in the condensed phase of a monolayer onto the basic subphase, which is in agreement with the more expanded isotherm observed in pure water (Figure 5b).

Interestingly, the reflection band is shifted with respect to the solution depending on the subphase in which the monolayers are prepared. Within the last few years a systematic study in which different polar terminal groups have been added to the OPE skeleton as well as alkyl chains of different length or other hydrophobic terminal groups has been carried out. In all the previously studied cases,^[12, 14, 19, 20, 26, 58, 63, 67-70] hypsochromic shifts of the main absorption band with respect to the solution were observed both in Langmuir (L) and LB films, with this blue-shift of the films being attributed to the formation of H-aggregates. To our knowledge this is the first example of an OPE derivative which when arranged in a Langmuir film shows a bathochromic shift (monolayers onto pure water). However, the observation of a hypsochromic shift is maintained for monolayers onto a basic subphase. It is also worth of note that monosubstituted carboxylic acid OPE derivatives incorporated in L and LB films showed a significant hypsochromic shift (36-60 nm) compared to the solution spectrum,^[19, 26, 71] (with this shift being independent of the pH of the subphase) which leads

to the conclusion that the effect observed in OPE2A is a unique feature of this dicarboxylic substituted compound. The red-shift of OPE2A in L films prepared onto water could be due to several factors:

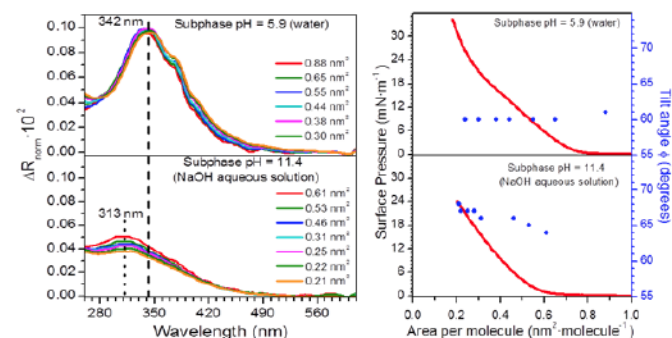


Figure 5. a) Normalized reflection spectra upon compression at the indicated surface pressures for OPE2A monolayers prepared onto the indicated subphases. b) Tilt angle (ϕ) of OPE2A with respect to the liquid surface upon the compression process for monolayers prepared onto the indicated subphases.

- (i) *Solvatochromic effect*; in order to understand the influence of polarity in aggregation, OPE2A was dissolved in solvents from CHCl_3 to EtOH/water mixtures (this compound is not soluble in apolar solvents). A significant hypsochromic-shift was observed, from 325 nm (CHCl_3) to 315 nm (EtOH) and 302 nm (EtOH/ H_2O 2:1). This result indicates that the red-shift observed is not attributable to an increase in the environment polarity as might be expected at the air-water interface, especially at low surface pressures. However, due to the insolubility of this compound in apolar solvents it is not fully clear whether a less polar environment, which could be achieved in compact monolayers, might result in a red shift of the absorption profile.
- (ii) *Conjugation length*.^[72] It has been experimentally observed that OPE derivatives exhibit a red-shift when the number of phenylene-ethynylene groups increases. As will be demonstrated later, the OPE2A compound generates a supramolecular structure in monolayers through lateral hydrogen bond interactions when monolayers are fabricated onto a water subphase. These H-bonds could constrain the phenylene rings to adopt more planarized orientations, resulting in a more extended π -electron delocalization.^[73, 74]
- (iii) *Formation of J-aggregates*. It has been noted that for some compounds that tend to form mainly H-aggregates, e.g. merocyanines^[75, 76] and azo compounds,^[77, 78] the incorporation of certain functional groups capable of forming hydrogen bonds leads to the formation of J-aggregates, which exhibit absorption spectrum which are red-shifted with respect to the solution spectrum. However, taking into account the angle of OPE2A monolayers with respect to the surface, ca. 60° for monolayers spread onto pure water, and the angle needed, according to the theoretical calculations,^[79] to exhibit a red shift (<54°), we believe that although this effect could somehow contribute to the bathochromic effect might not be the main cause of the red shift observed for OPE2A Langmuir films.

The transfer of these Langmuir films onto solid supports gives Langmuir-Blodgett films, which can be investigated by a

wider range of spectroscopic, microscopic, and electrochemical methods to provide further insight into the arrangement of OPE2A molecules in monolayers on different supports.

The transfer ratio calculated by the trough software during deposition of the monolayer was approximately 1 at a surface pressure of $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ for both pure water and aqueous NaOH subphases. This uniform transfer was also estimated using a quartz crystal microbalance (QCM). Thus, the frequency change (Δf) for a QCM quartz resonator before and after the deposition process was determined using the Sauerbrey equation:^[80]

$$\Delta f = -\frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot \rho_q^{1/2} \cdot \mu_q^{1/2}} \quad (1)$$

where f_0 is the fundamental resonant frequency of 5 MHz, $\Delta m(\text{g})$ is the mass change, A is the electrode area (cm^2), ρ_q is the density of the quartz ($2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), and μ_q is the shear module ($2.95 \cdot 10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$). Considering these values and the OPE2A molecular weight ($366 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), the surface coverages (Γ) obtained from Eq. 1 are $5.60 \cdot 10^{-10}$ and $6.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ for the water and basic subphases, respectively. These values correspond to transfer ratios of 0.96 for the monolayer onto pure water and 0.98 for the monolayer onto a basic subphase.

As indicated in the introduction, self-assembly (SA) is a commonly used method to fabricate films incorporating functionalized OPEs. It is well-known that the LB method is not the most appropriate to assemble doubly polar functionalized molecules in which a strong competition of the polar groups to be anchored at the air-water interface could take place. However, in this particular case, the LB technique has shown itself as a good method to incorporate OPE2A molecules into well-ordered monolayers. This behaviour is probably due to the presence of a very rigid OPE backbone that prevents the molecule from bending and the two polar groups both contacting the water surface. In addition, the very hydrophobic OPE core tends to be situated away from the water surface leading to a surface behaviour similar to that of amphiphilic materials containing just one polar group. In order to compare the efficiency of the LB method with that of self-assembly (SA) optical properties of the transferred films offer additional insight into the molecular arrangement and degree of order within the film. Langmuir films of OPE2A were transferred onto quartz substrates at $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ and the UV-vis absorption spectra were recorded. Figure 7 shows the electronic spectra of OPE2A LB films prepared from water and basic subphases together with the spectrum of OPE2A in solution and at the water-liquid interface for comparison purposes. Molar absorptivities for the monolayer and the solution were obtained according to the expressions:

Electrochemical electron transfer currents at electrodes under controlled potential provide an indirect measure of defect densities in thin films and can be conveniently studied by cyclic voltammetry for film coated electrodes.^[81, 82] Cyclic voltammograms (CVs) obtained from aqueous solutions containing $1 \text{ mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and 0.1 M KCl for a bare gold and for a gold working electrode modified by an one layer LB film deposited at 5, 10, 15, and $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ from a monolayer prepared onto a pure water subphase are shown in Figure 6a (the same sort of sequence was obtained for monolayers prepared onto a basic subphase, not shown here for brevity). The electrochemical response of a bare gold electrode exhibits a clear voltammetric wave characteristic of the ruthenium complex. There is a significant decrease in current density for the voltammograms recorded using gold electrodes covered by the LB films, with this decrease in the current density being more significant as the surface pressure of transference increases. When the surface pressure of transference was $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, reduction and oxidation peaks of the redox probe for the modified electrode drastically decrease indicating effective blocking of the electrode surface and therefore a low density of holes or defects in the monolayer. In addition, LB films fabricated from a basic solution block the electrode slightly better than those prepared in pure water (see Figure 6b) in agreement with the results obtained by other techniques (e.g. a less expanded isotherm, a higher surface coverage, higher tilt angles, etc.)

in the arrangement of OPE2A molecules in terms of surface coverage, SAMs (self-assembled monomolecular films) of OPE2A were fabricated. Gold substrates were immersed for 48 hours in a $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ solution of OPE2A in ethanol. The poor blocking of the gold electrode (Figure 6b) and a low coverage of OPE2A on gold surfaces was determined by QCM experiments (surface coverage of $3.8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ for SAMs which compares with $5.53 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ for LB films prepared onto a water subphase).

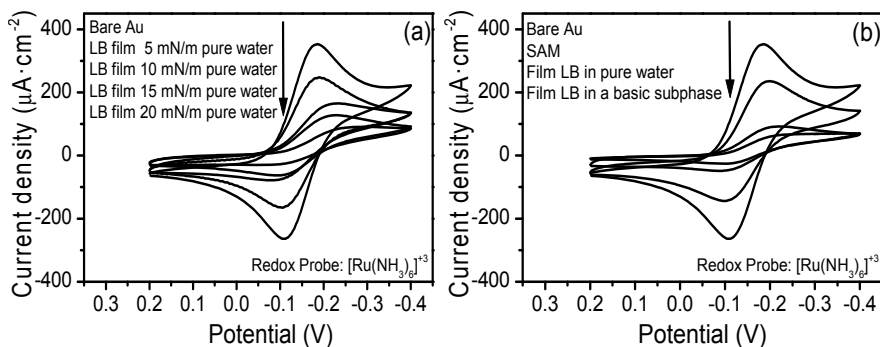


Figure 6. Cyclic voltammograms (CVs) of (a) a one-layer LB film of OPE2A (water subphase) deposited on a gold electrode at the indicated transference surface pressures. (b) Comparison of the blocking effect on the gold electrode of an LB film transferred at a surface pressure of $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ and a self-assembled film. CVs were recorded by immersing the gold substrate in a $1 \text{ mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and 0.1 M KCl aqueous solution using a scan rate of $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A Ag/AgCl saturated reference electrode was employed and the counter electrode was a Pt sheet.

Air-water interface:^[83]

$$\varepsilon = \frac{\Delta R}{2.303 \cdot 10^3 \cdot \Gamma \cdot \sqrt{R_w}} \quad (2)$$

Solution:

$$\varepsilon = \frac{A_b}{C \cdot \ell} \quad (3)$$

LB Films:

$$\varepsilon = \frac{A_b}{1000 \cdot \Gamma} \quad (4)$$

where Γ is the surface density given in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, R_w is the water reflectivity (0.02), A_b is the absorbance, C is the solution concentration, and ℓ is the cell width.

The LB film spectrum of LB films transferred from a water subphase is again red-shifted by ca. 17 nm compared to the solution spectrum (see Figure 7), and practically overlaps with the spectrum of the monolayers at the air-water interface (result not shown for clarity). In the case of films transferred from a basic substrate the spectrum is blue shifted by 14 nm with respect to the solution and again the LB film spectrum overlaps the reflection spectrum obtained on a basic subphase. These results indicate that the molecular arrangement at the air-liquid interface is retained when the films are transferred onto the solid support. Additionally, the difference in the apparent molar absorptivity of the molecule in solution and within the films provides quantitative information of the orientation of the dipole moment of transition and the normal to the surface as stated before. The results here obtained clearly indicate that OPE2A molecules are in a more vertical orientation with respect to the substrate when they are fabricated from a basic subphase compared to those fabricated from a water subphase. LB films that were prepared using a water subphase were incubated during 48 h in a NaOH solution (pH = 11.4) after which were thoroughly rinsed with water and dry. The maximum wavelength is then shifted to 324 nm, i.e., the initial red-shift with respect to the solution disappears. This result is consistent with the red-shift in films prepared onto pure water being due to the presence of lateral H-bonds between neighbouring molecules that disappear after exposition of the film to a basic media. The fact that after incubation of these films in a water subphase the peak is not shifted to 313 nm (position of the maximum wavelength for films prepared onto a basic subphase) may be attributable to a different orientation of the molecules in both films.

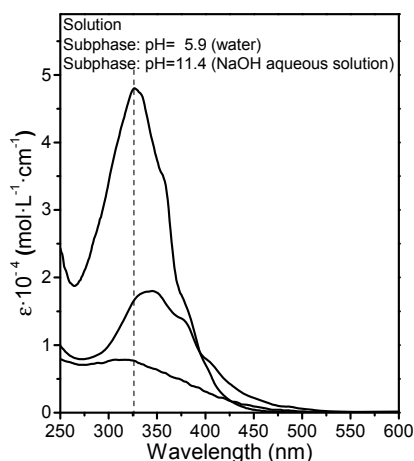


Figure 7. Molar absorptivity vs. wavelength for a monomolecular LB film of OPE2A transferred at $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ from a water and basic subphase as indicated in the figure labels and in a $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ 4:1 solution.

Table I shows additional evidence for the formation of a supramolecular structure within the L and the LB films. While the absorption maxima of L and LB films formed on an aqueous subphase (pH=5.9), where the carboxylic groups are expected to be

protonated, is red-shifted with respect to the solution spectrum in chloroform, the peaks of L and LB films prepared onto a basic subphase (NaOH) are slightly blue-shifted. In basic subphases the carboxylic groups are deprotonated and therefore no H-bonds between adjacent molecules are formed. In addition, it seems that the red shift observed for the LB films onto the water subphase may be favoured by the spatial organization of the film since the maximum absorption for cast films of this compound prepared from a chloroform solution appears at 317 nm, i.e., again blue-shifted with respect to the solution (328 nm). A LB film fabricated using pure water in the subphase was redissolved in chloroform. A significant blue shift (peak at 300 nm) of the solution compared to the spectrum of the solution was observed. After sonication of the solution of the redissolved film in chloroform for 10 min minutes the original spectrum of this compound in a chloroform solution was obtained. This phenomenon indicates that no chemical reaction has taken place but definitely significant aggregation effects occur in the monolayer. The initial blue-shift of the spectrum after redissolving the film prepared from a water subphase might be due to the rupture of hydrogen bonds between neighbouring molecules and the preservation of lateral π - π interactions that may lead to H-aggregates. These interactions are lost after sonication. The electrical properties of the LB films also seem to point towards a different structure for films transferred from a water and a basic subphase (vide infra).

Table I. Position of the main absorption peak, expressed in nm, for the indicated solution and films.

Solution (CHCl_3)	Cast Film	LB film	
		Basic subphase pH = 11.4	Water subphase pH = 5.9
328	317	313	345

Carboxylic acids readily form head to head dimers in solution and solid state through mutual hydrogen bonding, which provides an avenue through which to explore the nature of the carboxylic acid groups in films of OPE2A, and to gather further support for the notion of a supramolecular network linking the exposed $-\text{CO}_2\text{H}$ moieties in LB films of this compound. Monolayers of OPE2A prepared onto the two subphases were transferred onto QCM substrates by withdrawal of the substrates that were initially immersed in the subphase. The modified substrates were introduced into a behenic acid solution (see Figure 8) and the frequency change (Δf) of the QCM quartz resonator before and after the exposure of monomolecular OPE2A films to a behenic acid solution was determined ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH} \cdot 10^{-2} \text{ M}$ in CHCl_3). No frequency change was observed after 24 h incubation of the films transferred from a water subphase in the behenic acid solution. In contrast, after 4 hours of incubation of OPE2A films transferred from a basic subphase a frequency change of -27 Hz was recorded, which indicates, through application of the Sauerbrey equation, that one molecule of behenic acid has been deposited per molecule of OPE2A in the film. This result suggests that when OPE2A molecules are transferred from a water subphase the carboxylic acid remains protonated and lateral hydrogen bonds are formed which renders the $-\text{CO}_2\text{H}$ group insensitive to further H-bonding

interactions. These hydrogen bonds are strong enough to prevent surface binding of behenic acid to the OPE2A monolayer through direct hydrogen bonding. However, when OPE2A molecules are transferred from a basic subphase the carboxylic acid groups are deprotonated and consequently they are free to form face to face hydrogen bonds with behenic acid molecules (see Figure 8). Although this QCM experiment clearly shows a different nature in the state of the terminal carboxylic groups, depending on the subphase used, it does not provide information about the dissociation state of the carboxylic groups directly attached to the gold substrate.

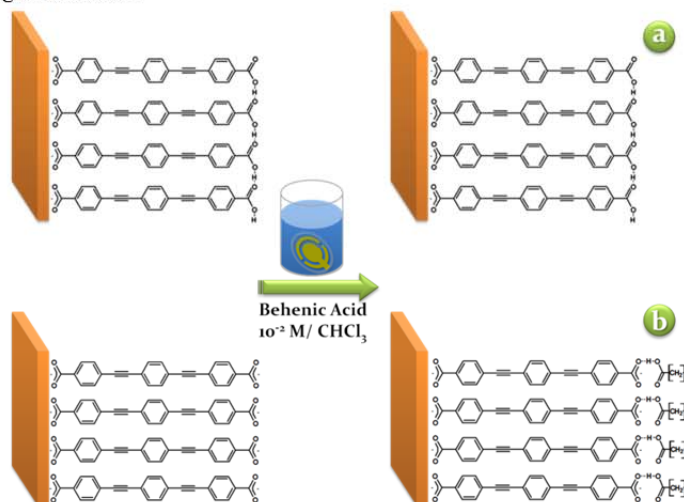


Figure 8. Scheme of monomolecular LB films deposited onto gold substrates and transferred from a water subphase (a) and a basic subphase (b) before and after incubation in a behenic acid solution according to the Quartz Crystal Microbalance experiments described in the text.

Figure 9 shows the XPS spectrum of the OPE2A powder as well as the spectra of OPE2A LB films transferred onto gold substrates from the two different subphases, in the C1s spectral region. The powder spectrum shows a peak at 288.8 eV corresponding to the carbon atom in the carboxylic (-COOH) moiety.^[84-90] Films of OPE2A molecules on gold substrates prepared from a basic subphase result in a peak attributable to the carboxylate carbon at 287.1 eV.^[91, 92] This clearly indicates that OPE2A is entirely deprotonated when transferred from a basic subphase. In contrast, the peak at 288.8 eV is preserved in LB films transferred from a water subphase with the peak at 287.1 eV being also observed. This result indicates that OPE2A contains both carboxylate and carboxylic groups when transferred from a water subphase, which, in combination with the data provided by the QCM experiments above described, suggests that the group attached to the gold substrate is deprotonated and chemisorbed as carboxylate, independently of the subphase used. In contrast, the other terminal carboxylic group remains protonated when the Langmuir film is prepared onto a pure water subphase and is deprotonated when a basic subphase is used. Further confirmation of these conclusions was provided by angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (AR-XPS). Representative C1s XPS spectra measured at two different take-off angles of 90° and 60° with respect to the surface are shown in Figure 10 for an OPE2A LB film prepared from pure water. From the AR-XPS spectra, it is clear that the intensity of the peak corresponding to the protonated carboxylic acid group, C_{COOH}, is larger while a decrease in the take-off angle results in a more prominent C_{COO⁻} peak. This result is consistent with the model presented in Figure 8 in which the

adsorbate group contacting the gold surface is likely to be the deprotonated carboxylic acid group while the terminal carboxylic acid remains protonated.

The electrical behaviour of these two types of films, i.e. LB films of OPE2A transferred from a pure water subphase and a basic subphase, was studied showing very significant differences that may also be explained by the different protonation state of the carboxylic groups in these films.

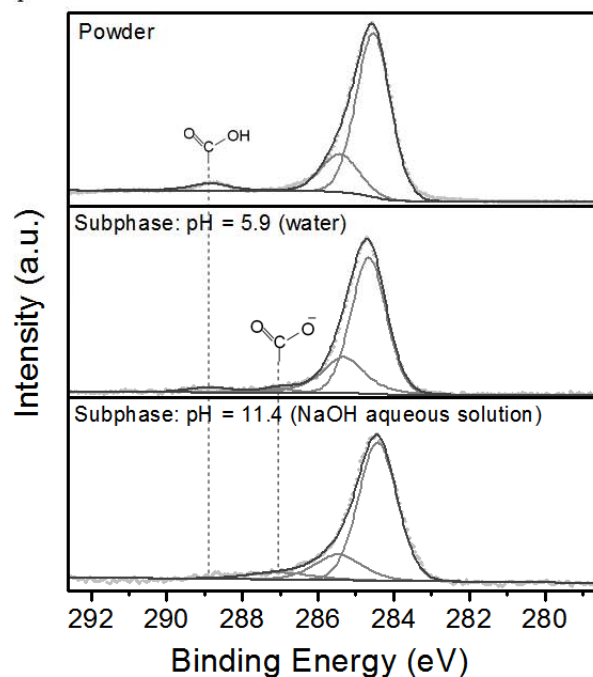


Figure 9. XPS spectra of C1s photoelectrons of OPE2A in powder and in LB films deposited onto gold substrates from a water and a basic aqueous subphase.

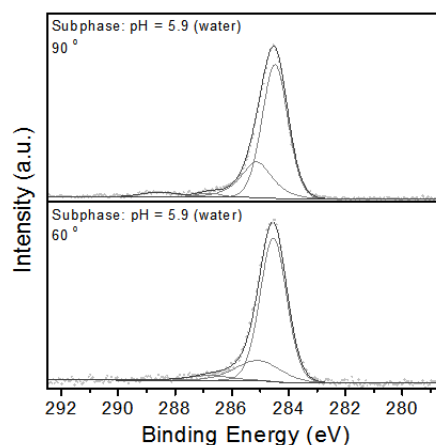


Figure 10. Angle resolved X-ray Photoelectron Spectra of a monomolecular LB film deposited onto a gold substrate from a pure water subphase using two different take-off angles, 90° and 60°.

To determine the electrical characteristics of a monomolecular LB film transferred onto gold substrates at 20 mN·m⁻¹ using pure water as subphase, *I-V* curves were recorded using a STM and averaged from multiple (ca. 420) scans at different locations on the substrate and using different samples to ensure the reproducibility and reliability of the measurements. Moreover, before recording the *I-V*

curves, both the thickness of the monolayer and the tip-substrate distance (s) should be estimated in order to position the STM tip just above the LB film and, thus, avoid either penetration of the STM tip into the film or the existence of a substantial gap between the STM tip and the monolayer. Using the attenuation of the Au4f signal from the substrate - as explained in the experimental section - the thickness of the LB films on the gold electrode was estimated to be (1.81 ± 0.05) nm, in good agreement with the determination of the tilt angle obtained from the UV-vis reflection spectra at the air-water interface. Once the thickness of the LB film is known, calibration of the tip-substrate distance is needed so that the STM tip can be placed at a known distance above the LB film. This estimation is achieved by converting the set-point parameters of the STM ($I_0 \equiv$ "set-point current" and $U_t \equiv$ "tip bias") to an absolute gap separation, as has been reported previously.^[93-95] To provide a reliable calibration of the tip-substrate distance, several $I(s)$ scans were recorded during the experiment, that is, with the LB film adsorbed on the substrate and using a set point current of 20 nA, this means, the tip was in the LB film. $I(s)$ scans used for this calibration did not show signs of wire formation (exponential decay of the current with the distance, without the presence of plateaux in the curve). Linear regression was used to determine the slope of $\ln(I)$ versus s in the I range that was relevant to the experiment. In this case, the average slope of the corresponding $\ln(I)/ds$ curves used to calculate the tip-substrate distance was 6.91 ± 1.37 nm⁻¹. This value is in good agreement with those reported for similar highly conjugated compounds incorporated in molecular films^[20, 26, 58] or for single molecules.^[21, 93] Using $U_t = 0.6$ V and $I_0 = 0.15$ nA as the set-point parameters, the initial tip-substrate distance is estimated as 1.82 nm. This value corresponds to the thickness of the monolayer. Therefore, using these set-point parameters the tip is positioned just above the monolayer. Meanwhile for higher set-point currents (for example, 0.6 nA ($s = 1.63$ nm)) the tip would be embedded within the monolayer and for lower set-point currents, the tip would not be in contact with the monolayer and, in this case, the tunneling current measured represents tunneling through both the monolayer and the gap which exists between the top of the monolayer and the tip. Figure 11.a shows a representative $I-V$ curve obtained for a one layer LB film using water as subphase at $U_t = 0.6$ V and $I_0 = 0.15$ nA. The profile of the $I-V$ curve is clearly symmetrical and exhibits an approximately sigmoidal profile over the full voltage region. Nevertheless, the $I-V$ curve becomes linear in the low voltage region (from -0.6 to +0.6 V), the ohmic region, where the conductance value is $0.26 \cdot 10^{-5} G_0$. This conductance value is significantly lower than other OPE derivatives assembled by the LB technique even when these OPE derivatives have different end groups.^[20, 26] This decrease in the conductance could be attributed to the presence of the carboxylic acid group that is used as linker to make the contact with the STM tip. Carboxylic acid groups promote a "supramolecular structure" within monolayers through lateral hydrogen bond interactions, which may also be synergistic with lateral π - π stacking. The lower conductivity for the carboxylic acid termination would then arise from the less effective contacting of this group to the gold STM tip when compared with the chemisorption bond formed between the carboxylate group and gold contacts.

A basic subphase (pH=11.4) was used to retain the under contacting group in its deprotonated carboxylate state. The thickness of the monolayer determined using the attenuation of the Au4f signal from

the substrate was 1.95 ± 0.05 nm. Taking into account that the average slope of the corresponding $\ln(I)/ds$ curves used to calculate the tip-substrate distance was 5.48 ± 0.89 nm⁻¹ using the set-point parameters $U_t = 0.6$ V and $I_0 = 1$ nA, the initial tip-substrate distance is 1.95 nm, which is in agreement with the thickness of the monolayer indicating that the tip is positioned just above the monolayer when these set-point parameters are used. Figure 11.b shows a representative $I-V$ curve obtained for a one layer LB film using a basic subphase at $U_t = 0.6$ V and $I_0 = 1$ nA. The profile of the $I-V$ curve is clearly symmetrical and exhibits an approximately sigmoidal profile over the full voltage region, although the $I-V$ curve becomes linear in the low voltage region (from -0.6 to +0.6 V), the ohmic region, where the conductance value is $1.75 \cdot 10^{-5} G_0$. This conductance value is similar or even larger than the conductance value obtained for other OPE derivatives assembled using the LB technique^[20, 58] or for single molecules.^[21, 93] In addition, Figure 11.b also shows an $I-V$ curve constructed from single molecule conductance (SMC) values for OPE2A obtained by using the $I(s)$ method at eight different bias voltage values. This $I(s)$ method developed by Haiss et al.^[15, 21, 96] has been used to determine the single-molecule conductance of molecular junctions. The SMC-curve coincides with the $I-V$ curve obtained for the LB film at 1 nA and 0.6 V indicating that with these parameters the STM tip is located directly above the LB film and electronically coupled to a single molecule. Both $I-V$ curves show a similarity, despite the different molecular surroundings in the two cases: in the LB film the molecules are packed together with neighbouring OPE2A molecules, whereas no such neighbours exist for the SMC determinations. The higher conductance for the COO-Au molecular junctions than COOH-Au junctions, supports the notion that the former are more effective in both their surface binding ability and in promoting electrical transmission of the junctions, which is in agreement with previous work.^[38]

The sigmoidal shape of both $I-V$ curves (using water or a basic subphase) is indicative of a non-resonant tunneling mechanism of transport through these metal-molecule-metal junctions. The Simmons model^[97] is one of the simplest tunneling barrier models which has been widely used for describing charge transport through metal | SAM or metal | LB film junctions.^[20, 56, 58, 98] In this model, the current I is defined as:

$$I = \frac{Ae}{4\pi^2 \hbar^2} \left\{ \left(\frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2\alpha \eta^{1/2}}{\hbar} \left(\frac{eV}{2} \right) s \right] - \left(\frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2\alpha \eta^{1/2}}{\hbar} \left(\frac{eV}{2} \right) s \right] \right\} \quad (5)$$

for which V is the applied potential, A is the contact area of the molecule with the gold surface (0.31 nm² and 0.25 nm² for a water subphase or basic subphase, respectively in concordance with the isotherms shown in Figure 3 at the surface pressure of 20 mN·m⁻¹), s is the width of the tunneling barrier, which was assumed to be the through-bond distance between the end groups in OPE molecular wire as calculated with a molecular modeling program (2.07 nm), Φ is the effective barrier height of the tunneling junction (relative to the Fermi level of the Au), α is related to the effective mass of the tunneling electron and m and e represent the mass and the charge of an electron. Φ and α are the parameters which are then used to best fit the $I-V$ data in Figure 11. Good agreement between the data and the model are obtained for $\Phi = 1.1$ eV and $\alpha = 0.41$ when water is

used as subphase and for $\Phi = 0.73$ eV and $\alpha = 0.34$ when a basic subphase is used. Firstly, it is worth emphasizing that Eq. 5, which is based on a very simple model of non-resonant tunneling, gives a reasonable description of our experimental I - V data, and it is therefore reasonable to assume that the mechanism of transport through these metal-molecule-metal junctions is non-resonant tunneling. Secondly, if we compare both Φ values we observe that they are different depending on the subphase used. Thus, for a basic subphase, $\Phi = 0.73$ eV which is in good agreement to the value obtained for similar OPE derivatives assembled by self-assembly^[56, 99] or by the LB technique.^[14, 19, 20, 26, 58] Meanwhile, when the subphase is water, the effective barrier height is $\Phi = 1.1$ eV, a higher value compared to the one obtained for a basic subphase and for other OPE derivatives.^[20, 56, 58, 99] Therefore, these results seem to indicate that the presence of protonated surface groups (-COOH) and consequent lateral hydrogen bonds within the monolayer decreases the conductance. This is attributed to a more compromised electrical contact between the STM tip and the carboxylic acid terminated surface.

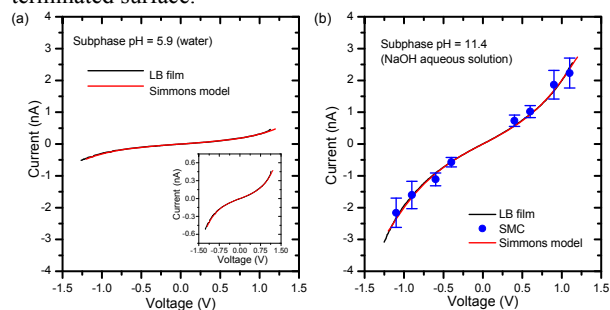


Figure 11. (a) I - V curve of a one layer LB film of OPE2A transferred onto Au(111) at $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ using as subphase water (black line) and fitting according to the Simmons equation, $\Phi = 1.1$ eV, $\alpha = 0.41$ (red line). The inset figure shows a magnification of the y -scale to observe in more detail the sigmoidal shape of the I - V graph. (b) I - V curve of a one layer LB film of OPE2A transferred onto Au(111) at $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ using a basic subphase (black line), from single molecule conductance values obtained by using the $I(s)$ method (blue circles) and fitting according to the Simmons equation, $\Phi = 0.73$ eV, $\alpha = 0.34$ (red line). The error bars represent the standard deviation. $U_t = 0.6$ V.

Conclusion

A symmetric acid terminal OPE derivative has been synthesized and assembled into well-packed monolayer films by means of the Langmuir-Blodgett technique which has shown itself as an adequate method for obtaining homogeneous films with a high surface coverage, which is better than those achieved by self-assembly technologies for this material. Langmuir films were prepared at the air-water interface using a pure water subphase and a basic subphase and characterized by surface pressure vs. area per molecule isotherms and Brewster angle microscopy, which revealed that OPE2A can form true monomolecular films at the air-water interface in both subphases in contrast to single acid substituted OPEs which only form three dimensional defect free monolayers on basic subphases. These monomolecular films were transferred undisturbed onto solid substrates with a transfer ratio close to 1. Both L and LB films of OPE2A fabricated onto a pure water subphase show a red-shift of the main absorption band with respect to the solution whilst films prepared onto a basic subphase exhibit a blue shift. A combination of QCM, XPS and UV-vis spectra experiments demonstrated that OPE2A was linked through a desprotonated carboxylic group to the gold substrate when the LB films are prepared from either a pure water or basic subphase. Monolayers fabricated onto a pure water subphase feature a

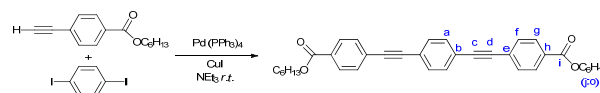
supramolecular structure due to lateral H-bond interactions through the terminal carboxylic groups. In contrast, these lateral H-bonds are not present in monolayers fabricated onto basic subphases.

Electrical characteristics of the LB films on gold substrates were obtained by recording I - V curves with a gold STM tip positioned just above the monolayer (as determined from calibration of the tip-to-substrate distance and knowledge of the thickness of the LB film determined from XPS measurements). These I - V curves and good Simmons model fits indicate that charge flow through the OPE2A metal-molecule-metal junction is via a non-resonant tunnelling mechanism. Importantly, it is concluded that the conductance in films prepared onto basic subphases is quite similar to the SMC values. However, LB films fabricated onto a pure water subphase exhibit conductances around seven times lower. This result has been attributed to the more effective electrical junctions formed between carboxylate groups and gold surfaces, as compared to carboxylic acid groups which also form lateral H-bond interactions that decrease the conductance values. Thus, modulation of conductance by pH and molecular structure control is achieved.

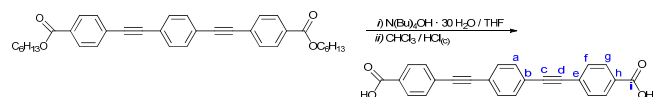
Experimental Section

General synthetic conditions

General conditions (syntheses) Synthetic reactions were carried out under an oxygen free nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. All reaction vessels were flame-dried before use. Triethylamine was purified by distillation over CaSO_4 . Other reagents were purchased commercially and used as received. Compound hexyl-4-(ethynyl)benzoate was prepared according to literature procedures.^[26] NMR spectra were recorded in deuterated solvent solutions on Bruker DRX-400 and Varian 500 spectrometers and referenced against solvent resonances (^1H , ^{13}C). ESI mass spectra were recorded using a TQD mass spectrometer (Waters Ltd, UK). Samples were ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) in analytical grade methanol. Thermal analyses were performed using a Perking Elmer Pyris thermo-gravimetric analyser (heating rate $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).



Preparation of dihexyl 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoate. To 25 mL Schlenk flask charged with NEt_3 (15 mL) with, hexyl-4-(ethynyl)benzoate (0.34 g, 1.5 mmol), 1,4-diodobenzene (0.25 g, 0.76 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.045 g, 0.040 mmol) and CuI (0.007 g, 0.037 mmol) were added and the resulting white suspension stirred at room temperature overnight. The precipitate was collected by filtration and washed thoroughly with hexane. The solids were dissolved in CH_2Cl_2 and filtered through silica gel. Solvent removal of the yellowish filtrate yielded the pure product as an off-white solid. Yield 0.30 g, 0.56 mmol, 75%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 (d, $J = 9$ Hz, 4H, g), 7.59 (d, $J = 9$ Hz, 4H, f), 7.54 (s, 4H, a), 4.33 (t, $J = 7$ Hz, 2H, j), 1.82 – 1.72 (m, 4H, k), 1.49 – 1.40 (m, 4H, l), 1.39 – 1.29 (m, 8H, m/n), 0.92 (t, $J = 7$ Hz, 6H, o). ^{13}C NMR $\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 166.2 (i), 131.9, 131.6 (f/g), 130.3 (h), 129.7 (a), 127.6, 123.2 (b/e), 91.9, 90.9 (c/d), 65.5 (j), 31.6 (k), 28.8 (l), 25.8 (m), 22.7 (n), 14.1 (o). ASAP-MS(+) (ASAP) (m/z) 451.19 (100, $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$), 534.28 (53, $[\text{M}]^+$).



Preparation of 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoic acid (OPE2A). To solution of dihexyl 4,4'-(1,4-phenylenebis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoate (0.05 g, 0.09 mmol) in THF (3 mL), $\text{N}(\text{Bu})_4\text{OH}\cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (0.30 g, 0.38 mmol) dissolved in THF (3 mL) was added. The resulting brown solution was stirred at room temperature for 30 minutes, taken to dryness and redissolved in CHCl_3 (2 mL). White solids precipitated upon addition of $\text{HCl}_{(g)}$ and sonication of the two phases. The precipitate was collected by filtration and washed with water (2×5 mL), acetone (2 mL) and Et_2O (5 mL) and dried in air. Yield 0.03 g, 0.08 mmol, 89%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 13.21 (br. s, 2H, j), 7.97 (d, $J = 8$ Hz, 4H, g), 7.67 (d, $J = 8$ Hz, 4H, f), 7.64 (s, 4H, a). ^{13}C NMR $\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$) δ 166.4 (i), 131.6, 131.4 (f/g), 130.8 (h), 129.3 (a), 126.0, 122.2 (b/e), 91.1, 90.6 (c/d). ESI-MS(–) (m/z) 183.3 (100, $[\text{M}-2\text{H}]^-$), 365.5 (34, $[\text{M}-\text{H}]^-$). TGA shows incomplete combustion (91%) at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Film fabrication and characterization. The films were prepared on a Nima Teflon trough with dimensions 720x100 mm², which was housed in a constant temperature (20±1 °C) cleaned room. A Wilhelmy paper plate pressure sensor was used to measure the surface pressure (π) of the monolayers. The sub-phase was Millipore Milli-Q, resistivity 18.2 M Ω -cm. To construct the Langmuir films a 1·10⁻⁵ M solution of OPE2A in chloroform:ethanol 4:1 (purchased from LabScan HPLC grade 99.8% and Panreac HPLC grade 99.5%, respectively) was spread using a Hamilton syringe held very close to the surface, allowing the surface pressure to return to a value close to zero between each addition. The use of ethanol (EtOH) in the spreading solvent serves to limit the formation of hydrogen-bonded carboxylic acid dimers and aggregates in solution prior to deposition.^[63] After waiting about fifteen minutes to allow the solvent to evaporate, slow compression of the film began at a speed of 0.022 nm²-molecule⁻¹-min⁻¹. Under these experimental conditions the isotherms were highly reproducible. The direct visualization of the monolayer formation at the air/water interface was studied using a commercial micro-Brewster angle microscopy (micro-BAM) from KSV-NIMA, having a lateral resolution better than 12 μ m. An ultraviolet-visible (UV-vis) reflection spectrophotometer, with a light source FiberLight DTM 6/50 and an absolute wavelength accuracy < 0.3 nm and a resolution (Raylight-criterion)>3 nm, was used to obtain the reflection spectra of the Langmuir films during the compression process.^[65]

The monolayers at the air-water interface were transferred onto solid supports at a constant surface pressure by the vertical dipping method (dipping speed was 3 mm·min⁻¹) onto gold or quartz substrates, which were carefully cleaned as described previously.^[100, 101] Quartz Crystal Microbalance (QCM) measurements were carried out using a Stanford Research Systems instrument and with AT-cut, α -quartz crystals with a resonant frequency of 5 MHz and circular gold electrodes patterned on both sides. UV-vis spectra of the LB films were acquired on a Varian Cary 50 spectrophotometer, and recorded using a normal incident angle with respect to the film plane.

Cyclic voltammetry (CV) experiments were carried out in an electrochemical cell containing three electrodes. The working electrode was made of a gold substrate modified by the deposited LB film, the counter electrode was a platinum sheet, and the reference electrode was Ag | AgCl | saturated KCl.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were acquired on a Kratos AXIS ultra DLD spectrometer with a monochromatic Al K α X-ray source (1486.6 eV) using a pass energy of 20 eV. To provide a precise energy calibration, the XPS binding energies were referenced to the C1s peak at 284.6 eV. The thickness of LB films on gold substrates was estimated using the attenuation of the Au4f signal from the substrate according to $I_{LB\ film} = I_{substrate} \exp(-d/\lambda \sin\theta)$, where d is the film thickness, $I_{LB\ film}$ and $I_{substrate}$ are the average of the intensities of the Au4f_{5/2} and Au4f_{7/2} peaks attenuated by the LB film and from bare gold, respectively, θ is the photoelectron take-off angle, and λ is the effective attenuation length of the photoelectron (4.2 ± 0.1 nm).^[99]

An Agilent STM running Picoscan 4.19 Software was used for the characterization of the electrical properties of the LB films. In these measurements the tip potential is referred to as U_t . STM tips were freshly prepared for each experiment by etching of a 0.25 mm Au wire (99.99%) in a mixture of HCl (50%) and ethanol (50%) at +2.4 V. Gold films employed as substrates were purchased from Arrandee®, Schroeder, Germany. These were flame-annealed at approximately 800-1000 °C with a Bunsen burner immediately prior to use. This procedure is known to result in atomically flat Au(111) terraces.

Acknowledgements

L.M.B., S.M., and P.C. are grateful for financial assistance from Ministerio de Ciencia e Innovación from Spain and fondos FEDER in the framework of projects CTQ2009-13024 and MAT2010-10846-E. P.J.L holds an EPSRC Leadership Fellowship. R.J.N. thanks EPSRC for funding. S.M. acknowledges his Ramón y Cajal position from Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain). L.M.B and J.C. acknowledge their grants from Banco Santander and Ministerio de Economía y Competitividad.

References

- [1] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- [2] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705.
- [3] J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529.
- [4] J. M. Beebe, V. B. Engelkes, L. L. Miller, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11268.
- [5] G. K. Ramachandran, T. J. Hopson, A. M. Rawlett, L. A. Nagahara, A. Primak, S. M. Lindsay, *Science* **2003**, *300*, 1413.
- [6] L. J. Richter, C. S.-C. Yang, P. T. Wilson, C. A. Hacker, R. D. van Zee, J. J. Stapleton, D. L. Allara, Y. Yao, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12547.
- [7] J. J. Stapleton, T. A. Daniel, S. Uppili, O. M. Carbarcos, J. Naciri, R. Shashidhar, D. L. Allara, *Langmuir* **2005**, *21*, 11061.
- [8] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. N. Steigerwald, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458.
- [9] S. Yasuda, S. Yoshida, J. Sasaki, Y. Okutsu, T. Nakamura, A. Taninaka, O. Takeuchi, H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7746.
- [10] B. Kim, J. M. Beebe, Y. Jun, X. Y. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970.
- [11] D. Venkataraman, Y. S. Park, A. C. Whaley, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 502.
- [12] G. Pera, A. Villares, M. C. Lopez, P. Cea, D. P. Lydon, P. J. Low, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 857.
- [13] S. Martín, W. Haiss, S. J. Higgins, P. Cea, M. C. Lopez, R. J. Nichols, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3941.
- [14] A. Villares, D. P. Lydon, P. J. Low, B. J. Robinson, G. J. Ashwell, F. M. Royo, P. Cea, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 258.
- [15] C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, S. Martin, R. J. Nichols, S. J. Higgins, V. M. Garcia-Suarez, C. J. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15647.
- [16] M. Kamenetska, M. Koentopp, A. C. Whalley, Y. S. Park, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, L. Venkataraman, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126803.
- [17] M. Paulsson, C. Krag, T. Frederiksen, M. Brandbyge, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 117.
- [18] C. Ko, M. Huang, M. Fu, C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756.
- [19] A. Villares, G. Pera, S. Martin, R. J. Nichols, D. P. Lydon, L. Applegarth, A. Beeby, P. J. Low, P. Cea, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2041.
- [20] G. Pera, S. Martin, L. M. Ballesteros, A. J. Hope, P. J. Low, R. J. Nichols, P. Cea, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398.
- [21] S. Martin, I. Grace, M. R. Bryce, C. S. Wang, R. Jitchati, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, C. J. Lambert, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9157.
- [22] S. Martin, W. Haiss, S. J. Higgins, R. J. Nichols, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2019.
- [23] A. Mishchenko, L. A. Zotti, D. Conlanthen, M. Bulrkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, M. Mayor, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 184.
- [24] B. Kim, S. H. Choi, X.-Zhu, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19864.
- [25] Y. Kim, T. J. Hellmuth, M. Bulrkle, F. Pauly, E. Scheer, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4104.
- [26] L. M. Ballesteros, S. Martin, M. C. Momblona, S. Marques-Gonzalez, M. C. Lopez, R. J. Nichols, P. J. Low, P. Cea, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9142.
- [27] D. Villaume, *Comptes Rendus Physique* **2008**, *9*, 78.
- [28] B. Mann, H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4398.
- [29] J. G. Kushmerick, D. B. Holt, J. C. Yang, J. Naciri, M. H. Moore, R. Shashidhar, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 086802.
- [30] H. Basch, R. Cohen, M. A. Ratner, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1668.
- [31] D. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **2006**, *442*, 904.
- [32] R. B. Pontes, A. R. Rocha, S. Sanvito, A. Fazzio, A. da Silva, J. Roque, *ACS Nano* **2011**, *5*, 795.
- [33] Y. Selzer, A. Salomon, D. Cahen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2886.
- [34] F. Rissner, D. A. Egger, L. Romaner, G. Heimel, E. Zojer, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6735.
- [35] H. P. Yoon, M. M. Maitani, O. M. Cabarcos, L. Cai, T. S. Mayer, D. L. Allara, *Nano Letters* **2010**, *10*, 2897.
- [36] S. N. Yaliraki, M. Kemp, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3428.
- [37] Y. An, C. Yang, M. Wang, X. Ma, D. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15756.
- [38] F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, N. J. J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (49), 15874.
- [39] W. Wang, L. Yu, *Langmuir* **2011**, *27*, 2084.
- [40] F. W. Del Rio, K. L. Steffens, C. Jaye, D. A. Fischer, R. F. Cook, *Langmuir* **2010**, *26*, 1688.
- [41] M. Kiguchi, H. Nakamura, Y. Takahashi, T. Takahashi, T. Ohto, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 22254.
- [42] W. Haiss, C. S. Wang, R. Jitchati, I. Grace, S. Martin, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, P. S. Jensen, R. J. Nichols, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2008**, *20*, 374119.
- [43] S. Martin, D. Z. Manrique, V. M. Garcia-Suarez, W. Haiss, S. J. Higgins, C. J. Lambert, R. J. Nichols, *Nanotechnology* **2009**, *20*.
- [44] C. S. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, S. Martin, R. J. Nichols, S. J. Higgins, V. M. Garcia-Suarez, C. J. Lambert, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15647.
- [45] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, *300*, 1384.
- [46] N. J. Tao, *Nat. Nano* **2006**, *1*, 173.
- [47] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350.
- [48] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605.
- [49] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 988.
- [50] F. R. F. Fan, J. P. Yang, L. T. Cai, D. W. Price, S. M. Dirk, D. V. Kosynkin, Y. X. Yao, A. M. Rawlett, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5550.
- [51] D. K. James, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4423.
- [52] U. H. F. Bunz, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 1.
- [53] W. P. Hu, H. Nakashima, K. Furukawa, Y. Kashimura, K. Ajito, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, K. Torimitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2804.
- [54] D. K. James, J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 33.
- [55] X. Yin, H. M. Liu, J. W. Zhao, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 094711.
- [56] Q. Lu, K. Liu, H. Zhang, Z. Du, X. Wang, F. Wang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861.
- [57] V. Kalinginedi, P. Moreno-Garcia, H. Valkenier, W. Hong, V. M. Garcia-Suarez, P. Buitier, J. L. H. Otten, J. C. Hummelen, C. J. Lambert, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5262.

- [58] L. M. Ballesteros, S. Martín, G. Pera, P. A. Schauer, N. J. Kay, M. C. Lopez, P. J. Low, R. J. Nichols, P. Cea, *Langmuir* **2011**, *27*, 3600.
- [59] H. Kaji, Y. Shimoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 1396.
- [60] S. Martín, P. Cea, G. Pera, M. Haro, M. C. Lopez, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *308*, 239.
- [61] G. Pera, A. Villares, M. C. López, P. Cea, D. P. Lydon, P. J. Low, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 857.
- [62] M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4259.
- [63] A. Villares, D. P. Lydon, L. Porres, A. Beeby, P. J. Low, P. Cea, F. M. Royo, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7201.
- [64] J. M. Pedrosa, M. T. Martín, L. Camacho, D. Möbius, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2583.
- [65] P. Cea, S. Martín, A. Villares, D. Möbius, M. C. López, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 963.
- [66] M. Haro, J. del Barrio, A. Villares, L. Oriol, P. Cea, M. C. Lopez, *Langmuir* **2008**, *24*, 10196.
- [67] Z. X. Tang, R. K. Hicks, R. J. Magyar, S. Tretiak, Y. Gao, H. L. Wang, *Langmuir* **2006**, *22*, 8813.
- [68] A. Villares, D. P. Lydon, B. J. Robinson, G. J. Ashwell, F. M. Royo, P. J. Low, P. Cea, *Surface Science* **2008**, *602*, 3683.
- [69] A. Villares, S. Martín, I. Giner, J. Diaz, D. P. Lydon, P. J. Low, P. Cea, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1508.
- [70] A. Villares, G. Pera, D. P. Lydon, M. C. Lopez, P. J. Low, P. Cea, *Colloid Surface A* **2009**, *346*, 170.
- [71] A. Villares, D. P. Lydon, L. Porrès, A. Beeby, P. J. Low, P. Cea, F. M. Royo, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7201.
- [72] X. Tang, T. W. Schneider, J. W. Walker, D. A. Buttry, *Langmuir* **1996**, *12*, 5921.
- [73] W. Hu, N. Zhu, W. Tang, D. Zhao, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2669.
- [74] W. Hu, Q. Yan, D. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7087.
- [75] K. Ikegami, *Current Applied Physics* **2006**, *6*, 813.
- [76] Y. Hirano, Y. Tokuoka, N. Kawashima, Y. Ozaki, *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *43*, 86.
- [77] C. Ouyang, S. Chen, B. Che, G. Xue, *Colloids. Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* **2007**, *301*, 346.
- [78] K. K. Karukstis, L. A. Perelman, W. K. Wong, *Langmuir* **2002**, *18*, 10363.
- [79] D. C. Barber, R. A. Freitag-Beeston, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4074.
- [80] G. Sauerbrey, *Z. Physik* **1959**, *155*, 206.
- [81] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559.
- [82] P. Cea, M. C. Lopez, S. Martín, A. Villares, G. Pera, I. Giner, *J. Chem. Edu.* **2009**, *86*, 723.
- [83] H. Grüniger, D. Möbius, H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3701.
- [84] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, MN, **1992**.
- [85] T. L. Marshbanks, H. K. Jugduth, D. W. N., E. I. Franses, *Thin Solid Films* **1993**, *232*, 126.
- [86] E. Frydman, H. Cohen, R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **1997**, *13*, 5089.
- [87] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *201*.
- [88] M. R. Alexander, S. Payan, T. Duc, *Surf. Interface Anal.* **1998**, *26*, 961.
- [89] S. W. Han, S. W. Joo, T. H. Ha, Y. Kim, K. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11987.
- [90] A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4541.
- [91] L. Pranger, A. Goldstein, R. Tannenbaum, *Langmuir* **2005**, *21*, 5396.
- [92] G. Liu, J. Liu, T. Böcking, P. K. Eggers, J. J. Gooding, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 136.
- [93] W. Haiss, C. S. Wang, I. Grace, A. S. Batsanov, D. J. Schiffrin, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, R. J. Nichols, *Nature Materials* **2006**, *5*, 995.
- [94] W. Haiss, S. Martin, E. Leary, H. van Zalinge, S. J. Higgins, L. Bouffier, R. J. Nichols, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 5823.
- [95] G. Sedghi, K. Sawada, L. J. Esdaile, M. Hoffmann, H. L. Anderson, D. Bethell, W. Haiss, S. J. Higgins, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8582.
- [96] W. Haiss, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Höbenreich, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294.
- [97] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **1963**, *281*, 1793.
- [98] H. B. Akkerman, R. C. G. Naber, B. Jongbloed, P. A. van Hal, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, B. de Boer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 11161.
- [99] K. Liu, G. Li, X. Wang, F. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4342.
- [100] S. Martín, P. Cea, C. Lafuente, F. M. Royo, M. C. López, *Surf. Sci.* **2004**, *563*, 27.
- [101] P. Cea, C. Lafuente, J. S. Urieta, M. C. López, F. M. Royo, *Langmuir* **1996**, *12*, 5881.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Revised: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online: ((will be filled in by the editorial staff))