

# Procesos de nucleación y autoensamblaje de moléculas orgánicas sobre superficies

Tesis doctoral  
Noel Orozco Corrales







TESIS DOCTORAL

**Procesos de nucleación y  
autoensamblaje de moléculas  
orgánicas sobre superficies**

Noel Orozco Corrales

Sevilla 2024



# Procesos de nucleación y autoensamblaje de moléculas orgánicas sobre superficies

**Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla**  
(Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla)

Memoria presentada para optar al grado  
de Doctor por la Universidad de Sevilla  
Sevilla, Octubre de 2024

**Noel Orozco Corrales**

Directores:

**Dr. Juan Pedro Espinós Manzorro**  
Profesor de Investigación del CSIC  
Inst. de Ciencia de Materiales de  
Sevilla

**Dr. Juan Ramón Sánchez Valencia**  
Científico Titular del CSIC  
Inst. de Ciencia de Materiales de  
Sevilla

**Dr. Richard M. Lambert**  
Profesor Emérito de la Universidad de  
Cambridge  
Departamento de Química



Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, en el grupo “Nanotechnology on Surfaces and Plasma”, bajo la dirección de Juan Pedro Espinós Manzorro, Juan Ramón Sánchez Valencia y Richard M. Lambert.

Las publicaciones producto de este trabajo son las siguientes:

- “*Sonogashira Cross-Coupling and Homocoupling on a Silver Surface: Chlorobenzene and Phenylacetylene on Ag(100)*”, Carlos Sanchez-Sanchez; Noé Orozco; Juan P. Holgado; Simon K. Beaumont; Georgios Kyriakou; David J. Watson; Agustin R. Gonzalez-Elipe; Leticia Feria; Javier Fernández Sanz; and Richard M. Lambert *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2, 940–947.
- “*Critical Role of Oxygen in Silver-Catalyzed Glaser–Hay Coupling on Ag(100) under Vacuum and in Solution on Ag Particles*”, Noé Orozco; Georgios Kyriakou; Simon K. Beaumont; Javier Fernandez Sanz; Juan P. Holgado; Martin J. Taylor; Juan P. Espinós; Antonio M. Márquez; David J. Watson; Agustin R. Gonzalez-Elipe; and Richard M. Lambert *ACS Catal.* **2017**, 7, 5, 3113–3120.



A mi madre, padre y hermano,

A Luci



## Agradecimientos

Ciertamente nunca creí que fuera a llegar este momento, la escritura de los Agradecimientos. Y bien puedo decir que esta creencia no carece de hechos que la respalden. Pero, a pesar de todo, tengo que reconocer que la realización de la tesis ha sido una gran experiencia, tanto científica como personalmente.

Realmente, si fuera estricto y me limitara a dar agradecimientos a las personas que han influido en la finalización de este trabajo, aparecería un número de personas del orden de la unidad. Pero creo que sería injusto menospreciar la ayuda que otras personas me han proporcionado, sin las cuales, no solo no hubiera finalizado la tesis, probablemente nunca hubiera entrado en contacto con la ciencia. Es por esto que debo extenderme en el tiempo para mostrar mi gratitud.

A mi madre, padre y hermano; especialmente a mi madre, por haberme animado siempre a hacer lo que me gustaba y aprovechar el tiempo. Y a mi gata Luci, que me acompañó (21 años) durante las etapas más importantes de mi vida, diría que me conoció más y sabía más física y matemáticas que muchas personas que conozco.

A mis profesores de bachillerato Paco y Eduardo, quienes me animaron a conocer un poco más el mundo de la física. Y más aún a mis amigos y compañeros Rafa, Dani, Julio e Iván.

En la universidad tuve la suerte de tener compañeros y profesores muy buenos. Algunos de esos profesores tuvieron un significativo impacto positivo en mí, las asignaturas que me impartieron acentuaron la curiosidad que, en parte, me había llevado hasta allí. Pero ese periodo no hubiera sido lo que fue sin mis amigos Juan, Manu, Josemi y Carmen; tardaré en olvidar esos desayunos con conversaciones interesantes donde no faltaban tonterías que nos hicieran reír.

Por otro lado, gracias a todos los amigos que montábamos en bmx. En concreto a Javi, Robe, Gus, Cabra, Kike, Luismi, Octavio, Nil y Roger (D. E. P). Y, cómo no, a Pere, quien me ayudó no sólo a montar al nivel que lo hacía, también a finalizar mis estudios universitarios.

Y en vísperas del final, el periodo de tesis. A Ana por haberme introducido en el mundo de la ciencia, a pesar de que cuando me llamó para una entrevista, yo estaba de viaje montando en bmx, le dije que no podía hablar porque estábamos entrando en Francia y perdería la cobertura.

Y finalmente mis directores de tesis. A Richard, por su ayuda, confianza, motivación y comprensión, podría poner varias anécdotas, pero sería hacer unos agradecimientos demasiado largos y aún me quedaría corto. A Juan Pedro, que, aun habiendo mostrado gran comprensión en situaciones difíciles también podría ser el mismísimo sargento de hierro, me ayudó y enseñó muchísimo en el laboratorio. Y por último a Juanra, que si no me hubiera ayudado como lo ha

hecho, esta tesis hubiera quedado en una simple anécdota que recordar, no como ejemplo a seguir, sino a huirlo. Pero gracias a él, y se lo agradezco enormemente, esta tesis ya no es una simple anécdota, es un ejemplo mayúsculo de lo que no hay que hacer; bromas aparte, muchísimas gracias por tu ayuda, comprensión y paciencia.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1.	Ciencia de superficies.....	3
1.2.	Superficies metálicas.....	4
1.3.	Adsorción de moléculas orgánicas y metal-orgánicas sobre superficies metálicas monocristalinas.....	6
1.4.	Reacciones químicas en superficies.....	8
1.4.1.	Reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira.....	8
1.4.2.	Reacción de homoacoplamiento Glaser-Hay.....	11
1.4.3.	Ftalocianinas metálicas y su procesado por plasma.....	13
1.5.	Objetivos.....	21
	Bibliografía.....	22
<b>2</b>	<b>Metodología.....</b>	<b>29</b>
2.1.	Ultra alto vacío.....	31
2.2.	Microscopio de barrido túnel (STM).....	33
2.2.1.	Fundamento teórico.....	33
2.2.2.	Dispositivo experimental.....	36
2.2.3.	Tratamiento de imágenes por transformada de Fourier rápida (FFT).....	40
2.3.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	43
2.3.1.	Desplazamiento químico.....	45
2.3.2.	Características espectrales.....	46
2.3.3.	Cuantificación.....	48
2.3.4.	Montaje experimental.....	49
2.4.	Espectrometría de masas (QMS).....	50
2.5.	Desorción a temperatura programada (TPD).....	52
2.5.1.	Montaje experimental.....	55
	Bibliografía.....	56
<b>3</b>	<b>Acoplamiento cruzado Sonogashira entre clorobenceno y fenilacetileno sobre Ag(100).....</b>	<b>59</b>
3.1.	Introducción.....	61
3.2.	Experimental y computacional.....	62

3.2.1.	Microscopía de Barrido Túnel (STM).....	62
3.2.2.	Desorción/reacción a temperatura programada (TPD/TPR) .....	64
3.2.3.	Simulaciones teóricas .....	66
3.3.	Resultados y discusión .....	67
3.3.1.	Resultados de STM .....	67
3.3.2.	Resultados de NEXAFS.....	77
3.3.3.	Resultados de simulación: cálculo de energías de adsorción de fenilacetileno y clorobenceno.....	79
3.3.4.	Resultados de desorción (TPD) y reacción (TPR) a temperatura programada .....	81
3.4.	Conclusiones.....	84
	Bibliografía .....	84
<b>4</b>	<b>Homoacoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno sobre Ag(100) .....</b>	<b>89</b>
4.1.	Introducción.....	91
4.2.	Experimental y computacional .....	93
4.2.1.	Microscopía de Efecto Túnel (STM) .....	93
4.2.2.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) .....	94
4.2.3.	Actividad Catalítica en disolución .....	96
4.2.4.	Cálculos computacionales .....	96
4.3.	Resultados y discusión .....	97
4.3.1.	Resultados de STM .....	97
4.3.2.	Resultados de DFT .....	107
4.3.3.	Resultados de XPS.....	107
4.3.4.	Discusión de resultados de UHV y cálculos DFT .....	110
4.3.5.	Resultados catalíticos en disolución con polvo de plata .....	111
4.4.	Conclusiones.....	114
	Bibliografía .....	114
<b>5</b>	<b>Crecimiento de Ftalocianina de zinc sobre Ag(100) y el efecto de tratamientos con plasma.....</b>	<b>119</b>
5.1.	Introducción.....	121
5.2.	Experimental .....	126
5.2.1.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	126

5.2.2. Microscopía de Barrido Túnel (STM).....	127
5.3. Resultados y discusión .....	127
5.3.1. Crecimiento de ftalocianina de zinc sobre Ag(100) .....	127
5.3.2. Tratamiento con plasma de una capa ultra fina de ZnPc.....	150
5.4. Conclusiones.....	157
Bibliografía .....	158
<b>6 Conclusiones generales.....</b>	<b>163</b>
<b>Apéndice 3.A - Modelo dipolar propuesto para estructuras de fenilacetileno sobre Ag (100) .....</b>	<b>169</b>
Bibliografía .....	178
<b>Apéndice 3.B - Resultados DFT de la adsorción de clorobenceno y fenilacetileno de forma individual sobre una superficie Ag(100) .....</b>	<b>179</b>
3.B.1 - Energía de adsorción de clorobenceno sobre una superficie de Ag(100).....	181
3.B.2 - Energía de adsorción de fenilacetileno sobre una superficie de Ag(100).....	185
<b>Apéndice 3.C - Estimación del orden de desorción en los experimentos TPD .....</b>	<b>189</b>
Bibliografía .....	194
<b>Apéndice 5.A - Calibración del espesor de los depósitos de ftalocianina de zinc realizados en el sistema XPS y STM.....</b>	<b>197</b>
5.A.1 - Sistema XPS.....	199
5.A.2 - Sistema STM .....	200
Bibliografía .....	200



# Capítulo 1

## Introducción



## 1.1. Ciencia de superficies

La ciencia de las superficies estudia los fenómenos físicos y químicos que ocurren en una interfase -separación de dos fases distintas-, incluyendo líquido-gas, sólido-líquido, sólido-gas y, la que atañe a esta Tesis, sólido-vacío.<sup>1</sup> La superficie juega un papel fundamental en la ciencia de materiales ya que es la responsable de numerosas propiedades como son la fricción, corrosión, ópticas o catalíticas, entre muchas otras.<sup>1</sup> Esta Tesis se enmarca en dicho campo, puesto que los estudios llevados a cabo están relacionados con reacciones físicas y químicas sobre superficies metálicas cristalinas.

Las técnicas de caracterización en las que se ha centrado esta Tesis son ampliamente usadas en el estudio de superficies: la microscopía de barrido túnel (STM) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La microscopía de barrido túnel proporciona información topográfica y de la densidad electrónica de los átomos de la superficie con resolución por debajo del Angstrom.<sup>2</sup> Esta técnica nos permite observar de forma directa cómo se organizan moléculas o átomos sobre una superficie y/o los cambios que puedan sufrir, por ejemplo, por tratamientos térmicos.<sup>3</sup> Por otro lado, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se utiliza fundamentalmente para obtener una caracterización composicional y química de la superficie,<sup>4</sup> aunque también proporciona información de los modos de crecimiento de moléculas.<sup>5</sup>

Los equipos usados de STM y XPS operan en condiciones de ultra alto vacío (UHV,  $P < 10^{-8}$  Torr). Estas condiciones son necesarias para disponer de una superficie completamente limpia el tiempo suficiente para la realización de los experimentos. Para comprender esto, es útil introducir el Langmuir (L), una unidad de exposición o dosis aplicada a una superficie que es muy utilizada en UHV. El Langmuir se expresa como la presión de gas en el sistema por el tiempo de exposición de la superficie. Es una unidad muy útil, ya que 1 L se corresponde con la dosis necesaria para que una superficie con un coeficiente de pegado igual a 1 (es decir, que cualquier molécula que choque con la superficie quedaría adsorbida), expuesta a una presión de gas determinada, quede cubierta completamente. En concreto, la formación de una monocapa requiere aproximadamente una exposición de 1 s a  $10^{-6}$  Torr, o sea,  $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ . En condiciones de UHV estándar en laboratorio ( $P < 10^{-10}$  Torr), el cubrimiento total de la superficie ocurriría en aproximadamente 3 horas, un tiempo suficiente para su caracterización.

Las experiencias desarrolladas en esta Tesis suponen el estudio de sistemas modelo en Ciencia de Superficies. Las experiencias se basan en el uso de una superficie monocristalina y su cubrimiento con moléculas en el orden de la monocapa: esto es, un cubrimiento con espesor de una sola molécula.<sup>6</sup> Los resultados obtenidos mediante este tipo de experimentos son de carácter

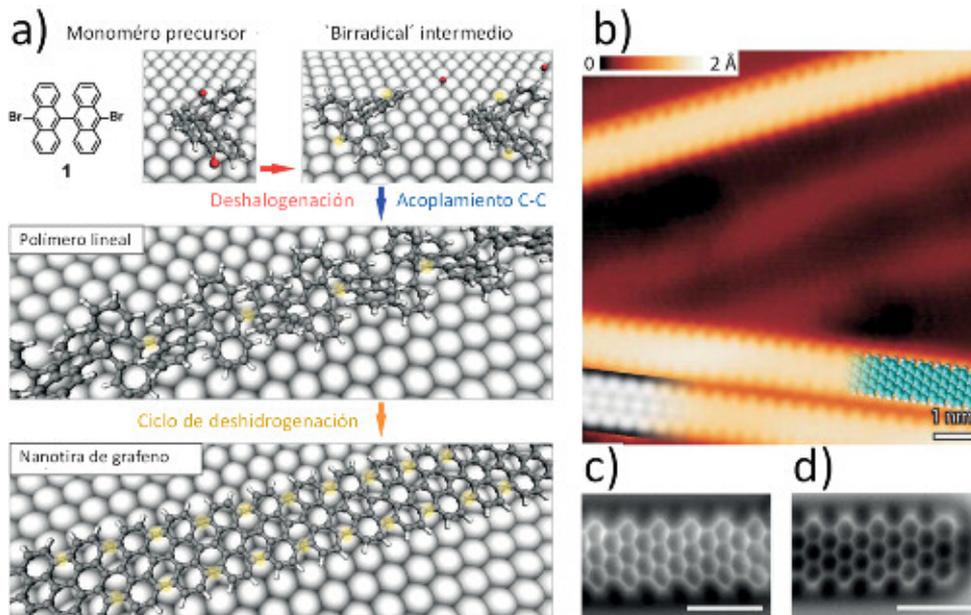
fundamental, puesto que en éstos se observan los efectos de las interacciones que se producen entre superficie-adsorbato (siendo el adsorbato la molécula depositada) y entre adsorbato- adsorbato. Aunque, las condiciones de estos sistemas distan notablemente de las condiciones prácticas e industriales donde se pretenden aplicar los resultados obtenidos, arrojan información muy relevante sobre los procesos fundamentales que acontecen en dichos sistemas a mayores escalas.<sup>7</sup> Las técnicas de microscopía de barrido túnel y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X siguen encontrando hoy día un amplio uso entre la comunidad científica. Tanto es así, que los campos donde se hace uso de la información proporcionada por dichas técnicas son muy variados. Ejemplos de ello son reacciones químicas en superficie,<sup>8</sup> catálisis y electrocatálisis,<sup>9</sup> procesos biológicos,<sup>10</sup> corrosión,<sup>11</sup> sensores de gases<sup>11</sup> o almacenamiento de energía,<sup>11</sup> entre otros. El interés científico en los estudios realizados en el campo de la Ciencia de Superficies y el tipo de información proporcionada por las técnicas de STM y XPS suponen el punto de partida de la presente Tesis Doctoral.

## 1.2. Superficies metálicas

Las superficies metálicas son objeto de gran interés debido a su gran variedad de aplicaciones, entre las que se encuentran, entre otros muchos ámbitos, la medicina,<sup>12</sup> ciencias medio-ambientales,<sup>13</sup> sensores,<sup>14</sup> catálisis,<sup>15</sup> o nanotecnología.<sup>16</sup> Estas superficies metálicas pueden encontrarse en forma nanoestructurada (como nanopartículas o nanohilos), que presentan una alta relación de átomos superficiales con respecto a los volumétricos, y le confieren propiedades muy interesantes. Existen numerosos ejemplos en la literatura en torno al estudio de nanomateriales metálicos en distintas aplicaciones como la catálisis heterogénea<sup>17</sup> y fotocatalisis,<sup>18</sup> médicas como la nanoteragnosis<sup>19</sup> (una mezcla de terapia y diagnosis) o la fototerapia,<sup>20</sup> o en el aprovechamiento de la luz solar,<sup>21</sup> entre muchas otras.

Los metales en forma de superficie extensa también son ampliamente utilizados en numerosas aplicaciones y dispositivos, como pueden ser baterías, sensores de gases o fotocatalizadores.<sup>22</sup> Por otro lado, en investigación fundamental, previa al desarrollo de una determinada aplicación, es común el uso de superficies extensas monocristalinas en condiciones de ultra alto vacío como sistemas modelo. Un ejemplo característico de la importancia de las superficies metálicas es en el campo de la fabricación *bottom-up* de nanomateriales 2D como el grafeno. El grafeno ha tenido una gran importancia en la última década a raíz del premio Nobel concedido a Andre Geim y Konstantin Novoselov por sus investigaciones sobre dicho material.<sup>23</sup> La forma unidimensional del grafeno, conocida como nanotiras de grafeno, tienen un gran potencial en el campo de la nanoelectrónica, ya que presentan un *bandgap* (no presente en el grafeno 2D) que

depende de su anchura y quiralidad.<sup>24</sup> La Figura 1.1, muestra un esquema de la síntesis de nanotiras de grafeno sobre un monocristal de Au(111) mediante el uso de un precursor molecular específicamente diseñado para dar lugar a una nanotira de tipo *Armchair* N=7 (a). La Figura 1.1 también muestra una imagen mediante STM de dicha nanotira de grafeno (b), así como dos imágenes por Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) en modo no contacto revelando la estructura esperada a lo largo de la tira (c) y en el borde (d).



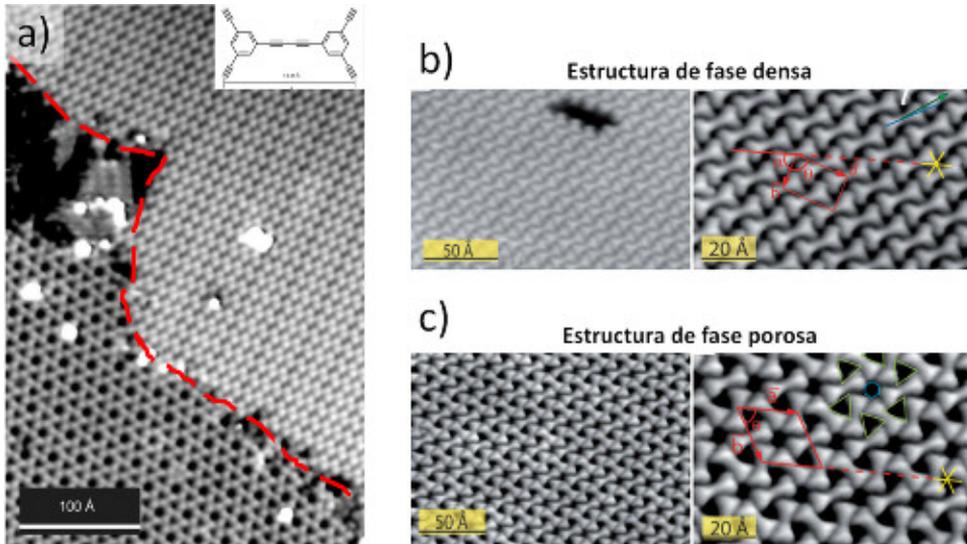
**Figura 1.1.** a) Esquema de la síntesis en la superficie de un monocristal de Au(111) de nanotiras de grafeno de tipo *Armchair* N=7. b) Imagen STM de dichas nanotiras de grafeno en Au (111) con modelo superpuesto (azul) y simulación STM (gris). c,d) Imágenes de AFM en modo no contacto que muestran el cuerpo y el final de las nanotiras, registrados a altura constante con la punta terminada en CO.<sup>24</sup>

Estos sistemas modelo de superficies metálicas monocristalinas también son usados en la fabricación de nanoestructuras para el almacenamiento de gases, electrónica molecular, o catálisis.<sup>25</sup> Un ejemplo concreto, y más relacionado con los estudios llevados a cabo en esta Tesis, es la catálisis heterogénea. En este campo, la estructura superficial es crucial para la cinética de reacción, lo cual se pone claramente de manifiesto en estos sistemas modelo en condiciones de ultra alto vacío sobre monocristales metálicos.<sup>26</sup> Dado que muchos sistemas catalíticos heterogéneos son complejos, numerosos autores han mostrado que estudios en estas condiciones pueden proporcionar información que no podría haber sido verificada en los propios sistemas reales.<sup>27</sup> Algunos ejemplos de estudios mediante esta técnica son la síntesis de amoníaco,<sup>28</sup> la reacción de Fischer-Tropsch,<sup>29</sup> el acoplamiento cruzado Sonogashira<sup>30</sup> o el homoacoplamiento de Hay-Glaser,<sup>31</sup> entre otros.

La orientación del monocristal (cara cristalina por la que está tallado) está íntimamente relacionada con su reactividad. Es por ello que en muchos estudios se utilizan monocristales de un mismo material con diferentes orientaciones de distinta reactividad para estudiar un mismo proceso en superficie. Por otro lado, la naturaleza química de la superficie es de vital importancia para que un determinado proceso pueda verse favorecido o incluso que no ocurra.<sup>32</sup> Dentro de la gran variedad de metales existentes, los metales nobles son de gran interés debido a su alta resistencia química, incluso a alta temperatura, y a sus propiedades catalíticas para facilitar y controlar la tasa de reacción.<sup>33</sup> La lista de metales nobles incluye el rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt), oro (Au) y plata (Ag).<sup>34</sup> Estos son usados en numerosos ámbitos como la biotecnología,<sup>35</sup> purificación de agua<sup>36</sup> o medicina,<sup>37</sup> entre otros. Un trabajo relevante llevado a cabo por Gourdon<sup>38</sup> relata varias experiencias en superficies de metales nobles sobre el autoensamblado supramolecular de polímeros y nanoestructuras 1D y 2D, así como sus potenciales aplicaciones. El denominador común de los estudios usados en esta Tesis ha sido la utilización como sustrato de un monocristal de Ag(100) en condiciones de UHV para el estudio de diferentes procesos en superficie.

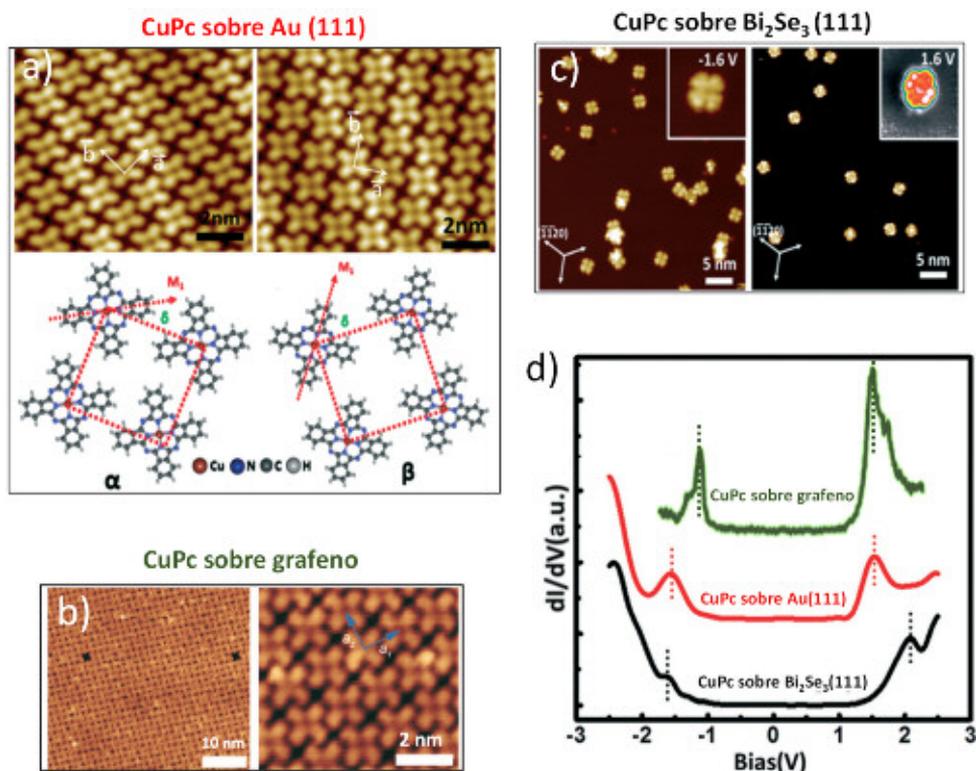
### 1.3. Adsorción de moléculas orgánicas y metal-orgánicas sobre superficies metálicas monocristalinas

Las moléculas orgánicas y metal-orgánicas juegan un papel crucial en numerosos procesos y reacciones superficiales, encontrando aplicaciones en numerosos ámbitos, como la electrónica orgánica,<sup>39</sup> electrocatálisis,<sup>40</sup> recubrimientos protectores,<sup>41</sup> sensores ópticos,<sup>42</sup> o producción de biomateriales.<sup>43</sup> Un trabajo más cercano a los realizados en esta Tesis es el llevado a cabo por Gao *et al.*<sup>44</sup> donde los autores estudian las reacciones en superficie de moléculas orgánicas como herramienta para la síntesis de nanoestructuras controladas. Para analizar dichas reacciones hacen uso precisamente de superficies monocristalinas de metales nobles, Ag y Au, en condiciones de ultra alto vacío y caracterizan la superficie mediante microscopía de barrido túnel. En otros trabajos, el uso de moléculas orgánicas, superficies monocristalinas de metales nobles y condiciones de ultra alto vacío dieron lugar a nuevas estructuras 1D y 2D basadas en carbono, diferentes al grafeno, tal como muestran las imágenes de STM de la Figura 1.2. Dicha figura presenta la coexistencia de dos fases (a), una porosa (c) y otra más densa (b) a partir de la misma molécula (véase estructura en a).<sup>45</sup> Esta metodología de autoensamblado de moléculas orgánicas demuestra su efectividad para la fabricación de nuevas estructuras con precisión atómica.<sup>45</sup>



**Figura 1.2.** a) Imagen STM que muestra la coexistencia de dos superestructuras separadas por una línea roja discontinua de la molécula mostrada en el recuadro superior derecho sobre la superficie Ag(111).<sup>45</sup> Imágenes a distintos aumentos de la estructura de fase densa (b) y de la fase porosa (c). Ambas fases se muestran coexistiendo en a) en la parte superior e inferior, respectivamente.

Otro tipo de molécula de interés científico y tecnológico son los compuestos metal-orgánicos como las ftalocianinas (Pc), que han despertado un gran interés debido, por ejemplo, a que muestran una gran variedad de propiedades funcionales en sistemas biológicos<sup>46</sup> y por sus propiedades optoelectrónicas que las hacen atractivas en el campo de la nanotecnología.<sup>47</sup> Una de las aplicaciones potenciales nanotecnológicas más exploradas es la fabricación de transistores orgánicos.<sup>48</sup> La interacción con el sustrato es especialmente relevante en este tipo de moléculas, ya que modifican las propiedades finales del depósito. Un ejemplo característico se puede encontrar en la deposición de ftalocianina de Cu (CuPc) sobre diferentes sustratos con simetría 6, Au(111), Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111) o grafeno.<sup>49</sup> La Figura 1.3 muestra cómo la deposición de CuPc sobre Au(111) (a) origina dos dominios distintos, que tienen simetría de reflexión la una de la otra, indicando una quiralidad estructural en una molécula y una superficie que son intrínsecamente no-quirales. La Figura 1.3 b-c) también muestra la deposición de la CuPc sobre un semimetal (b, grafeno) y sobre un aislante topológico (c, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), un aislante en bulk pero que presenta estados conductores en superficie. Estas moléculas ven modificadas sus propiedades electrónicas por interacción con el sustrato, siendo de especial relevancia para películas ultrafinas.<sup>49</sup> En ella puede verse como el *bandgap* o la diferencia energética entre el HOMO (el orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (el más bajo desocupado) es distinto en función de la naturaleza del sustrato (véase Figura 1.3 d).



**Figure 1.3.** a) CuPc sobre Au(111); arriba izquierda y derecha imágenes de STM de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente; abajo, esquema de las celdas unidad de dichas fases  $\alpha$  y  $\beta$ . b) Imágenes de STM de CuPc sobre grafeno a distintas magnificaciones. c) Imágenes de STM de una baja concentración de CuPc sobre  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  escaneados a voltaje negativo (izquierda) y positivo (derecha). d) Densidad de estados electrónicos locales (proporcional a  $dI/dV$ ) tomadas sobre el átomo de Cu de la CuPc sobre las diferentes superficies.<sup>49</sup>

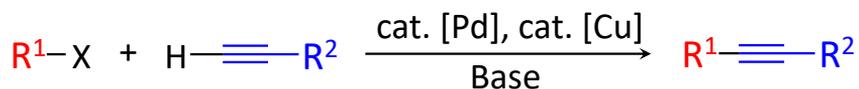
En esta Tesis, se han llevado a cabo dos tipos de estudios en ultra alto vacío sobre superficies metálicas monocristalinas: el primero, de reacciones químicas catalizadas en superficie y, el segundo, del crecimiento de moléculas metal-orgánicas, en concreto la ftalocianina de Zn (ZnPc). En este segundo caso, en lugar de modificar las propiedades de la molécula por interacción con el sustrato, nos hemos centrado en el efecto de tratamientos con plasmas oxidantes. Por ello, las secciones siguientes estarán divididas en dos: 1.4. Reacciones químicas en superficies y 1.5. Ftalocianinas metálicas y su procesado por plasma.

## 1.4. Reacciones químicas en superficies

### 1.4.1. Reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición son pilares básicos en el campo de la síntesis orgánica.<sup>50</sup> Entre estas, las reacciones de acoplamiento  $sp^2$ - $sp$  catalizadas por paladio con o sin la presencia

de cobre(I) entre haluros de arilo o vinilo y acetilenos terminales, han llegado a ser uno de los métodos más importantes para la formación de enlaces carbono-carbono.<sup>50</sup> Las reacciones de acoplamiento cruzado Sonogashira, un tipo concreto de reacciones de acoplamiento cruzado, se muestran en la Figura 1.4, cuyos productos son ampliamente utilizados como precursores en numerosos productos naturales, farmacéuticos y materiales moleculares orgánicos.<sup>50</sup>



R<sup>1</sup>: arilo o vinilo

R<sup>2</sup>: arbitrario

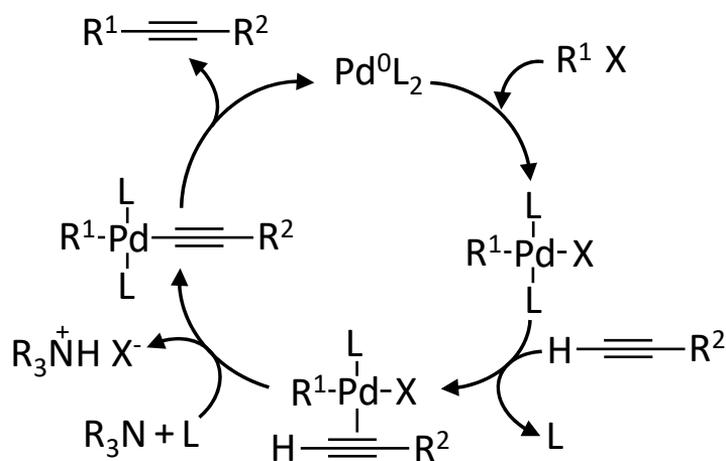
X: I, Cl, Br

**Figura 1.4.** Reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira.<sup>50</sup>

Los primeros estudios en este tema fueron llevados a cabo por Heck<sup>51</sup> y Cassar<sup>52</sup> de forma independiente en 1975. El procedimiento de Heck está basado en la reacción de Mizoroki-Heck entre un haluro insaturado y un alqueno para dar un alqueno sustituido. Dicha reacción de acoplamiento se realiza mediante complejos de fosfano-paladio como catalizador y trietilamina o piperidina como base y disolvente, respectivamente.<sup>51</sup> El procedimiento de Cassar incluye el uso de catalizadores de complejos de fosfano-paladio pero con metóxido de sodio como base y dimetilformamida (DMF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CHO) como disolvente.<sup>52</sup> En general, ambos métodos requieren temperaturas por encima de 100 °C. En ese mismo año, Sonogashira y Hagihara publicaron que añadiendo ioduro de cobre(I) se aceleraba enormemente la reacción, con lo que se podía llevar a cabo a temperatura ambiente.<sup>53</sup> Es por ello que el procedimiento de acoplamiento cruzado Sonogashira-Hagihara (más conocido como acoplamiento de Sonogashira) se ha convertido en el método más prominente en síntesis orgánica para la formación de enlaces carbono-sp<sup>2</sup>-carbono-sp.<sup>50</sup>

El uso de sales de cobre como co-catalizador en las reacciones de acoplamiento cruzado Sonogashira presenta distintas desventajas como son los riesgos medioambientales de los compuestos utilizados y su difícil recuperación.<sup>54</sup> La generación *in situ* de acetiluros de cobre bajo las condiciones de la reacción también genera productos de homoacoplamiento del alquino terminal (acoplamiento de Glaser)<sup>55</sup> junto con el producto principal de la reacción. Por ello, se han estudiado distintas estrategias sintéticas con cierto éxito, como el empleo de medios de reacción reductores, y se ha dedicado un gran esfuerzo en torno al desarrollo de métodos de acoplamiento que no requieran sales de cobre. En estos procesos se intenta siempre incrementar la reactividad del sistema catalítico sin la presencia de dichas sales de cobre.<sup>56</sup>

A pesar de su utilidad práctica, el mecanismo exacto de la reacción de Sonogashira es todavía desconocido. Aunque algunos autores sugieren un camino de reacción plausible basado en la identificación de algunas especies intermedias formadas en la reacción catalítica homogénea, la validación de este mecanismo requiere separar y caracterizar compuestos organometálicos intermedios en la mezcla, un aspecto que es técnicamente muy complicado. Por otro lado, se han desarrollado otras estrategias para estudiar la reacción de acoplamiento mediante catálisis heterogénea,<sup>57</sup> que permiten detectar intermedios de reacción organometálicos en la superficie del catalizador. Un mecanismo de reacción propuesto para la reacción libre de cobre se presenta en la Figura 1.5.<sup>50</sup>



L = fosfano, base, solvente o alquino

**Figura 1.5.** Mecanismo de reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira sin la presencia de cobre.<sup>50</sup>

Aunque esta reacción de Sonogashira en ausencia de cobre se ha estudiado fundamentalmente con paladio como catalizador, existen otros metales que actúan como tal en esta reacción, aunque presentan una problemática aún más compleja. González-Arellano *et al.*<sup>58</sup> observaron que la catálisis ocurre de manera heterogénea cuando se emplean nanopartículas de oro, encontrando además que el efecto del disolvente era poco significativo. Por otro lado, autores como Kanuru *et al.*<sup>59</sup> han realizado experiencias con yodobenceno y fenilacetileno usando un monocristal de Au(111) como catalizador en condiciones de ultra alto vacío. A partir de medidas de reacción a temperatura programada (TPR, Temperature Programmed Reaction) e imágenes de microscopía de barrido túnel, demostraron que dichos precursores reaccionan en la superficie de Au(111). Dicha reacción produce no solo bifenilo y difenildiacetileno como resultado del homoacoplamiento entre las moléculas de yodobenceno y fenilacetileno, respectivamente, sino la más relevante, la producción de difenilacetileno como producto de la reacción de

acoplamiento cruzado Sonogashira. Dichos experimentos sugerían que la reacción se produce en la frontera de las islas de los reactivos adsorbidos. Otros autores han logrado la formación de enlaces C-C usando plata monocristalina como catalizador bajo condiciones de ultra alto vacío. Aunque dichas experiencias no se basen en reacciones de acoplamiento cruzado propiamente dichas, en ellas uno de los reactivos es un grupo alquilo, como en la reacción de Sonogashira.<sup>60</sup> En concreto, Wu *et al.*<sup>60</sup> estudiaron la co-adsorción de CH<sub>3</sub>I y CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> sobre Ag(111) en ultra alto vacío, generándose CH<sub>2</sub> y Ag-CH<sub>3</sub> por descomposición térmica. Posteriormente, se producían grupos etilo enlazados al metal, que, mediante homoacoplamiento y acoplamiento cruzado con grupos alquilos sobre la superficie, produjeron butano y propano.<sup>60</sup>

Las reacciones de acoplamiento cruzado Sonogashira se utilizan en numerosos campos, como la electrónica molecular, optoelectrónica, y semiconductores,<sup>61</sup> dispositivos ópticos no lineales<sup>62</sup> o materiales electroactivos y fotosensibles.<sup>63</sup> Esta reacción también es clave en la síntesis de productos naturales y farmacéuticos,<sup>64</sup> así como en la síntesis de moléculas que actúan como unidades estructurales en la fabricación de nanoestructuras bidimensionales, tipo grafeno,<sup>65</sup> o tridimensionales, tipo fullereno.<sup>66</sup> En esta Tesis se ha abordado por primera vez el estudio de la reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira de clorobenceno y fenilacetileno sobre Ag(100) en condiciones de ultra alto vacío. Los resultados se presentan en el Capítulo 3.

### 1.4.2. Reacción de homoacoplamiento Glaser-Hay

La reacción de homoacoplamiento Hay-Glaser, conocida también como acoplamiento Glaser, se muestra en la Figura 1.6. Es la reacción de acoplamiento entre acetilenos más antigua, con una historia de más de 150 años, reportada por primera vez por Carl Andreas Glaser en 1869.<sup>67</sup> Clásicamente se lleva a cabo en dos etapas: la primera en presencia de sales de cobre y una base, que conlleva a la formación de acetiluro de cobre. La segunda, en presencia de un agente oxidante, como el oxígeno, que conduce al acoplamiento y la regeneración del cobre. La base suele ser amoníaco, y el disolvente, agua o etanol.

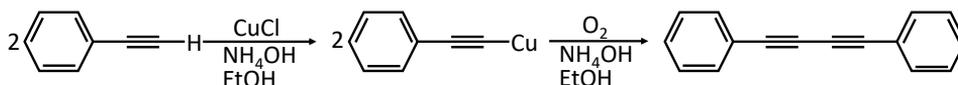


Figura 1.6. Reacción clásica de homoacoplamiento Glaser.

En sus comienzos, la reacción Glaser no encontró muchas aplicaciones, debido a que el proceso de purificación y aislamiento del acetiluro de cobre es complicado y costoso. Sin embargo, hoy día es una pieza clave en la síntesis de macrociclos, polímeros acetilénicos conjugados o procesos de reconocimiento molecular, entre otros.<sup>68</sup> La reacción original de Glaser se extendió a otros

compuestos orgánicos y sufrió numerosos cambios relacionados con el catalizador y los agentes oxidantes. Algunas de estas modificaciones fueron realizadas por autores como Baeyer en 1882,<sup>69</sup> Straus en 1905,<sup>70</sup> Zalkind y Aizicovich en 1937<sup>71</sup>, Reppe en 1955<sup>72</sup> y Eglinton y Galbraith en 1956.<sup>73</sup>

La modificación de la reacción original de Glaser que concierne a esta Tesis fue la realizada por Hay en 1962.<sup>74</sup> En esta variante, el acoplamiento acetilénico oxidativo se produce en presencia de tetrametiletilendiamina (TMEDA), cloruro de cobre(I) y O<sub>2</sub>. La elevada solubilidad de las especies reactivas en TMEDA es una de las grandes ventajas que proporciona este método.

Hasta hace apenas 10 años, tanto las reacciones de Glaser como sus modificaciones (como la de Hay) se habían reportado únicamente en disolución. El primer ejemplo de homoacoplamiento Glaser sobre una superficie cristalina en condiciones de ultra alto vacío fue llevado a cabo por Zhang *et al.*<sup>31</sup>, sobre Ag(111), usando microscopía de barrido túnel (STM) y simulaciones computacionales mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). Estos autores observaron que calentando el sistema 1,3,5-trietinilo-benceno (TEB) por encima de 330 K se producía una dimerización mediante acoplamiento Glaser.

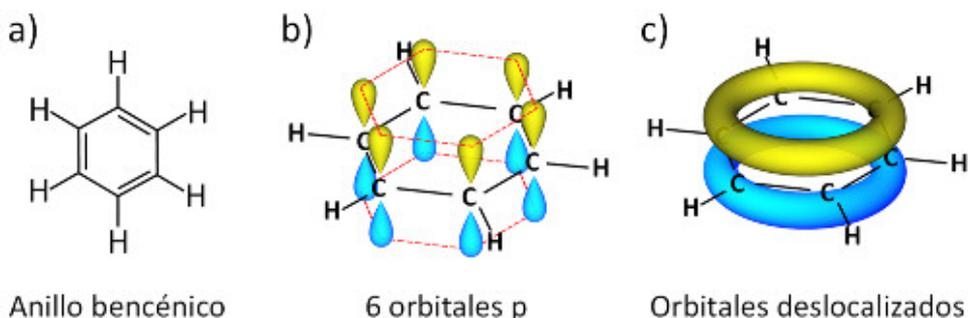
Por su parte, Eichhorn *et al.*<sup>75</sup> y Gao *et al.*<sup>44</sup> estudiaron la reacción del 1,4-dietinilbenceno sobre tres superficies monocristalinas distintas: Cu(111), Au(111) y Ag(111). En estos trabajos monitorizaron los diferentes productos formados y demostraron que el acoplamiento Glaser es sensible a la superficie, ya que la interacción del grupo alquilo con ésta afecta a su movilidad y por tanto a la tasa de reacción. Concretamente, demostraron que la superficie de Ag(111) produce una proporción menor de subproductos que la de Au (111), mientras que el Cu(111) es bastante ineficiente.<sup>44</sup> Otros autores han mostrado que los dietinilarenos adsorbidos sobre Au(111) presentan varios caminos de reacción, afectando a la selectividad del proceso.<sup>76</sup>

El acoplamiento Glaser se aplica en numerosos procesos de química supramolecular y de polímeros y representa un procedimiento viable para la formación de enlaces carbono-carbono. Los productos de este acoplamiento pueden ser, por ejemplo, macrociclos, además de una gran variedad de tipos de moléculas con usos en electrónica, óptica, electroquímica o investigación farmacéutica.<sup>68</sup> Concretamente, en esta Tesis se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de homoacoplamiento Hay-Glaser de fenilacetileno sobre Ag(100) en condiciones de ultra alto vacío. Los resultados se presentan en el Capítulo 4.

### 1.4.3. Ftalocianinas metálicas y su procesado por plasma

#### 1.4.3.1. Crecimiento de moléculas con conjugación $\pi$

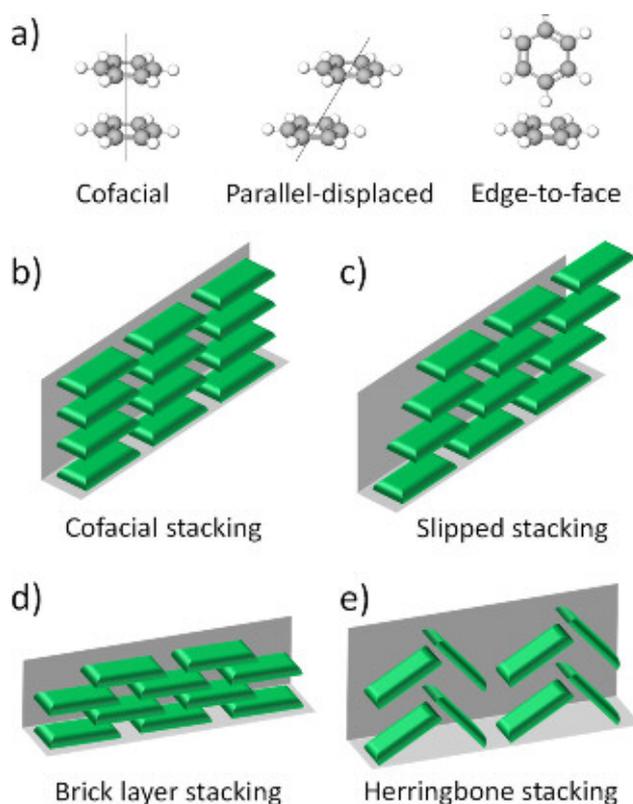
Desde el descubrimiento de los polímeros conductores en la década de los 70, que llevó a Alan. J. Heeger, Alan. G. MacDiarmid, y Hideki Shirakawa a ser laureados con el Premio Nobel de Química en el año 2000, se ha dedicado un esfuerzo cada vez mayor a la ciencia y tecnología de moléculas con conjugación  $\pi$  (también denominadas  $\pi$ -conjugadas). Desde el punto de vista químico, un sistema conjugado es aquel formado por enlaces dobles y simples alternados. Un ejemplo representativo de molécula  $\pi$ -conjugada es la molécula de benceno, que se muestra en la Figura 1.7. Dicha molécula presenta 6 orbitales p conectados entre ellos que dan lugar a electrones deslocalizados arriba y abajo del plano de la molécula. Las propiedades que muestran estos sistemas los hace atractivos para una multitud de aplicaciones en campos como la optoelectrónica, fotónica, energía o sensores.<sup>77</sup> La gran ventaja de las moléculas  $\pi$ -conjugadas frente a sus equivalentes funcionales inorgánicos, es la maleabilidad de sus propiedades a nivel molecular.<sup>77</sup>



**Figura 1.7.** Molécula de benceno donde: a) la conjugación presenta enlaces simples y dobles alternados, b) cada átomo de C suministra un orbital p perpendicular al plano de la molécula (en amarillo y azul), y c) los orbitales p hibridados producen los orbitales electrónicos deslocalizados (en amarillo y azul).

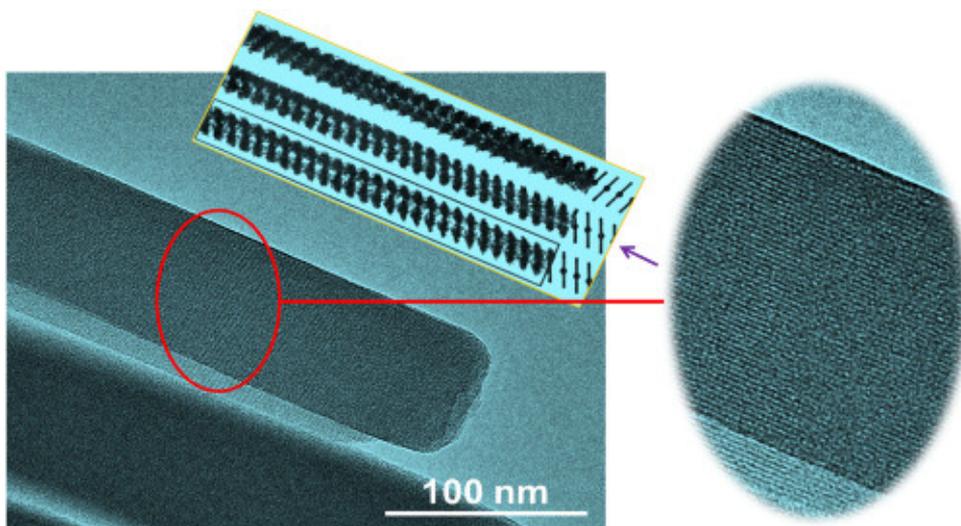
Los primeros ejemplos en la literatura sobre el crecimiento de monocristales orgánicos unidimensionales (1D) son los formados por moléculas con conjugación  $\pi$ .<sup>78</sup> Esta interacción del apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en moléculas conjugadas es tan importante, que dirige el crecimiento unidimensional mediante auto-ensamblado. Volviendo a tomar como ejemplo la molécula de benceno, la Figura 1.8 muestra las geometrías básicas por interacción molecular de dímeros de benceno (a) y crecimientos monocristalinos habituales (b-e). Los nanomateriales unidimensionales compuestos por este tipo de moléculas son de gran interés para la ciencia y la nanotecnología y presentan aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.<sup>79</sup> Las nanoestructuras 1D inorgánicas han sido mucho más estudiadas que sus análogas orgánicas. Sin embargo, estas últimas presentan numerosas ventajas, como pueden ser la gran variedad de estructuras

moleculares disponibles para la optimización de propiedades, su alta flexibilidad y bajo costo de fabricación, alta fotoconductividad o la exhibición de efectos ópticos no lineales.<sup>80</sup> Además, la nanoestructuración 1D de moléculas conjugadas provoca que los portadores de carga posean una alta movilidad en la dirección del apilamiento.<sup>81</sup> Estas nanoestructuras 1D pueden ser nanohilos o nanotiras basadas en moléculas como los perilenos,<sup>82</sup> ftalocianinas y porfirinas,<sup>83</sup> entre otras. En general, el crecimiento de nanohilos orgánicos se ha logrado usando tres metodologías: deposición en disolución,<sup>84</sup> uso de *templates*<sup>85</sup> y procesos de deposición y transporte de vapor.<sup>83</sup> Los métodos en disolución presentan dificultades en el control de tamaño, forma o fase cristalina de los nanohilos fabricados; el uso de *templates*, que hay que eliminar finalmente, añade la posibilidad de contaminación de la muestra.<sup>83</sup> Por ello, una de las metodologías más prometedoras es la deposición física en fase vapor (PVD), una técnica de deposición en vacío donde se sublima un compuesto, que es condensado sobre el sustrato sin sufrir ningún tipo de alteración química.



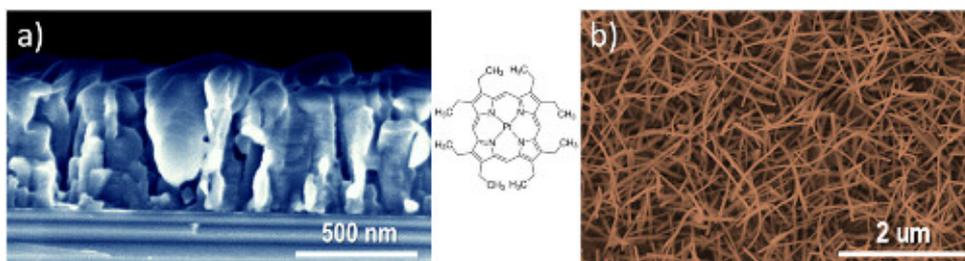
**Figura 1.8.** a) Geometrías básicas por interacción molecular de dímeros de benceno: cofacial, parallel-displaced y edge-to-face. Cuatro fases cristalinas típicas de moléculas conjugadas pequeñas: b) herringbone stacking, c) slipped stacking, d) brick layer stacking y e) cofacial stacking.<sup>86</sup>

En los últimos años y en especial en el grupo de investigación “Nanotechnology on Surfaces and Plasma” donde se enmarca esta Tesis, se han desarrollado procedimientos para la fabricación de nanoestructuras 1D basadas en moléculas  $\pi$ -conjugadas mediante deposición en vacío por PVD.<sup>83,87</sup> Estas nanoestructuras 1D crecen en forma de nanohilos o nanocintas monocristalinas. La Figura 1.9. muestra un nanohilo de ftalocianina donde es posible ver los planos moleculares a lo largo de su eje principal.



**Figura 1.9.** Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo claro de nanohilos de ftalocianina y un aumento de la sección de los mismos. La imagen inserta muestra el apilamiento de las ftalocianinas en la nanoestructura.<sup>88</sup>

El mecanismo de crecimiento de autoensamblado de estas nanoestructuras 1D por PVD viene determinado por la interacción de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  (intrínseca a la molécula orgánica). Sin embargo, como se ha demostrado en numerosos estudios previos, requiere la presencia de sitios de nucleación tales como defectos, superficies rugosas o nanopartículas metálicas.<sup>83,89,90</sup> Son de hecho estas últimas las que más se han utilizado en el grupo de investigación, en concreto nanopartículas de plata, por lo que el estudio del crecimiento de molécula conjugadas sobre este metal son cruciales para el entendimiento último de los procesos que tienen lugar durante la nucleación. Más aún, el tratamiento con plasmas oxidantes (detallado en la siguiente sección) de estas nanopartículas favorece la formación de nanohilos, activando los sitios de nucleación y aumentando el número de nanoestructuras 1D sintetizadas.<sup>83</sup> La Figura 1.10 muestra el crecimiento de la octaetil porfirina de Pt (PtOEP) sobre un sustrato plano sin la presencia de defectos ni rugosidad (Si(100) monocristalino) (a) y sobre ese mismo sustrato decorado con nanopartículas de plata previamente tratadas con plasma oxidante (b).



**Figura 1.10.** Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una película delgada policristalina (a) y de nanohilos orgánicos (b) de la molécula de PtOEP (se muestra en el centro).<sup>91,92</sup>

#### 1.4.3.2. Procesado por plasma de porfirinas y ftalocianinas metálicas

Un plasma es un gas ionizado que contiene iones positivos, negativos, electrones y partículas neutras. Cuando un gas se somete, por ejemplo, a un aumento temperatura, los choques entre sus partículas darán lugar a la separación de los electrones produciéndose un gas ionizado, es decir, un plasma. El plasma es considerado como el cuarto estado de la materia ya que posee propiedades muy diferentes al de un gas no ionizado.

Los plasmas se encuentran en la naturaleza: por ejemplo, más del 99% del universo visible (estrellas, medios interestelares y chorros procedentes de objetos astrofísicos) está en estado de plasma. En el laboratorio, el plasma se genera de muchas formas distintas: a través de colisiones de partículas rápidas con átomos, fotoionización mediante radiación electromagnética, o la ruptura eléctrica ante una diferencia de potencial elevada. En los plasmas existen muchas especies químicas, entre las que se pueden encontrar de forma genérica especies neutras, radicales, especies excitadas (las cuales emiten un fotón para desexcitarse), iones positivos y negativos, y, debido a las colisiones entre las distintas especies, radicales cargados y diradicales.<sup>93</sup>

Los plasmas se pueden clasificar en tres categorías según su equilibrio termodinámico:<sup>94</sup>

- **Plasmas en equilibrio térmico.** La temperatura de los electrones, de los iones y de las especies neutras son idénticas en un plasma en equilibrio térmico. El ejemplo más característico de plasmas en equilibrio térmico es el de las estrellas, que no son más que reactores naturales de fusión, o reactores artificiales como el de confinamiento magnético (como el Tokamak) o inercial (con haces láser).
- **Plasmas fuera del equilibrio térmico.** La temperatura de los electrones es considerablemente más alta que la de los iones y neutros. Los plasmas fuera del equilibrio térmico se generan usualmente mediante campos electromagnéticos como descarga corona, arco, descarga acoplada capacitiva o inductivamente, etc. Este tipo de plasma se utiliza en numerosas aplicaciones, incluyendo

microelectrónica, ingeniería ambiental, aeronáutica y aeroespacial, biomedicina, tecnología textil y química analítica.<sup>95</sup>

- **Plasma en equilibrio térmico local.** La temperatura de los electrones, iones y neutros están en el mismo rango. La temperatura de los iones en este tipo de plasmas se encuentra entre 3.000–10.000 K (0.4-1 eV), que es mucho más alta que la del plasma fuera del equilibrio térmico. En cambio, la temperatura de sus electrones es mucho más baja (0.4-1 eV) en comparación con los 2-10 eV de los plasmas fuera del equilibrio. El plasma de equilibrio térmico local puede generarse mediante arcos DC y RF, o mediante una antorcha acoplada inductivamente. Se utilizan en tecnología de celdas fotovoltaicas, modificación de superficies de biomateriales o en ingeniería de materiales basados en titanio para osteointegración.<sup>96</sup>

En esta Tesis se ha utilizado un plasma fuera del equilibrio térmico, también conocido como plasma frío. Este tipo de plasmas son los más extendidos en el procesamiento de materiales y modificación superficial ya que, debido a la temperatura mucho más baja de los iones y neutros, se pueden inducir reacciones químicas a temperaturas muy bajas, incluso a temperatura ambiente. En concreto, los plasmas fríos son ampliamente utilizados en la industria en síntesis de recubrimientos, principalmente óxidos metálicos, como por ejemplo en la deposición química en fase vapor asistida por plasma.<sup>97</sup>

Durante las últimas décadas ha aumentado el interés en la deposición controlada de sistemas nanoestructurados de metales y óxidos metálicos soportados por sus aplicaciones en áreas como fotónica, fotovoltaica, almacenamiento de energía y nanosensores, entre otras.<sup>98,99</sup> Entre las metodologías de deposición disponibles destacan las de vacío, cuya evolución en los últimos años permiten obtener porosidad, microestructura y estructura bajo diseño, así como un control preciso en la composición y funcionalización superficial. Además, las metodologías de síntesis en vacío permiten su escalabilidad industrial y presentan numerosas ventajas tales como la baja cantidad de subproductos generados, no precisan disolventes, se pueden automatizar de manera directa y son compatibles con la tecnología actual de semiconductores basados en Si.<sup>100,101</sup>

Las metodologías de deposición en vacío asistidas por plasma cobran una importancia especial en este contexto, ya que permiten obtener estructuras porosas en sustratos sensibles a la temperatura.<sup>97</sup> Un ejemplo característico del uso del plasma en la deposición de películas delgadas y nanoestructuras es la técnica de deposición química en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) asistida por plasma, que permite la fabricación de sistemas metálicos y óxidos. La CVD es una técnica de deposición en vacío donde el sustrato es expuesto a gases o compuestos volátiles los cuales reaccionan y/o se descomponen en la superficie de un sustrato produciendo un depósito de un nuevo compuesto. Las reacciones

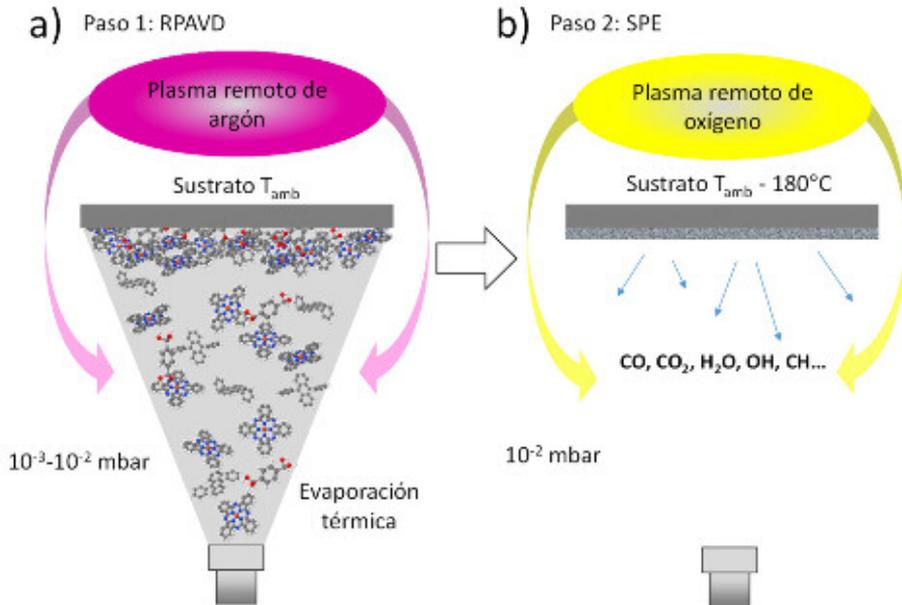
en los procesos CVD se producen mediante la activación de los precursores gaseosos. Los diferentes métodos de activación definen las diferentes técnicas CVD: activación térmica (CVD convencional), por plasma, o por luz.<sup>102</sup> En la técnica CVD activada por plasma (PECVD por sus siglas en inglés), un campo eléctrico intenso produce un plasma que activa las moléculas presentes en el reactor, llevándolas a un estado más reactivo. Como consecuencia de ello, se obtiene un aumento notable de la tasa de reacción, lo que permite llevar a cabo la deposición a una temperatura más baja que en otros métodos en ausencia de plasma. Inicialmente la técnica PECVD fue desarrollada dentro del campo de la microelectrónica, para la síntesis de conductores, semiconductores y aislantes, y posteriormente se extendió a otros campos como la óptica, los cubrimientos protectores y cerámicos, y sensores.<sup>102</sup>

El grupo donde se ha llevado a cabo esta Tesis ha desarrollado en los últimos años una nueva metodología de deposición basada en el uso de precursores sólidos, en concreto moléculas organometálicas con conjugación  $\pi$  como porfirinas y ftalocianinas, y su procesado por plasma para fabricar metales y óxidos metálicos con un gran control microestructural. El uso de ftalocianinas y porfirinas metálicas como precursores sólidos presenta numerosas ventajas operativas frente al CVD o PECVD como son: i) bajas temperaturas de sublimación, así como una alta estabilidad; ii) son inocuos en comparación con los precursores organometálicos estándar (baja toxicidad, no son inflamables); iii) son precursores disponibles comercialmente, de fácil producción en grandes volúmenes; iv) existen una amplia variedad de cationes de la serie de metales de transición; v) se pueden depositar multicapas por deposición secuencial; y vi) el método es extensible a otros complejos metálicos funcionales sublimables. Además, presentan la ventaja adicional mencionada en la sección anterior, ya que estas moléculas se pueden usar como unidades estructurales para la fabricación de nanoestructuras orgánicas unidimensionales.

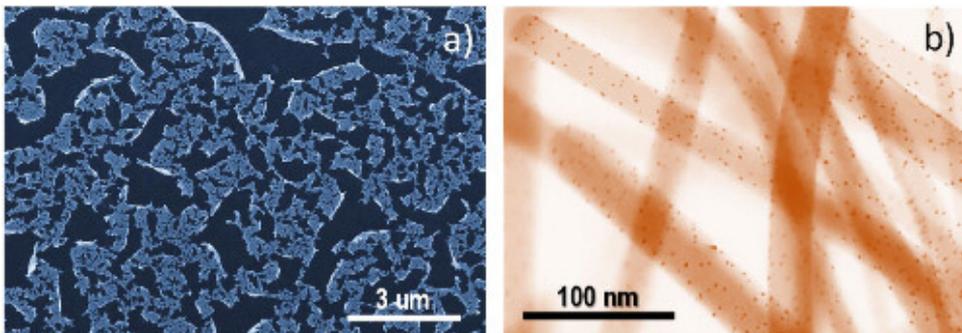
El proceso se muestra en el Esquema 1.1. En primer lugar, la deposición de estas moléculas puede llevarse a cabo en presencia de plasma, dando lugar a la metodología desarrollada por el grupo y bautizada como deposición en vacío asistida por plasma remoto (Paso 1: RPAVD<sup>103,104</sup> por sus siglas en inglés). En segundo lugar, las películas se someten a un tratamiento de “etching” suave mediante plasma (Step 2: Soft Plasma Etching, SPE), en las que se elimina la parte orgánica dando lugar a películas o nanoestructuras compuestas de metales u óxidos metálicos funcionales.<sup>105</sup>

Como se mostró en la Figura 1.10, la deposición de estas moléculas conjugadas permite obtener tanto depósitos policristalinos como nanohilos orgánicos. La Figura 1.11 muestra cómo el tratamiento con plasma oxidante de estas muestras (las mismas mostradas en la Figura 1.10) produce la formación de láminas conductoras metálicas (a) y, en condiciones más suaves, a la formación

de nanopartículas en la superficie de los nanohilos (b).<sup>89,91</sup> Además, controlando la intensidad del tratamiento con un plasma de oxígeno sobre los nanohilos orgánicos se puede controlar la rugosidad de los mismos, construir sistemas ramificados con dos o más nanohilos orgánicos conectados<sup>89</sup> con aplicaciones potenciales en catálisis, dispositivos de memoria o electroluminiscentes.<sup>106</sup> Aunque aquí se han mostrado ejemplos de nanoestructuras de platino, se han fabricado por esta metodología películas y nanopartículas metálicas de Zn, Co, Pd, Cu, Fe, entre otros.<sup>89,91,105</sup>



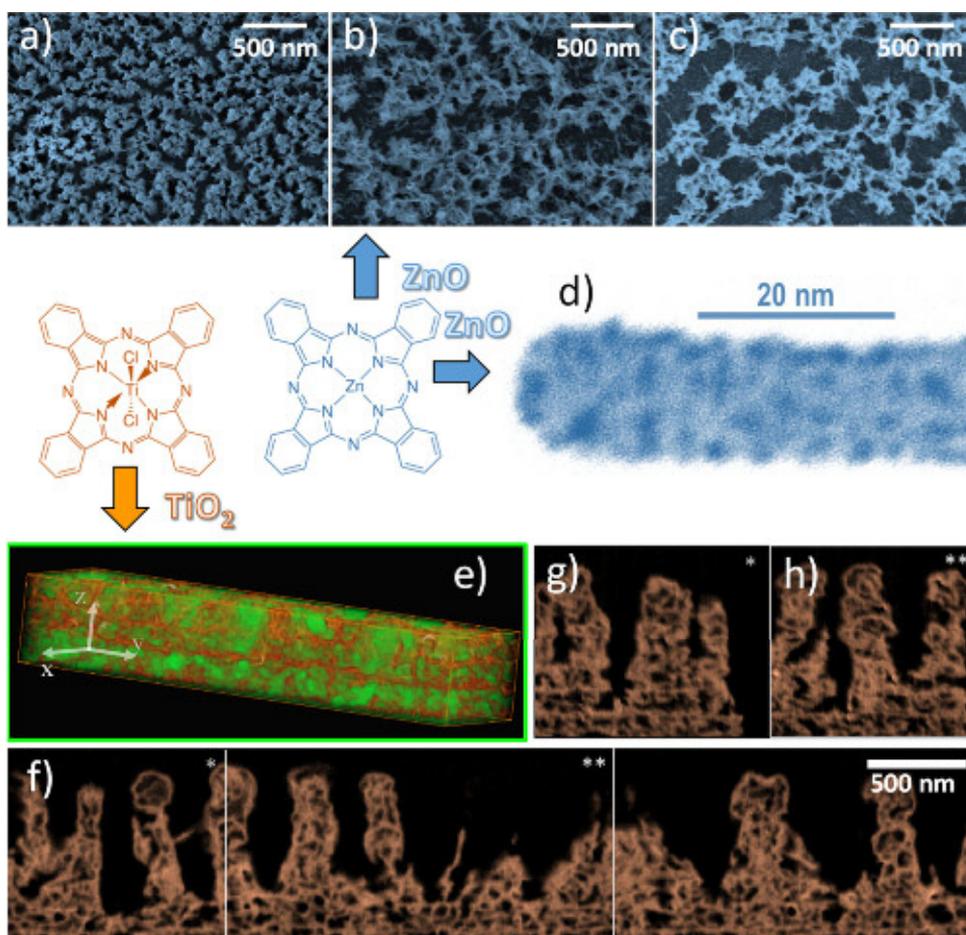
**Esquema 1.1.** Deposición en vacío asistida por plasma remoto (Paso 1: Remote Plasma-Assisted Vacuum Deposition, RPAVD) y tratamiento de “etching” suave mediante plasma (Paso 2: Soft Plasma Etching, SPE).<sup>105</sup>



**Figura 1.11.** Imágenes SEM (a) y TEM (b) del tratamiento con plasma oxidante de las muestras de la Figura 1.10.

La metodología desarrollada también permite la fabricación de nanoestructuras porosas de óxidos metálicos. Tal como muestra la Figura 1.12 a-d) el tratamiento con plasma de depósitos de ftalocianina de Zn (ZnPc) permite

obtener estructuras muy similares a las mostradas anteriormente, desde láminas ultraporosas hasta nanopartículas de ZnO.<sup>103</sup> Esta metodología se puede extrapolar a otros óxidos, como el TiO<sub>2</sub>. Un ejemplo de ello se muestra en la reconstrucción 3D por la técnica de haces de iones focalizados (FIB) de la Figura 1.12 e-h), donde se puede observar la alta porosidad de las estructuras sintetizadas. En concreto, estas láminas ultraporosas de ZnO y TiO<sub>2</sub> mostradas en la Figura 1.12 presentan porosidades muy elevadas, que pueden alcanzar valores



**Figura 1.12.** a)-c) Imágenes SEM de películas delgadas de ZnPc sometidas a tratamientos con plasma oxidante. d) Imagen TEM de un nanohilo monocristalino de ZnPc tratado con plasma oxidante.<sup>103</sup> e)-h) Reconstrucción 3D por FIB de una película delgada de CITiPc sometida a tratamiento de plasma oxidante: e) reconstrucción de un volumen de la película; f) sección de un plano yz de e); g) y h) secciones perpendiculares al plano yz en las posiciones \* y \*\* de la imagen f).<sup>105</sup>

superiores al 90%.<sup>103,105</sup> Hay que resaltar que mediante el control del espesor y microestructura iniciales, así como los diferentes post-tratamientos con plasma, se pueden fabricar nanoestructuras de óxidos metálicos “a la carta” con porosidad, microestructura y composición ajustables.<sup>103</sup>

Aunque el uso de plasmas oxidantes tiene numerosos fines relacionados con el procesado de materiales y nanoestructuras, en esta Tesis nos centraremos fundamentalmente en el estudio del efecto del plasma en:<sup>90</sup>

1. Tratamiento superficial para la oxidación de metales nobles, en concreto la plata, con el objetivo de modificar la adsorción y crecimiento de ftalocianinas. Estudios previos del grupo han demostrado que el plasma juega un papel fundamental en la funcionalización superficial de los sustratos, favoreciendo el crecimiento de nanohilos orgánicos de moléculas  $\pi$ -conjugadas sobre nanopartículas metálicas, indicando un incremento de los centros de nucleación.<sup>83,89,90,107</sup>
2. Oxidación de moléculas metal-orgánicas para la síntesis de óxidos metálicos de tamaño y porosidad controlada, tales como los que se han mostrado en esta sección (véase Figura 1.12).<sup>103,105</sup>

Por ello, en el Capítulo 5 de esta Tesis se ha propuesto el estudio fundamental mediante XPS y STM del crecimiento de ZnPc sobre superficies de Ag pretratadas con un plasma oxidante y el efecto de estos plasmas sobre una capa de ZnPc depositada sobre plata metálica monocristalina.

## 1.5. Objetivos

En base a lo expuesto anteriormente, el objetivo general de esta Tesis se enmarca en el estudio de procesos físico-químicos entre superficies metálicas monocristalinas y moléculas orgánicas o metal-orgánicas de interés en distintos campos, tales como la electrónica, catálisis, biotecnología y fotónica, entre otros. Los objetivos específicos han sido los siguientes:

- Estudio de la reacción de homoacoplamiento y acoplamiento cruzado Sonogashira entre fenilacetileno y clorobenceno sobre Ag(100) en condiciones de ultra alto vacío.
- Estudio de la reacción de homoacoplamiento Hay-Glaser de fenilacetileno sobre Ag(100) y el papel del oxígeno en dicha reacción, tanto en condiciones de ultra alto vacío como en condiciones prácticas.
- Estudio de los efectos del tratamiento con plasma en dos aspectos: cómo afecta el pretratamiento con plasma oxidante a un sustrato de Ag(100) al modo de crecimiento de una molécula con conjugación  $\pi$ , en concreto ftalocianina de zinc; y el efecto de un tratamiento con plasma sobre una capa ultra fina de ftalocianina de zinc sobre Ag(100).

## Bibliografía

1. Prutton, M. *Introduction to Surface Physics*. (Clarendon Press, Oxford, 2002).
2. Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. (Oxford University Press, New York, 2021).
3. Snezhkova, O. *et al.* Iron phthalocyanine on Cu(111): Coverage-dependent assembly and symmetry breaking, temperature-induced homocoupling, and modification of the adsorbate-surface interaction by annealing. *J. Chem. Phys.* **144**, 094702 (2016).
4. Watts, J. F. & Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. (J. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; New York, 2003).
5. Spencer, B. F. *et al.* Inelastic background modelling applied to hard X-ray photoelectron spectroscopy of deeply buried layers: A comparison of synchrotron and lab-based (9.25 keV) measurements. *Appl. Surf. Sci.* **541**, 148635 (2021).
6. Guo, Q., Ma, Z., Zhou, C., Ren, Z. & Yang, X. Single Molecule Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Focus Review. *Chem. Rev.* **119**, 11020–11041 (2019).
7. Choi, J. I. J., Kim, T.-S., Kim, D., Lee, S. W. & Park, J. Y. *Operando* Surface Characterization on Catalytic and Energy Materials from Single Crystals to Nanoparticles. *ACS Nano* **14**, 16392–16413 (2020).
8. Eren, B. *et al.* Reaction of CO with Preadsorbed Oxygen on Low-Index Copper Surfaces: An Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study. *J. Phys. Chem. C* **119**, 14669–14674 (2015).
9. Wei, J., Liao, W., Lei, J., Yau, S. & Chen, Y.-X. Electrified Interfaces of Pt(332) and Pt(997) in Acid Containing CO and KI: As Probed by in Situ Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **122**, 26111–26119 (2018).
10. Szklarczyk, M. Application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and a functional near infrared spectroscopy (fNIRS) in medicine. *Eur. J. Transl. Clin. Med.* **4**, 86–93 (2021).
11. Addepalli, S. Industrial applications of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in India. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **231**, 11–42 (2019).
12. Basova, T. V., Vikulova, E. S., Dorovskikh, S. I., Hassan, A. & Morozova, N. B. The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials. *Mater. Des.* **204**, 109672 (2021).
13. Zou, Y. *et al.* Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 7290–7304 (2016).
14. Khramov, I., Shaidullin, R. & Ryabushkin, O. Metal-coated fiber sensor for laser radiation power measurements. *Opt. Eng.* **58**, 1 (2019).
15. Wan, H., Bagger, A. & Rossmesl, J. *Electrochemical Nitric Oxide Reduction on Metal Surfaces*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 21966-21972 (2021).
16. V. Grayli, S. *et al.* Scalable, Green Fabrication of Single-Crystal Noble Metal Films and Nanostructures for Low-Loss Nanotechnology Applications. *ACS Nano* **14**, 7581–7592 (2020).

17. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **118**, 4981–5079 (2018).
18. Ong, C. B., Ng, L. Y. & Mohammad, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81**, 536–551 (2018).
19. Chen, H., Zhang, W., Zhu, G., Xie, J. & Chen, X. Rethinking cancer nanotheranostics. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17024 (2017).
20. Li, J. & Pu, K. Development of organic semiconducting materials for deep-tissue optical imaging, phototherapy and photoactivation. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 38–71 (2019).
21. Kundu, S. & Patra, A. Nanoscale Strategies for Light Harvesting. *Chem. Rev.* **117**, 712–757 (2017).
22. Huang, A. *et al.* A review of recent applications of porous metals and metal oxide in energy storage, sensing and catalysis. *J. Mater. Sci.* **54**, 949–973 (2019).
23. Geim, A. K. Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 851–862 (2011).
24. Talirz, L., Ruffieux, P. & Fasel, R. On-Surface Synthesis of Atomically Precise Graphene Nanoribbons. *Adv. Mater.* **28**, 6222–6231 (2016).
25. Kodama, K., Jinnouchi, R., Takahashi, N., Murata, H. & Morimoto, Y. Activities and Stabilities of Au-Modified Stepped-Pt Single-Crystal Electrodes as Model Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4194–4200 (2016).
26. Karakurt, B., Kocak, Y. & Ozensoy, E. Enhancement of Formic Acid Dehydrogenation Selectivity of Pd(111) Single Crystal Model Catalyst Surface via Brønsted Bases. *J. Phys. Chem. C* **123**, 28777–28788 (2019).
27. Reece, C., Redekop, E. A., Karakalos, S., Friend, C. M. & Madix, Robert. J. Crossing the great divide between single-crystal reactivity and actual catalyst selectivity with pressure transients. *Nat. Catal.* **1**, 852–859 (2018).
28. Qian, J., An, Q., Fortunelli, A., Nielsen, R. J. & Goddard, W. A. Reaction Mechanism and Kinetics for Ammonia Synthesis on the Fe(111) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6288–6297 (2018).
29. Li, Y. *et al.* Atomically Defined Iron Carbide Surface for Fischer–Tropsch Synthesis Catalysis. *ACS Catal.* **9**, 1264–1273 (2019).
30. Johansson, N. *et al.* Sonogashira cross-coupling over Au(1 1 1): from UHV to ambient pressure. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 444005 (2017).
31. Zhang, Y.-Q. *et al.* Homo-coupling of terminal alkynes on a noble metal surface. *Nat. Commun.* **3**, 1286 (2012).
32. Copley, R. L. *et al.* Copper is highly effective for the epoxidation of a “difficult” alkene, whereas silver is not. *Surf. Sci.* **578**, L85–L88 (2005).
33. Fan, Z. & Zhang, H. Crystal phase-controlled synthesis, properties and applications of noble metal nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 63–82 (2016).
34. Wiberg, E., Wiberg, N. & Holleman, A. F. *Inorganic Chemistry*. (Academic Press ; De Gruyter, San Diego : Berlin ; New York, 2001).

35. Malekzad, H., Sahandi Zangabad, P., Mirshekari, H., Karimi, M. & Hamblin, M. R. Noble metal nanoparticles in biosensors: recent studies and applications. *Nanotechnol. Rev.* **6**, 301–329 (2017).
36. Kowalska, E., Endo, M., Wei, Z., Wang, K. & Janczarek, M. Noble Metal Nanoparticles for Water Purification. in *Nanoscale Materials in Water Purification* 553–579 (Elsevier, 2019).
37. Rai, M., Ingle, A. P., Gupta, I. & Brandelli, A. Bioactivity of noble metal nanoparticles decorated with biopolymers and their application in drug delivery. *Int. J. Pharm.* **496**, 159–172 (2015).
38. Gourdon, A. On-Surface Covalent Coupling in Ultrahigh Vacuum. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6950–6953 (2008).
39. Widdascheck, F., Hauke, A. A. & Witte, G. A Solvent-Free Solution: Vacuum-Deposited Organic Monolayers Modify Work Functions of Noble Metal Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1808385 (2019).
40. Zheng, Y., Jiao, Y., Vasileff, A. & Qiao, S. The Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 7568–7579 (2018).
41. Luo, D. *et al.* The Wet-Oxidation of a Cu(111) Foil Coated by Single Crystal Graphene. *Adv. Mater.* **33**, 2102697 (2021).
42. Wu, R. *et al.* Large-area single-crystal sheets of borophene on Cu(111) surfaces. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 44–49 (2019).
43. Costa, D., Pradier, C.-M., Tielens, F. & Savio, L. Adsorption and self-assembly of bio-organic molecules at model surfaces: A route towards increased complexity. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 449–553 (2015).
44. Gao, H.-Y. *et al.* Effect of Metal Surfaces in On-Surface Glaser Coupling. *J. Phys. Chem. C* **117**, 18595–18602 (2013).
45. Cirera, B. *et al.* 2 D Self-Assembly and Catalytic Homo-coupling of the Terminal Alkyne 1,4-Bis(3,5-diethynyl-phenyl)butadiyne-1,3 on Ag(111). *ChemCatChem* **5**, 3281–3288 (2013).
46. Corva, M. & Vesselli, E. Room Temperature Carbonylation of Iron–Phthalocyanines Adsorbed on a Single Crystal Metal Surface: An *in Situ* SFG Investigation at Near-Ambient Pressure. *J. Phys. Chem. C* **120**, 22298–22303 (2016).
47. Jiang, H. *et al.* Hole Mobility Modulation in Single-Crystal Metal Phthalocyanines by Changing the Metal- $\pi/\pi$ - $\pi$  Interactions. *Angew. Chem.* **130**, 10269–10274 (2018).
48. Lu, G. *et al.* Solution-processed single crystal microsheets of a novel dimeric phthalocyanine-involved triple-decker for high-performance ambipolar organic field effect transistors. *Chem. Commun.* **53**, 12754–12757 (2017).
49. Sk, R. & Deshpande, A. Unveiling the emergence of functional materials with STM: metal phthalocyanine on surface architectures. *Mol. Syst. Des. Eng.* **4**, 471–483 (2019).
50. Chinchilla, R. & Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **107**, 874–922 (2007).
51. Dieck, H. A. & Heck, F. R. Palladium catalyzed synthesis of aryl, heterocyclic and vinylic acetylene derivatives. *J. Organomet. Chem.* **93**, 259–263 (1975).

52. Cassar, L. Synthesis of aryl- and vinyl-substituted acetylene derivatives by the use of nickel and palladium complexes. *J. Organomet. Chem.* **93**, 253–257 (1975).
53. Sonogashira, K., Tohda, Y. & Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **16**, 4467–4470 (1975).
54. Adler, P. *et al.* II- from ecological recycling of Pd to greener sonogashira cross-coupling reactions. *J. Clean. Prod.* **293**, 126164 (2021).
55. Kotora, M. & Takahashi, T. Palladium-Catalyzed Homocoupling of Organic Electrophiles or Organometals. in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, 973–993 (John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2002).
56. Mohajer, F., Heravi, M. M., Zadsirjan, V. & Poormohammad, N. Copper-free Sonogashira cross-coupling reactions: an overview. *RSC Adv.* **11**, 6885–6925 (2021).
57. Kyriakou, G., Beaumont, S. K., Humphrey, S. M., Antonetti, C. & Lambert, R. M. Sonogashira Coupling Catalyzed by Gold Nanoparticles: Does Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Dominate? *ChemCatChem* **2**, 1444–1449 (2010).
58. González-Arellano, C. *et al.* Catalysis by Gold(I) and Gold(III): A Parallelism between Homo- and Heterogeneous Catalysts for Copper-Free Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1536–1538 (2007).
59. Kanuru, V. K. *et al.* Sonogashira Coupling on an Extended Gold Surface in Vacuo: Reaction of Phenylacetylene with Iodobenzene on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8081–8086 (2010).
60. Wu, H.-J., Hsu, H.-K. & Chiang, C.-M. Surface Reactions of CH<sub>3</sub>I and CF<sub>3</sub>I with Coadsorbed CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> on Ag(111) as Mechanistic Probes for Carbon–Carbon Bond Formation via Methylene Insertion. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4433–4442 (1999).
61. McAfee, S. M. *et al.* The Optimization of Direct Heteroarylation and Sonogashira Cross-Coupling Reactions as Efficient and Sustainable Synthetic Methods To Access  $\pi$ -Conjugated Materials with Near-Infrared Absorption. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 3504–3517 (2016).
62. Nalwa, H.S., Miyata, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. (CRC Press, Boca Raton, Fla, 1997).
63. Nalwa, H. S. *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*. (Academic Press, San Diego, CA, 2001).
64. Kanwal, I. *et al.* Palladium and Copper Catalyzed Sonogashira cross Coupling an Excellent Methodology for C-C Bond Formation over 17 Years: A Review. *Catalysts* **10**, 443 (2020).
65. Zhang, W. & Moore, J. S. Shape-Persistent Macrocycles: Structures and Synthetic Approaches from Arylene and Ethynylene Building Blocks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4416–4439 (2006).
66. Bunz, U. H. F., Rubin, Y. & Tobe, Y. Polyethynylated cyclic  $\pi$ -systems: scaffoldings for novel two and three-dimensional carbon networks. *Chem. Soc. Rev.* **28**, 107–119 (1999).
67. Glaser, C. Beiträge zur Kenntniss des Acetenylbenzols. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **2**, 422–424 (1869).

68. Akhtar, R. & Zahoor, A. F. Transition metal catalyzed Glaser and Glaser-Hay coupling reactions: Scope, classical/green methodologies and synthetic applications. *Synth. Commun.* **50**, 3337–3368 (2020).
69. Baeyer, A. & Landsberg, L. Ueber Synthesen mittelst des Phenylacetylen und seiner Derivate. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **15**, 57–61 (1882).
70. Straus, F. Zur Kenntniss der Acetylenbindung. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **342**, 190–265 (1905).
71. Zalkind, Y. S. & Aizikovich, M. A. A new synthesis of biacetylene glycols. *J. Gen. Chem. USSR* **7**, 227–233 (1937).
72. Reppe, W. & Mitarbeitern. Äthinylierung. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **596**, 1–224 (1955).
73. Eglinton, G. & Galbraith, A. R. Cyclic diynes. *Chem. Ind. Lond. U. K.* 737–738 (1956).
74. Hay, A. S. Oxidative Coupling of Acetylenes. II. *J. Org. Chem.* **27**, 3320–3321 (1962).
75. Eichhorn, J., Heckl, W. M. & Lackinger, M. On-surface polymerization of 1,4-diethynylbenzene on Cu(111). *Chem. Commun.* **49**, 2900–2902 (2013).
76. Gao, H.-Y. *et al.* Glaser Coupling at Metal Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 4024–4028 (2013).
77. Samorí, P., Feng, X. & Bonifazi, D.  $\pi$ -Conjugated Molecules: From Structure to Function. *ChemPlusChem* **84**, 1177–1178 (2019).
78. Zang, L., Che, Y. & Moore, J. S. One-Dimensional Self-Assembly of Planar  $\pi$ -Conjugated Molecules: Adaptable Building Blocks for Organic Nanodevices. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1596–1608 (2008).
79. Shi, Y. & Wang, X. 1D Organic Micro/Nanostructures for Photonics. *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2008149 (2021).
80. Machín, A. *et al.* One-Dimensional (1D) Nanostructured Materials for Energy Applications. *Materials* **14**, 2609 (2021).
81. Shah, K., Wang, S.-X., Soo, D. & Xu, J. One-Dimensional Nanostructure Engineering of Conducting Polymers for Thermoelectric Applications. *Appl. Sci.* **9**, 1422 (2019).
82. Briseno, A. L. *et al.* Perylenediimide Nanowires and Their Use in Fabricating Field-Effect Transistors and Complementary Inverters. *Nano Lett.* **7**, 2847–2853 (2007).
83. Borrás, A., Gröning, O., Aguirre, M., Gramm, F. & Gröning, P. One-Step Dry Method for the Synthesis of Supported Single-Crystalline Organic Nanowires Formed by  $\pi$ -Conjugated Molecules. *Langmuir* **26**, 5763–5771 (2010).
84. Briseno, A. L., Mannsfeld, S. C. B., Jenekhe, S. A., Bao, Z. & Xia, Y. Introducing organic nanowire transistors. *Mater. Today* **11**, 38–47 (2008).
85. Bai, R. *et al.* Well-defined nanoarrays from an n-type organic perylene-diimide derivative for photoconductive devices. *Nanotechnology* **19**, 055604 (2008).
86. Yao, Z.-F., Wang, J.-Y. & Pei, J. Control of  $\pi$ - $\pi$  Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Cryst. Growth Des.* **18**, 7–15 (2018).
87. Filippin, A. N. *et al.* Self-Assembly of the Nonplanar Fe(III) Phthalocyanine Small-Molecule: Unraveling the Impact on the Magnetic Properties of Organic Nanowires. *Chem. Mater.* **30**, 879–887 (2018).

88. Kobayashi, T., Fujiyoshi, Y. & Uyeda, N. The observation of molecular orientations in crystal defects and the growth mechanism of thin phthalocyanine films. *Acta Crystallogr. Sect. A* **38**, 356–362 (1982).
89. Alcaire, M. *et al.* Soft plasma processing of organic nanowires: a route for the fabrication of 1D organic heterostructures and the template synthesis of inorganic 1D nanostructures. *Nanoscale* **3**, 4554 (2011).
90. Borrás, A., Gröning, O., Köble, J. & Gröning, P. Connecting Organic Nanowires. *Adv. Mater.* **21**, 4816–4819 (2009).
91. Filippin, A. N. *et al.* Low-Temperature Plasma Processing of Platinum Porphyrins for the Development of Metal Nanostructured Layers. *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 1601233 (2017).
92. Borrás, A., Aguirre, M., Groening, O., Lopez-Cartes, C. & Groening, P. Synthesis of Supported Single-Crystalline Organic Nanowires by Physical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* **20**, 7371–7373 (2008).
93. Michelmore, A., Whittle, J. D., Bradley, J. W. & Short, R. D. Where physics meets chemistry: Thin film deposition from reactive plasmas. *Front. Chem. Sci. Eng.* **10**, 441–458 (2016).
94. Grill, A. *Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*. (IEEE Press ; Institute of Electrical and Electronics Engineers, Piscataway, NJ : New York, 1994).
95. Osada, Y. Plasma polymerization and plasma treatment of polymers. Review. *Polym. Sci. USSR* **30**, 1922–1941 (1988).
96. *Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications*. (CRC Press, Boca Raton, 2014).
97. Adamovich, I. *et al.* The 2022 Plasma Roadmap: low temperature plasma science and technology. *J. Phys. Appl. Phys.* **55**, 373001 (2022).
98. Sk, M. M., Yue, C. Y., Ghosh, K. & Jena, R. K. Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources* **308**, 121–140 (2016).
99. Luo, J. *et al.* Metal-organic framework-derived porous Cu<sub>2</sub>O/Cu@C core-shell nanowires and their application in uric acid biosensor. *Appl. Surf. Sci.* **506**, 144662 (2020).
100. Chaudhari, M. N. Thin film Deposition Methods: A Critical Review. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* **9**, 5215–5232 (2021).
101. Barranco, A., Borrás, A., Gonzalez-Elipe, A. R. & Palmero, A. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. *Prog. Mater. Sci.* **76**, 59–153 (2016).
102. Albella Martín, J. M., Sánchez, O. & Jiménez, I. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003).
103. Alcaire, M. *et al.* Highly Porous ZnO Thin Films and 1D Nanostructures by Remote Plasma Processing of Zn-Phthalocyanine. *Plasma Process. Polym.* **13**, 287–297 (2016).

104. Mora-Boza, A. *et al.* Multifunctional antimicrobial chlorhexidine polymers by remote plasma assisted vacuum deposition. *Front. Chem. Sci. Eng.* **13**, 330–339 (2019).
105. Obrero, J. M. *et al.* Supported Porous Nanostructures Developed by Plasma Processing of Metal Phthalocyanines and Porphyrins. *Front. Chem.* **8**, 520 (2020).
106. Briseno, A. L. *et al.* Adding new functions to organic semiconductor nanowires by assembling metal nanoparticles onto their surfaces. *J. Mater. Chem.* **18**, 5395 (2008).
107. Borrás, A. *et al.* Air- and Light-Stable Superhydrophobic Colored Surfaces Based on Supported Organic Nanowires. *Langmuir* **26**, 1487–1492 (2010).

# Capítulo 2

## Metodología



La década de los 60 se considera la del nacimiento de la Ciencia de Superficies debido a la combinación de tres factores: i) el desarrollo de la tecnología de ultra alto vacío, ii) la fabricación de monocristales y iii) descubrimientos en la física de la interacción electrón-sólido.<sup>1</sup> Pero fue a comienzos de la década de los 80 cuando experimentó un cambio más drástico con el desarrollo de Binnig y Rohrer del microscopio de barrido túnel (STM) en 1982.<sup>2,3</sup> Con dicho instrumento fue posible obtener imágenes de superficies y especies ligadas a las mismas con resolución atómica. No mucho más tarde, Eigler y Schweizer demostraron que las superficies podían ser manipuladas átomo a átomo utilizando el STM.<sup>4</sup> Además, con la evolución de la industria hacia la fabricación de dispositivos semiconductores en escala nanométrica, la tecnología fue acercándose cada vez más a la superficie, tomando más relevancia la capacidad del STM para observar superficies a escala atómica e incluso manipularlas.

## 2.1. Ultra alto vacío

Casi la totalidad de las experiencias descritas en esta Tesis se han llevado a cabo en cámaras de alto o ultra-alto vacío. El vacío se define como aquella región del espacio cuya presión de gas es mucho menor que la atmosférica. Aunque existe cierta falta de consenso, el vacío se suele subdividir en varias categorías en función del rango de presión. Esta subdivisión está relacionada con cambios en el equipamiento necesario para alcanzar dicho vacío. La clasificación más utilizada en literatura se muestra en la Tabla 2.1.<sup>5</sup> En esta Tesis, se han utilizado mayoritariamente condiciones de ultra alto vacío (UHV), a una presión del orden de  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  mbar.

**Tabla 2.1** Rangos de presión de distintos tipos de vacíos.

<i><b>Tipo de vacío</b></i>	<i><b>Rango de presión</b></i>	<i><b>Ejemplos típicos de bombas para mantener el vacío</b></i>
Bajo vacío (LV)	De presión atmosférica a 1 mbar	Anillo de agua
Medio vacío (MV)	De 1 a $10^{-3}$ mbar	Rotatoria
Alto vacío (HV)	De $10^{-3}$ a $10^{-8}$ mbar	Turbo molecular
Ultra alto vacío (UHV)	De $10^{-8}$ a $10^{-12}$ mbar	Iónica, sublimadora de titanio*
Ultra alto vacío extremo (EUHV)	$< 10^{-12}$ mbar	

\* Previo calentamiento para desorber agua de las paredes del sistema.

La presión  $p$  es la fuerza por unidad de superficie que ejerce el gas sobre las paredes del volumen considerado. Pero la cualidad que hace que un vacío sea apto o no para un propósito concreto no es su presión, sino el número de moléculas por unidad de volumen,  $n$ , que existe en dicho volumen evacuado, ya que esto determinará, por ejemplo, cómo se atenuará un haz de electrones o iones o cómo de rápido se contaminará una superficie. Por otro lado, la presión  $p$  y el número de moléculas por unidad de volumen  $n$  se relacionan mediante la función de estado. Si un gas se comporta como un gas ideal las cantidades  $p$  y  $n$  se relacionan simplemente mediante la expresión  $p=nk_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.<sup>5</sup>

En esta Tesis Doctoral se han estudiado procesos físico-químicos de interacción entre superficies monocristalinas y moléculas orgánicas adsorbidas sobre las mismas, con cubrimiento superficial del orden de una o varias monocapas (ML, capa con espesor de una molécula). Para realizar en buenas condiciones dichos experimentos, es necesario conseguir una superficie limpia y que ésta permanezca un tiempo suficiente en ese estado. Para hacernos una idea de la rapidez con que el gas residual en un sistema de vacío impacta con una determinada superficie, podemos ayudarnos de la teoría cinética de los gases.<sup>5</sup> Con ella, se puede relacionar directamente la tasa de llegada de dicho gas residual a la superficie con la presión del vacío.

El número de choques por unidad de tiempo y unidad de superficie contra la superficie considerada viene dado por:

$$Z = \frac{p}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde  $p$  = presión ( $\text{N cm}^{-2}$ ),  $m$  = masa molecular ( $\text{Kg molécula}^{-1}$ ),  $T$  = temperatura absoluta (K) y  $k_B$  = constante de Boltzmann ( $\text{J K}^{-1}$ ). Además, el número de moléculas (o átomos) adsorbidos en una superficie es dependiente también de la probabilidad de pegado ( $s$ ) de las moléculas de gas sobre la superficie considerada. Si asumimos  $s = 1$  y una densidad atómica superficial de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (aproximadamente la que presenta la superficie de un metal), se puede calcular directamente el tiempo de formación de una monocapa a una presión determinada. Según la Ecuación 2.1 a 300 K con una presión del orden de  $10^{-6}$  mbar de agua ( $m = 2.99 \cdot 10^{-20} \text{ Kg molécula}^{-1}$ ), se formará una monocapa en 3 segundos aproximadamente (considerando una probabilidad de pegado  $s=1$ ). Sin embargo, si se reduce la presión al orden de  $10^{-10}$  mbar, la monocapa se formará en más de 8 horas, por lo que se dispone de tiempo suficiente para la realización de experimentos. Casi todos los sistemas de vacío usados en esta tesis, a menos que se indique lo contrario, se han llevado a cabo con una presión base del orden de  $10^{-10}$  mbar, asegurando una superficie limpia.

## 2.2. Microscopio de barrido túnel (STM)

Este microscopio fue desarrollado por G. Binnig y H. Rohrer (Premio Nobel de Física 1986) en 1981 mientras trabajaban en *IBM Research Laboratory* en Zúrich, Suiza. Se basa en el escaneo o barrido de una superficie con una punta metálica separada de la superficie una distancia de unos pocos Angstroms. Mientras realiza este movimiento, la corriente o voltaje túnel se representa en función de la posición de la punta respecto de la superficie. A continuación, se expondrán de forma general los aspectos fundamentales de un STM desde el punto de vista teórico y práctico.

### 2.2.1. Fundamento teórico

La medida mediante STM requiere el escaneo de una superficie con una punta metálica separada de ésta una determinada distancia. Esta situación puede describirse físicamente mediante una barrera de potencial unidimensional.<sup>6</sup> Según la mecánica clásica, un electrón con energía  $E$  moviéndose en un potencial unidimensional  $U(z)$ , se describe mediante

$$\frac{p^2}{2m} + U(z) = E \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

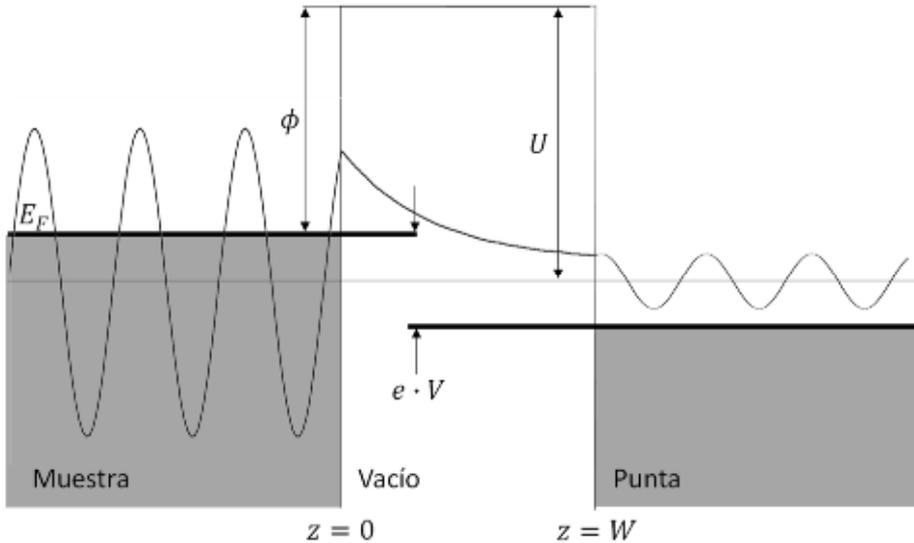
donde  $m$  es la masa del electrón y  $p$  el vector momento lineal. En las regiones donde  $E > U(z)$ , el electrón posee un momento lineal distinto de cero. Por otro lado, el electrón no puede penetrar en una región con  $E < U(z)$ . En cambio, según la mecánica cuántica el estado del mismo electrón es descrito por una función de onda  $\psi(z)$ , la cual satisface la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

donde  $\hbar$  es la constante reducida de Planck. Resolviendo esta ecuación se llega a una solución distinta de cero en la región prohibida por la mecánica clásica. Esta solución describe la función de onda del electrón decayendo en el sentido positivo del eje  $z$ . La densidad de probabilidad de observar el electrón cerca de un punto  $z$  es  $|\psi(0)|^2 e^{-2kz}$  (con el vector de onda  $k = \sqrt{2m(E - U)}/\hbar$  y  $\psi(0)$  el valor de la función de onda en  $z = 0$ , donde comienza la barrera de potencial), la cual tiene un valor no nulo dentro de la región de la barrera.

Comenzando desde este modelo elemental, se pueden explicar algunos rasgos básicos del efecto túnel en un sistema metal-vacío-metal (ver Figura 2.1.). La función trabajo  $\phi$  se define como la energía mínima necesaria para arrancar un electrón del volumen considerado (*bulk*). En general, esta función trabajo no sólo depende del material, también depende de otros factores como puede ser la

orientación cristalográfica de la superficie. Despreciando la excitación térmica, el último estado energético ocupado por los electrones de un metal es el nivel de Fermi, y tomando el nivel del vacío como referencia energética,  $E_F = -\phi$ . Para simplificar el modelo, se asume que la función trabajo de la muestra y la punta son iguales. Con estas premisas, un electrón podría atravesar la barrera de potencial del vacío, es decir, pasar de la punta a la muestra o viceversa.



**Figura 2.1.** Representación de la energía del electrón descrito mediante mecánica cuántica de un sistema unidimensional metal-vacío-metal.

Cuando se aplica una diferencia de potencial ( $V$ ) entre la punta y la muestra, se desplazan los niveles de Fermi ( $e \cdot V$ ), tal como indica la Figura 2.1, y se produce una corriente túnel neta (contrariamente, si la diferencia de potencial es cero, no se produciría corriente túnel). Un electrón en un estado de la muestra  $\psi_n$  con energía  $E_n$  que se encuentre entre  $E_F - e \cdot V$  y  $E_F$  posee una probabilidad de saltar a la punta mediante efecto túnel. Se asumirá que dicho desplazamiento de los niveles de Fermi debido al potencial  $V$  es mucho menor que la función trabajo, esto es,  $e \cdot V \ll \phi$ . Por tanto, todos los niveles energéticos de interés se encuentran cerca del nivel de Fermi, es decir,  $E_n \approx -\phi$ . La probabilidad de que un electrón en el  $n$ -ésimo nivel de la muestra salte a la superficie de la punta,  $z = W$ , es  $p_n$ , donde  $|\psi_n(0)|$  es el valor del  $n$ -ésimo estado de la muestra en la superficie de la misma.

$$p_n \propto |\psi_n(0)|^2 e^{-2kW} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

La corriente túnel es directamente proporcional al número de estados en el intervalo de energía  $e \cdot V$ , esto es,  $I = \sum p_n$ . Este número depende de la naturaleza local de la superficie de la muestra. Para semiconductores o aislantes es muy

pequeño o cero, mientras que para metales presenta un determinado valor distinto de cero.

Si  $V$  es suficientemente pequeño de forma que la densidad de estados electrónicos no varía significativamente dentro de este intervalo, se puede definir la *densidad local de estados* (LDOS, por sus siglas en inglés) en el nivel de Fermi. En general, en un punto  $z$  y a una energía  $E$ , la LDOS se define como

$$\rho_S(z, E) \equiv \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_n=E-\epsilon}^E |\psi_n(z)|^2 \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

para un  $\epsilon$  suficientemente pequeño, donde  $\epsilon$  es el tamaño del intervalo de energía donde se está calculando la LDOS. La LDOS se define en número de electrones por unidad de volumen y por unidad de energía en un punto y a una energía determinada. La densidad de probabilidad para un estado específico  $|\psi_n|^2$  depende de la condición de normalización, esto es, su integral en todo el espacio debe ser 1. Si el volumen crece, la densidad de probabilidad de este determinado estado disminuye, pero en número de estados por unidad de energía aumenta. De este modo, el valor de LDOS superficial cerca de nivel de Fermi se mantiene constante.

Teniendo en cuenta la definición de LDOS, con  $\epsilon = e \cdot V$ , y que la corriente túnel es proporcional al número de estados alrededor del nivel de Fermi, se puede llegar a la siguiente expresión para la corriente túnel

$$I \propto V \rho_S(0, E_F) e^{-2\kappa W} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

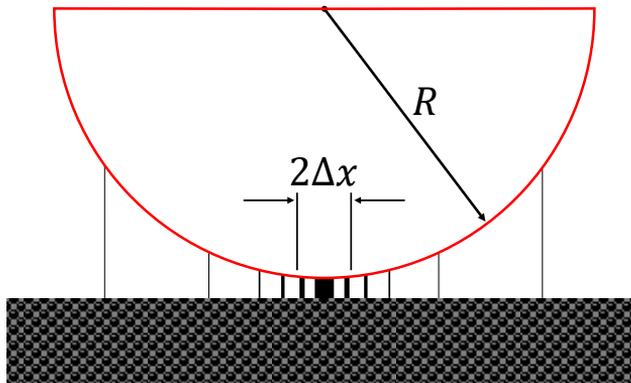
La corriente túnel puede variar entre microamperios y nanoamperios, como se detalla en uno de los trabajos pioneros realizados por Binnig *et al.*<sup>7</sup>

También se puede hacer una estimación con respecto a la resolución lateral de un microscopio STM. Para ello, se realizan las siguientes aproximaciones tal como se muestra en la Figura 2.2.: i) la forma al final de la punta es esférica, ii) cerca del final de la punta las líneas de corriente son prácticamente perpendiculares a la superficie (líneas verticales en la Figura 2.2.) y iii) la densidad de corriente túnel se describe mediante la Ecuación 2.6. Con las aproximaciones anteriores se puede llegar fácilmente a la siguiente expresión para la distribución de corriente lateralmente:

$$I(\Delta x) = I_0 \exp\left(-2\kappa \frac{\Delta x^2}{2R}\right) \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Donde  $I_0$  es la corriente túnel en la posición de la punta más cercana a la muestra,  $\kappa$  es el vector de onda asociado al electrón, típicamente  $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\Delta x$  el desplazamiento lateral considerado y  $R$  el radio de la punta. Para  $R \approx 1000 \text{ \AA}$  con  $\Delta x \approx 45 \text{ \AA}$ , la corriente disminuye en un factor  $e^{-2}$ , es decir, en un orden de magnitud aproximadamente. Para  $R \approx 100 \text{ \AA}$  la corriente se concentra en un círculo de radio  $14 \text{ \AA}$ . Aunque este valor parece a priori bastante bueno, desde los

comienzos del STM la resolución lateral alcanzada es mucho mayor, consiguiéndose resoluciones por debajo de  $1 \text{ \AA}$ . Esto se debe a que la corriente túnel realmente es una convolución de la LDOS de la punta y la muestra. Debido al principio de reciprocidad,<sup>8</sup> en la corriente túnel se tienen en cuenta los orbitales tanto de la punta como de la muestra que más contribuyen a la misma, obteniéndose una imagen de mayor nitidez cuando los orbitales más externos son tipo  $p$  y  $d$ , tal como ocurre típicamente con puntas metálicas.<sup>6</sup>



**Figura 2.2.** Modelo esférico de una punta de STM para la estimación de la resolución lateral, por ejemplo, para un radio de la punta de  $100 \text{ \AA}$ . Las líneas verticales representan las líneas de campo eléctrico. La corriente túnel se concentra en un círculo de  $14 \text{ \AA}$  de radio sobre la superficie.<sup>9</sup>

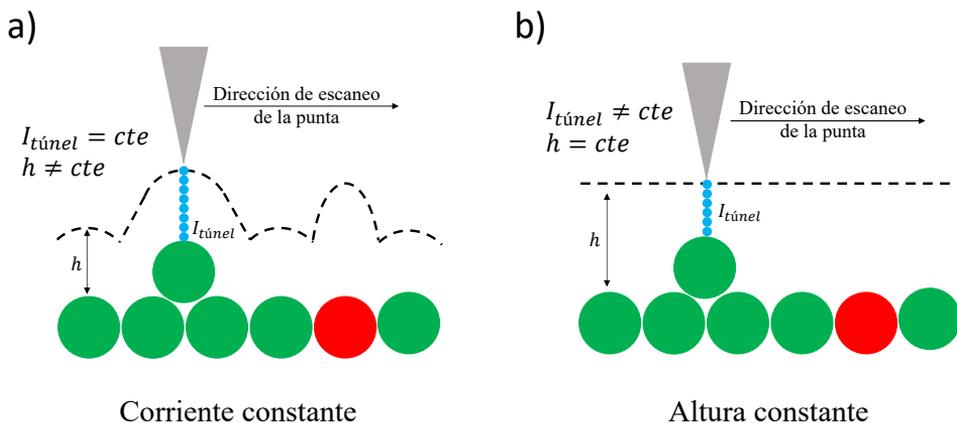
### 2.2.2. Dispositivo experimental

Desde un punto de vista experimental, el alcance de la técnica STM ha sido gracias al fenómeno de la piezoelectricidad.<sup>10</sup> El efecto piezoelectrico es un fenómeno que ocurre en cristales no centrosimétricos que, al ser sometidos a deformaciones mecánicas, adquieren una diferencia de potencial y una carga neta en su superficie. Dicho fenómeno es un proceso recíproco, esto es, si se produce una deformación de un sólido este producirá un campo eléctrico interno, y a la inversa, si se aplica un campo eléctrico sobre el mismo se inducirá una deformación. En un STM, la punta y las muestras están montadas sobre 3 transductores piezoelectricos mutuamente perpendiculares (piezos  $x$ ,  $y$  para la muestra,  $z$  para la punta, típicamente). Aplicando un voltaje a dichos elementos, los transductores piezoelectricos se expanden o se contraen, permitiendo mover la punta sobre la superficie con una precisión por debajo del Angstrom.<sup>9</sup>

El elemento sensor fundamental de un STM es una punta conductora muy afilada, normalmente de  $W$  o  $Pt/Ir$ , montada sobre el piezo en  $z$ . Se aplica una diferencia de potencial entre la muestra y la punta (remarcar que esta diferencia de potencial no está relacionada con la utilizada para el control de la posición en los piezos) y se aproxima esta última hasta que el sistema electrónico detecta corriente túnel. Esto ocurre típicamente a distancias del orden de  $5 \text{ \AA}$ , en el que

se establecen corrientes del orden de pocos nanoamperios. En este momento, nos encontramos bajo las condiciones de túnel. Para obtener una imagen, la punta escanea la superficie de la muestra haciendo uso de los piezos en x e y. En STM se utilizan básicamente dos modos de escaneo: el modo de corriente constante (CCM, Constant Current Mode) y el modo de altura constante (CHM, Constant Height Mode). En el modo de corriente constante, se escanea la superficie manteniendo la corriente túnel constante cambiando la distancia (z) entre punta y muestra a través de un circuito de realimentación. De esta forma, se puede medir la variación en la elongación del piezo en el eje z y obtener una imagen topográfica de la superficie. Este modo de escaneo es el más extendido y es el usado en esta Tesis.

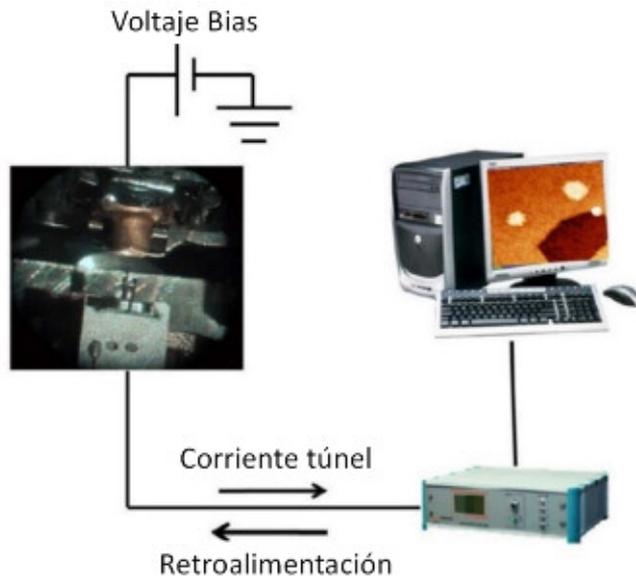
En el modo de altura constante, se mantiene constante la distancia entre la punta y la muestra mientras se mide la variación de la corriente túnel, obteniéndose una imagen de corriente. En este caso, el circuito de realimentación está desconectado. En la Figura 2.3. se muestra una representación de estos dos modos.



**Figura 2.3.** Modos de escaneo en corriente constante (a) y altura constante (b) en un microscopio de barrido túnel.

En ambos casos, las medidas pasan por un sistema electrónico que realiza diversas transformaciones y ampliaciones, para más tarde ir a un ordenador, donde estas imágenes son tratadas mediante un programa de adquisición. En la Figura 2.4. se puede ver una representación esquemática de este proceso.

La gran ventaja de esta técnica reside en la alta resolución lateral y vertical, por debajo de las décimas de Angstroms. Para obtener dicha resolución, se debe trabajar en condiciones de ultra alto vacío para que el entorno no influya en la corriente túnel, y también a baja temperatura (en nuestro caso en torno a 120 K), para que el movimiento térmico de las moléculas sea el menor posible. En estas condiciones, esta técnica permite incluso la visualización de átomos individuales.



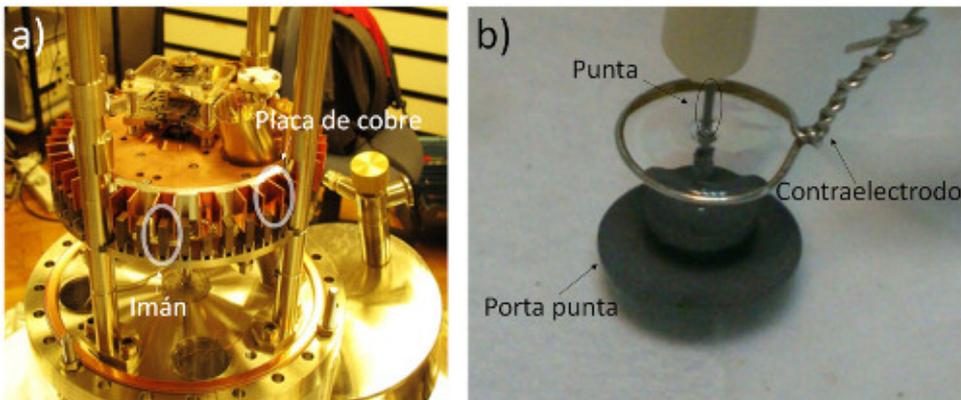
**Figura 2.4.** Componentes básicos de un STM y esquema del proceso de adquisición.

Esto es posible gracias a la variación exponencial de la corriente túnel con la distancia punta-muestra y al movimiento extremadamente preciso que le proporcionan los materiales piezoeléctricos que llevan a cabo el escaneo. Pero esta técnica también presenta desventajas. La mayor de todas es que no se puede aplicar en el caso de materiales aislantes. Otro inconveniente es la dificultad en la interpretación de las imágenes obtenidas ya que no reflejan únicamente la topografía, sino también la densidad de estados electrónicos locales (LDOS) del sistema formado por la punta y la muestra. Esto significa que las imágenes de STM son una convolución de la topografía y la LDOS de la punta y la muestra. También es común tener algo de contaminación en el ápice de la punta (alguna molécula adsorbida), que cambiará su LDOS, afectando a su vez a las imágenes de STM. Debemos tener en cuenta que para obtener resolución atómica se necesita una punta ideal que termine en un solo átomo. En muchas ocasiones esto no es así y se tiene una punta rugosa con muchos átomos en el ápice que contribuyen a la corriente túnel, lo que ocasiona una pérdida de resolución.

El dispositivo STM usado en esta Tesis es de la empresa *Scienta Omicron*, con una presión base de  $\sim 10^{-10}$  mbar y con electrónica de la compañía *Nanotec*. Las imágenes fueron adquiridas en el modo corriente constante y analizadas con el software WSxM.<sup>11</sup> El STM utilizado está dotado con un sistema anti-vibratorio sobre el que están montados la punta y la muestra, minimizando así la propagación de vibraciones mecánicas que afectan considerablemente a la adquisición de datos. Se debe tener en cuenta que la distancia punta-muestra es del orden de unos pocos Angstroms así que cualquier vibración por pequeña que sea es crítica. Esta plataforma anti-vibratoria está formada por un soporte

suspendido por tres muelles y estabilizado con imanes, como se muestra en la Figura 2.5 a). Estos imanes tienen unas placas de cobre entre ellos, de forma que se tiene alternadamente un imán y una placa de cobre. Cuando un conductor se mueve en presencia de un campo magnético se generan corrientes de Foucault que disipan la energía cinética del mismo, amortiguando el movimiento. De esta forma cualquier vibración que afecte al soporte del STM será disipada mediante dichas corrientes inducidas.

Para la realización de las medidas de STM en esta Tesis, se han utilizado puntas fabricadas mediante erosión electroquímica. Éstas se han fabricado en un dispositivo casero por inmersión de un filamento de W (99.999% de pureza) de 0.25 mm de diámetro en una solución acuosa de 2.5 M de KOH soportada por un anillo de acero inoxidable (ver Figura 2.5 b)). Al aplicar un voltaje entre el filamento (potencial positivo) y el anillo (potencial negativo), típicamente 10 V en DC, se provoca la disolución anódica del filamento de W, dando lugar alafilamiento de la punta. Una vez se consigue una punta afilada, completamos el proceso con su limpieza bajo condiciones de UHV, calentándose a 150°C durante 20 minutos. Este tratamiento térmico se lleva a cabo en el manipulador. Aunque no se midió la temperatura directamente mediante un termopar, se utilizó una calibración de la temperatura respecto del voltaje aplicado al calefactor, previamente realizada mediante un pirómetro de infrarrojo. El voltaje aplicado para alcanzar 150 °C fue de 3.90 V (804 mA) en DC.



**Figura 2.5.** a) Plataforma anti-vibratoria del STM. b) Sistema casero para la fabricación de una punta de W utilizada para el STM.

### 2.1.1. Tratamiento de imágenes por transformada de Fourier rápida (FFT)

En el análisis de las imágenes de STM, se usa frecuentemente un cálculo denominado Transformada Rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés). El nombre de Transformada de Fourier proviene de los cálculos desarrollados por Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830).<sup>12</sup> Sin embargo, el término “Transformada rápida” se debe al número de cálculos realizados por una computadora para obtener dicha transformada de Fourier.<sup>13</sup> Es decir, en vez usar directamente la definición, se usa el llamado algoritmo FFT, que reduce considerablemente el número de cálculos.

La transformada de Fourier,  $\mathcal{F}(\vec{u})$ , de una función  $f(\vec{x})$  se define como:

$$\mathcal{F}(\vec{u}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\vec{x}) e^{-2\pi i \vec{u} \cdot \vec{x}} d^n \vec{x}$$

donde  $\vec{x}$  es un vector en el espacio real n-dimensional,  $\mathbb{R}^n$ , y  $\vec{u}$  en el espacio recíproco,  $\mathbb{U}^n$ , ambos euclídeos, medidos en [L] y [L]<sup>-1</sup>, respectivamente. La transformada de Fourier inversa tiene una expresión similar

$$f(\vec{x}) = \int_{\mathbb{U}^n} \mathcal{F}(\vec{u}) e^{2\pi i \vec{u} \cdot \vec{x}} d^n \vec{u}$$

Para hacer más fácil la interpretación, se hará el cambio de variable  $\vec{k} = 2\pi \vec{u}$ . De esta forma, la transformada de Fourier y su inversa tendrían la siguiente forma:

$$\mathcal{F}\left(\frac{\vec{k}}{2\pi}\right) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\vec{x}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} d^n \vec{x}$$

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{2\pi^n} \int_{\mathbb{K}^n} \mathcal{F}\left(\frac{\vec{k}}{2\pi}\right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} d^n \vec{k}$$

Donde  $\mathbb{K}^n$  es el espacio correspondiente a  $\mathbb{U}^n$  dado por el cambio de variable anterior. Para una mayor claridad en la interpretación, se reescribirá la transformada de Fourier,  $\mathcal{F}\left(\frac{\vec{k}}{2\pi}\right) = F(\vec{k})$ . Con esto, se tienen las siguientes formas para la transformada de Fourier y su inversa, respectivamente,

$$F(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\vec{x}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} d^n \vec{x}$$

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{2\pi^n} \int_{\mathbb{K}^n} F(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} d^n \vec{k}$$

Las imágenes de STM son en dos dimensiones, es decir,  $n = 2$ . Con lo que se tiene finalmente:

$$F(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^2} f(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^2\vec{x}$$

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{\mathbb{K}^2} F(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^2\vec{k}$$

Se puede observar como la transformada inversa se puede interpretar como una combinación lineal de ondas planas, tipo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t}$ , en el instante inicial ( $t = 0$  s), con números de onda  $\vec{k}$  y amplitudes de onda  $F(\vec{k})$ . O lo que es lo mismo, se ha reconstruido la función  $f(\vec{x})$  a partir de una combinación lineal de ondas planas. Esto indica que la transformada de Fourier  $F(\vec{k})$ , representada en el espacio recíproco, es una función que proporciona la amplitud necesaria de cada onda del espacio recíproco para reconstruir  $f(\vec{x})$ . Esto es, si en  $f(\vec{x})$ , representada en el espacio real, se observa una cierta periodicidad a lo largo de una dirección  $\vec{x}_0$ , indica que el vector de onda asociado a dicha periodicidad,  $\vec{k}_0$ , es paralelo a  $\vec{x}_0$ , y por lo tanto, la transformada de Fourier, representada en el espacio recíproco, tendrá un valor distinto de 0 para la dirección  $\vec{k}_0$ .

Como ejemplo, tómense las siguientes funciones:

$$f_1(x, y) = 2 \sin\left(\frac{2\pi}{3}x + \frac{2\pi}{3}y\right) \quad f_2(x, y) = 2 \sin\left(\frac{2\pi}{3}x - \frac{2\pi}{3}y\right)$$

$$f_3(x, y) = f_1(x, y) + f_2(x, y)$$

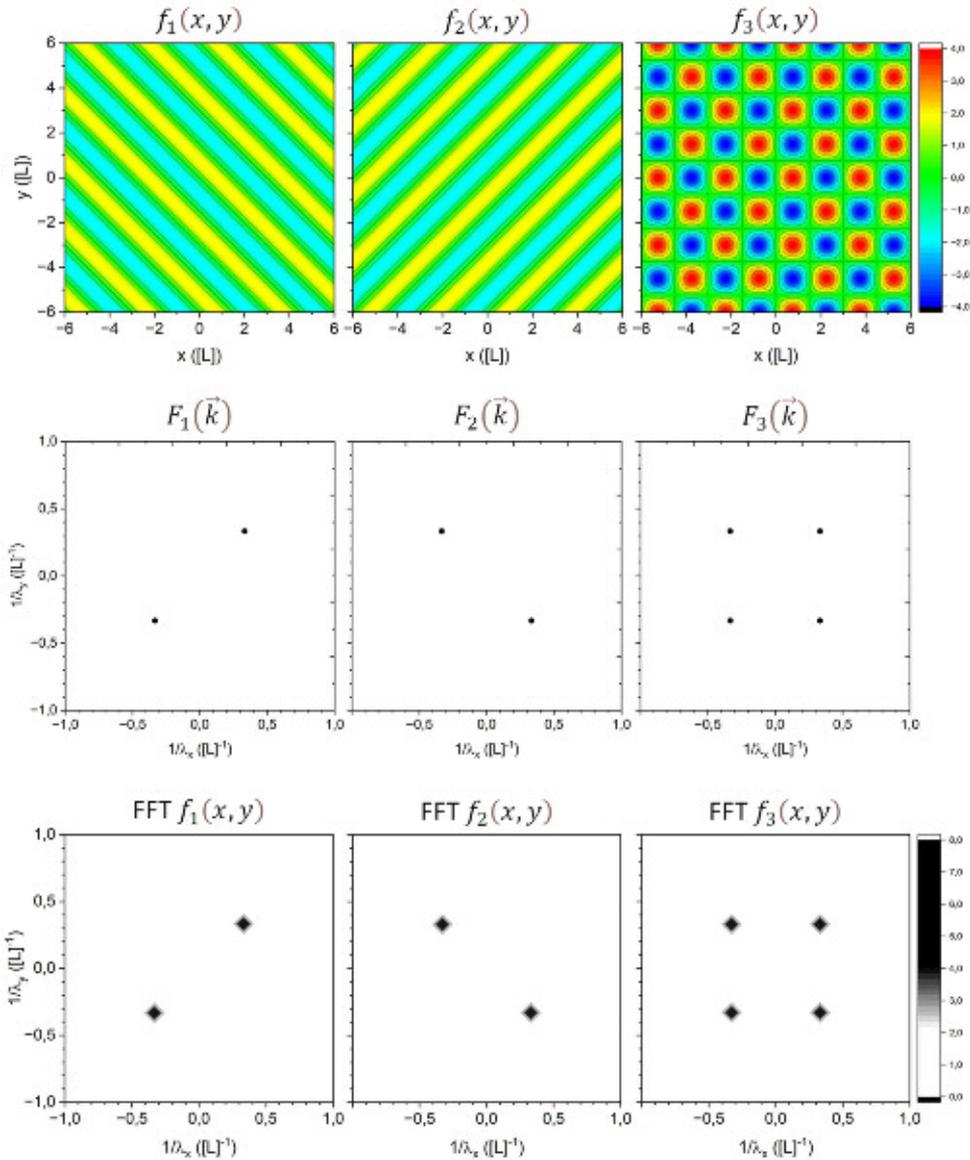
Cuyas transformadas de Fourier son:

$$F_1(\vec{k}) = 4\pi^2 i \delta(\vec{k} + \vec{k}_1) - 4\pi^2 i \delta(\vec{k} - \vec{k}_1)$$

$$F_2(\vec{k}) = 4\pi^2 i \delta(\vec{k} + \vec{k}_2) - 4\pi^2 i \delta(\vec{k} - \vec{k}_2)$$

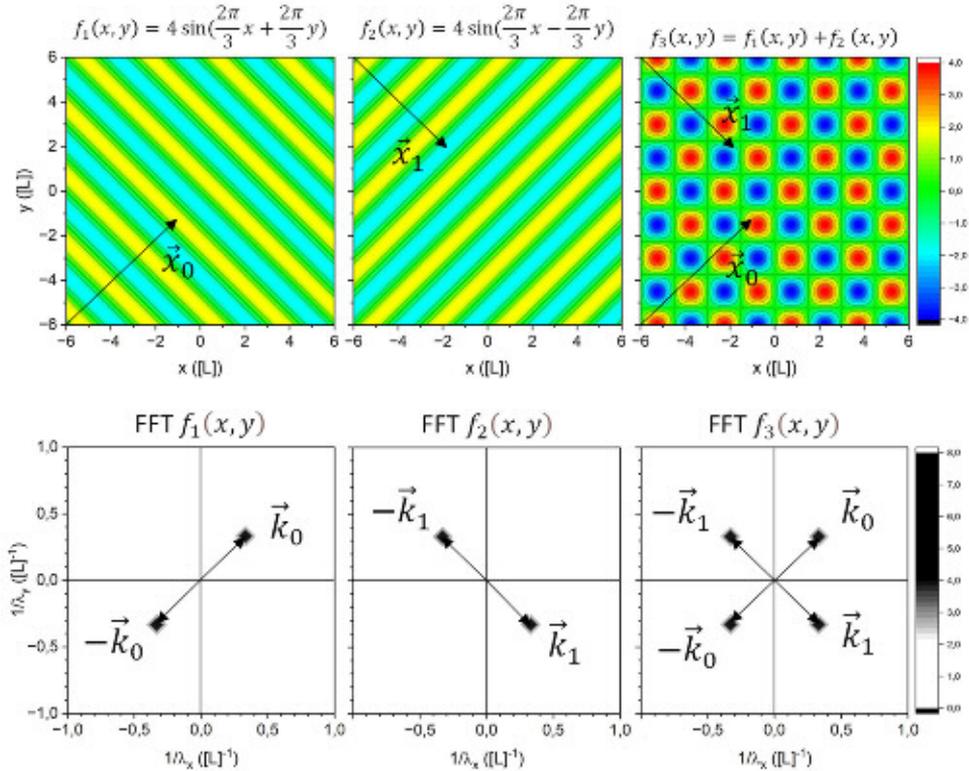
$$F_3(\vec{k}) = 4\pi^2 i \delta(\vec{k} + \vec{k}_1) - 4\pi^2 i \delta(\vec{k} - \vec{k}_1) + 4\pi^2 i \delta(\vec{k} + \vec{k}_2) - 4\pi^2 i \delta(\vec{k} - \vec{k}_2)$$

Las funciones, sus transformadas de Fourier y sus FFT se representan en la Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Representación de las funciones  $f_1(x,y)$ ,  $f_2(x,y)$  y  $f_3(x,y)$  (fila superior), y sus respectivas transformadas de Fourier (fila intermedia) y FFT (fila inferior).

Para percibir más claramente cómo se puede identificar la transformada de Fourier a partir de su función, se han representado las funciones con las direcciones de las periodicidades ( $\vec{x}_j$ ), para cada una de ellas, y sus correspondientes FFT con los vectores de onda correspondientes ( $\vec{k}_j$ ) en la Figura 2.7. El hecho de que en las FFT aparezcan puntos más grandes que en las transformadas de Fourier se debe a que la solución proporcionada por el algoritmo FFT es una aproximación a la solución analítica.



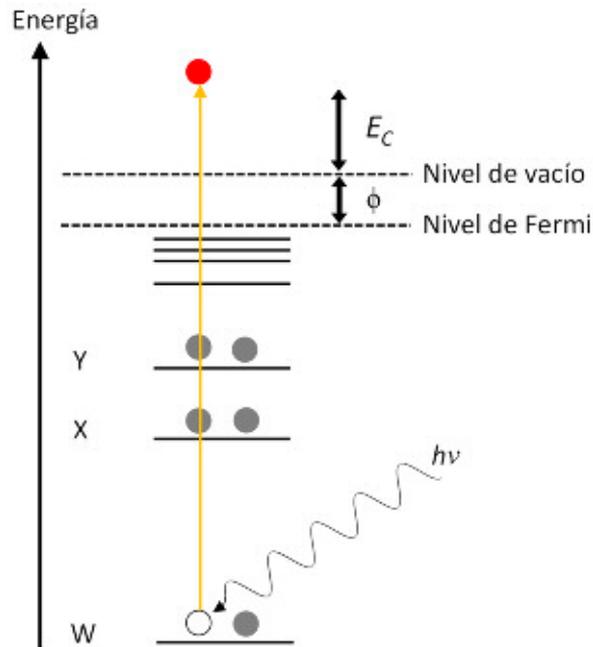
**Figura 2.7.** Fila superior, representación de funciones con su dirección de periodicidad; y, fila inferior, FFT con los vectores de onda correspondientes a las periodicidades de la imagen inmediatamente arriba.

## 2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico.<sup>14</sup> En XPS se excitan los niveles electrónicos internos de los átomos de un sólido mediante su iluminación con fotones de alta energía, induciendo, entre otros procesos, la emisión de electrones (fotoelectrones). La técnica se desarrolló a mediados de los años cincuenta del pasado siglo, gracias a la contribución de Kai M. Siegbahn (Premio Nobel de Física en 1981), entre otros.

El análisis de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos permite identificar los átomos desde los que provienen. Por esta razón, la técnica XPS es una herramienta cuantitativa muy poderosa para obtener información acerca de la composición química de un material. Esta técnica contiene información exclusiva de la superficie, ya que la mayoría de los electrones detectados provienen predominantemente de los primeros nanómetros de profundidad de la muestra, debido a su pequeño recorrido libre medio inelástico, del orden de 1 nm. La

secuencia de eventos que conducen a la emisión de un fotoelectrón se muestra en la Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Proceso de generación de un fotoelectrón por la incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre un electrón del nivel interno W.

El fotón con energía  $h\nu$  (en el rango de los Rayos X) arranca un electrón de un estado ligado en el sólido y lo lleva hasta el vacío (flecha naranja en la Figura 2.8). Puesto que la energía se conserva, la energía cinética del electrón viene dada por:

$$E_c = h\nu - E_B - \phi \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

donde  $\phi$  es la función trabajo de la muestra y  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el orbital de origen. Tal como se definió en el apartado anterior, la función trabajo  $\phi$  se define como la mínima energía requerida para llevar un electrón del nivel más alto ocupado (nivel de Fermi) hasta el nivel de vacío. Por su parte, la energía de enlace del electrón,  $E_B$ , viene dada por la diferencia entre la energía total del átomo en el estado final (con N-1 electrones) y la del estado inicial (con N electrones):

$$E_B = E_f - E_i \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

En realidad, la muestra y el espectrómetro se encuentran en contacto eléctrico, por lo que sus niveles de Fermi serán iguales. En este caso la energía cinética medida,  $E'_c$ , está dada por:

$$E'_c = h\nu - E_B - \phi_{sp} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

donde  $\phi_{sp}$  es la función trabajo del espectrómetro y  $E_B$  es la energía de enlace del electrón respecto del nivel de Fermi de la muestra. Dado que los niveles de Fermi de la muestra y el espectrómetro son iguales, la ecuación 2.10 se deduce de la ecuación 2.8 teniendo en cuenta que las energías cinéticas y las funciones trabajo cumplen:  $E'_c + \phi_{sp} = E_c + \phi$

Es usual representar los espectros de XPS en función de la energía de enlace de los fotoelectrones en lugar de su energía cinética, ya que la primera magnitud no depende de la energía de la fuente de Rayos X utilizada.

La fotoemisión ocurre tanto desde los niveles internos como desde la banda de valencia de la muestra. Sin embargo, para el propósito de identificación química, la fotoemisión desde los niveles internos proporciona más información. Esto ocurre debido a que la energía de los electrones de los niveles internos depende del entorno químico, como se detallará en el siguiente apartado.

### 2.3.1. Desplazamiento químico

Uno de los aspectos que hace a la técnica de XPS tan valiosa, es que el valor preciso de la energía de enlace depende del entorno químico del átomo. Cualquier desplazamiento en la energía de enlace es un indicativo de la interacción que sufre el átomo en cuestión con los de su entorno, y como muestra la Ecuación 2.9 esto puede ser debido a efectos sobre el estado inicial o final del átomo. La relación del desplazamiento debido a entornos químicos diferentes (1 y 2) está dada por

$$\Delta E_B = E_j^{(2)} - E_j^{(1)} = k(q_j^{(2)} - q_j^{(1)}) + (V_j^{(2)} - V_j^{(1)}) \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

donde  $\Delta E_B$  es el desplazamiento causado por la diferencia de entornos químicos,  $E_j^{(n)}$ ,  $q_j^{(n)}$  y  $V_j^{(n)}$  son la energía de enlace de un nivel interno concreto, la carga y el potencial electrostático del átomo  $j$  en el entorno químico  $n$ .  $k$  es una constante relacionada con la integral de Coulomb.<sup>15</sup> La Ecuación 2.11 muestra que la energía de enlace se verá modificada si lo hace la carga del átomo o la energía potencial de éste. Generalmente, si un átomo tiene una carencia en el número de electrones, es decir un incremento en el estado de oxidación o un enlace con un elemento más electronegativo, entonces la energía de enlace de los restantes electrones aumentará. A la inversa, si un átomo posee un exceso de electrones, la energía de enlace de todos ellos decrecerá debido a la repulsión electrónica añadida. Estas son las bases del efecto del *estado inicial*, donde la densidad electrónica depende fuertemente de los enlaces con el entorno.

El *estado final* tras la fotoemisión también afecta al desplazamiento químico, el cual, sería debido a una reorganización electrónica durante la fotoemisión. Si se asume que el estado final es el mismo que el estado inicial, esto es, que la

distribución espacial y de energía de los electrones restantes es la misma en ambos estados, entonces  $E_B$  se puede igualar a la energía del orbital del electrón emitido cambiada de signo,  $\varepsilon^*$ .

$$E_B = -\varepsilon \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

Esta aproximación se conoce como Teorema de Koopmans.<sup>16</sup>

### 2.3.2. Características espectrales

La intensidad de un pico en un espectro de XPS depende en primera aproximación de la concentración superficial del elemento y de la sección eficaz de fotoionización (véase sección 2.3.3).<sup>17</sup> En un espectro de XPS pueden aparecer distintos tipos de picos, como los que se detallan a continuación.<sup>15</sup>

- **Picos singlete y doblete.** Los picos en un espectro de XPS pueden aparecer como singletes (un pico) o dobletes (dos picos). Estos últimos son picos desdoblados debido al acoplamiento espín-órbita del electrón que queda desapareado tras la extracción del fotoelectrón. Cuando un orbital posee un momento angular mayor que cero ( $l > 0$ ), este se acopla con el espín ( $s = \pm 1/2$ ) de dicho electrón desapareado, adquiriendo un momento angular total  $j = |l \pm s|$ . Este acoplamiento produce un desdoblamiento del orbital con momento angular  $l$ , de forma que aparecen nuevos niveles energéticos para cada  $j$ , es decir, para  $j = l + 1/2$  y para  $j = l - 1/2$ .
- **Picos Auger.** Tras la fotoemisión, el átomo queda en un estado excitado, es decir, con un hueco en un nivel interno. El átomo puede relajarse mediante dos mecanismos distintos para volver al estado fundamental: la *fluorescencia de rayos X* y la *emisión de un electrón Auger*. En ambos casos, un electrón de un nivel superior cae al nivel donde se ha creado el hueco. Tras este decaimiento, el átomo o bien emite un fotón en el rango de los rayos X o bien cede este exceso de energía a un electrón más externo (llamado electrón Auger) que escapa al vacío con una determinada energía cinética  $E_c$  (ver Figura 2.9.).

Esta  $E_{kin}$  depende de los niveles energéticos de los tres electrones involucrados en el proceso y de la función trabajo de la muestra  $\phi$  dada en la Ecuación 2.8. Las emisiones Auger se etiquetan a partir de los niveles involucrados en el proceso según su orden. Según el esquema de la Figura 2.9, el primer nivel corresponde donde se creó el hueco (W), el segundo es el nivel del

---

\* Esto puede entenderse con la definición de  $E_B$  y suponiendo que la energía total del átomo se puede escribir como  $\sum_i \varepsilon_i$ , donde  $\varepsilon_i$  son las energías de los orbitales atómicos ocupados. Si se ha extraído el electrón del nivel  $n$ :

$$E_B = E_f - E_i = \sum_{i \neq n} \varepsilon_i - \sum_i \varepsilon_i = \sum_{i \neq n} \varepsilon_i - \sum_{i \neq n} \varepsilon_i - \varepsilon_n = -\varepsilon_n$$

electrón que ocupa el hueco (X) y el tercer nivel es donde se produce la emisión del electrón Auger (Y), por lo que la etiqueta sería WXY. Por tanto, la energía cinética del electrón Auger quedaría

$$E_c = -(E_W - E_X) - E_Y - \phi \quad (\text{Ecuación 2.13})$$

Es evidente en la Ecuación 2.13 que la energía cinética del electrón Auger no depende de la energía del fotón incidente y, por tanto, es característica del átomo de donde proceden.

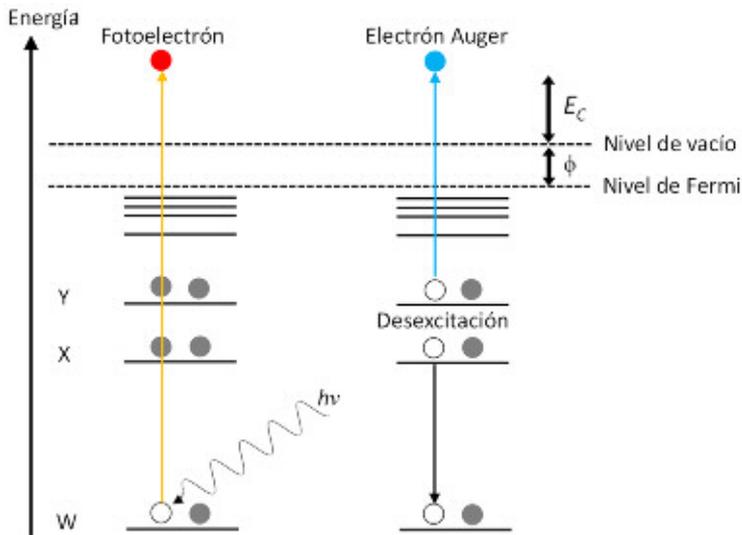


Figura 2.9. Esquema de la emisión de un electrón Auger.

- **Picos satélites.** Los picos satélites son señales secundarias que aparecen a mayores energías de enlace ( $E_B$ ) que los picos asociados a los niveles internos y aparecen cuando el ion formado tras la fotoionización permanece en un estado excitado y no en el fundamental. Hay varios procesos que pueden causar este tipo de picos, tales como el *shake-up*, *shake-off* y pérdidas por plasmones. Las líneas *shake-up* y *shake-off* se producen simultáneamente al proceso principal de excitación-emisión del fotoelectrón, cuando algún electrón situado en un nivel de valencia es excitado a un nivel superior (permaneciendo aun unido al átomo, *shake-up*, o siendo expulsado al vacío, *shake-off*) usando parte de la energía cinética de una fracción de los fotoelectrones emitidos. Esto se traduce en una ligera disminución de la energía cinética del fotoelectrón primario, con el consecuente aumento aparente de su energía de enlace. Las pérdidas por plasmones se producen cuando el electrón primario saliente causa una excitación plasmónica de los electrones libres del sólido, lo que da lugar a la aparición de una serie de picos secundarios equidistantes en energía.

### 2.3.3. Cuantificación

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es muy adecuada para hacer análisis cuantitativo de los elementos presentes en la superficie. Las intensidades relativas de las señales de XPS dependen tanto de factores relacionados con la muestra como con las características de diseño y parámetros de funcionamiento del espectrómetro empleado en el análisis.<sup>15</sup> Los principales factores son:

- La sección eficaz de fotoionización de un determinado orbital de un elemento químico, esto es, la probabilidad de emisión de un fotoelectrón debido al efecto de la radiación incidente.
- La profundidad a la que se originó el fotoelectrón, por lo que hay que tener en cuenta el recorrido libre medio inelástico, que depende tanto de la energía cinética del electrón como de la naturaleza de la muestra.
- La función de transmisión del espectrómetro. Esta función da la proporción de electrones transmitidos por el analizador en función de su energía cinética, y variará según el diseño y condiciones de operación del espectrómetro (tamaño de las rendijas, distancia a la muestra o energía de paso, entre otras).

El número de electrones detectados por unidad de tiempo provenientes de un determinado nivel electrónico de un átomo concreto  $i$ ,  $I_{Di}$ , se relaciona con la concentración de la misma,  $c_i$ , presente en una muestra homogénea mediante la expresión

$$I_{Di} = KJ_0T_i\sigma_i\lambda_i c_i \quad (\text{Ecuación 2.14})$$

donde  $K$  es una constante relacionada con factores instrumentales,  $J_0$  es el flujo de fotones incidentes sobre la muestra,  $T_i$  es la función de transmisión del analizador,  $\sigma_i$  es la sección eficaz de fotoionización de dicho nivel electrónico, y  $\lambda_i$  es el recorrido libre medio inelástico de dichos electrones.

Para calcular las diferentes concentraciones atómicas a partir de los espectros se necesita calcular el área bajo los picos correspondientes a las distintas especies,  $A_i$ , que están directamente relacionadas con el número de electrones detectados  $I_{Di}$ . Teniendo en cuenta que las concentraciones cumplen  $\sum_j c_j = 1$ , se llega a la expresión

$$c_i = \frac{A_i/(T_i F_i \lambda_i)}{\sum_j A_j/(T_j F_j \lambda_j)} \quad (\text{Ecuación 2.15})$$

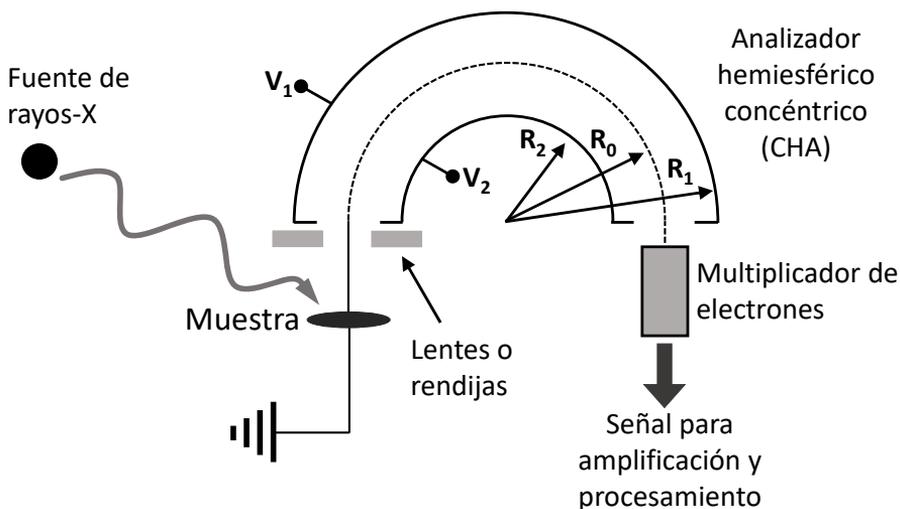
donde el factor  $F_j$  es el factor de sensibilidad relativo. Este factor está relacionado con la sección eficaz de fotoionización, de forma que se toma como referencia la de un elemento y nivel electrónico determinados,  $\sigma_{ref}$ , y se compara con las correspondiente a otros elementos y niveles, esto es,  $F_j = \sigma_j/\sigma_{ref}$ . En esta tesis

se ha utilizado como referencia la sección eficaz de fotoionización correspondiente al nivel 1s del carbono ( $C_{1s}$ ), de forma que  $F_{C_{1s}} = 1$ .

### 2.3.4. Montaje experimental

Las principales partes del sistema XPS son: la fuente de rayos X, la muestra, el analizador y detector de electrones. En la Figura 2.10. se muestra el montaje típico en un equipo de XPS.

La *fente de rayos X*, como su nombre indica, es donde se producen los rayos X que incidirán sobre la muestra. El sistema posee dos ánodos, fabricados de Al y Mg, capaces de generar fotones de energía Al K $\alpha$  (1486.6 eV) y Mg K $\alpha$  (1253.6 eV), respectivamente. Estos rayos X son generados mediante el bombardeo de estos ánodos con electrones de alta energía. La utilización de una fuente con dos ánodos permite cambiar de una a otra rápidamente y puede ayudar a resolver el solapamiento de picos, en concreto a discernir picos correspondientes a fotoelectrones (dependientes de la energía de los rayos X,  $E_{RX}$ ) con picos de transiciones Auger (no dependientes de  $E_{RX}$ ). También permite cambiar ligeramente el grosor de material que se analiza (profundidad de análisis), lo que permite obtener información sobre la distribución en profundidad de los elementos constituyentes.



**Figura 2.10.** Esquema de un montaje típico en un sistema XPS.

El *analizador* es el encargado de seleccionar los electrones que se emiten desde la muestra según su energía cinética. El más utilizado es el analizador hemisférico concéntrico, como el que se muestra en la Figura 2.10. El modo de operación consiste en el paso de un haz de electrones entre dos superficies concéntricas hemisféricas (de radios  $R_1$  y  $R_2$ ) a las que se aplican unos

determinados voltajes,  $V_1$  a la exterior y  $V_2$  a la interior. A lo largo de la superficie hemisférica de radio medio  $R_0$  se tiene un valor fijo de voltaje

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0} \quad (\text{Ecuación 2.16})$$

Por tanto, solo los electrones con la energía cinética adecuada podrán cruzar el analizador y salir por el extremo opuesto para llegar al detector.

El modo de funcionamiento más utilizado es el modo a transmisión absoluta constante (CAT), en el que se fijan los potenciales  $V_1$  y  $V_2$  para imponer una energía de paso  $E_p$ , que es la que deben poseer los electrones para poder atravesar el analizador. Puesto que cada tipo de fotoelectrón sale con una energía cinética distinta, es necesario acelerarlos (o decelerarlos) mediante rejillas o lentes para proporcionarles la energía adecuada a aquellos que se desean medir.

Tras pasar el analizador, los electrones llegan al *detector*, donde son coleccionados y multiplicados en número, el cual proporciona una señal lo suficientemente grande como para ser amplificada y procesada electrónicamente.

El sistema XPS usado en esta tesis ha sido ensamblado en nuestro laboratorio, a partir de un sistema de la compañía *Vacuum Generators*, y al que se ha dotado recientemente de un analizador PHOIBOS100 y un detector DLC fabricados por la compañía *SPECS*. El instrumento cuenta con 3 cámaras de pretratamiento interconectadas. La cámara de inserción, evacuada mediante una bomba turbomolecular, alcanza un vacío base del orden de  $10^{-7}$  mbar. En esta precámara se introduce el monocristal de Ag(100) sobre el que se depositan las capas mediante deposición física en fase de vapor (PVD). Para ello, la cámara cuenta con un evaporador de moléculas orgánicas de fabricación casera y una microbalanza de cristal de cuarzo para monitorizar el espesor del depósito. En la precámara, tras la cámara de inserción y conectada a ésta, se realizaron los tratamientos con plasma y el calentamiento para la reconstrucción de la superficie del cristal, evacuada a través de una bomba turbomolecular llegando a un vacío base de  $10^{-9}$  mbar. Tras la precámara se encuentra la cámara de análisis, donde se realizan las medidas de XPS y los desbastados con iones de la muestra para la limpieza de la misma. Esta cámara era evacuada únicamente mediante una bomba iónica, alcanzando un vacío base del orden de  $10^{-11}$  mbar. El tratamiento de los espectros adquiridos se realizó con el programa *CasaXPS*.

## 2.4. Espectrometría de masas (QMS)

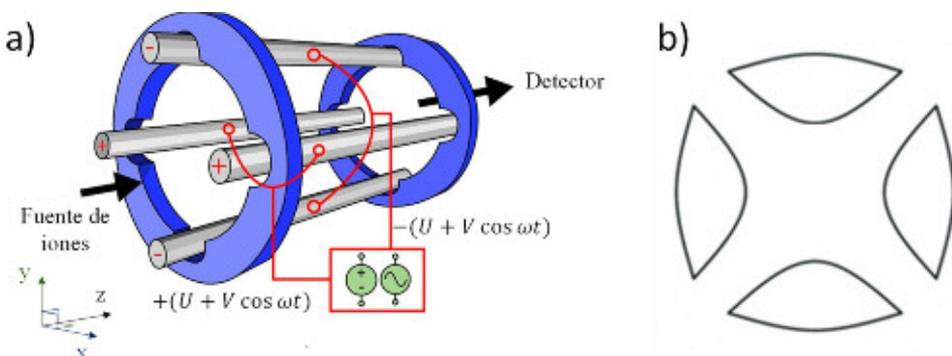
La base teórica de todos los dispositivos de campo cuadrupolar fue desarrollada por Hans G. Dehmelt and Wolfgang Paul (Premio Nobel de Física en 1989). Estos autores se centraron en el desarrollo de la trampa iónica cuadrupolar,

que fue determinante en el desarrollo de la espectrometría de masas cuadrupolar (QMS).

Habitualmente los sistemas de vacío se dotan con dispositivos para medir la presión total en el sistema. La presión total no es más que la suma de las presiones parciales ( $p_m \equiv$  presión parcial asociada a las moléculas de masa  $m$ ) de los gases presentes. Sin embargo, en determinadas aplicaciones se necesita además conocer también la mezcla de gases presentes.<sup>5</sup>

El análisis de las presiones parciales en sistemas de vacío se lleva a cabo mediante un espectrómetro de masas, que consta de tres partes: fuente de iones, filtro y detector. La fuente de iones ioniza el gas presente en el sistema y estos iones son enviados a un analizador de masas que los clasifica acorde con su relación masa-carga ( $m/q$ ). Éste actúa como filtro, seleccionando iones con una relación masa-carga específica que alcanzarán al detector, produciendo una señal relacionada con la cantidad de moléculas de un determinado tipo que están presentes en la muestra de gas tomada. Un espectrómetro de masas opera variando la relación  $m/e$  que deja pasar al detector, obteniéndose así un "espectro de masas" de corriente de iones frente a la masa asociada a la especie particular.

En la actualidad los filtros de masa cuadrupolares, como el empleado en esta Tesis, son los más utilizados. El espectrómetro de masas cuadrupolar se muestra en la Figura 2.11 a), y consiste en cuatro barras conductoras dispuestas simétricamente en torno a un punto formando un cuadrado, donde las barras ocupan los vértices del mismo. Las barras que ocupan posiciones opuestas se conectan a un mismo potencial de la forma  $U + V \cos \omega t$ , mientras que el otro par se conectan a  $-(U + V \cos \omega t)$  como se muestra en la Figura 2.11 a), donde  $\omega$  es del orden de MHz (radio frecuencia).



**Figura 2.11.** a) Barras conductoras de un espectrómetro de masas cuadrupolar.<sup>18</sup> b) Sección transversal ideal.

La sección transversal de las barras es idealmente hiperbólica, como se muestra en la Figura 2.11 b), pero debido a que la fabricación y montaje de barras cilíndricas es más fácil, se suele usar esta última geometría. Además, cerca del

eje z (se toma como eje z la recta paralela a las barras y cuya distancia a cada una es la misma) los campos eléctricos producidos por ambos tipos de barras son similares.

Se puede demostrar que cerca del eje z el potencial eléctrico es

$$\phi = (U + V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (\text{Ecuación 2.17})$$

donde  $r_0$  es la distancia entre el eje z y las barras. A partir de aquí se pueden deducir las ecuaciones de movimiento de un ión positivo de masa  $m$  y carga  $e$  sometido a dicho potencial eléctrico, que toman la forma siguiente

$$\ddot{x} + \frac{2e}{m} (U + V \cos \omega t) \frac{x}{r_0^2} = 0 \quad (\text{Ecuación 2.18})$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{m} (U + V \cos \omega t) \frac{y}{r_0^2} = 0 \quad (\text{Ecuación 2.19})$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (\text{Ecuación 2.20})$$

Analizando dichas ecuaciones (conocidas como Ecuaciones de Mathieu) se puede ver que poseen soluciones estables para unos valores determinados de los parámetros  $e/m$ ,  $U$ ,  $V$  y  $\omega$ , es decir, la trayectoria de dichas partículas permanece cerca del eje z, mientras que para otro conjunto de parámetros dicha trayectoria aleja la partícula del eje z. Con esto se observa que imponiendo unos valores a  $U$ ,  $V$  y  $\omega$  podemos seleccionar iones con un determinado valor  $e/m$ .

En este esquema simple se asume que las moléculas están ionizadas una sola vez, es decir, poseen una carga positiva, lo cual no es estrictamente correcto ya que existe una pequeña fracción de ionizaciones múltiples. Existe otro efecto, la disociación de las moléculas en fragmentos, lo que proporciona otras masas en el espectro que *a priori* pueden confundirse con otras moléculas. Para solucionar esto, existen tablas y espectros patrones de numerosas moléculas que pueden compararse con los espectros originales.<sup>19</sup>

Es este apartado no se detalla el sistema experimental, sino que se describe en el siguiente, debido a que la espectrometría de masas se realizó en combinación con las experiencias de desorción a temperatura programada.

## 2.5. Desorción a temperatura programada (TPD)

Los experimentos de desorción a temperatura programada son ampliamente usados para el estudio de la cinética de la adsorción de moléculas en superficie. El principio de la técnica es simple: una especie en fase gaseosa se adsorbe sobre la superficie de una muestra a la que posteriormente se le aplica una rampa de calentamiento. Las especies desorbidas de la muestra son detectadas mediante un espectrómetro de masas (discutido en la sección 2.4) en función de la temperatura de la superficie. Cuando una sola especie está adsorbida en la

superficie, el experimento se conoce como Desorción a Temperatura Programada (TPD). Este estudio proporciona información acerca de la energía de enlace entre la superficie y la especie adsorbida y sobre el estado disociado o no disociado del adsorbato. Si se dosifican dos o más especies que reaccionan entre sí, el experimento se conoce como Reacción a Temperatura Programada (TPR, aunque dependiendo de lo que se desee observar se denomina de una forma u otra: ejemplos de ello son la reducción, oxidación o sulfuración a temperatura programada, abreviadas como TPR<sup>20</sup>, TPO<sup>21</sup> y TPS<sup>22</sup>, respectivamente). En el caso del TPR, podrán desorberse tanto especies reactivas como productos de reacción, y se podrán calcular las actividades y selectividades de una determinada reacción mediante las siguientes expresiones:

$$\text{Selectividad}(i)(\%) = \frac{\text{intensidad de producto } (i)}{\sum_j(\text{intensidad de producto } (j))} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2.21})$$

$$\text{Conversión } (\%) = \frac{\sum_j(\text{intensidad de producto } (j))}{\text{intensidad total}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2.22})$$

La intensidad de la señal durante la desorción es directamente proporcional al número de moléculas, por lo tanto, TPD y TPR también dan indicaciones del cubrimiento relativo de la superficie y de los productos de reacción superficial.

La tasa de desorción,  $r$ , durante un TPD puede expresarse como:

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta^m \quad (\text{Ecuación 2.23})$$

donde  $\theta$  es el cubrimiento superficial de las moléculas adsorbidas,  $t$  es el tiempo,  $k_d$  es una constante de proporcionalidad y  $m$  es el orden de la desorción.<sup>23</sup>  $k_d$  se describe mediante la ecuación de Arrhenius a partir de la energía de activación de la desorción,  $E_a$ , la temperatura,  $T$ , y un factor pre-exponencial,  $A$ , mediante la siguiente expresión:

$$k_d = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ecuación 2.24})$$

Realizando el siguiente cambio de variable y conociendo el ritmo de calentamiento  $\beta = \frac{dT}{dt} = cte$ , que experimentalmente se corresponde con la rampa de calentamiento,  $\frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{d\theta}{dT} \beta$ , la Ecuación 2.23 se puede escribir:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{k_d}{\beta} \theta^m \quad (\text{Ecuación 2.25})$$

Haciendo la sustitución de la expresión de Arrhenius para  $k_d$ , obtenemos la ecuación de Polanyi-Wigner, la cual describe el cambio del cubrimiento superficial por un adsorbato en función de la temperatura, el propio cubrimiento superficial, y la energía de activación:

$$r = -\frac{d\theta}{dT} = \theta^m \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ecuación 2.26})$$

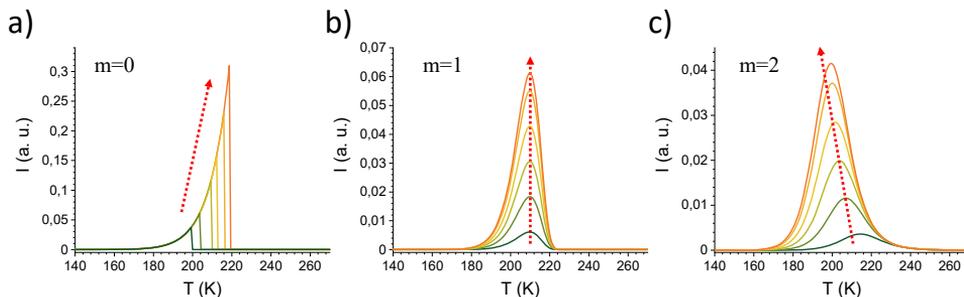
Respecto del factor pre-exponencial,  $A$ , se asume que su valor es del mismo orden de magnitud que la frecuencia de vibración molecular,  $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . En los espectros TPD o TPR se mide una cantidad de adsorbato procedente de la superficie por unidad de tiempo, y esto es proporcional a la cantidad total de adsorbato desorbido de la superficie completa,  $r$ . Por otro lado, puesto que existe una correspondencia entre el tiempo,  $t$ , y la temperatura,  $T$ , se puede representar  $-d\theta/dT$  frente a  $T$ , lo que da lugar a los espectros TPD o TPR. En estos espectros aparecen picos con sus correspondientes máximos a una temperatura determinada y dichos máximos se pueden relacionar con la energía de activación.

La relación entre la energía de activación,  $E_a$ , y la temperatura del pico del espectro TPD o TPR,  $T_{m\acute{a}x}$ , se obtiene derivando la tasa de desorción,  $r$ , de la Ecuación 2.26, e igualando a cero; esto es,  $dr/dT|_{T=T_{m\acute{a}x}} = 0$ .<sup>24</sup> Con esto, se obtiene la relación entre la energía de activación y la temperatura a la que la desorción es máxima para un valor dado de  $m$  (con  $m \geq 1$ , puesto que  $m = 0$  no presenta picos).

$$\frac{E_a}{RT_{m\acute{a}x}^2} = \frac{A}{\beta} m \theta^{m-1} e^{-\frac{E_a}{RT_{m\acute{a}x}}} \quad (\text{Ecuación 2.27})$$

Los tres primeros órdenes de desorción son orden cero ( $m = 0$ ), primer orden ( $m = 1$ ) y segundo orden ( $m = 2$ ), los cuales se muestran en la Figura 2.12. a), b) y c), respectivamente.

En la desorción de orden cero (Figura 2.12. a)), la tasa de desorción depende exclusivamente de la entalpía de desorción. Todas las curvas tienen en común el punto de inicio de la desorción, hasta llegar al máximo en el que se produce una caída abrupta. La posición de este máximo depende solo de la cantidad inicial de adsorbato en la superficie y se desplaza a altas temperaturas con el aumento de dicha cantidad inicial. La cinética de orden cero se asocia normalmente con la desorción de multicapas.



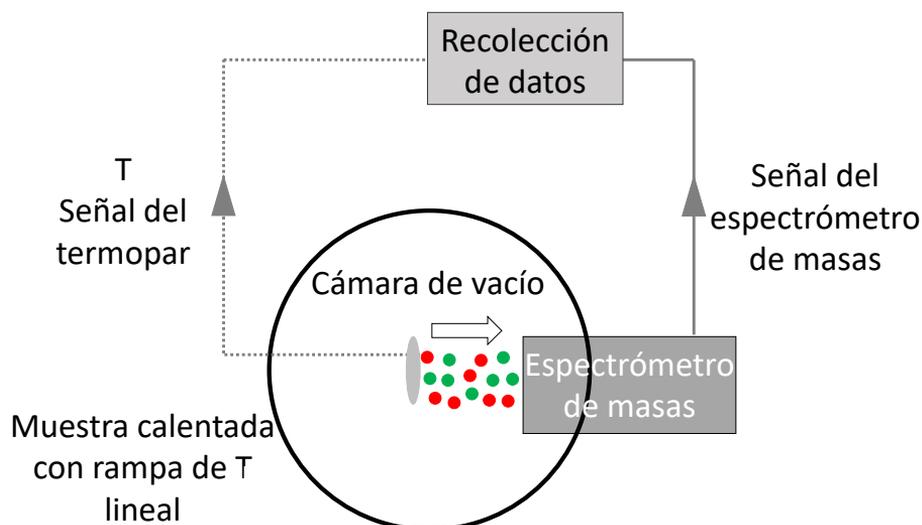
**Figura 2.12.** Simulaciones de espectros TPD para tres órdenes de desorción ( $m=0$ , 1 y 2). Las flechas rojas discontinuas indican el aumento de cubrimiento inicial: a) de orden cero, con el aumento del cubrimiento inicial el máximo se desplaza a temperaturas mayores; b) de primer orden, aumentando el cubrimiento inicial, el máximo de desorción permanece constante, pero aumenta en intensidad; c) de segundo orden, aumentando el cubrimiento inicial el máximo de desorción se desplaza a temperaturas menores y también aumenta en intensidad.

La desorción de primer orden (Figura 2.12. b)) se puede reconocer por la forma asimétrica del pico, en el que la cola al comienzo de la desorción es más larga que en la caída, y por la constancia en la posición del máximo. Este tipo de desorción ocurre cuando la tasa de desorción solo depende de la concentración de la especie desorbida. En esta desorción, la concentración de cada adsorbato se corresponde con la fracción de monocapa que ocupa dicho adsorbato,  $\theta_i$ , cumpliéndose que  $\sum_i \theta_i = \theta_{TOTAL}$ , donde  $\theta_{TOTAL}$  es el cubrimiento de la superficie.

La desorción de segundo orden (Figura 2.12. c)) se reconoce porque los picos de desorción son simétricos respecto a sus máximos y se desplazan a menor temperatura a medida que aumenta el cubrimiento inicial. Se observa cuando la tasa de desorción está limitada por la recombinación de dos o más adsorbatos, es decir, el adsorbato en cuestión se desorberá una vez se haya formado mediante una reacción química de otros adsorbatos anteriormente presentes en la superficie. Por lo tanto, la desorción del adsorbato depende de la cinética de la reacción entre los adsorbatos anteriormente presentes en la superficie.

### 2.5.1. Montaje experimental

La muestra se calienta a temperatura programada en el interior de un reactor de UHV. Para el calentamiento y lectura de la temperatura, se utiliza una fuente de corriente eléctrica y un termopar, respectivamente. Estos elementos están controlados mediante un sistema de regulación PID (controlador proporcional-integral-derivativo) para asegurar una rampa de calentamiento definida y reproducible. La muestra se posiciona en la zona más cercana posible al espectrómetro de masas (<10 mm), con su superficie enfrentada a él. De esta manera se consigue que el espectrómetro de masas detecte mayoritariamente las especies desorbidas de la superficie de la muestra, minimizando la entrada de cualquiera otra procedente del portamuestras o de los hilos calefactores. En la Figura 2.13. se puede ver un esquema del montaje.



**Figura 2.13.** Esquema del montaje experimental para experimentos de TPD o TPR.

Los experimentos TPD llevados a cabo en esta tesis fueron realizados en una cámara de ultra alto vacío de acero, con un vacío base del orden de  $\sim 10^{-10}$  mbar, y equipada con un espectrómetro de masas cuadrupolar modelo VG 300.

## Bibliografía

1. Duke, C. B. The birth and evolution of surface science: Child of the union of science and technology. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 3858–3864 (2003).
2. Binnig, G. & Rohrer, H. In touch with atoms. *Rev. Mod. Phys.* **71**, S324–S330 (1999).
3. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982).
4. Eigler, D. M. & Schweizer, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature* **344**, 524–526 (1990).
5. Chambers, A. *Modern Vacuum Physics*. (Taylor & Francis, 2004).
6. Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Third Edition*. (Oxford University Press, 2021).
7. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. & Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178–180 (1982).
8. Otto, H. H. Reciprocity as an Ever-Present Dual Property of Everything. *J. Mod. Phys.* **11**, 98–121 (2020).
9. Lounis, S. Theory of Scanning Tunneling Microscopy. arXiv:1404.0961 (2014).
10. Sanchez-Sanchez, C. Structure and electronic properties of different adsorbates on the rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surfaces. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid. (2011).
11. Horcas, I. *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).

12. Arfken, G. B. & Weber, H.-J. *Mathematical Methods for Physicists*. (Elsevier, Boston, 2005).
13. Rao, K. R., Kim, D. N. & Hwang, J.-J. *Fast Fourier Transform - Algorithms and Applications*. (Springer Netherlands, Dordrecht, 2010).
14. Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **322**, 132–148 (1905).
15. van der Heide, P. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011).
16. Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1**, 104–113 (1934).
17. Yeh, J. J. & Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1–155 (1985).
18. Savaryn, J. P., Toby, T. K. & Kelleher, N. L. A researcher's guide to mass spectrometry-based proteomics. *PROTEOMICS* **16**, 2435–2443 (2016).
19. Linstrom, P.J., Mallard, W.G. NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, (NIST Chemistry WebBook, Gaithersburg MD, 20899). <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
20. Monti, D. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *J. Catal.* **83**, 323–335 (1983).
21. Besselmann, S., Freitag, C., Hinrichsen, O. & Muhler, M. Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4633–4638 (2001).
22. Arnoldy, P. Temperature-programmed sulfiding of  $MoO_3/Al_2O_3$  catalysts. *J. Catal.* **92**, 35–55 (1985).
23. Luna, R. *et al.* A Fast, Direct Procedure to Estimate the Desorption Energy for Various Molecular Ices of Astrophysical Interest. *Astrophys. J.* **842**, 51 (2017).
24. Rakić, V. & Damjanović, L. Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods. in *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (ed. Auroux, A.) vol. 154 131–174 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013).



# Capítulo 3

Acoplamiento cruzado  
Sonogashira entre  
clorobenceno y fenilacetileno  
sobre Ag(100)



### 3.1. Introducción

Las reacciones de acoplamiento de Sonogashira catalizadas por metales son de gran importancia en la química orgánica sintética. Estas reacciones conducen a la formación de nuevos enlaces C-C, proporcionando un método flexible con gran potencial para diseñar arquitecturas moleculares complejas de forma sistemática y eficiente a partir de bloques estructurales adecuadamente configurados. Hoy en día, las reacciones de Sonogashira suponen uno de los métodos más importantes para la síntesis de numerosos productos naturales, farmacéuticos y materiales moleculares.<sup>1</sup> Los catalizadores que se usan comúnmente para esta reacción están constituidos por especies de paladio, normalmente en forma de complejos metálicos solubles. Sin embargo, las opiniones se encuentran aún hoy fuertemente divididas en relación con la identidad de las especies catalíticamente activas: ¿son los complejos metálicos solubles o la superficie de las nanopartículas presentes (en equilibrio) con dichos complejos? En otras palabras, aún hoy en día, la comunidad científica se pregunta si la catálisis ocurre de manera homogénea o heterogénea, ya que, en el entorno de una disolución, esta cuestión está lejos de ser trivial.<sup>2</sup>

Existen numerosos ejemplos en la literatura relacionados con la naturaleza homogénea de la reacción de Sonogashira, como los trabajos de K. H. Shaughnessy<sup>3</sup> y P. D. Stevens *et al.*,<sup>4</sup> donde se realiza una revisión de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio en medio acuoso y el reciclado de los catalizadores de paladio homogéneos, respectivamente. También son numerosos los estudios dedicados a la misma reacción, pero catalizada heterogéneamente, como los trabajos de K. Komura<sup>5</sup> y M. J. Gronnow *et al.*,<sup>6</sup> quienes llevaron a cabo el acoplamiento de haluros de arilo con alquinos terminales y el desarrollo de un catalizador heterogéneo altamente activo en la reacción, respectivamente.

Un ejemplo típico y ampliamente estudiado de acoplamiento cruzado Sonogashira es el producido entre yodobenceno y fenilacetileno, usando nanopartículas de oro en disolución para catalizar la reacción.<sup>7-9</sup> En este caso, se han presentado evidencias a favor de la catálisis heterogénea como la ruta clave del proceso.<sup>10</sup> El análisis de esta reacción sobre las superficies de Au(111)<sup>11</sup> y Au(100)<sup>12</sup> en condiciones de vacío proporciona un apoyo convincente a favor de que el acoplamiento Sonogashira catalizado por oro se produce heterogéneamente sobre la superficie metálica.

Existen numerosos trabajos sobre el acoplamiento Sonogashira de un amplio conjunto de acetilenos terminales con arilos yodados o bromados. No obstante, el estudio con arilos clorados ha sido menor, a pesar de que son más asequibles y baratos que los correspondientes yodados o bromados. Esto es posiblemente debido a que el acoplamiento Sonogashira con arilos clorados es más difícil,

presumiblemente debido a la mayor fuerza del enlace C-Cl ( $\Delta H^\circ(\text{Cl} - \text{CH}_3) = 350 \text{ kJ/mol}$ ) que del C-I ( $\Delta H^\circ(\text{I} - \text{CH}_3) = 239 \text{ kJ/mol}$ ).<sup>13,14</sup> A pesar de ello, se han conseguido con éxito algunas reacciones, como la reportada por Lee *et al.* que utilizaron complejos de Pd(II) como catalizadores homogéneos para acoplar fenilacetileno con varios arilos clorados y bromados.<sup>15</sup> Sin embargo, los artículos sobre el acoplamiento Sonogashira catalizado heterogéneamente con arilos clorados son muy escasos y típicamente se centran en halogenuros orgánicos altamente activados como cloruros de arilo con arilalquinos, deficientes en electrones.<sup>16</sup> También se han utilizado catalizadores organometálicos basados en Pd anclados en superficie para su reacción con cloruros de arilo.<sup>17</sup>

Dado el alto coste del paladio, oro y sus derivados, se hace necesario el uso de metales más baratos, por ejemplo la plata, como catalizador heterogéneo en reacciones de acoplamiento Sonogashira de arilos clorados con alquinos terminales. Con ello se abordarían aspectos tales como coste (Ag (1.1 \$/g) frente al Pd (23.7 \$/g)<sup>18</sup>) y reciclaje, los cuales son cruciales para considerar su uso a gran escala. Además, el empleo de compuestos clorados en lugar de yodados o bromados, acercaría aún más estas reacciones a la industria.

En este trabajo se ha realizado un estudio del acoplamiento cruzado Sonogashira entre fenilacetileno (PA) y clorobenceno (ClBz) sobre la superficie de Ag(100) en condiciones de ultra alto vacío. Para ello se han utilizado las técnicas de microscopía de barrido túnel (STM) y reacción a temperatura programada (TPR), todo ello respaldado por cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

## 3.2. Experimental y computacional

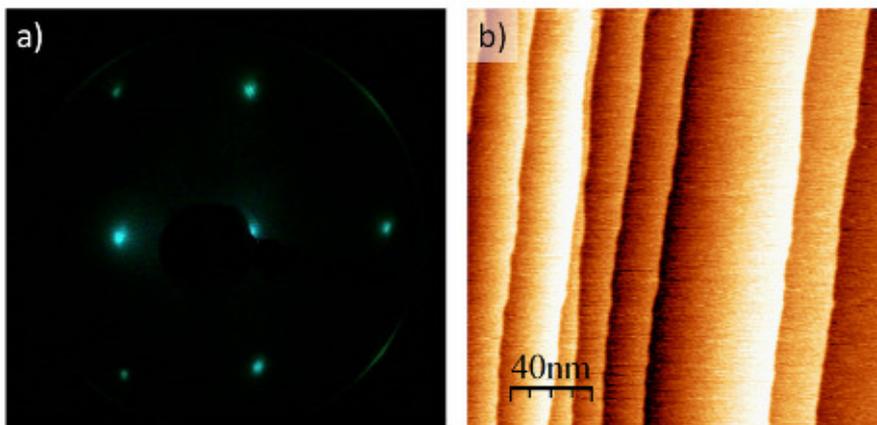
### 3.2.1. Microscopía de Barrido Túnel (STM)

Las imágenes de STM fueron adquiridas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla con un microscopio de barrido túnel de temperatura variable (VT-STM) en ultra alto vacío (vacío base de  $\sim 1 \times 10^{-9}$  mbar) de la empresa Omicron, como se describió en el Capítulo 2. Todas las imágenes fueron tomadas con la muestra a  $\sim 120$  K.

La muestra, un monocristal de plata de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, cortado por el plano (100), fue limpiada y reconstruida antes de cada nuevo experimento mediante ciclos de desbastado con iones de  $\text{Ar}^+$  de 1 kV durante 40 min y posterior calentamiento en ultra alto vacío, a 700 K durante otros 20 min. Las condiciones de uso del cañón de iones para el desbastado fueron las siguientes:  $\text{Ar} > 99.9$  % de *Alphagaz*, presión de  $4 \times 10^{-6}$  mbar, 4.5  $\mu\text{A}$  de corriente de iones sobre la muestra y 1 keV de energía cinética. De los 40 minutos de

desbastado, la muestra se encontró a temperatura ambiente los primeros 20 min y posteriormente se calentó a 700 K los 20 minutos restantes.

La limpieza de la superficie se verificó mediante difracción de electrones de baja energía (LEED) y microscopía de barrido túnel (STM). La superficie se consideró lo suficientemente limpia y bien reconstruida cuando, mediante STM, se observaron terrazas planas y escalones regulares (Figura 3.1 b)) y, mediante LEED, se obtenía un diagrama nítido de puntos con geometría cuadrada (a), propia de la superficie Ag(100).



**Figura 3.1.** Superficie de plata limpia y reconstruida. a) Patrón LEED con geometría cuadrada típica de la Ag(100). ( $I_{\text{fil}}=1.2$  A,  $V_{\text{cañón}}=6$  kV). b) Imagen de STM con amplias terrazas lisas y escalones rectos ( $I=0.84$  nA,  $V=1.40$  V,  $200$  nm  $\times$   $200$  nm).

La dosificación de los precursores orgánicos se realizó a través de una válvula de fuga conectada a la cámara de análisis del equipo. Estos precursores, líquidos a temperatura y presión ambiente, fueron desgasificados mediante varios ciclos de congelación/vacío/descongelación. Para obtener la máxima limpieza posible, toda la línea de gases usada para la dosificación se evacuó mediante una bomba turbomolecular. La exposición a los adsorbatos se especificará en Langmuirs ( $1$  L= $1.33 \times 10^{-6}$  mbar·s), cantidad de gas necesaria para conseguir una monocapa completa, supuesto un coeficiente de pegado igual a la unidad. El calentamiento de la muestra a temperaturas superiores a 120 K (típicamente la temperatura de las medidas de STM) se realizaron mediante un calefactor cerámico de nitruro de boro pirolítico (PBN) suministrado por Omicron. La temperatura fue registrada por medio de un diodo de Si,<sup>19</sup> en buen contacto con el disipador térmico y, éste último, con la muestra. Esto permite asegurar que las temperaturas de equilibrio de la muestra alcanzadas en los largos periodos de enfriamientos eran precisas. Sin embargo, el contacto térmico entre el calefactor y la muestra no es tan óptimo como entre el calefactor y el diodo, por lo que las temperaturas registradas durante los periodos de calentamiento están sujetas a un error de unos pocos grados, debido a efectos de inercia térmica. Por tanto, estas temperaturas solo deben ser interpretadas comparativamente.

Los principales experimentos de STM llevados a cabo en este estudio fueron las adsorciones individuales de clorobenceno (ClBz) y fenilacetileno (PA) sobre la superficie limpia y reconstruida de Ag(100) a 120 K. En ambos casos, la forma de proceder experimentalmente fue exactamente la misma: justamente tras la adsorción de uno de los reactivos, sobre Ag(100) a 120 K, se tomaron imágenes de STM del estado inicial del sistema R/Ag(100) (donde R puede ser ClBz o PA). Posteriormente se incrementó la temperatura lentamente (2-5 grados/min) hasta una temperatura dada, manteniéndola durante 10 minutos, para después volver a enfriar de nuevo a 120 K y tomar imágenes de STM. Estos calentamientos alcanzaron las temperaturas de 150, 190, 240 y 295 K para el caso del clorobenceno como adsorbato y de 150, 180 y 200 K para el fenilacetileno. Dichos tratamientos térmicos se dieron por finalizados una vez el sistema no experimenta cambios significativos o simplemente se ha producido la desorción total de las especies presentes en la superficie.

### 3.2.2. Desorción/reacción a temperatura programada (TPD/TPR)

Las medidas se llevaron a cabo en una cámara de ultra alto vacío con una presión base de  $2 \times 10^{-10}$  mbar. Esta cámara estaba equipada con un espectrómetro de masas cuadrupolar VG 300, un analizador de energía (con 3 rendijas, un cañón de electrones y una pantalla electroluminiscente) para realizar difracción de electrones a baja energía y espectroscopía de electrones Auger (LEED y AES), y un cañón de iones  $Ar^+$  para el desbastado de las superficies.

El monocristal de Ag(100) fue sometido a calefacción resistiva mediante hilos de Ta, amarrados a la muestra a través de cuatro agujeros separados cerca del borde de la misma. Dicha muestra está acoplada a un manipulador de UHV de tres ejes (XYZ) equipado con un circuito de refrigeración de nitrógeno líquido. El dispositivo permite variar la temperatura entre  $\sim 120$ -1300 K. Los datos de TPR se tomaron usando una rampa lineal de temperatura (3 K/s) suministrada por una fuente de potencia programada. El seguimiento de la temperatura del cristal se realizó con un termopar tipo K sujeto en el borde superior de la muestra con una pinza de Ta. La distancia desde la cara frontal del monocristal hasta el orificio colimador de entrada del espectrómetro de masas era  $< 10$  mm, por lo que la señal estaba dominada casi por completo por las especies desorbidas de la muestra de Ag(100). Esto ha sido confirmado en experimentos anteriores mediante la comparación de los espectros de masas entre dichas condiciones y la muestra alejada ( $\gg 10$  mm) y rotada respecto de espectrómetro de masas. En estos últimos casos, se ha confirmado que la señal estaba dominada por las especies desorbidas de todas las superficies calentadas y las dispersadas por las paredes de la cámara.<sup>20</sup>

Parte de este estudio de TPD fue seguido, además de por espectrometría de masas, por NEXAFS (Espectroscopía de la estructura fina del borde de absorción

de rayos X) en colaboración con Juan P. Holgado (Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla), Simon K. Beaumont (Departamento de Química, Universidad de Durham), Georgios Kyriakou (Departamento de Química, Universidad de Hull) y David J. Watson (Departamento de Química, Universidad de Surrey). Los espectros de NEXAFS se obtuvieron en la línea *SuperESCA* del sincrotrón *ELETTRA*, en Trieste, Italia. Los datos fueron tratados mediante la metodología estándar,<sup>21</sup> con la energía del fotón corregida en el arranque del borde K del C y la normalización en intensidad realizada siguiendo los procedimientos establecidos.<sup>22</sup> Esto es: i) se calibró la energía de los fotones procedente del monocromador respecto del borde K del C;<sup>23</sup> ii) se eliminó la dependencia de las intensidades del haz incidente de distintas frecuencias dividiendo los espectros por la corriente de referencia medida en una rendija de oro (medida simultáneamente a los espectros);<sup>22</sup> iii) se eliminó la dependencia angular debido a la rotación de la muestra respecto del detector, dividiendo por el área de una transición continua independiente del ángulo de incidencia del haz de fotones;<sup>23</sup> iv) por último, se normalizó la altura del borde K del C a la unidad. Con todas estas correcciones, la variación en las transiciones medidas de muestras isotropas son únicamente debidas al ángulo de incidencia del haz e independiente de los parámetros geométricos entre la muestra y el detector y de las intensidades de dicho haz. Por otro lado, el ruido electrónico de baja frecuencia ( $\ll 0.5$  eV) se suprimió de los datos espectrales mediante un filtro de paso de baja binomial de tres puntos.<sup>24</sup> Otros detalles experimentales relevantes de la línea experimental se encuentran en otras publicaciones.<sup>25–27</sup>

En estas experiencias, la muestra de Ag(100) fue limpiada y reconstruida según el mismo procedimiento previamente descrito. La limpieza fue confirmada por la ausencia de carbono caracterizado por XPS y la reconstrucción por la nitidez de los patrones LEED (1 x 1). Por su parte, los adsorbatos orgánicos fueron dosificados dentro de la cámara de vacío mediante una válvula de fugas hasta alcanzar la presión adecuada mientras la muestra se encontraba a 90 K. Los espectros de NEXAFS fueron recopilados usando un analizador de electrones hemisférico. El ángulo entre la lente de entrada del analizador y el haz de fotones incidente fue de 70°, y el grado de polarización lineal de los fotones fue de 0.99. Mediante la repetición de espectros, se comprobó que no se producían cambios detectables en la capa adsorbida debidos a su exposición al haz de rayos X. El grosor de la capa se estimó siguiendo un procedimiento estándar en este tipo de medidas,<sup>28</sup> observando el desplazamiento en energía de enlace del fotopico de C1s medido con XPS en tiempo real, es decir, dosificando lentamente, de forma que se pueda observar dicha evolución. Cuando se observa un pequeño desplazamiento de este o la aparición de un hombro, nos indica que la segunda monocapa ha comenzado a formarse, proporcionando una estimación de la dosis necesaria para completar la monocapa.

### 3.2.3. Simulaciones teóricas

Las simulaciones fueron llevadas a cabo por Leticia Feria (Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla y Departamento de Química de la Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador) y Javier Fernández Sanz (Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla). Los modelos de CIBz/Ag(100) y PA/Ag(100) fueron simulados en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT), en los que se utilizó el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PEB) para el potencial de intercambio-correlación.<sup>29</sup> El efecto de los electrones internos en los estados de valencia fue representado mediante la aproximación del proyector de onda aumentada,<sup>30</sup> implementado en el paquete de simulación *ab initio* de Viena (VASP).<sup>31,32</sup> Se trataron explícitamente los electrones del H (1s), C (2s, 2p), Ag (4d, 5s) y Cl (3s, 3p) como electrones de valencia y sus funciones de ondas fueron desarrolladas en una base de ondas planas con una energía de corte de 500 eV.

Las fuerzas de van der Waals (vdW) de largo alcance juegan un papel clave en la descripción de la interacción entre moléculas orgánicas y superficies metálicas y la forma de introducir las en el esquema de la DFT aún es objeto de debate. Por ejemplo, para el benceno, la energía de adsorción sobre las caras cristalinas (111) de los metales Ag, Au y Cu se incrementa unos 0.7 eV cuando se incluye la corrección de vdW de largo alcance.<sup>33</sup> Este valor es del orden de la propia energía de adsorción y provoca que si se tiene o no se tiene en cuenta esta fuerza de vdW, el sistema estará ligado o desligado, respectivamente. En este trabajo, para tener en cuenta la contribución de las fuerzas de vdW, se utilizó un funcional de intercambio-correlación no local, en particular el funcional Becke86b optimizado (opt86b-vdW). Los cálculos DFT incluyendo la contribución de las fuerzas vdW fueron realizados de forma autoconsistente, usando la implementación en código VASP de Klimes *et al.*<sup>34</sup> y el algoritmo de Román-Pérez y Soler.<sup>35</sup> Se ha demostrado que este funcional es adecuado para reproducir las distancias superficie-adsorbato en sistemas similares, aunque la energía de adsorción resulta sobreestimada (en un 10% en el caso del benceno sobre la superficie (111) del cobre).<sup>33,36,37</sup>

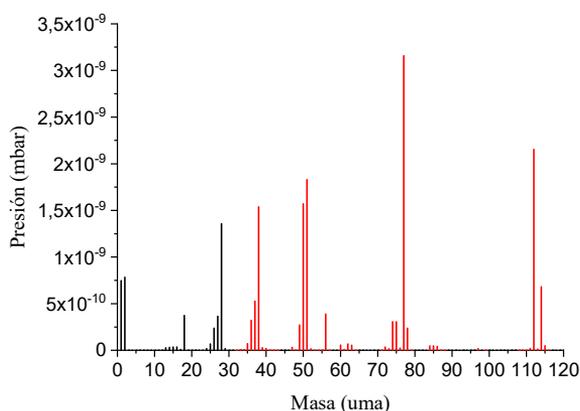
La superficie Ag(100) fue modelada mediante una supercelda (8x4), con 128 átomos en cuatro capas. La supercelda se repite periódicamente en las tres direcciones del espacio, dejando una región vacía de 15 Å entre los bloques. Este modelo es lo suficientemente grande para acomodar una única especie adsorbida y evitar las interacciones laterales entre ellas. En la optimización, se permitió que las dos últimas capas exteriores del bloque se relajasen completamente, mientras que las otras dos (interiores) se mantuvieron congeladas. Todos los cálculos fueron desarrollados en el punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin.

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. Resultados de STM

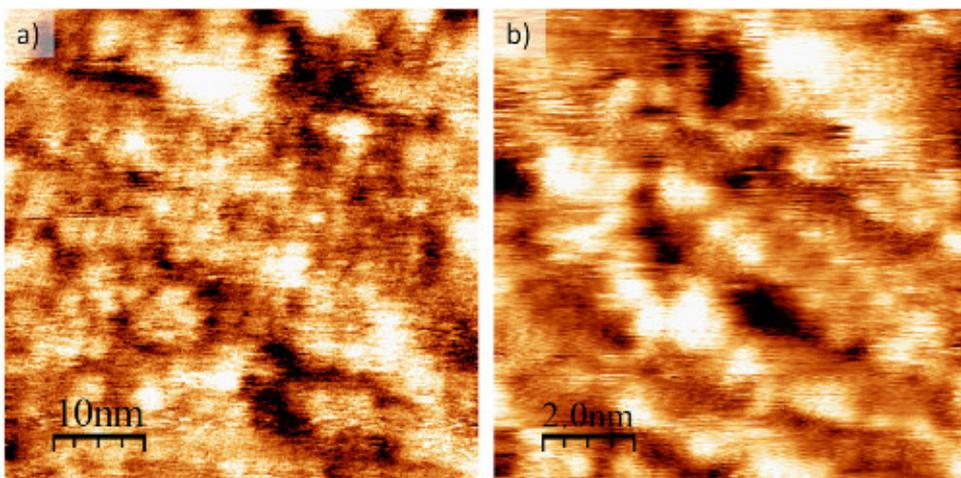
##### 3.3.1.1. Exposición de Ag(100) a clorobenceno

La primera experiencia fue la dosificación de 2 L de clorobenceno (ClBz) sobre la superficie limpia y reconstruida de Ag(100) a una temperatura de 120 K. Durante dicha dosificación se recogió el espectro de la Figura 3.2 en el espectrómetro de masas cuadrupolar, donde se observan claramente los picos correspondientes al clorobenceno (en rojo). Por otro lado, los picos comprendidos entre 1 y 30 uma se deben al vacío residual de la cámara principal y corresponden a las moléculas H<sub>2</sub> (2 uma) y H<sub>2</sub>O (18 uma), y los restantes (26, 27, 28 uma), a gases residuales presentes en la línea de gases (principalmente, C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> y CO).



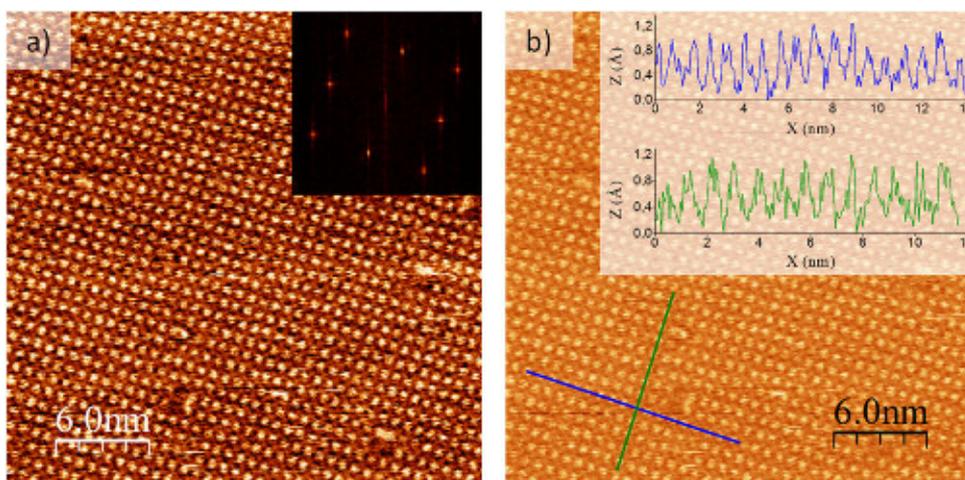
**Figura 3.2.** Espectro de masas obtenido durante la dosificación de ClBz. Las señales en color rojo provienen de la molécula de ClBz mientras que las señales en negro se deben a especies residuales de la cámara y de la línea de gases.

Las primeras imágenes de STM fueron tomadas inmediatamente después de la exposición al ClBz, sin calentamiento alguno del sistema. Como puede apreciarse en la imagen mostrada en la Figura 3.3 a), es notable la baja resolución, probablemente debido a que se tiene un recubrimiento multicapa. En estas condiciones, las moléculas en una segunda capa o superiores presentan una elevada movilidad, de forma que hay un movimiento aleatorio de moléculas provocado por la propia punta al barrer la superficie. Tras un primer incremento de temperatura hasta 150 K, seguido de un enfriamiento a 120 K (de aquí en adelante, la temperatura durante todas las medidas de STM), persistió la situación de baja resolución asociada a la presencia de una multicapa condensada, (imagen de la Figura 3.3 b).



**Figura 3.3.** Clorobenceno sobre Ag(100): a) inmediatamente tras la exposición al CIBz (muestra a 120 K), ( $I=0.20$  nA,  $V=-1.30$  V,  $50$  nm  $\times$   $50$  nm); b) Tras un primer calentamiento hasta 150 K, ( $I=1.00$  nA,  $V=1.50$  V,  $10$  nm  $\times$   $10$  nm).

La segunda temperatura a la que se calentó el sistema fue de 190 K. Dicho calentamiento produjo un cambio drástico en la topografía de la superficie, tal y como se aprecia en la Figura 3.4 a). En esta imagen se puede observar una topografía regular, a excepción de algunos defectos. La transformada de Fourier de dicha imagen, reproducida en el vértice superior derecho de la Figura 3.4 a),

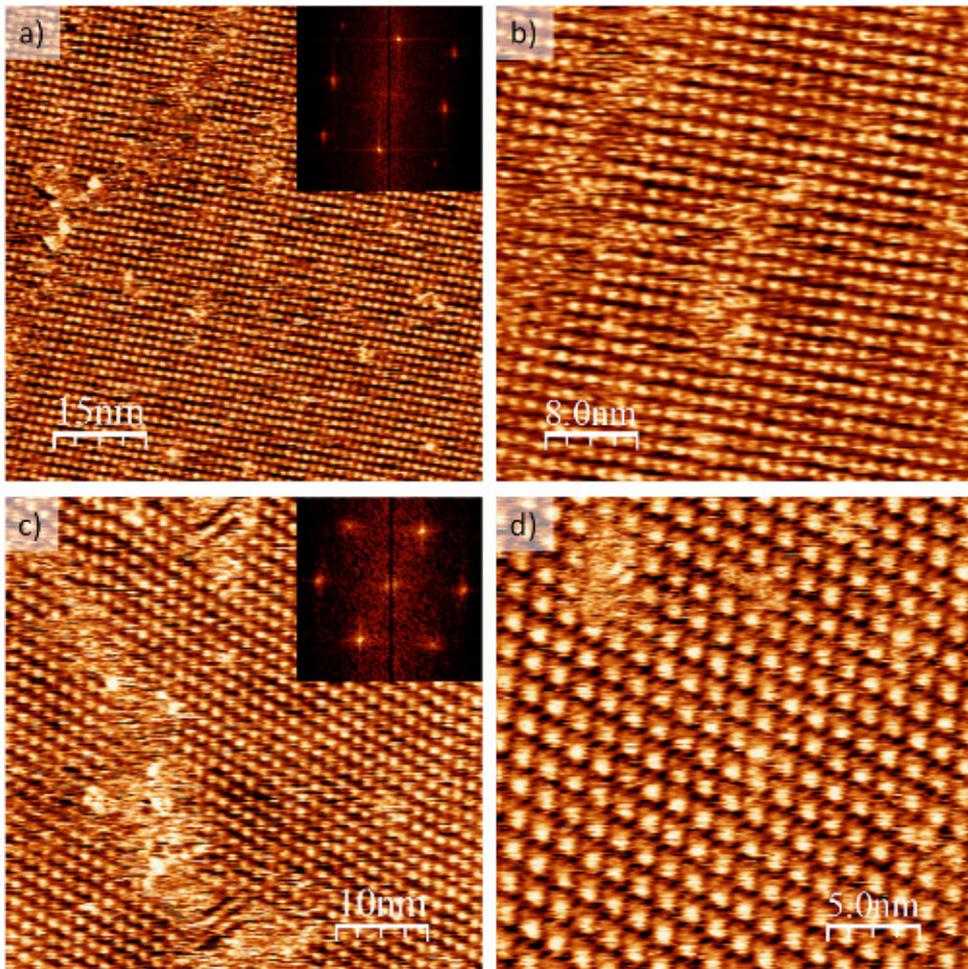


**Figura 3.4.** CIBz sobre Ag(100) calentada hasta  $T=190$  K durante 5 minutos ( $I=0.22$  nA,  $V=2.25$  V,  $30$  nm  $\times$   $30$  nm): a) imagen con aumento de contraste (transformada de Fourier de la imagen en la esquina superior derecha), b) líneas de perfil y sus gráficas sobre la imagen anterior (sin aumento de contraste), donde el mismo color, azul o verde, indica la correspondencia entre línea de perfil y gráfica.

demuestra que se trata de una estructura casi rectangular, cuya periodicidad entre máximos no coincide con la periodicidad de la superficie de Ag(100). Un perfil a lo largo de las líneas indicadas en la Figura 3.4 b) demuestra que los parámetros de red de esta estructura son  $\sim 0.95$  nm  $\times$   $\sim 0.81$  nm, con  $\sim 97^\circ$ , mucho mayor que la

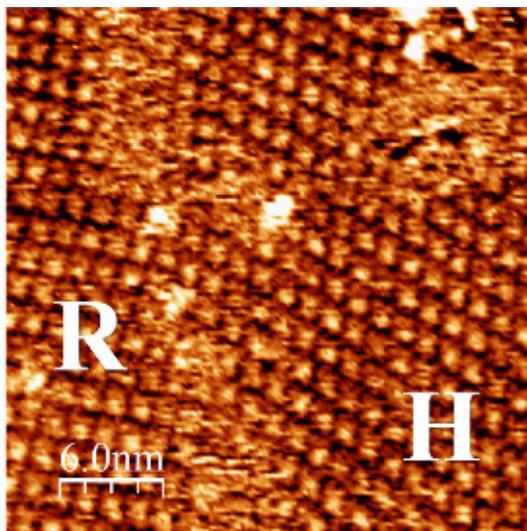
separación de los átomos de Ag en la superficie (100), que es de aproximadamente 0.29 nm, tal como se detallará en el Capítulo 5.

El posterior calentamiento hasta 240 K provocó un cambio muy significativo en la disposición de las moléculas. En una parte de la zona examinada de la superficie, se observó de nuevo una estructura casi rectangular, distinta de la previamente hallada a 190 K, con un aumento en los parámetros de red, que ahora son  $\sim 1.65 \text{ nm} \times \sim 1.40 \text{ nm}$ . Esta estructura se ilustra en detalle en la Figura 3.5 a) y se confirma con su transformada de Fourier, superpuesta en el vértice superior derecho de dicha imagen. Esta estructura se reproduce con mayor aumento en la Figura 3.5 b).



**Figura 3.5.** CIBz sobre Ag(100) calentada a  $T=240 \text{ K}$  durante 10 minutos: a) estructura rectangular y su transformada de Fourier superpuesta ( $I=0.65 \text{ nA}$ ,  $V=1.76 \text{ V}$ ,  $75 \times 75 \text{ nm}$ ), b) estructura rectangular con más detalle ( $I=0.65 \text{ nA}$ ,  $V=1.76 \text{ V}$ ,  $40 \times 40 \text{ nm}$ ), c) estructura hexagonal y su transformada de Fourier superpuesta ( $I=0.65 \text{ nA}$ ,  $V=1.76 \text{ V}$ ,  $50 \times 50 \text{ nm}$ ), d) red hexagonal a mayor magnificación ( $I=0.44 \text{ nA}$ ,  $V=1.94 \text{ V}$ ,  $25 \times 25 \text{ nm}$ ).

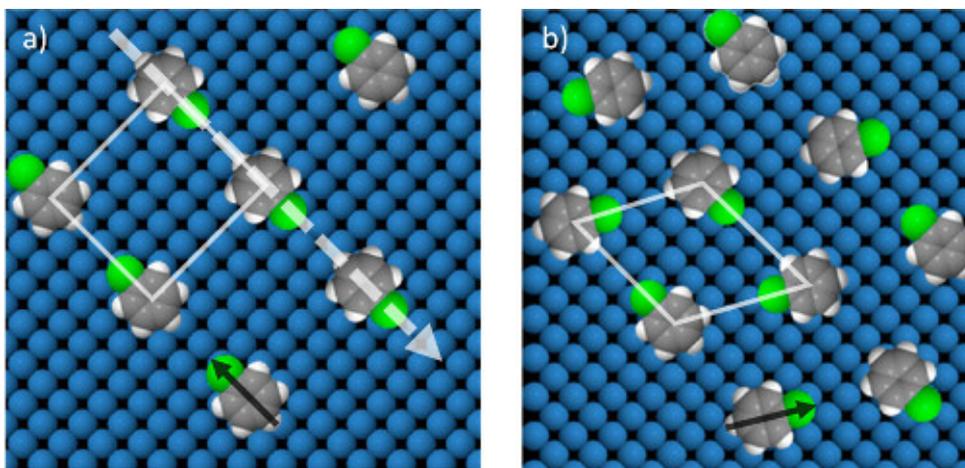
Sin embargo, esta no fue la única estructura observada en la superficie examinada. En otras regiones, se encontró una estructura hexagonal con parámetros de red de  $\sim 1.65 \text{ nm} \times \sim 1.46 \text{ nm}$ . En las Figuras 3.5 c) y d), se reproducen imágenes de zonas amplias de la superficie cubiertas con esta estructura hexagonal. Como en situaciones anteriores, se superpone en el vértice superior derecho de la Figura 3.5 c) la correspondiente transformada de Fourier. A lo largo del examen de la muestra, fue posible observar áreas de coexistencia de estas dos estructuras, tal como se presenta la Figura 3.6. En esta región se aprecian claramente ambas (R: rectangular, H: hexagonal) y la frontera de dominio que las separa. Se observaron cubrimientos porcentualmente comparables de ambas ordenaciones.



**Figura 3.6.** Coexistencia de las estructuras rectangular (R, con  $a = 1.65$  y  $b = 1.40$ ) y hexagonal (H, con parámetros de red  $a = 1.65$  y  $b = 1.46$ ) ( $I=0.27 \text{ nA}$ ,  $V=1.90 \text{ V}$ ,  $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ).

La distorsión de la simetría de orden cuatro en la fase rectangular puede ser entendida en términos de la interacción dipolar.<sup>38-42</sup> La Figura 3.7 a) muestra una representación de una estructura plausible para CIBz adsorbido sobre Ag(100), correspondiente a un cubrimiento perfecto  $5 \times 5$  que correspondería a unos parámetros de red cuadrada de  $\sim 1.44 \text{ nm} \times \sim 1.44 \text{ nm}$ . Las flechas negras indican la dirección y sentido del momento dipolar eléctrico del CIBz. En este modelo, la geometría de adsorción casi plana está en acuerdo con la observada para otras moléculas bencénicas similares, donde se maximiza la interacción entre los electrones  $\pi$  y la superficie metálica.<sup>43</sup> Por otro lado, la fase hexagonal podría ser generada a partir de la fase rectangular mediante el desplazamiento de filas alternas de esta última en medio parámetro de red a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$  (flecha blanca punteada de la Figura 3.7 a)). De forma análoga, en la Figura 3.7 b) se representa un modelo plausible para una estructura hexagonal no distorsionada.

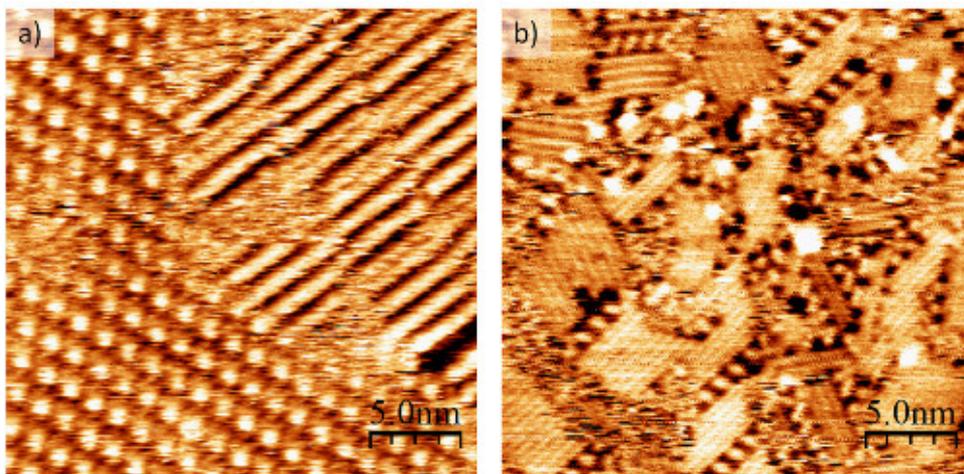
Las estructuras propuestas tienen en cuenta que la molécula libre de clorobenceno posee un momento dipolar grande (1.6 D) y el hecho de que el dipolo en el plano molecular esté probablemente amplificado como consecuencia de la transferencia de carga adsorbato $\rightarrow$ metal.<sup>44</sup> Esta amplificación del momento dipolar haría que la interacción entre dos dipolos eléctricos (moléculas) sea más intensa y, por tanto, que se produzca una distorsión apreciable en las estructuras, como la que se observa en las imágenes STM de las Figuras 3.5 y 3.6. Por tanto, estas estructuras periódicas y sus relativamente bajas densidades de empaquetamiento pueden ser debidas a las interacciones de largo alcance mediadas por la superficie metálica, como ha sido discutido en la literatura.<sup>45</sup> Las densidades superficiales son muy similares en ambas estructuras, siendo el cociente de las densidades de la hexagonal entre la rectangular igual a 1.02. Por otro lado, dado que ambas estructuras coexisten en proporción próxima a 1:1, cabe esperar que los lugares de adsorción de ambas (que son diferentes por ser estructuras diferentes) posean energías de adsorción similares, por lo que no se han elegido lugares de adsorción específicos para el ClBz en los modelos propuestos de la Figura 3.7. Esta hipótesis es consistente con los resultados DFT mostrados más abajo.



**Figura 3.7.** Representación esquemática de una estructura plausible para ClBz adsorbido sobre Ag(100): a) Fase cuadrada. b) Fase hexagonal. Las flechas negras indican la dirección y sentido del momento dipolar eléctrico del ClBz. Código de color: Ag: azul, C: gris, H: blanco y Cl: verde. Los átomos están representados por su radio de Van der Waals; para la escala, recuérdese que la distancia entre vecinos más cercanos de la Ag(100) es 0.29 nm.

Además de las estructuras rectangular y hexagonal correspondientes a moléculas de clorobenceno tras el calentamiento a 240 K, en algunas zonas de la muestra se observaron unas estructuras lineales en coexistencia con las anteriores, como se muestra en la Figura 3.8 a). Al calentar hasta 295 K, se produce un incremento en la concentración relativa de estas estructuras lineales, además de una disminución de su separación, como se refleja en la Figura 3.8 b). La explicación más probable a tales estructuras es que estén formadas por

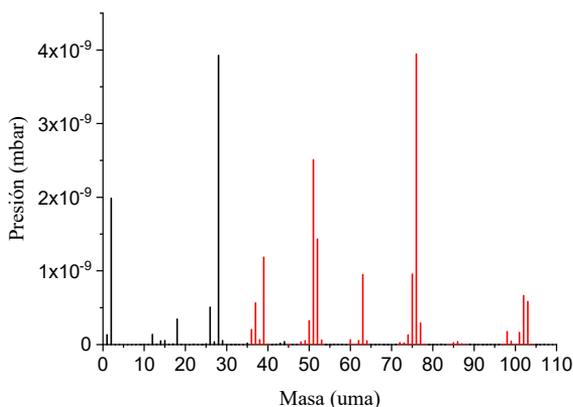
moléculas de bifenilo, producto de la reacción de homoacoplamiento entre clorobenzenos. La separación entre filas es de  $\sim 0.54$  nm, suficiente para acomodar la anchura de la molécula.



**Figura 3.8.** Imágenes de STM mostrando la formación progresiva de bifenilo con el aumento de la temperatura: a) Tras un calentamiento a 240 K durante 10 minutos ( $I = 0.44$  nA,  $V = 2.10$  V,  $25$  nm  $\times$   $25$  nm); b) Tras un calentamiento hasta 295 K durante 10 minutos ( $I = 0.38$  nA,  $V = 2.10$  V,  $25$  nm  $\times$   $25$  nm).

### 3.3.1.2. Exposición de Ag(100) a fenilacetileno

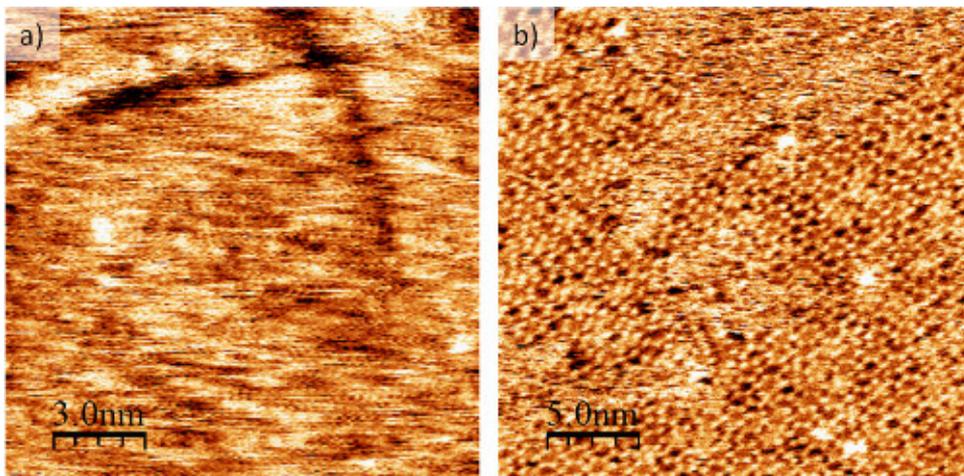
La superficie de Ag(100) limpia y reconstruida, mantenida a 120 K, se expuso a una dosis de fenilacetileno (PA) de 2.2 L. Durante la exposición se siguió el espectro de masas que se muestra en la Figura 3.9, observándose los picos correspondientes al PA (en rojo) en el intervalo 30-110 uma. Los restantes picos (en negro), se deben al vacío residual tal como se detalló en la Figura 3.2.



**Figura 3.9.** Espectro de masas obtenido durante la dosificación de PA. Las señales en color rojo provienen de la molécula de PA mientras que las señales en negro se deben a especies residuales de la cámara y de la línea de gases.

Las primeras imágenes de STM se obtuvieron directamente tras la exposición de la superficie Ag(100) a 120 K al fenilacetileno. Un comportamiento similar al ya

descrito con el CIBz se repite en este caso, donde la imagen de STM de la Figura 3.10 a) de escasa resolución es consecuencia de la formación de una multicapa. Posteriormente, la muestra se calentó hasta 150 K (Figura 3.10 b)). En este caso, aunque ya se observan moléculas de fenilacetileno, no constituyen una estructura ordenada.

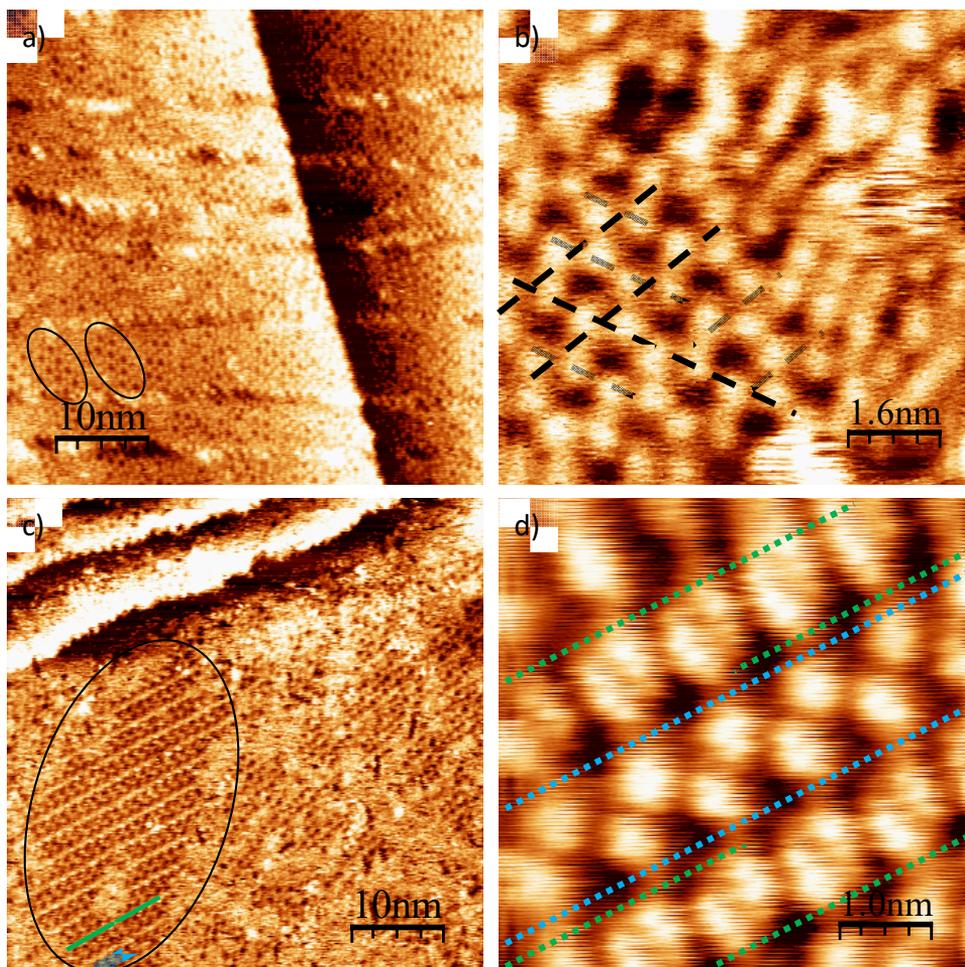


**Figura 3.10.** Imágenes de la superficie de Ag(100) expuesta a 2.2 L de fenilacetileno: a) A 120 K sin calentamiento posterior, ( $I=0.30$  nA,  $V=1.70$  V,  $15$  nm  $\times$   $15$  nm); b) Tras calentamiento a 150 K (nótese que las imágenes siempre se toman tras un enfriamiento posterior a 120 K), ( $I=0.30$  nA,  $V=1.50$  V,  $25 \times 25$  nm).

El posterior calentamiento del sistema hasta 180 K produjo zonas tanto ordenadas como desordenadas. Esta coexistencia se muestra en la Figura 3.11 a), donde se observan pequeñas regiones ordenadas rodeadas de amplias zonas desordenadas. En dicha figura se han marcado con elipses negras algunas regiones ordenadas (se nombrará en adelante como estructura I). Puede notarse como a lo largo de toda la superficie escaneada existen numerosas zonas donde destacan huecos más oscuros reveladores de estas regiones ordenadas. También hay que resaltar el hecho de que no se encontraron zonas extensas donde predominara dicha estructura. Al ser examinada con mayor ampliación, se observa que la estructura I, marcada con líneas negras discontinuas en la Figura 3.11 b), tiene los siguientes parámetros de red:  $a \sim 1.04$  nm y  $b \sim 1.38$  nm y  $\varphi \sim 116^\circ$ . Como se puede observar a simple vista, todos los motivos que forman la estructura ordenada son alargados (en torno a  $\sim 1.30$  nm  $\times$   $0.6$  nm) y simétricos, que parecen estar formados por dos moléculas aisladas. Puesto que la longitud de PA es del orden de  $\sim 0.7$  nm, tales motivos estarían formados por pares de moléculas y, por tanto, a la celda unidad le corresponderían dos moléculas de PA.

Además de la anterior, se halló una segunda estructura ordenada (estructura II) ocupando amplias regiones de la superficie. Dicha estructura II está constituida por dos tipos de filas de moléculas, paralelas y alternantes entre sí, como se puede apreciar en la región rodeada por una curva negra en la Figura 3.11 c).

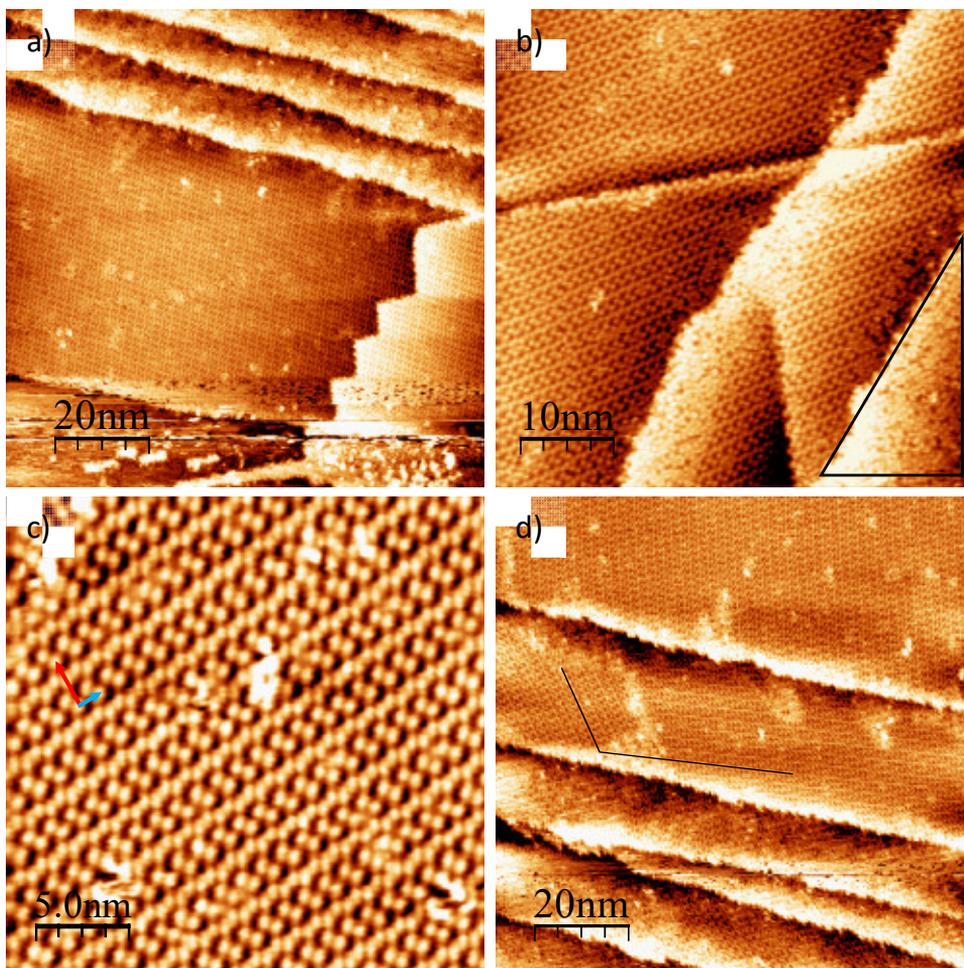
Observando dicha estructura con más detalle, tal como muestra la Figura 3.11 d), se pueden apreciar claramente las diferentes disposiciones de las moléculas en cada tipo de fila. Comparando los cubrimientos correspondientes a cada tipo de estructura, I y II, se deduce que la segunda debe ser mucho más estable que la primera al encontrarse en mayor proporción de área que la I.



**Figura 3.11.** Estructuras formadas por el sistema PA/Ag(100) tras su calentamiento 180 K: a) zona desordenada con regiones ordenadas (estructura I, rodeadas con línea negra) ( $I=0.29$  nA,  $V=1.60$  V,  $50$  nm  $\times$   $50$  nm); b) Detalle de la estructura I, región ordenada de la imagen a) donde los motivos alargados son parejas de moléculas ( $I=0.39$  nA,  $V=1.70$  V,  $8$  nm  $\times$   $8$  nm); c) estructura II, formada por filas alternadas diferentes, marcadas en la imagen con líneas verde y azul ( $I=0.33$  nA,  $V=2.10$  V,  $50$  nm  $\times$   $50$  nm); d) Detalle de la estructura II, donde las líneas punteadas verde y azul delimitan las filas marcadas en la imagen c) ( $I = 0.39$  nA,  $V = 1.70$  V,  $5$  nm  $\times$   $5$  nm).

El calentamiento posterior a 200 K produce una nueva reordenación de las moléculas de PA, tal como se puede observar con ampliaciones crecientes en las Figuras 3.12 a-c), y que condujo al cubrimiento casi completo de la superficie por las estructuras del tipo II halladas ya a 180 K. A pesar de esta extensa reordenación, aún se encontraron pequeñas regiones desordenadas, como la

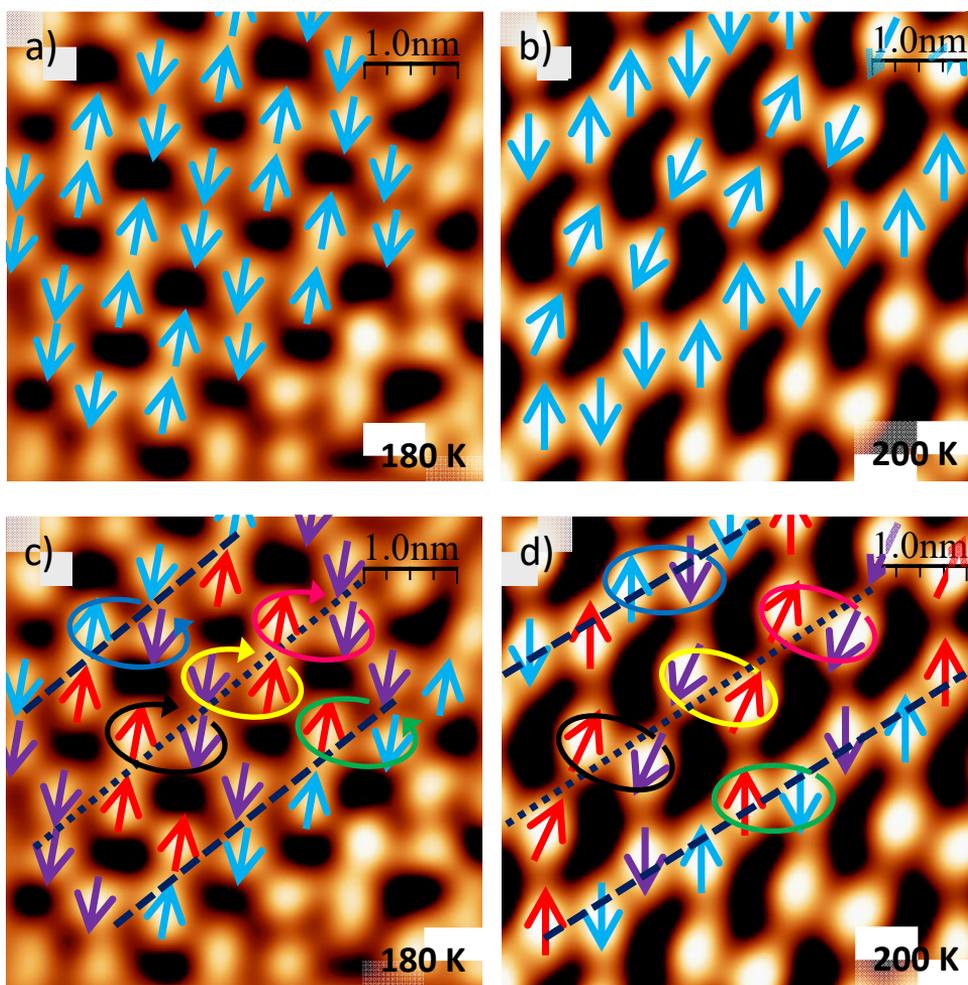
resaltada con un triángulo negro en la Figura 3.12 b). La estructura con más detalle se muestra en la Figura 3.12 c) permitió estimar los parámetros reticulares,  $a \approx 1.28$  nm,  $b \approx 2.72$  nm y  $\theta \approx 83^\circ$ .



**Figura 3.12.** Calentamiento del sistema PA/Ag(100) hasta 200 K durante 10 min: a) amplias terrazas mostrando la estructura formada ( $I=0.30$  nA,  $V=1.90$  V,  $100$  nm  $\times$   $100$  nm); b) zona con un predominio de la estructura II, donde se tienen regiones desordenadas (zona resaltada con triángulo negro) ( $I=0.40$  nA,  $V=2.10$  V,  $50$  nm  $\times$   $50$  nm); c) estructura II con mayor detalle ( $I=0.40$  nA,  $V=2.30$  V,  $25$  nm  $\times$   $25$  nm); y d) imagen mostrando la ausencia de orientación preferente de la estructura II con respecto a la superficie ( $I=0.31$  nA,  $V=1.90$  V,  $100$  nm  $\times$   $100$  nm).

Como se puede apreciar en la Figura 3.12 d), donde se han barrido diversas terrazas del monocristal, la estructura II no mostró una orientación preferente respecto de la orientación de la Ag(100) ni tampoco respecto de los bordes de los escalones. Esto hecho es especialmente patente en la terraza que ocupa la parte central de la imagen, donde se han formado dos dominios de dicha estructura II, con una orientación relativa de  $\sim 120^\circ$  entre sí. Esto indica que la interacción molécula-molécula es dominante sobre la interacción molécula-superficie.

La formación de las estructuras I y II, puede explicarse mediante un modelo basado en la optimización de la interacción dipolo-dipolo entre las moléculas de adsorbato, tal como se detalló para el caso del CIBz. Los modelos propuestos para las estructuras I y II se esquematizan en la Figura 3.13 a) y b), respectivamente, donde las flechas azules indican la orientación de los dipolos. El modelo propuesto permite a su vez explicar la transición desde de la estructura I a la II, esto es, desde el estado inicial al final.



**Figura 3.13.** Modelos para las estructuras observadas del fenilacetileno basados en la interacción dipolo-dipolo, donde las flechas indican la orientación de los dipolos moleculares. a) y c) Estructura I hallada a 180 K, y b) y d) estructura II hallada predominantemente a 200 K. En las figuras c) y d), se han marcado los dipolos orientados en sentidos contrarios en rojo y morado con objeto de describir más claramente la transformación de la estructura I en la II. Las líneas discontinuas con distintos punteados señalan las diferentes filas en la estructura. Las flechas ovaladas azul oscuro, negra, amarilla, rosa y verde rodean algunas de las parejas de moléculas que realizan un giro en el sentido indicado dentro una misma fila, dando lugar a una nueva orientación y posición, tal como se aprecia en d).

Esta transición se ilustra en la Figuras 3.13 c) y d), observadas en orden consecutivo. En estas imágenes los dipolos son representados mediante flechas coloreadas (azul, rojo y violeta) y cada molécula mantiene el color de la flecha en ambas imágenes, de forma que se pueda seguir con mayor claridad la transición entre la disposición inicial y final de los dipolos, desde la Figura 3.13 c) a la d). La pareja de dipolos rodeadas con una flecha elíptica y una elipse en las Figura 3.13 c) y d), respectivamente, son la misma pareja de dipolos en su disposición inicial y final, donde el color indica la correspondencia exacta entre parejas; el sentido de la flecha elíptica indica el giro experimentado por dicha pareja de dipolos para cambiar de disposición. Por último, las líneas punteadas en azul marino indican la correspondencia entre una misma fila de parejas de moléculas en su estado inicial y final, donde los diferentes punteados denotan un tipo de disposición final. En este modelo, se propone como la estructura II podría ser generada a partir de la I mediante una rotación de las parejas de moléculas pertenecientes a filas paralelas vecinas (líneas azul oscuro con distinto punteado) en sentidos opuestos (flechas elípticas negra y azul), una dilatación del parámetro de red a lo largo de dichas filas, y una rotación de dichas filas de parejas de moléculas, como se muestra en las Figuras 3.13 c) y d). El Apéndice 3.A detalla exhaustivamente el modelo dipolar propuesto para las estructuras observadas de PA sobre Ag(100).

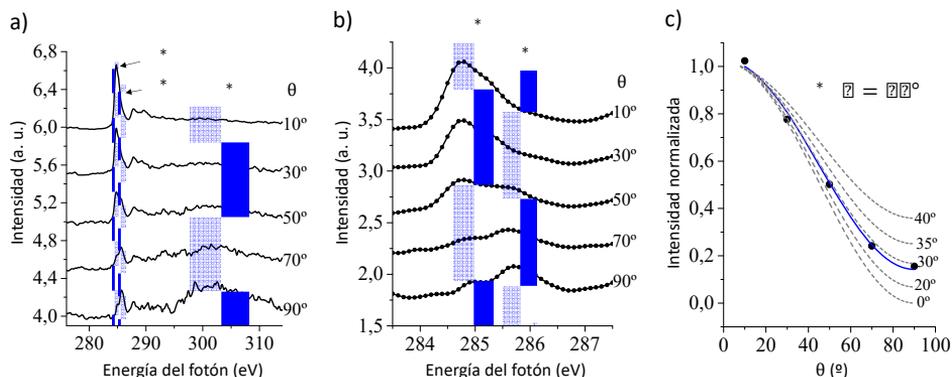
El calentamiento a mayor temperatura produjo la desorción completa de las moléculas sin la observación de reacción de homoacoplamiento entre ellas. La razón de que no se haya observado dicha reacción, contrariamente al caso del clorobenceno, se dará más adelante, cuando se describan y discutan los experimentos de reacción a temperatura programada.

### 3.3.2. Resultados de NEXAFS

Se tomaron espectros de los sistemas con clorobenceno y fenilacetileno adsorbidos individualmente, del mismo modo que en las experiencias de STM. En las Figuras 3.14 a) y b) se reproducen los espectros NEXAFS del borde K del C de una muestra constituida por una monocapa de PA adsorbida sobre Ag(100) a 170 K, recogidos para cinco ángulos de incidencia del haz de excitación de rayos X ( $\theta$ , definido respecto a la normal al plano de la superficie). En las figuras, se han etiquetado las distintas resonancias debidas a las transiciones  $C1s \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático ( $\pi^*_{Ar}$ ) y del enlace acetilénico ( $\pi^*_{Ac}$ ), y de las transiciones  $C1s \rightarrow \sigma^*$  de alta energía ( $\sigma^*$ ).

Las intensidades de las resonancias  $C1s \rightarrow \pi^*$  a 284.9 y 285.7 eV son útiles para estimar la orientación de la molécula de PA sobre la superficie del sustrato. Por ello, la Figura 3.14 b) reproduce esta región con más detalle. Se puede ver que las intensidades de las transiciones  $\pi^*_{Ar}$  (del anillo aromático) y  $\pi^*_{Ac}$  (enlace acetilénico) presentan una dependencia opuesta respecto a  $\theta$ . Una discusión detallada de la asignación de las resonancias del fenilacetileno se puede encontrar

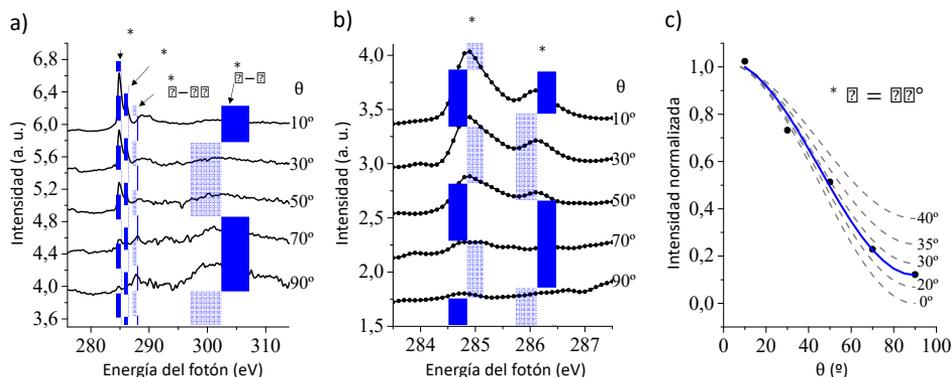
en el trabajo realizado por Kanuru *et al.*<sup>11</sup> En la Figura 3.14 c) se representa la dependencia angular de la intensidad normalizada<sup>22</sup> (tal como se detalla en la sección 3.2) de la resonancia  $\pi_{Ar}^*$  (puntos de la gráfica), así como su comparación con la esperada teóricamente para distintos ángulos de inclinación del anillo aromático sobre la superficie (curvas discontinuas).<sup>23</sup> Mediante un ajuste se obtuvo que el grupo fenilo descansa con un ángulo de inclinación con respecto a la superficie de  $\alpha = 28^\circ$ .



**Figura 3.14.** a) Espectros NEXAFS del borde K del C adquiridos a cinco ángulos de incidencia del fotón  $\theta$  para un cubrimiento de 1 monocapa de PA sobre Ag(100) calentado a 170 K. b) Resonancias principales  $\pi^*$ , en escala expandida (Ar=aromático y Ac=acetilénico). c) Dependencia angular de la intensidad normalizada de la resonancia  $\pi_{Ar}^*$  (puntos de la gráfica), así como su comparación con la esperada teóricamente para distintos ángulos de inclinación del anillo aromático sobre la superficie (curvas discontinuas). La línea continua azul representa el valor de la intensidad esperada para una inclinación del anillo aromático de  $\alpha=28^\circ$ .

De forma semejante se han registrado los espectros NEXAFS del borde K del C de una monocapa de ClBz adsorbida sobre Ag(100) a 170 K. El resultado se reproduce en la Figura 3.15 a). Las dos primeras resonancias, situadas a 284.8 y 286.1 eV son asignadas a las transiciones  $C1s \rightarrow \pi^*$ , divididas en dos componentes. Éstas están separadas 1.3 eV y son debidas a la presencia del átomo de cloro (ya sea como resultado de la reducción de simetría desde  $D6h$  a  $C2v$  o al desplazamiento en la energía de enlace del  $C1s$  ligado al Cl), como se ha discutido para la adsorción de halobencenos en superficies metálicas.<sup>46</sup> Este desdoblamiento de la transición  $C1s \rightarrow \pi^*$  se aprecia más claramente en la Figura 3.15 b). Además, en la Figura 3.15 a) se observa una banda situada a 287.8 eV atribuida al  $^*_{C-Cl}$ ,<sup>46</sup> cuya intensidad depende del ángulo de incidencia de forma opuesta a como lo hacen las bandas principales. La observación de bandas debidas a los enlaces C-C (transiciones  $C1s \rightarrow \pi^*$ ) y a enlaces C-Cl ( $^*_{C-Cl}$ ) proporcionan una fuerte evidencia de que la adsorción del ClBz calentado a 170 K no produce una ruptura del enlace C-Cl, en buen acuerdo con los datos de STM que muestran las moléculas intactas tras la adsorción y calentamiento. Para calcular la orientación de ClBz respecto a la superficie se ha usado la variación de la transición  $C1s \rightarrow \pi^*$  con el ángulo, de la misma forma que para el PA (Figura

3.15 c)). Estos resultados indican que la inclinación del ClBz es similar a la observada para el PA, que descansa con un ángulo de  $\alpha = 26^\circ$ .



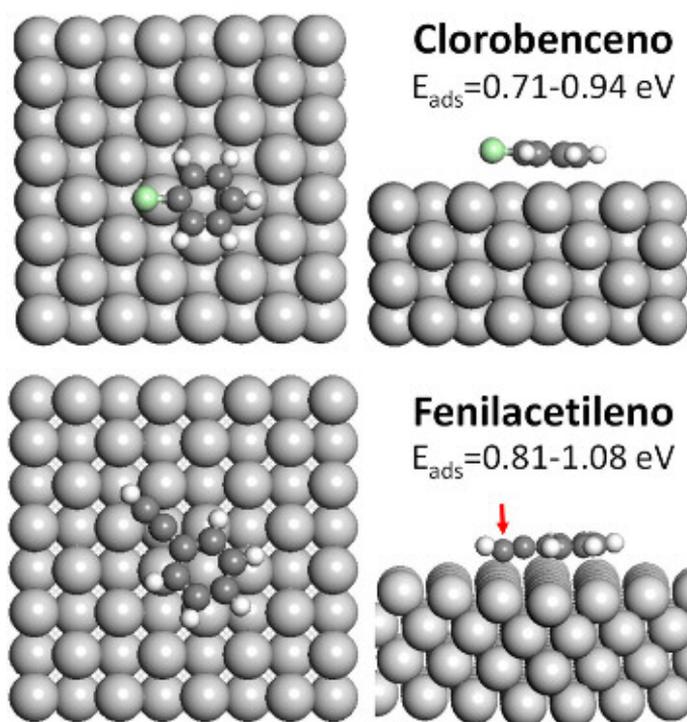
**Figura 3.15.** a) Espectros NEXAFS del borde K del C adquiridos a cinco ángulos de incidencia del fotón ( $\theta$ ) para un cubrimiento de 1 monocapa de ClBz sobre Ag(100) calentado a 170 K. b) Resonancias principales  $\pi^*$  ( $\pi^*_{1}$  y  $\pi^*_{2}$ ) en escala expandida. c) Dependencia angular de la intensidad normalizada de la resonancia  $\pi^*_{1}$  (puntos de la gráfica), así como su comparación con la esperada teóricamente para distintos ángulos de inclinación del anillo fenil sobre la superficie (curvas discontinuas). La línea continua azul representa el valor de la intensidad esperada para una inclinación del anillo fenil de  $\alpha=26^\circ$ .

Los resultados de NEXAFS apuntan a que las moléculas se encuentran adsorbidas de manera casi plana, con ángulos bajos de 26 y 28° para ClBz y PA, respectivamente. Si bien estos ángulos son bajos, se encuentran por encima de las observaciones por STM y, como se verá en el siguiente apartado, de las simulaciones DFT. Esto puede deberse a varios factores como son: i) La presencia de bandas anchas en los espectros NEXAFS, así como la dificultad para definir una línea base precisa, puede llevar a una sobreestimación de la intensidad. Esto cobra especial importancia en el caso del PA, ya que las bandas  $\pi^*_{Ar}$  y  $\pi^*_{Ac}$  están muy próximas entre sí. ii) Deposición de más de una monocapa. Tal como se ha reportado para otros sistemas como, por ejemplo, porfirinas,<sup>47</sup> el cambio en el pico del C1s por XPS ocurre a partir de la primera monocapa (véase Sección 3.2). Esto puede llevar a una subestimación de la dosis necesaria para cubrir la superficie con una monocapa y, por consiguiente, generándose una doble capa en las muestras, que pueden presentar ángulos mayores. iii) Sistema desordenado. Tal como se ha mostrado en los resultados de STM tanto para el clorobenceno como para el fenilacetileno sobre Ag(100), las moléculas se encuentran mayoritariamente desordenadas a la temperatura usada en las experiencias NEXAFS (170 K). Esto indicaría que un cierto grado de moléculas puede presentar ángulos mayores que cero.

### 3.3.3. Resultados de simulación: cálculo de energías de adsorción

Se realizaron cálculos DFT para obtener las energías de adsorción de las moléculas de clorobenceno y fenilacetileno en la superficie de Ag(100). El estudio

detallado de las simulaciones se muestra en el Apéndice 3.B. Para las simulaciones se partió de geometrías optimizadas de ambas moléculas y se ensayaron distintos lugares de alta simetría en la superficie. Se observó que las energías de adsorción calculadas presentaban una muy baja dependencia del sitio de adsorción, arrojando valores de entre 0.81 y 1.08 eV para el fenilacetileno y entre 0.71 y 0.94 eV para el clorobenceno (para más detalle, véase Apéndice 3.B). Además, las configuraciones más favorables correspondieron a moléculas adsorbidas con el anillo bencénico casi paralelo a la superficie (con un ángulo menor de  $5^\circ$  en ambos casos), sobre los lugares huecos (denominados hollow sites en Apéndice 3.B), tal como se ilustra en la Figura 3.16. Estas configuraciones y sus energías de adsorción indican que las moléculas están esencialmente fisisorbidas debido a la interacción entre el anillo aromático y la superficie de plata.<sup>43</sup> En el caso del fenilacetileno, se vio una pequeña distorsión en el átomo de



**Figura 3.16.** Estructuras optimizadas mediante DFT para el clorobenceno (arriba) y fenilacetileno (abajo): vista superior (izquierda) y vista lateral (derecha). Código de color: Ag: gris claro, C: gris oscuro, H: blanco y Cl: verde claro. En el caso de la vista lateral de la molécula de fenilacetileno se ha resaltado con una flecha roja el átomo de C terminal del grupo acetilénico que se encuentra más cerca de la superficie.

C terminal del grupo acetilénico hacia fuera del plano del anillo bencénico y acercándose a la superficie (ver flecha roja en Figura 3.16.), que da lugar a una energía de adsorción algo mayor que para el caso del ClBz. La importancia de la interacción de van der Waals que actúa en estos sistemas puede ser estimada

dentro de los cálculos DFT simplemente eliminando el término de interacción de largo alcance. La eliminación de dicho término resultó en energías de adsorción cercanas a 0, de solo 0.01 y 0.09 eV para el clorobenceno y el fenilacetileno, respectivamente, demostrando claramente el papel dominante de la interacción de van der Waals en ambos casos. Por tanto, los resultados DFT indicaron que la adsorción de ambas moléculas es principalmente debida a las interacciones de Van der Waals<sup>48</sup> entre el anillo aromático y la superficie metálica. Si bien esta afirmación es correcta para el caso del ClBz, en el caso del fenilacetileno, la interacción entre el grupo acetilénico y la superficie también produce un aumento de la energía de adsorción.

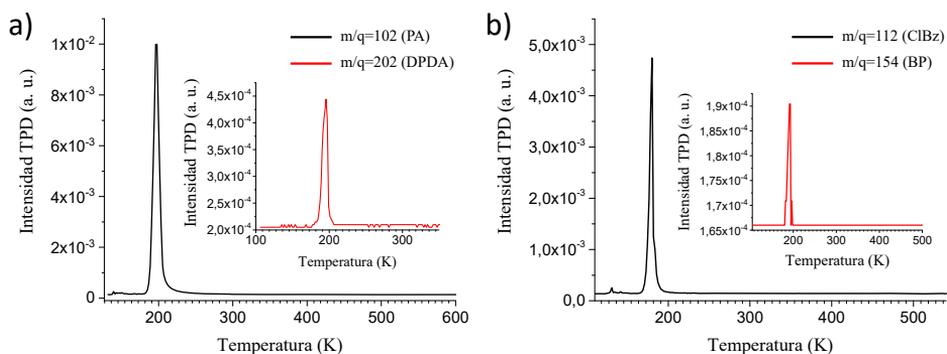
### 3.3.4. Resultados de desorción (TPD) y reacción (TPR) a temperatura programada

Por último y con el objetivo de demostrar la posible reacción de acoplamiento Sonogashira entre el clorobenceno y el fenilacetileno, se han realizado experimentos de desorción/reacción a temperatura programada, (TPD/TPR) usando como adsorbatos una mezcla de ambas moléculas. La Figura 3.17 a) reproduce el espectro típico de desorción de una superficie de Ag(100) expuesta a 0.6 L de fenilacetileno a 105 K. Se puede observar, monitorizando con el espectrómetro de masas la señal con relación masa/carga ( $m/q$ ) igual a 102 correspondiente al peso molecular del fenilacetileno, que se produce un máximo de desorción de esta especie a la temperatura de 198 K. Esto nos indica que la adsorción y desorción de una fracción significativa de este reactivo ha transcurrido sin alteración química. No obstante, el espectro TPR representado en rojo en la misma Figura 3.17 a), muestra la evolución simultánea de la señal de  $m/q=202$ , correspondiente al peso molecular del difenildiacetileno (DPDA). La existencia de este segundo pico de desorción, que aparece casi a la misma temperatura que el reactivo original, en torno a 196 K, es prueba de que se ha formado DPDA, fruto de la reacción de acoplamiento entre dos moléculas de fenilacetileno (homoacoplamiento).

Por otro lado, la Figura 3.17 b) reproduce un resultado análogo para el caso de la adsorción-desorción de ClBz puro. En dicha figura se observa tanto la desorción del reactivo original (señal  $m/q=112$  con máximo a 180 K) como la del producto de reacción entre dos moléculas de ClBz, el bifenilo, (señal  $m/q=154$  con máximo en 193 K).

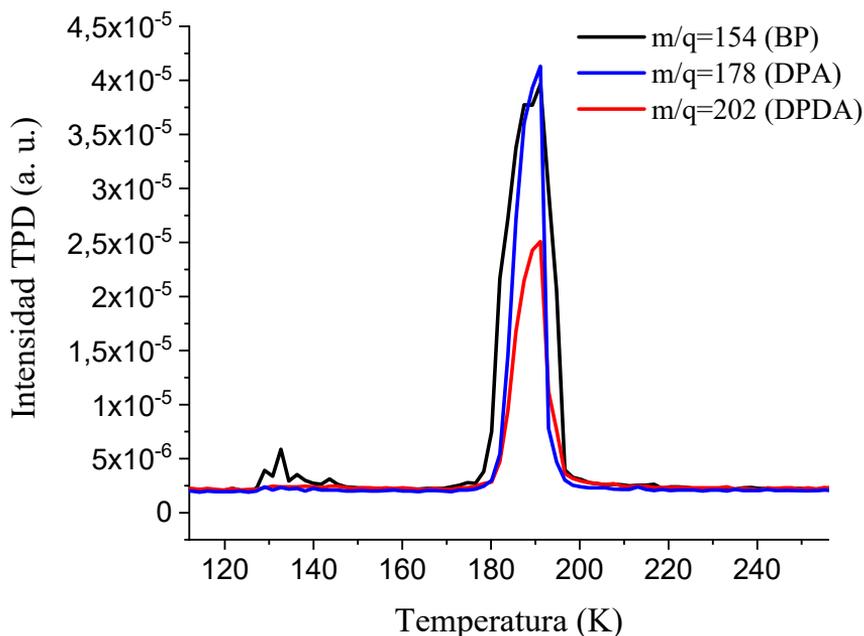
Hay que reseñar que en ninguno de estos dos experimentos, se ha intentado cuantificar la cantidad relativa de adsorbato y producto de reacción, ya que ello requeriría controlar perfectamente el grado de cubrimiento del sustrato y una calibración precisa de las respuestas cuantitativas del espectrómetro de masas para cada una de dichas especies. Debido a la dificultad técnica que ello entraña, solo se realizó un estudio cualitativo que probó que efectivamente se formaban,

para ambos casos, los correspondientes productos fruto del homoacoplamiento. Pero si tenemos en cuenta dos factores: i) para poder observar la reacción se han necesitado dosis casi 30 veces mayores (para PA se han usado 0.6 y 15 L, mientras que para CIBz se usaron 0.2 y 6 L en los experimentos que monitorizaban la desorción del reactivo y del producto, respectivamente) y ii) la intensidad de la señal del pico observado en el espectrómetro de masas correspondiente a los productos de reacción DPDA y BP es más de 20 veces menor que la de los reactivos (véase Figura 3.17); se puede deducir que la cantidad de producto de reacción es muy reducida. Por tanto, si tenemos en cuenta esta baja cantidad de producto de reacción con la proximidad de la temperatura a la que se produce la desorción de adsorbato y producto, se puede entender que en los experimentos de STM solo se haya observado PA y CIBz hasta la desorción completa, sin observarse productos de homoacoplamiento.



**Figura 3.17.** a) Espectro TPD tras la adsorción de PA sobre Ag(100) limpia a 105 K, monitorizando la señal  $m/q=102$ , correspondiente al PA (curva negra, dosis utilizada de 0.6 L) y monitorizando la señal  $m/q=202$ , correspondiente al producto de reacción DPDA, (curva roja, dosis utilizada de 15 L). b) Espectro TPD tras la adsorción de CIBz sobre Ag(100) limpia a 105 K monitorizando la señal  $m/q=112$ , correspondiente al CIBz (curva negra, dosis utilizada de 0.2 L) y monitorizando la señal  $m/q=154$ , correspondiente al producto de reacción BP (curva roja, dosis utilizada de 6 L). Las exposiciones usadas en cada experimento son diferentes debido a que fueron las necesarias para obtener una señal nítida.

Cuando PA y CIBz son coadsorbidos de forma simultánea en proporción 1:1 sobre la superficie de Ag(100), los resultados de TPD de la Figura 3.18. muestran que se desorben los reactivos PA y CIBz (no se muestran) y los dos productos de homoacoplamiento, difenildiacetileno (línea roja) y bifenilo (línea negra). Pero el resultado más significativo es que se observa un tercer producto de reacción correspondiente a la reacción cruzada de fenilacetileno con clorobenceno, el difenilacetileno (DPA), con señal a  $m/q=178$ . Hay que indicar que, salvando las posibles diferencias de sensibilidad del espectrómetro de masas (debidas a las diferentes eficiencias de ionización), los tres productos se formaron en cantidades comparables, tal y como se deduce de las intensidades de la Figura 3.18.



**Figura 3.18.** Espectro de TPD de los tres productos de reacción mayoritarios desorbidos tras la coadsorción de 3L de mezcla equimolecular de ClBz y PA. Se observa la desorción simultánea (en torno a 190 K) de Bifenilo ( $m/q=154$  (BP), línea negra), Difenilacetileno ( $m/q=178$  (DPA), línea azul) y Difenildiaceitileno ( $m/q=202$  (DPDA), línea roja).

Las energías de adsorción de los reactivos, estimadas a partir de las temperaturas de los picos de TPD, asumiendo una cinética de orden  $\frac{1}{2}$  (desorción de una isla de adsorbatos) u orden 1 (con un prefactor de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), fueron muy similares, de aproximadamente 0.6 eV (véase la descripción completa en el Apéndice 3.C). El resultado en la energía de adsorción de los reactivos posee un nivel de acuerdo razonable con las estimaciones DFT, teniendo en mente que los valores calculados, a partir de los datos experimentales, son térmicamente incorrectos debido a la dificultad de medir con exactitud la temperatura de la superficie durante la rampa de calentamiento.

Resulta evidente, por tanto, que en ausencia de moléculas de disolvente y cualquier aditivo, una superficie de plata puede inducir la reacción de acoplamiento Sonogashira, aunque los experimentos aquí expuestos no evidencian el mecanismo de reacción seguido por estas reacciones superficiales. El mecanismo generalmente aceptado para el acoplamiento Sonogashira en disolución, catalizado homogéneamente por Pd/Cu, involucra la rotura del enlace Aromático-Cl mediante la adición oxidativa de un centro de paladio y la correspondiente rotura del enlace alquino-H por el Cu, seguidas por la combinación de los fragmentos resultantes. En nuestro caso, parece razonable suponer que la superficie de plata activa ambos reactivos, provoca la rotura de los enlaces señalados y, seguidamente, el acoplamiento de los intermedios de reacción y la inmediata

desorción de los productos. Esta hipótesis es consistente con la imposibilidad de observar tales intermedios mediante la técnica de STM.

Por lo que conocemos, este es la primera demostración de que una superficie de Ag es activa para la reacción de acoplamiento Sonogashira y que ésta funciona con un arilo clorado simple como reactivo, lo cual es de particular interés por las razones expuestas en la introducción de este capítulo.

### 3.4. Conclusiones

La teoría y los experimentos muestran que el fenilacetileno y el clorobenceno se acomodan en la superficie de la Ag(100) de una forma casi plana y están básicamente fisisorbidos. A pesar de esta débil interacción con la plata subyacente, ambas especies experimentan homoacoplamiento para producir los correspondientes productos de adición. También se produce acoplamiento cruzado para formar difenilacetileno, cuando se usan mezclas equimoleculares de ambos reactivos, un proceso importante que no se había reportado con anterioridad usando plata sólida como catalizador heterogéneo. Es notable también el uso de clorobenceno, un halobenceno relativamente inerte, mucho menos investigado que sus análogos bromados y yodados, más reactivos. Además, los experimentos realizados evidencian que la reacción catalítica transcurre de un modo estrictamente heterogéneo, un hecho relevante en el actual debate concerniente a la cuestión sobre la naturaleza de la catálisis (homogénea o heterogénea) en ese tipo de reacciones orgánicas.<sup>1,2,10</sup> La actividad del sistema utilizado en este trabajo está condicionada por la formación de islas de adsorbato en una superficie plana. De esta forma, la baja cantidad de producto observado sería fruto de una reacción que se produce únicamente en la frontera de islas colindantes o situadas a una distancia suficiente pequeña para provocar la reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira.

Puesto que la actividad total estaría limitada por la formación de islas de adsorbatos, los presentes hallazgos muestran que el desarrollo de sistemas catalíticos prácticos en el cual la formación de islas puede ser inhibida por el uso de nanopartículas y/o materiales bimetálicos, puede suponer una vía efectiva para sintetizar catalizadores eficientes para las reacciones de acoplamiento de haluros de arilo relativamente inactivos.

### Bibliografía

1. Chinchilla, R. & Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry †. *Chem. Rev.* **107**, 874–922 (2007).

2. Beaumont, S. K. Heterogeneously catalyzing C–C coupling reactions with precious metal nanoparticles. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **87**, 595–600 (2012).
3. Shaughnessy, K. & DeVasher, R. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling in Aqueous Media: Recent Progress and Current Applications. *Curr. Org. Chem.* **9**, 585–604 (2005).
4. Stevens, P. D., Li, G., Fan, J., Yen, M. & Gao, Y. Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions. *Chem. Commun.* 4435 (2005) doi:10.1039/b505424a.
5. Komura, K., Nakamura, H. & Sugi, Y. Heterogeneous copper-free Sonogashira coupling reaction of terminal alkynes with aryl halides over a quinoline-2-carboimine palladium complex immobilized on MCM-41. *J. Mol. Catal. Chem.* **293**, 72–78 (2008).
6. Gronnow, M. J., Luque, R., Macquarrie, D. J. & Clark, J. H. A novel highly active biomaterial supported palladium catalyst. *Green Chem.* **7**, 552 (2005).
7. González-Arellano, C. *et al.* Catalysis by Gold(I) and Gold(III): A Parallelism between Homo- and Heterogeneous Catalysts for Copper-Free Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1536–1538 (2007).
8. Beaumont, S. K., Kyriakou, G. & Lambert, R. M. Identity of the Active Site in Gold Nanoparticle-Catalyzed Sonogashira Coupling of Phenylacetylene and Iodobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12246–12248 (2010).
9. Kanuru, V. K. *et al.* Evidence for heterogeneous Sonogashira coupling of phenylacetylene and iodobenzene catalyzed by well defined rhodium nanoparticles. *Dalton Trans.* **0**, 7602–7605 (2009).
10. Kyriakou, G., Beaumont, S. K., Humphrey, S. M., Antonetti, C. & Lambert, R. M. Sonogashira Coupling Catalyzed by Gold Nanoparticles: Does Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Dominate? *ChemCatChem* **2**, 1444–1449 (2010).
11. Kanuru, V. K. *et al.* Sonogashira Coupling on an Extended Gold Surface in Vacuo: Reaction of Phenylacetylene with Iodobenzene on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8081–8086 (2010).
12. Sánchez-Sánchez, C. *et al.* The Flexible Surface Revisited: Adsorbate-Induced Reconstruction, Homocoupling, and Sonogashira Cross-Coupling on the Au(100) Surface. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11677–11684 (2014).
13. Bedford, R. B., Cazin, C. S. J. & Holder, D. The development of palladium catalysts for CC and C-heteroatom bond forming reactions of aryl chloride substrates. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2283–2321 (2004).
14. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology) CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2007. 2640 pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0488-1. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 382–382 (2008).
15. Lee, D.-H. *et al.* Phosphine-free Sonogashira coupling: reactions of aryl halides catalysed by palladium(II) complexes of azetidino-derived polyamines under mild conditions. *Tetrahedron* **65**, 1630–1634 (2009).
16. Cwik, A., Hell, Z. & Figueras, F. A copper-free Sonogashira reaction using a Pd/MgLa mixed oxide. *Tetrahedron Lett.* **47**, 3023–3026 (2006).

17. Jin, M.-J. & Lee, D.-H. A Practical Heterogeneous Catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Stille Coupling Reactions of Unreactive Aryl Chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1119–1122 (2010).
18. London Bullion Market Association. Forecast 2013.
19. Mansoor, M., Haneef, I., Akhtar, S., De Luca, A. & Udrea, F. Silicon diode temperature sensors—A review of applications. *Sens. Actuators Phys.* **232**, 63–74 (2015).
20. Kyriakou, G., Davis, D. J. & Lambert, R. M. Sensitivity and selectivity of Pt electrodes for hydrocarbon sensing in an ultra high vacuum environment. *Sens. Actuators B Chem.* **114**, 1013–1018 (2006).
21. Stöhr, J. & Jaeger, R. Absorption-edge resonances, core-hole screening, and orientation of chemisorbed molecules: CO, NO, and N<sub>2</sub> on Ni(100). *Phys. Rev. B* **26**, 4111–4131 (1982).
22. Schöll, A., Zou, Y., Schmidt, T., Fink, R. & Umbach, E. Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **129**, 1–8 (2003).
23. Stöhr, J. & Outka, D. A. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular dependence of near-edge x-ray-absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev. B* **36**, 7891–7905 (1987).
24. Marchand, P. & Marmet, L. Binomial smoothing filter: A way to avoid some pitfalls of least-squares polynomial smoothing. *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 1034–1041 (1983).
25. Cropley, R. L. *et al.* Efficient Epoxidation of a Terminal Alkene Containing Allylic Hydrogen Atoms: trans-Methylstyrene on Cu{111}. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6069–6076 (2005).
26. Brandt, K., Chiu, M. E., Watson, D. J., Tikhov, M. S. & Lambert, R. M. Chemoselective Catalytic Hydrogenation of Acrolein on Ag(111): Effect of Molecular Orientation on Reaction Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17286–17290 (2009).
27. Beaumont, S. K. *et al.* Influence of Adsorption Geometry in the Heterogeneous Enantioselective Catalytic Hydrogenation of a Prototypical Enone. *J. Phys. Chem. C* **114**, 15075–15077 (2010).
28. Lee, A. F., Lambert, R. M., Goldoni, A., Baraldi, A. & Paolucci, G. On the Coverage-Dependent Adsorption Geometry of Benzene Adsorbed on Pd{111}: A Study by Fast XPS and NEXAFS. *J. Phys. Chem. B* **104**, 11729–11733 (2000).
29. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
30. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
31. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio. *Phys. Rev. B* **47**, 558–561 (1993).
32. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
33. Yildirim, H., Greber, T. & Kara, A. Trends in Adsorption Characteristics of Benzene on Transition Metal Surfaces: Role of Surface Chemistry and van der Waals Interactions. *J. Phys. Chem. C* **117**, 20572–20583 (2013).

34. Klimeš, J., Bowler, D. R. & Michaelides, A. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011).
35. Román-Pérez, G. & Soler, J. M. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 096102 (2009).
36. Reckien, W., Eggers, M. & Bredow, T. Theoretical study of the adsorption of benzene on coinage metals. *Beilstein J. Org. Chem.* **10**, 1775–1784 (2014).
37. Carrasco, J., Liu, W., Michaelides, A. & Tkatchenko, A. Insight into the description of van der Waals forces for benzene adsorption on transition metal (111) surfaces. *J. Chem. Phys.* **140**, 084704 (2014).
38. Xu, J. *et al.* Asymmetric and Symmetric Dipole–Dipole Interactions Drive Distinct Aggregation and Emission Behavior of Intramolecular Charge-Transfer Molecules. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5924–5932 (2009).
39. Yasuda, S., Miyake, K., Sumaoka, J., Komiyama, M. & Shigekawa, H. Effect of the Dipole-Dipole Interaction on the Self-Assembly of Cyclodextrin Inclusion Complexes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3888–3891 (1999).
40. Mu, Z. *et al.* Effect of Intermolecular Dipole–Dipole Interactions on Interfacial Supramolecular Structures of  $C_{3v}$ -Symmetric Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Derivatives †. *Langmuir* **27**, 1314–1318 (2011).
41. Liu, X., Wei, Y., Reutt-Robey, J. E. & Robey, S. W. Dipole–Dipole Interactions in TiOPc Adlayers on Ag. *J. Phys. Chem. C* **118**, 3523–3532 (2014).
42. Tuca, E. & Paci, I. Fundamental aspects in surface self-assembly: theoretical implications of molecular polarity and shape. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 6498–6508 (2016).
43. Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*. vol. 25 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992).
44. Vaughan, O. P. H., Alavi, A., Williams, F. J. & Lambert, R. M. Dipole Amplification: A Principle for the Self-Assembly of Asymmetric Monomers on Metal Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2422–2426 (2008).
45. Metiu, H. Plasmon mediated, long range, oscillating van der Waals forces between molecules adsorbed on metals. *J. Chem. Phys.* **76**, 1795–1798 (1982).
46. Yang, M. X. *et al.* NEXAFS studies of halobenzenes and phenyl groups on Cu(111). *Surf. Sci.* **341**, 9–18 (1995).
47. Diller, K. *et al.* Temperature-dependent templated growth of porphine thin films on the (111) facets of copper and silver. *J. Chem. Phys.* **141**, 144703 (2014).
48. Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. (Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2008).



# Capítulo 4

Homoacoplamiento  
Glaser-Hay de fenilacetileno  
sobre Ag(100)



## 4.1. Introducción

El acoplamiento Glaser-Hay de alquinos homogéneamente catalizados ha sido extensamente estudiado en la literatura desde su descubrimiento original por Glaser,<sup>1</sup> donde la gran mayoría de las publicaciones involucran sales o complejos de cobre. Tales reacciones son muy relevantes un amplio rango de estrategias sintéticas para la producción de, por ejemplo, productos químicos finos o materiales ricos en carbono para el reconocimiento molecular o materiales con propiedades ópticas y electrónicas tecnológicamente relevantes.<sup>2</sup> Posteriormente, Hay demostró que el uso de una sal de Cu(I) usando una amina como disolvente en presencia de O<sub>2</sub> permitía el homoacoplamiento de alquinos terminales.<sup>3</sup> Por otro lado, Elangovan *et al.*, trabajando en una atmósfera de H<sub>2</sub>, mostraron que la exclusión de O<sub>2</sub> inhibía dicho acoplamiento Hay.<sup>4</sup> A pesar de la extensa investigación al respecto, aún hoy existen cuestiones relativas a la reacción homogénea que permanecen abiertas, en particular en torno al papel del oxígeno gaseoso en el proceso. Recientes estudios teóricos indican que en ambos casos, en presencia y ausencia de oxígeno, el paso limitante en la tasa de reacción es la deprotonación del alquino coordinado con Cu,<sup>5</sup> aunque la evidencia experimental directa es insuficiente. La referencia 6 proporciona una revisión completa de la historia y aplicaciones del acoplamiento Glaser-Hay catalizado homogéneamente,<sup>6</sup> al mismo tiempo que muestra una visión más reciente dedicada a los sistemas catalíticos basados en cobre.<sup>2</sup>

A diferencia de la reacción catalizada homogéneamente, el acoplamiento Glaser-Hay catalizado heterogéneamente ha sido escasamente estudiado. Pueden encontrarse algunos ejemplos de ello en los trabajos de Auer *et al.* y más recientemente Maaten *et al.*, donde utilizaron un catalizador derivado de hidrotalcita de Cu-Mg-Al<sup>7</sup> y de una hidroxiapatita modificada con cobre,<sup>8</sup> respectivamente, para conseguir homoacoplamiento de alquinos terminales. Con respecto a la catálisis por metales, Van Gelderen *et al.* demostraron la efectividad del Cu soportado en sílice,<sup>9</sup> al igual que lo fueron los *clusters* de Cu estabilizados con ligandos.<sup>10</sup> Más recientemente, Boronat *et al.* mostraron que nanopartículas de Au parcialmente oxidadas soportadas sobre CeO<sub>2</sub> eran efectivas en el homoacoplamiento de un amplio rango de alquinos terminales, aunque con una cierta contribución de catálisis homogénea.<sup>11</sup> Además, sus trabajos teóricos sugirieron que la reacción estaba controlada por O atómico quimisorbido, generado por la disociación de O<sub>2</sub>, el cual actuaba como base que substruía los átomos de H acetilénicos del fenilacetileno (PA).

La química superficial del oxígeno sobre la Ag ha sido ampliamente investigada tanto por nuestro grupo<sup>12</sup> como por otros,<sup>13</sup> dada su relevancia industrial como catalizador para la oxidación selectiva, especialmente para la epoxidación del etileno. La mayoría de los trabajos en la literatura se han centrado especialmente en el mecanismo de reacción, un área en la que los estudios sobre

monocristales han jugado un papel clave. En este contexto, la capacidad de la superficie oxigenada de la plata para reaccionar con adsorbatos orgánicos insaturados sin afectarlos totalmente por una oxidación profunda (a diferencia de los metales del grupo del platino, que inducen una combustión total<sup>14</sup>), hace de la Ag un candidato muy interesante para estudiar el papel del oxígeno en el acoplamiento Glaser-Hay. La Ag(111) ha sido investigada como sustrato para el ensamblado de estructuras enlazadas de forma covalente mediante acoplamiento Glaser-Hay en superficie de alquinos terminales para producir dímeros, cadenas oligoméricas o redes más complejas.<sup>15-17</sup> En este capítulo nos centraremos en el comportamiento catalítico de la Ag, tanto como sistema modelo de su superficie (100) en vacío, como sistema práctico particulado en disolución, haciendo énfasis en el entendimiento del mecanismo de reacción y el papel del oxígeno quimisorbido en el acoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno, un sustrato prototípico para este tipo de reacción.

Tanto en el capítulo anterior como en trabajos previos mostramos que superficies extensas de monocristales de oro o plata en vacío pueden usarse para identificar las condiciones mínimas necesarias para que se produzca el acoplamiento cruzado Sonogashira de fenilacetileno con halobencenos.<sup>18,19</sup> Otros estudios permitieron clarificar también aspectos relevantes sobre el mecanismo de reacción en condiciones prácticas, mediante el estudio de la reacción utilizando nanopartículas metálicas.<sup>20-24</sup> En este capítulo se presenta la primera observación de homoacoplamiento de fenilacetileno catalizado por una superficie monocristalina de Ag(100) en ultra alto vacío, así como el comportamiento de partículas de Ag en disolución. Los resultados de STM y XPS con monocristales han permitido determinar sin ambigüedad que la presencia de oxígeno quimisorbido es crítica para conseguir una reacción eficiente. Dichas observaciones desvelaron que el paso crucial para el inicio de la reacción era la sustracción del átomo de hidrógeno acetilénico por el oxígeno adsorbido (O(a)) que causa la propagación de la reacción a lo largo de toda la superficie metálica, en oposición a lo observado en la reacción de Sonogashira del capítulo anterior, que ocurría de manera confinada en la frontera de las islas.<sup>19</sup> Experimentos complementarios realizados en disolución confirmaron que bajo condiciones prácticas utilizando plata en forma de polvo, se catalizaba la reacción de acoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno. En ausencia de oxígeno, la actividad catalítica fue mínima, mientras que en presencia de O<sub>2</sub> el acoplamiento Glaser-Hay condujo a la formación de difenildiaceitileno con una alta selectividad. En un intento de arrojar luz sobre la reacción catalítica observada experimentalmente, se realizaron cálculos DFT, que corroboraron que la presencia de oxígeno adsorbido tenía un efecto drástico en la energía de sustracción del átomo de H del grupo acetilénico del fenilacetileno adsorbido. Por ello se considera éste como el paso de inicio de reacción, un proceso que pasa de ser fuertemente endotérmico a fuertemente exotérmico.

## 4.2. Experimental y computacional

### 4.2.1. Microscopía de Barrido túnel (STM)

Las imágenes de STM fueron adquiridas mediante un VT-STM de Omicron en ultra alto vacío descrito en detalle en el Capítulo 2, siguiendo los mismos procedimientos descritos en el Capítulo 3. Todas las imágenes se tomaron con la muestra a 120 K. El fenilacetileno (Sigma-Aldrich, 99%) fue purificado mediante ciclos de congelación/bombeo/descongelación. La dosificación se llevó a cabo mediante la introducción del PA en la cámara principal del STM a través de una válvula de fuga. Las exposiciones están especificadas en Langmuirs ( $1 \text{ L} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}\cdot\text{s}$ ), comprobando tanto la presión total durante la dosis, como las presiones parciales observadas mediante espectrometría de masas cuadrupolar. La limpieza de la muestra de Ag(100) se realizó mediante ciclos de bombardeo con  $\text{Ar}^+$  (Ar (99.999%, Messer) a una presión de  $3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , corriente en la muestra  $\approx 6 \mu\text{A}$ ) a temperatura ambiente durante 20 min, posteriormente elevando la temperatura a 700 K (15 min) y disminuyéndola de nuevo a temperatura ambiente (15 minutos), seguido de un calentamiento a 700 K en vacío en ausencia de bombardeo (15 min). La limpieza y reconstrucción de la superficie fue confirmada por: i) espectroscopía Auger, ii) observaciones de STM de terrazas amplias y limpias y iii) aparición de un patrón LEED ( $1 \times 1$ ) bien definido, todas ellas llevadas a cabo en la cámara del STM.

Los experimentos realizados en el STM se dividen en dos grupos: los primeros, relativos a las adsorciones individuales de  $\text{O}_2$  y PA sobre Ag(100) y, los segundos, a la co-adsorción de  $\text{O}_2$  y PA. En ambos casos se observó la evolución de dichos adsorbatos en la superficie de Ag(100) calentada a distintas temperaturas. En las adsorciones individuales de  $\text{O}_2$  y PA se expuso la Ag(100) a  $\text{O}_2$  y PA, respectivamente, con la muestra a 120 K. Las medidas por STM se realizaron inmediatamente tras la exposición (Ag(100) a 120 K), y posteriormente tras los respectivos calentamientos a diferentes temperaturas (nótese que se lleva a cabo un calentamiento a la temperatura especificada y posteriormente se vuelve a enfriar a 120 K para su observación por STM).

En la co-adsorción de  $\text{O}_2$  y PA, la Ag(100) se expuso en primer lugar a  $\text{O}_2$ , con la superficie a 120 K, tras lo cual se realizó un calentamiento de la muestra a 240 K (dicho calentamiento se justifica en base a las observaciones de las adsorciones individuales que se mostrarán en este capítulo). Posteriormente se volvió a enfriar a 120 K, tras lo cual se expuso el sistema resultante a PA. Los barridos de la superficie se realizaron de la misma forma que en el caso anterior, inmediatamente tras la exposición de PA y tras los respectivos calentamientos del sistema (nótese de nuevo que la observación de la muestra siempre se realiza una vez enfriada a 120 K).

### 4.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros de XPS de laboratorio (llamados así para distinguirlos de los experimentos en el sincrotrón) fueron recogidos con un equipo Phoibos DLD (SPECS) a energía de paso constante de 20 eV con la referencia de la escala de energía de enlace (BE) en el pico  $\text{Ag}3d_{5/2}$  en 368.3 eV. Este equipo contaba con una precámara para permitir la dosificación de fenilacetileno y oxígeno antes de introducir la muestra en la cámara de análisis. Los adsorbatos orgánicos se purgaron también mediante ciclos de congelación/bombeo/descongelación. La limpieza de la muestra se realizó siguiendo el protocolo usado en los experimentos de STM, es decir, la superficie de  $\text{Ag}(100)$  mediante ciclos de bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  y un calentamiento posterior para la limpieza y reconstrucción de la misma. La limpieza de la superficie se confirmó por la ausencia de contaminación detectable en los espectros de XPS. Sin embargo, para la comprobación de la reconstrucción de superficie en dicho equipo no se disponían de las herramientas necesarias (por ejemplo, LEED), aunque sí para la estimación de la temperatura alcanzada en los calentamientos. Debido a esta limitación del sistema, se realizó un estudio de la reconstrucción de la superficie de  $\text{Ag}(100)$  mediante STM, de forma que se establecieron las condiciones mínimas para asegurar una reconstrucción adecuada. Los resultados de dicho estudio se mostrarán en el apartado 4.3.1.1.

Para llevar a cabo el estudio de la reconstrucción de la superficie de  $\text{Ag}(100)$  respecto de la temperatura mediante STM, se bombardeó la superficie de la  $\text{Ag}(100)$  con iones  $\text{Ar}^+$ , de la misma forma descrita anteriormente. Inmediatamente después del bombardeo se enfrió la muestra a 120 K para preservar, en la medida de lo posible, la morfología de la superficie generada por el bombardeo. Tras este enfriamiento inicial, se calentó la muestra a diferentes temperaturas para observar la evolución de la superficie. Todas las medidas STM de la muestra se realizaron con la  $\text{Ag}(100)$  a baja temperatura, esto es, una vez enfriada la muestra a 120 K, bien tras el bombardeo inicial o de los calentamientos posteriores.

Los espectros XPS de sincrotrón fueron adquiridos en la línea *SuperESCA* en la instalación de radiación sincrotrón *ELETTRA* en Trieste, Italia. La fuente de luz *SuperESCA* está dotada con un ondulator<sup>25</sup> (un dispositivo que, mediante campos magnéticos, curva la trayectoria de partículas cargadas haciendo que emitan radiación sincrotrón) de 2 secciones, que proporciona fotones polarizados horizontalmente. Tras esto, el haz atraviesa un monocromador<sup>26,27</sup> donde, mediante diferentes tipos de rendijas y espejos, se consigue radiación monocromática en el rango de 90 – 1500 o 130 – 1800 eV con el anillo de almacenamiento<sup>28</sup> funcionando a 2.0 o 2.4 GeV, respectivamente. Por último, el haz alcanza la cámara de ultra alto vacío, denominada cámara principal, donde se encuentra el analizador de energía de electrones hemiesférico y la muestra a examinar. Más detalles experimentales se pueden encontrar en la

bibliografía.<sup>19,24,29</sup> La limpieza se realizó siguiendo el protocolo descrito anteriormente en el STM y el XPS y fue confirmada por la aparición de un patrón LEED (1×1) bien definido y por la ausencia de contaminación detectable mediante XPS. Los adsorbatos orgánicos fueron también dosificados en la cámara de vacío mediante una válvula de fuga. Se corroboró la ausencia de gases disueltos en los adsorbatos líquidos mediante el análisis de la presión de vapor tras su purificación mediante ciclos de congelación/bombeo/descongelación. Los espectros fueron adquiridos usando un analizador hemiesférico concéntrico de 32 canales de paso simple. El ángulo entre la lente de entrada del analizador y el haz de fotones incidentes era de 70° en el plano horizontal. La calibración en energía de los espectros se realizó centrando el borde de Fermi en 0 eV (en energía de enlace) para la energía del fotón incidente, mediante un barrido en dicha región realizado directamente antes o después de la adquisición de los espectros de C1s. Esta calibración estándar se ha utilizado por los primeros investigadores en el campo, como M. P. Seah<sup>30</sup>, I. S. Gilmore y G. Beamson,<sup>31</sup> para verificar la validez de las escalas de calibración secundarias que se utilizan hoy día en el laboratorio. Esta calibración se realizó en la escala de energía de enlace para que el borde de Fermi (en este caso de la plata metálica) estuviera en 0 eV ya que, por definición, la energía de enlace se mide en relación con la energía de Fermi y produce un borde escalonado en los metales, que contienen electrones alrededor de dicho nivel. Este borde escalonado se hace visible con una fuente intensa monocromática como la del sincrotrón, por lo que la calibración descrita es preferible a las secundarias, que podrían generar problemas.<sup>32</sup> El borde se estimó como el punto medio de la altura de una función escalón para la energía más baja observada en ~0 eV. Los espectros fueron sometidos a una corrección del fondo mediante la sustracción de una línea base inicial. Para ello se midió la región de C1s de la muestra limpia y este fondo se restó a los espectros posteriores tras la adsorción del PA en la superficie de Ag, eliminando así las pequeñas contribuciones de carbono residual que pudieran interferir o producir errores en los ajustes posteriores. A continuación, se realizó el ajuste de la señal a un fondo Shirley con el programa *Casa XPS*. En el caso del fenilacetileno adsorbido se realizó un ajuste de la señal de C1s a los picos correspondientes a las partes fenil y acetilénica de la molécula. El ajuste de los picos de C1s se realizó teniendo en cuenta el número (8) y el tipo de carbonos (energía) presentes en el fenilacetileno para la molécula intacta o tras la reacción superficial. Debido al alto número de componentes en el pico del C (además de que algunas componentes de mayor energía de enlace son satisfechas por varias posiciones) y para preservar la claridad de los espectros, solo se muestra el pico de baja energía de enlace y la envolvente del ajuste general.

### 4.2.3. Actividad Catalítica en disolución

Las medidas catalíticas fueron llevadas a cabo mediante un reactor de 12 puertos (12-port Radley's Plus Reaction Station). Para ello se añadieron 0.4 mmol de fenilacetileno (Sigma Aldrich, 98%) a 6 mL de disolvente, que fue nonano (Sigma Aldrich, 99+%) o  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno (Sigma Aldrich, 99+%), conteniendo también 0.2 mmol de decano (Sigma Aldrich, 99+%), sustancia de referencia para las medidas de cromatografía de gases (GC). Estos dos disolventes fueron elegidos por tener solubilidades bien diferenciadas para el oxígeno: la del  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno es ~350 veces mayor que para el nonano a temperatura ambiente.<sup>33</sup> La manipulación del catalizador se realizó de tal manera que se evitara el contacto con el oxígeno gaseoso. Cada muestra consistió en 160 mg de polvo de Ag (Sigma Aldrich, 99+%), que había sido prerreducido bajo un flujo de H<sub>2</sub> (30 ml min<sup>-1</sup>) mientras se calentaba hasta 200 °C (rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>), seguido por un enfriamiento inmediato a temperatura ambiente.<sup>34</sup> Las muestras fueron transferidas bajo un flujo de N<sub>2</sub> a los tubos de reacción que contenían las disoluciones antes descritas, previamente purgadas con nitrógeno u oxígeno. Las mezclas de reacción fueron calentadas a 90 °C y agitadas a 700 rpm y regularmente muestreadas y analizadas con un cromatógrafo Varian 3800 con una columna BR-5 (30 m x 0.25 mm de diámetro interno x 0.25  $\mu$ m de espesor) y un autosampler (auto-muestreador) CP-8400 de Agilen). Las actividades catalíticas fueron calculadas promediando durante las primeras 54 horas de la reacción estacionaria, comparando los picos de reactantes y productos con los del disolvente estándar. Los datos fueron obtenidos desde el comienzo de la reacción tras la purga de la cabeza de tubo y confirmando la ausencia de reacción o pérdida de material en este punto. Las sensibilidades del detector de ionización (flame ionization detector) del reactante fenilacetileno y del producto difenildiacetileno (DPDA) fueron calibradas mediante la inyección de una concentración conocida de decano con una cantidad conocida de una muestra comercial del analito.

### 4.2.4. Cálculos computacionales

Los cálculos computacionales se realizaron en colaboración con el grupo de Javier Fernández Sanz de la Universidad de Sevilla. Para ello, se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) usando el paquete VASP 5.4.<sup>35-37</sup> En estos cálculos, la energía fue computada usando el funcional GGA propuesto por Perdew *et al.* (PEB).<sup>38</sup> El efecto de los electrones internos sobre estados de valencia fue representado con el proyector de onda aumentada.<sup>39</sup> Los estados electrónicos de valencia fueron expandidos usando un conjunto base de ondas planas con una energía de corte de 400 eV, que aseguraba la convergencia de los parámetros energéticos y estructurales con respecto al tamaño del conjunto base. Dado el tamaño de la celda unidad empleada (descrita en el siguiente párrafo), todos los cálculos fueron llevados a cabo en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin.

Dada la importancia de la fuerza de van der Waals (vdW) para la descripción de la interacción entre moléculas orgánicas y superficies metálicas, fue incluida la corrección Tkatchenko-Scheffler a la energía total.<sup>40</sup> Se evaluó la convergencia de las energías calculadas respecto al número de puntos de la malla de la transformada rápida de Fourier (FFT). En general, se encontró que la convergencia en la energía corregida de vdW se daba cuando la densidad de la malla FFT aumentaba un 50% respecto a la que aparecía en el programa por defecto. La relajación iterativa de las posiciones atómicas fue detenida cuando las fuerzas sobre los iones fueron  $<0.01 \text{ eV \AA}^{-1}$ . Para obtener una convergencia más rápida, se permitió la dispersión térmica de los estados con un solo electrón ( $\sigma = 0.02 \text{ eV}$ ), usando el método de dispersión gaussiano (Gaussian smearing) para definir las ocupaciones parciales.

La superficie de Ag(100) fue modelada por una supercelda (8x4) conteniendo 128 átomos o cuatro capas atómicas y un espacio vacío de 15 Å entre las superficies del bloque. Este modelo es suficientemente grande para acomodar a los reactantes y los productos evitando las interacciones laterales con las celdas cercanas debido a las condiciones de contorno periódicas. En la optimización geométrica, las dos capas superiores más externas del bloque se les permitió relajarse mientras que las inferiores se mantuvieron congeladas.

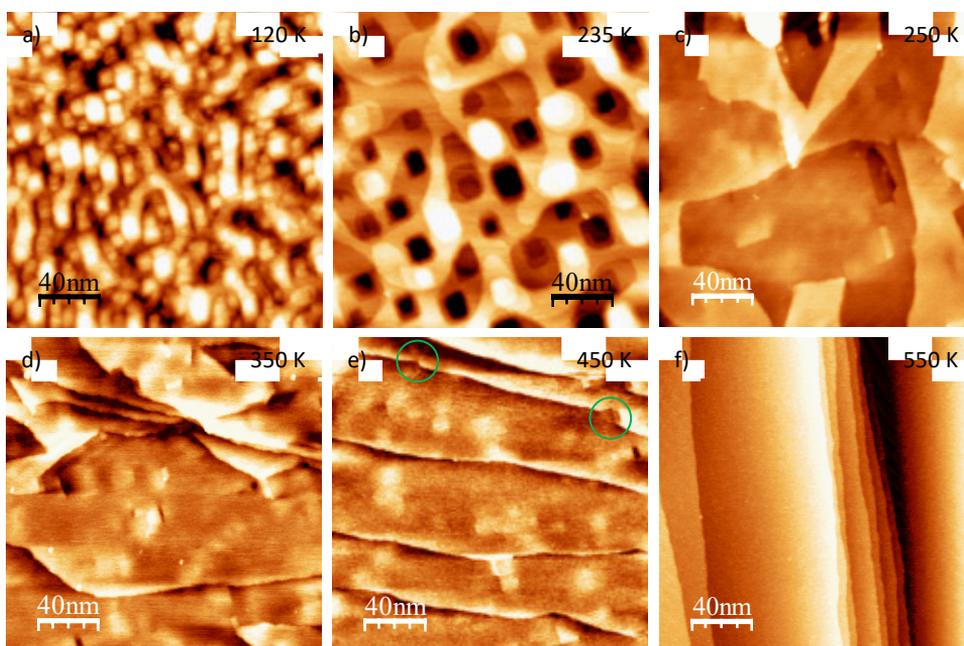
## 4.3. Resultados y discusión

### 4.3.1. Resultados de STM

#### 4.3.1.1. Reconstrucción de la superficie de Ag(100)

Debido a la imposibilidad de comprobar el estado de la reconstrucción superficial de la superficie de Ag(100) en las experiencias de XPS, se realizaron medidas de STM para la determinación de la temperatura mínima de calentamiento necesaria tras el bombardeo con iones de Ar (véase la sección 4.2.2). Hay que remarcar que los bombardeos con  $\text{Ar}^+$  se realizaron con la muestra a temperatura ambiente, que posteriormente se enfrió a 120K para la medida de STM. Tras un primer escaneo, se calentó la muestra a la temperatura señalada en cada una de las experiencias. La evolución de la superficie de Ag(100) respecto a dicha temperatura se muestra en la Figura 4.1. En dichas imágenes, se muestra la superficie obtenida inmediatamente tras el bombardeo (Figura 4.1 a)) y tras un calentamiento de 15 minutos a 235, 250, 350, 450 y 550 K (Figuras b)-f), respectivamente). A 235 K (b), la superficie apenas ha empezado a reconstruirse, tan solo las pequeñas terrazas que se observan a 120 K (a) han empezado a crecer, dejando escalones muy profundos con forma cuadrada. Por otro lado, a 250 (c) y 350 K (d) si se aprecia el comienzo de la reconstrucción de la superficie, aunque a estas temperaturas se puede notar una alta cantidad de defectos

superficiales como dislocaciones o ángulos cerrados en los bordes de las terrazas. Así mismo, de la imagen a 450 K ya se aprecia una superficie casi totalmente reconstruida, aunque con algunos escalones defectuosos como los resaltados en la Figura 4.1 e) rodeados en verde. Sin embargo, el calentamiento a 550 K (f) produce la reconstrucción completa de la superficie, mostrando terrazas amplias y escalones rectos. Aunque se concluye que 550 K es suficiente para inducir la reconstrucción de la superficie de Ag(100), se fijó que la temperatura en los experimentos de XPS fuera de 700 K. Así, podemos asegurar que, incluso con desviaciones importantes de más de 100 K en la lectura de la temperatura, se produciría la reconstrucción completa de la superficie de Ag(100).

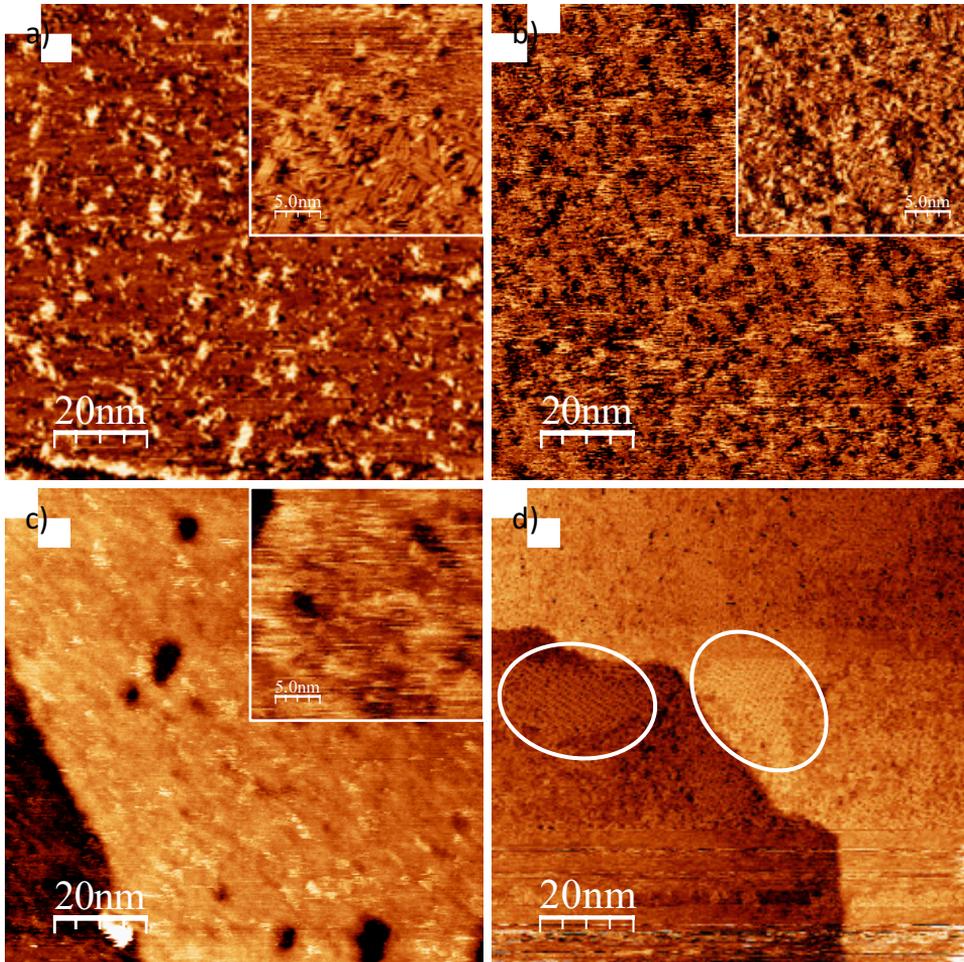


**Figura 4.1.** Imágenes de STM (200 nm x 200 nm) de la evolución de la superficie de Ag(100) bombardeada con iones  $\text{Ar}^+$ , tras el calentamiento a las temperaturas: a) 120 K, inmediatamente tras el bombardeo ( $I=0.21$  nA,  $V=1.45$  V); b) 235 K ( $I=0.21$  nA,  $V=1.45$  V), c) 250 K ( $I=0.23$  nA,  $V=1.75$  V), d) 350 K ( $I=0.25$  nA,  $V=1.75$  V), e) 450 K ( $I=0.23$  nA,  $V=1.45$  V), y f) 550 K ( $I=0.23$  nA,  $V=-1.45$  V).

#### 4.3.1.2. Adsorción de oxígeno sobre Ag(100)

En la literatura, existen trabajos previos de STM, como el de Costina *et al.*,<sup>41</sup> sobre la adsorción de oxígeno en Ag(100) a temperatura ambiente, realizado a una presión relativamente alta (10 mbar). Dicha exposición producía parches de adátomos de oxígeno en la superficie de la Ag(100) con una ordenación  $p(2 \times 2)$ , situación óptima para los estudios de reactividad llevados a cabo en este capítulo. Sin embargo, y tal como se detalla en este apartado, hemos conseguido una situación similar de adátomos de O(a) a baja temperatura y baja presión, condiciones mucho más fáciles de realizar con nuestro dispositivo experimental.

Las imágenes de STM de la muestra de Ag(100) a 120 K expuesta a 29000 L de O<sub>2</sub> se muestran en la Figura 4.2 a), donde se observa una multicapa de oxígeno adsorbido. En la imagen inserta en la esquina superior derecha se presenta una imagen de la misma muestra a una mayor magnificación, donde se observan claramente unos motivos alargados orientados preferentemente en dos direcciones perpendiculares entre sí, separados una distancia de  $\sim 5.3$  Å. En el



**Figura 4.2.** Imágenes STM de la superficie de Ag(100) (100 nm x 100 nm) expuesta a 29000 L de O<sub>2</sub> a 120 K, calentadas a distintas temperaturas. a) Inmediatamente tras la exposición (120 K) ( $I=0.23$  nA,  $V=-1.53$  V). Calentamiento durante 15 minutos a 150 (b) ( $I=0.25$  nA,  $V=-1.53$  V), 180 (c) ( $I=0.25$  nA,  $V=-1.52$  V) y 240 K (d) ( $I=0.22$  nA,  $V=-1.76$  V). En la esquina superior derecha de las figuras a-c) se muestran imágenes a una mayor magnificación (25x25 nm).

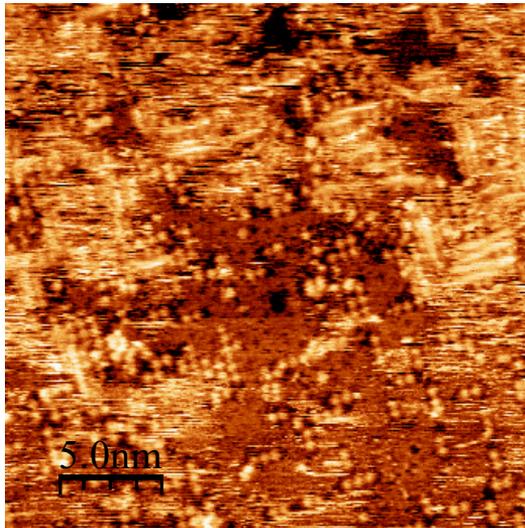
trabajo antes mencionado de Costina *et al.*,<sup>41</sup> reportaron la presencia de oxígeno atómico sobre Ag(100) formando una estructura cuadrada, con una distancia entre átomos de 5.7 Å. Esta distancia es similar a la observada en la Figura 4.2 a), y apunta a que estas estructuras alargadas podrían estar formadas por oxígeno (atómico o molecular).

Posteriormente, el sistema se calentó a diferentes temperaturas. El calentamiento a 150 K se muestra en la Figura 4.2 b), y produce la desorción de parte de los adsorbatos, tal como revela la menor altura de las estructuras. Este efecto se puede apreciar por la ausencia de estructuras a una tercera altura tal como se apreciaba en la figura a) (con color blanco). En la imagen superior derecha de la Figura 4.2 b) se muestra con mayor detalle la superficie, donde se observa claramente como las estructuras alargadas han disminuido de tamaño, observándose un mayor desorden. El siguiente calentamiento a 180 K se presenta en la Figura 4.2.c), donde se aprecian regiones oscuras de mayor tamaño que las anteriores. En la imagen superior derecha de mayor magnificación no se ha logrado alcanzar una resolución suficiente para distinguir las estructuras, debido a la calidad de la punta y la alta difusión de las especies de oxígeno adsorbidas. El aumento de tamaño de las regiones oscuras, junto a la poca resolución alcanzada, sugiere la continua desorción de las especies y un consiguiente aumento en la movilidad de las especies adsorbidas.

La siguiente temperatura a la que se calentó el sistema fue a 240 K, y se muestra la Figura 4.2 d). A esta temperatura se observan regiones ordenadas, que se han resaltado mediante un círculo blanco. A esa escala y con la resolución máxima alcanzada (hay que resaltar que cuando se observaban a más alta magnificación se perdía la resolución de las imágenes), no se puede discernir con claridad de qué tipo de estructuras se trata.

A esta misma temperatura, 240 K, se logró finalmente (tras muchos intentos) observar otra zona de la superficie con mejor resolución a mayor magnificación, que se muestra en la Figura 4.3. La poca nitidez de las imágenes se debe al efecto combinado de haberse producido la desorción de una cantidad relativamente alta de oxígeno adsorbido y a que su movilidad a 120 K es muy alta. En trabajos anteriores se han reportado varias superestructuras para el oxígeno atómico sobre Ag(100) a menores temperaturas (observadas a ca. 80 K), que podrían corresponderse con las estructuras observadas aquí. A pesar de la dificultad experimental, en la Figura 4.3 se aprecian parches de O con estructura cuadrada, separados una distancia entre átomos de  $\sim 5.7$  Å. Esta separación está en perfecto acuerdo con los resultados de Costina *et al.*<sup>41</sup> para la estructura  $p(2 \times 2)$  del oxígeno atómico sobre Ag(100). También hay que resaltar que también se observan cadenas lineales de O.

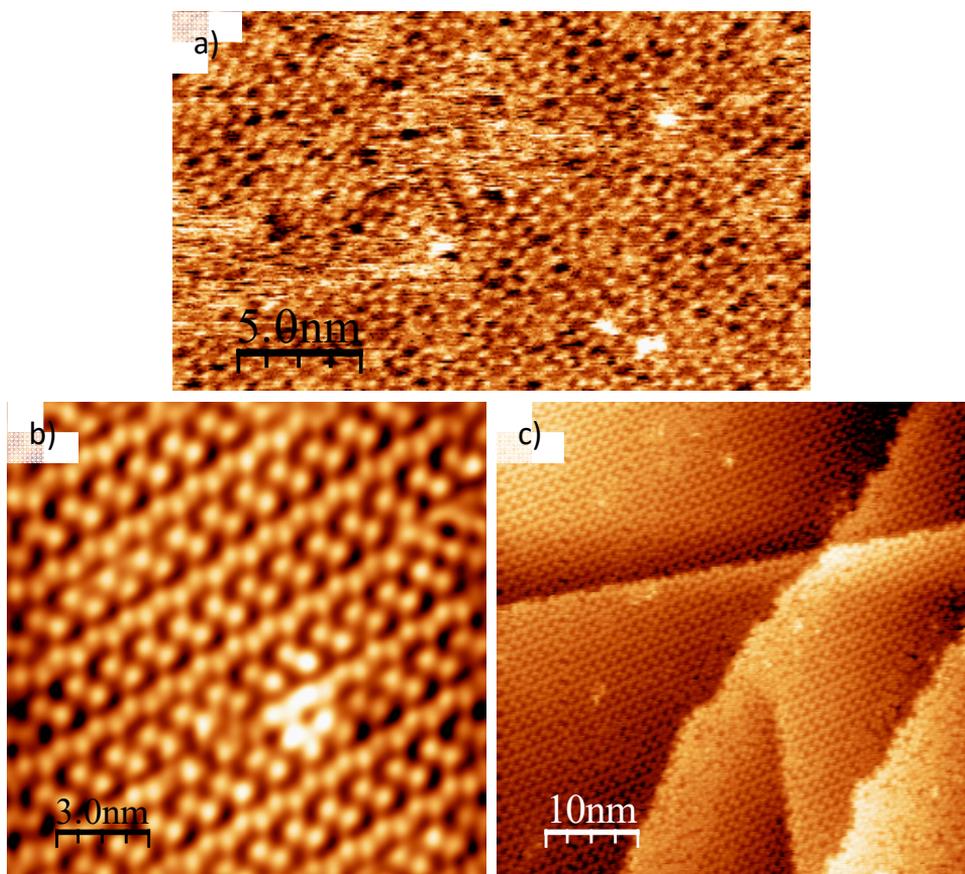
Estas condiciones experimentales de exposición a 29000 L de O<sub>2</sub> a 120 K y posterior calentamiento a 240 K fueron las utilizada en los experimentos de co-adsorción descritos más abajo. En dicho escenario se consiguen las condiciones idóneas para los objetivos de este trabajo: un cubrimiento de la superficie inferior a una monocapa de oxígeno atómico, lo que permitirá la adsorción de fenilacetileno sobre las zonas desnudas de la superficie metálica.



**Figura 4.3.** Imagen STM de la superficie de Ag(100) expuesta a 29000 L de O<sub>2</sub> a 120 K tras el calentamiento a 240 K durante 10 minutos ( $I=0.29$  nA,  $V=-1.93$  V, 25 nm x 25 nm).

#### 4.3.1.3. Adsorción de fenilacetileno sobre Ag(100)

En el Capítulo 3,<sup>19</sup> donde se estudió la adsorción de fenilacetileno, se mostró la formación de una monocapa densa altamente ordenada sobre la superficie prístina de la Ag(100). A diferencia de dicho estudio del capítulo anterior, el interés aquí se dirige a cubrimientos de submonocapas de este adsorbato con intención de maximizar la probabilidad de reacción con el oxígeno co-adsorbido. La Figura 4.4 a) muestra una superficie de Ag(100) prístina (sin adsorción de O<sub>2</sub> previa) dosificada con  $\sim 2.2$  L nominales de PA a 120 K y posteriormente calentada a 150 K durante 10 minutos, volviéndose a enfriar a 120 K para adquirir la imagen. Hay que resaltar que estas estructuras están poco definidas debido a la alta movilidad del PA en las zonas entre dichas islas, que hacen que la punta del STM no consiga tener una buena resolución. Sin embargo, el calentamiento a 200 K produce una nueva reordenación de las moléculas de PA. Las Figuras 4.4 b-c) muestran las estructuras obtenidas con mayor detalle, que ya fueron descritas y discutidas en términos de interacción intermolecular dipolo-dipolo en el capítulo anterior.<sup>19</sup> La dimensión de estas entidades discretas ( $\sim 6.3$  Å) son conmensurables con las del PA. Hay que resaltar que en ausencia de oxígeno co-adsorbido, las islas de PA no muestran reactividad hasta  $\sim 220$  K donde se produce desorción, dejando la superficie metálica descubierta.



**Figura 4.4.** Ag(100) dosificada (con 2.2 L de fenilacetileno) y escaneada a 120 K. a) Tras la adsorción de PA y un calentamiento a 150 K durante 10 minutos y b-c) calentada a 200 K durante 10 minutos. Parámetros de escaneo: a)  $I=0.30$  nA,  $V=1.53$  V, 25 nm x 15 nm, b)  $I=0.40$  nA,  $V=2.31$  V, 15 nm x 15 nm y c)  $I=0.38$  nA,  $V=2.10$  V, 50 nm x 50 nm.

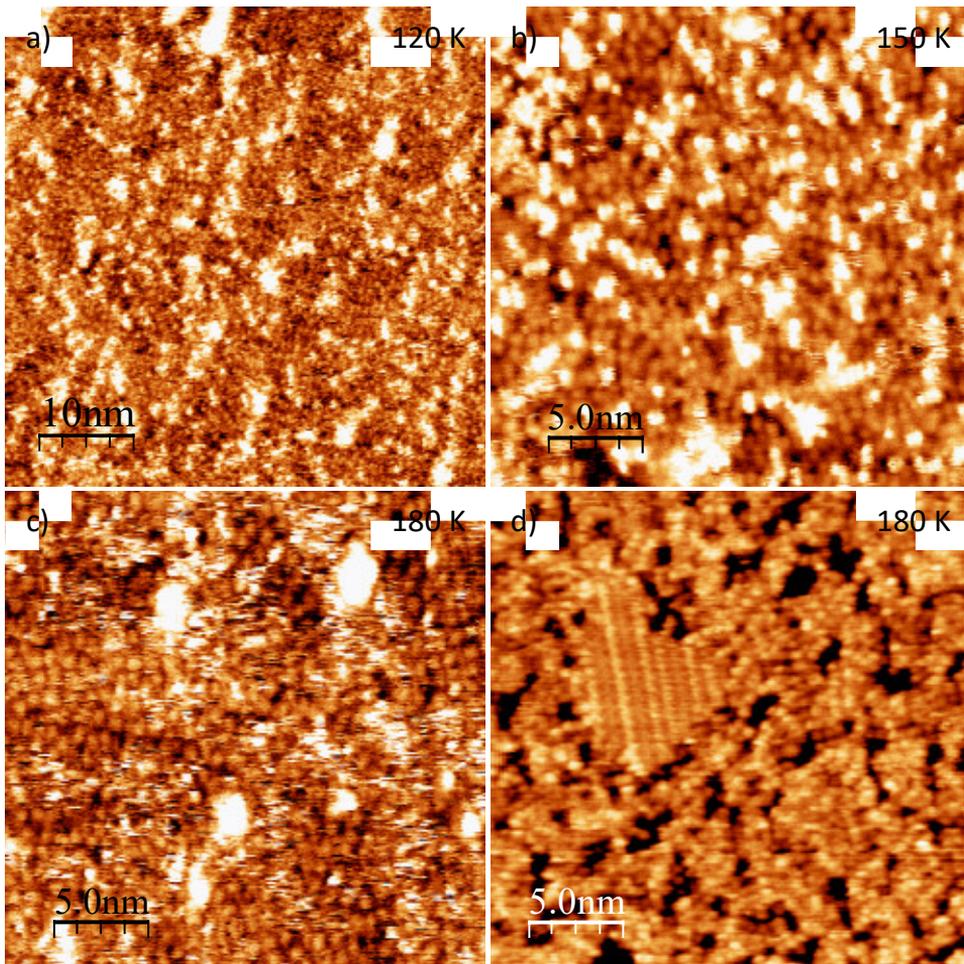
#### 4.3.1.4. Co-adsorción de oxígeno y fenilacetileno sobre Ag(100)

Los experimentos de co-adsorción y reacción se realizaron en dos pasos: en primer lugar, mediante la formación de parches de O(a) sobre la Ag(100) a 120 K y calentada a 240 K (descrita en 4.3.1.2); en segundo lugar, una dosificación de una submonocapa de PA, realizando posteriormente calentamientos a las temperaturas especificadas, para posteriormente volver a enfriar y tomar imágenes de STM a 120 K.

Las imágenes STM del sistema expuesto primero a oxígeno y posteriormente a PA, así como en los posteriores calentamientos se muestran en la Figura 4.5.

Justo después de la dosificación de PA a 120 K (Figura 4.5 a) se formó una multicapa en la que no fue posible obtener una buena resolución. En ella se observan motivos ruidosos más altos, y a una altura inferior se pudieron discernir especies parcialmente ordenadas, con tamaños de aproximadamente 5.4 Å. Aunque este tamaño es compatible con las dimensiones de la molécula

fenilacetileno, los resultados de XPS en la región del C1s que se muestran en la sección 4.3.3, demostrarán que estos objetos son realmente fenilacetiluros enlazados a la superficie metálica debido a la sustracción de H acetilénico por el O(a). La Figura 4.5 b) muestra el sistema calentado a 150 K, donde se observa la

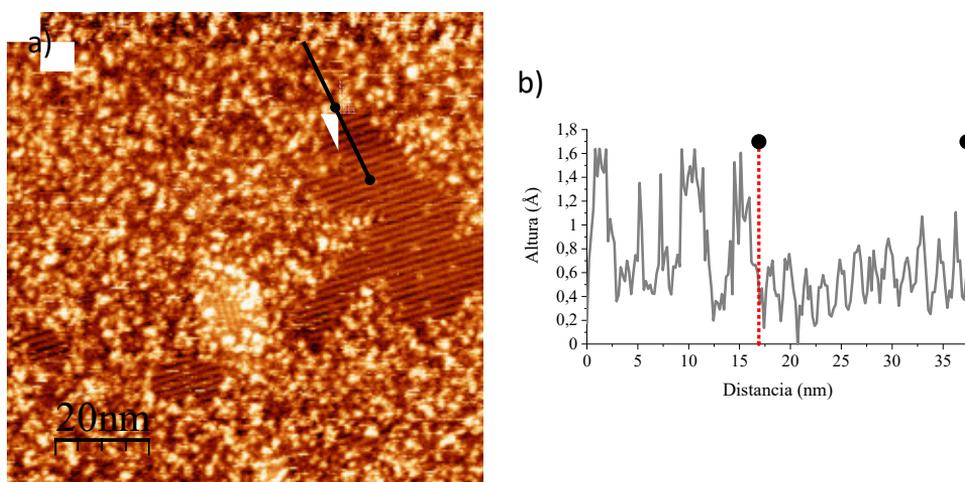


**Figura 4.5.** Experimentos de co-adsorción de  $O_2$  y PA. a) Sistema a 120 K, inmediatamente tras la exposición a PA. b-d) Calentamiento a 150 (b) y 180 K (c-d). Nótese que en los calentamientos de b-d), el sistema se volvió a enfriar a 120 K para tomar las imágenes. Parámetros de escaneo: a)  $I=0.27$  nA,  $V=-1.50$  V, 50 nm x 50 nm; b)  $I=0.33$  nA,  $V=-1.80$  V, 25 nm x 25 nm; c)  $I=0.33$  nA,  $V=-1.80$  V, 25 nm x 25 nm; d)  $I=0.33$  nA,  $V=2.00$  V, 25 nm x 25 nm.

desorción de parte de las especies, consiguiéndose una mejor resolución en las imágenes de STM, suficiente para discernir las especies en contacto directo con la superficie metálica y las que se encuentran en una capa superior. Estos resultados a 120 y 150 K contrastan con los obtenidos en ausencia de oxígeno (mostrados en la Figura 4.4 y en el capítulo anterior), donde aparecían zonas ordenadas de PA. En el siguiente calentamiento hasta a 180 K, mostrado en la Figura 4.5 c), se observa una superficie similar a las anteriores. Sin embargo, en

algunas zonas se encontraron pequeñas islas ordenadas, como se muestra en la Figura 4.5 d). Aun no teniendo resolución suficiente, se pueden ver claramente que existe orden dentro de dichas islas, las cuales parecen contener estructuras lineales.

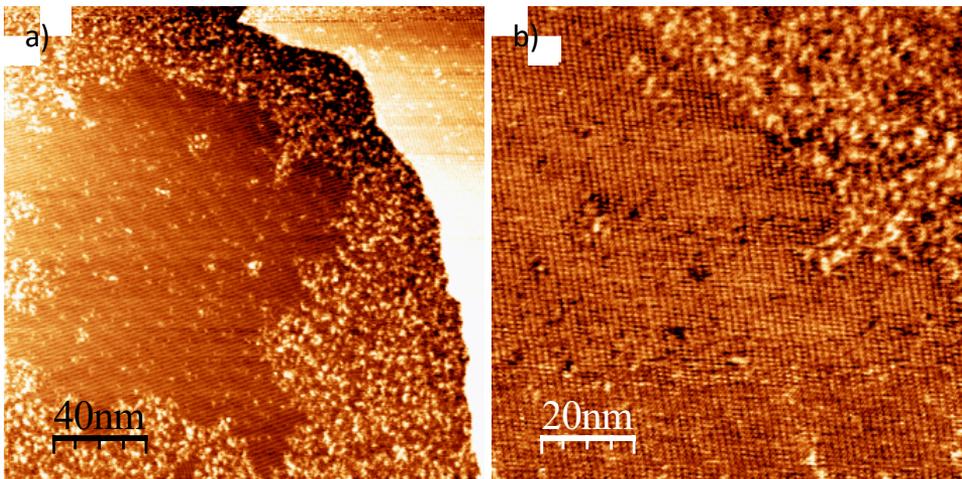
Incrementando la temperatura hasta 210 K (Figura 4.6) se produce un cambio drástico en la capa adsorbida: en ésta aparecen islas altamente ordenadas coexistiendo con zonas desordenadas. La formación de estas islas se puede adscribir al aumento de la movilidad superficial de los fenilacetiluros. En las imágenes STM se observa que la estructura interna de estas islas se encuentra orientada en dos direcciones preferentes, aunque en las 3 islas que se muestran en la Figura 4.6 a) se encuentran alineadas en la misma dirección. El perfil de línea que se muestra en la Figura 4.6 b) a través de la frontera de una de las islas (resaltada en la Figura 4.6 a) mostró que estas estructuras eran esencialmente coplanares con la fase desordenada alrededor de ellas.



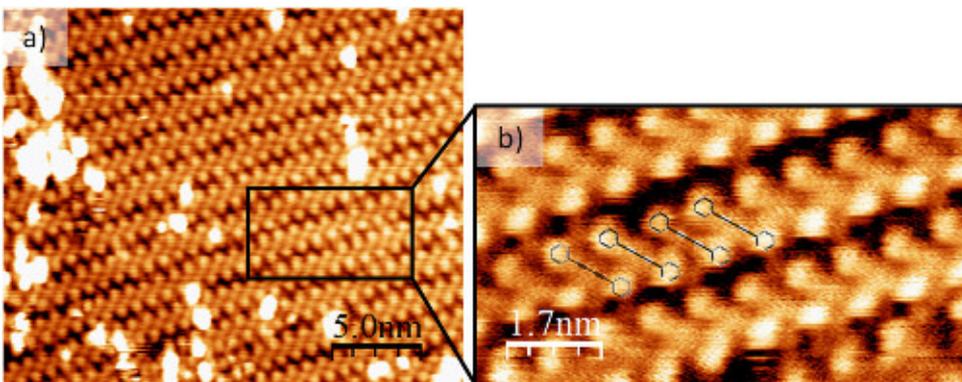
**Figura 4.6.** Experimentos de co-adsorción de O y PA. a) Imagen STM del sistema calentado a 210 K ( $I=0.30$  nA,  $V=-1.61$  V,  $100$  nm x  $100$  nm) y b) Perfil de línea a través de la frontera de la isla a lo largo de la línea mostrada en a).

El calentamiento durante un tiempo más prolongado a 210 K (20 minutos), provocó el crecimiento de las islas, llegando a cubrir la superficie casi por completo, tal como muestran las Figuras 4.7 a) y b). Sin embargo, aún después de este tratamiento, aún se observan zonas desordenadas.

La Figura 4.8 muestra imágenes a mayor magnificación de la estructura interna de estas islas, que consisten en especies ordenadas de forma alargada y con tamaños de  $\sim 18.3$  Å. La Figura 4.8 b) muestra una comparación con el tamaño de la molécula de difenildiacetileno (DPDA). La imagen STM muestra dos partes brillantes en los extremos de la estructura elongada conectadas por una parte menos prominente, que se pueden asociar a los dos grupos aromáticos y al grupo diacetilénico, respectivamente.

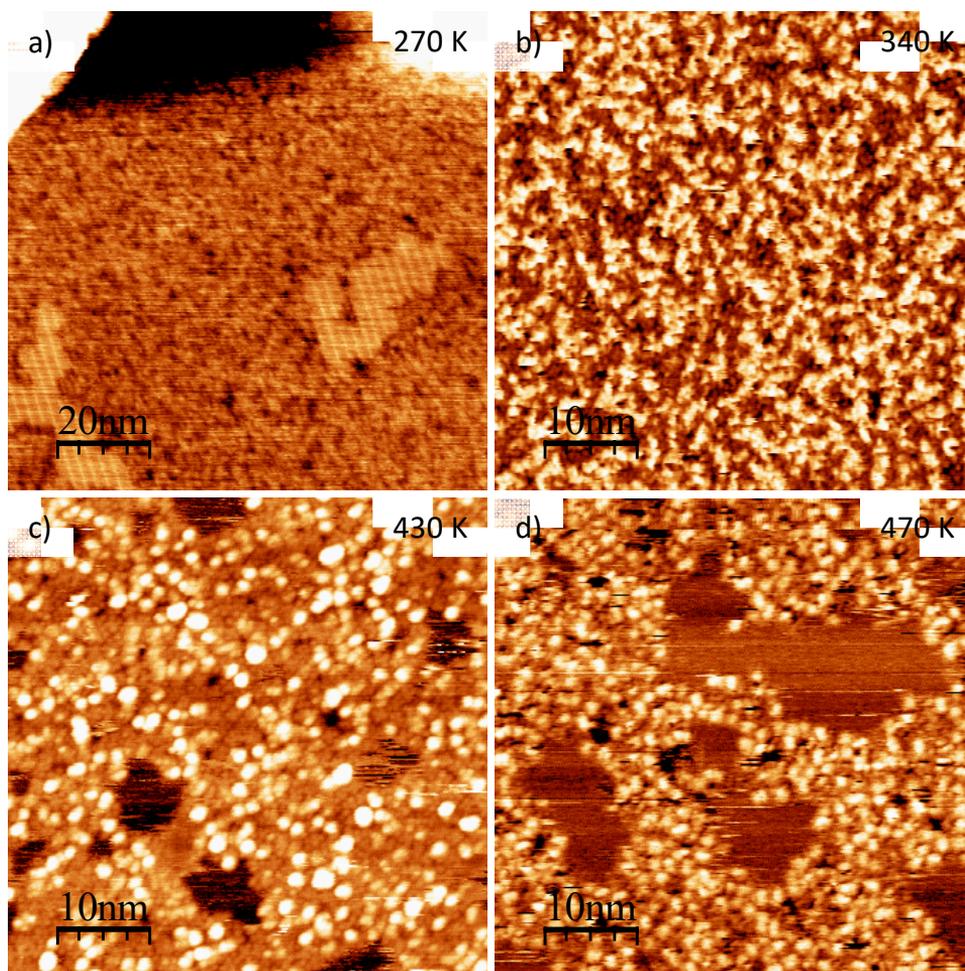


**Figura 4.7.** Experimentos de co-adsorción de O y PA calentados a 210 K durante 20 minutos a distintas magnificaciones. Parámetros de escaneo: a)  $I=0.36$  nA,  $V=1.80$  V, 200 nm x 200 nm y b)  $I=0.36$  nA,  $V=-2.00$  V, 100 nm x 100 nm.



**Figura 4.8.** Imágenes de alta magnificación de las islas mostradas en la Figura 4.7. La figura b) muestra la estructura molecular a escala del DPDA superpuesta a la imagen STM. Parámetros de escaneo: a)  $I=0.76$  nA,  $V=2.62$  V, 25 nm x 20.5 nm, y b)  $I=0.76$  nA,  $V=2.62$  V, 8.5 nm x 4.8 nm.

Los incrementos posteriores de temperatura desde los 270 hasta los 340 K se muestran en la Figura 4.9. Como resultado del incremento de temperatura a 270 K (a), las islas previamente observadas disminuyeron su tamaño, mientras que las regiones desordenadas vecinas se expandieron. A 340 K (b), se produce la desaparición de estas islas ordenadas y se observan estructuras en una segunda capa. A partir de los 430 y más aún a 470 K (c y d), comienzan a observarse parches de plata descubierta que se hacen más prominentes conforme se aumenta la temperatura de la muestra. Esto indica que en este rango de temperaturas comienza la desorción (presumiblemente de difenildiacetileno). Puesto que a 470 K los parches de plata descubierta son notablemente mayores que a 430 K, se considera que la desorción comienza a 470 K.



**Figura 4.9.** Experimentos de co-adsorción de O y PA calentados a 270 (a), 340 (b), 430 (c) y 470 K (d). Parámetros de escaneo: a)  $I=0.33$  nA,  $V=-1.95$  V, 100 nm x 100 nm; b)  $I=0.27$  nA,  $V=1.66$  V, 50 nm x 50 nm; c)  $I=0.27$  nA,  $V=1.50$  V, 50 nm x 50 nm y d)  $I=0.28$  nA,  $V=1.64$  V, 50 nm x 50 nm.

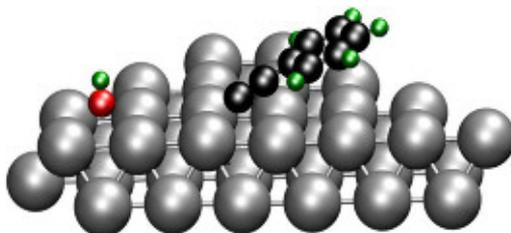
Los resultados de STM apuntan a que se han monitorizado con éxito los distintos estados del acoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno inducido por oxígeno en vacío y en ausencia de cualquier agente reactivo auxiliar (por ejemplo bases minerales adicionales), definiendo así las condiciones necesarias y suficientes para que ocurra la reacción. Incluso a 120 K, la presencia de oxígeno co-adsorbido promueve la reacción y alteración inmediata de las islas ordenadas de PA (Figura 4.5) para producir una capa mixta desordenada compuesta por fenilacetiluros y presumiblemente OH(a), tal como se deducirá de los resultados de los espectros de C1s y O1s de XPS mostrados en la sección siguiente. A 210 K comienza la nucleación y crecimiento de islas bien ordenadas de DPDA y a 270 K dichas islas comienzan a reducirse en tamaño, que se desordenan totalmente a  $\sim 340$  K. Finalmente, a  $\sim 470$  K, las moléculas de DPDA comienzan a desorberse, dejando al descubierto la superficie de plata.

### 4.3.2. Resultados de DFT

Estas observaciones son consistentes, al menos, con un mecanismo en el cual el O(a) actuando como base, inicia la reacción mediante la sustracción del hidrógeno ácido de la parte acetilénica del PA, dando lugar a la formación de un radical que se vuelve móvil y posteriormente dimeriza para formar difenildiácetileno (DPDA). De una forma simple, se puede escribir:



Este punto de vista está fuertemente apoyado por los cálculos por DFT, que muestran que en ausencia de O(a) la reacción para romper el enlace acetilénico C-H del PA sobre Ag(100) es endotérmica, con energía de +0.615 eV ( $\text{PA} \rightarrow \text{fenilacetiluro} + \text{H(a)}$ ). No obstante, en presencia de O(a) (Reacción 1), el proceso es fuertemente exotérmico, con energía de -0.748 eV, en buen acuerdo con los resultados de STM y los datos obtenidos en disolución que se presentan en la sección 4.3.5. En resumen, la presencia de oxígeno co-adsorbido permite la reacción de Glaser-Hay sobre Ag(100), que de otra forma estaría fuertemente inhibida. La Figura 4.10 muestra la geometría optimizada del fenilacetiluro y OH formados en la Reacción 1, obtenidos de los cálculos DFT.

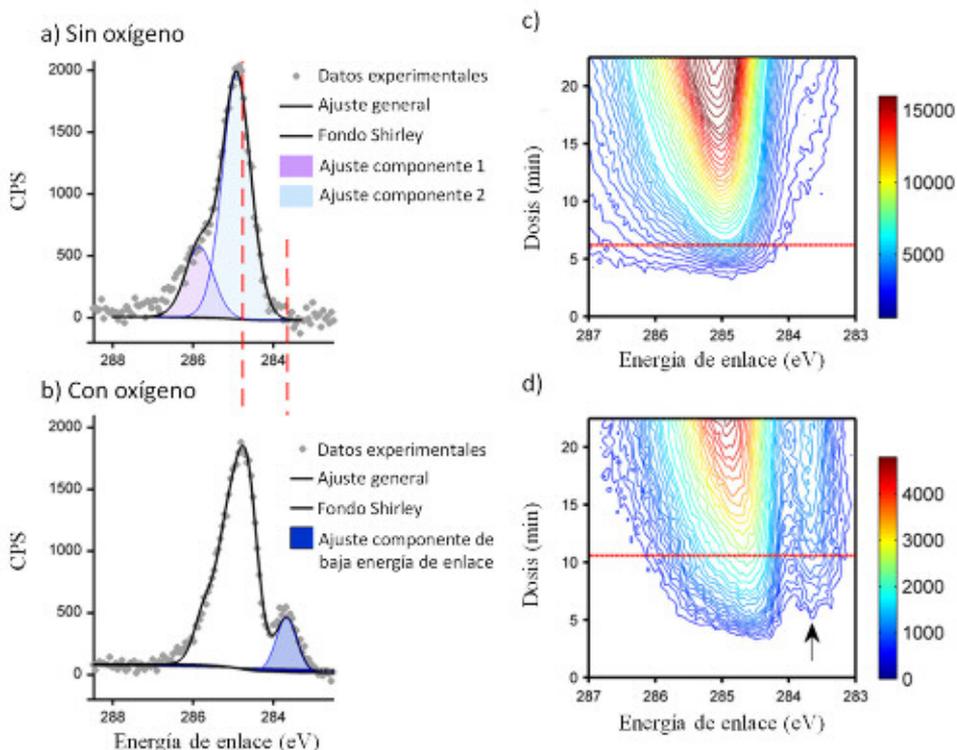


**Figura 4.10.** Geometría optimizada por DFT tras la sustracción del átomo de H acetilénico y la formación de un fenilacetiluro adsorbido.

### 4.3.3. Resultados de XPS

Las medidas de XPS en las instalaciones de radiación sincrotrón se muestran en la Figura 4.11. En particular, las Figuras 4.11 c) y d) muestran los diagramas de contorno de la evolución del pico del C1s en función de la dosis de PA (expresada en minutos de exposición a una presión de PA de  $4 \times 10^{-9}$  mbar) en ausencia y presencia de oxígeno adsorbido sobre la superficie metálica a 100 K, respectivamente. Los espectros de la Figura 4.11 a) y b) presentan los espectros del C1s a tiempos discretos de exposición y que se han resaltado con una línea roja en las figuras c) y d). En el caso de fenilacetileno sobre Ag(100) prístina (a) y predosificada con oxígeno (b), los tiempos fueron los correspondientes para la formación de 0.6 y 0.9 monocapas, respectivamente (exposición de 1.4 y 2 L:

recuérdese que una monocapa se determinó previamente como 2.2 L de PA). Hay que resaltar que la adsorción de PA fue mayor en la experiencia con oxígeno preadsorbido para poder visualizar de manera más clara el pico de menor energía de enlace.



**Figura 4.11.** Espectros XPS de sincrotrón adquiridos durante la dosificación de fenilacetileno a 100 K sobre: a) superficie de Ag(100) prístina y b) predosificada con O (exposición de O<sub>2</sub>, 600 L a 100 K). Las líneas rojas discontinuas muestran las posiciones de los máximos de los picos en b) y se muestran como guía visual. Las Figuras c) y d) muestran los diagramas de contorno correspondientes al incremento de la señal del C1s en función del tiempo durante la dosificación de PA (presión de PA 4x10<sup>-9</sup> mbar) sobre la superficie limpia y precubierta de oxígeno, respectivamente. Las líneas rojas horizontales muestran el punto donde se han tomado los espectros a) y b). La flecha en d) indica la componente de baja energía.

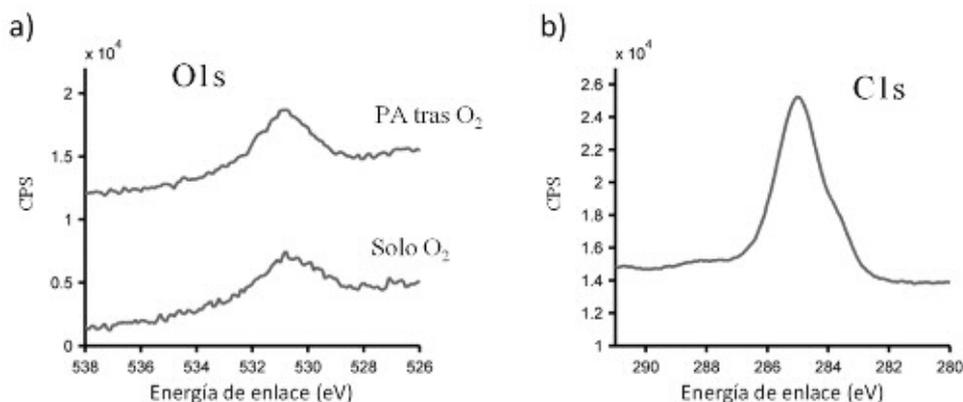
Tras la adsorción de PA sobre Ag en ausencia de oxígeno (Figura 4.11 a, c), los espectros del C1s muestran 2 picos correspondientes al anillo bencénico (284.8 eV) y los carbonos C≡C (~ 286 eV), con una relación 6:2 como se espera en base a la estructura molecular y de acuerdo con artículos anteriores para la misma molécula sobre Au(111).<sup>18</sup> Dicha adsorción de PA muestra un único modo de adsorción (ver Figura 4.11 c) casi independiente del grado de cubrimiento de la superficie, en el que se produce un desplazamiento casi nulo en la energía de enlace cuando aumenta la cantidad de PA adsorbido. Estos resultados son consistentes con los de STM, que muestran que en el proceso de formación de islas ordenadas de PA, no se aprecian diferencias substanciales en los motivos

estructurales entre bajos o altos cubrimientos. Los datos obtenidos del C1s para un cubrimiento similar durante la adsorción de PA tras la adsorción de 600 L de oxígeno se muestran en la Figura 4.11 b) y d). Nótese que la dosis de oxígeno es mucho menor (50 veces) en estas experiencias que en las de STM anteriormente descritas. Esto es debido a la menor temperatura de la muestra (100 K frente a los 120 K de las experiencias en el STM), en la que espera una adsorción significativamente mayor. En la Figura 4.11 b) se pueden notar claramente cambios drásticos en los espectros del C1s respecto al caso libre de oxígeno. En primer lugar, la aparición de un pico distintivo a baja energía de enlace (283.7 eV). Dicha característica a baja energía de enlace no es habitual y en este caso indica que se ha producido la abstracción de hidrógeno acetilénico. Características análogas en la aparición de un pico del C1s a bajas energías de enlace han sido reportadas para la formación de  $\text{CH}_3\text{CC}(a)$  por la sustracción del hidrógeno del propino sobre  $\text{Ag}(110)$ ,<sup>42</sup> y para la disociación del yoduro de propinil para formar el mismo acetiluro sobre  $\text{Ag}(111)$ .<sup>43</sup>

Puesto que la señal del C1s de más baja energía se encuentra lo suficientemente alejada de los otros picos, esta puede ser deconvolucionada de forma fiable. La relación  $\sim 1:7$  entre la contribución de la señal de carbono a 283.7 eV y la restante está en buen acuerdo con la formación de un acetiluro, en que el estado electrónico de uno de los ocho carbonos de la molécula está fuertemente afectado por el enlace a la superficie metálica. El ajuste de las áreas de los picos indica que estas especies perturbadas (aquellas con baja energía de enlace que se señalan en la Figura 4.11 b) se forman a expensas de uno de los carbonos  $\text{C}\equiv\text{C}$ , que aparecían claramente como un hombro a una energía de enlace superior a la del pico principal en la Figura 4.11 a) donde solo estaba presente el PA sin perturbar. Los datos de XPS indican claramente que tiene lugar la formación de acetiluro inducida por  $\text{O}(a)$ , confirmando la sustracción del hidrógeno acetilénico incluso a bajas temperaturas, abriendo así el camino para la dimerización del fenilacetiluro para producir difenildiacetileno al aumentar la temperatura. El pequeño desplazamiento a menor energía de enlace del pico principal del C1s en el caso de la superficie con oxígeno adsorbido (línea roja discontinua izquierda entre las Figuras 4.11 a) y b) puede ser debido a una interacción menos intensa del anillo aromático con la superficie. Nótese que en la adsorción en ausencia de oxígeno (Figura 4.11 c) aparece una cola a baja energía de enlace a altos cubrimientos, y es probable que sea el resultado de que la intensidad del pico principal a 284.8 eV es mucho mayor y presenta una pequeña contribución en esa parte del espectro. Sin embargo, en el caso de la dosificación de PA con oxígeno preadsorbido (Figura 4.11 d) se observa una componente de baja energía para un cubrimiento del orden de la monocapa (posición indicada con una flecha negra en la figura).

Los espectros del O1s se muestran en la Figura 4.12 a) y fueron adquiridos tras las medidas de sincrotrón en un sistema de laboratorio para la  $\text{Ag}(100)$  con

oxígeno adsorbido (180000 L de  $O_2$  a temperatura ambiente) antes (curva de abajo) y tras (arriba) la dosificación de PA. La figura muestra el típico espectro de fotoemisión del O1s consistente en único pico a 530.9 eV, que suele ser asociado a oxígeno atómico quimisorbido (frecuentemente atribuido a “oxígeno electrofílico”), de acuerdo con trabajos anteriores.<sup>12,44,45</sup> El espectro no cambió tras la dosificación con ~120 L de PA (curva de arriba), a pesar de que los datos de STM y del fotopico del C1s medido en sincrotrón, indican claramente que bajo estas condiciones se produce la reacción, implicando la formación de OH(a) según la Reacción 1. El comportamiento observado es comprensible, ya que mediante espectroscopía XPS convencional, las señales del O(a) y del OH(a) no pueden ser distinguidos de forma fiable, como es ampliamente aceptado en la literatura.<sup>44</sup> Para completar el estudio, se obtuvo el espectro de C1s en el laboratorio, que se muestra en la Figura 4.12 b) el cual reproduce (aunque con menos resolución), el pico clave a baja energía de enlace observado en los experimentos de fotoemisión en el sincrotrón (mostrados en la Figura 4.11 b). Hay que resaltar que estos experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente, indicando que la reacción tiene lugar en condiciones mucho más relevantes para la industria.

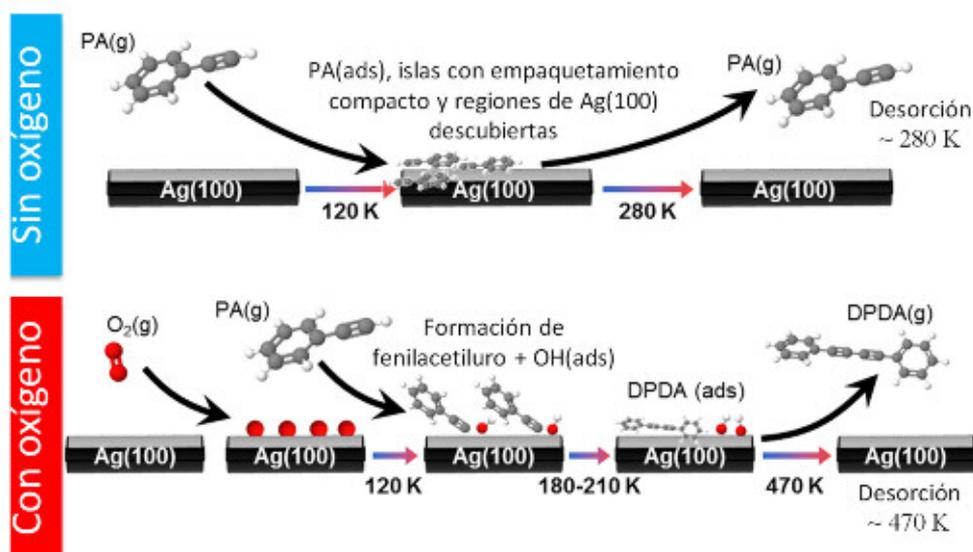


**Figura 4.12.** Espectros XPS de laboratorio en la región del O1s (a) y del C1s (b). La superficie de Ag(100) fue expuesta a 180000 L de  $O_2$  a temperatura ambiente (a, curva inferior), y posteriormente a 120 L de PA (a, curva superior y b).

#### 4.3.4. Discusión de resultados de UHV y cálculos DFT

Los resultados de STM, XPS y DFT nos permiten identificar dos caminos muy distintos seguidos por las moléculas de PA adsorbidas, dependiendo de la ausencia o presencia de O(a). El esquema del mecanismo propuesto se muestra en la Figura 4.13. En el caso superior en ausencia de oxígeno preadsorbido, el PA forma islas densas no reactivas que se mantienen en la superficie hasta la desorción, que se produce a una temperatura de alrededor de 220 K. Por el contrario, en el caso inferior, el oxígeno co-adsorbido (incluso a temperaturas bajas de 100-120 K) induce inmediatamente la disociación molecular hacia fenilacetiluros y OH(a) (Reacción 1). Esta reacción ha sido apoyada por los

resultados de XPS, en especial por la aparición de un nuevo pico en la zona del C1s de baja energía de enlace, que es característico de especies tipo acetiluro metálico. Más aún, esta interpretación está firmemente apoyada por los cálculos DFT que muestran que la sustracción del H acetilénico del PA para formar H(a) + fenilacetiluro es un proceso fuertemente endotérmico, mientras que la presencia de oxígeno desencadena el inicio de un camino de reacción exotérmico, que da lugar a OH(a) + fenilacetiluro. Una vez formado, el fenilacetiluro se vuelve móvil al aumentar la temperatura, experimentando una reacción de homoacoplamiento para formar difenildiacetileno, el cual finalmente se desorbe sin descomposición. Hay que notar, que una prueba adicional de la formación de DPDA es la temperatura muy superior de desorción, que en este caso alcanza los 470 K.



**Figura 4.13.** Esquema resumido del mecanismo propuesto derivado de los resultados de XPS, STM y de los cálculos DFT para la adsorción de PA sobre Ag(100) prístina (arriba) y precubierta de oxígeno (abajo).

#### 4.3.5. Resultados catalíticos en disolución con polvo de plata

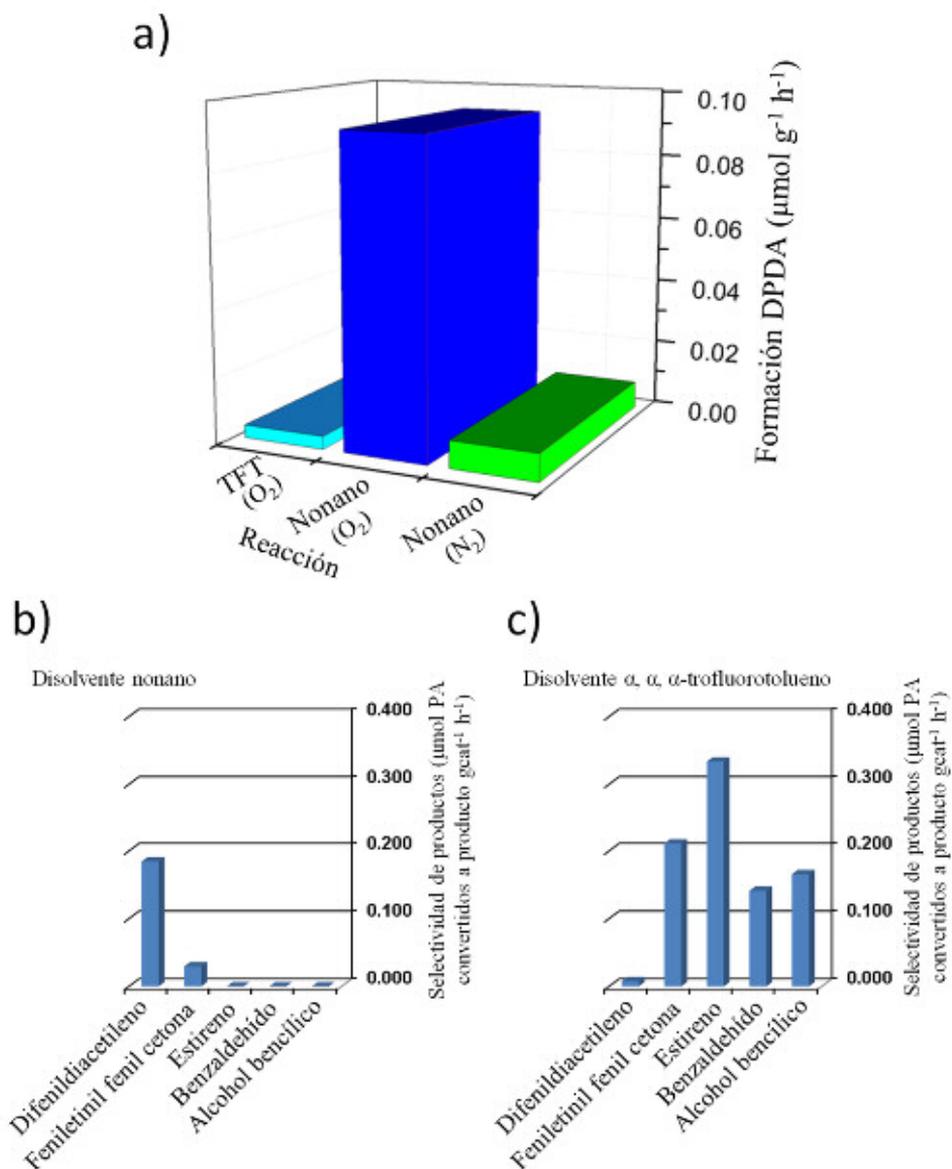
Para evaluar la relevancia de nuestros resultados, que han sido realizados en condiciones muy lejanas a las industrialmente relevantes sobre un monocristal de Ag(100) y en condiciones de ultra-alto vacío, realizamos estudios catalíticos en disolución utilizando un polvo de plata. De esta manera se pretende comprobar la viabilidad de la reacción catalítica en condiciones industrialmente relevantes con el objetivo de examinar si la presencia de oxígeno juega un papel crítico en el acoplamiento Glaser-Hay. Para ello, se llevaron a cabo experimentos con partículas metálicas de plata disponibles comercialmente, y se pusieron en contacto con una disolución de una mezcla de PA con nonano (disolvente con una baja solubilidad de oxígeno) o  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno (TFT, disolvente con una alta solubilidad de oxígeno),<sup>33</sup> ambos en presencia y ausencia de oxígeno gaseoso.

Hay que resaltar que las partículas de plata no fueron soportadas y no se añadió ninguna base u otro aditivo a la disolución reactiva para imitar lo más fielmente posible las condiciones existentes en los experimentos de vacío. Hay que mencionar que el uso de bases minerales y su posterior eliminación y los subproductos generados, son un gran obstáculo para la aplicación real de este tipo de reacciones. Como se muestra más abajo, la reacción es extremadamente sensible a la presencia de trazas de oxígeno. Por ello, los disolventes fueron cuidadosamente desgasificados, con el fin de realizar de manera adecuada los experimentos de control, donde el oxígeno quedara excluido en la medida de lo posible. Hay que mencionar que los experimentos llevados a cabo en presencia de oxígeno, pero sin el catalizador de Ag, no dieron lugar al producto DPDA.

Usando nonano como solvente y en presencia de oxígeno se produjo la reacción, generando una cantidad significativa de DPDA, como se muestra en la Figura 4.14 a) en azul. Además, el catalizador muestra una alta selectividad (Figura 4.14 b), ya que apenas se produjeron subproductos, tan solo una pequeña cantidad de feniletinil fenil cetona. Usando también nonano como disolvente pero en ausencia de oxígeno (Figura 4.14 a) en verde), aún se producía una pequeña cantidad de DPDA, ya que fue imposible impedir el ingreso de pequeñas cantidades de aire durante los repetidos muestreos de las disoluciones de reactantes en los largos periodos (hasta ~2 días). Así, las conclusiones sobre el papel clave del oxígeno recogidas de los experimentos en vacío y de la teoría, son confirmadas bajo condiciones relevantes para la catálisis práctica.

Para investigar si una superior disponibilidad de oxígeno sería beneficiosa, la reacción también se llevó a cabo en presencia de oxígeno, a la misma temperatura, pero con  $\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno como disolvente, ya que presenta una mayor solubilidad de oxígeno.<sup>33</sup> Sorprendentemente, en este caso dominó la reacción de oxidación fuerte, ya que se detectó la formación de productos tales como benzaldehído, feniletinil fenil cetona, estireno o alcohol bencílico, y solo una pequeña cantidad de DPDA (Figura 4.14 c)), desvelando que la presencia de una cantidad excesiva de oxígeno no es deseable para inducir la reacción de Glaser-Hay.

Los hallazgos aquí presentados sobre la necesidad de que pequeñas cantidades de oxígeno, como las que se dan inmediatamente tras una exposición al aire, son efectivas para inducir el acoplamiento Glaser-Hay y podría explicar por qué esta cuestión nunca antes había recibido atención en consideración a su carácter de catálisis heterogénea. También es probable que sea relevante para este tipo de química cuando se lleva a cabo mediante catálisis homogénea.



**Figura 4.14.** a) Formación de DPDA en un periodo de 54 h de reacción en fase líquida usando nonano y  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluorotolueno (TFT) como disolventes en atmósfera de oxígeno. Se ha añadido el caso del uso de una atmósfera de nitrógeno usando nonano como disolvente para comprobar el efecto de la ausencia de oxígeno. b-c) Selectividad de producto de reacción de fenilacetileno (0.4 mmol) en 6 mL de disolvente a 90 °C durante 54 h en presencia de oxígeno en nonano (b) y  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluorotolueno (c). Se muestran los datos de selectividad para la producción de todos los productos detectados por  $\mu\text{mol}$  de PA consumidos por hora y por g de catalizador.

## 4.4. Conclusiones

Los estudios modelo con Ag(100), los correspondientes cálculos DFT y los resultados catalíticos con partículas de Ag en disolución demuestran el papel esencial del oxígeno adsorbido en el metal para el inicio y mantenimiento del acoplamiento Glaser-Hay. En ausencia de oxígeno, el PA forma capas adsorbidas densas, ordenadas y no-reactivas, que se desorben sin descomposición a temperaturas alrededor de 220 K.

Por el contrario, el oxígeno co-adsorbido, incluso a bajas temperaturas de 100-120 K, desencadena inmediata y masivamente una disrupción de la capa orgánica adsorbida, la sustracción del átomo de hidrógeno acetilénico, la formación de fenilacetiluros y su acoplamiento final para dar difenildiacetileno, el cual se comienza a desorber sin descomposición a temperaturas de 470 K. Los cálculos DFT muestran que este comportamiento es consecuencia de un camino de reacción exotérmico promovido por el oxígeno adsorbido, que conlleva la formación de OH(a) como paso inicial de reacción en lugar de H(a) (este último proceso es endotérmico).

Los estudios catalíticos en disolución utilizando polvo de plata en condiciones industrialmente relevantes están de acuerdo con el mecanismo propuesto. En estas experiencias, las partículas de Ag catalizan el acoplamiento Glaser-Hay de PA en disolución con una alta selectividad en presencia de oxígeno, mientras que, si el oxígeno es excluido la reacción es fuertemente inhibida.

## Bibliografía

1. Glaser, C. Beiträge zur Kenntniss des Acetylnylbenzols. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **2**, 422–424 (1869).
2. Sindhu, K. S. & Anilkumar, G. Recent advances and applications of Glaser coupling employing greener protocols. *RSC Adv.* **4**, 27867 (2014).
3. Hay, A. S. Oxidative Coupling of Acetylenes. II. *J. Org. Chem.* **27**, 3320–3321 (1962).
4. Elangovan, A., Wang, Y.-H. & Ho, T.-I. Sonogashira Coupling Reaction with Diminished Homocoupling. *Org. Lett.* **5**, 1841–1844 (2003).
5. Jover, J., Spuhler, P., Zhao, L., McArdle, C. & Maseras, F. Toward a mechanistic understanding of oxidative homocoupling: the Glaser–Hay reaction. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 4200–4209 (2014).
6. Siemsen, P., Livingston, R. C. & Diederich, F. Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2632–2657 (2000).
7. Auer, S. M., Schneider, M. & Baiker, A. Novel heterogeneous route for the coupling of phenylethyne by a catalyst derived from Cu–Mg–Al hydrotalcite. *J Chem Soc Chem Commun* **20**, 2057–2058 (1995).

8. Maaten, B. *et al.* Cu-modified hydroxy-apatite as catalyst for Glaser–Hay CC homo-coupling reaction of terminal alkynes. *J. Mol. Catal. Chem.* **393**, 112–116 (2014).
9. van Gelderen, L., Rothenberg, G., Roberto Calderone, V., Wilson, K. & Raveendran Shiju, N. Efficient alkyne homocoupling catalysed by copper immobilized on functionalized silica. *Appl. Organomet. Chem.* **27**, 23–27 (2013).
10. Thathagar, M. B., Beckers, J. & Rothenberg, G. Palladium-free and ligand-free Sonogashira cross-coupling. *Green Chem.* **6**, 215–218 (2004).
11. Boronat, M. *et al.* Partially oxidized gold nanoparticles: A catalytic base-free system for the aerobic homocoupling of alkynes. *J. Catal.* **315**, 6–14 (2014).
12. Williams, F. J., Bird, D. P. C., Palermo, A., Santra, A. K. & Lambert, R. M. Mechanism, Selectivity Promotion, and New Ultrasensitive Pathways in Ag-Catalyzed Heterogeneous Epoxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8509–8514 (2004).
13. Jones, T. E. *et al.* Insights into the Electronic Structure of the Oxygen Species Active in Alkene Epoxidation on Silver. *ACS Catal.* **5**, 5846–5850 (2015).
14. van Santen, R. A. & Niemantsverdriet, J. W. *Chemical Kinetics and Catalysis*. (Springer US, Boston, MA, 1995).
15. Gao, H.-Y. *et al.* Effect of Metal Surfaces in On-Surface Glaser Coupling. *J. Phys. Chem. C* **117**, 18595–18602 (2013).
16. Zhang, Y.-Q. *et al.* Homo-coupling of terminal alkynes on a noble metal surface. *Nat. Commun.* **3**, 1286 (2012).
17. Gao, H.-Y. *et al.* Photochemical Glaser Coupling at Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **118**, 6272–6277 (2014).
18. Kanuru, V. K. *et al.* Sonogashira Coupling on an Extended Gold Surface in Vacuo: Reaction of Phenylacetylene with Iodobenzene on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8081–8086 (2010).
19. Sanchez-Sanchez, C. *et al.* Sonogashira Cross-Coupling and Homocoupling on a Silver Surface: Chlorobenzene and Phenylacetylene on Ag(100). *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 940–947 (2015).
20. Kanuru, V. K. *et al.* Evidence for heterogeneous Sonogashira coupling of phenylacetylene and iodobenzene catalyzed by well defined rhodium nanoparticles. *Dalton Trans.* 7602–7605 (2009).
21. Kyriakou, G., Beaumont, S. K., Humphrey, S. M., Antonetti, C. & Lambert, R. M. Sonogashira Coupling Catalyzed by Gold Nanoparticles: Does Homogeneous or Heterogeneous Catalysis Dominate? *ChemCatChem* **2**, 1444–1449 (2010).
22. Beaumont, S. K., Kyriakou, G. & Lambert, R. M. Identity of the Active Site in Gold Nanoparticle-Catalyzed Sonogashira Coupling of Phenylacetylene and Iodobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12246–12248 (2010).
23. González-Arellano, C. *et al.* Catalysis by Gold(I) and Gold(III): A Parallelism between Homo- and Heterogeneous Catalysts for Copper-Free Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1536–1538 (2007).
24. Cropley, R. L. *et al.* Efficient Epoxidation of a Terminal Alkene Containing Allylic Hydrogen Atoms: trans-Methylstyrene on Cu{111}. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6069–6076 (2005).

25. Kulipanov, G. N. Ginzburg's invention of undulators and their role in modern synchrotron radiation sources and free electron lasers. *Phys.-Uspekhi* **50**, 368–376 (2007).
26. Abrami, A. *et al.* Super ESCA: First beamline operating at ELETTRA. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1618–1620 (1995).
27. Pauschinger, D., Petasch, T., Traeger, R. & Becker, K. B. Plane grating monochromator system SX700 High Flux: design principle and first results. in (ed. Khounsary, A. M.) 316–325 (San Diego, CA, 1993).
28. O'Neill, G. K. Storage-Ring Synchrotron: Device for High-Energy Physics Research. *Phys. Rev.* **102**, 1418–1419 (1956).
29. Beaumont, S. K. *et al.* Influence of Adsorption Geometry in the Heterogeneous Enantioselective Catalytic Hydrogenation of a Prototypical Enone. *J. Phys. Chem. C* **114**, 15075–15077 (2010).
30. Seah, M. P. Post-1989 calibration energies for X-ray photoelectron spectrometers and the 1990 Josephson constant. *Surf. Interface Anal.* **14**, 488–488 (1989).
31. Seah, M. P., Gilmore, I. S. & Beamson, G. XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 5—re-evaluation of the reference energies. *Surf. Interface Anal.* **26**, 642–649 (1998).
32. Biesinger, M. C. Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review. *Appl. Surf. Sci.* **597**, 153681 (2022).
33. Linstrom, P.J., Mallard, W.G. NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, (NIST Chemistry WebBook, Gaithersburg MD, 20899). <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
34. Jelić, D., Penavin-Škundrić, J., Majstorović, D. & Mentus, S. The thermogravimetric study of silver(I) oxide reduction by hydrogen. *Thermochim. Acta* **526**, 252–256 (2011).
35. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio. *Phys. Rev. B* **47**, 558–561 (1993).
36. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
37. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
38. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
39. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
40. Tkatchenko, A. & Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
41. Costina, I. *et al.* Combined STM, LEED and DFT study of Ag(100) exposed to oxygen near atmospheric pressures. *Surf. Sci.* **600**, 617–624 (2006).
42. Vohs, J. M., Carney, B. A. & Barteau, M. A. Selectivity of proton abstraction from propyne on the silver(110) surface. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7841–7848 (1985).

43. Kung, H., Wu, S.-M., Wu, Y.-J., Yang, Y.-W. & Chiang, C.-M. Tracking the Chemistry of Unsaturated  $C_3H_3$  Groups Adsorbed on a Silver Surface: Propargyl–Allenyl–Acetylide Triple Bond Migration, Self-Hydrogenation, and Carbon–Carbon Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10263–10273 (2008).
44. Pettinger, B., Bao, X., Wilcock, I. C., Muhler, M. & Ertl, G. Surface-enhanced Raman scattering from surface and subsurface oxygen species at microscopically well-defined Ag surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1561–1564 (1994).
45. Bukhtiyarov, V. I. *et al.* Atomic oxygen species on silver: Photoelectron spectroscopy and x-ray absorption studies. *Phys. Rev. B* **67**, 235422 (2003).



# Capítulo 5

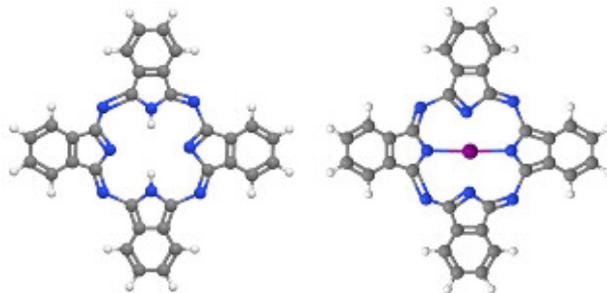
Crecimiento de Ftalocianina  
de zinc sobre Ag(100) y el  
efecto de tratamientos con  
plasma



## 5.1. Introducción

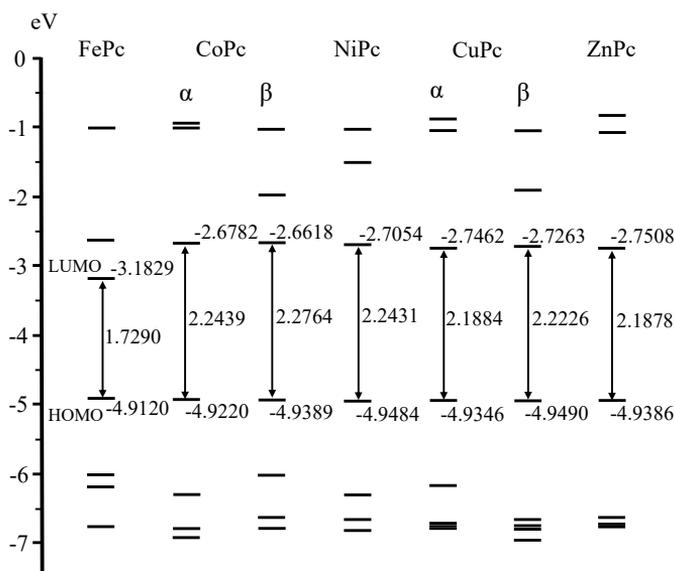
Las ftalocianinas metálicas (MPc) constituyen un grupo numeroso de moléculas metalorgánicas que destacan por poseer una alta estabilidad química y una alta absorción óptica en el rango visible. Desde su descubrimiento a comienzos del siglo XX,<sup>1</sup> han sido usadas en aplicaciones tan diversas como tratamientos tumorales,<sup>2</sup> electrocatálisis,<sup>3</sup> sensores químicos y almacenamiento de energía,<sup>4</sup> pigmentos,<sup>5</sup> catalizadores de oxidación,<sup>6</sup> transistores orgánicos,<sup>7</sup> diodos emisores de luz,<sup>8</sup> cristales líquidos,<sup>9</sup> celdas solares,<sup>10</sup> y optoelectrónica.<sup>11</sup>

Las ftalocianinas (Pc) son moléculas con una estructura central plana, consistente en un macrociclo aromático conjugado, formado por cuatro anillos pirrólicos y cuatro bencénicos, como se muestra en la Figura 5.1. La cavidad central del anillo puede acomodar un catión metálico de hasta 70 elementos diferentes, o incluso algunas especies óxido, como TiO o VO. La geometría de la molécula puede cambiar de plana a piramidal si los iones son demasiado grandes para acomodarse en la cavidad central (e.g. PbPc). Algunos cationes (por ejemplo,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}$ ), están enlazados tan fuertemente que no pueden ser arrancados sin la destrucción de la macromolécula, hecho que explica su alta estabilidad química.<sup>1</sup>



**Figura 5.1.** Estructura molecular de la ftalocianina libre (izquierda) y metálica (derecha). (gris: átomos de C; blanco: H; azul: N; violeta: metal).

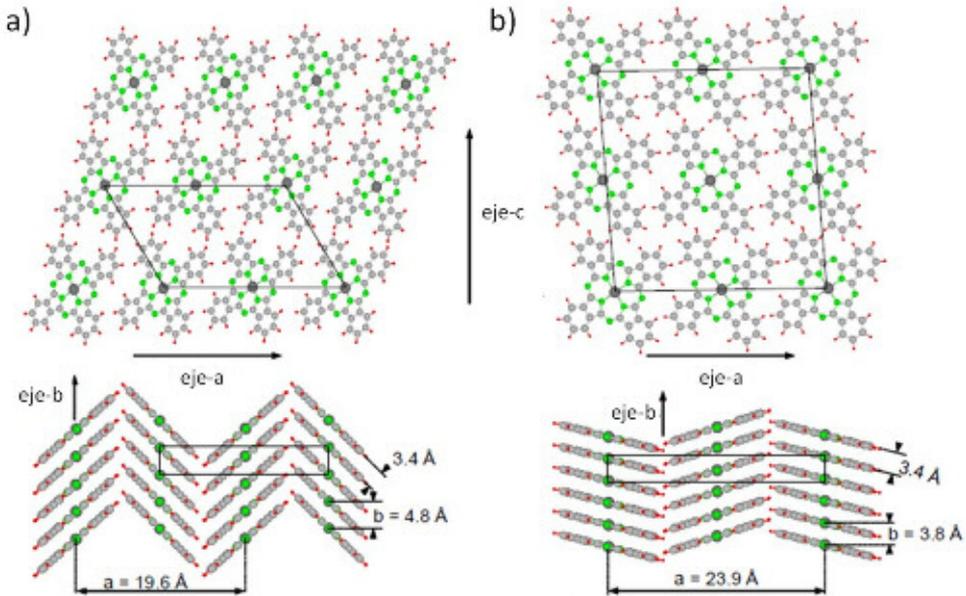
Los estados electrónicos y por consiguiente las propiedades físicas de las ftalocianinas dependen fuertemente de la configuración electrónica del catión central, como queda reflejado en la Figura 5.2. En dicha figura se representan las configuraciones electrónicas de varias ftalocianinas metálicas,<sup>12</sup> donde se puede notar cómo la naturaleza del catión metálico modifica la posición de cada uno de los niveles, modificando el bandgap (la diferencia entre el HOMO y el LUMO en la Figura 5.2), y por tanto las propiedades optoelectrónicas de la molécula.



**Figura 5.2.** Energías de los orbitales moleculares de varias ftalocianinas metálicas calculadas por Liu *et al.*<sup>12</sup>

Para muchas aplicaciones ópticas, electrónicas o magnéticas, se requieren materiales cristalinos altamente ordenados. Las fuerzas que mantienen unidas entre sí a estas moléculas orgánicas en estado sólido son de tipo van der Waals, derivadas de interacciones  $\pi$ - $\pi$  de moléculas adyacentes. Se conocen dos fases cristalinas (o polimorfos), ambas con simetría monoclinica, cuyas estructuras se han representado en la Figura 5.3. En la llamada fase  $\beta$  (Figura 5.3 a), las moléculas vecinas se asocian de forma casi perpendicular, en lo que se conoce como ordenación tipo “espina de pescado” (*herringbone* en inglés). Esta fase pertenece al grupo espacial  $P2_1/a$ , con dos moléculas de Pc por celda unidad. En este caso el apilamiento de las Pcs forma un ángulo de entre  $45^\circ$  y  $49^\circ$  con el eje  $b$  del cristal. La fase  $\alpha$  (Figura 5.3 b) también posee una estructura monoclinica, pero en este caso con simetría espacial  $C2/c$ , con cuatro moléculas por celda unidad. La principal diferencia entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  es el ángulo de inclinación (entre  $27^\circ$  y  $30^\circ$ ) de la normal al plano molecular respecto del eje  $b$  del cristal.

Además de la forma cristalina de las Pcs, muchas aplicaciones tecnológicas de estado sólido requieren que el material activo de interés esté en forma de película delgada depositada sobre un sustrato apropiado. Gracias a su estabilidad térmica, las películas de ftalocianinas metálicas se fabrican con facilidad mediante técnicas de deposición en vacío. La estructura cristalina que adoptan las películas de ftalocianinas metálicas así procesadas, depende no solo de la naturaleza del catión metálico, sino también de la naturaleza química del sustrato y de las condiciones particulares de deposición, en especial de la temperatura de condensación y la velocidad de crecimiento. Normalmente, cuando se lleva a cabo



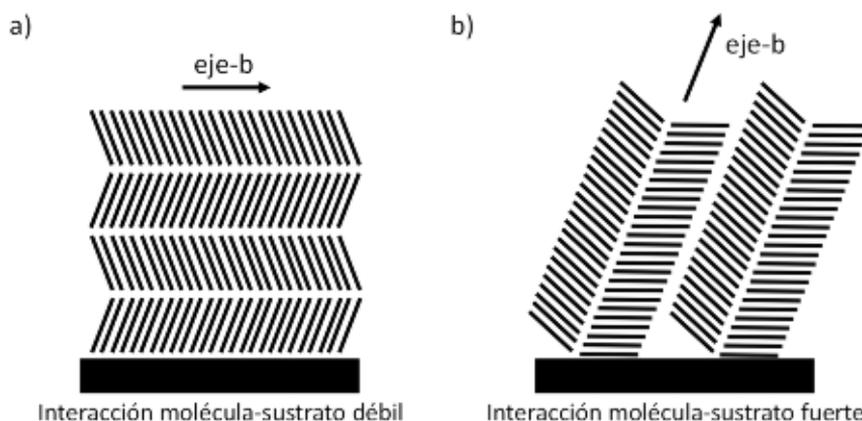
**Figura 5.3.** Estructura cristalina de la  $H_2Pc$  y las MPc planas: fase  $\beta$  (a) y  $\alpha$  (b).

la condensación a temperaturas bajas (ambiente o inferiores) sobre sustratos inertes, se producen pequeños cristalitas de la fase  $\alpha$ , que se orientan con el eje cristalográfico  $b$  paralelo al sustrato, tal como muestra la Figura 5.4 a). Sin embargo, sobre sustratos reactivos, la orientación de los cristalitas de ftalocianina puede cambiar.<sup>13</sup> En estos casos, aun manteniendo la estructura cristalina alfa, los cristalitas se inclinan de modo que el eje cristalográfico  $b$  forma un ángulo de aproximadamente  $26^\circ$  con la superficie del sustrato (Figura 5.4 b).

En cualquier caso, la naturaleza e intensidad de las interacciones entre los átomos superficiales del sustrato y las primeras moléculas de ftalocianina que se condensan sobre él, afectan también a la estructura electrónica de estas moléculas y por tanto a sus propiedades. Cuando esta interacción es fuerte, se produce una mezcla entre los orbitales moleculares y los estados electrónicos del sustrato,<sup>14–16</sup> que dan lugar a nuevos estados electrónicos localizados en la intercara. Esto a su vez provoca una transferencia de carga electrónica entre ambas fases, con ocupación (o vaciado) de orbitales vacíos (o llenos) de la molécula y el desarrollo de dipolos interfaciales.

En términos generales, la competición entre las fuerzas de interacción intermoleculares y las de la molécula con los átomos superficiales del sustrato, determinan el tamaño y morfología de los agregados moleculares y el modo de crecimiento de la película delgada. Es habitual que, durante los primeros estadios del proceso de condensación, y cuando la interacción molécula-sustrato es dominante, el depósito adquiera una disposición plana bidimensional (crecimiento tipo monocapa a monocapa). También es habitual que, para altos cubrimientos o

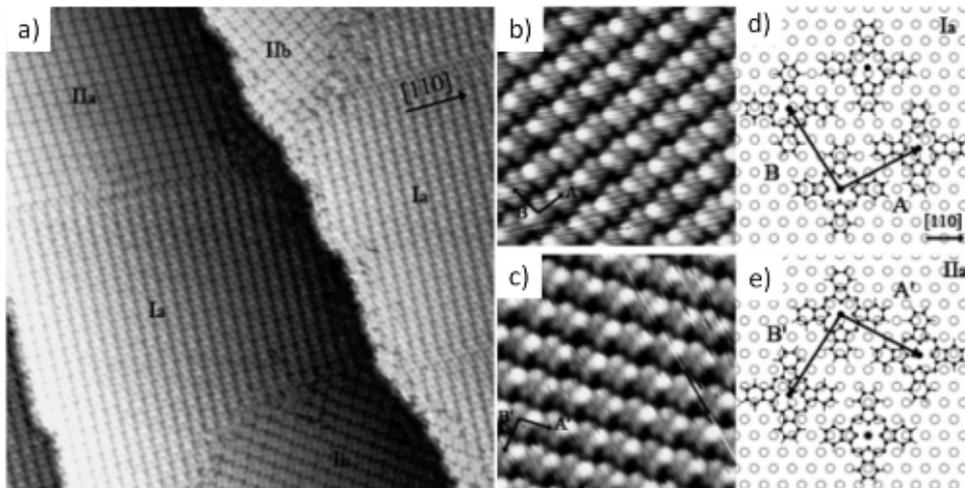
cuando las interacciones adsorbato-adsorbato son dominantes, el crecimiento sea en forma de islas tridimensionales.<sup>17</sup> Dentro de este marco, el entendimiento de la agregación molecular y la interacción con el sustrato es un prerrequisito para el control de la microestructura y la cristalinidad de la capa molecular, aspectos claves que determinan sus propiedades macroscópicas.<sup>18</sup>



**Figura 5.4.** Películas delgadas de Pc o MPc con estructura de fase  $\alpha$  con distintas orientaciones: a) película depositada sobre un sustrato con el que la primera monocapa de Pc no interacciona fuertemente; b) película depositada sobre un sustrato con el que la primera monocapa de Pc interacciona fuertemente.

En el caso particular de las ftalocianinas metálicas, cuando se emplean superficies metálicas como sustrato, se espera que la interacción entre los orbitales HOMO y LUMO de la MPc y los electrones situados en la banda de conducción del sustrato metálico favorezca una adsorción plana. De hecho, se ha observado este tipo de crecimiento monocapa a monocapa para los siguientes sistemas: CuPc/Au(100),<sup>19</sup> FePc/Pb(111),<sup>20</sup> CuPc/Al(100),<sup>21</sup> SnPc/Ag(111),<sup>22</sup> NiPc/Cu(100).<sup>23</sup> Respecto al trabajo realizado en esta tesis, existen antecedentes que tratan la interacción de la ftalocianina de zinc, ZnPc, con diversas superficies cristalinas de plata.<sup>24–27</sup> Las características superficiales de estos sistemas se han analizado en estos trabajos por técnicas como STM, LEED (difracción de electrones de baja energía), XPS y UPS (espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X y ultravioleta) y XRD (difracción de rayos X), entre otras. Por ejemplo, Koudia *et al.* estudiaron la geometría de adsorción de la molécula de ZnPc sobre la superficie de Ag(111) (una cara cristalina distinta a la usada en esta Tesis), en la que observaron diferentes geometrías de adsorción. La Figura 5.5 a) muestra imágenes de STM de los distintos dominios observados, donde la etiqueta I - II se refieren a la simetría (en este caso quiral) y *a* - *b* a la orientación con respecto a la dirección de simetría de la superficie de Ag(111).<sup>25</sup> Otro ejemplo es el trabajo realizado por Dou *et al.*, donde investigaron mediante LEED el crecimiento del sistema ZnPc/Ag(100) (el mismo sistema estudiado en esta Tesis) desde

cubrimientos de 1 ML a 20 ML, observando la presencia de al menos dos dominios de adsorción, ambos con geometría casi cuadrada.<sup>27</sup>



**Figura 5.5.** a-c) Imágenes STM de moléculas de ZnPc sobre Ag(111) a temperatura ambiente. La imagen en a) muestra diferentes dominios estructurales donde la etiqueta I - II se refieren a la simetría quiral y a - b a la orientación con respecto a la dirección de simetría de la superficie de la Ag(111). b-c) Imágenes de mayor magnificación de dos estructuras quirales la y IIa y d-e) modelo propuesto para dichas estructuras.<sup>25</sup>

Como complemento a estos trabajos de la literatura, en este Capítulo se ha abordado el estudio del crecimiento de películas de ZnPc sobre sustratos de Ag(100). Como punto diferenciador, se ha estudiado el efecto de tratamientos con plasma oxidante a la superficie metálica de Ag(100), y cómo influyen dichos tratamientos al crecimiento de las moléculas de ZnPc. Para terminar, también se ha estudiado el efecto del mismo tipo de plasma oxidante sobre depósitos delgados de ZnPc con la finalidad de descomponer el precursor y formar clústeres de ZnO. Este estudio se ha llevado a cabo combinando experimentalmente las técnicas de XPS y STM, a fin de obtener información composicional, electrónica y microestructural de superficies y películas ultrafinas. Como objetivos particulares, el primero ha sido indagar en el desarrollo de posibles interacciones electrónicas de transferencia de carga o incluso de reacciones químicas entre las moléculas de ZnPc y la superficie metálica de Ag(100) o las especies de oxígeno presentes en la superficie de plata parcialmente oxidada por métodos de plasma. El segundo objetivo particular de este estudio ha sido conocer el modo de crecimiento del adsorbato, ZnPc, tanto sobre la superficie prístina de Ag(100) como sobre la misma oxidada por oxígeno atómico, desde una fracción de monocapa hasta una decena de las mismas. Por último, el tercer objetivo ha sido estudiar la oxidación de la molécula de ZnPc mediante tratamientos con plasma, y la formación de clústeres de óxido de zinc.

## 5.2. Experimental

### 5.2.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se han llevado a cabo en el sistema de XPS descrito en el Capítulo 2 de metodología, con una presión base  $\sim 10^{-10}$  mbar en la cámara de análisis. La limpieza y reconstrucción de la Ag(100) se llevó a cabo mediante ciclos de bombardeo/calentamiento, tal como se detalla en el Capítulo 4. La limpieza de la superficie fue confirmada por la desaparición del pico de C en los espectros de XPS.

Los tratamientos con plasma se realizaron en la precámara del equipo, con una fuente de plasma de microondas (2.45 GHz) con una potencia máxima de 250 W, y un vacío base de  $2 \times 10^{-9}$  mbar. El gas usado fue una mezcla de O<sub>2</sub>/Ar (5 % de O<sub>2</sub>, 99.999 % de pureza, Linde). Dichos tratamientos superficiales se realizaron de forma remota, a  $\sim 25$  cm de la zona de descarga luminosa, únicamente con las especies neutras presentes, con una presión de  $4.5 \times 10^{-5}$  mbar. Hay que resaltar que esta cámara de vacío es mucho más grande que la usada en el STM, y el medidor de presión se encuentra lejos de la zona de introducción de gases. Por ello, la presión local en la zona de descarga luminosa del plasma, se espera que sea muy superior. Además, hay que resaltar que este tipo de plasmas no se pueden sostener a presiones tan bajas, siendo el límite inferior típico de  $10^{-3}$  mbar. Al tratarse de especies neutras, se confirmó en todos los casos que la corriente a través de muestra era de  $\approx 0$   $\mu$ A. Tras los tratamientos no se observaron trazas de contaminación.

Los depósitos de ZnPc se llevaron a cabo en la cámara de inserción rápida del sistema de XPS, con un vacío base de  $4 \times 10^{-8}$  mbar, con ayuda de una celda Knudsen de fabricación propia. El espesor y la velocidad de deposición se monitorizó mediante una microbalanza de cristal de cuarzo. Sin embargo, en este capítulo el espesor se expresará en monocapas (ML) de ZnPc, cuya calibración se muestra en el Apéndice 5.A. La distancia entre la celda Knudsen y la muestra fue de  $\sim 10$  cm, con un ángulo de deposición de  $45^\circ$  respecto de la normal de la superficie de la muestra. Ésta se mantuvo a temperatura ambiente durante todas deposiciones, mientras que la temperatura del evaporador fue alrededor de  $400$  °C ( $V=6.6$  V e  $I=0.95$  A).

Para las medidas de XPS se usó la fuente de Rayos X de AlK $\alpha$  (1486.6 eV) y se tomó como referencia para la calibración de la energía de enlace el pico Ag3d<sub>5/2</sub>, a 368.28 eV. Tras cada evaporación de ZnPc se adquirió el espectro general con baja resolución (0.5 eV) y los espectros de las regiones del Zn2p, ZnLMM, N1s, C1s, O1s, Ag3d y AgMNN con alta resolución (0.1 eV). El mayor espesor estudiado de ZnPc fue aquel en el que la señal Ag3d quedó atenuada prácticamente por completo.

## 5.2.2. Microscopía de Barrido Túnel (STM)

Se han llevado a cabo en el equipo de STM descrito en el Capítulo 2, con una presión base en la cámara principal de  $\sim 10^{-10}$  mbar. El procedimiento de limpieza y reconstrucción de la Ag(100) fue mediante ciclos de bombardeo/calentamiento, del mismo modo descrito en los Capítulos 3 y 4. La limpieza y reconstrucción de la superficie se confirmó mediante STM, con la observación de amplias terrazas planas y escalones bien formados, y mediante LEED, con la aparición de un patrón de difracción ( $1 \times 1$ ) nítido.

El tratamiento con plasma de la superficie se llevó a cabo en la cámara de preparación, cuyo vacío base era de  $\sim 10^{-7}$  mbar, con una fuente de plasma de microondas (2.45 GHz) con una potencia máxima de 350 W. El gas usado para la generación del plasma fue una mezcla de O<sub>2</sub>/Ar (5 % de O<sub>2</sub>, 99.999 %, Linde) con una presión en cámara de  $3 \times 10^{-2}$  mbar y corriente a través de muestra de  $\approx 0$   $\mu$ A. Como en el caso anterior, se hizo una exposición remota al plasma con la muestra a una distancia de  $\sim 25$  cm de la salida de la fuente y la normal orientada hacia la salida de la fuente de plasma.

Las deposiciones se realizaron también en la cámara de preparación con el mismo evaporador y la misma configuración utilizadas en los experimentos de XPS.

## 5.3. Resultados y discusión

### 5.3.1. Crecimiento de ftalocianina de zinc sobre Ag(100)

#### 5.3.1.1. Resultados de XPS

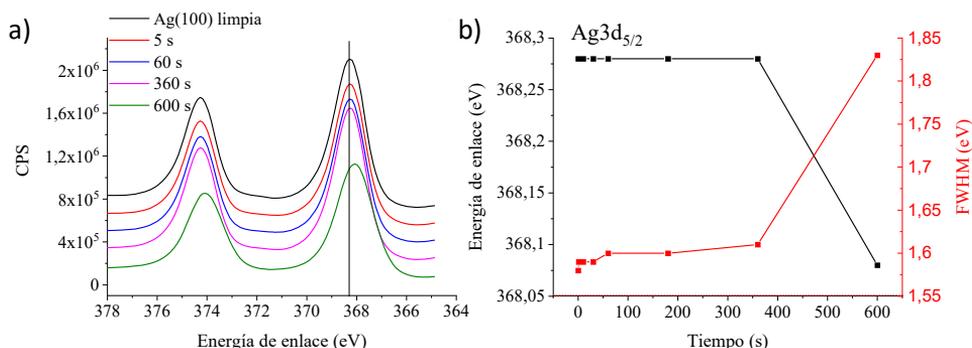
##### Tratamiento con plasma de la superficie de Ag(100)

En primer lugar, y con el objetivo de conseguir una superficie ordenada de plata ligeramente oxidada, se ha sometido al monocristal de Ag(100) a reacción suave con plasma de oxígeno a temperatura ambiente y a la presión de  $p=10^{-5}$  mbar. La fuente se ha operado para obtener una mayoría de especies radicalarias de oxígeno con el propósito de que la reacción de oxidación quede delimitada exclusivamente a la primera monocapa atómica y que se perturbe mínimamente la composición y ordenación atómica de las capas subyacentes. Se realizaron tratamientos de exposición a radicales de oxígeno a tiempos crecientes, desde 5 a 600 s. Tras cada una de las exposiciones, se analizó la composición superficial del monocristal mediante XPS.

Los espectros generales obtenidos muestran únicamente señales intensas de plata y señales débiles de oxígeno en las muestras tratadas por plasma. En ningún

momento se detectaron trazas de C ni de ningún otro elemento que pudiera contaminar la superficie. El seguimiento detallado de las señales Ag3d y O1s, cuya evolución se recoge en las Figuras 5.6 y 5.7, respectivamente, ha permitido identificar las especies químicas formadas y cuantificar la magnitud del proceso de oxidación. Se puede observar como la señal de Ag3d decrece ligerísimamente con el tiempo de tratamiento, mientras que la intensidad del fotopico de O1s surge desde cero y crece en intensidad.

Tal como se observa en la Figura 5.6, durante los primeros 360 s de reacción, la señal Ag3d<sub>5/2</sub> no se modifica ni en posición ni en anchura. Sin embargo, en la Figura 5.6 b) se observa que cuando se alcanzan los 600 s de exposición, experimenta un claro corrimiento en energía de enlace, desde 368.28 hasta 368.08 eV, acompañado de un ensanchamiento desde 1.60 eV hasta 1.85 eV.

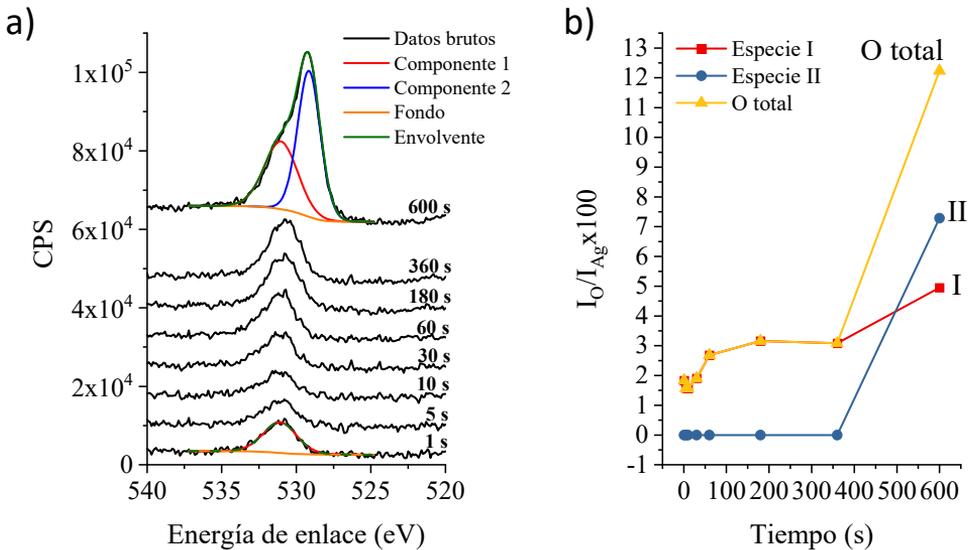


**Figura 5.6.** a) Evolución de los espectros de Ag3d frente al tiempo de reacción con plasma de oxígeno de la superficie de Ag(100). b) Evolución de la energía de enlace y anchura a media altura (FWHM) del pico Ag3d<sub>5/2</sub>.

Por otro lado, en la región espectral del O1s reproducida en la Figura 5.7, también se observa una evolución en dos etapas que coinciden en el tiempo con las descritas para la señal de Ag3d<sub>5/2</sub>. En una primera etapa, aparece y crece muy lentamente un pico sencillo, situado a E<sub>B</sub>(O1s)=531.0 eV (Especie I). Solo tras el último tratamiento (600 s), se produce la aparición de un segundo pico, situado a 529.1 eV (Especie II). En relación con la intensidad de la señal de plata, las intensidades de estas dos especies químicas de oxígeno equivalen a unas relaciones atómicas O<sub>I,II</sub>/Ag de 5 y 7 %, respectivamente (ver Figura 5.7 b)). En su conjunto, la relación atómica O/Ag final sólo alcanza a ser de 12%, muy por debajo de lo que se obtendría para un óxido masivo de plata (cualquiera que fuera su estequiometría: Ag<sub>2</sub>O o AgO).

En trabajos anteriores (Tjeng *et al.*<sup>28</sup>, Biemann *et al.*<sup>29</sup>), se ha estudiado por XPS la reacción de plata policristalina con especies activadas de oxígeno (radicales, moléculas electrónicamente excitadas, iones no acelerados, etc.) a temperatura ambiente. Como fuentes de especies reactivas de oxígeno, se emplearon dos reactores de plasma diferentes. En ambos casos, los tratamientos

se prolongaron suficientemente en el tiempo como para conseguir la oxidación total de la rodaja superficial de plata observable por fotoemisión, hasta  $\text{Ag}_2\text{O}$  o hasta  $\text{AgO}$ . En estos trabajos, se observó que la energía de enlace de la señal de  $\text{Ag}3d_{5/2}$ , frente a la posición de partida del metal, se desplazó  $-0.4$  y  $-0.8$  eV, para  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{AgO}$ , respectivamente. Respecto de las señales de oxígeno, Tjeng *et al.*,<sup>28</sup> encuentran una señal única, ligeramente asimétrica por la izquierda, situada a  $E_B(\text{O}1s)=529.2$  eV, que adscriben a especies óxido en el  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Por su parte, Biemann *et al.*,<sup>29</sup> que emplearon una fuente de plasma más energética, observaron una señal doble en la región del O1s, compuesta por un pico situado a  $528.9$  eV y otro a  $531.8$  eV, con intensidades relativas parecidas. Además, estos últimos autores alertan sobre la posible aparición, durante las primeras etapas de reacción, de una tercera señal, situada a  $531.2$  eV, fruto de la contaminación del plasma con moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2$  procedentes de las paredes del reactor. Según ellos, esta señal sería mayoritaria al comienzo del tratamiento oxidativo, debido a la mayor concentración que alcanzarían estos contaminantes hidrogenados durante la etapa de ignición del reactor de plasma. Esta especie se adscribe, por su energía de enlace, a  $\text{OH}^-$  (Weaver *et al.*<sup>30</sup>).

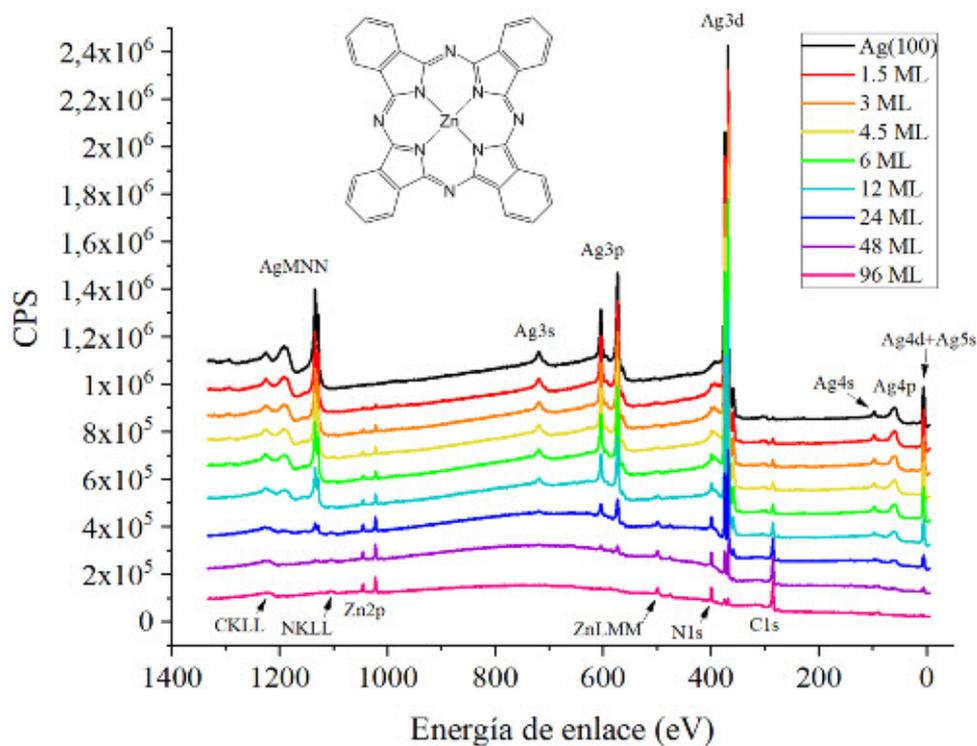


**Figura 5.7.** a) Evolución de los espectros de O1s frente al tiempo de reacción con plasma de oxígeno de la superficie de Ag(100). b) Evolución de las relaciones atómicas O/Ag en tanto por ciento. La especie I es la que aparece a  $531.0$  eV y la especie II la que aparece a  $529.1$  eV.

De acuerdo con estos resultados de la bibliografía, las dos señales de oxígeno que hemos observado durante nuestro estudio de oxidación superficial de la Ag(100) serían especies hidroxilo  $\text{OH}^-$  adsorbidas ( $531.0$  eV) y especies óxido  $\text{O}^-$  ( $529.1$  eV), estas últimas propias de la fase  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

### Crecimiento de ZnPc sobre la superficie prístina de Ag(100)

En la Figura 5.8 se muestra la secuencia de espectros generales correspondientes a cubrimientos crecientes de ZnPc sobre el monocristal de Ag(100), desde la superficie limpia y reconstruida (curva negra) hasta un cubrimiento nominal de aproximadamente 96 ML (curva rosa). En el espectro correspondiente a la superficie original, (curva negra en la Figura 5.8) se detectan únicamente señales propias de la plata metálica. De menor a mayor energía de enlace, los fotoelectrones primarios procedentes de los niveles 4d+5s, 4p, 4s, 3d, 3p, 3s, y por último, la serie MNN de fotoelectrones Auger de la plata.



**Figura 5.8.** Espectros generales de XPS de espesores crecientes de ZnPc (esquema de la molécula arriba), desde 0 (superficie prístina de Ag(100)) hasta 96 ML.

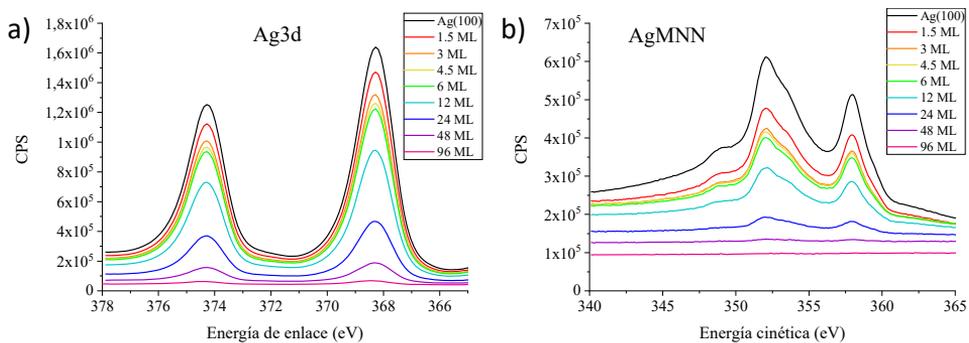
A medida que se condensan sobre esta superficie cantidades crecientes de ftalocianina de zinc, van apareciendo y creciendo en intensidad los fotopicos característicos procedentes de los elementos que componen esta molécula orgánica. De nuevo, de menor a mayor energía de enlace (véase curva rosa), se observan las señales producidas por los fotoelectrones procedentes de los niveles C1s, N1s, la serie LMM Auger del Zn, el Zn2p, y las series KLL Auger del N y del C. Simultáneamente, se produce la disminución de intensidad de todas las señales provenientes de la plata, que terminan por ser indetectables salvo la señal más intensa, el doblete Ag3d. Este comportamiento demuestra que, como se pretendía,

toda la superficie del sustrato es cubierta por el adsorbato, si bien hacen falta varias decenas de monocapas equivalentes para lograrlo.

Cabe señalarse como la intensidad de los espectros disminuye sustancialmente al pasar de la superficie de plata pura a la superficie completamente cubierta de ZnPc. La razón no es otra que la sustitución de un elemento relativamente pesado como la plata, con alto rendimiento de fotoemisión electrónica, por otros mucho más ligeros como el C y N, y por lo tanto con menor sección eficaz.

Como es usual en este tipo de estudios, además de los espectros generales de baja resolución mostrados en la Figura 5.8, se han registrado también espectros de alta resolución y alta relación señal/ruido de las regiones espectrales: Ag3d y AgMNN por parte del sustrato, y C1s, N1s, Zn2p y ZnMNN por parte del adsorbato. El estudio de los espectros detallados a distintos cubrimientos permitirá obtener información el estado químico tanto de los elementos que lo componen, como de los átomos superficiales del sustrato.

Comenzando por este último, en la Figura 5.9 se muestran los espectros de las regiones de la Ag3d y AgMNN. El primero de ellos es un doblete 3d, con relación de intensidades 2:3 y separación de 6 eV, donde cada una de las señales es altamente simétrica y estrecha. El segundo es una señal compleja, originada en un conjunto amplio de transiciones MNN de energías ligeramente distintas. La posición en energía de enlace del pico principal,  $Ag3d_{5/2}=368.28$  eV, su anchura a media altura,  $FWHM=1.55$  eV, la forma global de la señal Auger y la energía cinética de su pico más estrecho de 357.85 eV, confirman que se trata de plata en estado metálico, como era de esperar al no detectarse ningún otro elemento en el espectro general. En cualquier caso, al aumentar el espesor del depósito de ZnPc, no se producen cambios de forma, posición ni anchura de ninguna de ambas señales (Figura 5.9). Esta constancia en las características espectrales de las señales de plata, en especial a altos cubrimientos donde los espectros están dominados por fotoelectrones procedentes de los átomos de plata en contacto



**Figura 5.9.** Espectro de zonas del sustrato de plata a lo largo de los distintos cubrimientos: a) Ag3d y b) AgMNN.

directo con la película de ZnPc, indica que el estado químico de la plata permanece estable a lo largo de todo el proceso. Este resultado descartaría la existencia de algún tipo de reacción química entre ambas fases como las encontradas en otros estudios, en los se reportan reacciones de transmetalación donde en la primera monocapa de adsorbato, el catión metálico de la ftalocianina es sustituido por átomos del sustrato.<sup>31-34</sup>

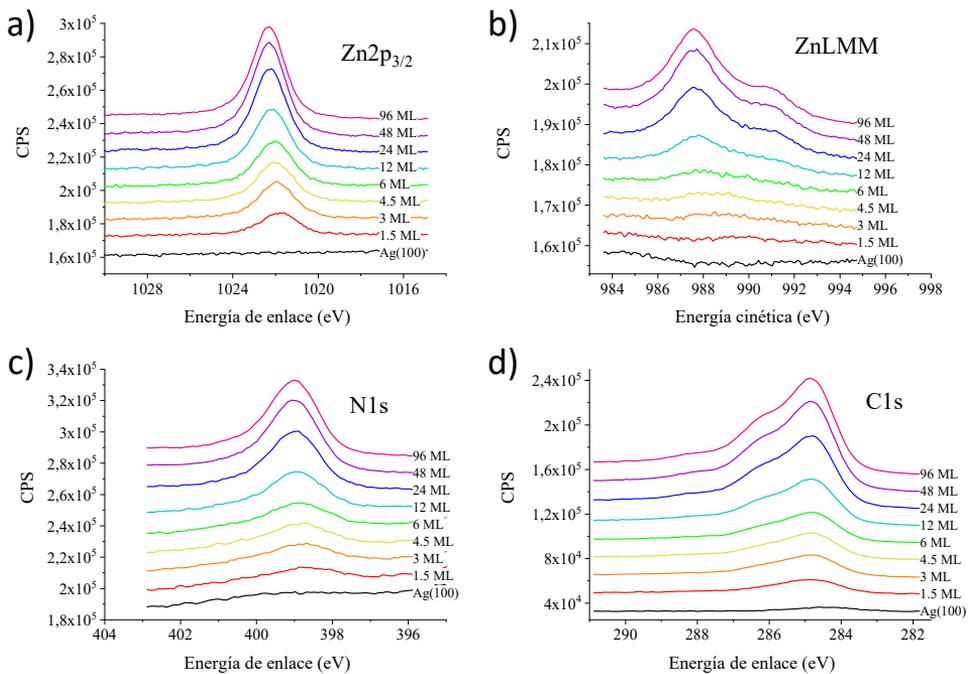
Esta conclusión es confirmada plenamente mediante el análisis de la evolución de las señales espectrales procedentes de los átomos de las moléculas de ZnPc para cubrimientos crecientes, que han sido reproducidos en la Figura 5.10 a-b). Así, la forma, posición y anchura de las señales de Zn2p<sub>3/2</sub>, y ZnL<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>, experimentan sólo ligerísimos cambios con el grosor del depósito. Especialmente relevante es el hecho de que se mantengan las características espectrales de la señal Auger L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> del zinc, muy sensible a su estado químico. Asimismo, el valor de su parámetro Auger ( $\alpha$  que se obtiene de la suma de la energía de enlace del pico Zn2p<sub>3/2</sub>, 1021.79 eV, y la energía cinética de la señal Auger, 989.6 eV, que en este caso se calculó para un depósito de 1.5 ML), demuestra de forma irrefutable la presencia de cationes dipositivos de Zn ( $\alpha$  = 2011.39 eV).<sup>35</sup>

También se presentan estables las señales procedentes de los átomos de N y C de la ftalocianina. La primera de estas (N1s), recogida en la Figura 5.10 c), es única y simétrica (se puede reproducir sin dificultad con una única curva gaussiana-lorentziana), pero relativamente ancha (FWHM= 1.59 eV). Esta anchura elevada es fácilmente explicable si observamos que en la molécula de ftalocianina representada en la Figura 5.8, existen varios tipos distintos de átomos de nitrógeno, que deberían dar lugar a señales ligeramente separadas. Desgraciadamente, la técnica de XPS utilizada en nuestro laboratorio no permite resolver estas señales tan próximas. En la bibliografía existen registros espectrales de moléculas semejantes donde se aprecian dos señales de nitrógeno, pero se han obtenido empleando fuentes de excitación mucho más estrechas procedentes de radiación sincrotrón.<sup>34,36</sup> En otros casos, e.g. con el sistema ZnPc/Pt(111),<sup>37</sup> ni siquiera con radiación sincrotrón es posible discernir dichas señales.

En cuanto a la señal de C1s, reproducida en la Figura 5.10 d), está compuesta por al menos tres componentes: un pico principal situado a 284.86 eV de energía de enlace, y dos hombros no resueltos situados a 286.2 y 288.2 eV. A la vista de la estructura de la molécula (Figura 5.8), es evidente que existen 2 tipos de C bien distintos, aquellos que forman parte de los anillos bencénicos (24 por molécula) y aquellos que se hallan unidos a nitrógenos en el anillo central (8 por molécula). Los primeros, son los responsables de la señal principal, mientras que los segundos, son los responsables del hombro situado a 286.2 eV. Por último, cualquier sistema electrónico  $\pi$  deslocalizado, como la molécula de ZnPc, se

manifiesta en el espectro de fotoelectrones de C1s con la aparición de señales satélites (“shake up”) desplazadas varios eV a mayor energía de enlace que la señal principal, fruto de la pérdida de energía cinética de algunos de los fotoelectrones salientes por excitación de electrones de valencia desde el HOMO al LUMO y orbitales superiores. Con toda probabilidad, el hombro situado a 288.2 eV es una de estas señales satélites.

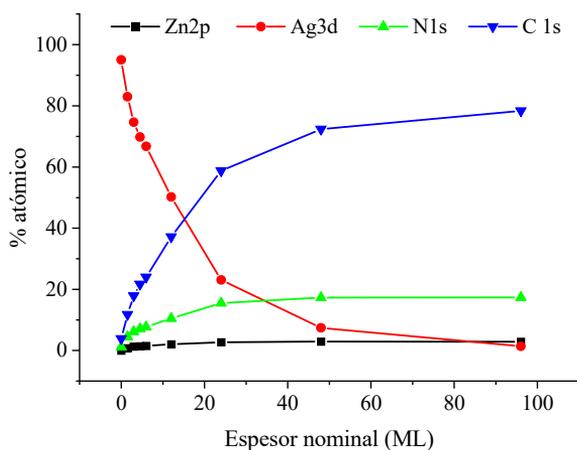
En cualquier caso, debemos resaltar que a partir de la forma y posición de las señales espectrales, tanto del catión metálico central como de los átomos de N y C del ligando ftalocianina, se deduce que la molécula ZnPc se evaporaría congruentemente (sin descomposición), y condensaría sobre este sustrato de Ag(100) sin sufrir reacción química con los átomos de plata.



**Figura 5.10.** Espectros correspondientes a los elementos químicos de la ZnPc para los distintos cubrimientos: a) Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, b) ZnLMM, c) N1s y d) C1s.

Un modo adicional de verificar la veracidad de estas conclusiones a partir de los propios espectros de fotoemisión, es estudiar la evaluación de las intensidades relativas de las señales de Zn, N y C a lo largo del proceso de crecimiento de la película. Así, a partir de la intensidad de las señales de Ag3d, Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, N1s y C1s, se han calculado los porcentajes atómicos de Ag, Zn, N y C en cada etapa del proceso de cubrimiento y posteriormente, a partir de estos porcentajes, se han evaluado las razones atómicas C/Zn, N/Zn y C/N. La evolución de los porcentajes atómicos, representados en la Figura 5.11 como curvas monótonamente crecientes (porcentajes de Zn, N y C) o monótonamente decrecientes (porcentaje de Ag), indica que el proceso de crecimiento ha sido gradual, sin cambios de

tendencia en el tiempo. En ocasiones, en este tipo de estudios se observan en estas representaciones la aparición de rectas concatenadas de pendiente sucesivamente decreciente, que reflejan la formación una tras otra de capas completas y compactas de adsorbato y al cabo de 3 o 4 de estas rectas, las curvas se vuelven horizontales.<sup>38-42</sup> No es el caso que aquí tenemos, donde los puntos se adaptan a una curva continua de tipo exponencial.

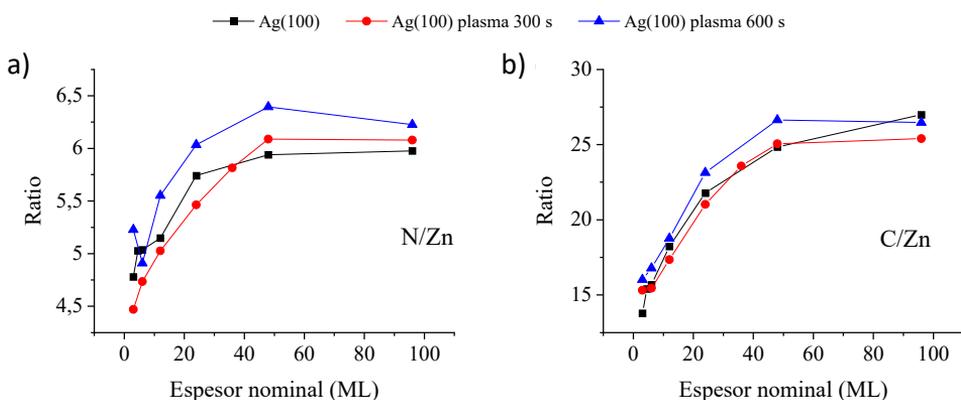


**Figura 5.11.** Porcentaje atómico de todos los elementos químicos presentes en el sistema ZnPc/Ag(100) respecto al espesor de ZnPc depositada.

De la fórmula de la ZnPc ( $C_{32}H_{16}N_8Zn$ ) se obtienen los siguientes cocientes atómicos:  $C/Zn=32$ ,  $N/Zn=8$  y  $C/N=4$ . Por otro lado, a partir de los porcentajes atómicos experimentales de la película más gruesa (Figura 5.11), se calculan  $C/Zn=27$ ,  $N/Zn=6$  y  $C/N=4.5$ . Aunque existe, por tanto, una pequeña discrepancia entre los valores experimentales y los esperados para la ZnPc, ésta no debe interpretarse como prueba de la fragmentación o descomposición de la molécula en el proceso de evaporación-condensación, ya que las estimaciones de la composición cuantitativa de un sólido mediante XPS adolecen de errores muy elevados, del 50% o incluso mayores, provocados por el empleo de “factores de sensibilidad” imprecisos. La falta de muestras patrón disponibles, con superficies de composición perfectamente conocidas, hace inviable o sumamente tedioso el obtener “factores de sensibilidad experimentales”, y lo habitual es estimar unos “factores de sensibilidad teóricos”, a partir de tres factores componentes que se evalúan teóricamente. Estos tres factores que intervienen en el cálculo de los factores de sensibilidad son las secciones eficaces de excitación atómicas, los recorridos inelásticos libres medios de los electrones y la función de transmisión del analizador de energía cinética.

La Figura 5.12 (curvas negras) muestra la evolución de las dos razones atómicas citadas,  $N/Zn$  (a) y  $C/Zn$  (b), en la que hay que resaltar que no son constantes. La razón en este caso no es otra que la superior sensibilidad experimental que tiene la técnica de XPS para la detección del  $Zn2p_{3/2}$  en comparación con el  $N1s$  y el  $C1s$ , fruto de las grandes diferencias existentes entre

las secciones eficaces de excitación de estos tres orbitales atómicos (1s, 1.77 y 1, respectivamente) y que hace que, para pequeñas cantidades de ZnPc, las señales de N1s y C1s procedentes de los átomos de esta molécula sean prácticamente indetectables (véanse los espectros correspondientes en la Figura 5.10). Esta razón es fundamental en el caso de la relación N/Zn, dado que en ambos elementos aparecen en proporciones parecidas en la molécula. En segundo lugar, las razones N/Zn y C/Zn crecen con el grosor del depósito debido a la marcada diferencia de recorridos libres medios de los fotoelectrones del Zn2p (1.2 nm) frente a los fotoelectrones del N1s (2.6 nm) y C1s (2.8 nm), que hacen que la intensidad de la señal de Zn2p se sature mucho antes que las de N1s y la de C1s.



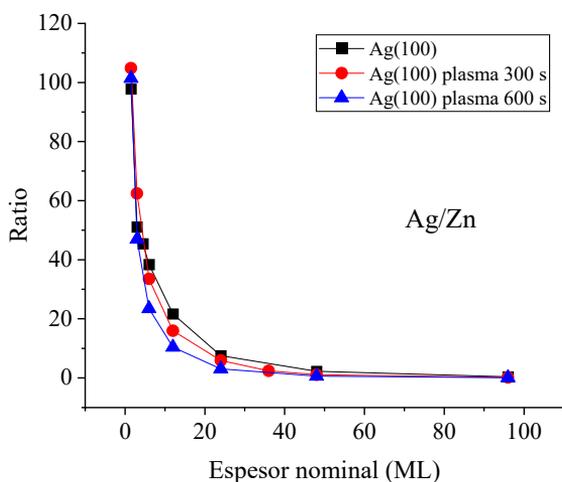
**Figura 5.12.** Relaciones atómicas entre el nitrógeno/zinc (a) y el carbono/zinc (b) en función del espesor del depósito de ZnPc sobre la superficie limpia de Ag(100) (curva negra) y tratadas con plasma oxidante durante 300 (roja) y 600 s (azul).

### Crecimiento de ftalocianina de zinc sobre la superficie de Ag(100) tratada con plasma

Como se ha mencionado anteriormente, el interés de nuestro estudio es poner de manifiesto las posibles interacciones entre las moléculas de ZnPc y las superficies de Ag(100) parcial y totalmente oxidadas, y si estas interacciones tienen algún efecto sobre el crecimiento de este adsorbato sobre ellas. Dichas superficies oxidadas de Ag(100) se han preparado mediante tratamiento con plasma de oxígeno exento de especies iónicas aceleradas, intentando preservar, en la medida de lo posible, la planaridad superficial de las terrazas del monocristal, de modo que sean observables las moléculas de adsorbato y sus agregados mediante la técnica de STM. Ambas superficies, parcial y totalmente oxidadas, se han preparado y descrito en el apartado experimental de este mismo Capítulo. Sobre cada una de estas dos superficies oxidadas, se han depositado cantidades crecientes de ZnPc, del mismo modo descrito para el caso de la superficie perfectamente limpia y ordenada de Ag(100).

Resulta conveniente en este caso comenzar a describir los resultados de estos experimentos por el final, por las relaciones atómicas C/Zn y N/Zn. Los valores que adoptan dichos cocientes para cada espesor nominal se han representado junto a los hallados para la superficie Ag(100) limpia en la Figura 5.12 ya parcialmente descrita. Como puede verse, las curvas correspondientes son similares para el caso de las tres superficies consideradas, si bien partiendo de valores ligeramente distintos a muy bajos cubrimientos. Esto indica que la interacción entre la superficie de los sustratos y las moléculas de ZnPc son de corto alcance, estando limitadas en cualquier caso a las primeras monocapas adsorbidas.

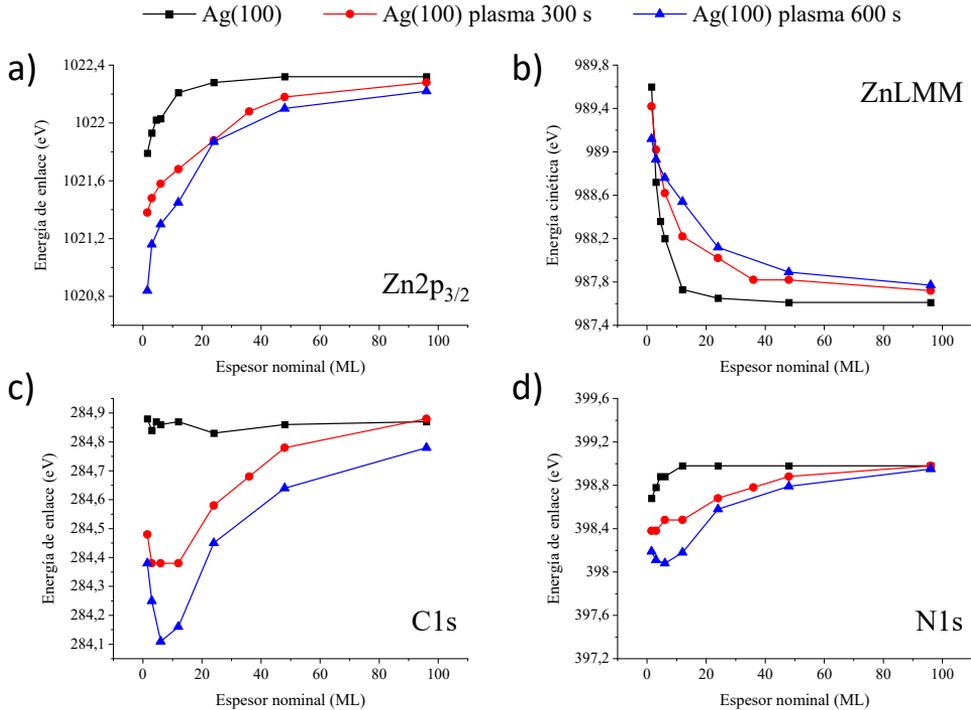
Por otro lado, las razones Ag/Zn se han representado conjuntamente en la Figura 5.13. Las pequeñas variaciones observadas entre las tres sugieren la existencia de diferencias en el coeficiente de pegado hasta la constitución de las primeras monocapas. Estas diferencias en el coeficiente de pegado deben ser pequeñas ya que en las primeras etapas de cubrimiento, estas razones no muestran una tendencia clara. Sin embargo, tras los primeros cubrimientos si se observa una pequeña variación con una tendencia clara con los tratamientos, indicando una posible diferencia en el modo de crecimiento.



**Figura 5.13.** Relación Ag/Zn en función del espesor del depósito de ZnPc sobre la superficie limpia de Ag (100) (curva negra) y tratadas con plasma oxidante durante 300 (roja) y 600 s (azul).

Se puede obtener información adicional sobre el proceso de condensación de la ZnPc sobre las distintas superficies analizando la evolución de las posiciones de energía de las diferentes señales procedentes del adsorbato. En este sentido, en la Figura 5.14 se han representado las evoluciones de las energías de enlace de las señales de Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (a), C1s (c) y N1s (d), y la energía cinética de la señal Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> (b), frente al cubrimiento en los tres supuestos estudiados. Como era previsible, para altos cubrimientos las posiciones de cada una de las señales coinciden, con un cierto margen de error ( $\pm 0.05$  eV). En esta etapa, la mayoría de las moléculas de ZnPc observables están formando parte de agregados orgánicos relativamente voluminosos, por lo que están débilmente influenciados por el

sustrato. No ocurre así, sin embargo, en las primeras etapas de los procesos de condensación, lo que sugiere la existencia de interacciones electrónicas y quizás químicas entre las moléculas de adsorbato y los átomos superficiales de los sustratos.

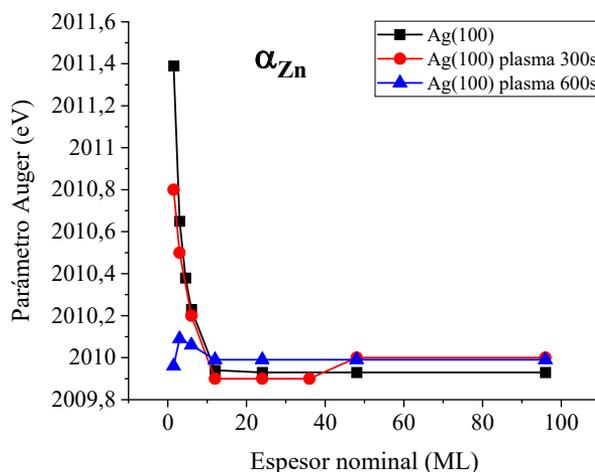


**Figura 5.14.** Evolución de las energías de enlace (cinética en el caso de señales Auger) de elementos pertenecientes a la ZnPc respecto del espesor nominal para las 3 superficies de Ag(100) estudiadas: a) Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, b) ZnLMM, c) C1s, y d) N1s.

Cifándonos a las señales de fotoelectrones Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, C1s y N1s, se observa que sus energías de enlace aumentan con el espesor, y las curvas correspondientes se distinguen claramente entre si dependiendo del estado de oxidación del sustrato. Debemos señalar, no obstante, que las posiciones de energía de enlace de las señales de C1s y N1s, en los primeros estadios de crecimiento, están afectadas de un alto grado de indeterminación como consecuencia de ser señales muy débiles y, en el caso del C1s, estar además enmascaradas por la presencia de una pequeña cantidad de residuos carbonosos contaminantes. Es por esto que no vamos a hacer más uso de las curvas de evolución de la energía de enlace de N1s y C1s salvo constatar que su comportamiento, por encima de 10 monocapas equivalentes, es paralelo al observado para la señal de Zn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>. Esta última, por la razón ya mencionada de la elevada sección eficaz de este orbital para su excitación por rayos X, se observa con total nitidez incluso para fracciones de 0.1 monocapas equivalentes, por lo que sus valores de energía de enlace son plenamente fiables ( $\pm 0.05$  eV). Y

aunque algo menos sensible, también es fiable, con un error de ( $\pm 0.1$  eV), la energía cinética de la señal Auger ZnLMM. En este caso, su evolución con el progreso de los experimentos es en los tres casos decreciente, como se representa en la Figura 5.14 b).

Por otro lado, a partir de la suma de la energía de enlace del pico  $Zn2p_{3/2}$  y de la energía cinética del pico  $Zn L_3M_{45}M_{45}$ , se obtiene el valor del parámetro Auger ( $\alpha$ ) del zinc, cuya evolución se representa en la Figura 5.15 para las tres situaciones. Hay que resaltar, que se ha utilizado el pico principal de la señal Auger para el cálculo de dicho parámetro, a pesar de que, para espesores mayores de 6 ML, se disciernen claramente 2 señales separadas aproximadamente 3 eV. El hecho de que a menores cubrimientos la señal principal se desplace a mayores energías cinéticas ha sido atribuido en la literatura (en sistemas similares metal/ftalocianina) a un efecto de apantallamiento (*screening*) debido a la transferencia de carga que ocurren en una unión metal/semiconductor, fruto del equilibrado de los niveles de Fermi entre ambas fases, que conlleva a la formación de una zona espacial de carga (*depletion region*).<sup>43,44</sup> Este efecto ocurre también en nuestro caso, donde el pico Auger para el menor cubrimiento utilizado (1.5 ML) aparece a mayor energía cinética, y por tanto su parámetro Auger es mayor.



**Figura 5.15.** Evolución del parámetro Auger del Zn respecto del espesor nominal en cada tipo de superficie.

Se deben considerar otras razones para justificar la evolución de los parámetros electrónicos de un adsorbato orgánico semiconductor en función de su grosor, para espesores inferiores a unas decenas de nanómetros. Una segunda posibilidad es que, hasta completarse la primera monocapa adsorbida, se puede producir algún tipo de reacción química entre las moléculas de adsorbato y los átomos del sustrato. En este sentido, en el crecimiento de la ZnPc sobre Ag(100) solo cabe imaginar la reacción de intercambio de los átomos de Zn en la ftalocianina por átomos de Ag de la superficie. Esta reacción implicaría la

oxidación de átomos de Ag(0) a cationes Ag(I) y la reducción de cationes Zn(II) a Zn(0). La observación mediante XPS de la formación de una fracción de monocapa de cationes Ag(I) podría pasar desapercibida (debido a la elevada intensidad de las señales procedentes de la plata metálica subyacente), pero la formación de una monocapa de Zn(0) sería fácilmente detectable, pues el parámetro Auger del zinc en estado metálico (2013.8 eV) es mucho más elevado que el que se mide aquí.<sup>35</sup> Por tanto, podemos descartar, que se esté produciendo una reacción química entre la ZnPc y la Ag(100) prístina, aun a pesar de que el parámetro Auger del zinc para el menor cubrimiento estudiado posee un valor de 2011.4 eV. Por último hay que considerar que, aun en ausencia de reacciones químicas, el tamaño medio de los agregados del adsorbato puede modificar en varios eV tanto la energía de enlace de los fotoelectrones primarios como la energía cinética de los electrones Auger como consecuencia de modificaciones en las energías de ligadura de los orbitales implicados tanto en el estado inicial (antes de la fotoexcitación) como en el estado final (tras la extracción del fotoelectrón) del átomo ionizado.<sup>45-47</sup>

Más difícil es concluir sobre la presencia o ausencia de reacciones químicas en los otros dos casos experimentales, donde se deposita ZnPc sobre una capa oxidada de plata. Aquí no cabe ya proponer que el zinc de la ftalocianina se reduzca a Zn(0): si esto no ocurre cuando esta molécula condensa sobre Ag(0), mucho menos va a suceder cuando se condense sobre una superficie de plata parcial o totalmente oxidada. Ahora solo cabe imaginar el intercambio de los cationes Ag(I) y Zn(II), con formación de AgPc y ZnO. En este sentido, el parámetro Auger de zinc en el ZnO masivo es de 2009.8 eV, prácticamente, el mismo que estamos midiendo aquí para las películas gruesas de ZnPc, por lo que, de acontecer la reacción de intercambio iónico, es previsible que no se observara cambio alguno en el valor de  $\alpha$ . Pero como muestra la Figura 5.15, al comienzo del crecimiento este parámetro alcanza 2010.8 eV sobre el sustrato parcialmente oxidado (curva roja, plasma 300s).

Además, las opciones consideradas anteriormente para el crecimiento de ZnPc sobre Ag(100) prístina también pueden explicar este caso de crecimiento sobre la superficie oxidada por plasma. En primer lugar, el efecto reportado de apantallamiento debido a la transferencia de carga en una unión metal semiconductor. En este caso, al estar el metal parcialmente oxidado, el efecto de transferencia de carga se vería minimizado, hecho que explicaría que el parámetro Auger disminuya con el tiempo de oxidación por plasma. En segundo lugar, el efecto del tamaño nanométrico de los agregados (sean estos de ftalocianina o de óxido de zinc). En este sentido, se ha demostrado en experimentos realizados en este mismo laboratorio y todavía no publicados, que  $\alpha_{Zn}$  disminuye entre -0.7 y -1.1 eV cuando se halla en forma de nanopartículas dispersas sobre óxidos. También, trabajando con otros adsorbatos óxidos (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, etc.) se ha observado que el parámetro Auger del catión (Ti(IV), Si(IV), Cu(II), Cu(I),

Sn(IV), etc) experimenta desplazamientos de hasta varios eV en el mismo sentido (u opuesto), cuando se depositan sobre óxidos (o sobre metales).<sup>48-55</sup>

### 5.3.1.2. Resultados de STM

Los resultados de STM presentados en este apartado corresponden a sistemas similares a los estudiados mediante la técnica XPS, con ligeras diferencias. En primer lugar, se utilizó una fuente de plasma diferente a la usada en los experimentos de XPS (véase la sección 5.2. Experimental). Otra diferencia experimental radica en la cantidad de material depositado, que, por limitaciones de la técnica, está restringida al orden de una monocapa. Estas diferencias hacen que los resultados de XPS y STM solo puedan ser comparados cualitativamente.

Se realizaron tratamientos con plasma de la superficie de Ag (100) durante diferentes tiempos, desde 60 hasta 600 s. Se realizó la deposición de ZnPc sobre estas superficies de Ag(100) sometidas a la oxidación con plasma a diferentes tiempos, observándose en algunos casos una elevada inestabilidad que no permitió conseguir imágenes nítidas, en especial a tiempos superiores a 180 s. Esta inestabilidad en las medidas puede entenderse por el aumento significativo de la rugosidad debido a la oxidación de la superficie. Existen trabajos que reportan un aumento similar de la rugosidad en el tratamiento de grafito y/o grafeno o en la oxidación de semiconductores como el Ge.<sup>56-59</sup>

Como ejemplo significativo del efecto de la oxidación por plasma de la superficie del sustrato de Ag(100), se mostrarán los resultados correspondientes a la deposición de ZnPc sobre Ag(100) tratada con plasma durante 180 s, así como su comparación con la deposición sobre dicho sustrato sin exposición al plasma. Como se mencionó anteriormente en la sección experimental, las unidades usadas para expresar la cantidad de material depositado en estas experiencias de STM ha sido el número de monocapas, ML.

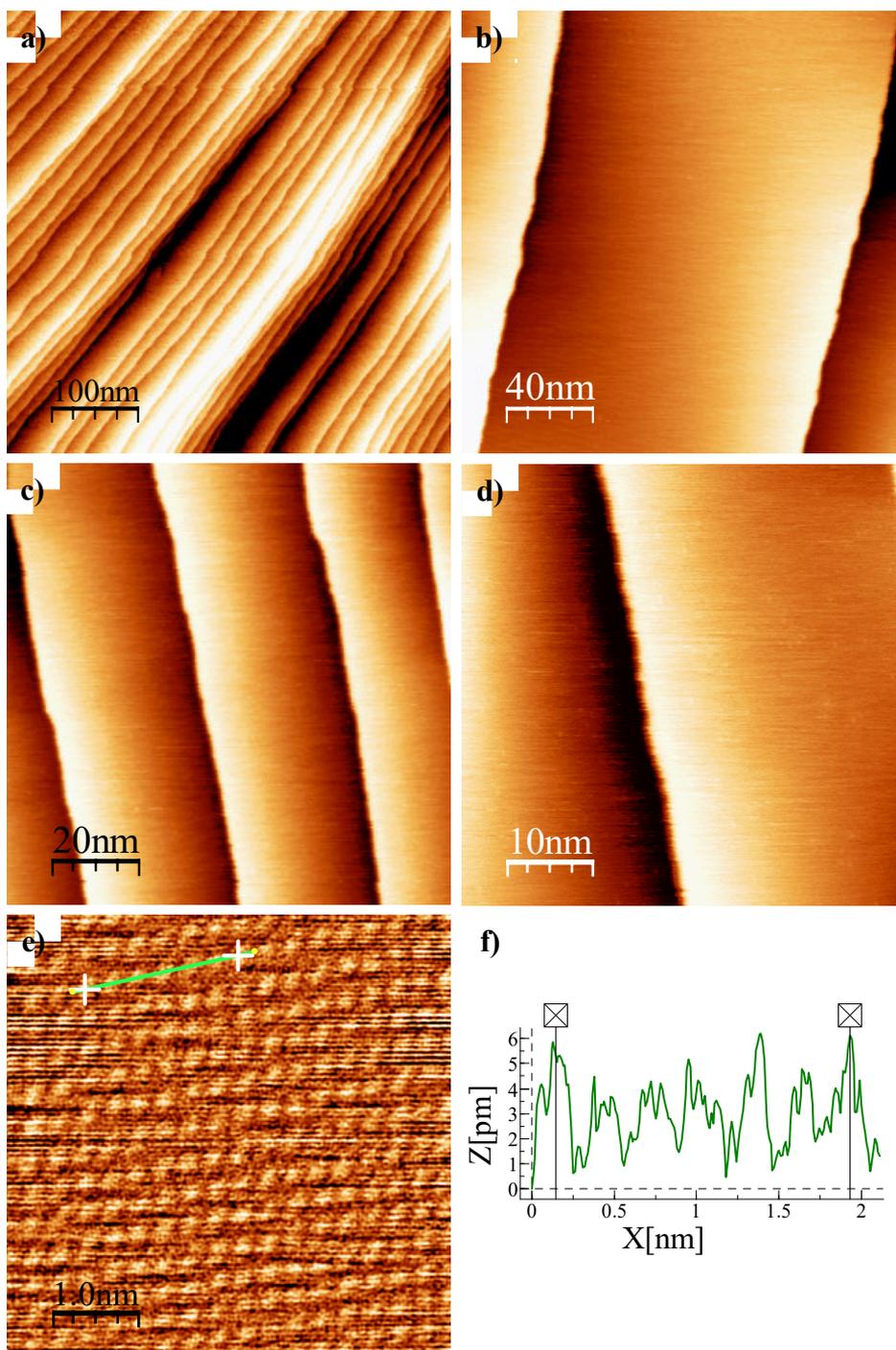
#### **Crecimiento de ZnPc sobre la superficie de Ag(100) prístina y tratada con plasma**

En la Figura 5.16 se reproducen varias imágenes de STM obtenidas de la superficie de Ag(100) limpia y reconstruida en distintas escalas, desde 500 nm × 500 nm (a) hasta 5 nm × 5 nm (e). En todas ellas se observan superficies atómicamente planas, con los escalones y terrazas característicos de superficies monocristalinas. Mediante el análisis de las curvas de perfil se obtiene una altura de escalones de 2.04 Å, en buena concordancia con lo esperado para la Ag(100).<sup>60</sup> En la Figura 5.16 a) se presenta una zona donde la densidad de escalones es mayor que en los restantes casos. Este tipo de superficie fue la observada con mayor frecuencia y es típica de un monocristal antiguo como el utilizado en este trabajo. Aun así, se pudieron encontrar zonas de la superficie con terrazas grandes y amplias que permitirán estudiar el proceso de crecimiento de la ZnPc, como las

que se muestran en la Figura 5.16 b)-d). En la Figura 5.16 a)-d) se aprecian escalones rectos y paralelos, como se espera de una superficie monocristalina bien reconstruida. Finalmente, en la Figura 5.16 e) se reproduce una imagen de la estructura superficial de la Ag(100) con resolución atómica. Hay que resaltar que esta imagen fue sometida a un filtro FFT (Fast Fourier Transform) para eliminar el ruido eléctrico persistente en nuestras instalaciones. En esta última imagen se observan los átomos ordenados de la superficie de dicho cristal.

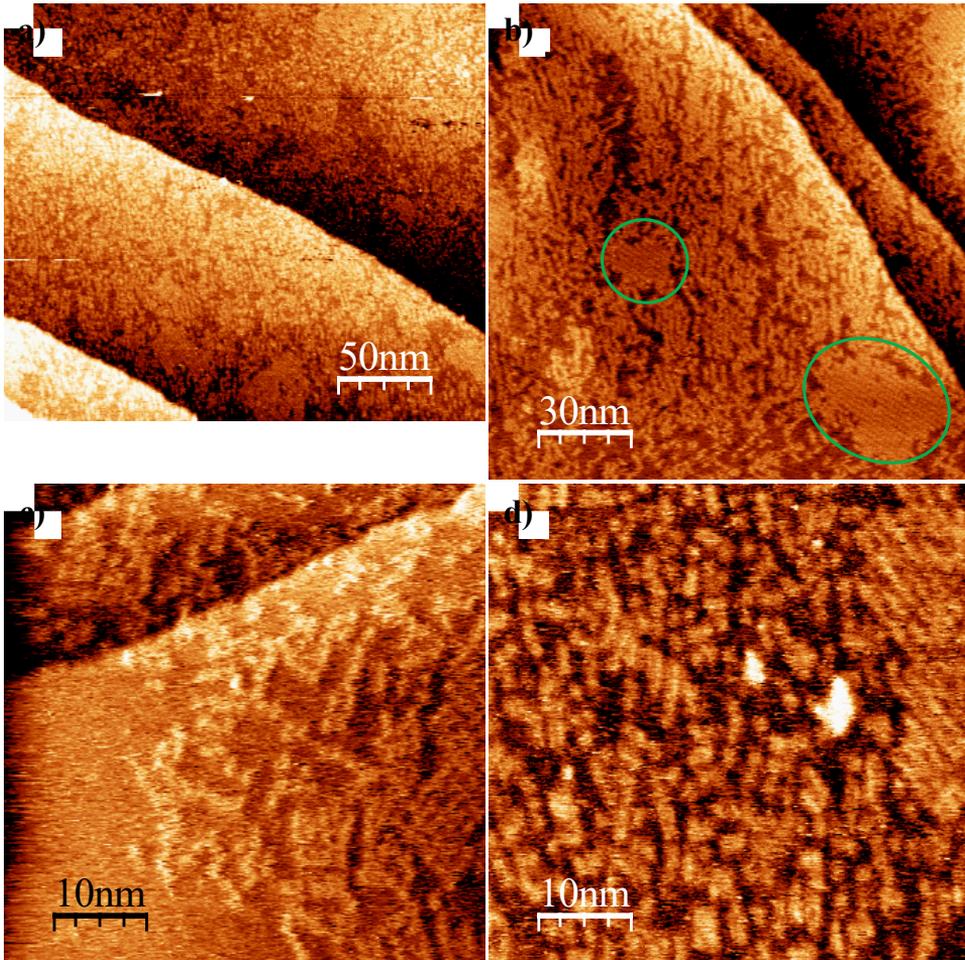
Nótese que, aunque la estructura real de la red es cuadrada, se observa ligeramente romboidal. Este efecto se debe a la deriva térmica, que se hace más evidente en la dirección lenta de escaneo (en este caso la vertical). Si realizamos un perfil a lo largo de la dirección señalada en la Figura 5.16 e), que presentan una alineación muy similar a la del eje rápido de escaneo, obtenemos una distancia entre los átomos de Ag de 2.9 Å, valor muy cercano al esperado de 2.89 Å<sup>61</sup> (ver Figura 5.16 f)). Las imágenes corroboran la efectividad de los procedimientos de limpieza y reconstrucción utilizados.

Sobre la superficie limpia y reconstruida presentada anteriormente, se depositaron cantidades crecientes de ZnPc. En la Figura 5.17 se muestran varias imágenes correspondientes a depósitos de ZnPc de 0.3 ML de espesor, en el que se observan zonas cubiertas de moléculas aisladas de ZnPc, zonas con agrupaciones moleculares y zonas de Ag(100) todavía descubierta (ver Figura 5.17 a)). Estas agrupaciones de moléculas tienden a formar cúmulos de islas ordenadas con estructura compacta (resaltadas con un círculo verde en la Figura 5.17 b)). Nótese también en esta misma figura cómo en las zonas desordenadas, las moléculas tienden a formar estructuras lineales más irregulares. En la Figura 5.17 c) se observa una porción de isla ordenada (a la derecha de la imagen), donde no se aprecia la superestructura con detalle, pero las orientaciones regulares de los bordes indican la existencia de un ordenamiento compacto.



**Figura 5.16.** Imágenes de la superficie de Ag(100) limpia a distintas escalas: a) 500 nm x 500 nm ( $I=0.22$  nA,  $V=1.40$  V); b) 200 nm x 200 nm ( $I=0.22$  nA,  $V=-1.50$  V); c) 100 nm x 100 nm ( $I=0.52$  nA,  $V=-1.30$  V); d) 50 nm x 50 nm ( $I=0.52$  nA,  $V=-1.30$  V); e) 5 nm x 5 nm ( $I=0.99$  nA,  $V=-1.90$  V). f) Perfil de altura a lo largo de la línea mostrada en verde en e).

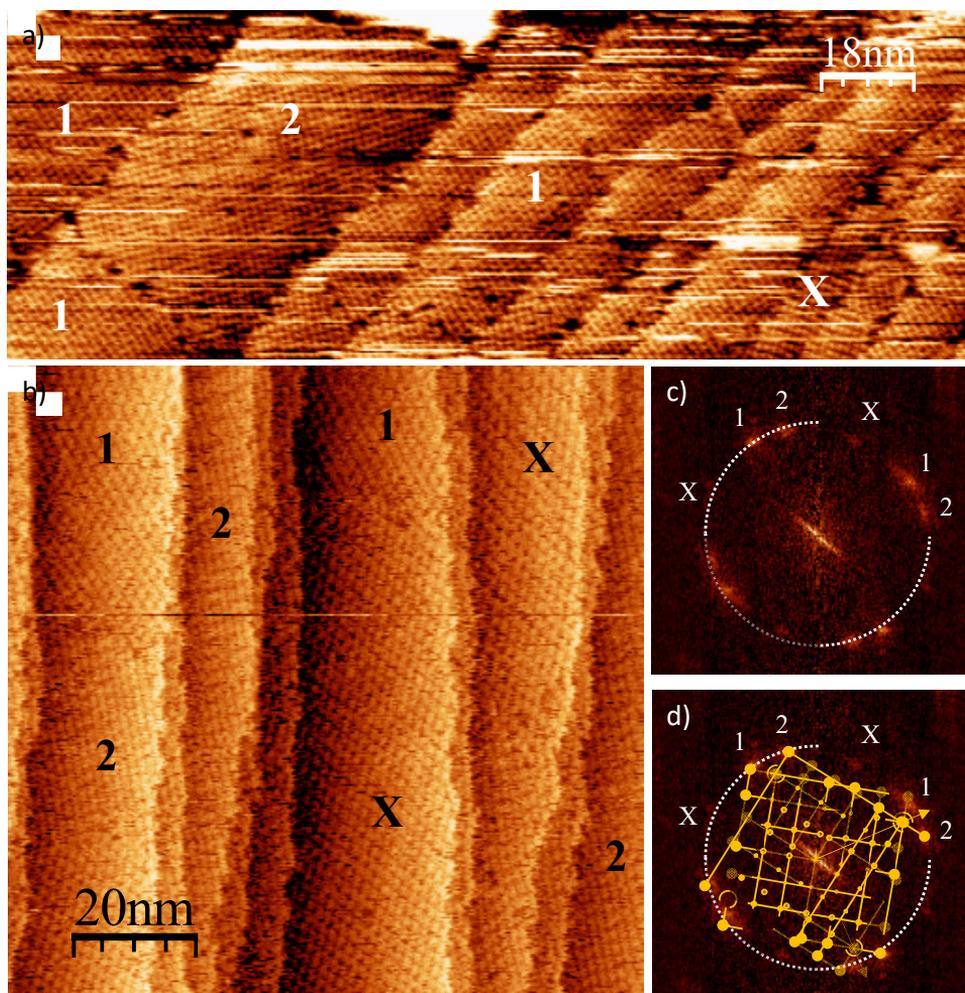
La orientación de estos cúmulos se discutirá en la siguiente figura, que presenta un cubrimiento superior. La Figura 5.17 d) muestra una zona más cubierta y sin orden a lo largo de la mayor parte de la superficie escaneada, exceptuando una pequeña zona ordenada en la zona derecha de la imagen.



**Figura 5.17.** Depósitos de ZnPc de 0.3 ML sobre Ag(100): a) 250 nm x 220 nm ( $I=0.23$  nA,  $V=-2.67$  V), b) 150 nm x 150 nm ( $I=0.24$  nA,  $V=-1.92$  V), c) 50 nm x 50 nm ( $I=0.30$  nA,  $V=-2.66$  V) y d) 50 nm x 50 nm ( $I=0.31$  nA,  $V=-2.60$  V).

Aumentando el espesor del depósito, va progresivamente disminuyendo la fracción de superficie libre, como puede observarse en las imágenes de la Figura 5.18, correspondientes a un depósito de 1 ML de espesor. En la Figura 5.18 a) y b) se pueden apreciar con claridad distintos dominios cristalinos de moléculas de ZnPc, con distintas orientaciones de la red. La transformada de Fourier de la imagen de la Figura 5.18 a) se muestra en c), donde se han etiquetado con un mismo número, 1 o 2, los puntos correspondientes a una misma superestructura. Se puede observar como en la Figura 5.18 c) (correspondiente a la FFT de la imagen de la figura a)), los puntos correspondientes a los vectores de onda de

cada superestructura se encuentran prácticamente a la misma distancia del centro y formando aproximadamente  $90^\circ$ , lo que confirma la formación de una superestructura cuadrada o cuasi cuadrada.

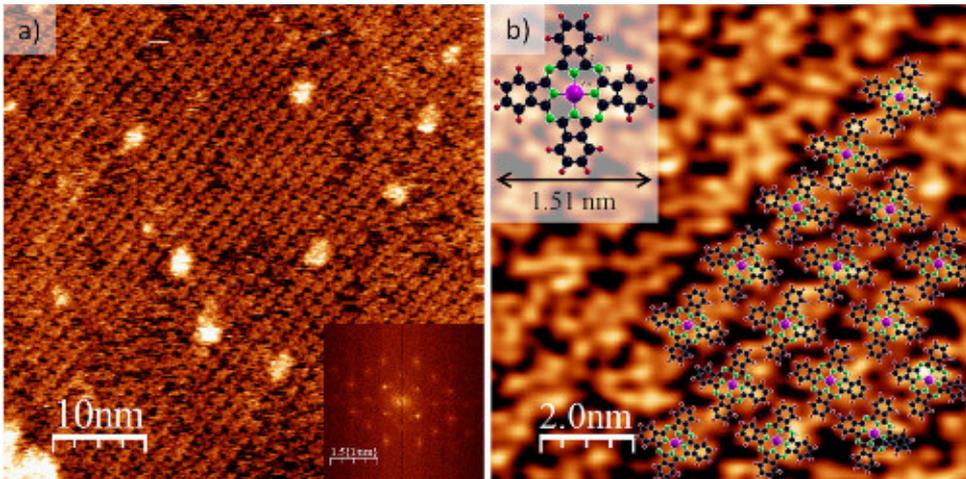


**Figura 5.18.** Depósito de 1 ML de ZnPc sobre Ag(100) con condiciones de medida de: a) 175 nm x 63.7 nm ( $I=0.24$  nA,  $V=-2.06$  V), b) 100 nm x 100 nm ( $I=0.35$  nA,  $V=-1.98$  V). c) Transformada de Fourier de la imagen a), y d) Misma transformada de Fourier mostrada en c) superpuesta con el patrón de LEED del sistema ZnPc/Ag(100) obtenido por Dou *et al.*<sup>27</sup>

Estos resultados están de acuerdo con publicaciones previas sobre el crecimiento de ZnPc sobre Ag(100), donde en depósitos temperatura ambiente se observó la existencia de dos dominios cuasi cuadrados por la técnica de LEED (difracción de electrones de baja energía).<sup>27</sup> Dichos autores comprobaron que estos dominios estaban rotados  $78^\circ$  uno con respecto al otro. Si superponemos los hallazgos de estos autores con la FFT de la imagen STM, se obtiene una muy buena correlación, tal como se observa en la Figura 5.18 d). Sin embargo, en la FFT aparece otra orientación (identificada por la letra "X"), rotada  $40^\circ$  con respecto

a “1”, que no había sido reportada con anterioridad. En la Figura 5.18 d), se puede observar que este máximo “X” tiene una intensidad mucho menor, indicando que esta orientación es menos probable. Esta menor ocurrencia de orientación ha podido llevar a que el máximo estuviera muy atenuado en los patrones LEED reportados por dichos autores, y por ello no identificando dicha orientación.<sup>27</sup>

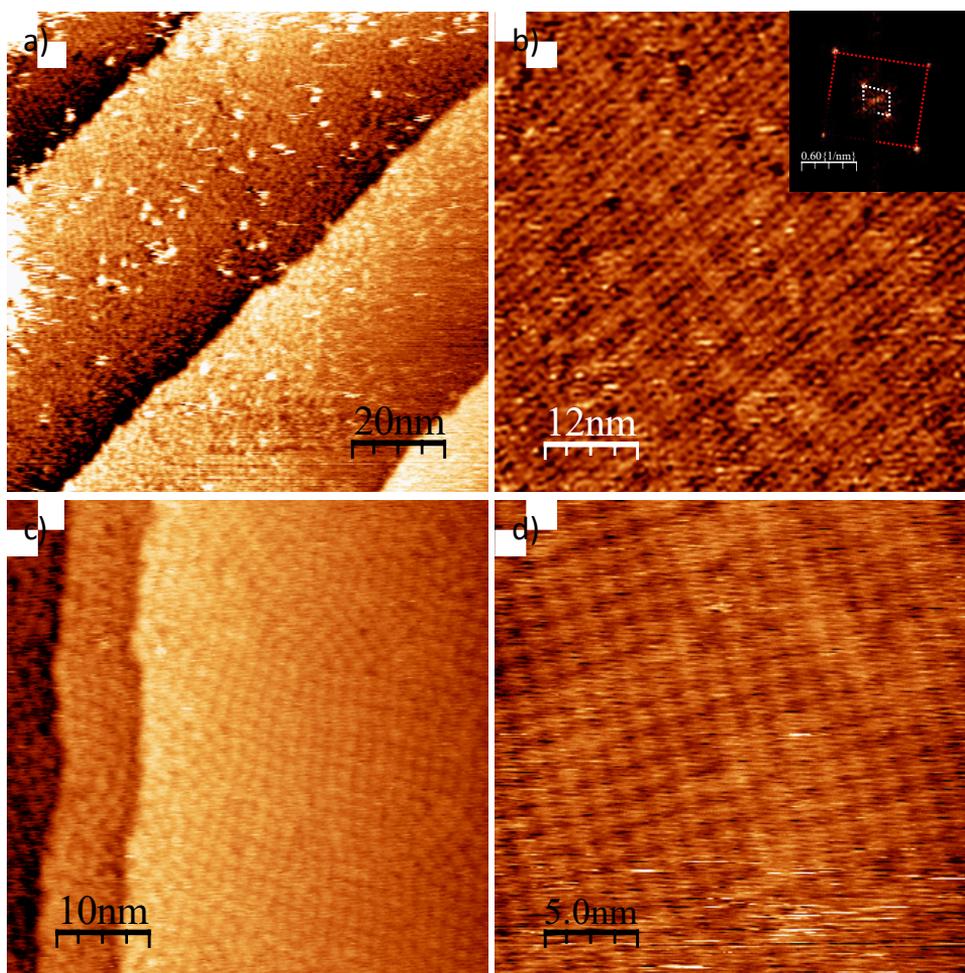
En la Figura 5.19 se puede observar con resolución molecular una zona relativamente amplia con una sola orientación cristalina (orientación “2”). En la Figura 5.19 a) se distinguen nítidamente moléculas individuales ordenadas que, debido a la deriva, no tienen exactamente un ordenamiento cuadrado como se mostró anteriormente en la Figura 5.18. Esta desviación con respecto a la red cuadrada esperada se puede observar en la FFT que se muestra en la Figura 5.19 a). La Figura 5.19 b) muestra un aumento de la imagen mostrada en a), donde se propone una posible orientación de las moléculas de ZnPc representadas a escala. Se puede observar muy buena correlación entre la imagen y la forma de X de la molécula de ZnPc. Nótese también la buena correlación entre la repetición de los patrones y el tamaño de la molécula, que es de 1.51 nm entre los extremos más alejados, tal como se muestra en el *inset* de la figura b). Estos resultados son similares a los obtenidos en otros estudios de STM realizados con otras ftalocianinas metálicas adsorbidas sobre plata y otros sustratos.<sup>26,62–64</sup>



**Figura 5.19.** Imágenes con resolución molecular de una zona con una sola orientación cristalina: a) zona con ZnPc ordenadas ( $I=0.33$  nA,  $V=-2.61$  V, 50 nm x 50 nm) y abajo a la derecha la transformada de Fourier (FFT) de dicha imagen; b) magnificación de una zona de la imagen anterior ( $I=0.33$  nA,  $V=-2.61$  V, 10 nm x 10 nm), mostrando la buena correlación entre los motivos observados y la molécula de ZnPc, que se encuentra inserta arriba a la izquierda y sobre los motivos con la orientación propuesta.

El último espesor depositado de ZnPc en nuestro estudio fue de 2 ML. Las imágenes de STM más representativas se muestran en la Figura 5.20. En la Figura 5.20 a) se puede observar una parte amplia completamente cubierta con cúmulos moleculares. Sin embargo, existe una zona en la que no se consigue apreciar las

moléculas (parte inferior derecha de la imagen), probablemente debido a que presenta un menor cubrimiento, provocando una mayor movilidad de las moléculas. Las regiones ordenadas se lograron observar con más detalle y se muestran en la Figura 5.20 c), donde se pueden ver claramente diferentes dominios y fronteras de grano, en contraste con lo observado para 1ML, donde había mayoritariamente 2 orientaciones (Figura 5.18 a)). Este hecho parece indicar la presencia de una segunda monocapa, dado que se ha depositado adsorbato suficiente para ello. Esta segunda monocapa se aprecia también en la Figura 5.20 b), donde aparece un patrón de Moiré, fruto de la superposición de



**Figura 5.20.** Depósito de 2 ML de ZnPc sobre Ag(100) con distintas magnificaciones: a) 100 nm x 100 nm ( $I=0.36$  nA,  $V=-2.03$  V), b) 60 nm x 60 nm ( $I=0.33$  nA,  $V=-2.03$  V), inserta Imagen FFT de  $2\text{ nm}^{-1} \times 2\text{ nm}^{-1}$ , c) 50 nm x 50 nm ( $I=0.36$  nA,  $V=-2.03$  V), y d) 25 nm x 25 nm ( $I=0.48$  nA,  $V=-2.03$  V).

dos capas con superestructura iguales<sup>65</sup> o similares.<sup>66</sup> Dicho patrón se aprecia más claramente en la FFT de la imagen que se encuentra inserta arriba a la derecha en la figura b), donde se observan las distintas periodicidades en el

depósito. En esta transformada de Fourier se observan 2 periodicidades con distintas orientaciones: una estructura cuasi-cuadrada con la misma periodicidad que se observó en la Figura 5.20 (cuadrado rojo en la FFT), y otra periodicidad de tamaño más grande (la que se observa en la FFT más cercana al centro), con una estructura romboidal con distancias de repetición mucho mayores correspondientes a la estructura de Moiré, del orden de 4.77 nm y 6.16 nm (rombo blanco en la FFT).

La Figura 5.20 d) muestra una imagen detallada de una zona con una sola orientación cristalina en la que se distinguen claramente moléculas individuales. Al igual que las imágenes estudiadas para la cobertura molecular correspondiente a una monocapa, la ZnPc presenta una ordenación cuasi cuadrada  $\sim 1.47$  nm,  $\sim 1.44$  nm y  $\sim 87^\circ$  (los valores son aproximados porque dicha imagen, aun habiéndose realizado esperando tiempos largos para evitar el efecto de la deriva, este no se había eliminado por completo). Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos en otros estudios de STM realizados con otras ftalocianinas metálicas adsorbidas sobre otros sustratos<sup>67</sup> y sobre plata,<sup>62,63,68</sup> y con ftalocianina de zinc sobre plata.<sup>25-27</sup>

El estudio de espesores mayores no se realizó, ya que no se espera que arrojen ninguna información adicional. Además, debido a las limitaciones intrínsecas de la técnica de STM, no se esperan obtener imágenes nítidas de una tercera o cuarta monocapa.

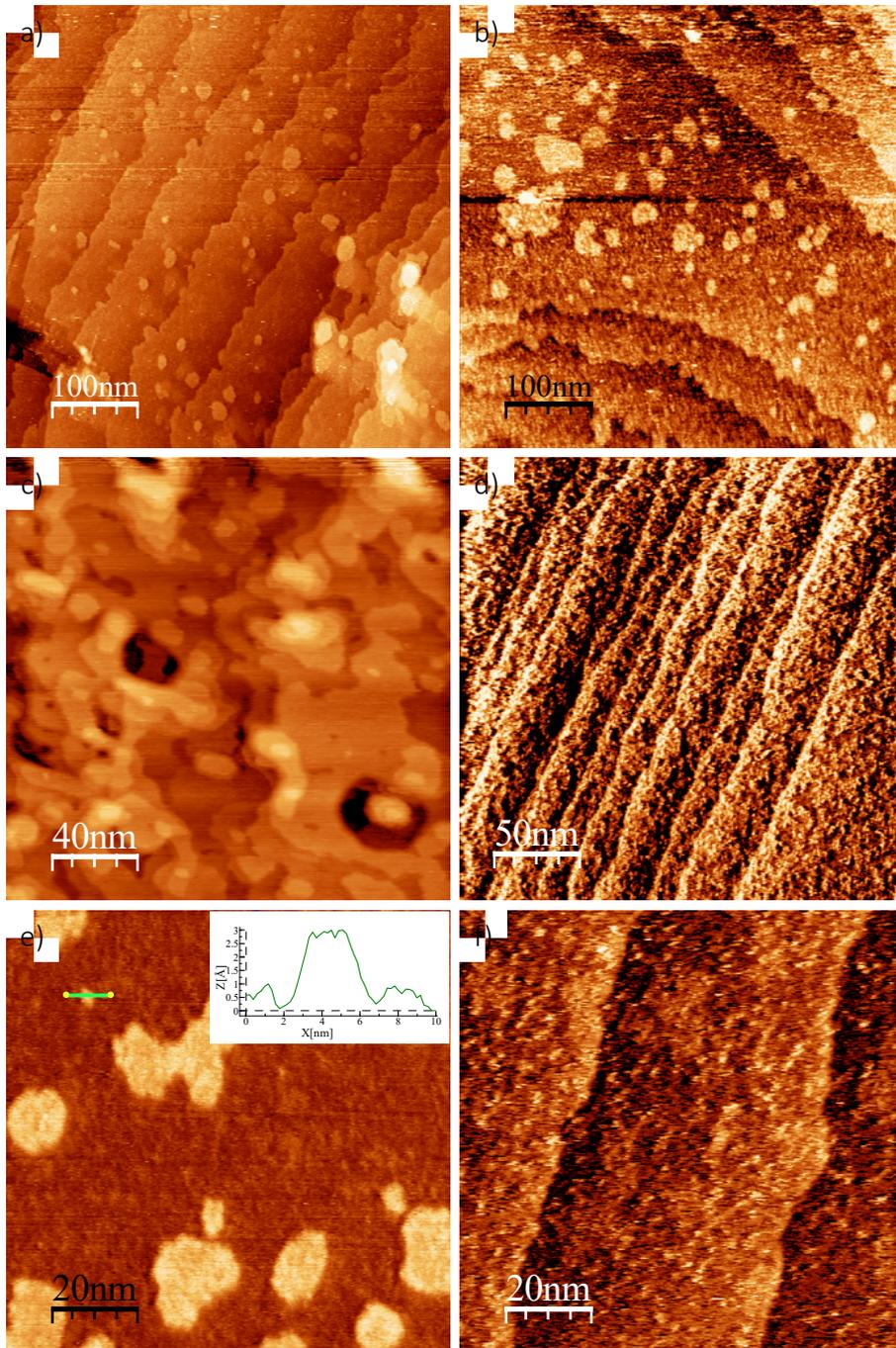
### **Crecimiento de ZnPc sobre la superficie de Ag(100) tratada con plasma 180 s**

La Figura 5.21 presenta dos muestras distintas: en la columna de la izquierda (Figura 5.21 a), c) y e)) se presentan los efectos de un tratamiento con plasma de 180 s sobre la superficie limpia y reconstruida de Ag(100), y en la columna de la derecha (b), d) y f)) un depósito de ZnPc correspondiente a una monocapa, crecido sobre dicha superficie tratada. En la Figura 5.21 a) y e) se observa claramente que se han formado islas tras el tratamiento con plasma. El perfil de línea de estas islas demuestra que su altura es de aproximadamente 2.5 Å (ver la curva en la Figura 5.21 e), superior a la observada para terrazas del Ag(100) (en la Figura 5.16 se observó una altura de 2.04 Å). Sin embargo tampoco concuerda con la distancia Ag-O esperada para óxidos de plata, como por ejemplo AgO (2.19 Å). Sin embargo, este efecto puede deberse a que estos escalones corresponden a zonas oxidadas, en las que la altura observada por STM sean el resultado de una convolución de la topografía real y los estados electrónicos entre la plata y el óxido. Por otro lado, la imagen (a) muestra cómo están distribuidas dichas islas y la desregularización de los escalones de las terrazas de la superficie Ag(100) (en la plata limpia no oxidada de la Figura 5.16 se pueden observar terrazas con escalones prácticamente rectos) provocadas por el tratamiento de plasma.<sup>69-71</sup>

En la Figura 5.21 c) se observa como en algunos lugares de la superficie el tratamiento ha modificado totalmente la superficie, dejando al descubierto zonas planas de distintas profundidades. En estos casos menos ocurentes, la altura de los escalones es de aproximadamente 2 Å, indicando que dichas zonas están formadas por plata no oxidada.

En la Figura 5.21 b) se aprecia claramente como tras la deposición de ZnPc, las moléculas se dispersan a lo largo de toda la superficie, ya sea una terraza o isla, sin formar dominios ordenados como en el caso de la superficie sin tratar. Esto indica que la interacción molécula-sustrato ha cambiado radicalmente. Ahora, la molécula no tiene una movilidad suficiente en la superficie para disponerse de una manera ordenada, sino que permanece anclada al punto donde aterrizó. Como resultado, se puede observar en las imágenes de la columna derecha (b, d, f) una topografía en la que no existe ninguna zona de plata descubierta, sino que está formada por moléculas de ZnPc dispuestas de manera aleatoria. Es importante recalcar que los resultados de XPS demostraron que la molécula no sufre ninguna modificación química al depositarse en la superficie de Ag(100) oxidada por efecto del plasma. En la Figura 5.21 f) se muestra la distribución de las moléculas con más detalle, en la que se puede observar que, aun disminuyendo la escala de la imagen, no se observa orden alguno.

Este resultado de menor movilidad molecular en superficies de Ag oxidadas está en completo acuerdo con resultados previos del grupo de investigación que reportan el crecimiento de nanohilos orgánicos de ftalocianinas y porfirinas sobre nanopartículas de Ag previamente oxidadas con plasma de oxígeno.<sup>72</sup> En dichos trabajos, era necesario oxidar las nanopartículas para favorecer el anclaje preferente de este tipo de moléculas y producir así un proceso de nucleación que da lugar a los nanohilos orgánicos antes mencionados.<sup>72</sup>



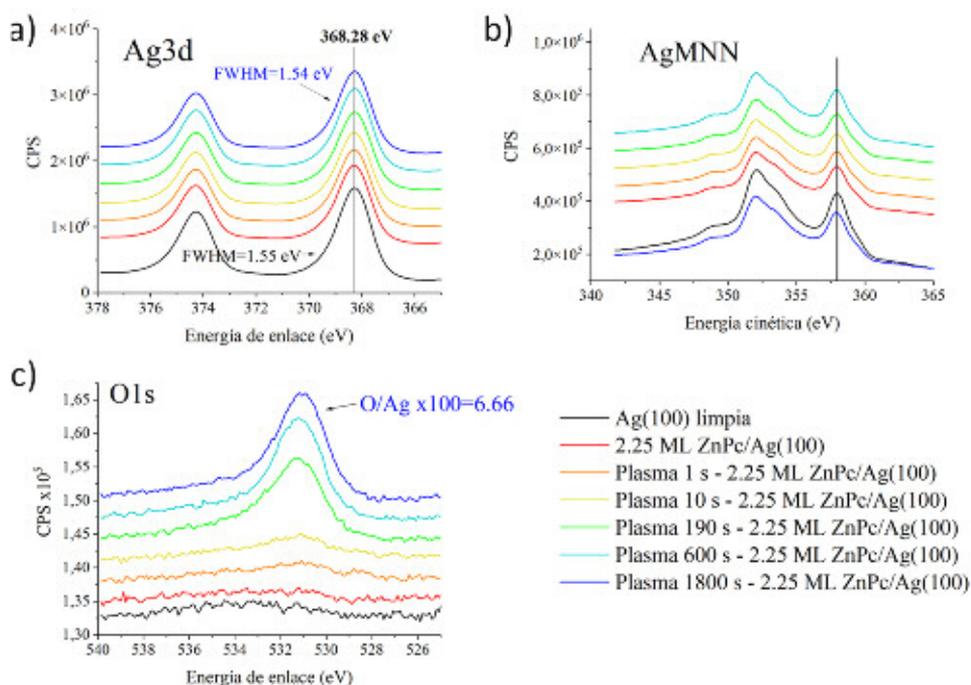
**Figura 5.21.** Columna izquierda (a, c, e): efecto de un tratamiento con plasma de 180 s sobre Ag(100). Columna derecha (b, d, f): depósito de 1 ML de ZnPc sobre la superficie tratada. a) 500 nm x 500 nm ( $I=0.22$  nA,  $V=-1.41$  V), b) 500 nm x 500 nm ( $I=0.25$  nA,  $V=-1.41$  V), c) 200 nm x 200 nm ( $I=0.21$  nA,  $V=-1.41$  V), d) 250 nm x 250 nm ( $I=0.25$  nA,  $V=-1.46$  V), e) 100 nm x 100 nm ( $I=0.32$  nA,  $V=-1.41$  V), y f) 100 nm x 100 nm ( $I=0.23$  nA,  $V=-1.71$  V).

### 5.3.2. Tratamiento con plasma de una capa ultra fina de ZnPc

#### 5.3.2.1. Resultados de XPS

En este apartado, las experiencias realizadas consistieron en diferentes tratamientos con plasma oxidante de O<sub>2</sub>/Ar del sistema ZnPc (2.25 ML) sobre Ag(100) sin tratar. Se siguió la evolución de las señales de XPS más intensas correspondientes a todos los elementos presentes en el sistema, Ag, O, Zn, N y C, hasta un máximo de 1800 s de exposición al plasma.

Respecto de las señales del sustrato de plata, no experimentaron desplazamiento alguno en sus posiciones respectivas de energía de enlace, ni tampoco cambios en sus formas características ni en sus anchuras a media altura, ni siquiera tras 1800 s de tratamiento, como se puede comprobar en las Figuras 5.22 a) (Ag3d) y b) (AgMNN). Este comportamiento contrasta notablemente con el que experimentó este mismo monocristal cuando, libre de depósito de ZnPc en su superficie, fue tratado con el mismo plasma oxidante, en el que el tratamiento con plasma durante un tiempo mucho menor (600 s), provocó un desplazamiento a menor energía de enlace de 0.2 eV y un aumento de la anchura a media altura de 0.25 eV (ver Figura 5.6).



**Figura 5.22.** Evolución de los espectros detallados de XPS, Ag3d (a), AgMNN (b), y O1s (c) respecto del tiempo de tratamiento con plasma del sistema ZnPc (2.25 ML)/Ag(100) hasta un tratamiento con plasma de 1800 s. Los espectros incluyen la superficie de plata limpia y reconstruida.

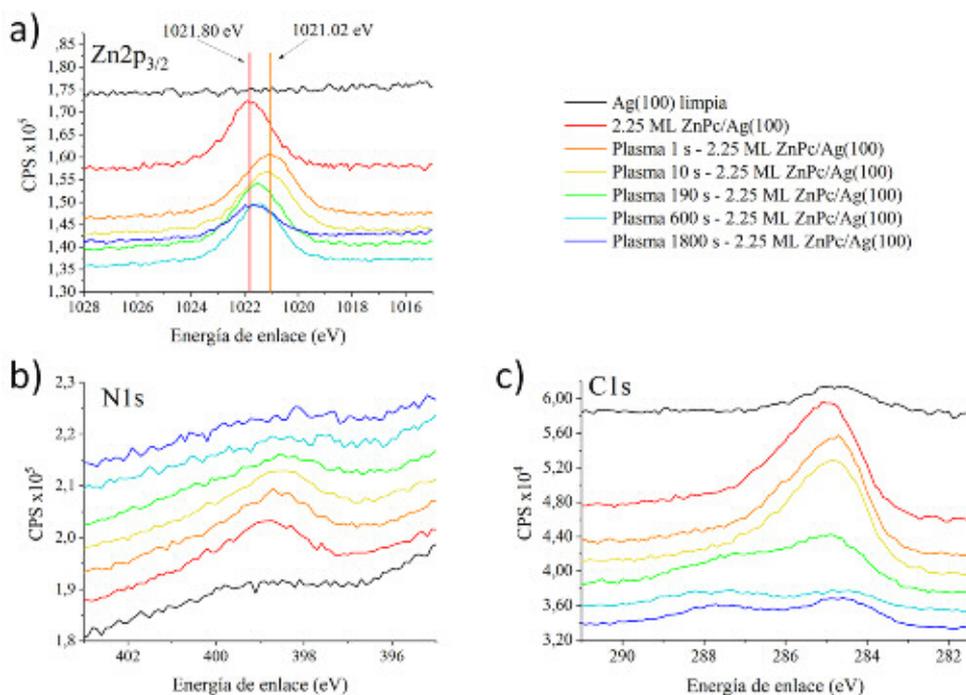
Donde sí se observaron variaciones fue en la región espectral del O1s. Partiendo de una situación de ausencia absoluta de señal de este elemento, a medida que se prolonga el tratamiento oxidante se produce la aparición gradual de un pico débil situado a 531.2 eV de energía de enlace, como se muestra en la Figura 5.22 c). Esta posición es muy próxima a la observada para la primera especie oxigenada de plata que se obtuvo durante el tratamiento con este mismo plasma del monocristal de Ag(100) libre de depósito de ZnPc (ver Figura 5.7). Y también, como ocurrió allí, la intensidad de esta especie oxigenada satura pronto (aquí, en torno a los 600 s de exposición), alcanzándose una relación atómica O/Ag del 6.7%.

Debemos hacer notar que, en este experimento sobre ZnPc/Ag(100), la oxidación de la plata no ha progresado tanto como sobre Ag(100) desnuda: no se ha llegado a formar la segunda especie oxigenada detectada allí (posicionada a 529.1 eV), ni tampoco se ha observado aumento en la anchura de la señal de Ag3d<sub>5/2</sub> (reveladora de la formación de una especie oxigenada de plata).

Donde también se observan cambios muy relevantes es en las señales principales de los elementos que constituyen la molécula de ftalocianina: Zn, N y C. Así, la señal de N1s propia del grupo pirrólico, situada a 398.7 eV de energía de enlace y mostrada en la Figura 5.23 b), va perdiendo intensidad a medida que aumenta el tratamiento con plasma oxidante, hasta desaparecer por completo. Paralelamente, la señal de C1s, reproducida en la Figura 5.23 c), pasa de tener la forma característica de la molécula de ftalocianina (ver Figura 5.10 d)), dominada por carbonos aromáticos, a presentar una señal adicional a mayor energía, 287-288 eV, que puede adscribirse a átomos de C ligados a O.

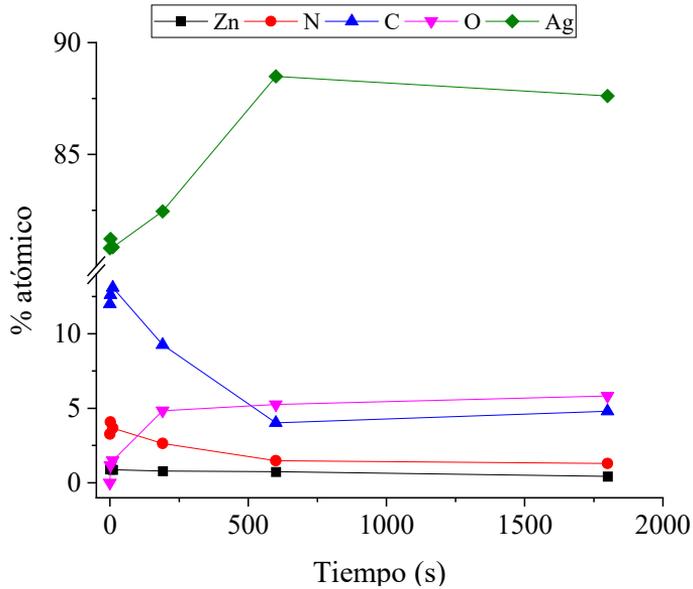
En definitiva, las evoluciones de las señales de N y de C confirman que el tratamiento con plasma de O<sub>2</sub>/Ar provoca la “combustión” perseguida de los anillos bencénicos y pirrólicos que constituyen la molécula de ftalocianina, con formación de productos gaseosos que se desorben de la superficie. Solo una fracción del carbón quedaría en forma de especies oxigenadas, previsiblemente como carbonatos y bicarbonatos.

Finalmente, las señales principales de fotoemisión del Zn se representan en la Figura 5.23 a). Como puede verse, durante las primeras etapas de tratamiento (hasta 10 s), se produce un deslizamiento en la posición de línea Zn2p<sub>3/2</sub> hacia menores valores de energía de enlace, con un pleno mantenimiento de su intensidad. Posteriormente, ya alcanzados 190 segundos, la señal vuelve a desplazarse a una posición muy cercana a la inicial, y progresivamente va perdiendo hasta un 50 % de su intensidad de partida. Además, del registro de la señal Auger del ZnLMM, no mostrada aquí, se ha determinado un valor del parámetro Auger modificado de 2010.5 eV, que indica que se trata en todo momento de especies Zn(II). (Como comparación, el valor del parámetro Auger del Zn(0) es de 2013.8 eV)



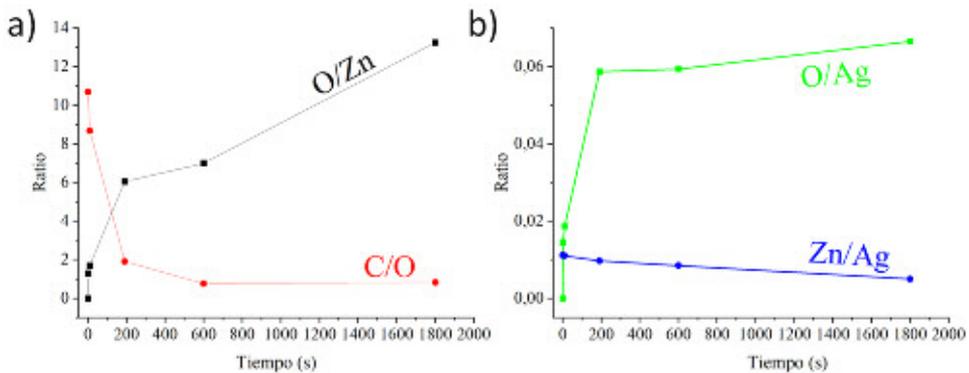
**Figura 5.23.** Evolución de los espectros detallados de XPS correspondientes a los elementos contenidos en la ZnPc,  $Zn_{2p_{3/2}}$  (a), N1s (b) y C1s (c) del sistema ZnPc (2.25 ML)/Ag(100) respecto del tiempo de tratamiento con plasma. También se incluye la superficie de plata limpia y reconstruida.

De los espectros XPS mostrados anteriormente se han calculado los porcentajes atómicos de cada elemento tras cada tratamiento con plasma y se han representado en la Figura 5.24 y, a partir de ella, algunas relaciones atómicas significativas, en la Figura 5.25. Las conclusiones que pueden extraerse de este comportamiento son varias. La primera, que el Zn permanece en la superficie de la Ag(100), al menos en su mayor parte, ya sea como ZnO o como  $ZnCO_3$ . La segunda conclusión que se puede extraer, más arriesgada, es que a la etapa de combustión de la ftalocianina (que dejaría a los átomos de Zn altamente dispersos) le sigue otra en la que el Zn, transformado en ZnO o  $ZnCO_3$ , experimentaría un proceso de agregación, pues solo así se explicaría la pérdida del 50% de la intensidad de señal. La tercera es que, dado que la razón  $O/Zn=12$ , es muy superior a la esperada para la formación de ZnO o incluso  $ZnCO_3$ , el exceso de oxígeno tiene que estar ligado a alguno de los otros dos elementos que permanecen: al C (en forma de carbonatos de Zn y quizás también de plata) y a la Ag, en forma de óxidos.



**Figura 5.24.** Porcentajes atómicos de los elementos presentes en el sistema ZnPc (2.25 ML)/Ag(100) (C, N y Zn de la molécula, Ag del sustrato y O del plasma) respecto del tiempo de tratamiento con plasma.

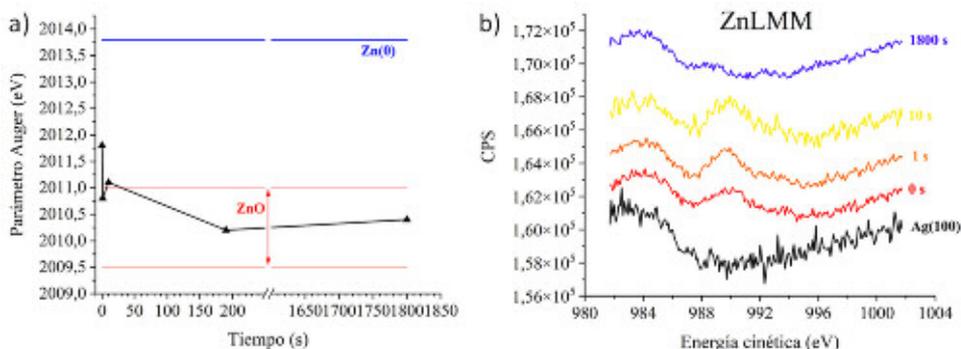
En relación con la formación de óxidos de plata, debemos volver a señalar que la relación O/Ag alcanzada (en verde, en la Figura 5.25 b) se queda solo en el 0.06, aproximadamente la mitad del valor que se obtuvo para idéntico tratamiento sobre el sustrato desnudo. Ello sugiere que de alguna manera, el depósito de ZnO o ZnCO<sub>3</sub> está protegiendo a los átomos de plata subsuperficiales de su oxidación por el plasma de oxígeno.



**Figura 5.25.** Concentraciones relativas O/Zn y C/O (a) y de O/Ag y Zn/Ag (b) del sistema ZnPc (2.25 ML)/Ag(100) respecto al tiempo de tratamiento con plasma.

Por último, y con el objetivo de dilucidar si el Zn que queda presente en el sistema tras los tratamientos con plasma se encuentra en estado oxidado o metálico, se han analizado las señales Auger del Zn (ZnLMM), así como su parámetro Auger, que se muestran en la Figura 5.26 b) y a), respectivamente.

Antes del primer tratamiento, el parámetro Auger del Zn está fuera del rango del ZnO (región entre las líneas rojas) pero cerca de este, algo esperado puesto que la naturaleza química del Zn en la ZnPc y el ZnO es parecida ( $Zn^{+2}$ ) y que ya se había observado en la Figura 5.15. Para tiempos cortos (1 o 10 s de tratamiento de plasma) se puede observar el pico Auger en 989.5 eV de energía cinética, dando lugar a un valor del parámetro Auger en el rango correspondiente al óxido de Zn (zona delimitada por las líneas rojas en la Figura 5.26 a). Sin embargo, esta señal Auger disminuye sensiblemente su intensidad y resulta complicada la identificación del máximo. Esto puede verse en la Figura 5.26 b) para el mayor tiempo de tratamiento (1800 s, curva azul), en la que ha sido necesaria una acumulación de espectros de más del doble de lo normal para poder tener una señal limpia. De esta manera se ha conseguido tener una estimación de la posición del pico y, con ello, determinar el parámetro Auger, que se encuentra de nuevo dentro de lo esperado para el ZnO. A pesar de la dificultad en la identificación del máximo de la señal Auger, las evidencias apuntan a que el parámetro Auger no se corresponde con  $Zn^0$  (recta azul en a)). Por tanto, el tratamiento con plasma oxidante reduce la cantidad de C y N proveniente de la molécula mediante la combustión de ésta, dejando el Zn en la superficie en estado oxidado.

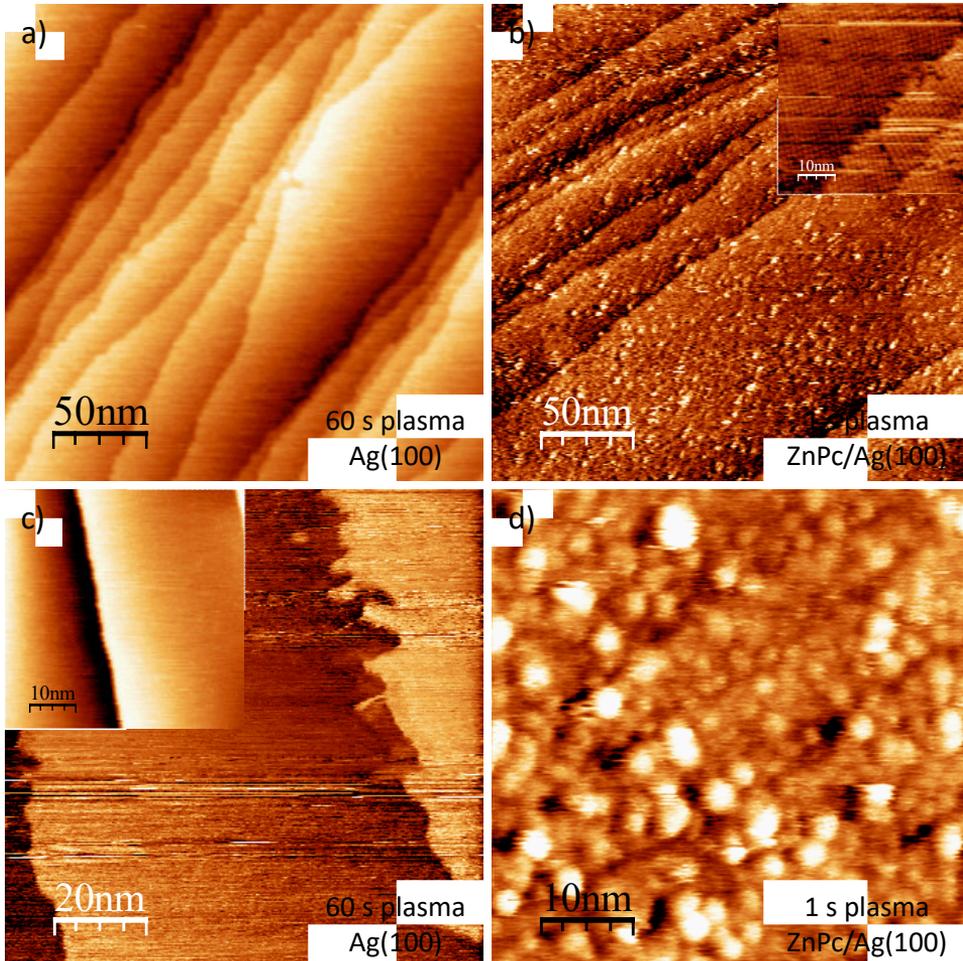


**Figura 5.26.** Evolución del parámetro Auger del pico de XPS ZnLMM (a) y pico de XPS ZnLMM (b) para distintos tratamientos con plasma sobre el sistema ZnPc/Ag(100).

### 5.3.2.2. Resultados de STM

El efecto del tratamiento con plasmas durante 60 s sobre la superficie de Ag(100) se muestra en las Figuras 5.27 a) y a una magnificación mayor en c), donde también se muestra un escalón típico de la Ag(100) limpia y reconstruida. En las imágenes se puede observar cómo los bordes de los escalones se vieron afectados, produciéndose irregularidades en los mismos, mientras que las terrazas no modificaron su rugosidad notablemente. Hay que resaltar que este tratamiento es mucho más suave que el realizado en la Figura 5.21 a), c), e), en la que se observaron islas sobre la superficie de las terrazas. Esto indica que el efecto de un tratamiento con plasma de 1 s sobre la superficie debe ser mucho

menor que el observado con 60 s y por tanto el aspecto del sustrato debe ser muy similar al de la Ag(100) limpia y reconstruida.

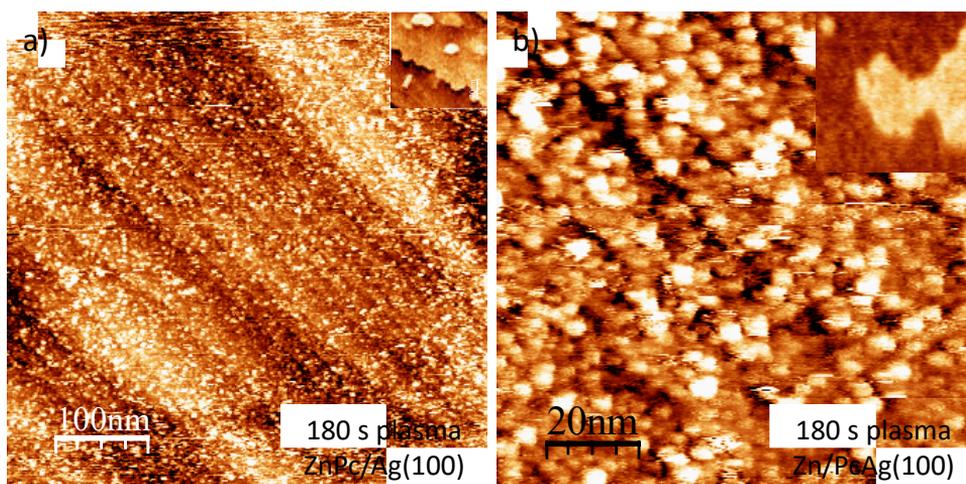


**Figura 5.27.** Columna izquierda, a, c). Efecto de un tratamiento con plasma de 60 s sobre la superficie limpia y reconstruida de Ag(100). La imagen interior de c) corresponde a Ag(100) sin tratamiento de plasma. Columna derecha, b, d) tratamiento con plasma de 1 s del sistema ZnPc (1ML) sobre Ag (100). Las condiciones de medida son: a)  $I=0.21$  nA,  $V=-1.41$  V, 250 nm x 250 nm, b)  $I=0.33$  nA,  $V=-1.89$  V, 250 nm x 250 nm, c)  $I=0.22$  nA,  $V=-1.41$  V, 100 nm x 100 nm y d)  $I=0.33$  nA,  $V=-1.89$  V, 50 nm x 50 nm.

Un tratamiento con plasma de 1 s sobre el sistema ZnPc/Ag(100) con un espesor aproximado de una monocapa produce un profundo efecto sobre el sistema, como se puede observar en la Figura 5.27 b). En primer lugar, y en relación a la Figura 5.27 a), la superficie misma no se ve afectada en gran medida por el tratamiento en sí. Como puede observarse, no existen grandes irregularidades en los bordes de escalón y además los resultados de XPS mostraron que la plata no se modifica significativamente incluso para tratamientos mucho más duraderos, confirmando que la superficie no sufre una afectación

significativa. Comparando la superficie de este caso con la obtenida para el mismo sistema sin tratar con plasma (imagen interior en la Figura 5.27 b), situada arriba a la derecha), se deduce que el aumento de rugosidad y la aparición de agregados sobre la superficie, se deben exclusivamente al efecto del plasma sobre las moléculas de ZnPc. Estos agregados estarían formados diferentes especies químicas como indican los desplazamientos de los fotopicos de los resultados de XPS. La superficie se muestra con mayor detalle en la Figura 5.27 d).

Cuando el sistema ZnPc (1 ML)/Ag(100) se somete a un tratamiento con plasma de 180 s, topográficamente no experimenta un cambio drástico respecto al caso anterior de 1 s, como se muestra en la Figura 5.28. Observando la superficie a mayor escala (Figura 5.28 a)), y comparándola con el mismo tratamiento de la superficie de Ag(100) únicamente (imagen interior en la esquina superior derecha), se deduce la misma conclusión que en el párrafo anterior: los agregados son producto del sistema ZnPc/Ag(100) y no provienen del plasma. Comparando con el caso anterior de un tratamiento de 1 s, en el presente parece haber un aumento de la densidad de dichos agregados.



**Figura 5.28.** a-b) Efecto de un tratamiento con plasma de 180 s sobre el sistema ZnPc (1ML) sobre Ag(100). Las imágenes interiores muestran el efecto de dicho tratamiento sobre la Ag(100) únicamente. Las escalas que se muestran en a) y b) son válidas tanto para las imágenes principales como para sus interiores. Las condiciones de medida son: a)  $I=0.29$  nA,  $V=-1.25$  V,  $500$  nm x  $500$  nm, y b)  $0.29$  nA,  $V=-1.25$  V,  $100$  nm x  $100$  nm.

Observando la Figura 5.28 b) a una mayor magnificación se aprecia que la topografía es similar a la del tratamiento de 1 s (ver Figura 5.27 d)), aunque con mayor tamaño de los agregados. Nótese como en esta imagen, a pesar de tener una magnificación mayor, los agregados se observan con más nitidez que en la Figura 5.27 d), lo que indica el aumento de resolución de la punta del STM, que probablemente esté relacionado con una disminución de especies móviles que se han volatilizado por la exposición al plasma. El tamaño de agregados es del orden de 5 nm, presumiblemente compuestos de una mezcla de fragmentos orgánicos

procedentes de la ZnPc y, lo que es más relevante para los objetivos del presente trabajo, ZnO, lo que sería consistente con los resultados de XPS.

## 5.4. Conclusiones

Se ha realizado un estudio detallado del crecimiento de la ftalocianina de Zn sobre la superficie de Ag(100) limpia y reconstruida y tratada por plasma a diferentes tiempos. El análisis por XPS de dichas superficies antes del crecimiento de la ZnPc revela la formación de especies hidroxilo adsorbidas (OH<sup>-</sup>) y especies óxido (O=), éstas últimas propias de la fase Ag<sub>2</sub>O. Sin embargo, la relación atómica entre O y Ag está muy por debajo de la esperada para este óxido, indicando que la reacción ocurre en la región más superficial.

Por un lado, el crecimiento de la ZnPc sobre la superficie de Ag(100) limpia y reconstruida muestra que la molécula no sufre ninguna reacción química al condensarse en la superficie, tal como demuestran los resultados de XPS. Esto descartaría posibles reacciones de transmetalación, donde en la primera monocapa de adsorbato, el catión metálico de la ftalocianina sería sustituido por átomos del sustrato.<sup>31-34</sup> Por otro lado, la condensación de ZnPc sobre la superficie de Ag(100) sometida a tratamientos con plasma, presenta diferencias en el coeficiente de pegado y en el modo de crecimiento con respecto a la plata no tratada con plasma.

La observación de una monocapa de ZnPc sobre Ag(100) limpia y reconstruida por STM reveló la presencia una única superestructura cuasi-cuadrada con parámetros de red 1.47 nm y 1.44 nm, en mayoritariamente dos orientaciones preferentes giradas 78° entre sí. Estos resultados concuerdan con una publicación previa del mismo sistema estudiado por LEED.<sup>27</sup> Por otro lado, el crecimiento de la ZnPc sobre las superficies oxidadas mostró una menor movilidad molecular, en la que las moléculas no mostraban ningún orden. Este resultado está de acuerdo con resultados previos del grupo de investigación sobre el crecimiento de nanohilos orgánicos de ftalocianinas sobre nanopartículas de Ag. En estos trabajos se ha reportado la necesidad de oxidar con plasma dichas superficies de plata para favorecer el anclaje de este tipo de moléculas y producir así un proceso de nucleación que da lugar a los nanohilos orgánicos.<sup>72</sup>

Por último, se han tratado películas ultrafinas de ZnPc sobre Ag(100) con plasmas de oxígeno. Los resultados de XPS muestran que el tratamiento con plasma de oxígeno disminuye la cantidad de C y N en la superficie, indicando la eliminación de la parte orgánica de la molécula de ZnPc. Además, el estudio de la evolución del parámetro Auger apunta a la formación de ZnO en la superficie de la plata. Esta última afirmación es consistente con las observaciones por STM, donde el tratamiento con plasma a una monocapa de ZnO produce la aparición de

agregados del orden de 5 nm que, tal como indican los resultados de XPS, serían de ZnO (con fragmentos orgánicos procedentes de la ZnPc). Estos resultados a escala de películas ultrafinas, son compatibles con publicaciones previas del grupo en las que el tratamiento con plasma de películas delgadas de ftalocianinas y porfirinas se han utilizado para formar películas porosas de óxidos metálicos, donde el metal proviene del catión metálico de la molécula.<sup>73–75</sup>

## Bibliografía

1. McKeown, N. B. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, and Function*. (Cambridge University Press, Cambridge, U.K. ; New York, 1998).
2. Li, D. *et al.* Innovative Design Strategies Advance Biomedical Applications of Phthalocyanines. *Adv. Healthc. Mater.* **12**, 2300263 (2023).
3. Yang, S., Yu, Y., Gao, X., Zhang, Z. & Wang, F. Recent advances in electrocatalysis with phthalocyanines. *Chem. Soc. Rev.* **50**, 12985–13011 (2021).
4. Gounden, D., Nombona, N. & Van Zyl, W. E. Recent advances in phthalocyanines for chemical sensor, non-linear optics (NLO) and energy storage applications. *Coord. Chem. Rev.* **420**, 213359 (2020).
5. Christie, R. & Abel, A. Phthalocyanine pigments: general principles. *Phys. Sci. Rev.* **6**, 671–677 (2021).
6. Pereira Monteiro, C. J., Ferreira Faustino, M. A., Pinho Morgado Silva Neves, M. D. G., Quialheiro Simões, M. M. & Sanjust, E. Metallophthalocyanines as Catalysts in Aerobic Oxidation. *Catalysts* **11**, 122 (2021).
7. Zhou, W., Yutronkie, N. J., Lessard, B. H. & Brusso, J. L. From chemical curiosity to versatile building blocks: unmasking the hidden potential of main-group phthalocyanines in organic field-effect transistors. *Mater. Adv.* **2**, 165–185 (2021).
8. Bizzarri, C., Spuling, E., Knoll, D. M., Volz, D. & Bräse, S. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Coord. Chem. Rev.* **373**, 49–82 (2018).
9. Lehmann, M., Dechant, M., Weh, D. & Freytag, E. Metal Phthalocyanine–Fullerene Dyads: Promising Lamellar Columnar Donor–Acceptor Liquid Crystal Phases. *ChemPlusChem* **85**, 1934–1938 (2020).
10. Rezaee, E. *et al.* Phthalocyanine in perovskite solar cells: a review. *Mater. Chem. Front.* **7**, 1704–1736 (2023).
11. Qian, C., Sun, J. & Gao, Y. Transport of charge carriers and optoelectronic applications of highly ordered metal phthalocyanine heterojunction thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 9631–9642 (2021).
12. Liu, Z., Zhang, X., Zhang, Y. & Jiang, J. Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **67**, 1232–1246 (2007).
13. Wang, Y., Wu, K., Kröger, J. & Berndt, R. Review Article: Structures of phthalocyanine molecules on surfaces studied by STM. *AIP Adv.* **2**, 041402 (2012).

14. Gargiani, P., Angelucci, M., Mariani, C. & Betti, M. G. Metal-phthalocyanine chains on the Au(110) surface: Interaction states versus d-metal states occupancy. *Phys. Rev. B* **81**, 085412 (2010).
15. Uihlein, J. *et al.* Influence of Graphene on Charge Transfer between CoPc and Metals: The Role of Graphene–Substrate Coupling. *J. Phys. Chem. C* **119**, 15240–15247 (2015).
16. Eguchi, K., Nakagawa, T., Takagi, Y. & Yokoyama, T. Direct Synthesis of Vanadium Phthalocyanine and Its Electronic and Magnetic States in Monolayers and Multilayers on Ag(111). *J. Phys. Chem. C* **119**, 9805–9815 (2015).
17. Poirier, G. E. & Pylant, E. D. The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111). *Science* **272**, 1145–1148 (1996).
18. Dimitrakopoulos, C. D. & Mascaro, D. J. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM J. Res. Dev.* **45**, 11–27 (2001).
19. Park, K. T., Miller, A., Klier, K., Opila, R. L. & Rowe, J. E. Heteroepitaxial copper phthalocyanine on Au(001) studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. *Surf. Sci.* **529**, L285–L292 (2003).
20. Jiang, Y. H. *et al.* Self-Assembly of Metal Phthalocyanines on Pb(111) and Au(111) Surfaces at Submonolayer Coverage. *J. Phys. Chem. C* **115**, 21750–21754 (2011).
21. Ruocco, A., Donzello, M. P., Evangelista, F. & Stefani, G. Relevance of the electron energy-loss spectroscopy for in situ studies of the growth mechanism of copper phthalocyanine molecules on metal surfaces: Al(100). *Phys. Rev. B* **67**, 155408 (2003).
22. Lackinger, M. & Hietschold, M. Determining adsorption geometry of individual tin-phthalocyanine molecules on Ag(111)—a STM study at submonolayer coverage. *Surf. Sci.* **520**, L619–L624 (2002).
23. Dufour, G. *et al.* Metal phthalocyanines (MPc, M=Ni,Cu) on Cu(001) and Si(001) surfaces studied by XPS, XAS and STM. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76**, 219–224 (1995).
24. Huang, Y. *et al.* Understanding the Adsorption of CuPc and ZnPc on Noble Metal Surfaces by Combining Quantum-Mechanical Modelling and Photoelectron Spectroscopy. *Molecules* **19**, 2969–2992 (2014).
25. Koudia, M. *et al.* Influence of Chlorine Substitution on the Self-Assembly of Zinc Phthalocyanine. *J. Phys. Chem. B* **110**, 10058–10062 (2006).
26. Amsalem, P., Giovanelli, L., Themlin, J. M. & Angot, T. Electronic and vibrational properties at the ZnPc/Ag(110) interface. *Phys. Rev. B* **79**, (2009).
27. Dou, W., Tang, Y., Lee, C. S., Bao, S. N. & Lee, S. T. Investigation on the orderly growth of thick zinc phthalocyanine films on Ag(100) surface. *J. Chem. Phys.* **133**, 144704 (2010).
28. Tjeng, L. H. *et al.* Electronic structure of Ag<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B* **41**, 3190–3199 (1990).
29. Biemann, M. *et al.* AgO investigated by photoelectron spectroscopy: Evidence for mixed valence. *Phys. Rev. B* **65**, (2002).
30. Weaver, J. F. & Hoflund, G. B. Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of AgO. *J. Phys. Chem.* **98**, 8519–8524 (1994).

31. Gottfried, J. M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 259–379 (2015).
32. Shen, K. *et al.* On-surface manipulation of atom substitution between cobalt phthalocyanine and the Cu(111) substrate. *RSC Adv.* **7**, 13827–13835 (2017).
33. Bai, Y. *et al.* Direct Metalation of a Phthalocyanine Monolayer on Ag(111) with Coadsorbed Iron Atoms. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6087–6092 (2008).
34. Smykalla, L., Shukryna, P., Zahn, D. R. T. & Hietschold, M. Self-Metalation of Phthalocyanine Molecules with Silver Surface Atoms by Adsorption on Ag(110). *J. Phys. Chem. C* **119**, 17228–17234 (2015).
35. Dake, L. S., Baer, D. R. & Zachara, J. M. Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment. *Surf. Interface Anal.* **14**, 71–75 (1989).
36. Shariati, M.-N. *et al.* Photoelectron and Absorption Spectroscopy Studies of Metal-Free Phthalocyanine on Au(111): Experiment and Theory. *J. Phys. Chem. C* **117**, 7018–7025 (2013).
37. Ahmadi, S. *et al.* Site-dependent charge transfer at the Pt(111)-ZnPc interface and the effect of iodine. *J. Chem. Phys.* **140**, 174702 (2014).
38. Paliwal, V. K., Vedeshwar, A. G. & Shivaprasad, S. M. Formation of interfacial phases in the epitaxial growth of Sb on Si(111)-7 x 7 reconstructed surface. *Pure Appl. Chem.* **74**, 1651–1661 (2002).
39. Bauer, E. Epitaxy of metals on metals. *Appl. Surf. Sci.* **11–12**, 479–494 (1982).
40. Graber, T., Forster, F., Schöll, A. & Reinert, F. Experimental determination of the attenuation length of electrons in organic molecular solids: The example of PTCDA. *Surf. Sci.* **605**, 878–882 (2011).
41. Maurice, V., Salmeron, M. & Somorjai, G. A. The epitaxial growth of zirconium oxide thin films on Pt(111) single crystal surfaces. *Surf. Sci.* **237**, 116–126 (1990).
42. Slaughter, J. M., Weber, W., Güntherodt, G. & Falco, C. M. Quantitative Auger and XPS Analysis of Thin Films. *MRS Bull.* **17**, 39–45 (1992).
43. Peisert, H., Petershans, A. & Chassé, T. Charge Transfer and Polarization Screening at Organic/Metal Interfaces: Distinguishing between the First Layer and Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **112**, 5703–5706 (2008).
44. Petraki, F., Peisert, H., Uihlein, J., Aygül, U. & Chassé, T. CoPc and CoPcF16 on gold: Site-specific charge-transfer processes. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 524–531 (2014).
45. Tao, J. G. *et al.* Origin of XPS binding energy shifts in Ni clusters and atoms on rutile TiO<sub>2</sub> surfaces. *Surf. Sci.* **602**, 2769–2773 (2008).
46. Lopez-Salido, I., Lim, D. C., Dietsche, R., Bertram, N. & Kim, Y. D. Electronic and Geometric Properties of Au Nanoparticles on Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Tunneling Microscopy (STM). *J. Phys. Chem. B* **110**, 1128–1136 (2006).
47. Yang, D.-Q. & Sacher, E. Interaction of Evaporated Nickel Nanoparticles with Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Back-bonding to Surface Defects, as Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **109**, 19329–19334 (2005).

48. Mejías, J. A., Jiménez, V. M., Lassaletta, G., Fernández, A. & Espinós, J. P. Interpretation of the Binding Energy and Auger Parameter Shifts Found by XPS for TiO<sub>2</sub> Supported on Different Surfaces. *J. Phys. Chem.* **100**, 16255–16262 (1996).
49. Reiche, R. *et al.* Monitoring Interface Interactions by XPS at Nanometric Tin Oxides Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. B* **108**, 9905–9913 (2004).
50. Morales, J., Espinós, J. P., Caballero, A., Gonzalez-Elipe, A. R. & Mejías, J. A. XPS Study of Interface and Ligand Effects in Supported Cu<sub>2</sub>O and CuO Nanometric Particles. *J. Phys. Chem. B* **109**, 7758–7765 (2005).
51. Espinós, J. P. *et al.* Interface Effects for Cu, CuO, and Cu<sub>2</sub>O Deposited on SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **106**, 6921–6929 (2002).
52. Jiménez, V. M., Mejías, J. A., Espinós, J. P. & González-Elipe, A. R. Interface effects for metal oxide thin films deposited on another metal oxide II. SnO<sub>2</sub> deposited on SiO<sub>2</sub>. *Surf. Sci.* **366**, 545–555 (1996).
53. Reiche, R. *et al.* The Auger parameter and the study of chemical and electronic interactions at the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces. *Surf. Sci.* **537**, 228–240 (2003).
54. Barranco, A., Yubero, F., Mejías, J. A., Espinós, J. P. & González-Elipe, A. R. Electronic interactions at SiO<sub>2</sub>/M'O<sub>x</sub> (M': Al, Ti) oxide interfaces. *Surf. Sci.* **482–485**, 680–686 (2001).
55. Reiche, R., Yubero, F., Espinós, J. P. & González-Elipe, A. R. Structure, microstructure and electronic characterisation of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> interface by electron spectroscopies. *Surf. Sci.* **457**, 199–210 (2000).
56. Solís-Fernández, P., Paredes, J. I., Cosío, A., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. A comparison between physically and chemically driven etching in the oxidation of graphite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **344**, 451–459 (2010).
57. Solís-Fernández, P. *et al.* A Combined Experimental and Theoretical Investigation of Atomic-Scale Defects Produced on Graphite Surfaces by Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18719–18729 (2009).
58. Rozada, R. *et al.* Controlled generation of atomic vacancies in chemical vapor deposited graphene by microwave oxygen plasma. *Carbon* **79**, 664–669 (2014).
59. Lee, J. S., Bishop, S. R., Kaufman-Osborn, T., Chagarov, E. & Kummel, A. C. Monolayer Passivation of Ge(100) Surface via Nitridation and Oxidation. in 447–454 (Las Vegas, NV, 2010).
60. Caspersen, K. J. *et al.* Morphology of multilayer Ag/Ag(100) films versus deposition temperature: STM analysis and atomistic lattice-gas modeling. *Phys. Rev. B* **63**, (2001).
61. Liu, L. & Bassett, W. A. Compression of Ag and phase transformation of NaCl. *J. Appl. Phys.* **44**, 1475–1479 (1973).
62. Grand, J.-Y. *et al.* Epitaxial growth of copper phthalocyanine monolayers on Ag(111). *Surf. Sci.* **366**, 403–414 (1996).
63. Casarin, M. *et al.* Coverage-Dependent Architectures of Iron Phthalocyanine on Ag(110): a Comprehensive STM/DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2144–2153 (2010).

64. Sabik, A., Mazur, P., Golek, F., Trembulowicz, A. & Antczak, G. Phthalocyanine arrangements on Ag(100): From pure overlayers of CoPc and F<sub>16</sub>CuPc to bimolecular heterostructure. *J. Chem. Phys.* **149**, 144702 (2018).
65. Medina, O. & Cristina, M. Modelos matemáticos para la descripción de patrones de Moiré en redes de Bravais. *ReponameRepositorio Inst.* (2017).
66. Cosma, D. A., Wallbank, J. R., Cheianov, V. & Fal'ko, V. I. Moiré pattern as a magnifying glass for strain and dislocations in van der Waals heterostructures. *Faraday Discuss* (2014).
67. Cheng, Z. H. *et al.* Adsorption Behavior of Iron Phthalocyanine on Au(111) Surface at Submonolayer Coverage. *J. Phys. Chem. C* **111**, 9240–9244 (2007).
68. Takami, T., Carrizales, C. & Hipps, K. W. Commensurate ordering of iron phthalocyanine on Ag(111) surface. *Surf. Sci.* **603**, 3201–3204 (2009).
69. Oppenheim, I. C., Trevor, D. J., Chidsey, C. E. D., Trevor, P. L. & Sieradzki, K. In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Corrosion of Silver-Gold Alloys. *Science* **254**, 687–689 (1991).
70. Polewska, W., Behm, R. J. & Magnussen, O. M. In-situ video-STM studies of Cu electrodeposition on Cu(100) in HCl solution. *Electrochimica Acta* **48**, 2915–2921 (2003).
71. Marcus, P. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. (CRC Press, Boca Raton; London; New York, 2012).
72. Borrás, A., Gröning, O., Aguirre, M., Gramm, F. & Gröning, P. One-Step Dry Method for the Synthesis of Supported Single-Crystalline Organic Nanowires Formed by  $\pi$ -Conjugated Molecules. *Langmuir* **26**, 5763–5771 (2010).
73. Alcaire, M. *et al.* Highly Porous ZnO Thin Films and 1D Nanostructures by Remote Plasma Processing of Zn-Phthalocyanine: Highly Porous ZnO Thin Films and 1D Nanostructures. *Plasma Process. Polym.* **13**, 287–297 (2016).
74. Filippin, A. N. *et al.* Low-Temperature Plasma Processing of Platinum Porphyrins for the Development of Metal Nanostructured Layers. *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 1601233 (2017).
75. Obrero, J. M. *et al.* Supported Porous Nanostructures Developed by Plasma Processing of Metal Phthalocyanines and Porphyrins. *Front. Chem.* **8**, 520 (2020).

# Capítulo 6

## Conclusiones generales



En esta tesis se han realizado estudios fundamentales sobre distintas reacciones en superficies monocristalinas, en concreto sobre Ag (100) en condiciones de ultra alto vacío (UHV). Se han estudiado dos tipos de reacciones químicas catalizadas por dicha superficie, la de acoplamiento de Sonogashira y de Glaser-Hay, así como reacciones inducidas mediante tratamientos con plasmas. Por otro lado, la combinación de técnicas usadas, microscopía de barrido túnel, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, desorción y reacción a temperatura programada, así como la realización de cálculos DFT en colaboración con el departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, ha mostrado ser una herramienta valiosa para el estudio de dichos sistemas, proporcionando información fundamental muy relevante, tanto física como química.

El estudio realizado en esta tesis no solo ha arrojado luz desde el punto de vista fundamental de reacciones y procesos en superficie, sino que ha servido para proponer nuevas vías para su optimización. Por ejemplo, en el estudio sobre la reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira de clorobenceno y fenilacetileno sobre Ag(100), se demostró que el metal puede catalizar dicha reacción de una forma completamente heterogénea, utilizando precursores y catalizadores menos reactivos, menos contaminantes y más baratos. En dicho contexto, se ha propuesto el uso de nanopartículas o materiales bimetalicos para dicha reacción. Otro ejemplo se encuentra en el estudio de la reacción de homoacoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno sobre Ag(100), donde se demostró, por un lado, el papel esencial del oxígeno para desencadenar dicha reacción, y por otro, la viabilidad del uso de partículas de plata. Puesto que esta reacción se llevó a cabo de una forma totalmente heterogénea en condiciones de ultra alto vacío y se demostró su validez en condiciones prácticas en disolución, dichos resultados proporcionan un punto de partida muy prometedor para el desarrollo de sistemas prácticos más eficientes y limpios. Por último, en el estudio del crecimiento de ftalocianina de zinc sobre Ag(100) y su tratamiento con plasma, se observó la formación de nanopartículas de ZnO, apoyando trabajos realizados anteriormente en el grupo sobre la fabricación óxidos a partir de dicha molécula precursora y otras similares. El estudio fundamental sobre la formación de nanopartículas de ZnO en superficies metálicas, abre una nueva vía para optimizar condiciones experimentales y/o diseñar sistemas para la producción de nanoestructuras de óxidos de una forma más eficiente y controlada.

Las conclusiones generales obtenidas en esta Tesis se muestran a continuación:

### Capítulo 3: Acoplamiento cruzado Sonogashira entre clorobenceno y fenilacetileno sobre Ag(100)

- Se ha observado que las moléculas de fenilacetileno y clorobenceno se acomodan en la superficie de Ag(100) de una forma aproximadamente plana, y están básicamente fisisorbidos.
- El fenilacetileno y el clorobenceno sobre Ag(100) experimentan tanto la reacción de homoacoplamiento como la de acoplamiento cruzado, este último nunca antes reportado usando plata como catalizador heterogéneo.
- Las reacciones de acoplamiento se han llevado a cabo utilizando la molécula de clorobenceno, un halobenceno más barato, menos reactivo y mucho menos estudiado que sus análogos bromados y yodados.
- La reacción de acoplamiento cruzado Sonogashira se produce de una forma completamente heterogénea, un hecho muy relevante en el debate referente a la naturaleza de la catálisis en este tipo de reacciones orgánicas.
- Los resultados de baja cantidad de producto de reacción, apuntan a la formación de islas de adsorbato sobre la superficie metálica y a la reacción de acoplamiento cruzado en la frontera de dichas islas.
- Dado que la actividad total estaría limitada por la formación de islas de adsorbato, este trabajo sugiere el uso sistemas que inhiban la formación de islas, tales como nanopartículas o materiales bimetálicos, para el acoplamiento cruzado de haluros de arilo relativamente inactivos.

### Capítulo 4: Homoacoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno sobre Ag(100)

- Se ha demostrado el papel esencial del oxígeno adsorbido en la superficie de Ag(100) para el inicio y mantenimiento de la reacción de homoacoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno. Sin este oxígeno adsorbido, se llega a la desorción completa del fenilacetileno sin descomposición molecular.
- El oxígeno co-adsorbido con fenilacetileno produce la inmediata sustracción del hidrógeno acetilénico incluso a bajas temperaturas, del orden de 100-120 K, para producir fenilacetiluro. Aumentando la temperatura del sistema a 210 K se consigue la movilización de estos fenilacetiluros, que dimerizan para formar difenildiacetileno.

- El difenildiacetileno, producto de la reacción de homoacoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno, se desorbe sin descomposición a temperaturas alrededor de 470 K.
- El oxígeno co-adsorbido con fenilacetileno conduce a un camino de reacción exotérmico, sustrayendo el hidrógeno acetilénico para formar OH(ads). En ausencia de oxígeno en el sistema, la reacción que tiene lugar es endotérmica como mostraron los cálculos DFT.
- Los estudios catalíticos en disolución utilizando partículas de plata, demostraron la reacción de homoacoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno en presencia de oxígeno, mientras que en ausencia del mismo la reacción es fuertemente inhibida.
- La reacción de homoacoplamiento Glaser-Hay de fenilacetileno se ha llevado a cabo de una forma completamente heterogénea, una vía menos costosa y más limpia que la homogénea.

## Capítulo 5: Crecimiento de Ftalocianina de zinc sobre Ag(100) y el efecto de tratamientos con plasma

- El tratamiento con plasma de oxígeno de la superficie de Ag(100) limpia y reconstruida, en las condiciones de este estudio, produce una formación muy superficial de especies hidroxilo adsorbidas (OH-) y especies óxido (O=), estas últimas propias de la fase Ag<sub>2</sub>O.
- En la condensación de ZnPc sobre Ag(100) limpia y reconstruida la molécula no sufre ningún tipo de reacción química, como demuestran los resultados de XPS, descartando posibles reacciones de transmetalación.
- El crecimiento de ZnPc sobre las superficies tratadas con plasma presenta diferencias en el coeficiente de pegado y modo de crecimiento.
- La deposición de una monocapa equivalente de ZnPc sobre Ag(100) limpia y reconstruida mostró la formación de una única superestructura cuasi-cuadrada con parámetros de red 1.47 nm y 1.44 nm, en mayoritariamente dos orientaciones preferentes giradas 78° entre sí. Estos resultados concuerdan con una publicación previa del mismo sistema estudiado por LEED.
- El crecimiento de ZnPc sobre las superficies tratadas con plasma no presentó ningún orden, indicando una menor movilidad de las moléculas, y, por tanto, un aumento en la interacción molécula-superficie. Estos resultados son consistentes con trabajos anteriores llevados a cabo en este grupo de investigación, donde se ha reportado la necesidad de oxidar con plasma dichas superficies de plata para favorecer el anclaje de este tipo de moléculas.

- El tratamiento con plasma de oxígeno de una capa ultrafina de ZnPc sobre Ag(100) disminuye la cantidad de C y N en la superficie, indicando la eliminación de la parte orgánica de la molécula de ZnPc. Además, los resultados de XPS en cuanto a la variación del parámetro Auger del Zinc, apuntan a la formación de agregados de ZnO.
- Los resultados de XPS en cuanto al tratamiento con plasma de películas de ZnPc se complementan con los de STM, donde se observó la aparición de agregados nanométricos de ZnO sobre la superficie. Del mismo modo, estos resultados son compatibles con publicaciones previas del grupo sobre el tratamiento con plasma de ftalocianinas y porfirinas para la formación de nanoestructuras porosas y ultraporosas de óxidos metálicos.

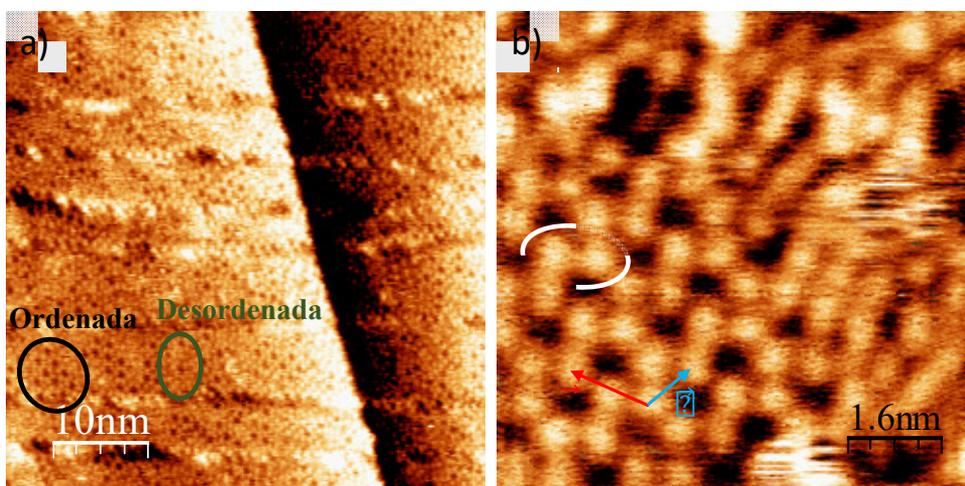
# Apéndice 3.A

Modelo dipolar propuesto  
para estructuras de  
fenilacetileno sobre Ag(100)



En este apéndice se expondrán las ideas subyacentes al modelo dipolar y de transición propuestos entre las estructuras del PA. El procedimiento experimental para obtener dichas estructuras fue el siguiente: i) la superficie de Ag(100) limpia y reconstruida se enfrió a 120 K; ii) una vez a 120 K, se expuso a 2.2 L de PA; iii) tras la exposición, se aumentó la temperatura del sistema PA/Ag(100) a una temperatura dada y se mantuvo en la misma durante 10 minutos; iv) tras el calentamiento, se volvió a enfriar a 120 K para la adquisición de las imágenes de STM. Las imágenes de interés, en este caso, son las correspondientes a los calentamientos a 180 y 200 K.

Tras el calentamiento a 180 K se hallaron dos tipos de estructuras formadas por las moléculas de PA. La primera presenta regiones con orden a corto alcance (orden bien definido hasta los primeros vecinos) y desordenadas, como se muestra en la Figura 3.A.1 a), rodeadas para una mejor distinción con elipses negra y verde, respectivamente.

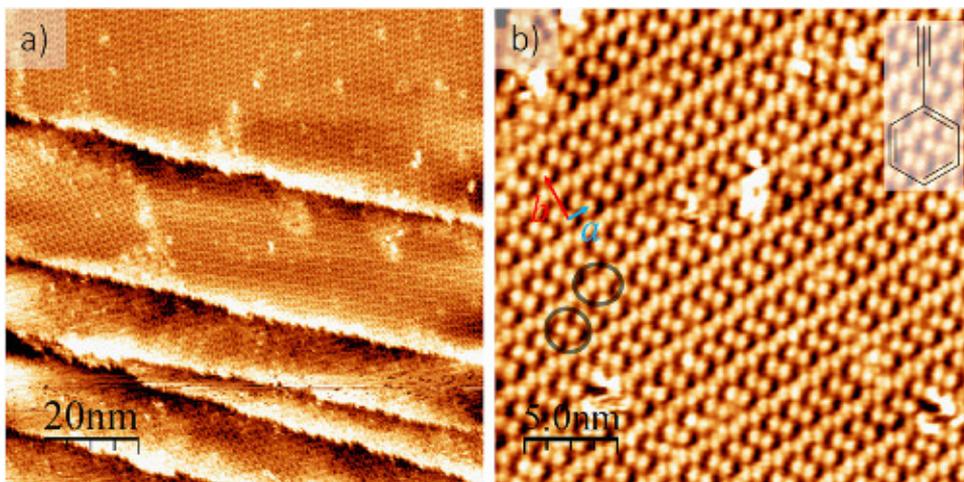


**Figura 3.A.1.** Primer tipo de estructura observadas tras el calentamiento a 180 K. a) Zonas ordenadas y desordenadas rodeadas con elipses negra y verde, respectivamente ( $I=0.29$  nA,  $V = 1.60$  V,  $50$  nm  $\times$   $50$  nm). b) Estructura I en detalle, las flechas roja y azul indican los parámetros de red, y la elipse blanca identifica una pareja de moléculas de PA ( $I=0.39$  nA,  $V = 1.70$  V,  $8$  nm  $\times$   $8$  nm).

La estructura hallada a esta temperatura con orden a corto alcance (llamada Estructura I) se puede observar con mayor detalle y con una extensión de ordenación que supera los primeros vecinos en la Figura 3.A.1 b). En esta última imagen se han representado los parámetros de red de dicha estructura ( $\approx 1.04$  ,  $\approx 1.38$  y  $\approx 116^\circ$ ). Además, se ha resaltado con una elipse blanca un ejemplo de una pareja de moléculas de PA: la razón de por qué se agrupan en parejas se mostrará más adelante.

Tras el calentamiento a 200 K se observó un segundo tipo de estructura, (estructura II), tal como se muestra en la Figura 3.A.2. Aunque a esta temperatura

también se observaron regiones desordenadas, dicha estructura II fue dominante, llegando a ocupar prácticamente la totalidad de la superficie. En la Figura 3.A.2 a) se muestra una zona amplia totalmente cubierta por la estructura II y en b) se muestra una zona con mayor detalle, donde se indican los parámetros de red esta estructura ( $a \approx 1.28$  nm,  $b \approx 2.72$  nm y  $\theta \approx 83^\circ$ ). Además, se han remarcado con elipses negras dos parejas de moléculas, pertenecientes a dos tipos diferentes de filas, ambos paralelos al vector  $\vec{a}$ .



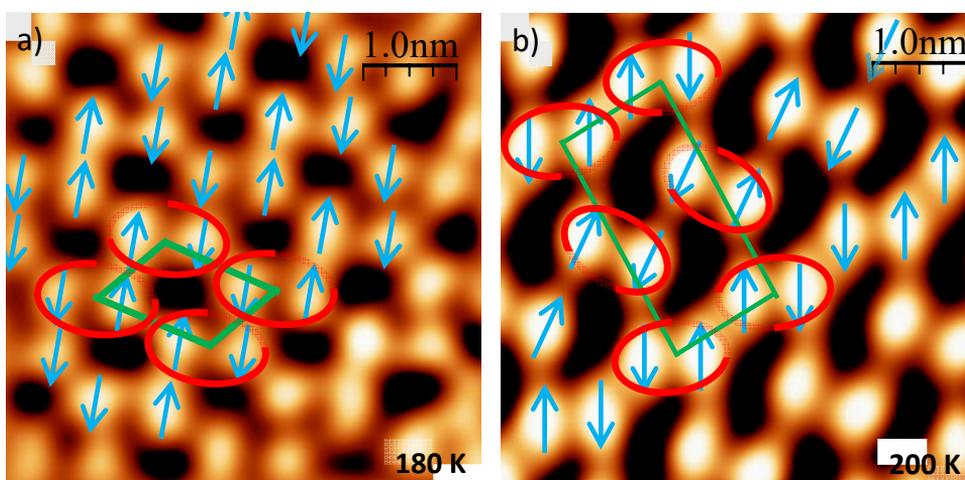
**Figura 3.A.2.** Estructura II hallada tras el calentamiento a 200 K. a) Monocapa de dicha estructura, mostrando varias orientaciones ( $I=0.31$  nA,  $V=1.90$  V,  $100$  nm  $\times$   $100$  nm). b) Estructura II en detalle: las flechas roja y azul indican los parámetros de red, y los círculos negros parejas de moléculas de PA ( $I=0.40$  nA,  $V=2,30$  V,  $25$  nm  $\times$   $25$  nm). En la esquina superior derecha se muestra la estructura molecular de la molécula de fenilacetileno.

El hecho de que se hayan asociado esas parejas de moléculas en concreto puede deberse a varias razones. La primera, el PA posee momento dipolar eléctrico paralelo al eje de simetría de la misma (ver esquema de la molécula en la esquina superior derecha de la Figura 3.A.2 b), el cual podría verse amplificado por la interacción con la superficie.<sup>1</sup> Si la interacción dipolar eléctrica es comparable a otros tipos de interacción, e.g. interacción lateral indirecta y elástica,<sup>2</sup> ésta ha de tenerse en cuenta en la descripción de la estructura. Además, se ha visto que la interacción adsorbato-adsorbato es dominante: si lo fuera la interacción adsorbato-superficie, la orientación de las estructuras I y II poseerían una orientación preferente respecto de la superficie subyacente, cosa que no ocurre como se muestra en el Capítulo 3 y en la referencia 4. Teniendo en consideración dichos aspectos, cabría esperar que las moléculas se dispusieran de tal forma que tendieran a minimizar el momento dipolar total con una disposición antiparalela de las parejas de moléculas de PA (en la forma  $\uparrow\downarrow$ ).<sup>3</sup> Así se minimizaría la interacción con el resto de parejas, llevando al sistema a un estado menor de energía. En los modelos mostrados en este apéndice (y en el

capítulo 3) se ha tenido en cuenta la interacción con los primeros vecinos, descartando la interacción a más largo alcance.

Respecto a los cubrimientos presentados por ambas estructuras, a 180 K, se observó un cubrimiento de la superficie de  $\sim 20\%$  de la estructura I y  $\sim 50\%$  de la II (el resto fueron regiones desordenadas). Por otro lado, a 200 K se observó un cubrimiento de  $\sim 90\%$  de la estructura II, mientras que el resto fueron regiones con la estructura I y desordenadas. Estos cubrimientos observados sugieren que la formación de la estructura I precede a la formación de la estructura II.

A la vista de los resultados obtenidos, se propone el siguiente modelo para la estructura I basado en los momentos dipolares eléctricos. El modelo propuesto se muestra en la Figura 3.A.3 a), donde las flechas azules indican la dirección y sentido de los dipolos eléctricos de las moléculas de PA, el paralelogramo verde indica la celda unidad y las elipses rojas marcan las parejas de moléculas asociadas a la celda unidad, que contiene en total una pareja de moléculas. La estructura II con la celda unidad y las parejas de moléculas asociadas a ella se muestra en la Figura 3.A.3 b), donde los elementos dibujados poseen el mismo significado que en a). En el caso de la estructura II, la celda unidad contiene un total de dos parejas de moléculas. Es importante remarcar que tanto para la estructura I como para la II, el momento dipolar total correspondiente a la celda unidad es cero. Esto se observa claramente en la Figura 3.A.3, donde cada pareja de dipolos cancela el momento dipolar al colocarse de manera antiparalela.



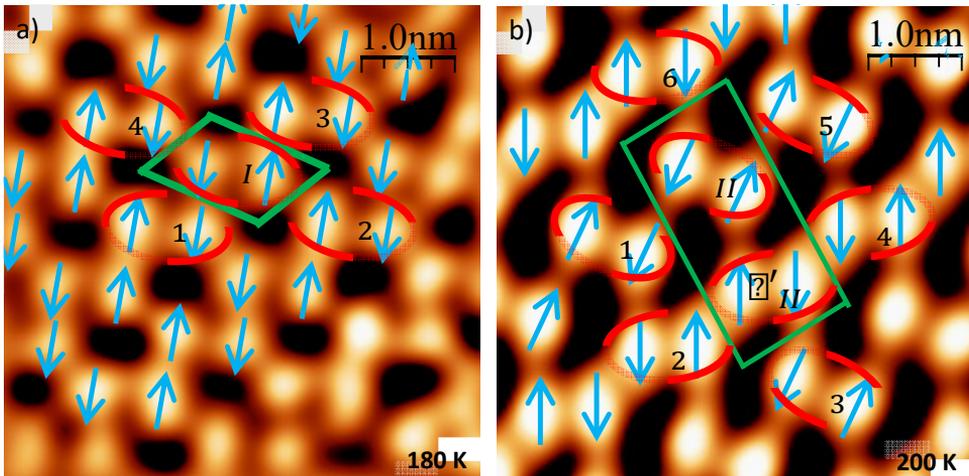
**Figura 3.A.3.** Estructuras I (a) y II (b) del PA sobre Ag (100) en mayor detalle. Las flechas azules indican el momento dipolar eléctrico de una molécula de PA, las elipses rojas marcan las parejas de moléculas alineadas antiparalelamente, y el paralelogramo verde indica la celda unidad de las estructuras.

Teniendo en cuenta el modelo para la estructura II (elipses rojas en la Figura 3.A.3 b), parece que los elementos redistribuidos para pasar de la estructura I a la II han sido parejas de moléculas cuyos dipolos eléctricos están alineados

antiparalelamente, y no las moléculas individualmente. De ahí que se hayan asociado esas parejas de moléculas y no otras para la composición de la celda unidad.

Por otro lado, parece haber una separación de las parejas de moléculas en la transición de la estructura I a la II, como se puede deducir de la densidad superficial de dipolos alineados antiparalelamente  $\sigma = \sigma_p / A$ , donde  $\sigma_p$  es el número de parejas de dipolos alineados antiparalelamente y  $A$  la superficie de la celda unidad. Los resultados proporcionan los valores  $\sigma_I \approx 0.77 \text{ \AA}^{-2}$  y  $\sigma_{II} \approx 0.57 \text{ \AA}^{-2}$ , para las estructuras I y II, respectivamente. Estos resultados sugieren que ha podido producirse una relajación de la estructura en la transición de la I a la II maximizándose la interacción dipolar favorable. A estas consideraciones hay que añadir que es esperable que el módulo del momento dipolar eléctrico sea superior en el estado adsorbido, tal como se muestra en la referencia 1 para una molécula similar. Además, sus valores pueden aumentar dependiendo del sitio de adsorción, tal como se muestra en las simulaciones DFT de la energía de adsorción de la referencia 4. Por tanto, es posible que los momentos dipolares y sus orientaciones relativas cambien desde la estructura I a la II de manera que se maximice aún más la interacción dipolar favorable.

Para una mejor observación de la interacción de los dipolos eléctricos con los vecinos más cercanos, se puede estudiar una pareja de dipolos (componentes de la celda unidad) como unidad que interactúa. En la estructura I, cuya celda unidad contiene una pareja de dipolos ( $\mu_I$ ), se pueden observar dos tipos de interacciones dipolares, favorable y desfavorable, entre  $\mu_I$  y los vecinos más cercanos. Las interacciones favorables se dan entre las parejas  $\mu_I - \mu_{I-1}$  y  $\mu_I - \mu_{I-3}$ , y las desfavorables entre las parejas  $\mu_I - \mu_{I-2}$  y  $\mu_I - \mu_{I-4}$ , como se puede observar en la Figura 3.A.4 a). En la estructura II, cuya celda unidad contiene dos parejas de dipolos ( $\mu_{II}$  y  $\mu'_{II}$ ), se dan tres tipos de interacciones dipolares, dos favorables con distinta intensidad y una desfavorable. Como se puede observar en la Figura 3.A.4 b), la interacción favorable más intensa se da entre las parejas  $\mu_{II} - \mu_{II-1}$  y  $\mu_{II} - \mu_{II-5}$ , la interacción favorable menos intensa se da entre las parejas  $\mu_{II} - \mu_{II-6}$ ,  $\mu_{II} - \mu'_{II}$  y  $\mu'_{II} - \mu_{II-3}$ , y la interacción más desfavorable se da entre las parejas  $\mu'_{II} - \mu_{II-2}$  and  $\mu'_{II} - \mu_{II-4}$ . Con esto se puede ver que el número de interacciones dipolares favorables con los vecinos más cercanos en cada estructura es diferente: en la estructura I hay dos favorables de cuatro (50 % favorable), en la estructura II hay cuatro favorables de seis (66 % favorable); lo que podría estar en principio de acuerdo con la mayor estabilidad de la estructura II y con la relajación de la estructura en la transición de la I a la II.

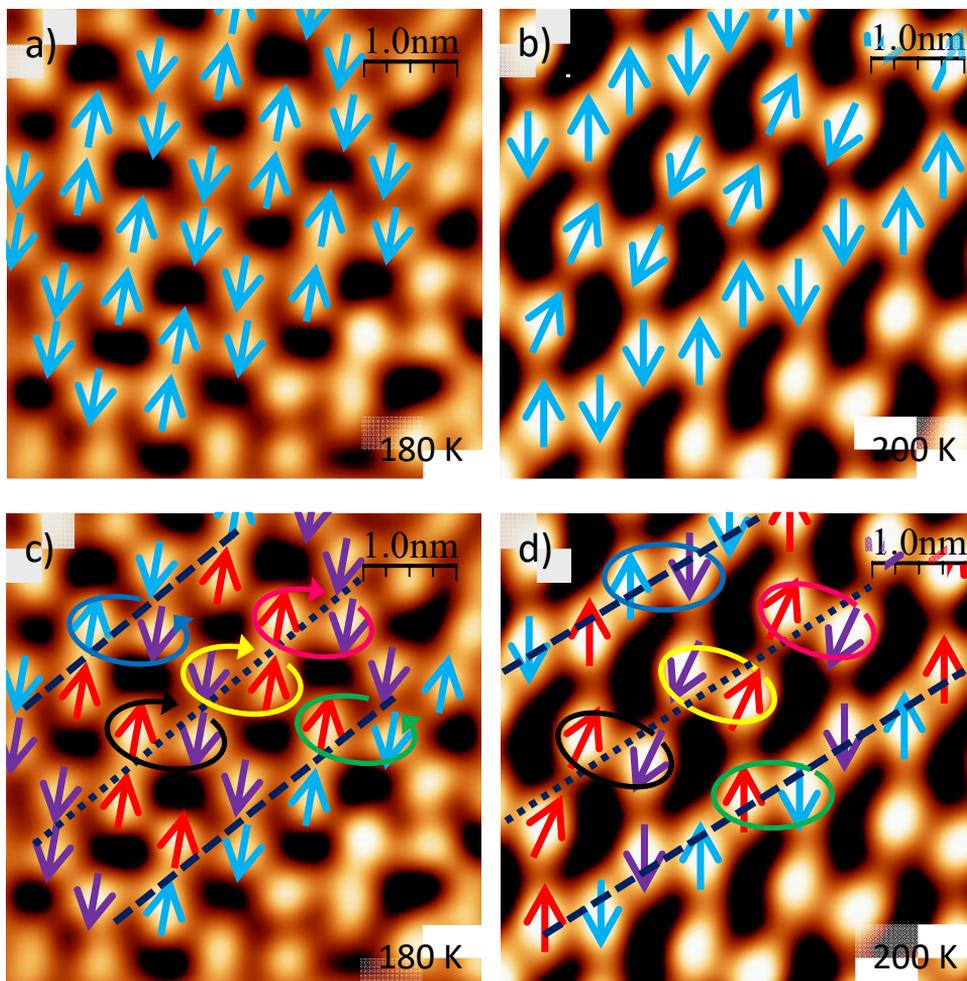


**Figura 3.A.4.** Parejas de dipolos eléctricos (flechas azules rodeadas por una elipse roja) asociados a la celda unidad (poliedro verde) de cada estructura para visualizar la interacción con los vecinos más cercanos. a) Estructura I: la celda unidad contiene una pareja de dipolos,  $I$ , y cuatro parejas vecinas más cercanas. b) Estructura II, la celda unidad contiene dos parejas de dipolos,  $I$  y  $II$ , y seis parejas vecinas más cercanas.

En vista del análisis anterior, se ha propuesto un modelo de transición entre la estructura I (Figura 3.A.5 a) y la II (b). Esta transición se muestra desde la Figura 3.A.5 c) a la d). Las flechas azules, rojas y moradas indican la dirección y sentido de los momentos dipolares, los diferentes colores son para seguir más fácilmente la posición de cada molécula en la transición. Las líneas punteadas indican una misma fila de moléculas en ambas imágenes en su configuración inicial, Figura 3.A.5 c), y final (d), del mismo modo que las elipses de colores marcan las mismas parejas de moléculas en ambas configuraciones. En la disposición inicial (c) se ha añadido una flecha a las elipses con objeto de indicar el giro que experimentaría dicha pareja de moléculas para llegar a la disposición final (d).

Si bien es cierto que el modelo presentado es el que consideramos más plausible, se presentan dos modelos adicionales, uno para la estructura I y otro para la II. Estos modelos no son únicos y se podrían proponer más, aunque presentarían una complejidad superior. En cualquier caso, para validar los modelos propuestos sería necesario realizar cálculos teóricos que los avalen. En la Figura 3.A.6 se muestran dichos modelos adicionales acompañados de los propuestos anteriormente (a-b,  $M_{11}$ ), de forma que se pueda tener una idea de la transición desde la estructura I a la II. En total se presentan dos modelos para cada estructura, haciendo que el número total de transiciones sea cuatro ( $M_{11}$ ,  $M_{12}$ ,  $M_{21}$ ,  $M_{22}$ ). El subíndice,  $ij$ , indica la estructura involucrada en cada transición: indica que es una pareja de modelos, el primer subíndice indica el modelo de la estructura I,  $i=1$  para el propuesto e  $i=2$  para el adicional, y el segundo subíndice el modelo de la estructura II, cuyos valores de  $j$  tienen el mismo significado que los de  $i$  ( $j=1$  para el propuesto y  $j=2$  para el adicional). Por tanto

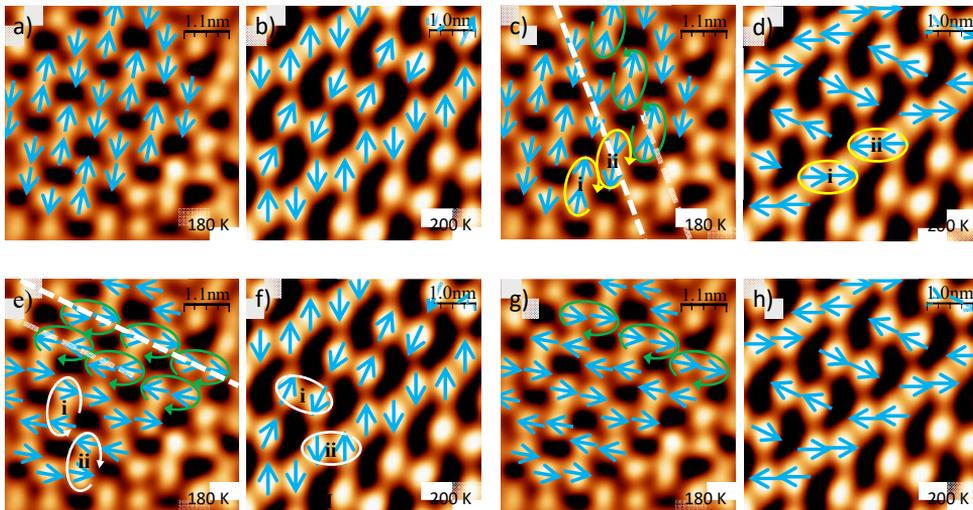
<sup>11</sup> (Figura 3.A.6 a-b) corresponde a la transición entre los modelos propuestos anteriormente (detallados en las Figuras 3.A.3-6).



**Figura 3.A.5.** Modelos dipolares propuestos para la estructura I (a) y la II (b). Modelos de transición entre las estructuras I (c) y II (d). Las flechas de colores representan los dipolos eléctricos, las líneas punteadas marcan la misma fila de moléculas en ambas imágenes, y las elipses de colores las mismas parejas de moléculas en ambas estructuras.

El modelo <sup>12</sup> (Figura 3.A.6 c-d) es plausible y, a la vista del estado final (estructura II), sugiere una alta estabilidad de una pareja de dipolos alineados paralelamente (con la misma dirección y sentido,  $\rightarrow\rightarrow$ ) frente a la alineación antiparalela (con la misma dirección y sentidos contrarios,  $\uparrow\downarrow$ ). Teniendo en cuenta la estructura I, en el mejor de los casos una pareja de dipolos alineados paralelamente debe realizar un giro de  $\sim 60^\circ$  (por ejemplo, las parejas de dipolos i o ii, señaladas en c-d) para llegar a la configuración de la estructura II (elipses amarillas en c-d con el mismo nombre). Por otro lado, en la referencia 4 se muestra que la interacción adsorbato-adsorbato es mayor que la interacción molécula-sustrato: si las parejas de dipolos que se reconfiguran fueran las rodeadas con

flechas elípticas amarillas y verdes de la Figura 3.A.6 c), parece más probable que la estructura I evolucionara hacia parejas de dipolos que se alinean paralelamente a lo largo de las líneas punteadas de la Figura 3.A.6 c). Se puede observar como, para llegar a la última estructura mencionada, las parejas de dipolos deben realizar un giro menor que el mostrado en la Figura 3.A.6. d). Otra objeción a esta transición es la forma en la que se realizaría el giro de las parejas de moléculas (elipses amarillas) para llegar a la situación final, ya que deberían pasar por una situación en que las parejas de dipolos estarían enfrentadas. Esto sugiere que el modelo  $_{12}$  es menos plausible que el  $_{11}$ .



**Figura 3.A.6.** Combinación de los modelos propuestos y adicionales de las estructuras I y II, agrupados por parejas. Las combinaciones son nombradas por  $_{ij}$ , donde el primer subíndice,  $i$ , indica el modelo de la estructura I, y el segundo,  $j$ , indica el modelo de la estructura II. Ambos subíndices denotan el modelo propuesto (valor 1), y el modelo adicional (valor 2).  $_{11}$ , a) modelo propuesto de la estructura I, b) modelo propuesto de la estructura II;  $_{12}$ , c) modelo propuesto de la estructura I, d) modelo adicional de la estructura II;  $_{21}$ , e) modelo adicional de la estructura I, f) modelo propuesto de la estructura II;  $_{22}$ , g) modelo adicional de la estructura I y h) modelo adicional de la estructura II.

En el modelo  $_{21}$  (Figura 3.A.6 e-f) la estructura II sugiere una mayor estabilidad de los dipolos alineados antiparalelamente (f), tal como se discutió en el Capítulo 3. Una pareja de dipolos alineados antiparalelamente en la estructura I (elipse blanca en e) debe realizar un giro de  $\sim 60^\circ$  para llegar a la configuración de la estructura II (elipse blanca en f), mayor que el requerido en el modelo  $_{11}$ . Otra posibilidad sería que se reordenaran las parejas de dipolos rodeadas con flechas elípticas verdes en la Figura 3.A.6 e): en este caso parece también más probable que esas parejas se alineen a lo largo de las líneas blancas punteadas de la Figura 3.A.6 e), lo que no produciría una estructura como la observada en los experimentos. Esto sugiere que el modelo  $_{21}$  es también menos plausible que el  $_{11}$ .

En el modelo  $_{22}$  (Figura 3.A.6 g-h), teniendo en cuenta los argumentos expuestos para el modelo  $_{12}$  y  $_{21}$ , parece ser el menos probable. La estructura II en este modelo sugiere una mayor estabilidad de una pareja de dipolos alineados paralelamente, en este caso, con un menor giro de las parejas de moléculas (elipses verdes en g) en el que se llegaría a filas con dipolos alineados paralelamente, lo que sería más estable que la estructura II hallada. Por otro lado, parece que, incluso, la estructura I es más estable que la II debido a la alineación de los dipolo. Por ello, en base a la interacción dipolar eléctrica, no sería factible la transición de la estructura I a la II. Esto sugiere que el modelo  $_{22}$  es menos viable que el  $_{11}$ .

Debido a lo expuesto en este apéndice se ha propuesto el modelo de transición  $_{11}$ , pendiente de corroborar mediante cálculos teóricos que será llevada a cabo en el futuro.

## Bibliografía

1. Vaughan, O. P. H., Alavi, A., Williams, F. J. & Lambert, R. M. Dipole Amplification: A Principle for the Self-Assembly of Asymmetric Monomers on Metal Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2422–2426 (2008).
2. Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. (Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2008).
3. Sanchez-Sanchez, C. *et al.* Sonogashira Cross-Coupling and Homocoupling on a Silver Surface: Chlorobenzene and Phenylacetylene on Ag(100). *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 940–947 (2015).
4. Mu, Z. *et al.* Effect of Intermolecular Dipole–Dipole Interactions on Interfacial Supramolecular Structures of  $C_3$ -Symmetric Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Derivatives. *Langmuir* **27**, 1314–1318 (2011).

## Apéndice 3.B

Resultados DFT de la  
adsorción de clorobenceno y  
fenilacetileno de forma  
individual sobre una  
superficie Ag(100)



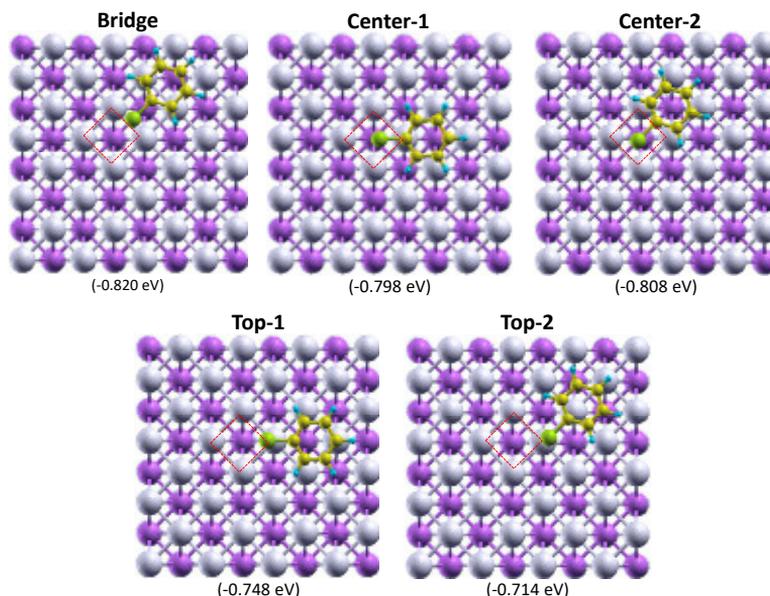
### 3.B.1. Energía de adsorción de clorobenceno sobre una superficie de Ag(100)

Para la adsorción de la molécula de clorobenceno (ClBz) sobre una superficie de Ag(100) se consideraron dos formas generales de adsorción. En la primera de ellas (a), se colocó el átomo de cloro en algunas posiciones específicas sobre el cuadrado descrito por la celda unidad de la superficie metálica (cuadrado rojo en línea discontinua en la Figura 3.B.1). En la segunda forma (b), se consideró la posición de anillo (fenil) sobre dicha superficie de plata. Los resultados se muestran considerando esas dos formas de adsorción. En todas las figuras los átomos de plata de la primera capa (más externa al volumen) son grises, los de la segunda capa son de color violeta y el cuadrado rojo es la celda unidad. Los átomos de carbono son amarillos, los hidrógenos son azules y los cloros son verdes.

#### Adsorción del clorobenceno considerando las posiciones Center, Top y Bridge del átomo de cloro sobre la superficie Ag(100)

Se realizaron los cálculos DFT para cinco configuraciones diferentes de la molécula de ClBz, teniendo en cuenta la posición del átomo de cloro sobre la celda unidad de la superficie, tal como se muestra en la Figura 3.B.1. En la configuración Bridge se colocó el átomo de cloro sobre el punto medio de un lado del cuadrado definido por la celda unidad de la superficie (ver Figura 3.B.1, posición Bridge). En las configuraciones Center y Top, el átomo de cloro se colocó en el centro y sobre un vértice de la celda unidad, respectivamente, y se consideraron dos orientaciones para cada configuración (ver Figura 3.B.1).

La energía de adsorción resultante se muestra debajo de cada ilustración. Lo primero que se observa es que las energías de adsorción de todos los posibles lugares de adsorción son muy cercanas (véase también la Tabla 3.B.1). La diferencia entre la mayor y menor energía es de solo 0.106 eV. En este esquema, el lugar menos favorable se da cuando el cloro está en la posición Top-2. Los resultados muestran que el mejor sitio de adsorción para el átomo de cloro se da en la posición Bridge (ver Tabla 3.B.1 y Figura 3.B.1), aunque por la proximidad de las energías, también podría ser con el cloro en la posición Center-2. Sin embargo, como se verá a continuación, se encontró que éstas no son las posiciones más favorables de adsorción de la molécula de clorobenceno sobre la superficie de Ag(100).



**Figura 3.B.1.** Configuraciones consideradas en el cálculo de las energías de adsorción del CIBz sobre la superficie Ag(100), teniendo en cuenta la posición del átomo de cloro sobre la celda unidad de la superficie (cuadrado rojo).

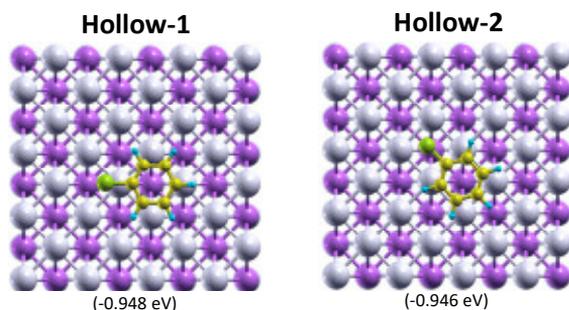
**Tabla 3.B.1.** Energías de adsorción, ordenadas de menor a mayor, de las posiciones Bridge, Center y Top para el átomo de cloro de la molécula clorobenceno sobre una superficie de Ag(100), ordenadas de menor a mayor.

CIBz/Ag(100)	
Posición C1	$E_{\text{adsorción}}$ (eV)
Bridge	-0.820
Center-2	-0.808
Top-1	-0.798
Center-1	-0.748
Top-2	-0.714

### Adsorción del clorobenceno considerando las posiciones Hollow, Bridge y Top del grupo fenil sobre la superficie Ag(100).

Se realizaron cálculos DFT para catorce configuraciones diferentes de la molécula de CIBz, de forma que el anillo bencénico se colocó en diferentes posiciones sobre la celda unidad y se varió la posición del átomo de cloro buscando diferentes interacciones. De esta forma, se obtuvieron más modos de adsorción del clorobenceno sobre la superficie Ag(100).

En las configuraciones Hollow, el anillo bencénico se colocó sobre el centro de la celda unidad de la superficie y se consideraron dos orientaciones posibles de la molécula (ver Figura 3.B.2).

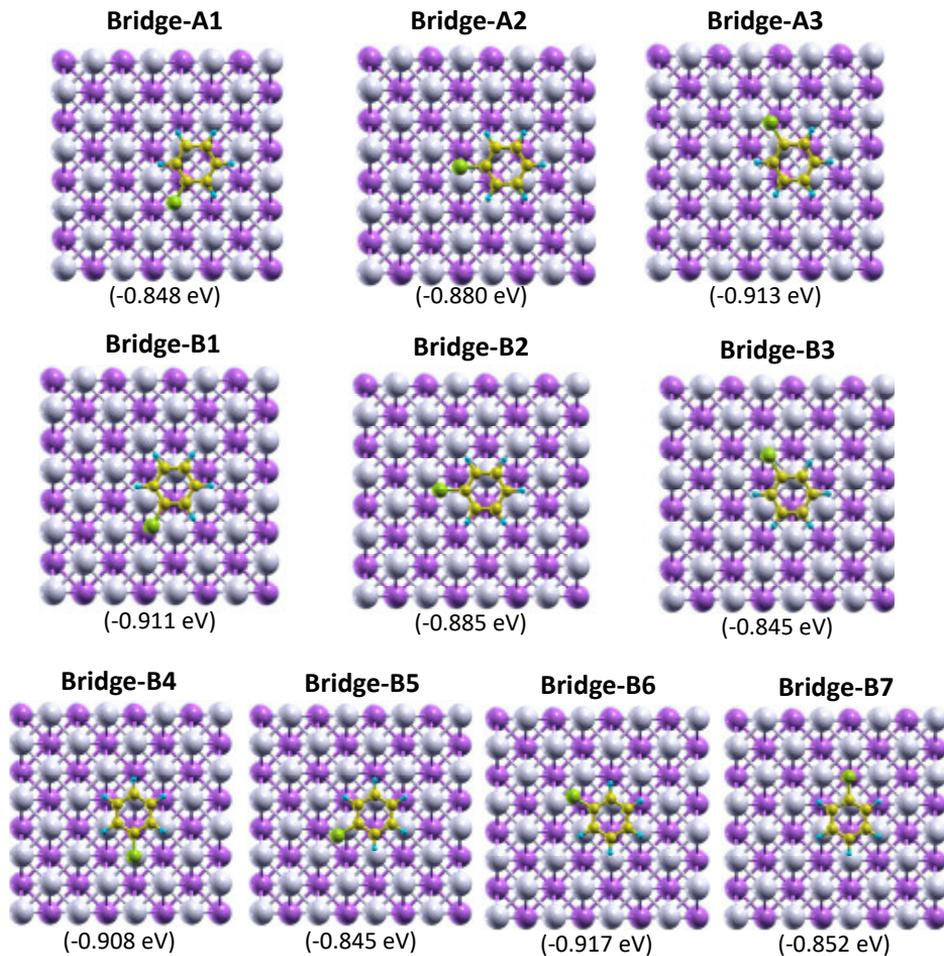


**Figura 3.B.2.** Configuraciones Hollow del clorobenceno sobre Ag(100). En esta configuración, el anillo bencénico se sitúa sobre el centro de la celda unidad de la red superficial de plata.

En las configuraciones Bridge, se colocó el anillo bencénico en el punto medio de dos tipos de enlace entre átomos de plata: en la configuración A, sobre el enlace entre dos átomos de plata de la primera capa (Bridge-A en la Figura 3.B.3 arriba) considerando tres orientaciones del átomo de cloro. En la configuración B, sobre el enlace entre un átomo de la primera capa y otro de la segunda (Bridge B en la Figura 3.B.3 en medio y abajo) considerándose siete orientaciones distintas de la molécula.

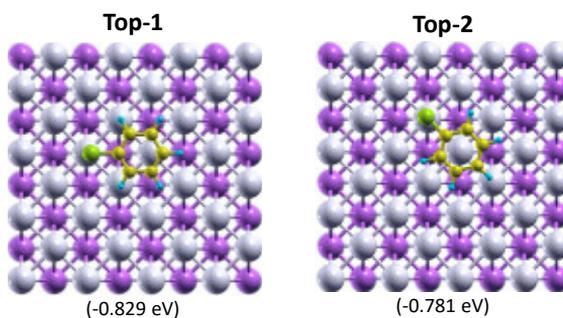
Por último, en las configuraciones Top se situó el anillo bencénico sobre un átomo de plata de la primera capa, considerándose dos orientaciones del átomo de cloro (ver Figura 3.B.4).

Las energías de adsorción calculadas de las configuraciones mencionadas anteriormente se muestran (además de debajo de cada ilustración en las Figuras 3.B.2-4) en la Tabla 3.B.2. Se puede observar que los lugares de adsorción más favorables para clorobenceno se dan en las configuraciones Hollow de la Figura 3.B.2: Hollow-1 y Hollow-2 con  $-0.948$  y  $-0.946$  eV, respectivamente. Estas configuraciones son más favorables que la configuración más estable del punto anterior (átomo de cloro en la posición Bridge  $-0.820$  eV), ver Figura 3.B.1 arriba) en  $0.127$  eV. Se puede observar que la adsorción del ClBz requiere una mayor energía de adsorción con el anillo bencénico en una configuración Top que en una Bridge, es decir,  $E_{\text{Hollow}} < E_{\text{Bridge}} < E_{\text{Top}}$ , lo que indica el orden de preferencia del clorobenceno para la adsorción.



**Figura 3.B.3.** Configuraciones Bridge del clorobenceno sobre la superficie de plata. Arriba, Bridge-A, donde el anillo bencénico se situó sobre un enlace de átomos de plata de la primera capa. En medio y abajo, Bridge-B, donde el anillo bencénico se colocó sobre un enlace entre un átomo de plata de la primera capa y otro de la segunda.

**Figura 3.B.4.** Configuraciones Top del clorobenceno sobre una superficie de Ag(100). En esta configuración, el anillo bencénico se situó sobre un átomo de plata de la primera capa, es decir, sobre un vértice de la celda unidad de la red superficial.



**Tabla 3.B.2.** Energías de adsorción de las configuraciones Hollow, Bridge y Top del anillo bencénico de la molécula clorobenceno sobre una superficie de Ag(100) ordenadas de menor a mayor.

CIBz/Ag(100)			
Posición Bz	$E_{\text{adsorción}}$ (eV)	Posición Bz	$E_{\text{adsorción}}$ (eV)
Hollow-1	-0.948	Bridge-A2	-0.880
Hollow-2	-0.946	Bridge-B7	-0.852
Bridge-B6	-0.917	Bridge-A1	-0.848
Bridge-A3	-0.913	Bridge-B5	-0.845
Bridge-B1	-0.912	Bridge-B3	-0.845
Bridge-B4	-0.909	Top-1	-0.829
Bridge-B2	-0.885	Top-2	-0.781

A la vista de los resultados, se puede concluir que los mejores lugares de adsorción de clorobenceno sobre una superficie de Ag(100) son las posiciones Hollow para el anillo bencénico. Dicha configuración Hollow-1 de la Figura 3.B.2 es la que se muestra en la Figura 3.16 del texto principal como máximo de energía de adsorción para el caso del CIBz.

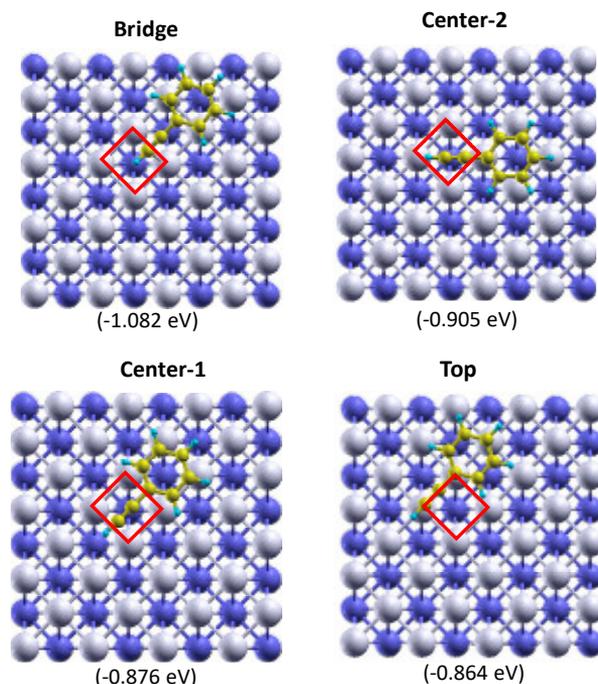
### 3.B.2. Energía de adsorción de fenilacetileno sobre una superficie de Ag(100)

En el caso de esta segunda molécula se realizaron las siguientes consideraciones: la primera, se estudió la posición del triple enlace acetilénico en las posiciones Center, Top y Bridge, sobre el cuadrado descrito por los átomos de la celda unidad de la superficie (cuadrado rojo de la Figura 3.B.5). La segunda, se consideró la posición del anillo aromático (fenil) sobre la superficie, en las posiciones Top, Bridge y Hollow (ver Figura 3.B.6-8). En todas las figuras los átomos de plata de la segunda capa son de color azul y los de la primera capa grises. Los átomos de carbono son amarillos y los de hidrógeno son verdes.

#### Adsorción del fenilacetileno considerando las posiciones Center, Top y Bridge del triple enlace acetilénico sobre la superficie Ag(100)

En este caso, se encuentran solo cuatro modos de adsorción (2 Center, 1 Top, 1 Bridge). En primer lugar, se puede observar que las energías de todos los posibles lugares de adsorción están próximas entre sí (ver Tabla 3.B.3), con una diferencia de energía entre la energía más alta y la más baja de 0.218 eV. Los resultados muestran que el mejor sitio de adsorción tiene lugar cuando el enlace acetilénico se adsorbe en la posición Bridge (ver Figura 3.B.5), con una energía de -1.082 eV. Por otro lado, la posición menos favorable se da cuando la adsorción

es en la posición Top. Hay que tener en cuenta que estos resultados son prácticamente idénticos a los obtenidos para la adsorción de clorobenceno sobre Ag (100).



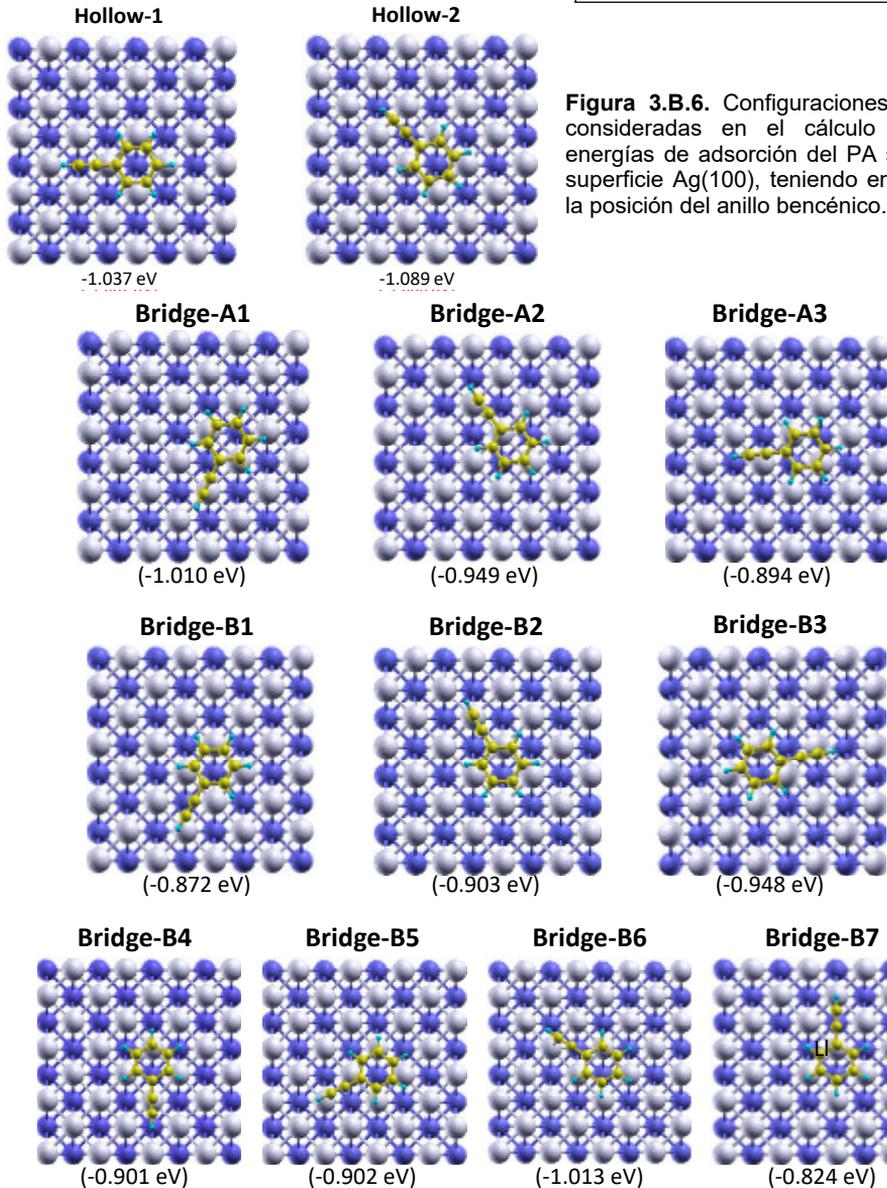
**Figura 3.B.5.** Configuraciones consideradas en el cálculo de las energías de adsorción del PA sobre la superficie Ag(100), teniendo en cuenta la posición del triple enlace acetilénico sobre la celda unidad de la superficie (cuadrado rojo).

### Adsorción del fenilacetileno considerando las posiciones Center, Top y Bridge del anillo bencénico la superficie Ag(100)

En este caso, se han considerado catorce modos de adsorción (2 Top, 2 Hollow y 10 Bridge). En estas configuraciones, el lugar menos favorable para la adsorción ocurre cuando el anillo se adsorbe en la posición Top-2, con -0.814 eV tal como muestra la Figura 3.B.8. Por otro lado, los sitios más favorables energéticamente para la adsorción son las posiciones Hollow-1 y Hollow-2, con energías de -1.037 eV y -1.089 eV, respectivamente (ver Figura 3.B.6 y Tabla 3.B.4). Las energías de adsorción en la posición de Bridge (Figura 3.B.7) están entre -1.013 eV y -0.824 eV. Por tanto, se da la progresión  $E_{\text{Hollow}} < E_{\text{Bridge}} < E_{\text{Top}}$ , tal como ocurría en el caso del clorobenceno.

**Tabla 3.B.3.** Energías de adsorción, ordenadas de menor a mayor, de las posiciones Bridge, Center y Top, para la adsorción a través del triple enlace acetilénico.

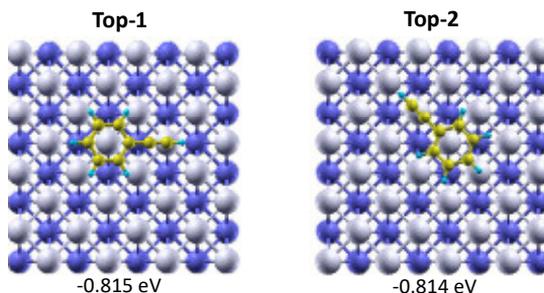
HC≡C-Ph/Ag(100)	
Posición HC≡C	E <sub>adsorción</sub> (eV)
Bridge	-1.082
Center-2	-0.905
Center-1	-0.876
Top	-0.864



**Figura 3.B.6.** Configuraciones Hollow consideradas en el cálculo de las energías de adsorción del PA sobre la superficie Ag(100), teniendo en cuenta la posición del anillo benzénico.

**Figura 3.B.7.** Configuraciones Bridge consideradas en el cálculo de las energías de adsorción del PA sobre la superficie Ag(100). Arriba, Bridge-A, donde el grupo fenil se situó sobre un enlace de átomos de plata de la primera capa. En medio y abajo, Bridge-B, donde el grupo fenil se colocó sobre un enlace entre un átomo de plata de la primera capa y otro de la segunda.

**Figura 3.B.8.** Configuraciones Top del fenilacetileno sobre una superficie de Ag(100). En esta configuración, el grupo fenil se situó sobre un átomo de plata de la primera capa, es decir, sobre un vértice de la celda unidad de la red superficial.



**Tabla 3.B.4.** Energías de adsorción de las configuraciones Hollow, Bridge y Top del anillo bencénico del fenilacetileno sobre una superficie de Ag(100) ordenadas de menor a mayor.

HC≡C-Ph/Ag(100)			
Posición HC≡C	E <sub>adsorción</sub> (eV)	Posición HC≡C	E <sub>adsorción</sub> (eV)
Hollow-2	-1.089	Bridge-B5	-0.902
Hollow-1	-1.037	Bridge-B4	-0.901
Bridge-B6	-1.013	Bridge-B3	-0.894
Bridge-B1	-1.010	Bridge-A1	-0.872
Bridge-B2	-0.949	Bridge-B7	-0.824
Bridge-A3	-0.948	Top-1	-0.815
Bridge-A2	-0.903	Top-2	-0.814

A la vista de las energías, se concluye que los mejores lugares de adsorción son las configuraciones Bridge del caso a) y Hollow del caso b) sobre la superficie de Ag(100). La configuración Hollow-2 de la Figura 3.B.6 es la que se muestra en la Figura 3.16 del texto principal como máximo de energía de adsorción para el caso del PA.

# **Apéndice 3.C**

Estimación del orden de  
desorción en los  
experimentos TPD



Los cálculos para energía de desorción del fenilacetileno (PA) y del clorobenceno (CIBz) se llevaron a cabo en colaboración con Simon K. Beaumont, siguiendo la metodología desarrollada por P. A. Redhead.<sup>1</sup>

Como se mencionó en el Capítulo 2, la ecuación de Polanyi-Wigner describe el cambio de cubrimiento en función de la temperatura ( $T$ ), el propio cubrimiento superficial ( $\theta$ ), y la energía de desorción ( $E_d$ ):

$$-\frac{d\theta}{dT} = \theta^m \frac{A}{\beta} \frac{-E_d}{RT} \quad (\text{Ecuación 3.C.1})$$

donde  $m$  es el orden de la desorción,  $A$  un factor pre-exponencial (asumido como del mismo orden de magnitud que la frecuencia de vibración molecular,  $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), la pendiente de la rampa de temperatura aplicada y  $\beta$  la constante de los gases ideales. Hay que destacar, que el orden de desorción, en principio, es un número natural.<sup>2</sup> Sin embargo, cuando los adsorbatos forman islas y se supone que la desorción se produce solo en el perímetro de estas, se obtiene un orden de desorción con  $m = 1/2$ .<sup>3</sup>

Los cálculos realizados para las energías de desorción del PA y del CIBz se han llevado a cabo suponiendo desorciones de orden  $m = 1$  y  $m = 1/2$ . La desorción de orden  $m = 1$  se ha propuesto por la forma de los picos obtenidos (ver Capítulo 2). La desorción de orden  $m = 1/2$  se ha propuesto por la baja conversión de reactivos en producto, lo cual podría ser debido a que los reactivos forman islas espontáneamente y la reacción solo se produce en la frontera de las mismas.

Para el cálculo de la energía de desorción ( $E_d$ ) de orden 1 ( $m = 1$ ) se ha usado la siguiente expresión, reportada por P. A. Redhead.<sup>1</sup>

$$E_d = \theta_p \left( \ln \left( \frac{AT_p}{\beta} \right) - 3.46 \right) \quad (\text{Ecuación 3.C.2})$$

Donde  $R = 1.98 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_p$  es la temperatura del pico,  $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  y  $\beta = 3 \text{ K/s}$ . Debido a que la exactitud de la medida de la temperatura del monocristal en el equipo usado para aplicar la rampa de temperatura es de varios grados y que estos cálculos son para comprobar si hay un grado de acuerdo razonable con los cálculos DFT,<sup>2</sup> los valores de los picos de temperatura se han redondeado a 200 K y 180 K, para el PA y el CIBz, respectivamente. Los valores de  $T_p$  usados para cada molécula y el resultado de las energías de desorción se muestran en la Tabla 3.C.1 (ya que la energía de desorción, por definición, está asociada a la desorción de una única molécula). Para el cambio de unidades en las energías de desorción se ha usado que  $1 \text{ eV} = 26.07 \text{ Kcal/mol}$ .

**Tabla 3.C.1.** Valores usados para los cálculos de las energías de desorción de orden 1 y resultado de los mismos.

Molécula	$T_p$ (K)	$E_d$ (Kcal/mol)	$E_d$ (eV)
PA	200	12.15	0.53
CIBz	180	10.89	0.47

La energía de desorción de orden  $\frac{1}{2}$  ( $m = \frac{1}{2}$ ) se estimó también con la Ecuación 3.C.2. Para verificar que esta aproximación es válida, se reprodujo el espectro TPR de la desorción de orden  $\frac{1}{2}$  y se observó la diferencia con lo observado experimentalmente. Si el espectro reproducido para la desorción de orden  $\frac{1}{2}$  no difiere considerablemente (en la temperatura del máximo y forma del pico) del espectro obtenido experimentalmente, indicaría que dicha aproximación es válida. Realizar un cálculo más exacto de la energía de desorción de orden  $\frac{1}{2}$  requeriría modelos y cálculos mucho más complejos junto con el uso del método de Monte Carlo.<sup>4,5</sup>

Para comparar los picos teóricos que se obtienen a partir de esta energía de desorción, se ha representado la tasa de desorción y, de forma adicional, el cubrimiento en función de la temperatura. Esto se ha llevado a cabo a partir de la integración numérica de la ecuación de Polanyi-Wigner (Ecuación 3.C.1), pasando de incrementos infinitesimales a incrementos finitos, como se muestra en las expresiones siguientes:

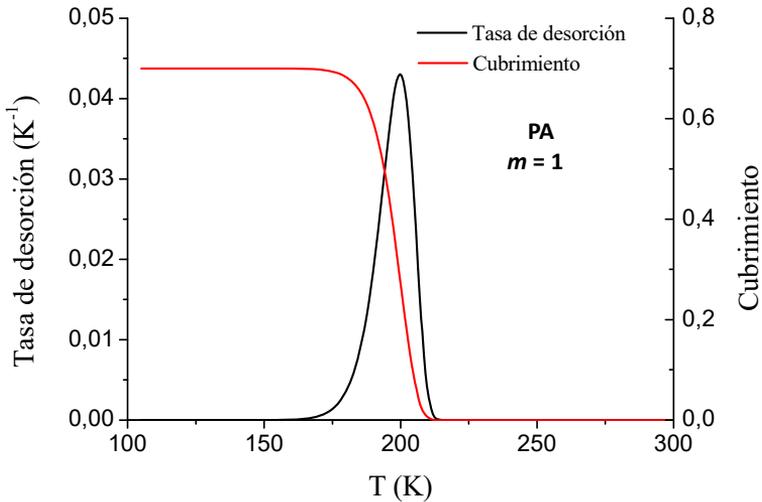
$$-\frac{\Delta\theta}{\Delta T}\Big|_n = \theta_n^m - \frac{E_d}{RT_n} \rightarrow \theta_{n+1} = \theta_n - \theta_n^m - \frac{E_d}{RT_n} \cdot \Delta T$$

Donde el subíndice  $n$  que acompaña a las magnitudes indica el valor de las mismas a la temperatura  $T_n$ . Conocidos los valores de las constantes  $m$ ,  $\theta_0$ ,  $\theta_0$  y  $E_d$ , las condiciones iniciales  $\theta_0$  y  $\theta_0$ , y los incrementos de temperatura  $\Delta T$ , se puede calcular la tasa de desorción  $\frac{\Delta\theta}{\Delta T}\Big|_n$  y el cubrimiento  $\theta_n$  para cada temperatura  $T_n = T_0 + \Delta T \cdot n$ .

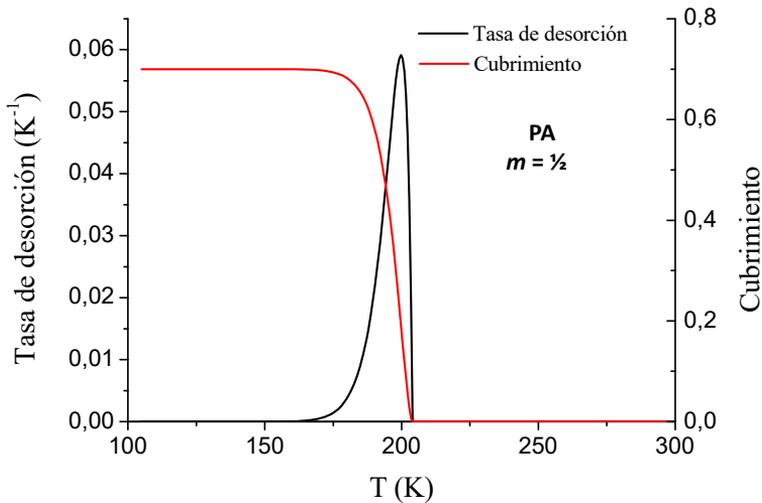
Las representaciones de los picos de acuerdo a la ecuación de Polanyi-Wigner (usando incrementos finitos) correspondientes a las desorciones del PA de orden  $m = 1$  y  $m = \frac{1}{2}$  se muestran en la Figura 3.C.1 y 3.C.2, respectivamente. En ambas representaciones se han usado las mismas constantes, condiciones iniciales e incremento de temperatura, excepto, como es obvio, los valores de  $m$  que son diferentes para cada tipo de desorción. Los valores utilizados se muestran en la Tabla 3.C.2.

**Tabla 3.C.2.** Valores usados para las representaciones de los picos.

$(s^{-1})$	(K/s)	(Kcal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\theta_0$	$\theta_0$ (K)	$\Delta T$ (K)
$1.0 \cdot 10^{13}$	3	$1.98 \cdot 10^{-3}$	0.7	105	0.6
$m = 1$	$E_d = 12.15$ Kcal/mol		$m = \frac{1}{2}$	$E_d = 12.15$ Kcal/mol	

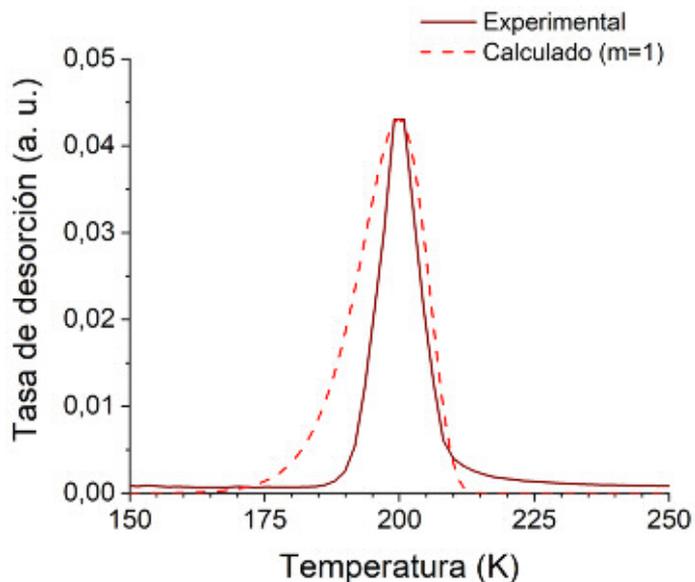


**Figura 3.C.1.** Pico de desorción de orden 1 para el PA obtenido a partir de la energía calculada.

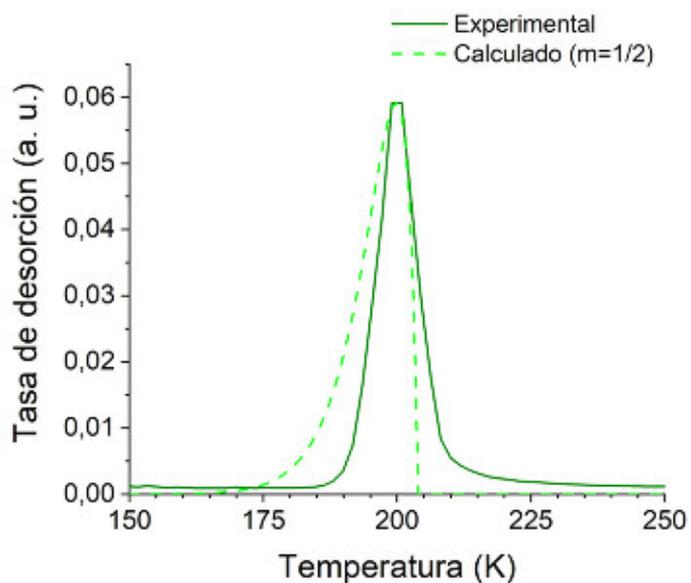


**Figura 3.C.2.** Pico de desorción de orden 1/2 para el PA obtenido a partir de la energía calculada.

Se han comparado el pico experimental con los calculados, comprobándose que la caída inicial del pico experimental a partir del máximo se encuentra entre los calculados. Como se muestra en las Figuras 3.C.3 y 3.C.4 para los órdenes de desorción 1 y 1/2 respectivamente.



**Figura 3.C.3.** Espectros TPD de fenilacetileno experimental (curva continua) y calculado (curva discontinua) para un orden de desorción  $m=1$ .



**Figura 3.C.3.** Espectros TPD de fenilacetileno experimental (curva continua) y calculado (curva discontinua) para un orden de desorción  $m=1/2$ .

## Bibliografía

1. Redhead, P. A. Thermal desorption of gases. *Vacuum* **12**, 203–211 (1962).

2. Kolasinski, K. W. *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. (Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2008).
3. Lombardo, S. J. & Bell, A. T. A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **13**, 3–72 (1991).
4. Kreuzer, H. J. & Payne, S. H. Chapter 3. Theories of the adsorption-desorption kinetics on homogeneous surfaces. in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 104 153–200 (Elsevier, 1997).
5. Kreuzer, H. J. & Payne, S. H. Nonequilibrium thermodynamics of a two-phase adsorbate. *Surf. Sci.* **198**, 235–262 (1988).



# Apéndice 5.A

Calibración del espesor de los depósitos de ftalocianina de zinc realizados en el sistema XPS y STM



El espesor de ftalocianina de zinc (ZnPc) depositada sobre las diferentes superficies se transformaron desde el valor suministrado por la microbalanza de cristal de cuarzo a monocapas (ML). Puesto que la geometría de ambos equipos es diferente, se ha realizado una calibración distinta para cada sistema.

### 5.A.1. Sistema XPS

Para estimar la conversión de las unidades de espesor de ftalocianina depositada de angstroms en balanza (Å) a monocapas (ML) sobre las distintas superficies, se ha procedido de la siguiente manera:

Mediante STM se midió la densidad superficial de moléculas, que se disponían acorde a una red cuasi-cuadrada con  $a=1.44$  nm y  $b=1.47$  nm ( $\alpha = 0.47$  °). Sabiendo la superficie de la muestra (en nuestro caso  $S = 1.46$  cm<sup>2</sup> =  $1.46 \cdot 10^{14}$  Å<sup>2</sup>) se puede estimar el número de moléculas en una ML,  $1 \text{ ML} = \alpha \cdot S = 6.9 \cdot 10^{13}$  moléculas. Midiendo el número de moléculas presente en nuestra superficie, podremos tener una estimación del número de monocapas y, con ello, una conversión directa con la lectura del espesor de la microbalanza de cristal de cuarzo.

La ley de Beer-Lambert relaciona la absorbancia de una disolución a una longitud de onda dada ( $\lambda$ ) con el coeficiente absorción molar ( $\epsilon$ ), la concentración ( $C$ ) y la longitud que atraviesa la luz en la disolución ( $l$ ) de una forma lineal:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Por lo tanto, si se conoce  $\epsilon$  y  $l$ , y se mide  $A$ , se puede deducir la concentración de la misma, y a partir de ella el número de moléculas que alberga en un volumen determinado. Con esto, para obtener la cantidad de moléculas y relacionarlo con el espesor en balanza, se han realizado los siguientes pasos: i) Se ha depositado una cantidad de ZnPc sobre la muestra (medida en espesor en balanza), ii) estas se han disuelto en 10 mL de tetrahidrofurano (THF), iii) se ha medido el espectro de absorbancia en el rango ultravioleta-visible de dicha disolución, iv) se ha usado la ley de Beer- Lambert para calcular su concentración, y v) con la concentración y el volumen se ha calculado el número de moléculas en la disolución, que son las mismas que se habían depositado en el paso i), asumiendo que todas las moléculas de la superficie se han disuelto.

El coeficiente de absorción molar  $\epsilon$  de la ZnPc disuelta en diferentes disolventes ha sido reportado por otros investigadores.<sup>1</sup> A partir de este trabajo, se ha estimado  $\epsilon$  (en el máximo de absorción) para la ZnPc disuelta en THF como el promedio de los coeficientes de absorción de ZnPc en otros disolventes cuyos espectros de absorción son similares, los cuales han sido DMSO ( $2.1 \cdot$

$10^5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), DMF ( $2.7 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) y DMAC ( $2.0 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), obteniéndose para el THF  $\epsilon = 2.3 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  a 666 nm.

Con esto, ya se puede estimar la conversión de espesor en balanza a monocapas. En nuestro caso, se depositaron 320 Å sobre una superficie de Ag(100), la disolución de ZnPc en THF (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.9\%$ ) tenía un volumen  $V = 10 \text{ mL} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$  y el camino óptico de la cubeta utilizada era de  $d = 1 \text{ cm}$ . La absorbancia se midió con el espectrómetro UV-visible Cary 100 de la empresa VARIAN, en el que se obtuvo que en el máximo de absorción para THF a 666 nm, la absorbancia fue  $A = 0.2248$  (la absorbancia no tiene unidades, puesto que  $A = -\log(T)$ , donde  $T = I/I_0$  es la transmitancia, e  $I_0$  son las intensidades del haz tras atravesar la disolución y la referencia, respectivamente). Con esto se obtuvo una concentración  $C = 9.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  y un número de moléculas  $N = 9.8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 5.9 \cdot 10^{15}$  é. Por último, dividiendo entre el número de moléculas que posee una monocapa, se obtienen 85. Con esto ya se tiene una estimación de la conversión entre espesor en balanza y monocapas:  $320 \text{ Å} = 85 \text{ ML} \Rightarrow 1 \text{ ML} = 3.7 \text{ Å}$

## 5.A.2. Sistema STM

En este caso la estimación de la conversión fue mucho más simple. Se fueron depositando pequeñas cantidades de ZnPc sobre la superficie de Ag(100) hasta observar directamente, mediante STM, que se había completado una monocapa, lo cual ocurrió con un espesor en balanza de 7.5 Å. Con esto se tiene directamente la conversión,  $1 \text{ ML} = 7.5 \text{ Å}$ .

## Bibliografía

1. Ghani, F., Kristen, J. & Riegler, H. Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents. *J. Chem. Eng. Data* **57**, 439–449 (2012).

En esta tesis se han realizado estudios fundamentales de procesos físico-químicos entre superficies metálicas monocristalinas, en concreto Ag(100) en condiciones de ultra alto vacío, y moléculas orgánicas o metal-orgánicas de interés en distintos campos, tales como la electrónica, catálisis, biotecnología y fotónica, entre otros. Se han estudiado dos tipos de reacciones químicas catalizadas por dicha superficie, la de acoplamiento de Sonogashira y de Glaser-Hay, así como reacciones inducidas mediante tratamientos con plasmas. El estudio realizado en esta tesis no solo ha arrojado luz desde el punto de vista fundamental de reacciones y procesos en superficie, sino que ha servido para proponer nuevas vías para su optimización.

