



CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Artículo original de investigación

Moléculas orgánicas adsorbidas sobre superficies metálicas: formación de nanoestructuras y evaluación de sus propiedades físicoquímicas

Mayra Paulina Hernández Sánchez ^{1,4} <https://orcid.org/0000-0003-4055-6401>

Ransel Barzaga Guzmán ^{1,2} <https://orcid.org/0000-0001-6253-6343>

Gema Navarro Marín ¹ <https://orcid.org/0000-0002-4931-3695>

Javier Alberto Martínez Pons ¹ <https://orcid.org/0000-0003-0257-4721>

Sergio Díaz Tendo Victoria ² <https://orcid.org/0000-0001-6253-6343>

Oswaldo Lázaro Estévez Hernández ¹ <https://orcid.org/0000-0002-8522-4729>

José Alfredo Herrera Isidró ¹ <https://orcid.org/0000-0003-2244-7180>

Mario Humberto Farías Sánchez ³ <https://orcid.org/0000-0002-6726-3804>

Osmel Cruzata Montero ¹ <https://orcid.org/0009-0001-4828-196X>

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de la Habana. La Habana, Cuba

² Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

³ Departamento de Físicoquímica de Nanomateriales. Centro de Nanociencia y Nanotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad México, México

⁴ Academia de Ciencias de Cuba. La Habana, Cuba

*Autor para la correspondencia: hernandezmayra688@gmail.com

RESUMEN

Editor

Lisset González Navarro
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

Traductor

Darwin A. Arduengo García
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

Introducción: Se fabricaron nanoestructuras basadas en la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas. Las moléculas seleccionadas para la formación de las nanoestructuras fueron la sal sódica de ditiocarbamato de piperazina ($\text{Na}_2[\text{DTCPz}]$) y derivados de tiourea: 1-(2-furoil)-3-feniltiourea (T1); 1-(2-furoil)-3-(*m*-trifluorometilfenil)tiourea (T4) y 1-(2-furoil)-3-*o*-toliltiourea (T6). **Objetivos:** Evaluar candidatos moleculares para fabricar nanoestructuras con reproducibilidad, estabilidad y acoplamiento entre las propiedades electrónicas y moleculares, útiles en aplicaciones tecnológicas. **Métodos:** Las nanoestructuras se sintetizaron por inmersión del sustrato metálico en una disolución de derivados de moléculas durante 24 horas. Las propiedades estructurales, físicas y químicas de las nanoestructuras fueron descritas mediante microscopía de barrido por efecto túnel, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y teoría del funcional de densidad. **Resultados:** La formación de las fases de azufre, debido a la descomposición de $\text{Na}_2(\text{dtpz})$, durante el proceso de adsorción sobre sustratos de Au (100) fue analizada mediante microscopía de barrido por efecto túnel y teoría del funcional de densidad. Los resultados explicaron la coexistencia de patrones cuadrados formados por 8 (octámeros) y 6 (hexámeros) átomos de azufre, producidos por la expansión y contracción de regiones en la superficie de Au (100). En particular, para las nanoestructuras formadas por los derivados de tiourea, las imágenes de microscopía de barrido por efecto túnel y los resultados espectroscopía de fotoelectrones de rayos X confirmaron la adsorción de T1 y T4 sobre Au (111) y la descomposición de la T6 en las conocidas

fases de azufre: octámeros y hexámeros. **Conclusiones:** Estos resultados permitieron una mejor comprensión de la interacción de moléculas organosulfuradas con la superficie de oro, abriendo el camino a potenciales aplicaciones en biosensores, sensores atmosféricos, dispositivos optoelectrónicos, control de la contaminación de iones pesados, conversión de energía y el desarrollo de nuevos medicamentos.

Palabras clave: tioureas; ditiocarbamatos; microscopía por efecto túnel; espectroscopía de fotoelectrones de rayos X; teoría del funcional de densidad

Organic molecules adsorbed on metallic surfaces: nanostructures formation and evaluation of their physic and chemical properties

ABSTRACT

Introduction: Nanostructures were manufactured by adsorbing organic molecules on metal surfaces. The molecules selected for the formation of the nanostructures were: thiourea derivatives 1-(2-furoil)-3-phenylthiourea (T1), 1-(2-furoil)-3-(m-trifluoromethylphenyl)thiourea (T4), 1-(2-furoil)-3-o-toliltiourea (T6) and the sodium salt of piperazine dithiocarbamate [Na₂ (DTCPz)]. **Objective:** To evaluate molecular candidates for manufacturing nanostructures with reproducibility, stability and coupling between electronic and molecular properties, useful in technological applications. **Methods:** They were obtained nanostructures by the immersion of the metallic substrate in the solution of the molecules for 24 hours. They were used scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory to describe the structural, physical and chemical properties of the nanostructures. **Results:** The formation of sulfur phases, due to the decomposition of Na₂ (DTCPz) molecules, during the adsorption process on Au(100) substrates was analyzed by density functional theory and scanning tunneling microscopy. These results explained the coexistence of quasi-rectangular patterns formed by eight (octamers) and six (hexamers) sulfur atoms produced by the expansion and contraction of regions on the Au(100) surface. In particular, for the nanostructures formed by thiourea derivatives the images of scanning tunneling microscopy and the results of X-ray photoelectron spectroscopy confirm the adsorption of T1 and T4 on Au(111) and the decomposition of T6 into the well-known sulfur phases: octamers and hexamers. **Conclusions:** A better understanding of the interaction between organosulfur molecules and the gold surface, which in turn favored the development of new potential applications in biosensors, atmospheric sensors, optoelectronic devices, control of heavy ion contamination, energy conversion and medicines.

Keywords: thioureas; ditiocarbamates; tunneling microscopy; X-ray photoelectron spectroscopy; density functional theory

INTRODUCCIÓN

La arquitectura molecular en superficies metálicas es un método versátil para obtener nanoestructuras complejas con forma, composición y propiedades funcionales específicas, dando lugar a prometedoras aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, crear materiales útiles para aplicaciones específicas requiere de la comprensión de las interacciones que ocurren entre una molécula y la superficie sólida con su entorno.

Las moléculas orgánicas, ya sean moléculas individuales aisladas o formando autoensamblajes moleculares (SAM), han atraído considerable atención para la creación de tales nanoestructuras debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas y facilidad de procesamiento. Una ventaja interesante de las moléculas orgánicas es la posibilidad de incluir sustituyentes con diferentes características electrónicas y estéricas que modulen las propiedades del núcleo funcional, de esta manera

puede ser modificada la naturaleza de la interacción con el ambiente circundante, abriendo así nuevas alternativas para investigaciones básicas y aplicaciones tecnológicas.

Las moléculas organosulfuradas, tales como la $\text{Na}_2(\text{dtcpz})$ y los derivados de tiourea T1, T4 y T6, presentan diferente afinidad con el sustrato metálico. Lo anterior se debe a los efectos electrónicos y estéricos particulares inducidos por los sustituyentes, los cuales modulan las propiedades del núcleo funcional y por tanto, la naturaleza de la interacción con el sustrato metálico. Estos derivados, en específico, incluyen sustituyentes con diferentes efectos electrónicos sobre el grupo fenilo unido al nitrógeno 3, tomando como referente la T1 que tendría un comportamiento intermedio. Así, en la T4 estaría presente el efecto electroceptor del grupo trifluorometilo (CF_3), mientras que en el compuesto T6 se observaría el efecto electrodonor del grupo metilo (CH_3).

Aunque la interacción Au-S ha sido ampliamente estudiada, todavía persisten algunos aspectos controversiales que no han sido explicados completamente, incluido el mecanismo de adsorción, ⁽¹⁾ la determinación de los sitios donde ocurre y la posible disociación de estas moléculas en la superficie del sustrato, que involucra la ruptura del enlace S-C. ⁽²⁾ La descomposición de las moléculas y la adsorción del azufre dependen de una variedad de factores, que incluyen las propiedades químicas, electrónicas y estéricas de las moléculas precursoras, los disolventes empleados (pueden ser alcoholes, bases, ácidos), las fuerzas de interacción intermolecular en la solución, que permiten (o no) una mayor interacción entre sus átomos y el sustrato, y la fuerza de los enlaces S-C. ^(3,4)

La inmersión de sustratos metálicos dentro de una solución de moléculas organosulfuradas durante 24 horas induce la formación de una monocapa molecular ordenada, con moléculas enlazadas al sustrato por la desprotonización del átomo de azufre. Sin embargo, en algunos casos las moléculas no logran una adecuada solubilidad y precipitan sin dar oportunidad a la adsorción. Por eso otros métodos alternativos como la sublimación, la evaporación y la deposición electroquímica, han sido usadas para anclar moléculas sobre superficies metálicas. Los grandes avances de la instrumentación en la ciencia de superficie, como el caso del microscopio de barrido por efecto túnel (STM) con su habilidad de nanofabricación, han aumentado significativamente nuestra capacidad de mejorar las composiciones de la superficie y los ordenamientos moleculares de las nanoestructuras.

En este trabajo fueron seleccionadas como moléculas organosulfuradas la $\text{Na}_2(\text{dtcpz})$ y 3 derivados de tiourea (figura 1), con el objetivo de evaluar candidatos moleculares para

fabricar nanoestructuras con reproducibilidad, estabilidad y acoplamiento entre las propiedades electrónicas y moleculares, útiles en aplicaciones tecnológicas.

MÉTODOS

Preparación de sustratos de oro: Como sustratos se utilizaron monocristales de Au(100) y policristales con terrazas monocristalinas, debido a la afinidad existente entre el azufre y el oro. Los sustratos monocristalinos de Au(100) fueron suministrados por MaTeck Inc. (Hsinchu, TW), con 12 mm de diámetro y los policristalinos fueron suministrados por Arandee (Auckland, NZ). Los sustratos se recoció en una llama de butano durante 3 min para producir la reconstrucción de la superficie Au(100) en el monocristal y de las terrazas con orientación Au(111) en el policristal.

Preparación de las nanoestructuras: Preparación de las nanoestructuras formadas por sal sódica de ditiocarbamato de piperazina ($\text{Na}_2[\text{dtcpz}]$) y Au(100). Las disoluciones de $(\text{dtcpz})^{2-}$ se prepararon disolviendo 0,4 g de $\text{Na}_2(\text{dtcpz})$, en 10 mL de una solución de NaOH 1 M. Los sustratos de Au(100) y Au(111) se sumergieron en las disoluciones de $(\text{dtcpz})^{2-}$ durante 24 h y posteriormente se secaron en una corriente de N_2 .

Preparación de las nanoestructuras formadas por derivados de tioureas y Au(111): las disoluciones etanólicas 32 mM se obtuvieron con 0,16 moles de los derivados de tioureas (tabla 1) disueltos en 5 mL de etanol absoluto (Sigma Aldrich). Las mezclas se agitaron hasta lograr la disolución total de los compuestos. El flameo de los sustratos de oro con llama de butano durante 3 min produjo terrazas planas con una orientación preferencial (111). Posteriormente los sustratos metálicos fueron sumergidos en la disolución etanólica durante 24 h a temperatura ambiente y finalmente fueron enjuagados con abundante agua destilada y secados en una corriente de nitrógeno.

Técnicas de caracterización de las nanoestructuras: Las imágenes de STM, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y los análisis teóricos por teoría del funcional de densidad (DFT) fueron los métodos fundamentales para lograr la caracterización físicoquímica de los materiales nanoestructurados. Las imágenes de alta y baja resolución de las moléculas adsorbidas sobre los sustratos de Au(111) se obtuvieron en un STM al aire. ⁽⁵⁾ Las puntas de tungsteno fueron fabricadas utilizando un método electroquímico. ⁽⁶⁾ El procesamiento de las imágenes fue realizado por el software WSxM de Nanotec Electrónica. ⁽⁷⁾ Un sistema SPECS formado por el analizador hemisférico PHOIBOS 150 WAL85 de 150 mm de radio medio constituyó el equipamiento fundamental para la obtención de los espectros de XPS de las moléculas adsorbidas sobre los sustratos de Au(111). La línea K de un ánodo de aluminio

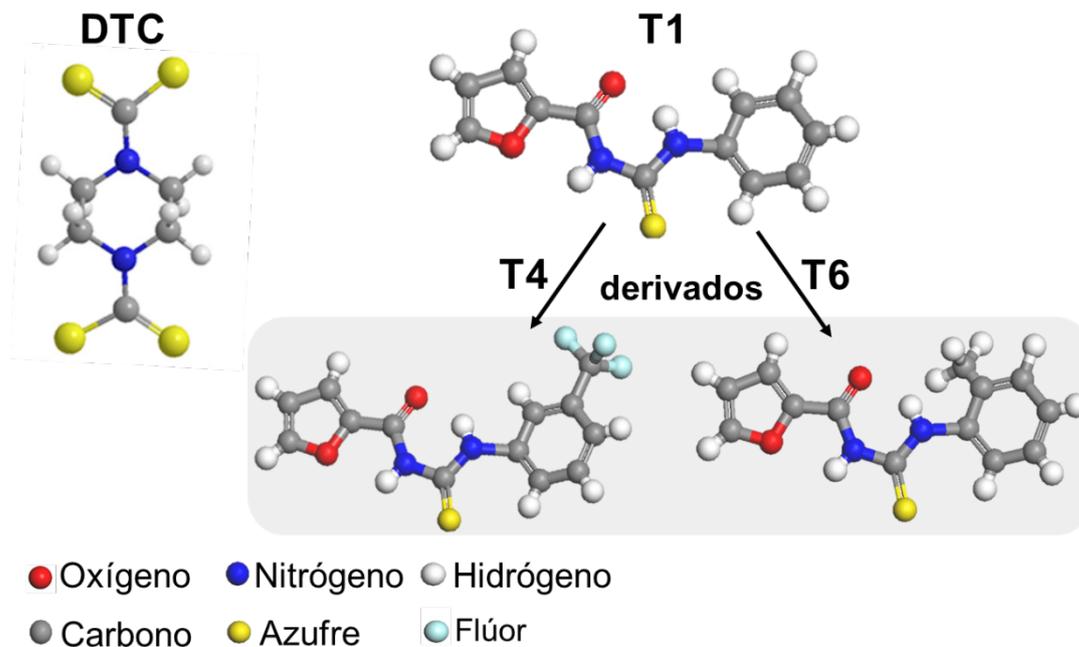


Fig. 1. Esquema de la sal sódica de ditiocarbamato de piperazina ($\text{Na}_2[\text{dtpcz}]$) y los derivados de tiourea: 1-(2-furoil)-3-feniltiourea (T1), 1-(2-furoil)-3-(m-trifluorometilfenil)tourea (T4) y 1-(2-furoil)-3-o-toliltiourea (T6)

de 1486,6 eV de energía, proveniente del monocromador de rayos X-FOCUS 500 fue la fuente de radiación empleada en el análisis espectroscópico. La calibración de la escala de energías empleó los picos de Au 4f7/2 y de Cu 2p3/2 con energías de amarre de 84,0 eV y 932,7 eV, respectivamente. El pico de Au 4f 7/2 a 84,0 eV sirvió de referencia energética en la corrección de los cambios debidos a los corrimientos de carga. La sustracción integrada del fondo tipo Shirley fue empleada en cada espectro de alta resolución. El mejor ajuste con los valores experimentales fue una combinación de las funciones Gaussiana/Lorentziana (relación 70/30). Para el procesamiento de los espectros se utilizaron los programas CasaXPS y Origin 9.

Métodos computacionales: Los cálculos periódicos de DFT se realizaron utilizando el paquete de simulación Vienna ab initio (VASP 5.4.4). (8,9)

RESULTADOS

Nanoestructuras formadas por $\text{Na}_2(\text{dtpcz})$ y Au(100)

En las imágenes de STM de las nanoestructuras formadas por $\text{Na}_2(\text{dtpcz})$ publicadas es posible observar bicapas de átomos de azufre formadas por una primera capa de un patrón cuasicuadrado de 4 átomos de azufre (tetrámero) y una segunda capa de arreglos cuasirectangulares formados por 8 átomos (octámero).⁽⁴⁾ En coexistencia con estas bicapas se observó otro arreglo cuasirectangular de 6 átomos de azufre.

Un análisis por DFT permitió explicar satisfactoriamente la existencia de ambos arreglos. Durante el proceso de adsorción del $\text{Na}_2(\text{dtpcz})$ sobre Au(100), la molécula sufrió una descomposición y se adsorbieron solamente patrones de azufre por la superficie. Este fenómeno ha sido informado con anterioridad por otros autores.^(10,11) El levantamiento de

Tabla 1. Valores de las masas molares de los derivados de tiourea y de las masas empleadas en la preparación de las disoluciones

Moléculas	Masa Molar (g mol ⁻¹)	Masa (± 0,1 mg)
C ₁₂ H ₁₀ O ₂ N ₂ S (T1)	246	39,2
C ₁₃ H ₁₂ O ₂ N ₂ S (T6)	260	41,4
C ₁₃ H ₉ O ₂ N ₂ SF ₃ (T4)	314	50,0

la reconstrucción hexagonal de Au(100) durante la adsorción de azufre provoca una rugosidad en la superficie formada por islas, terrazas y vacancias con una periodicidad de (1×1) .^(4,12)

Un estudio teórico previo basado en la Teoría funcional de la densidad corregida por dispersión (D-DFT) resuelve la distorsión de la estructura de azufre $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ considerando un mecanismo de expansión superficial de las islas, donde la fuerte quimisorción de átomos de azufre en la isla provoca el movimiento lateral de los átomos de oro, expandiendo el enlace Au-Au. (13) Bajo este enfoque estos autores reproducen, con más exactitud, la distancia azufre-azufre observada experimentalmente mediante STM. (4) El aumento de la distancia Au-Au permite la formación de los octámeros para altos cubrimientos de azufre. Un esquema de la formación de la bicapa con octámeros encima de tetrámeros en las islas puede verse en la figura 2 izquierda. Sin embargo, el mecanismo de expansión solo tuvo en cuenta la isla en la superficie (1×1) -Au(100), mientras que la terraza y la vacancias no se consideraron en este estudio. La descripción realista de la adsorción de azufre en superficie rugosa (1×1) -Au(100) incluyó la formación del patrón de 6 átomos de azufre (hexámeros) observados anteriormente por STM. (4)

La figura 2 derecha muestra los modelos de hexámeros tras la optimización de dímeros de azufre dispuestos en una forma rectangular. A la izquierda se colocaron 2 dímeros de azufre (A y B) a lo largo de la dirección [010] y los otros dímeros (C) a lo largo de la dirección [001]. Los dímeros A y B tenían un átomo de azufre unido a la superficie de la terraza y el otro por encima de ella; en cambio, el dímero C estaba directamente en la superficie de la terraza. Además, el átomo de azufre del dímero A y B unido a la superficie fue adsorbido casi en la posición del puente, mientras que el dímero C estaba cerca de la posición superior. (14)

Nanoestructuras formadas por derivados de tioureas y Au(111)

La figura 3 muestra imágenes de STM de las moléculas T1, T4 y T6. Las imágenes de T1 y T6 presentaron una estructura muy diferente. La imagen correspondiente a la T1 mostró una superficie rugosa con arreglos moleculares poco definidos. Sin embargo, para la T6 se observó una superficie lisa con pliegues, donde solo se pudo distinguir algún tipo de estructura utilizando una resolución alta.

La figura 4 muestra los espectros de XPS de alta resolución del S 2p, N 1s y O 1s de los derivados de tiourea: las regiones S 2p de los espectros de alta resolución de XPS de T1 y T4 estaban compuestas por 2 picos asimétricos. Cada pico contenía los dobletes S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2}. El componente principal de S 2p para T1 y T4 fue S2, con energías de amarre de $161,8 \pm 0,2$ eV y $162,1 \pm 0,2$ eV respectivamente, debido a la adsorción de la molécula sobre la superficie de oro. (15,16) El fuerte enlace covalente entre el átomo de azufre y la superficie es característico de una quimisorción sobre la superficie Au(111). La otra componente S3, con valores de energía de amarre a $164,0 \pm 0,2$ eV para T1 y $164,3 \pm 0,2$ eV para T4 provino probablemente de moléculas no ligadas a la superficie, o formando multicapas directamente. (17)

La ventana de alta resolución de S 2p para T6 mostró la energía de amarre del pico más prominente en el espectro como S1, es decir, la componente S 2p 3/2 a $161,3 \pm 0,2$ eV resulta de la adsorción de átomos de azufre aislados (S monomérico) sobre la superficie de oro. (3,17) La componente S2 a $162,1 \pm 0,2$ eV fue asociada a la formación de azufre polimérico, que fueron confirmados por los arreglos atómicos de azufre sobre la superficie de oro observados en las imágenes STM (ver figura 3). (3,18) Para este caso la energía

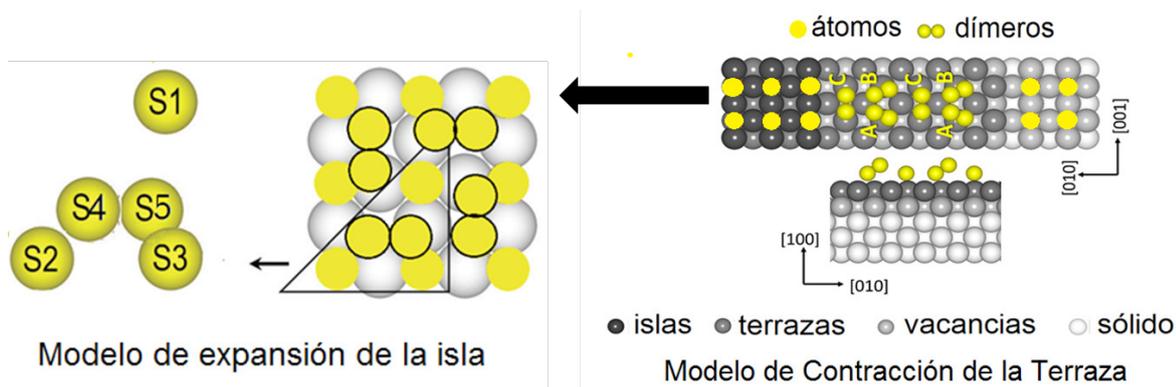


Fig. 2. Modelo expansión, donde se observa el arreglo de bicapas. Modelo de expansión donde se observa la estructura de 6 átomos en una terraza contraída

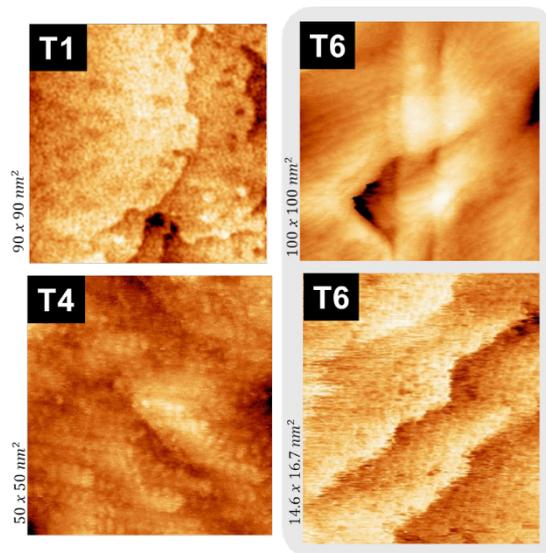


Fig. 3. Imágenes de STM de T1(100 x 100 nm²), T4 (50 x 50nm²), T6 (14,6 x 14,6 nm²) y T6(14,6 x 16,7nm²)

más alta de S 2p 3/2, 163,8 eV, se ha asociado a la formación de multicapas de azufre. ^(3,19)

La descomposición de la molécula T6 se atribuyó al mayor carácter nucleofílico del átomo de azufre debido al efecto electrodonador del grupo metilo en posición orto. Este hecho produjo una interacción más fuerte entre el átomo de azufre

producida por la descomposición química del núcleo tioureido y la superficie de oro.

El espectro de N 1s mostró la deconvolución de 2 picos bien ajustados para T1 y 3 para T4. La energía de amarre del pico más intenso cercano a 400 ± 0,2 eV fue asignada al nitrógeno unido al grupo fenilo (N3) en T1 y T4. En el caso

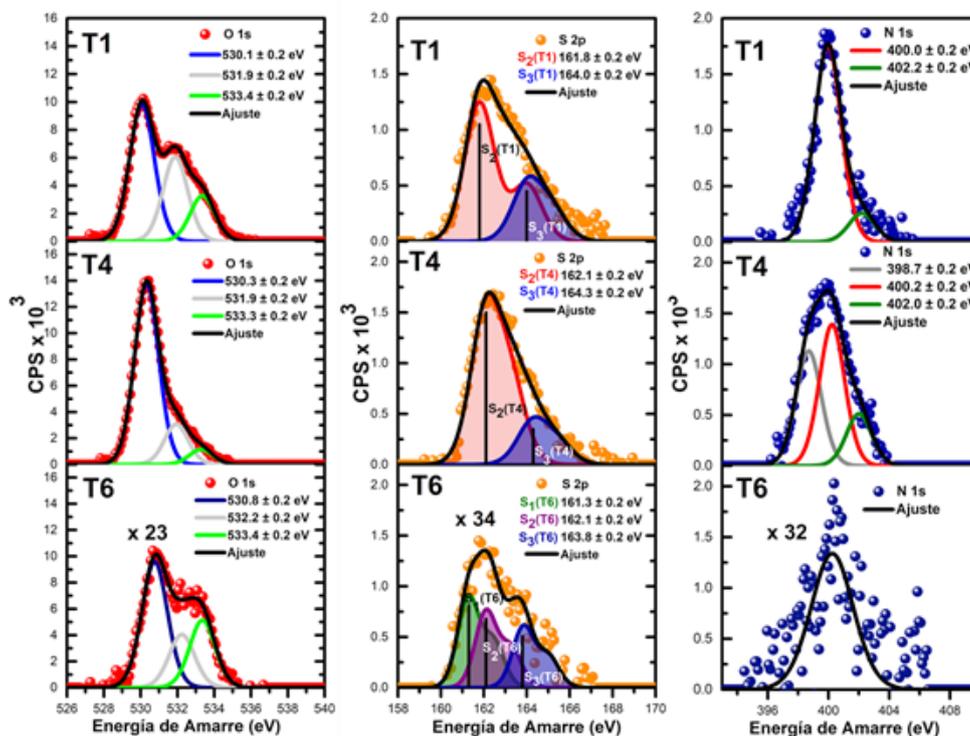


Fig. 4. Espectros de alta resolución de XPS de O 1s, S 2p y N 1s para T1, T4 y T6

de T4 esto se produjo en aquellas moléculas que sufrieron la degradación del grupo electroceptor (CF_3). La energía correspondiente a $402,2 \pm 0,2$ eV fue asignada al nitrógeno unido al grupo 2-furoilo (N1) tanto para T1 como T4. La energía de amarre de $398,7 \pm 0,2$ eV en T4 correspondió al átomo N3 para aquel grupo de moléculas que conservaron el grupo trifluorometil.

El pico asociado a N 1s en la T6 mostró poca intensidad y definición de la señal, por lo que no fue posible identificar su posición ni el número de especies exactas que lo componen. Esto pudo explicarse por la escasa presencia de moléculas aisladas o fragmentos de ellas, adsorbidas sobre la superficie y fue consecuente con el espectro de S 2p y las imágenes de T6 (ver figura 3), donde solo se observó azufre sobre la superficie.

El espectro de alta resolución de O 1s reveló la presencia de tres especies de oxígeno para cada molécula (ver figura 4). La energía de amarre de $533,4 \pm 0,2$ eV ha sido asociada con el O del grupo 2-furoilo, antes reportado por Solomon y colaboradores.⁽²⁰⁾ Los picos con energía de amarre cercanos a 530 eV fueron identificados como el oxígeno carbonílico de las aroiltiureas. El corrimiento de 0,7 eV del pico asociado al grupo carbonilo en T6 pudo deberse a la adsorción de fragmentos de moléculas. La energía de 532 eV fue asociada al oxígeno proveniente de la adsorción de CO por el sustrato.

DISCUSIÓN

Los cálculos computacionales demostraron que la adsorción de azufre sobre el sustrato Au(100) forma patrones de azufre. Los modelos de expansión de la isla y contracción de la terrazas describieron la formación de patrones de azufre sobre la superficie rugosa de (1 x 1)-Au(100). Las imágenes de STM de T1 formaron patrones moleculares de gran tamaño, mientras que para la T6 solo pudo observarse arreglos para resoluciones altas, esto demostró que estos arreglos son atómicos. La imagen correspondiente a T4 muestra cúmulos de moléculas no totalmente resueltos. En conclusión, las imágenes de STM demostraron la existencia de moléculas adsorbidas sobre el oro para T1 y T4 y arreglos atómicos para T6.

Los resultados de STM de T6 mostraron las fases de azufre cubriendo totalmente la superficie de oro y los XPS evidencian que hay escasa presencia de nitrógeno, el cual es un importante elemento de la molécula. Por otra parte, las energías de amarre de las componentes del oxígeno corresponden al grupo 2-furoilo indicando que solo ese fragmento de la molécula puede estar adsorbida sobre la superficie de oro.

Conclusiones

Las nanoestructuras basadas en la sal sódica de ditiocarbamato de piperazina sobre Au(100) y 1-(2-furoilo)-3-fe-

niltiurea sobre Au(111) formaron patrones de azufre, las cuales se produjeron por la descomposición de la molécula. Este resultado limita las aplicaciones potenciales de estas nanoestructuras. Sin embargo, aquellas formadas por 1-(2-furoilo)-3-feniltiurea y 1-(2-furoilo)-3-(m-trifluorometilfenil)-tiurea mostraron reproducibilidad, estabilidad y acoplamiento entre las propiedades electrónicas y moleculares. Estas propiedades aseguran potenciales aplicaciones ya sea en biomedicina o en sensores.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hamoudi H, Esaulov VA. Self-assembly of α,ω -dithiols on surfaces and metal dithiol heterostructures. *Ann. Phys.* 2016 feb;528(3-4):v242-63. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/andp.201500280>
2. Hernández-Tamargo CE, Montero-Alejo AL, Codorníu Pujals D, Mikosch H, Hernández MP. Sulfur dimers adsorbed on Au(111) as building blocks for sulfur octomers formation: A density functional study. *J. Chem. Phys.* 2014 jul;141(4):044713. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.4890997>
3. Martínez JA, Valenzuela J, Hernández-Tamargo CE, Cao-Milán R, Herrera JA, Díaz Jesús A, Farías MH, Mikosch H, Hernández MP. Study of sulfur adlayers on Au(111) from basic hydrolysis of piperazine bis(dithiocarbamate) sodium salt. *App. Surf. Sci.* 2015 mar;345:394-9. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.163>
4. Martínez JA, Valenzuela J, Cao-Milán R, Herrera JA, Farías MH, Hernández MP. A scanning tunneling microscopy investigation of the phases formed by the sulfur adsorption on Au(100) from an alkaline solution of 1,4-piperazine(bis)-dithiocarbamate of potassium. *App. Surf. Sci.* 2014 nov;320:287-93. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.025>
5. Martínez JA, Valenzuela J, Hernández MP y Herrera JA. Automatización de un microscopio de barrido por efecto túnel utilizando una tarjeta OMB-DaqBoard/2000 y LabVIEW. *Rev. Mex. Fis.* 2016 ene/feb;62:45-50. Disponible en: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2016000100011&lng=es&nrm=iso
6. Ibe J, Bey P, Brandow S, Brizzolara R, Burnham N, Dilella D, Lee KP, Marriam C, Colton R. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci Technol. A.* 1990 jul;8:3570. Disponible en: <https://doi.org/10.1116/1.576509>
7. Horcas I, Fernández R, Gomez-Rodriguez JM, Colchero J, Gómez-Herrero J, Baro AM. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 2007 ene;78:013705. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.2432410>
8. Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 1996 oct;54:11169. Disponible en: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
9. Kresse G, Furthmoller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996;6(1):15-50. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)

10. Houmam A, Muhammad H, Koczur KM. Rapid formation of a dense sulfur layer on gold through use of triphenylmethane sulfenyl chloride as a precursor. *Langmuir*. 2012 dic;28(49):16881-9. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/la3032607>
11. Fischer JA, Zoldan VC, Benítez G, Rubert AA, Ramírez EA, Carro P, Salvarezza RC, Pasa AA, Vela ME. Sulfidation of Au(111) from Thioacetic Acid: An Experimental and Theoretical Study. *Langmuir*. 2012 oct;28(43):15278-85. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/la303059u>
12. Jiang Y, Liang X, Ren S, Chen C-L, Fan L-J, Yang Y-W, Tang J-M, Luh D-A. The growth of sulfur adlayers on Au(100). *J. Chem. Phys.* 2015 feb;142(6):064708. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.4907789>
13. Hernández-Tamargo CE, Barzaga R, Mikosch H, Martínez JA, Herrera JA, Farias MH, Hernández MP. Density functional theory simulation of the adsorption of sulphur multilayers on Au(100). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016 nov;18(43):29987-98. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/C6CP04736J>
14. Barzaga R, Martínez JA, Farias MH, Hernández MP. From the Terrace Contraction to the Hexameric Sulfur Phase in the Au(100) Surface: A Combined Density Functional Theory and Scanning Tunneling Microscopy Study. *J. Phys. Chem. C*. 2019 abr;123(119):12183-94. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12316>
15. Brunetti V, Blum B, Salvarezza RC, Arvia J, Schilardi PL, Cuesta A, Gayone JE, Zampieri G. Scanning Tunneling Microscopy, Fourier Transform Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Thiourea Adsorption from Aqueous Solutions on Silver (111). *J. Phys. Chem. B*. 2002 ago;106(38):9831-38. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jp0209695>
16. Arisnabarreta N, Ruano GD, Lingenfelder M, Patrio EM, Cometto FP. Comparative Study of the Adsorption of Thiols and Selenols on Au(111) and Au(100). *Langmuir*. 2017 nov;33(48):13733-1379. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03038>
17. Cristina LJ, Ruano G, Salvarezza R, Ferrón J. Thermal Stability of Self-Assembled Monolayers of n-Hexanethiol on Au(111)-(1 × 1) and Au(001)-(1 × 1). *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017 nov;121(50): 27894-904. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05883>
18. Maza FL, Carro P, Vericat C, Kern K, Salvarezza RC, Grumelli DE. Role of Gold atoms in the Adsorption of Sulfide Species on the Gold(001)-hex Surface. *J. Phys. Chem. C*. 2018 dic;122(4):2207-14. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acs.jpcc.7b11059>
19. Houmam A, Koczur KM, Moula G, Hamed EM. New Insights into Sulfur Deposition on Gold Using Dithiobisphthalimide as a New Precursor. *ChemPhysChem*. 2012 abr;13(5):1240-45. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/cphc.201100768>
20. Solomon JL, Madix RJ, Stöhr J. Orientation and absolute coverage of benzene, aniline, and phenol on Ag(110) determined by NEXAFS and XPS. *Surf. Sci.* 1991 sep;255(1-2):12-30. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90008-G](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90008-G)

Agradecimientos

Los autores agradecen el uso del *clúster* de computadoras de la Universidad Autónoma de Madrid. Incluimos, además en los agradecimientos a un conjunto de colaboradores por el apoyo brindado a este trabajo, ellos son José Valenzuela Benavides, Hans Hans Mikosch, Lucia Lestón Sánchez, Fernando Aguilar Galindo, David Díaz Domínguez, Meissa Álvarez Antigua, Adrián Rodríguez Ramos, José Luis Castañeda Lorenzo, Carmen Teresa Fernández Montoto, Julio Cesar Zuasnabar Gardona, Alexei González Dopico, Gabriel Alonso Núñez, Isabel López Bello, Marcos Muñoz Arias, Alicia Marcelina García Díaz, Ángel Miguel Arroyo Serrano, Elia Turco, Matus Stredansky, Roberto Costantini, Martina Dell'Angela, Elena Zerbató, Daniele Toffoli, Giovanna Fronzoni, Alberto Morgante, Luca Floreano, Albano Cossaro, Lázaro Aramis Rodríguez Hernández, Ernesto Molina Garcés. Los autores agradecen el soporte financiero del proyecto PN223LH-010-045 del Programa Nacional de Ciencias Básicas del CITMA-Cuba. Los autores (particularmente M.PH y M.H.F) también agradecen el apoyo del proyecto financiado por el Programa de Estancias de Investigación de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Autónoma de México (UNAM).

Conflictos de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de interés en relación con la investigación presentada en este artículo.

Contribuciones de los autores

Conceptualización: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín

Curación de datos: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Javier Alberto Martínez Pons
Análisis formal: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Javier Alberto Martínez Pons, Osvaldo Lázaro Estévez Hernández

Adquisición de fondos: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Sergio Díaz Tendero Victoria, Mario Humberto Farías Sánchez

Investigación: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Sergio Díaz Tendero Victoria

Metodología: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Sergio Díaz Tendero Victoria

Administración del proyecto: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Sergio Díaz Tendero Victoria, Mario Humberto Farías Sánchez

Recursos: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Sergio Díaz-Tendero Victoria, Mario Humberto Farías Sánchez

Software: Ransel Barzaga Guzmán, Sergio Díaz Tendero Victoria
Supervisión: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Sergio Díaz Tendero Victoria

Validación: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Sergio Díaz Tendero Victoria

Visualización: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Javier Alberto Martínez Pons, Sergio Díaz Tendero Victoria, Osvaldo Lázaro Estévez Hernández, José Alfredo Herrera Isidró

Redacción-borrador original: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Sergio Díaz Tendero Victoria, Osvaldo Lázaro Estévez Hernández, José Alfredo Herrera Isidró, Mario Humberto Farías Sánchez

Recibido: 07/06/2024

Aprobado: 25/06/2024

Redacción-revisión y edición: Mayra Paulina Hernández Sánchez, Ransel Barzaga Guzmán, Gema Navarro Marín, Javier Alberto Martínez Pons, Sergio Díaz Tendero Victoria, Mario Humberto Farías Sánchez, Osvaldo Lázaro Estévez Hernández, José Alfredo Herrera Isidró, Osmel Cruzata Montero

Financiamientos

Esta investigación fue financiada parcialmente por el Programa Nacional de Ciencias Básicas de Cuba (PNCB), (Proyecto PN223LH010-011 "Desarrollo de nanoestructuras conjugadas con moléculas orgánicas para aplicaciones biomédicas", Jefe de Proyecto: Mayra Paulina Hernández Sánchez); Programa Nacional de Nanociencias y Nanotecnologías (PN3), (Proyecto PN211LH008-030 "Estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de moléculas orgánicas adsorbidas sobre sustratos policristalinos y monocristalinos", Jefe de Proyecto: Mayra Paulina Hernández Sánchez); la fundación europea CERIC-ERIC y los *clústeres* de la Universidad Autónoma de Madrid, España y el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Cómo citar este artículo

Hernández Sánchez MP, Barzaga Guzmán R, Navarro Marín G, Martínez Pons JA, Díaz Tendero Victoria S, Estévez Hernández OL et al. Moléculas orgánicas adsorbidas sobre superficies metálicas: formación de nanoestructuras y evaluación de sus propiedades físicoquímicas. An Acad Cienc Cuba [internet] 2024 [citado en día, mes y año];14(2):e1607. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1607>

El artículo se difunde en acceso abierto según los términos de una licencia Creative Commons de Atribución/Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0), que le atribuye la libertad de copiar, compartir, distribuir, exhibir o implementar sin permiso, salvo con las siguientes condiciones: reconocer a sus autores (atribución), indicar los cambios que haya realizado y no usar el material con fines comerciales (no comercial).

© Los autores, 2024.

