

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 29/03/2025.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE QUIMICA DE ARARAQUARA

YULIANA PÉREZ SÁNCHEZ

**Molecular Electronics and Electrochemistry:
The Case of Ferrocene-tagged Interfaces and of
Organic Molecular Junctions Studied by
Time-dependent Methods**

*Thesis submitted in the Institute of Chemistry in
fulfillment of the requirements for the degree of Doctor
of Philosophy in chemistry*

*Supervisor: Prof. Dr. Paulo Roberto BUENO
Co-Supervisor: Prof. Dr. Adriano dos SANTOS*

Araraquara
2023

S211m	Sánchez, Yuliana Pérez Molecular electronics and electrochemistry: the case of ferrocene-tagged interfaces and of organic molecular junctions studied by time-dependent methods / Yuliana Pérez Sánchez – Araraquara: [s.n.], 2023 164 p.: il. Thesis (doctor) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Advisor: Paulo Roberto Bueno Co-advisor: Adriano dos Santos 1. Charge transfer. 2. Impedance spectroscopy. 3. Nanoelectronics. 4. Tunneling. 5. Quantum electrodynamics. I. Title.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

YULIANA PÉREZ SÁNCHEZ

**Eletrônica Molecular e Eletroquímica: O Caso
de Interfaces Marcadas com Ferroceno e de
Junções Moleculares Orgânicas Estudadas por
Métodos Dependentes do Tempo**

*Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade
Estadual Paulista como parte dos requisitos para
obtenção do título de doutora em Química.*

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto BUENO
Coorientador: Prof. Dr. Adriano dos SANTOS

Araraquara
2023

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Molecular electronics and electrochemistry: the chase of ferrocene-tagged interfaces and of organic molecular junctions studied by time-dependent methods"

AUTORA: YULIANA PÉREZ SÁNCHEZ

ORIENTADOR: PAULO ROBERTO BUENO

COORIENTADOR: ADRIANO DOS SANTOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. PAULO ROBERTO BUENO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. FRANK MARTEN (Participação Virtual)
Química / University of Bath, United Kingdom

Prof. Dr. VINCENT VIVIER (Participação Virtual)
Laboratoire de Réactivité de Surface / Sorbonne Université

Prof. Dr. DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO (Participação Virtual)
Escuela de Física / Universidad Industrial de Santander, Colômbia

Araraquara, 29 de setembro de 2023



Documento assinado digitalmente
PAULO ROBERTO BUENO
Data: 03/10/2023 10:51:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Impacto potencial desta pesquisa

O desenvolvimento da tese apresentada tem contribuído de maneira significativa ao desenvolvimento da teoria do quantum rate. Uma teoria que o grupo de pesquisa vem trabalhando arduamente e que, consequentemente, tem demonstrado frente à comunidade científica, por meio das publicações dos resultados em revistas científicas de alto impacto, a sua capacidade para interpretar processos eletroquímicos em nanoescala. Isso representa um grande avanço no entendimento de fenômenos que impactam não somente a área de sensores, mas também a área de conversão e armazenamento de energia, os quais eventualmente influem no desenvolvimento de avanços tecnológicos de dispositivos que são de suma importância para a sociedade moderna. Particularmente, a interpretação dos processos eletroquímicos em nanoescala já tem se mostrado importante na contribuição tanto no que se refere aos fundamentos quanto à aplicação no desenvolvimento de biossensores, dispositivos de interesse para a nossa sociedade moderna como lembrado na recente pandemia da COVID-19. Em conclusão, a concretização desta tese contribuiu com o caráter inovador sobre o fazer ciência e produção de conhecimento no país, permitindo a deposição de uma patente (21CI019) oriunda dos resultados aplicados da tese.

Potential impact of this research

The development of the presented thesis has significantly contributed in the building of the quantum rate theory. This theory, on which our research group has diligently worked, has been demonstrated to the scientific community through publications in high-impact scientific journals its capability to interpret electrochemical processes at the nanoscale. This represents a significant advancement in understanding phenomena that impact not only the sensor field but also energy conversion and storage, influencing eventually, the development of cutting-edge technological devices crucial to modern society. Particularly, interpreting nanoscale electrochemical processes has proven vital both in theoretical understanding and practical applications, especially in the development of biosensors, a field of great relevance as highlighted during the recent COVID-19 pandemic. Finally, the completion of this thesis contributed innovatively to the scientific landscape and knowledge production within the country, leading to the granting of a patent (21CI019) stemming from the applied results of this research.

Curriculum Vitae

Name: Yuliana PÉREZ SÁNCHEZ

Citation Name: Sánchez, Y.P.

Birth date: 11/04/1993 – Pereira (Risaralda) – Colombia

Professional address: Unesp-Instituto de Química, Departamento de Físico-Química
Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha
CEP: 14800-060, Araraquara, São Paulo, Brazil

Education

- | | |
|--|---|
| Araraquara, Brazil
02/2019 – 09/2023 | Ph.D in Chemistry (Physical Chemistry specialty)
São Paulo State University - UNESP
Thesis: <i>Molecular electronics and electrochemistry: The case of ferrocene-tagged interfaces and of organic molecular junctions studied by time-dependent methods.</i>
Supervisor: Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno
Co-superviror: Prof. Dr. Adriano dos Santos |
| Campinas, Brazil
02/2017 – 02/2019 | M.Sc. in Chemistry (Physical Chemistry specialty)
University of Campinas - UNICAMP
Dissertation: <i>Nitric oxide-releasing polyester coatings to improve the biocompatibility of implantable medical devices.</i>
Supervisor: Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli de Oliveira |
| Pereira, Colombia
02/2010 – 03/2016 | B.Sc. in Industrial Chemistry and Associate degree in Chemistry
Technological University of Pereira - UTP
Final degree project: <i>Evaluation of a binary mixture of preservative aiming to delay the oxidative decay of the ascorbic acid from fresh juice of Citrus latifolia from crops located at Mistrato by spectrophotometry UV-VIS.</i>
Supervisor: Prof. Dr. Gloria Edith Guerrero Alvarez |

Professional Positions

- | | |
|--|--|
| Araraquara, Brazil
22/04/2021 – 20/08/2021 | Teaching Assistant
São Paulo State University - UNESP
►Undergraduate program - Chemical engineering:
Kinetics and electrochemistry |
| Campinas, Brazil
01/08/2018 – 30/12/2018 | Teaching laboratory Assistant
University of Campinas - UNICAMP
►Undergraduate program - Experimental physical chemistry |

La Virginia, Colombia 09/03/2016 – 05/09/2016	Quality control laboratory Analyst Rio Bajo ZF SAS ►Elaborating programs aiming to get the registration Certificate with the Colombia National Food and Drug Surveillance Institute (INVIMA)
Pereira, Colombia 02/2013 – 03/2015	Teaching laboratory Assistant Technological University of Pereira - UTP ►Undergraduate program ►Material warehouse laboratory
Pereira, Colombia 2012 – 2015	Researcher Student Oleoquímica - OLQ (Research group) - UTP ►Investigation and development
Neiva, Colombia 08/2011 – 01/2012	Internship Schlumberger Surencó SA ►Well services branch - fluid laboratory

Honors 🏆

- ✓ *Merit award*: Outstanding grade point average, Technological university of Pereira, Colombia (2016)
- ✓ *Merit award*: Outstanding grade point average, Technological university of Pereira, Colombia (2014)

Publications & Preprints 📁

Published 📄

- 📄 GARROTE, B. L.; SÁNCHEZ, Y. P.; LOPES, L. C.; SANTOS, A.; BUENO, P. R. Electron transmittance through quantum capacitive states as a signal amplification mechanism for biosensing applications. Submitted in *Sensors and Actuators B: Chemical*. 134786, doi:10.1016/j.snb.2023.134786 (2024)
- 📄 SÁNCHEZ, Y. P.; SANTOS, A.; BUENO, P. R. Quantum Mechanical Meaning of the Charge Transfer Resistance. *Journal of Physical Chemistry C*, 126:3151–3162, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c07801 (2022).
- 📄 SÁNCHEZ, Y. P.; SANTOS, A.; BUENO, P. R. Quantum rate efficiency of the charge transfer mediated by quantum capacitive states. *Electrochimica Acta*. 434:141194, doi:10.1016/j.electacta.2022.141194 (2022).
- 📄 PINZÓN, E. F.; ALARCÓN, E. V. G.; SÁNCHEZ, Y. P.; BUENO, P. R.. Quantum Rate Dynamics and Charge Screening at the Nanoscale Level. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 24(26):16200–16206, doi:10.1039/D2CP00199C (2022).

Patent

 BUENO, P. R.; GARROTE, BEATRIZ LUCAS; LOPES, L. C.; SANTOS, A.; SANCHEZ, Y. P.; Método e Dispositivo de Amplificação de Sinal Transdutor para Ensaios Capacitivos. 2021, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020210238356, título: "Método e Dispositivo de Amplificação de Sinal Transdutor para Ensaios Capacitivos" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 26/11/2021.

Congress

-  Oral presentation at 74th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry, France, 2023.
-  Poster presentation at 1st National congress of physics, chemistry and engineer of materials (online), 2021.
-  Oral presentatio at 10^a Latin American congress of artificial organs and biomaterials (COLAOB), Brazil, 2018.

Scientific Events

-  16st PTASchool of Electrochemistry, Institute of Chemistry, São Paulo University – USP, Brazil, 2023.
-  XXXIII Congresso de Iniciação Científica, Institute of Chemistry, São Paulo State University – UNESP, Brazil, 2021.
-  Festival de Química, Institute of Chemistry, University of Campinas – UNICAMP, 2017.
-  Oportunidades de ahorro y de generación de energía con fuentes renovables, School of Chemistry, Technological University of Pereira - UTP, 2014.
-  Química Orgánica de Productos Naturales- 1st Escuela de Verano, School of Chemistry, Technological University of Pereira - UTP, 2014.
-  Seminario y Taller Internacional Bioprospección Y Bioindustria, Technological University of Pereira - UTP, 2013.
-  Simposio I: De la Investigación Básica al Diagnóstico y Tratamiento: Enfermedades Neurodegenerativas, Technological University of Pereira - UTP, 2013.

*To the loves of my life, who gave me life
and who I am sharing it with, Anita and Andrés*

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

I would like to thank my supervisor Prof. Paulo Roberto Bueno for the knowledge, guidance and enriching discussion.

I would like to thank my co-supervisor Prof. Adriano dos Santos for the expertise, advice, support, and helpful suggestions.

I would like to deeply thank all the members of the Nanobianics research group for all the discussions that contributed significantly to this thesis, who finished their cycle in the group, including Beatriz Garrote who started with me and helped me lay the foundations for this trip; Laís Lopes, with whom I am extremely grateful for the words of encouragement, affection, wisdom, and friendship; Thamyres Morera for her friendship and for always watching over me; Gabriela Dias for her words of support and motivation; Sarah Brandão for the words of support and kindness and those who were joining the group, Leandro Hostert and Nicolas Siqueira. And last but not least, Erika Alarcon for all the joys and sorrows shared, in addition to the batches of peptides that she kindly synthesized for this thesis, for her academic and other not-so-academic discussions that led to a beautiful friendship.

I would like to thank Prof. Eduardo Maffud Cilli for the support in the peptide synthesis; Dr. R. C. Teixeira and the Electronic Packaging Staff at CTI Renato Archer for the fabrication and characterization of the miniaturized gold electrodes; Prof. Dr. Richard L. McCreery for providing the aromatic molecular junctions; Prof. Martin Schwellberger Barbosa and Dr. Ranilson Angelo da Silva for their help in the experimental adaptation for the characterization of the molecular junctions; and Prof. Marcelo Ornaghi Orlandi who made the laboratory available for such task. Undoubtedly, their collaboration improved the scope of the research developed.

I would like to thank the group of lab technicians, the office staff (in special Rose Portasio) for the important support, and the Institute of Chemistry for the facilities.

I would like to express my deepest gratitude to my unconditional mother, who has been my driving force, without the fight she has given, without her unconditional love and support I would not be where I am now, I owe everything to her. I also thank my brothers Jorge and Victor, who despite their early age, supported me in my first academic stage, thank you for your love. I would like to thank my sisters, Mayuly and Katherine, for their words of encouragement, they have always trusted me and have been there for me despite the distance. I would like to acknowledge my sister visual artist Mayuly that inspired me to be creative in my schematic designs.

I especially thank my fiancé Andrés, for his love, friendship, and trust, for the moments of joy that he has given me, which I treasure with much warmth, for always being by my side in my darkest moments of doubt, without his help, I would not have been able to finish this chapter of my life.

I extend my gratitude to all of my friends, those I made in Brazil, Akemi, Daniela, Leonardo, Leithold, Carlos, and especially Flavia who despite the distance, took the time to listen and advise me. Also, I thank my unconditional friends that I left in Colombia, Yisell, Laura, Mauricio, Diego, Juan, Claudia and Kiara.

“It is important to draw wisdom from different places. If you take it from only one place, it becomes rigid and stale.”

Uncle Iroh – Avatar The Last Airbender

Abstract

The understanding of electron transmittance, including electron transfer (ET) and transport, is essential not only for comprehending biological systems but also for developing electrical components in the pursuit of fabricating electronic devices. The quantum rate theory proposes a first-principle fundamental quantum rate $\nu = e^2/hC_q$, where e is the elementary charge, h is the Planck constant and C_q is the quantum capacitance that informs on the density-of-states (DOS) as $C_q \propto e^2\text{DOS}$. This quantum rate concept is utilized to elucidate the ET rate constant k of electrochemical reaction as $k = G/C_\mu$, where G is the quantum of conductance and C_μ is the electrochemical capacitance. This thesis presents a fundamental study, within the framework of the quantum rate theory, of the ET and transport processes in two kinds of molecular junctions (MJ): electroactive self-assembled monolayer (SAM) over electrodes and aromatic monolayers sandwiched between carbon electrodes. Time-dependent methods, such as impedance spectroscopy (IS) and electrochemical impedance-derived capacitive spectroscopy (ECS), were employed for this study. The impedance data were analyzed by equivalent circuit fitting, specifically as quantum resistive capacitive (RC) point contact. Redox SAMs were formed using Ferrocene-tagged peptides and thiol molecules. These redox SAMs feature C_q , which was determined by ECS, enabling the determination of k as $k = 2(G_0/C_q)$, where G_0 represents the universally known constant for quantum conductance, approximately $77.5 \mu\text{S}$. The reciprocal of G_0 defines the quantum resistance as $R_q = 1/G_0 \sim 12.9 \text{ k}\Omega$, establishing a quantum limit for ET. This demonstrates that the electrodynamics is governed by R_q and C_q elements. Furthermore, it was determined that R_q comprises two resistive components connected in series: the relaxation resistance (R_{qt}) and the combined resistance of solution and contact (R_s), leading to $R_q \sim 13 \text{ k}\Omega$. Consequently, the interpretation of R_q within the quantum rate model prompted a reassessment of the meaning assigned to the charge transfer resistance R_{ct} , revealing that R_q is equivalent to R_{ct} . Moreover, it was demonstrated that regardless of the molecular backbone, the C_q states of the redox interface mediate the ET between electroactive free species and the electrode, conforming to maximum efficiency of electron transmittance. Specifically, it was proven that an increase in the number of quantum channels N , and consequently of C_q by almost 40%, was achieved through suitable energy level alignment between the level states of the free redox species with that of the DOS of the redox SAM. This exceptional setting allowed for the amplification of the C_q signal for the detection of a biological target. As a proof-of-concept, this amplification mechanism was applied for sensing the nonstructural protein 1 (NS1) biomarker of the dengue virus, resulting in an observed increase in sensitivity of redox capacitive biosensors by at least 1,000. However, it was evidenced that the acidity of the quantum capacitive interface affects the electron transfer mediation as a result of the electrostatic repulsion between the negatively charged surface and redox charged species. Furthermore, the determination of properties G and C_μ using SI measurement of the aromatic MJs demonstrated that G and k are correlated by C_μ , implying that the associated physical concepts studied separately by the electrochemist and physics are inherently related. The results obtained in this thesis demonstrate that the quantum rate model is a suitable theory enable to address phenomena involved with electron transmittance such as electron transfer, quantum conductance, and capacitance in different MJs.

Resumo

A compreensão da transmissão de elétrons, incluindo a transferência eletrônica (TE) e o transporte, é essencial não apenas para a compreensão de sistemas biológicos, mas também para o desenvolvimento de componentes elétricos na busca pela fabricação de dispositivos eletrônicos. A teoria do *quantum rate* propõe uma velocidade quântica fundamental de primeiros princípios $\nu = e^2/hC_q$, onde e é a carga elementar, h é a constante de Planck e C_q é a capacitância quântica, que informa sobre a densidade de estados (DOS em inglês) como $C_q \propto e^2 \text{DOS}$. O conceito de ν é utilizado para elucidar a constante de velocidade de transferência de elétrons k de reações eletroquímicas, como $k = G/C_\mu$, onde G é o quantum de condutância e C_μ é a capacitância eletroquímica. Esta tese apresenta um estudo fundamental, dentro do contexto da teoria do *quantum rate*, dos processos de TE e transporte de elétrons em dois tipos de junções moleculares (MJ em inglês): monocamadas eletroativas auto-montadas (SAM em inglês) sobre eletrodos e monocamadas aromáticas ligadas entre eletrodos de carbono. Métodos dependentes do tempo como a espectroscopia de impedância (IS em inglês) e a espectroscopia capacitiva derivada de impedância (ECS em inglês), especificamente como um ponto quântico resistivo capacitivo (RC). As SAMs redox foram formadas utilizando peptídeos e tióis marcados com ferroceno. Essas SAMs apresentam uma C_q , que foi obtida por ECS, permitindo a determinação de k como $k = 2(G_0/C_q)$, onde a constante $G_0 \sim 77,5 \mu\text{S}$ é a condutância quântica. O inverso de G_0 define a resistência quântica como $R_q = 1/G_0 \sim 12,9 \text{ k}\Omega$, estabelecendo um limite quântico para a TE. Isso demonstra que a eletrodinâmica é governada por R_q e C_q . Além disso, foi determinado que R_q compreende dois componentes resistivos conectados em série: a resistência de relaxação (R_{qt}) e a resistência combinada da solução e do contato (R_s), resultando em $R_q \sim 13 \text{ k}\Omega$. Consequentemente, a interpretação de R_q levou a uma reavaliação do significado atribuído à resistência de transferência de carga R_{ct} , revelando que R_q é equivalente a R_{ct} . Além disso, foi demonstrado que, independentemente do esqueleto molecular, os estados C_q da interface redox mediam a TE entre espécies eletroativas livres e o eletrodo, dentro de uma eficiência máxima de transmissão de elétrons. Especificamente, foi comprovado que um aumento no número de canais quânticos N , e consequentemente de C_q em cerca de 40%, foi alcançado por meio de um alinhamento adequado dos níveis de energia entre os estados das espécies redox livres e a DOS do SAM. Essa configuração excepcional permitiu a amplificação do sinal C_q para a detecção de um alvo biológico. Como prova de conceito, esse mecanismo de amplificação foi aplicado para a detecção do biomarcador da proteína não estrutural 1 (NS1 em inglês) do vírus da dengue, resultando em um aumento observado na sensibilidade dos biossensores capacitivos redox em pelo menos 1.000 vezes. No entanto, foi evidenciado que a acidez da interface capacitiva quântica afeta a mediação da transferência de elétrons como resultado da repulsão eletrostática entre a superfície carregada negativamente e as espécies redox carregadas. Além disso, a determinação das propriedades G e C_μ por meio de medições SI das MJ aromáticas demonstrou que G e k estão correlacionados por meio de C_μ , o que implica que os conceitos físicos associados estudados separadamente pelos eletroquímico e pelos físicos estão intrinsecamente relacionados. Os resultados obtidos nesta tese demonstram que o modelo do *quantum rate* é uma teoria adequada que permite abordar fenômenos envolvidos com a transmissão de elétrons como a transferência eletrônica, condutância quântica e capacitância em diferentes MJs.

Resumo extendido

O estudo fundamental dos processo da TE foi construído ao longo de quase um século, utilizando abordagens clássicas e quânticas. A compreensão desse fenômeno é pertinente não apenas para a compreensão de sistemas biológicos, como a respiração e a fotossíntese, mas também para o desenvolvimento de componentes eletroquímicos, como baterias de íons de lítio e supercapacitores, elementos-chave de dispositivos eletrônicos fabricados pelo homem. Para entender a TE, interpretações macroscópicas têm oferecido teorias e modelos que, apesar de estarem estabelecidos em bases clássicas, utilizam concepções físicas quânticas e são assim referidos como abordagens semiclássicas. Sem dúvida, abordagens que envolvem elementos quânticos surgiram no início do século XX, como o uso da equação de Schrödinger e da notação de Dirac, ambos sendo ingredientes-chave para uma melhor compreensão e contextualização do processo de TE dentro de uma base mecânico quântica. No entanto, a discussão continua até os dias de hoje graças aos avanços tecnológicos que permitem à comunidade científica provar a teoria com experimentos mais precisos.

A interpretação mecânico quântica de sistemas moleculares compreende a análise tanto da dinâmica eletrônica quanto da dinâmica nuclear. Em particular, uma análise mecânico quântica do processo de TE representa um desafio monumental devido ao problema de muitos corpos envolvido em reações eletroquímicas da vida real. O significado disso é que, se a dinâmica eletrônica e nuclear de cada átomo envolvido no processo de TE for considerada, uma análise mecânico quântica se torna inviável. É sob essa suposição que aproximações são necessárias, como aquelas que permitem reduzir o sistema a elementos que representam a dinâmica chave. Por exemplo, o processo de TE pode ser formulado como uma mera transição entre dois estados quânticos únicos, referidos como estados estacionários doador D e acceptor A (ou seja, dois estados únicos) definidos ou caracterizados por um hamiltoniano que permite representar a dinâmica de maneira simplificada, com uma separação das contribuições eletrônicas e nucleares. De fato, dependendo se a análise é conduzida em termos de dinâmica eletrônica, nuclear ou ambos, o tratamento será clássico, semiclássico ou quântico-mecânico. Independentemente do tratamento usado para simular a dinâmica da TE, a conservação de energia é um requisito. Ao resolver a equação de Schrödinger, a energia associada à função de onda fornece uma imagem geral da conservação de energia, que foi concebida por Paul Dirac em 1927, que imaginou tal conservação dentro do processo de TE afirmando que "um elétron se localizará em uma espécie A somente se tiver a mesma energia que tinha na espécie D". Em outras palavras, um alinhamento do nível de energia relacionado das funções de onda (ou seja, orbital eletrônico) conduz a um forte acoplamento eletrônico entre as espécies A e D.

Não é coincidência que, em discussões clássicas, a superfície de energia potencial (SEP) seja uma ferramenta comumente usada para modelar o estado de energia das estruturas D e A, devido à abordagem da SEP poder lidar com transições eletrônicas entre estados de energia potencial E como uma função da coordenada nuclear da reação, a qual é uma variável extensiva com um único grau de liberdade que depende da posição, orientação ou momento de dipolo das estruturas D e A. Juntamente com a dinâmica nuclear, a termodinâmica é considerada dentro dessas abordagens clássicas, observando que a energia potencial é uma função termodinâmica dentro da energia livre de Gibbs G , a qual leva em conta as interações que contribuem para os estados

energéticos D e A, como flutuações de energia potencial térmica e eletrostática dentro de forças coulombianas, por exemplo. Finalmente, dentro da descrição qualitativa da reação de TE, teorias macroscópicas abordaram a TE, tendo como ponto de partida a teoria do estado de transição (TST em inglês). Consequentemente, as primeiras teorias de TE focaram na formação de um complexo ativado que controla a TE e a energia de ativação associada $\Delta G^\ddagger$ das reações eletroquímicas.

A teoria semi-clássica da TE amplamente aceita teve início com a teoria clássica desenvolvida por Rudolph A. Marcus nos anos 50, que ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1992 por sua contribuição para a teoria de reações de TE em ambientes químicos homogêneos, ou seja, para TE entre espécies D/A em solução. Ao longo dos anos, outros cientistas contribuíram substancialmente no desenvolvimento da teoria de TE como por exemplo Noel Hush, Revaz Dogonadze, Heinz Gerischer and Christopher Chidsey. Inicialmente, Marcus e Hush trataram as reações de TE como uma transição adiabática, na qual há um acoplamento eletrônico forte entre os estados D e A. Nessa TE adiabática, o elétron no estado D será transferido para o estado A com a maior probabilidade, o qual é representado pelo coeficiente de transmissão κ que para este caso equivale à unidade. Como esses modelos clássicos abordaram a cinética da TE com base na TST, a constante de taxa de TE k adota o formato simples de Arrhenius como $k = \kappa \exp(-\Delta G^\ddagger/k_B T)$. Em particular, Marcus propôs que a $\Delta G^\ddagger$ associada a k está em função da energia de reorganização λ , que é a energia necessária para levar a configuração nuclear de D (ou seja, um íon cercado por dipolos do solvente) à de A.

Esse modelo da TE homogênea foi estendido para reações heterogêneas, ou seja, uma reação de TE entre espécies difusivas eletroativas (ou redox) e o eletrodo. Nesse caso, a interação eletrônica entre um eletrodo e as espécies difusivas requer que a cinética leve em consideração não apenas a distância entre D/A e o eletrodo, mas também a natureza das espécies D/A, devido à distribuição diferente de estados associados aos estados discretos (espécies) e contínuos (eletrodo). Destaca-se que a cinética associada à TE é controlada por um mecanismo de difusão. Geralmente, o uso de estruturas de monocamada molecularmente ordenadas surgiu como uma forma de evitar que a difusão controle a cinética da reação de TE, o que altera fundamentalmente a maneira como o modelo é usado para descrever esse evento de TE sem difusão. Assim, as SAMs redox têm sido usadas para fixar espécies redox na superfície do eletrodo, evitando os efeitos do transporte de massa.

Nessa configuração heterogênea, a reação de TE segue um processo não-adiabático ($\kappa \ll 1$), devido à interação eletrônica ser mais fraca já que as espécies D/A são separadas pela ponte molecular na SAM. Assim, a teoria de TE evoluiu para considerar essas complexidades, a fim de abordar os cenários de fronteira corretos. Em tais configurações, as interpretações da mecânica quântica foram feitas para abordar o acoplamento eletrônico fraco, como o uso da matriz hamiltoniana $|H_{DA}|$ para modelar o acoplamento eletrônico, que depende da distância. Além disso, análises estatísticas foram introduzidas para considerar os efeitos das flutuações térmicas na ocupação dos estados usando a função de Fermi-Dirac. Portanto, a reação de TE ocorrendo entre espécies redox imobilizadas e o eletrodo foi definida como um alinhamento de níveis de energia, em que deve haver níveis de energia disponíveis para receber um elétron (ou buraco) no filme molecular composta por estados redox ligados ao eletrodo e que a ocupação desses estados por elétrons segue uma distribuição de Fermi-Dirac. Neste ponto, essa teoria é referida como a teoria de Marcus-Hush-Chidsey.

Apesar dessa teoria ter surgido como resultado de várias contribuições distintas que a enriqueceram e permitiram avançar com a discussão, o uso da teoria com o objetivo de interpretar resultados experimentais é limitado, a cinética heterogênea sem difusão ainda não é totalmente compreendida, especialmente no que se refere ao parâmetro *ad-hoc* da λ no contexto da presença do DOS, representam um desafio para a teoria de transferência de TE. Além disso, existem componentes quânticos que têm sido ignorados até agora, assim como a necessidade de unir a física da eletrônica em escala nanométrica e a eletroquímica.

À medida que a eletrônica evoluiu para a escala nanométrica, o estudo do transporte de elétrons por meio de moléculas é relevante, levantando uma pergunta óbvia: Qual é a diferença entre o transporte de elétrons, conforme entendido pelos físicos, e a transferência de elétrons, conforme entendido pelos químicos? Existe uma relação entre a condutância molecular e a transferência eletrônica? Uma diferença é observada na configuração experimental que está relacionada aos contatos que conformam a estrutura. Ao contrário da configuração de contato molecular único estudada em experimentos eletroquímicos, o contato de eletrodo típico usado na eletrônica molecular consiste em dois contatos, sendo as moléculas entre esses dois as que atuam como uma ponte molecular, comumente referida como junção molecular seca (MJ em inglês). A corrente elétrica flui através das moléculas ao aplicar uma diferença de potencial, ou seja, uma tensão de polarização contínua (DC bias voltage).

Em experimentos de condutância molecular que envolvem a investigação do mecanismo de transporte de elétrons através do esqueleto de moléculas orgânicas, estabelecem que a estrutura atômica das moléculas constitui a região de espalhamento onde os elétrons provenientes de um dos eletrodo atravessam a ponte molecular, com ou sem mediação da estrutura eletrônica molecular, até o outro eletrodo. A teoria mais comumente usada para interpretar a condutância de elétrons é a teoria da condutância de Landauer, que define o quantum de condutância G como $G = G_0 \sum_{n=1}^N T_n(\mu)$, onde $\sum_{n=1}^N T_n(\mu)$ leva em conta as probabilidades de transmissão $T_n(\mu)$ através de um número n de canais quânticos individuais (até um total de N) em um determinado nível de potencial químico μ , onde G_0 representa a constante universalmente conhecida para a condutância quântica, aproximadamente $77,5 \mu\text{S}$.

A maioria dos experimentos levam à interpretação de que $\sum_{n=1}^N T_n(\mu)$ segue um mecanismo de tunelamento, cuja estatísticas de espalhamento pode ser considerada como proporcional a $\exp(-\beta L)$, onde β é um parâmetro relacionado à altura da barreira de potencial para os elétrons tunelarem e L é o comprimento da ponte molecular. É importante destacar as semelhanças entre o ET k e o transporte G em relação à dependência com o L ; ambos os fenômenos dependem das características de transmissão de elétrons das moléculas de maneira semelhante, como observado por Abraham Nitzan, quem propôs uma relação linear entre G e k com base nessa premissa.

No entanto, devido ao fato de que as configurações experimentais da eletrônica molecular e da eletroquímica são fisicamente diferentes, as tentativas experimentais de confirmar a correlação linear de Nitzan têm sido mal sucedidas. Não apenas o ambiente do solvente foi uma fonte de diferenças entre a condutância molecular e as configurações experimentais eletroquímicas, mas também o ambiente molecular, onde medições de G , foi utilizado um contato de dois eletrodos, enquanto nas medições de k , foi utilizado um contato de um único eletrodo. Nesse contexto, técnicas experimentais que permitam seu acesso nas mesmas configurações experimentais são

necessárias não apenas para compreender a relação entre esses conceitos, mas também para compreender o papel desempenhado pelo $\kappa \propto \exp(-\beta L)$ (para mecanismos de tunelamento) em diferentes configurações e situações. Para isso, a interpretação dos dados experimentais deve ser apoiada por teorias capazes de correlacionar esses conceitos físicos de maneira consistente.

A teoria do *quantum rate* propõe uma velocidade quântica fundamental de primeiros princípios $\nu = e^2/hC_q$, que informa sobre o DOS como $C_q \propto e^2 \text{DOS}$. Esse conceito de velocidade quântica é utilizado para elucidar a constante de velocidade de transferência de elétrons k de reações eletroquímicas, como $k = G/C_\mu$, onde C_μ é a capacitância eletroquímica. $1/C_\mu$ é definido como a combinação em série de duas contribuições capacitivas: $1/C_\mu = 1/C_e + 1/C_q$, onde C_e corresponde à contribuição eletrostática e C_q corresponde à contribuição quântica. C_e está relacionada à separação espacial de carga, que é atribuída à carga não-Faradaica e considera as propriedades da estrutura do eletrólito, incluindo a contribuição do solvente e dos contra-íons. Por outro lado, C_q está relacionado à carga Faradaica devido à dinâmica de transferência eletrônica associada ao carregamento dos estados quânticos na reação de oxidação-redução.

A relação $k = G/C_\mu$ estabelece a correlação entre k e G por meio de C_μ , implicando que os conceitos físicos associados estudados separadamente pelos eletroquímico e pelos físicos estão intrinsecamente relacionados. Sempre que se aplicam as regras de degenerescência do elétron ($g_s = 2$) e da corrente eletroquímica ($g_r = 2$), a constante de velocidade para reações eletroquímicas se simplifica a $k = g_s g_r e^2/hC_q = 4(e^2/hC_q)$, com a consequência direta de que C_q é a única variável experimental e todas as propriedades da interface podem ser determinadas apenas medindo C_q . A teoria *quantum rate* estabelece duas principais metodologias que nos permitem medir C_q da interface, nomeadamente, voltametria cíclica (CV em inglês) e espectroscopia capacitiva derivada de impedância (ECS em inglês).

Esta tese apresenta um estudo fundamental, dentro do contexto da teoria do *quantum rate*, dos processos de transferência e transporte de elétrons em dois tipos de MJ: monocamadas eletroativas auto-montadas (SAM em inglês) sobre eletrodos e monocamadas aromáticas ligadas a dois contatos de eletrodos de carbono ("dry" MJ). Métodos dependentes do tempo, como a espectroscopia de impedância (IS em inglês), especificamente a ECS, foram empregados nesse estudo. Os dados de impedância foram analisados por meio do ajuste de circuito equivalente, já que a eletrodinâmica relativística quântica associada às moléculas que compõem as MJs pode ser modelada como um ponto quântico resistivo capacitivo (RC).

As SAMs redox foram formadas utilizando peptídeos e tióis marcados com ferroceno. Essas interfaces eletroativas apresentam uma C_q , que foi determinada por ECS, permitindo a determinação de k como $k = 4(e^2/hC_q) = 2(G_0/C_q)$. O inverso de G_0 define a resistência quântica como $R_q = 1/G_0 \sim 12,9 \text{ k}\Omega$, estabelecendo um limite quântico para a TE. Isso demonstra que a eletrodinâmica é governada pelos elementos R_q e C_q . Além disso, foi determinado que R_q compreende dois componentes resistivos conectados em série: a resistência de relaxação (R_{qt}) e a resistência combinada da solução e do contato (R_s), resultando em $R_q \sim 13 \text{ k}\Omega$. Essas resistências não podem ser separadas. Consequentemente, a interpretação de R_q dentro do modelo do *quantum rate* levou a uma reavaliação do significado atribuído à resistência de transferência de carga R_{ct} , revelando que R_q é equivalente a R_{ct} .

Além disso, foi demonstrado que, independentemente do esqueleto molecular,

os estados C_q da interface redox mediam a TE entre espécies eletroativas livres e o eletrodo, dentro de uma eficiência máxima de transmissão de elétrons. Especificamente, foi comprovado que um aumento no número de canais quânticos N e, consequentemente, de C_q em cerca de 40%, foi alcançado por meio de um alinhamento adequado dos níveis de energia entre os estados dos espécies redox livres e os estados C_q da monocamada. Essa configuração excepcional permitiu a amplificação do sinal capacitivo para a detecção de um alvo biológico. Como prova de conceito, esse mecanismo de amplificação foi aplicado para a detecção do biomarcador da proteína não estrutural 1 (NS1 em inglês) do vírus da dengue, resultando em um aumento observado na sensibilidade dos biossensores capacitivos redox em pelo menos 1.000 vezes. No entanto, foi evidenciado que a acidez da interface capacitiva quântica afeta a mediação da transferência de elétrons como resultado da repulsão eletrostática entre a superfície carregada negativamente e as espécies carregadas redox.

A determinação das propriedades G e C_μ por meio de medições SI das MJ aromáticas com diferentes espessuras em diferentes potenciais de polarização e temperaturas demonstrou que G e k estão correlacionados por meio de C_μ , como proposto pela teoria do *quantum rate*, onde as mudanças de condutância em função da polarização e temperatura são acompanhadas pelas mudanças de k , contrário a C_μ que se manteve invariante. Portanto, a teoria do *quantum rate* é validada por meio da análise da TE, condutância quântica e capacitância em diferentes filmes moleculares e MJs eletroativos, demonstrando assim sua abrangência para estudar diferentes sistemas em nanoescala.

List of Abbreviations

A	Acceptor state (or specie)
AA	Amino Acid
AB	Molecular junction comprised by azobenzene molecular units
AC	Alternate Current
ACN	Acetonitrile
Ala	Alanine
C11-Fc	Monolayer obtained using 11-(Ferrocenyl)undecanethiol
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
CV	Cyclic Voltammetry
Cys	Cysteine
D	Donor state (or specie)
DC	Direct Current
DIC	N,N'-Diisopropylcarbodiimide
DIPEA	N,N-Diisopropylethylamine
DMAP	4-Dimethylaminopyridine
DMF	Dimethylformamide
DOS	Density-of-State
DP	Differential Pulse
DPV	Differential Pulse Voltammetry
eC	Electron-beam deposited carbon films
ECS	Electrochemical Impedance-derived Capacitive Spectroscopy
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide
EDDT	2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
ET	Electron Transfer
EtOH	Ethyl alcohol
f_a	Faradaic response
Fc	Ferrocene
Fc^+	Oxidized form of ferrocene
Fc-COOH	Ferrocenecarboxylic acid
[Fc-COOH]	Fc-COOH concentration
Fc^+-COOH	Oxidized protonated Ferrocenecarboxylic acid
Fc-COOH	Reduced protonated Ferrocenecarboxylic acid
Fc^+-COO^-	Oxidized deprotonated Ferrocenecarboxylic acid
Fc-COO⁻	Reduced deprotonated Ferrocenecarboxylic acid
FCWD	Franck-Condon-weighted density-of-states
FL	Molecular junction comprised by fluorene molecular units
Fmoc	9-fluorenylmethyloxycarbonyl
FRA	Frequency Response Analysis
Glu	Glutamic acid

H⁺	Proton or hydrogen ion
HBTU	N,N,N',N'-Tetramethyl-O-(1H-benzotriazol-1-yl) uro-niumhexafluorophosphate
HOBT	Hydroxybenzotriazole
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IS	Impedance Spectroscopy
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
MJ	Molecular Junction
MW	Molecular Weight
NAB	Molecular junction comprised by nitroazobenzene molecular units
nf_a	Non-Faradaic response
NHS	N- hydroxysuccinimide
NS1	Nonstructural Protein 1
[NS1]	NS1 concentration
PAHO	Pan American Health Organization
PB	Phosphate buffer
PCET	Proton-Coupled Electron Transfer
Pep-Fc	Monolayer obtained using Fc-Glu-Ala-Ala-Cys-NH ₂ peptide
Pep-rSAM	Monolayer obtained using Fc-Glu-Ala-Ala-Cys-NH ₂ peptide
Pep-SAM	Monolayer obtained using Glu-Ala-Ala-Cys-NH ₂ peptide
PES	Potential Energy Surface
PIP	4-Methylpiperidine
PoC	Point of Care
PyBOP	Benzotriazole-1-yl-oxy-tris-pyrrolidino-phosphonium hexafluorophosphate
QPC	Quantum Point Contact
r²	Coefficient of regression
RC	Resistive Capacitive circuit
SAM	Self-Assembled Monolayer
SD	Standard Deviation
SS-Pep-Fc	Monolayer obtained using Fc-Glu-Ala-Ala-Cys-Cys-NH ₂ peptide
TBAClO₄	Tetrabutylammonium perchlorate
TFA	Trifluoroacetic acid
TIS	Triisopropylsilane
TST	Transition State Theory

List of Symbols

a	arbitrary fitting parameter	
A	pre-exponential factor	
A_e	electroactive area	cm^{-2}
A_g	geometric area	cm^2
A_r	reduction peak area	cm^2
b	arbitrary fitting parameter	
c_*	Fermi velocity	m s^{-1}
C	capacitance	F cm^{-2}
$C^*(\omega)$	complex capacitive function	
C'	imaginary capacitive component	F cm^{-2}
C''	real capacitive component	F cm^{-2}
C_{ads}	adsorption capacitance	F cm^{-2}
C_b	film bulk capacitance	F cm^{-2}
C_{dl}	double layer capacitance	F cm^{-2}
C_e	electrostatic capacitance	F cm^{-2}
C_m	monolayer capacitance	F cm^{-2}
C_q	quantum capacitance	F cm^{-2}
$C_{q,a}$	anodic capacitive value	F cm^{-2}
$C_{q,c}$	cathodic capacitive value	F cm^{-2}
C_t	non-Faradaic capacitance	F cm^{-2}
C_μ	electrochemical capacitance	F cm^{-2}
dn	number of electronic particles	
$dn/d\mu$	density-of-state	
$(dn/d\mu)_l$	density-of-state of left "plates"	
$(dn/d\mu)_r$	density-of-state of right "plates"	
e	elementary charge	C
E	energy	eV
E^0	energy at equilibrium	eV

E_a	activation energy	eV
E_F	Fermi level	eV
E_F/e	formal potential	V
E_F^e/e	formal potential of Fc-COOH	V
E_F^p/e	formal potential of Pep-Fc	V
E_F^t/e	formal potential of C11-Fc	V
E_{ref}	reference energy level	eV
E_i	internal energy	eV
f	linear frequency	Hz (s^{-1})
f	Fermi-Dirac distribution function	
F	Faraday constant	C mol $^{-1}$
f_r	relaxation (or resonance) frequency	Hz (s^{-1})
f_c	characteristic frequency	Hz (s^{-1})
G	Gibbs free energy	J mol $^{-1}$
G	molecular conductance	mS
G_0	quantum conductance	mS
G_A^0	Gibbs energy of acceptor state at equilibrium	J mol $^{-1}$
G_D^0	Gibbs energy of donor state at equilibrium	J mol $^{-1}$
g_r	redox degeneracy	
g_s	electron spin degeneracy	
h	Planck constant	eV Hz $^{-1}$
$\hbar$	reduced Planck constant	eV s
H_{DA}	coupling matrix element or electron transfer integral	
H_{el}	electronic Hamiltonian	
i	electric current	A
i_0	exchange current	A
i_{ox}	oxidation peak current	A
i_{ox}/i_{red}	redox current peak ratio	
i_{red}	reduction peak current	A
j	density current	A cm $^{-2}$
j	complex number	
k	electron transfer constant rate	s $^{-1}$
k	wave-vector	m $^{-1}$
k_{app}	apparent constant rate	s $^{-1}$

k_B	Boltzmann constant	eV K^{-1}
l	separation length	nm
L	molecular thickness or distance	nm
n	individual quantum channel	
$\mathbf{n}$	electron number involved in the redox reaction	
N	total number of quantum channels	
P_{DA}	transition probability	
pK_a	acid dissociation constant	
$\text{pK}_a(\text{Fc})$	acid dissociation constant of reduced ferrocene	
$\text{pK}_a(\text{Fc}^+)$	acid dissociation constant of oxidized ferrocene	
$\mathbf{q}$	nuclear coordinate	
q	charge	C
q^0	nuclear coordinate at equilibrium	
q_A^0	nuclear coordinate of acceptor state at equilibrium	
q_D^0	nuclear coordinate of donor state at equilibrium	
R	resistance	Ω
$\mathbf{R}$	ideal gas constant	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_c	contact resistance	Ω
R_{ct}	charge transfer resistance	Ω
R_K	Von Klitzing constant	Ω
R_q	quantum resistance	Ω
R_{qt}	internal monolayer resistance	Ω
R_s	series resistance	Ω
R_t	non-Faradaic relaxation resistance	Ω
R_{td}	diffusion Faradaic resistance	Ω
s	scan rate	V s^{-1}
t	time	s
T	temperature	K or $^{\circ}\text{C}$
$T_n(\mu)$	transmission probability	
V	electric potential	V
V_{out}	potential outside electrochemical window	V
V_{ox}	oxidation peak potential	V
V_p	potential peak	V
$V_{p,a}$	anodic potential peak	V

$V_{p,c}$	cathodic potential peak	V
V_{red}	reduction potential peak	V
W	Warburg element	
$\bar{x}$	mean value	
Z^*	complex impedance	
Z'	imaginary impedance component	Ω
Z''	real impedance component	Ω
α	transfer coefficient	
α_q	coefficient deviation of electronic relaxation	
α_t	coefficient deviation of ionic relaxation	
β	tunneling decay parameter	$\text{\AA}^{-1}$
β_G	decay parameter obtained from conductance measurement	$\text{\AA}^{-1}$
β_k	decay parameter obtained from electrochemical measurement	$\text{\AA}^{-1}$
Γ	electronic coupling between electrode and molecular segment	
$\Delta G^\ddagger$	activation energy	J mol^{-1}
ΔV_p	peak-to-peak separation	V
ν	fundamental quantum rate	s^{-1}
ν_{el}	electron hopping frequency	s^{-1}
ν_n	nuclear vibration frequency	s^{-1}
κ	transmission coefficient	
λ	reorganization energy	eV
λ_0	reorganization energy of solvational term	eV
λ_i	reorganization energy of vibrational term	eV
μ	energy level (or internal energy)	eV
μ_D	energy level of donor state	eV
μ_A	energy level of acceptor state	eV
μ_L	energy level of left electrode	eV
μ_R	energy level of right electrode	eV
η	overpotential	V
$\sigma_{\bar{x}}$	standard error of the mean	
$\sum_{n=1}^N$	summation of quantum channels	
τ	electron transfer time-scale	s

$\bar{\tau}$	average time between collisions	s^{-1}
τ_t	time-scale of the ionic relaxation process	s
ϕ	phase angle	$^{\circ}$
$\phi(\mu)$	density-of-state in function of energy	
$\phi_A(\mu_D)$	acceptor density-of-state at donor energy level	
ψ_A	wave function of acceptor state	
ψ_D	wave function of donor state	
ω	angular frequency	rad s^{-1}
ω_r	relaxation angular frequency	rad s^{-1}
ω_c	characteristic angular frequency	rad s^{-1}

Contents

Abstract	8
Resumo	9
Resumo extendido	10
Introduction	28
0.1 Objectives	29
0.2 Outline of the thesis	30
1 State-of-the-art	31
1.1 The beginning of the formulation of the ET theory based on the transition state theory	32
1.2 More details about classical macroscopic ET theories, including the reorganization energy term	35
1.3 The quantum mechanical components of the semi-classical ET theory .	38
1.4 Relationship between molecular conductance and electron transfer rate concepts	41
1.5 The quantum rate theory and its application for the study of mesoscopic junctions	45
1.6 Experimental evaluation of the ET constant rate	49
1.7 Conclusion	51
References	52
2 Quantum Resistance Study of the Electron Transfer Process	59
2.1 Introduction	60
2.2 Materials and methods	64
2.2.1 Chemical reagents	64
2.2.2 Peptide synthesis and characterization	64
2.2.3 Equipment and electrodes	66
2.2.4 Electrochemical measurements	66
2.2.5 Impedance spectroscopy and capacitive spectra	67
2.2.6 Equivalent circuit analysis	67
2.3 Results and discussion	68
2.4 Conclusion	76
References	76
3 Quantum Capacitive Mediation of the Electron Transfer Process	79
3.1 Introduction	80
3.2 Materials and methods	82
3.2.1 Chemical reagents	82

3.2.2	Peptide synthesis and characterization	82
3.2.3	Equipment and electrodes	83
3.2.4	Electrochemical measurements	83
	Density-of-states distribution	84
3.2.5	Equivalent circuit analysis	84
3.3	Results and discussion	85
3.4	Conclusion	92
	References	92
4	Enhancement of Quantum Capacitive Signal and Amplification Mechanism for Sensing	94
4.1	Introduction	94
4.2	Materials and methods	97
4.2.1	Chemical reagents	97
4.2.2	Equipment and electrodes	97
4.2.3	Electrochemical measurements	98
4.2.4	Equivalent circuit analysis	98
4.2.5	NS1 analytical curve with or without signal amplification . . .	99
	Accuracy of NS1 assay	99
4.3	Results and discussion	100
4.4	Conclusion	104
	References	104
5	Influence of the Acidity of the Quantum Capacitive Interface on the Mediation of the Diffusionless Electron Transfer Process	107
5.1	Introduction	108
5.2	Materials and methods	110
5.2.1	Chemical reagents	110
5.2.2	Peptide synthesis and characterization	110
5.2.3	Equipment and electrodes	110
5.2.4	Electrochemical measurements	111
	Determination of pKa	111
5.2.5	Equivalent circuit analysis	112
5.3	Results and discussion	112
5.3.1	PCET reaction of the Fc-COOH free in solution	112
5.3.2	Influence of the acidity of the non-electroactive interface on the ET reaction of the Fc-COOH in solution	114
5.3.3	Influence of the acidity of the electroactive interface on the ET reaction of the Fc-COOH in solution	117
5.4	Conclusion	122
	References	122
6	Quantum Rate Model for the Study of Molecular Junctions	125
6.1	Introduction	125
6.2	Materials and methods	127
6.2.1	Large-area molecular junctions	127
6.2.2	Spectroscopy impedance measurements	128
6.2.3	Equivalent circuit analysis	128
6.3	Results and discussion	129

6.4 Conclusion	140
References	140
Conclusions	142
A Peptide Characterization: SS-Pep-Fc	144
B Determination of Electroactive Area of Au Electrode	145
C Peptide Characterization: Pep-Fc	146
D Non-Faradaic Circuit Elements	147
E Diffusion <i>versus</i> Diffusionless Processes	148
F Electrochemical Impedance of Fc-COOH	149
G Anodic Peak Deconvolution	150
H Surface characterization of Miniaturized Gold Electrodes	151
I Equivalent Circuit Fitting of Modified Miniaturized Electrodes	152
J Peptide Characterization: non-redox peptide	153
K Additional Electrochemical Characterization of Fc-COOH	154
L Pep-SAM: Diffusion-controlled kinetics of Fc-COOH	156
M Equivalent Circuit Fitting of Pep-SAM in Function of [Fc-COOH]	157
N Equivalent Circuit Fitting of Pep-rSAM in Function of [Fc-COOH]	158
O Density Current Calculation from IS Data for MJs	159
P IS Data in Function of Temperature for MJs	161

Introduction

This thesis work deals with the fundamental study of electron transfer and transport phenomena in mesoscopic systems focusing on nanoelectronic and nanoscale electrochemical devices. In these systems, neither classical nor quantum mechanics exclusively prevail. This is because they contain an ensemble of molecules that are large enough to consider that the related physics is purely governed by quantum mechanics, yet not large enough to adhere entirely to the principles of classical mechanics. Examples of such systems are redox SAMs and molecular ensembles sandwiched between electrodes. The fundamental understanding of how the electron is transferred and transported in these molecular junctions is a major challenge that requires a self-consistent theory, which allows the interpretation of experimental data. This knowledge will enable the development of novel and advanced nanoscale devices.

One part of the presented thesis focuses on the fundamental study of the phenomenon related to the ET process in heterogeneous diffusionless settings, specifically in SAM. It also investigates its role in mediating ET between the electrode and electroactive species in solution. The mechanism associated with this mediation is evaluated as a potential means of signal amplification. Additionally, the study examines the electrodynamics that influence such mechanisms. The other part centers on the demonstration of the correlation between molecular conductance and the charge transfer rate in MJ. These studies are conducted within the quantum rate theory framework and experimentally performed by impedance spectroscopy and impedance-derived capacitive spectroscopy.

The semi-classical theory developed for the ET process proposes a quantum mechanical analysis using the non-relativistic Schrödinger equation, which describes the electrodynamics properties of the electrochemical reaction. This reaction involves the exchange of electrons between the electronic states of the donors D and acceptor A species, such as ions and molecules. The rate at which this ET occurs is determined by the electron transfer rate constant k , which can be measured by established electrochemical methods that utilize electrodes to investigate redox reactions. On the other hand, the molecular conductance G , which characterizes the flow of electric current through the molecules between the electrodes under a potential difference, was theoretically found to be correlated to k . This correlation implies a connection between electron transport, as understood by physicists, and electron transfer, as understood by chemists. Within this context, the quantum rate theory demonstrates that the electrodynamics of electron transfer reactions are governed by the relativistic Dirac equation rather than the non-relativistic Schrödinger equation. Additionally, it establishes a correlation between k and G through the electrochemical capacitance C_μ , which can be experimentally verified.

Conclusions

The findings presented in this study demonstrated that the quantum rate model provides an accurate interpretation of electron transfer and transport processes occurring at mesoscopic interfaces. The relationship between conductance G and quantum capacitance C_q proposed by the theory allowed us to understand and quantify the electron transfer kinetics k of electroactive interfaces whenever the degeneracy of the spin g_s and of the electrochemical current g_s are considered.

The quantum rate theory permitted the interpretation of the quantum resistance R_q obtained by equivalent circuit analysis as the contribution in series of two resistive terms, R_{qt} and R_s , which cannot be separated. The interpretation of R_q challenges the traditional understanding of R_{ct} in equivalent circuit analyses. Furthermore, it has been demonstrated that R_q establishes a quantized limit of the minimal resistance (or maximum conductance) in agreement with the theoretical value of 12.9 k Ω . Hence, it has been demonstrated that C_q and R_q govern the electrodynamics of the studying electrochemical interfaces.

From experimental point of view, it has been introduced a straightforward method to calculate k for heterogeneous electrochemical reactions, with C_q as the only variable, obtained from impedance-derived capacitive spectroscopy (ECS) that is in agreement with the C_q obtained from cyclic voltammetry (CV).

It has been demonstrated that the DOS of redox molecules assembled over conductive electrodes acts as accessible conductive quantum channels for ET reactions between electrodes and redox states in solution. The efficiency remains unaffected whether the ET process occurs in a single or two-step mechanism. Moreover, aligning the energy levels of capacitive states with that of the species in the bulk solution increases the number of quantum channels N available for ET reactions, potentially benefiting the development of advanced electrochemical nanoscale devices.

The study successfully demonstrated the amplification of the electrochemical capacitive current signal of the interface for the quantification of the NS1 DENV biomarker in undiluted serum samples with enhanced sensitivity and specificity. This novel strategy enabled the detection of small biological molecules and avoided false positive errors associated with matrix effects. Besides, the use of miniaturized gold electrodes showed promise for point-of-care (PoC) devices.

It has been demonstrated that the acidity of electroactive interfaces affects the mediation of diffusionless electron transfer process, specially when the redox probe undergoes to proton-coupled electron transfer reaction. It was observed an electrostatic repulsion between the negatively charged surface and redox species, which is triggered by high concentration of the redox probe. It was shown that whenever the electron transfer process is ruled by the C_q and R_q elements, the associated quantum capacitive states are enable to mediate the electron transfer due to the energy level alignment is sustained, leading to a diffusionless electron transfer process.

Impedance spectroscopy studies of aromatic MJs at different biases and temperatures showed the applicability of the quantum rate model to study the electron transfer/transport properties of molecular electronic settings. These phenomena are controlled by C_μ and R_q . The quantum rate expression $k = G/C_\mu$ successfully described the rate-conductance relationship. Also, the estimate value of N allowed to address the role played by electronic structure of the molecular layer within the framework of the quantum rate model.

In conclusion, the quantum rate theory, supported by experimental studies, allows us to gain insights into the electron transfer/transport phenomena of molecular electronic and electrochemical devices. The results obtained through various techniques, such as SI, validate the feasibility and potential applications of the quantum rate model in understanding and controlling electron transfer processes at the nanoscale interface, allowing us to develop novel and advanced electrochemical quantum devices.