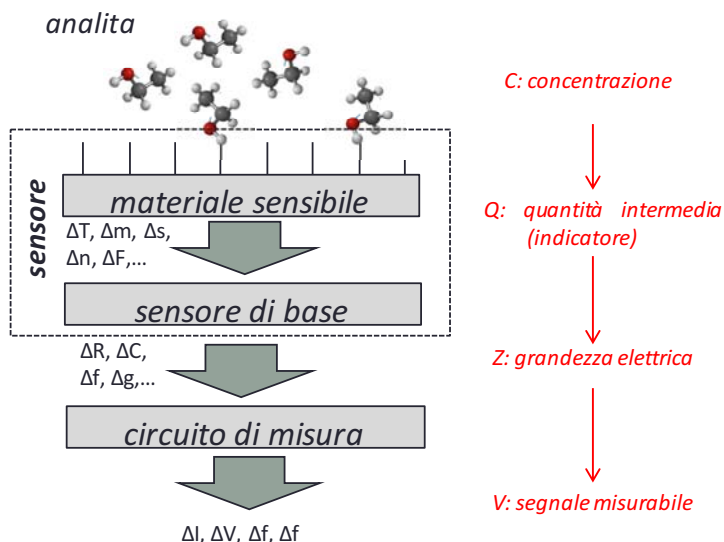


1: PRINCIPI GENERALI DEI SENSORI DI GAS A MEDIATORE (INTERAZIONE SOLIDO-GAS)

- Sensori di gas (e vapori)
- Interazione mediatore – analita
- Forze intermolecolari
 - Forze di Van der Waals
 - Legame idrogeno
 - Legame di coordinazione
- Modelli dei processi di adsorbimento
 - Attivazione in temperatura
 - Isoterma di Langmuir
 - Isoterma BET
 - Coefficiente di Partizione
- Relazione affinità-struttura
- Materiali sensibili
 - Polimeri
 - Es. Molecular imprinting
 - Film molecolari
 - Es. Cavitandi e porfirine
- Tecnologie dei film organici

Schema di Principio dei sensori a mediatore



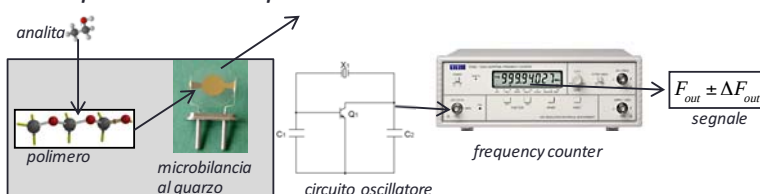
materiale sensibile: $Q = g(C)$

sensore di base $Z = h(Q) = h(g(C))$

circuitro di misura $V = f(Z) = f(h(g(C)))$

sensibilità: $S = \frac{dV}{dC} = \frac{df}{dZ} \cdot \frac{dZ}{dQ} \cdot \frac{dQ}{dC}$

esempio: microbilancia al quarzo



polimero: $N_{ASS} = g(C)$

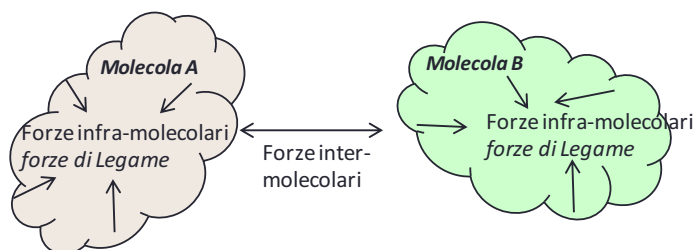
oscillatore $F_{out} = f(F_{Ris})$

microbilancia $F_{Ris} = h(N_{ASS})$

sensibilità: $S = \frac{dF_{out}}{dC} = \frac{dF_{out}}{dF_{Ris}} \cdot \frac{dF_{Ris}}{dN_{ASS}} \cdot \frac{dN_{ASS}}{dC}$

Principio dei sensori chimici a materiale sensibile

- Per rivelare le molecole è necessario che il sensore interagisca con esse.
 - Trasporto e diffusione molecolare.
- I sensori sono dispositivi a stato-solido, il materiale sensibile è depositato in forma di film.
 - Organico (aggregato molecolare) o inorganico
- I sensori chimici si basano sulle forze di interazione inter-molecolari tra le molecole target (analita) e le molecole (o cristalli) aggregate sulla superficie.
 - le forze inter-molecolari sono molto più deboli delle forze intra-molecolari.

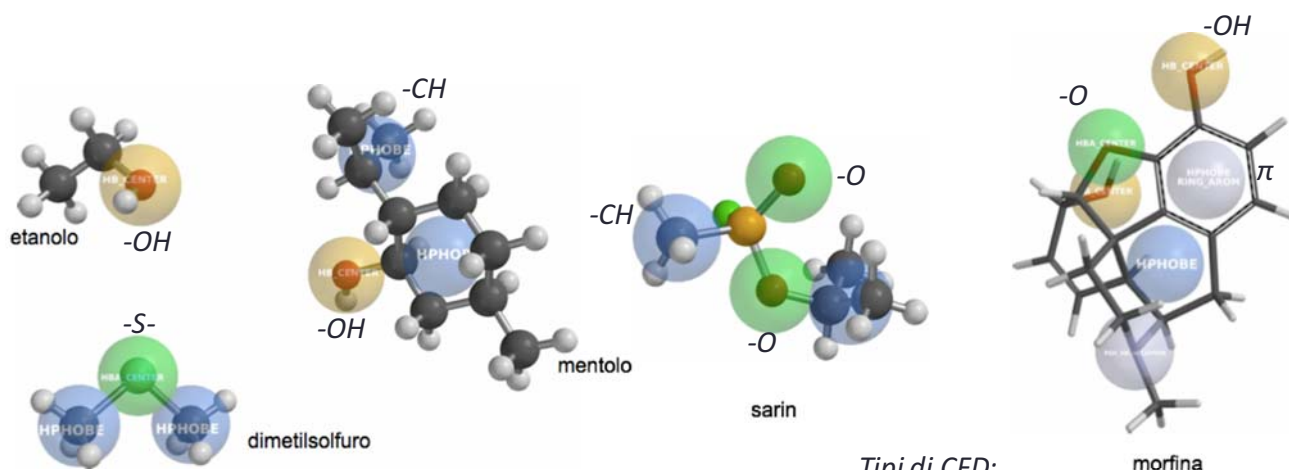


Le forze in gioco sono di natura elettromagnetica e dipendono principalmente dalle distribuzioni degli elettroni negli atomi e nelle molecole.

Le forze inter-molecolari dipendono dai legami infra-molecolari, in particolare dalla redistribuzione elettronica conseguente ai legami tra gli atomi (legami covalenti).

Chemical functional descriptors

- Nonostante la loro enorme varietà, le molecole sono formate da un insieme di gruppi funzionali elementari ciascuno dotato di una o più proprietà specifiche di interazione
- A seconda del numero, del tipo, e della disposizione dei gruppi funzionali si può prevedere la reattività della molecola.



Tipi di CFD:

HB-accettore

HB-anfotero

Van der Waals (Hphobe)

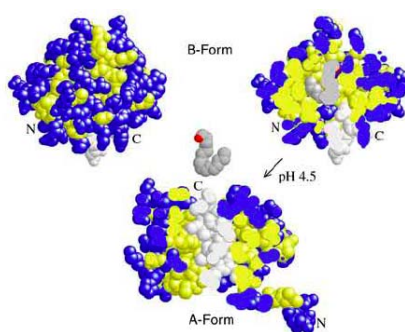
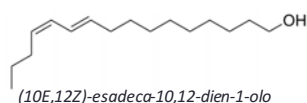
Aromatico (π - π)

Legami chimici e riconoscimento molecolare

- Nelle interazioni tra molecole intervengono dei meccanismi di interazioni di natura elettrostatica che pur *legando* le molecole non ne modificano la natura individuale.
- Tali interazioni coinvolgono i chemical functional descriptors.
- Nei casi in cui si verifica una elevata compatibilità tra molecole si parla di riconoscimento molecolare.
- Processo fondamentale nei processi biologici dove le molecole target devono “incastrarsi” perfettamente con le molecole recettori.

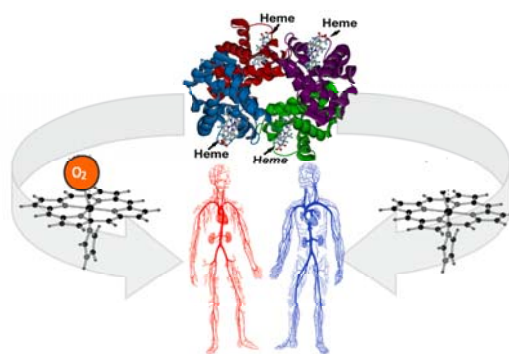
comunicazione tra insetti (feromoni)

interazione tra bombykol e bombykol binding protein
nel baco da seta (*bombyx mori*)



trasporto di ossigeno nel sangue

interazione tra O₂ ed emoglobina



Sensori di gas (vapori)

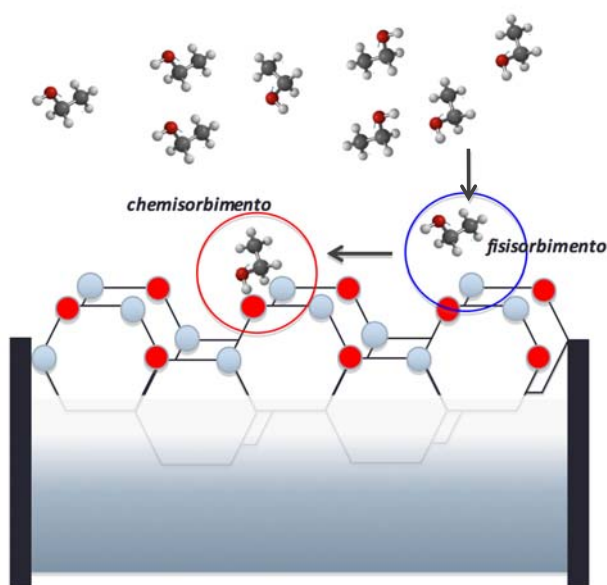
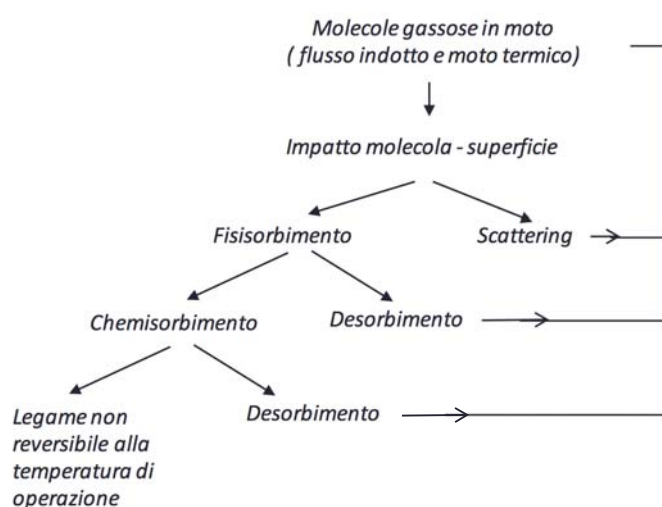
definizione valida per tutti i sensori chimici

- I sensori di gas si basano principalmente su due tipologie di interazione tra analita e materiale sensibile:
- **Legame**
 - Gli analiti si legano al materiale sensibile attraverso interazioni o fisiche (elettrostatiche) o chimiche (scambio di elettroni).
 - Il processo avviene a temperatura ambiente.
- **Reazione**
 - Gli analiti reagiscono sulla superficie del sensore o con un'altra specie chimica presente in ambiente o con il materiale sensibile stesso per formare un ulteriore composto.
 - Nel primo caso il materiale sensibile svolge la funzione di catalizzatore (catalisi eterogenea).
 - Processo fondamentale nei biosensori (enzimi)
 - Per favorire la reazione è spesso necessario scaldare il materiale sensibile ad alte temperature.
- Il trasduttore misura una quantità fisica che cambia in conseguenza di questi processi.
 - *Il sensore chimico è un sensore fisico applicato ad un processo chimico.*

Legame gas-solido: ad/assorbimento

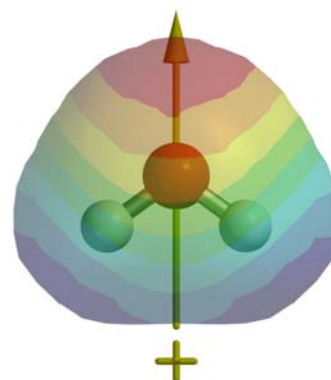
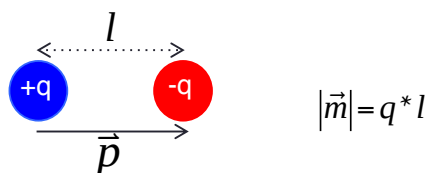
- Interazioni limitata alla superficie: **ad-sorbimento**
- Interazioni estese al volume del solido: **as-sorbimento**
 - Diffusione di molecole attraverso il materiale sensibile
- Le interazioni coinvolgono le distribuzioni degli elettroni negli atomi del gas e del solido. Si distinguono due categorie di interazioni.
 - **Fisisorbimento**
 - Interazioni elettrostatiche a distanza tra le distribuzioni di carica del solido e della molecola (deboli e a lungo raggio).
 - Piccola energia di legame: 5-12 Kcal/mole (in termini chimici) equivalenti a 0.15-0.36 eV/molecola (in termini fisici)
 - $kT_{300K} = 0.026$ eV
 - Reversibili a temperatura ambiente, scarsamente selettive
 - **Chemisorbimento**
 - Interazioni che comportano una re-distribuzione delle densità elettronica tra molecola e solido.
 - Processo di più alta energia: 25-100 Kcal/mole = 0.75-3 eV/molecola
 - Può essere irreversibile e altamente selettivo

Dinamica dei processi di adsorbimento



Dipolo molecolare

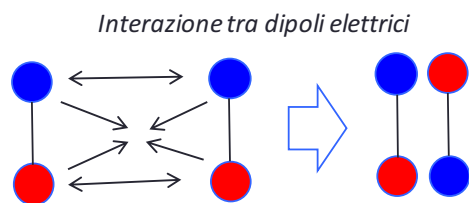
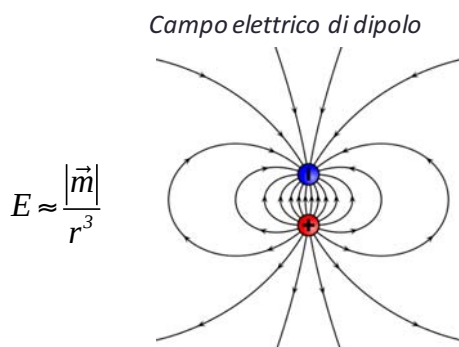
- In condizioni normali, le molecole in atmosfera benché neutre possono essere caratterizzate da un dipolo elettrico non nullo (molecole polari).
- Il dipolo totale della molecola dipende dalla elettronegatività degli atomi che la compongono e dalla simmetria della molecola stessa.
- Due molecole polari tendono ad attrarsi con una forza dipendente dalla distanza
- Il momento di dipolo misura l'intensità del dipolo elettrico:



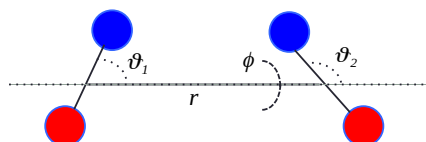
- Unità del dipolo molecolare

$$1 \text{ Debye} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

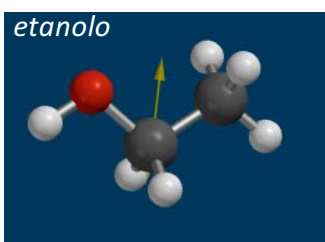
Campo elettrico di dipolo e interazione tra dipoli



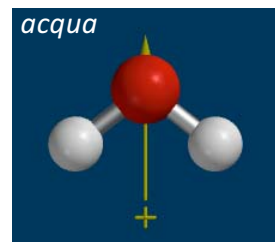
l'intensità della nterazione dipende dall'orientamento relativo:



esempi di dipolo molecolare



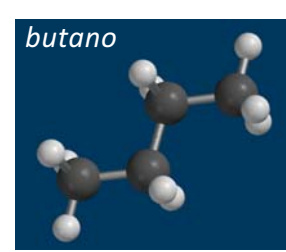
$p = 1.74 \text{ D}$



$p = 2.46 \text{ D}$



$p = 0 \text{ D}$



$p = 0 \text{ D}$

Interazioni dipolari forze di Van der Waals

- Interazione dipolo permanente – dipolo permanente
 - Forza di Keesom
 - I dipoli sono continuamente variabili nel tempo a causa della agitazione termica (kT)
 - La energia della interazione (media pesata sull'angolo) è:

$$V = -\frac{2}{16 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{m_1^2 \cdot m_2^2}{r^6} \quad m: \text{momento di dipolo}$$

- Interazione dipolo permanente – dipolo temporaneo
 - Forza di Debye
 - Una molecola polare modifica la distribuzione degli elettroni di una molecola non polare adiacente creando un dipolo temporaneo.

$$V = -\frac{1}{16 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0^2 \epsilon_r^2} \cdot \frac{m_1^2 \cdot \alpha_2}{r^6} \quad \alpha: \text{polarizzabilità}$$

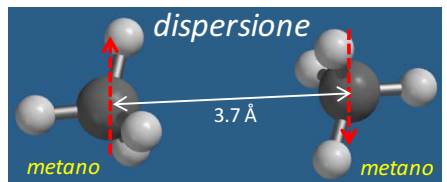
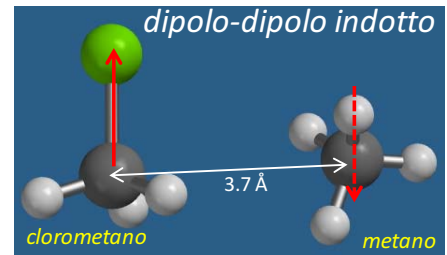
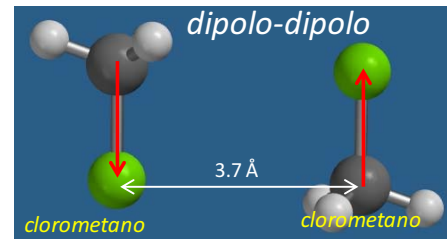
misura la tendenza di una molecola ad alterare la simmetria della distribuzione elettronica.

- Interazione dipolo indotto – dipolo indotto
 - Forza di London o di dispersione
 - In due molecole vicine gli elettroni subiscono un movimento correlato di repulsione che dà luogo ad un dipolo temporaneo sufficiente per una debole interazione di legame

$$V = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6} \quad I: \text{energia di ionizzazione}$$

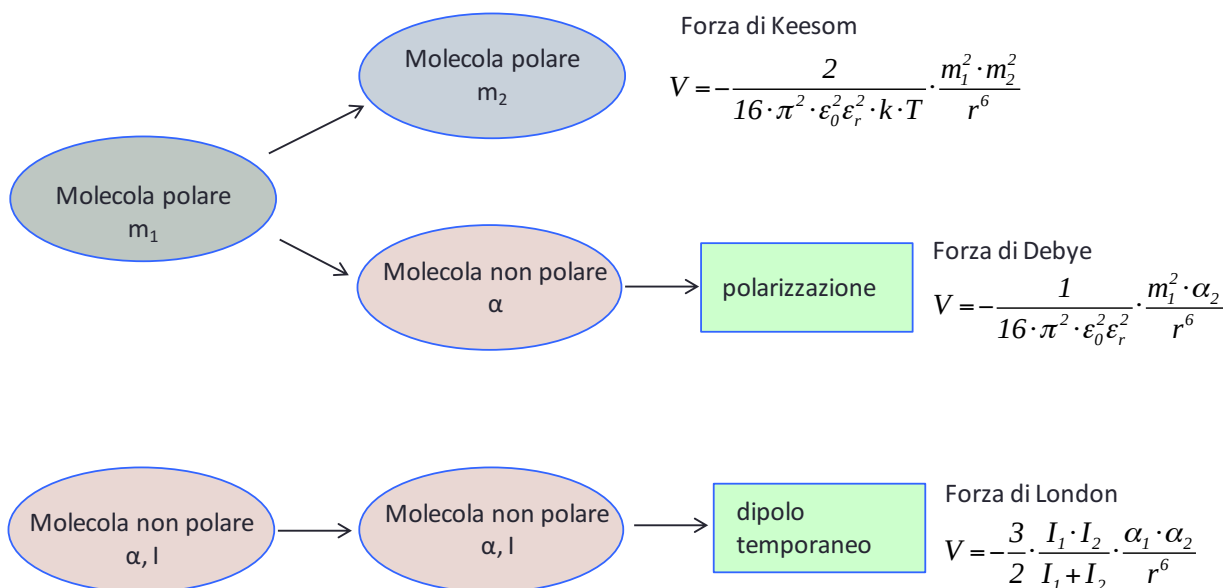
α : polarizzabilità

- Tutte le interazioni dipendono da r^6



Esiste un posizione di equilibrio!

Interazioni di dipolo



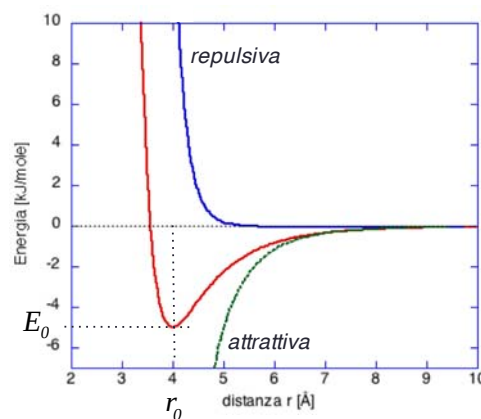
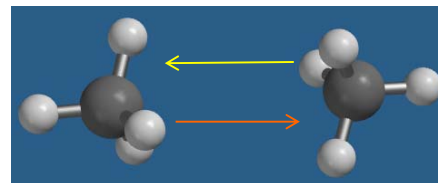
Ciascuna molecola partecipa alle interazioni con una proprietà specifica che dipende dalla struttura molecolare
momento di dipolo, polarizzabilità, energia di ionizzazione

Le interazioni sono mediate sull'angolo relativo di orientamento, la media pesata dalla energia della interazione produce la dipendenza da r^6

Equilibrio

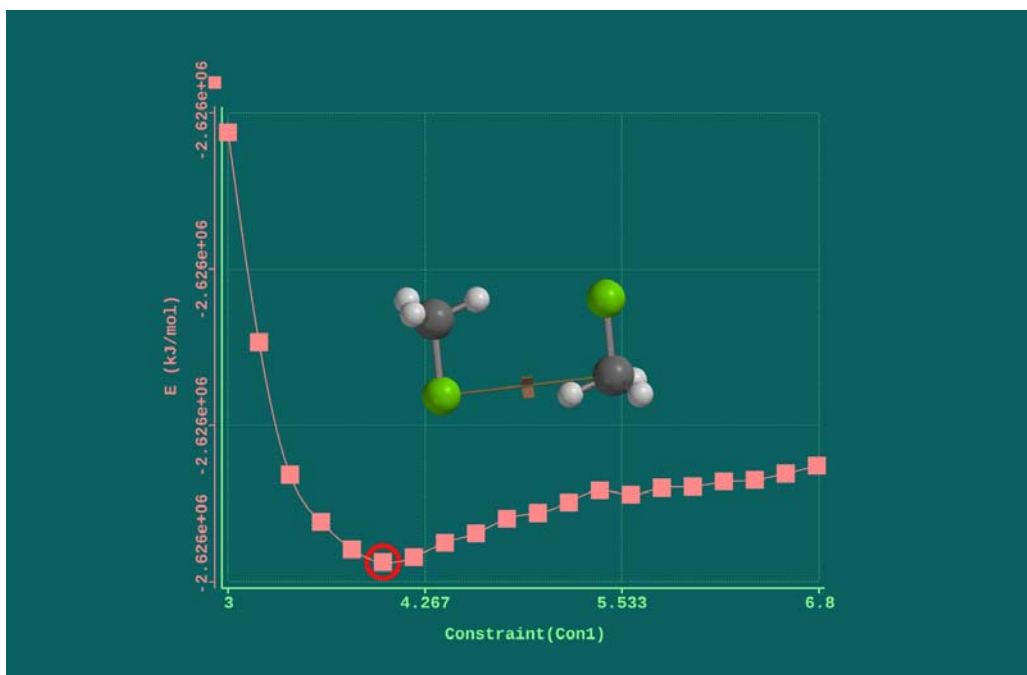
Potenziale di Lennard-Jones

- Le forze attrattive sono equilibrate dalla interazione repulsiva di scambio,
- L'interazione di scambio è conseguenza del principio di Pauli che obbliga gli elettroni interagenti a modificare i propri numeri quantici. L'inerzia alla variazione dei numeri quantici si manifesta come una forza repulsiva che tende ad allontanare le molecole.
- Il modello del potenziale di Lennard-Jones è una semplice forma analitica dove l'energia delle forze di Van der Waals decresce come r^{-6} mentre l'interazione di scambio come r^{-12} .
- Il modello dipende da due parametri: l'energia di legame (E_0) e la distanza di equilibrio (r_0).



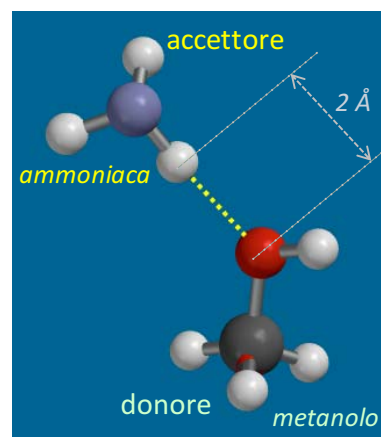
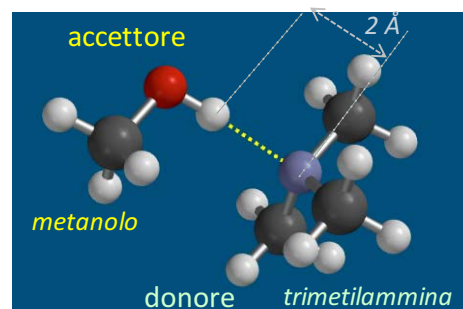
$$E_{LJ}(r) = E_0 \cdot \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Esempio di energia di legame e posizione di equilibrio



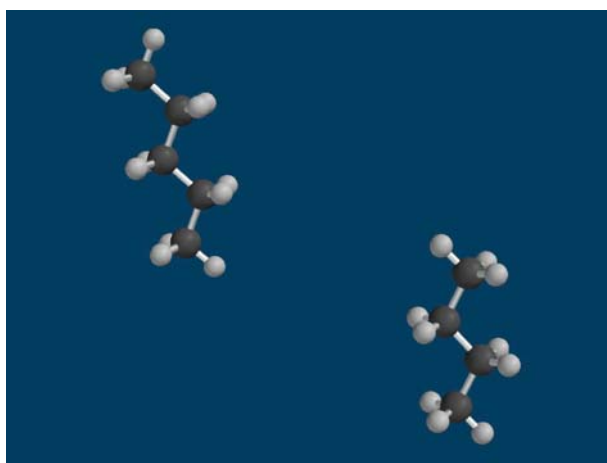
Legame idrogeno

- Nel legame covalente tra un atomo di idrogeno ed un atomo fortemente elettronegativo (ad esempio azoto o ossigeno) l'elettrone dell'atomo di idrogeno risulta quasi totalmente localizzato sull'atomo più elettronegativo. L'atomo di idrogeno è quasi completamente ionizzato (in media la carica nell'intorno dell'atomo di idrogeno è molto vicina a +q).
- In queste condizioni, l'atomo di idrogeno può attrarre a sé gli elettroni di un atomo elettronegativo adiacente dando luogo ad un legame che è detto legame idrogeno.
- Nel legame, la molecola che attrae elettroni è detta accettore e l'altra donore.
- Una stessa molecola può agire da accettore o donore a seconda degli atomi coinvolti nella interazione.
- esempio a lato: il metanolo in un caso è donore nell'altro accettore.
- *Il legame idrogeno è una forza elettrostatica, ma poiché ha una precisa localizzazione spaziale può essere fortemente specifico.*



Confronto tra dipolo indotto- dipolo indotto e legame idrogeno

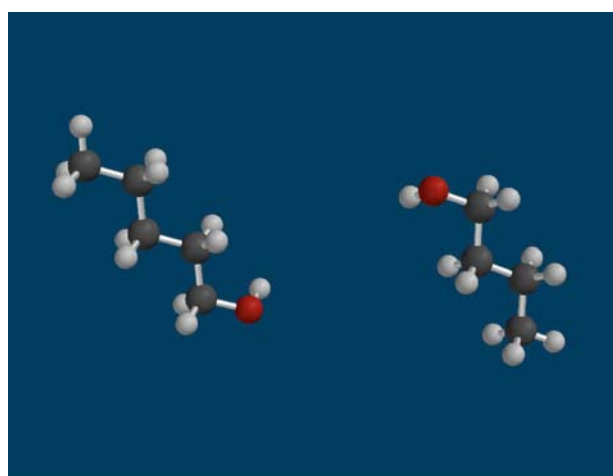
pentano-pentano



$$\Delta E = 6.8 \text{ KJ/mol}$$

$$r_0 = 4.03 \text{ \AA}$$

pentanolo-pentanolo

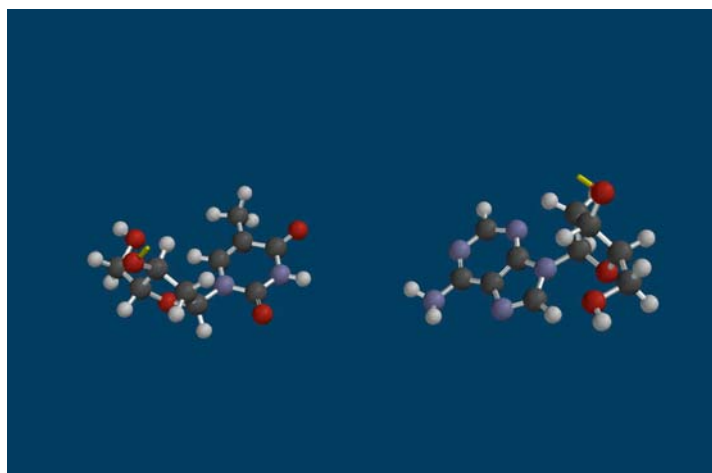
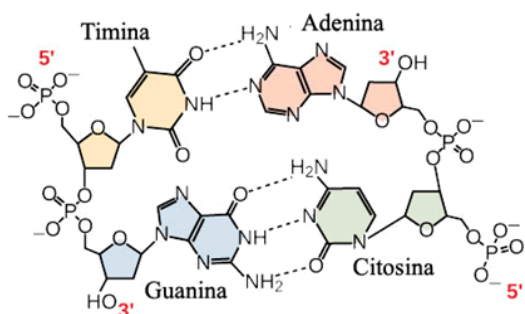
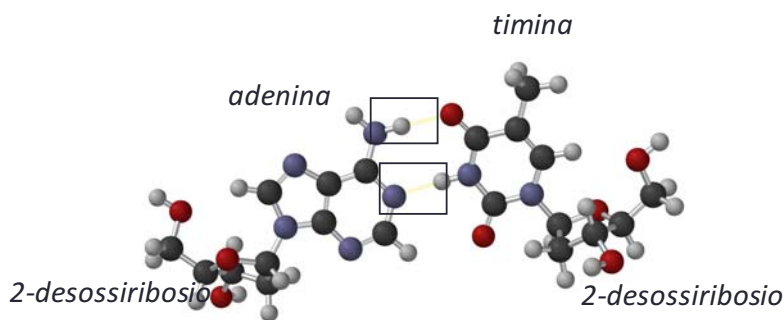


$$\Delta E = 28.3 \text{ KJ/mol}$$

$$r_0 = 1.74 \text{ \AA}$$

Selettività come combinazione spaziale di legami idrogeno esempio: interazione tra le basi del DNA

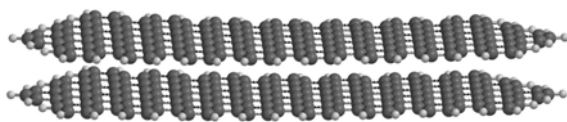
- Nel DNA, le due coppie di basi (timina-adenina, e citosina-guanina) sono legate tra loro in maniera fortemente specifica da un legame idrogeno multiplo.
- La precisa posizione geometrica dei CFD contribuisce a rendere selettiva l'interazione (principio key-lock).



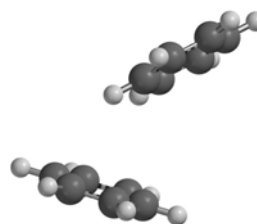
Ulteriori interazioni deboli: interazione π - π e CH- π

- Interazioni elettrostatica tra due anelli aromatici (π - π)
- CH- π tipo di legame idrogeno dove l'anello aromatico funge da donore.
- Queste interazioni sono responsabili degli arrangiamenti tra molecole aromatiche dette face-to-face e edge-to-face

face-to-face
grafite: piani di grafene



edge-to-face
benzene

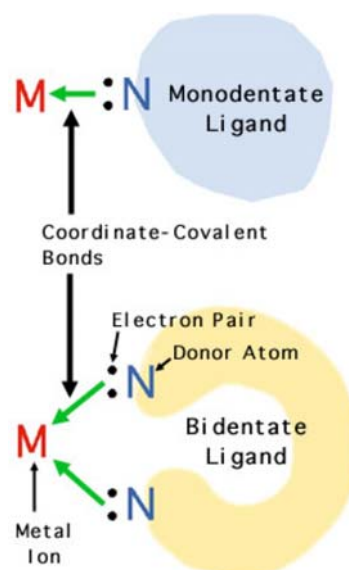


Chemisorbimento

- Si osservano tre principali fenomeni ordinati a seconda della energia della interazione e della specificità:
 - legame elettrostatico
 - Interazione tra molecole cariche. Legame più forte rispetto alle interazioni dipolari. Fenomeno importante in soluzione dove possono esistere molecole cariche (ioni), esempio NaCl
 - Legame covalente
 - legame in cui due atomi condividono una coppia di elettroni proveniente da ciascun atomo
 - legame dativo o di coordinazione:
 - legame covalente più debole (*reversibile ed utile per sensori*) in cui gli elettroni sono forniti da uno dei due atomi.

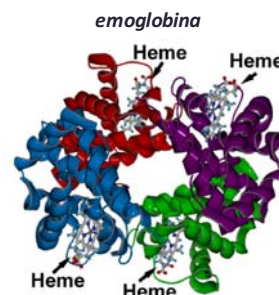
Legame di coordinazione (covalente dativo)

- Condivisione parziale del doppietto elettronico spaiato di una molecola con gli orbitali parzialmente pieni di un atomo di un *metallo di transizione*
 - Noto anche come legame covalente dativo
 - L'energia di legame è minore rispetto al legame covalente.
 - Quindi è reversibile
- Interazione acido-base di Lewis
 - acido: molecola che accetta il doppietto elettronico
 - base: molecola che cede il doppietto elettronico
 - come per il legame idrogeno, il ruolo di accettore e donore sono variabili a seconda delle molecole coinvolte.

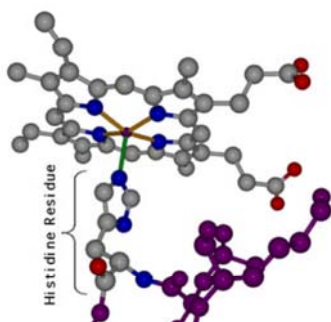


Esempio di legame di coordinazione: ossigeno ed emoglobina

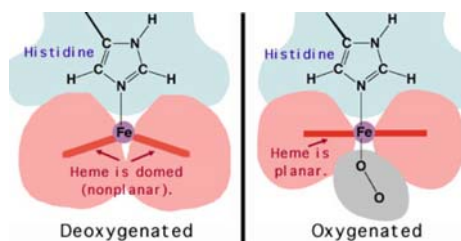
- l'emoglobina è la proteina deputata al trasporto di ossigeno nel sangue
- l'elemento "sensibile" della emoglobina è una molecola chiamata *eme*.
- L'eme è una ferro-porfirina. L'atomo di ferro dell'eme coordina l'ossigeno
- il legame è reversibile infatti in periferia, dove la concentrazione di ossigeno libero è molto piccola, il legame ossigeno-eme si dissocia e l'ossigeno liberato può essere acquisito dalle cellule dei tessuti.
- Le porfirine sono sintetizzabili in laboratorio e costituiscono una importante famiglia di materiali per sensori chimici.



legame tra eme e proteina, l'eme stessa è legata alla proteina da un legame di coordinazione con l'amminoacido istidina (legame azoto-ferro)



Cambio di configurazione dell'eme senza e con ossigeno



Scala delle interazioni

Interazione	Intervallo di energia (KJ/mol)	Intervallo di energia (Kcal/mol)	Intervallo di energia (eV)
dispersione	0 - 5	0 - 1	0 - 0.05
Dipolo - dipolo indotto	0 - 5	0 - 1	0 - 0.05
dipolo-dipolo	5 - 50	1 - 10	0.05 - 0.50
π - π	0 - 30	0 - 7	0 - 0.30
CH- π	5 - 80	1 - 20	0.05 - 0.80
Legame idrogeno	40 - 120	10 - 30	0.40 - 1.20
Legame elettrostatico	50 - 200	10 - 50	0.50 - 2.00
coordinazione	40 - 120	910 - 30	0.40 - 1.20
Legame covalente	200 - 300	50 - 70	2.00 - 3.10

Energia di legame, specificità e reversibilità

- Il sensore è reversibile se, al cessare della sollecitazione, il segnale torna al valore di partenza.
- In questi sensori la risposta stazionaria del sensore è in equilibrio con la concentrazione dell'analita

$$z=f(c) \text{ e } z=0 \text{ solo se } c=0:$$

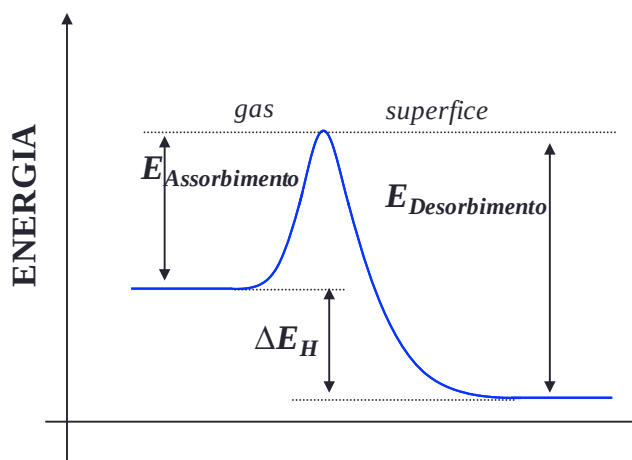
- Per i legami chimici, in generale si osserva la seguente regola:
 - Piccola energia di legame $\rightarrow$ grande reversibilità e scarsa specificità
 - Grande energia di legame $\rightarrow$ piccola reversibilità e alta specificità
- Una modalità per ottenere sensori specifici è quella di utilizzare o di "copiare" i sistemi biologici.
 - Per il mantenimento della vita infatti sono necessarie una serie di reazioni chimiche assolutamente specifiche
 - Dalle reazioni antigene-antibody (le più specifiche) alle reazioni enzimatiche
- I legami specifici sono in genere ottenuti con bassa energia di legame e sono reversibili (esempio: DNA specifico ma reversibile a temperatura ambiente con un opportuno enzima). La specificità consegue dalla cooperazione tra più legami a bassa energia.

Processi di adsorbimento

- Il materiale sensibile del sensore è formato da atomi e/o molecole allo stato solido organizzati in strutture sia periodiche (cristalli e/o policristalli) sia amorfe.
- Le proprietà di interazione delle singole molecole o atomi possono modificarsi o conservarsi grazie alla organizzazione nel solido.
- Nonostante la grande varietà di molecole, materiali sensibili ed interazioni coinvolte è possibile studiare in maniera generale i processi di adsorbimento.
- La superficie sensibile è caratterizzata da una distribuzione di **siti di adsorbimento**, cioè di luoghi fisici nei quali si realizzano una o più delle interazioni precedentemente descritte.
- I siti di adsorbimento possono essere spazialmente localizzati (ad esempio nei legami idrogeno e di coordinazione) oppure per un singolo legame ci può essere più di una posizione equivalente (es. legame di dispersione).
- Nei processi di adsorbimento la concentrazione delle molecole adsorbite (n_{ads}) è funzione della pressione parziale del gas (P), della temperatura, e della affinità tra la specie gassosa e la superficie adsorbente.
- La condizione di equilibrio tra la concentrazione di molecole adsorbite e la loro pressione parziale dipende dalla energia di legame e dalla temperatura, per questo motivo questi fenomeni si studiano a temperatura costante e i modelli che descrivono il fenomeno si chiamano **isoterme di adsorbimento**.

Energia di attivazione

- In un processo di adsorbimento l'energia necessaria per formare il legame è minore dell'energia richiesta dal desorbimento, quindi l'adsorbimento è un processo favorevole.
- All'equilibrio il flusso di molecole adsorbite eguaglia il flusso di molecole desorbite (*processo analogo all'equilibrio nella barriera Schottky*)
- Il desorbimento è una condizione necessaria per la proporzionalità tra la concentrazione adsorbita e la pressione parziale (concentrazione in aria)
- Ipotesi: i singoli eventi di adsorbimento sono indipendenti tra loro.*
 - Vale la statistica di Boltzmann



Modello semplice di isoterma di adsorbimento

n_{GAS} e n_{ADS} sono le concentrazioni assolute (densità) della specie nel gas (cm^{-3}) e sulla superficie del solido (cm^{-2}).

$E_D - E_A = \Delta E_H$ energia di legame.

$\Delta E_H > 0$ condizione necessaria per i materiali sensibili.

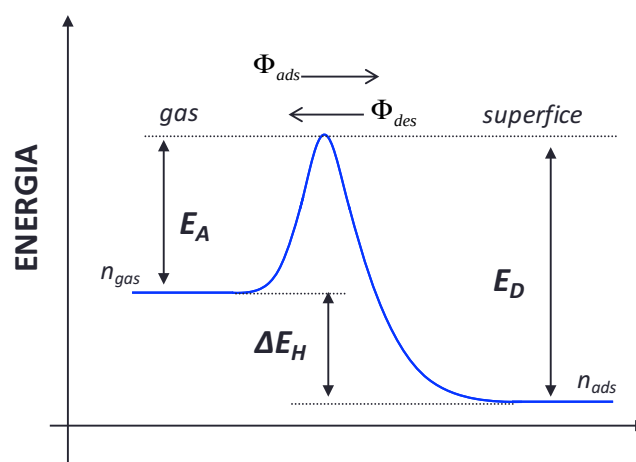
I flussi (Φ) di adsorbimento e desorbimento sono proporzionali alla concentrazione delle molecole che superano la barriera da destra e da sinistra (vedi il modello corrente termoionica nel diodo Schottky)

$$\Phi_{\text{ads}} = K_1 \cdot n_{\text{GAS}} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right); \quad \Phi_{\text{des}} = K_2 \cdot n_{\text{ADS}} \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

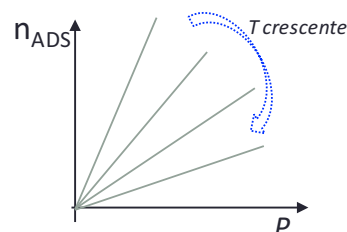
equilibrio: $\Phi_{\text{ads}} = \Phi_{\text{des}} \Rightarrow K_1 \cdot n_{\text{GAS}} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) = K_2 \cdot n_{\text{ADS}} \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$

$$n_{\text{ADS}} = \frac{K_1}{K_2} \exp\left(\frac{E_D - E_A}{kT}\right) \cdot n_{\text{GAS}} \quad \left[n_{\text{GAS}} = \frac{P}{kT} \right]$$

$$n_{\text{ADS}} = \frac{K_1}{K_2 \cdot kT} \exp\left(\frac{\Delta E_H}{kT}\right) \cdot P$$



Il termine di proporzionalità tra n_{ads} e n_{gas} è funzione della temperatura. In particolare diminuisce all'aumentare della temperatura.



Isoterma di Langmuir

- Il semplice modello precedente non è realistico in quanto considera illimitata la disponibilità di siti di adsorbimento. In realtà, il numero di siti di adsorbimento è necessariamente limitato.
- L'isoterma di Langmuir (I. Langmuir, 1916) è il modello realistico più semplice che descrive l'equilibrio tra l'adsorbimento e il desorbimento di molecole di gas su una superficie.
- Il modello si basa su una serie di ipotesi semplificatrici.
 - La densità dei siti di adsorbimento è finita, costante ed invariante nel tempo.
 - Condizione non considerata nel semplice modello precedente.
 - La superficie adsorbente è planare e infinitamente estesa
 - Le interazioni tra la superficie e le molecole di gas sono limitate alla sola superficie, e quindi l'adsorbimento è limitato al primo monostrato.
 - L'adsorbimento avviene solo in conseguenza dell'impatto della molecola con un sito libero senza nessun ulteriore apporto energetico.
 - Ciascun sito può essere occupato da una sola molecola.
 - Non ci sono interazioni laterali tra siti adiacenti.
 - Le collisioni con i siti occupati sono elastiche senza trasferimento di energia.
 - L'energia per il desorbimento è trasferita dal bulk alla molecola adsorbita.

Coverage

- Per eliminare la dipendenza dalle dimensioni reali della superficie adsorbente si introduce il concetto di coverage (ricopertura)
- La coverage (Θ) misura la percentuale dei siti di adsorbimento che sono occupate da una molecola adsorbita

N_s : densità di siti di adsorbimento (cm^{-2})

n : densità di molecole adsorbite (cm^{-2})

$$\text{coverage: } \Theta = \frac{n}{N_s}$$

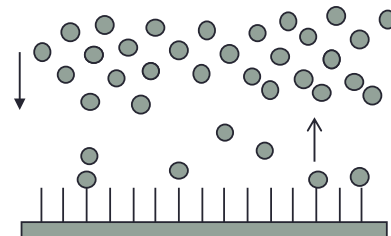
- La coverage è indipendente dalle dimensioni della superficie ed è limitata tra 0 e 1.

Affinità e rate di adsorbimento

- Nel modello si considera una superficie omogenea caratterizzata da una densità di siti di adsorbimento. La probabilità che un insieme di molecole vengano adsorbite dipende dalla affinità intrinseca del singolo sito (s_0) moltiplicata per la densità di siti liberi. Tale probabilità è detta *coefficiente di sticking*.

$$s = s_0 \cdot (1 - \Theta)$$

- s_0 è la probabilità di cattura intrinseca del singolo sito, è indipendente quindi dallo stato della superficie.
- La velocità di adsorbimento è pari al numero di molecole per unità di area e nell'unità di tempo che colpiscono la superficie moltiplicato il coefficiente di sticking. Il coefficiente di sticking ha le dimensioni di un'area (analogo alla sezione d'urto).



$$\left(\frac{d\Theta}{dt} \right)_{ads} = F \cdot s = F \cdot s_0 \cdot (1 - \Theta) \quad [F] = \frac{n_{molecole}}{m^2 \cdot s}$$

Rate di desorbimento

- La variazione della coverage dovuta al desorbimento è proporzionale alla coverage stessa.
- La costante di proporzionalità che definisce la velocità di desorbimento è dimensionalmente pari all'inverso di un tempo che corrisponde alla *vita media dello stato di adsorbimento della molecola*.

$$\left(\frac{d\Theta}{dt} \right)_{des} = k_d \cdot \Theta = \frac{1}{\tau} \cdot \Theta$$

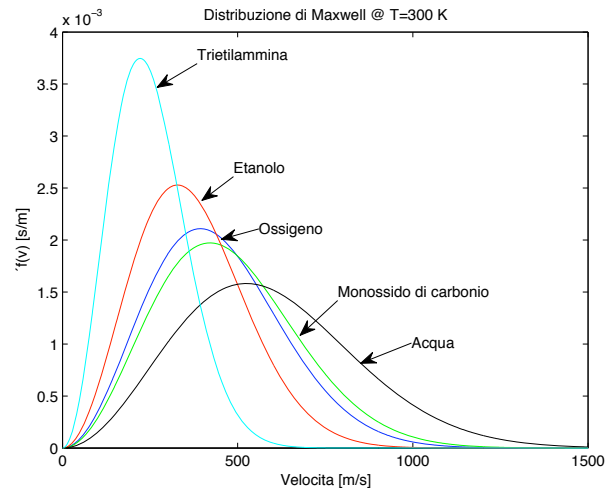
Flusso di molecole incidenti teoria cinetica dei gas

- Data una concentrazione $\rho = n/V$ di molecole di gas, il rate di impatti su una superficie si calcola attraverso la teoria cinetica dei gas.
- Il modulo del vettore velocità di un insieme di molecole di massa m non interagenti tra loro e poste a temperatura T segue la *distribuzione di Maxwell*

$$f(v) = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k \cdot T}\right)$$

- La velocità media è la velocità termica

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}}$$



Molecola	Velocità media
Monossido di carbonio	475 m/s
etanolo	370 m/s
ossigeno	444 m/s
trietilammina	250 m/s
acqua	592 m/s

Flusso incidente sulla superficie

- Il flusso incidente su una superficie è calcolabile dalla distribuzione di Maxwell. Il risultato è la *legge di Knudsen*. Il flusso dipende dalla concentrazione delle molecole (ρ) e dalla temperatura.

$$F = \rho \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} = \frac{1}{4} \cdot \rho \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}} \quad [F] = \left[\frac{n_{molecole}}{s \cdot m^2} \right]$$

- Il numero di molecole al secondo che impatta su una superficie di area A è uguale:

$$n_{hits} = F \cdot A = \frac{1}{4} \cdot \rho \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}} \cdot A \quad [n_{hits}] = \left[\frac{n_{molecole}}{s} \right]$$

- Il flusso incidente si può anche esprimere in funzione della pressione parziale del gas applicando la legge dei gas perfetti.

$$p = \rho \cdot k \cdot T$$

$$F = \frac{1}{4} \cdot \rho \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{p}{k \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m}} = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}}$$

Flusso incidente esempio numerico

- 100 ppm di etanolo in aria standard (20% O₂ e 80% di N₂) a T=300K

$$P_{\text{etanolo}} = 100 \cdot 10^{-6} \cdot 101000 \approx 10 \text{ Pa} \quad m_{\text{etanolo}} = 46 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$P_{\text{O}_2+\text{N}_2} = 101000 - 10 = 10990 \text{ Pa}$$

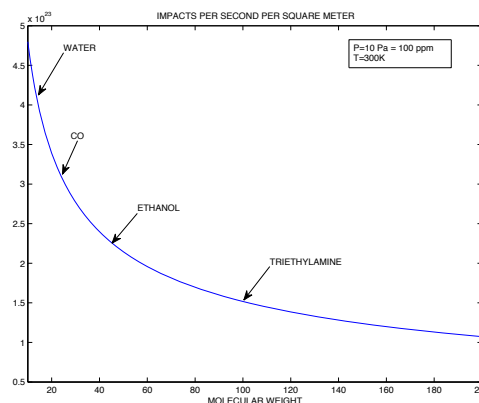
$$P_{\text{O}_2} = 0.2 \cdot P_{\text{O}_2+\text{N}_2} = 20198 \text{ Pa}; \quad m_{\text{O}_2} = 32 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$P_{\text{N}_2} = 0.8 \cdot P_{\text{O}_2+\text{N}_2} = 80792 \text{ Pa}; \quad m_{\text{N}_2} = 28 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$F = \frac{P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \Rightarrow F_{\text{etanolo}} = 2.2 \cdot 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

$$F_{\text{O}_2} = 5.4 \cdot 10^{26} \frac{\text{molecole}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

$$F_{\text{N}_2} = 2.3 \cdot 10^{27} \frac{\text{molecole}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$



Su di una superficie impatta una molecola di etanolo ogni 2400 molecole di ossigeno e ogni 10350 molecole di azoto.

Isoterma di Langmuir

$$\left(\frac{d\Theta(t)}{dt} \right)_{\text{ads}} = F \cdot s_0 \cdot (1 - \Theta)$$

$$\left(\frac{d\Theta(t)}{dt} \right)_{\text{des}} = \frac{\Theta}{\tau}$$

all'equilibrio il rate di adsorbimento
e il rate di desorbimento si equivalgono



$$F \cdot s_0 \cdot (1 - \Theta) = \frac{\Theta}{\tau} \Rightarrow \Theta = \frac{F}{\frac{1}{s_0 \cdot \tau} + F}$$

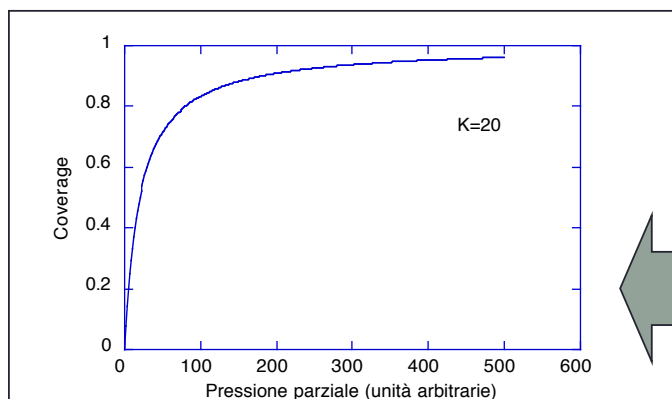
sostituendo la formula del flusso si ottiene :

$$F = \frac{P}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}}$$

$$\Theta = \frac{P}{\frac{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}}{s_0 \cdot \tau} + P}$$

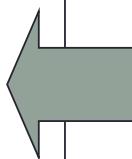
$$\Theta = \frac{P}{K + P}$$

$$K = \frac{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}}{s_0 \cdot \tau}$$



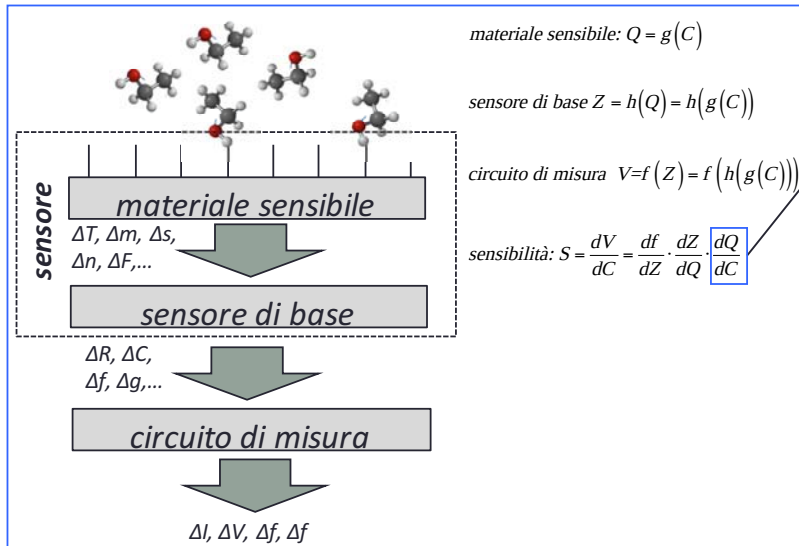
K è la costante di affinità e corrisponde alla concentrazione del gas necessaria per occupare la metà dei siti (coverage = 1/2)

Maggiore è la affinità minore è il valore di K

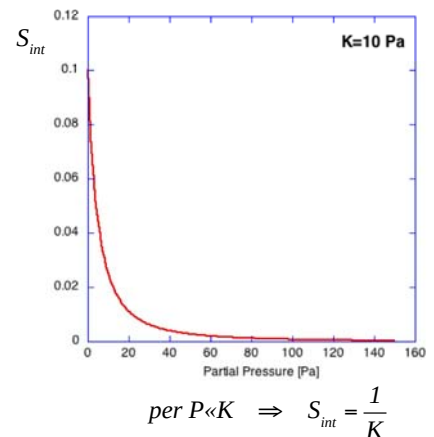


Isoterma di Langmuir e sensori

- L'isoterma di Langmuir descrive il primo blocco del sensore chimico.
- la sensibilità della isoterma di Langmuir determina la sensibilità intrinseca del materiale sensibile.
- La non linearità della isoterma di Langmuir introduce una non linearità nelle caratteristiche del sensore.



$$\frac{dQ}{dC} \Rightarrow S_{int} = \frac{d}{dP} \frac{P}{K + P} = \frac{K}{(K + P)^2}$$



Isoterma di Langmuir: proprietà dinamiche

- Dall soluzione della equazione differenziale che descrive la variazione della coverage nel tempo si ottiene la dinamica del processo di adsorbimento.
- Ipotesi variazione brusca della concentrazione del gas (gradino)
- La costante di tempo del processo di adsorbimento dipende dalla concentrazione.

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) = P\eta(1 - \Theta) - \frac{\Theta}{\tau} \quad \eta = s_0 \sqrt{2\pi mkT}$$

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) = P\eta - (P\eta + \frac{1}{\tau})\Theta$$

$$A = P\eta; B = (P\eta + \frac{1}{\tau})$$

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) = A - B\Theta \rightarrow \int_0^\Theta \frac{d\Theta}{A - B\Theta} = \int_0^t dt$$

$$u = A - B\Theta; du = -Bd\Theta$$

$$-\frac{1}{B} \int_A^{A-B\Theta} \frac{du}{u} = -\frac{1}{B} \ln \frac{A - B\Theta}{A} = t$$

$$A - B\Theta = A \exp(-Bt) \rightarrow \Theta = \frac{A}{B} [1 - \exp(-Bt)]$$

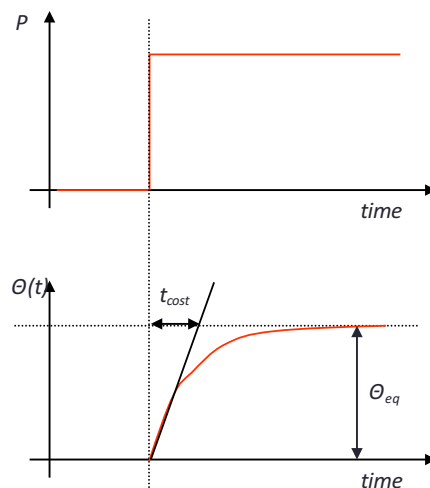
$$\Theta = \frac{P\eta}{P\eta + \frac{1}{\tau}} [1 - \exp(-(P\eta + \frac{1}{\tau})t)]$$

$$\Theta = \Theta_{eq} [1 - \exp(-\frac{t}{T_{cost}})]$$

$$K = \frac{1}{\tau\eta}$$

$$\Theta_{eq} = \frac{P}{P + K}$$

$$t_{cost} = \frac{1}{P\eta + \frac{1}{\tau}} = \frac{K\tau}{K + P}$$



Features dell'isoterma di Langmuir

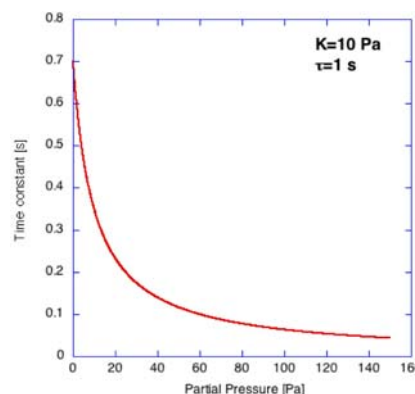
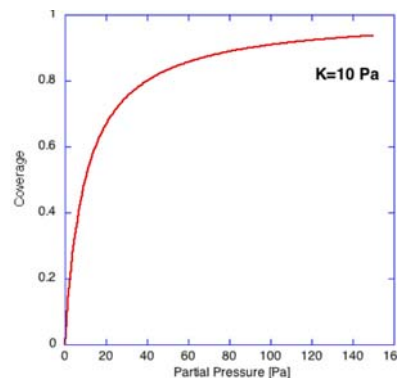
Il processo di adsorbimento in funzione della concentrazione può essere descritto da due grandezze che sono:

quantità all'equilibrio di molecole adsorbite	$\Theta_{eq} = \frac{N_{eq}}{N_s} \Rightarrow N_{eq} = N_s \cdot \frac{P}{K + P}$
costante di tempo per raggiungere l'equilibrio	$t_{cost} = \frac{K \cdot \tau}{K + P}$

caveat:

la costante di tempo è legata anche alla dinamica con la quale si modifica la concentrazione del gas nell'intorno della superficie del sensore, l'andamento in figura è stato calcolato come risposta al gradino di concentrazione applicato nella slide precedente. Questa condizione è lontana dalla realtà.

La coverage all'equilibrio è invece valida in tutte le situazioni in cui la concentrazione del gas è costante per un tempo sufficientemente lungo.



Isoterma di Langmuir ed energia di legame

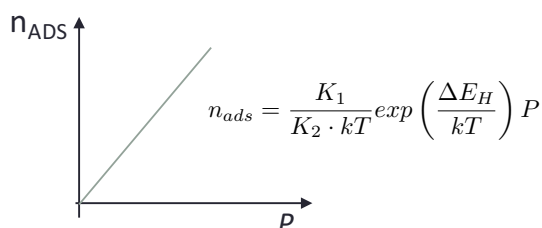
- Nella ipotesi in cui $\Theta \ll 1$

$$F \cdot s_0 = \frac{\Theta}{\tau}$$

$$\Theta = F \cdot s_0 \cdot \tau;$$

$$\Theta = \frac{s_0 \cdot \tau}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot kT}} P$$

- La isoterma si riduce al semplice modello dell'adsorbimento



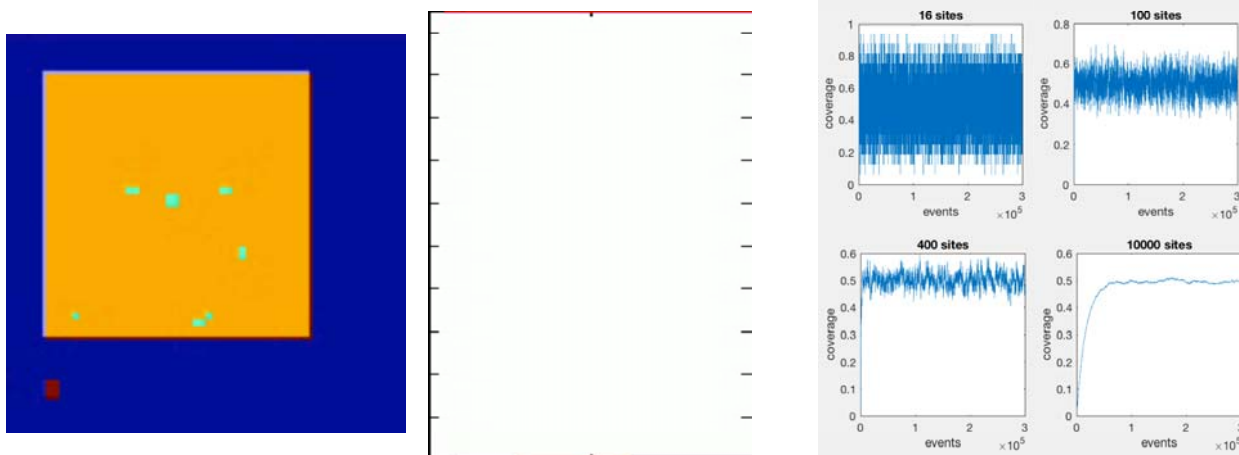
- Da cui:

$$\frac{s_0 \cdot \tau}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} = \frac{K_1}{K_2 \cdot kT} \exp\left(\frac{\Delta E_H}{kT}\right)$$

$$s_0 \cdot \tau \propto \exp\left(\frac{\Delta E_H}{kT}\right)$$

Isoterma di Langmuir e nanosensori

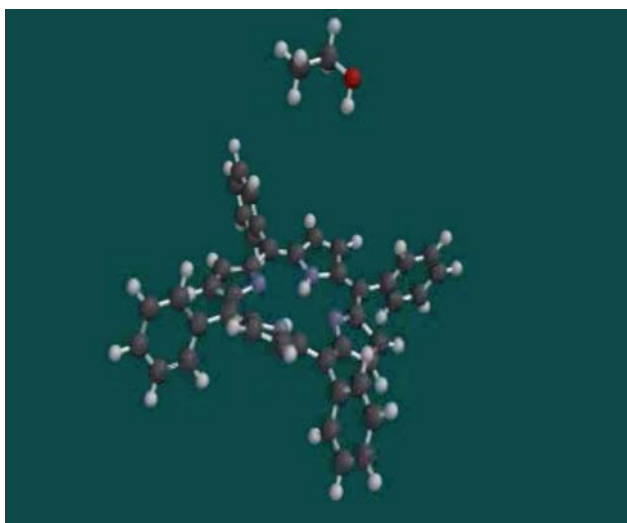
- L'isoterma di Langmuir è indipendente dall'area del sensore purché sia conservata la ipotesi termodinamica
 - Il numero dei siti e il numero di molecole sono grandi.
- In caso dei nanosensori, dove il numero di siti al limite converge a uno, il comportamento può essere differente.
 - Simulazione (matlab) con due superfici di 900 e 4 siti.
 - Nel caso della superficie con 900 siti la coverage converge (con fluttuazioni) verso un valore stazionario. Nel caso con 4 siti la coverage non converge ad un valore stazionario e pertanto non si ottiene una relazione stabile tra coverage e concentrazione.



Oltre l'isoterma di Langmuir

1. adsorbimento multilayer

Esempio:
Analita: etanolo
Sensore: porfirina (H_2TPP)



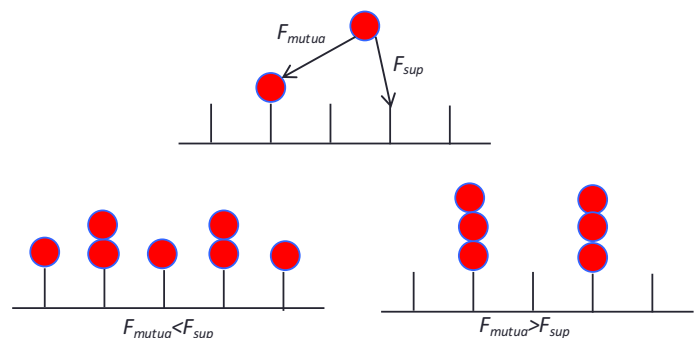
- La prima molecola di etanolo che raggiunge la superficie viene adsorbita dalla porfirina
 - (legame idrogeno tra H del gruppo OH dell'etanolo e un N della porfirina)
- La seconda molecola di etanolo si lega alla molecola precedentemente assorbita.
 - (legame idrogeno tra i due gruppi OH)
- L'adsorbimento non è limitato al primo monostrato.
- *La interazione tra molecole simili è importante per i vapori (es. etanolo)*

Isoterma BET

- Nel modello di Langmuir l'adsorbimento è limitato al primo monostrato. Ma le molecole adsorbite possono diventare esse stesse siti di adsorbimento
- In questo caso sulla superficie del sensore si può depositare un multistrato di molecole.
- Non essendo confinato ad un monostrato, l'adsorbimento è virtualmente indefinito.
- L'andamento del processo dipende dalla relazione tra la intensità della interazione con la superficie e della interazione mutua tra le molecole.
- L'interazione multistrato è importante per i composti volatili per i quali a temperatura ambiente le interazioni mutue sono sufficientemente forti da mantenere il composto nello stato liquido.
- La isoterma che descrive il processo di adsorbimento multistrato è detta isoterma BET (*Brunauer Emmet Teller, 1938*)
- Il processo di interazione che porta alla creazione del multistrato è lo stesso che regola la evaporazione del liquido, pertanto la variabile della isoterma di BET non è la concentrazione ma il rapporto tra la pressione del composto e la sua pressione di vapore saturo.

Isoterma BET

- la forma funzionale della isoterma BET dipende dal rapporto tra la affinità dell'analita con la superficie e dell'analita con se stesso.
- Per i sensori è importante che la superficie abbia una affinità superiore rispetto alla interazione mutua.



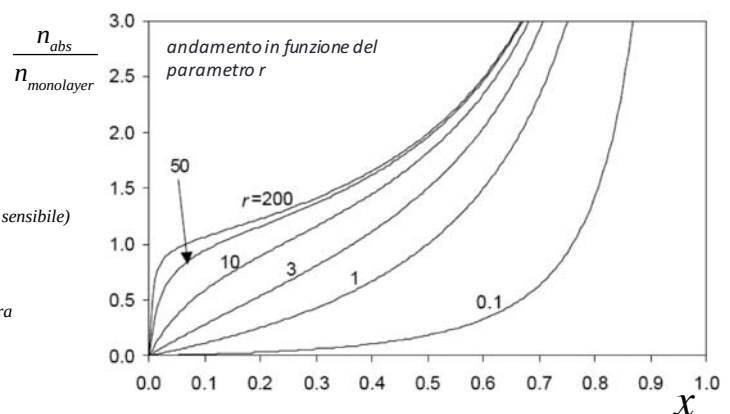
$$\frac{n_{abs}}{n_{monolayer}} = \frac{r \cdot \chi}{(1 - \chi) \cdot [1 + (r - 1) \cdot \chi]}$$

n_{abs} : densità di molecole adsorbite

$n_{monolayer}$: densità di molecole adsorbite nel primo monolayer (legate al materiale sensibile)

r : parametro che misura il rapporto tra la affinità tra le molecole adsorbite e la affinità tra molecola adsorbita e materiale sensibile

$\chi = \frac{p}{p_{sat}}$: concentrazione del gas normalizzata rispetto alla concentrazione satura

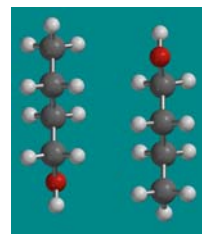


Oltre l'isoterma di Langmuir

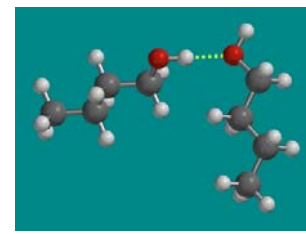
2. molteplicità di siti di adsorbimento

- Il modello di Langmuir si basa sulla equivalenza tra i siti, per cui esiste una unica costante di adsorbimento ed una unica costante di desorbimento. Questo equivale a dire che tra la superficie adsorbente e l'analita esiste una unica modalità di interazione.
- In realtà, in molti casi le modalità di interazione possono essere molteplici (in teoria tutti i tipi di interazione precedentemente elencati possono verificarsi contemporaneamente).
- La situazione più semplice è quella in cui siti di alta affinità convivono con un numero elevato di siti di bassa affinità. Supponendo che le interazioni con i due gruppi di siti siano indipendenti il processo di adsorbimento totale risulta dalla somma di due processi di Langmuir.

butanolo – butanolo
due posizioni di equilibrio per due tipi di interazioni



van der waals
 $r_0=4.09 \text{ \AA}$



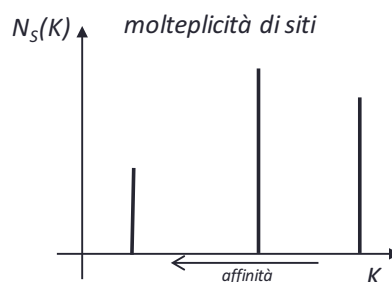
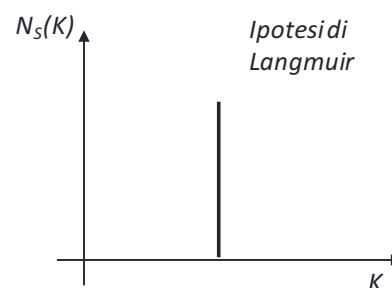
legame idrogeno
 $r_0=1.74 \text{ \AA}$

Distribuzione di siti di adsorbimento multipli

- Nel modello di Langmuir la distribuzione della costante di affinità prevede un unico valore.
- la contemporanea presenza di più interazioni porta ad una molteplicità di costanti di affinità.
- Nell'ipotesi di indipendenza delle interazioni nelle varie popolazioni di siti, si può calcolare il numero totale di molecole adsorbite sommando le isoterme di Langmuir, relative ad ogni interazione.

$$n_{ads}(c) = \sum_{i=1}^N \frac{c}{K_i + c}$$

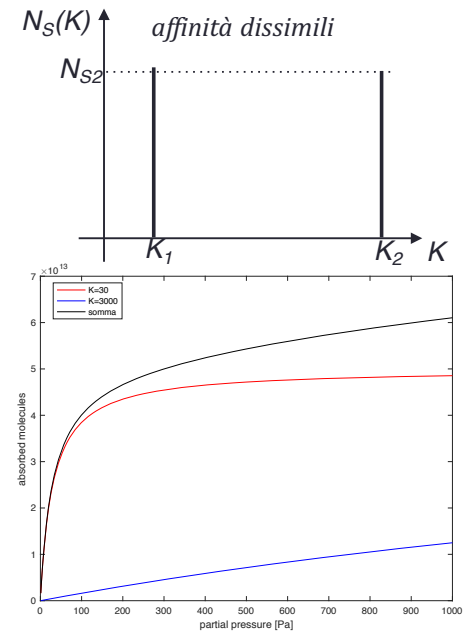
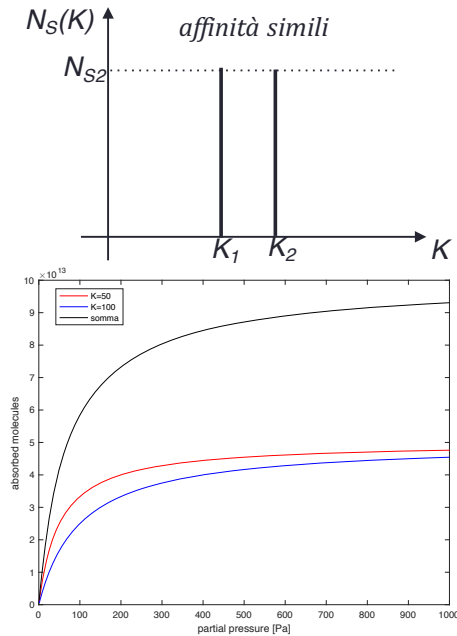
- nelle ipotesi di Langmuir tutti i siti relativi ad una stessa interazione sono considerati equivalenti (stesso K). In pratica grazie alla non uniformità delle superfici i siti non sono tutti equivalenti, quindi al singolo valore di K deve essere sostituita in teoria una distribuzione e alla sommatoria un integrale. In pratica le distribuzioni effettive di K sono ignote e soprattutto l'ipotesi di un K unico per ciascuna interazione si accorda bene con i dati sperimentali.



Esempio: due tipi di siti

- ad esempio consideriamo una superficie dove coesistono due popolazioni di siti di adsorbimento caratterizzati da differente affinità.

$$n_{ads}(c) = N_{s1} \frac{P}{K_1 + P} + N_{s2} \frac{P}{K_2 + P}$$

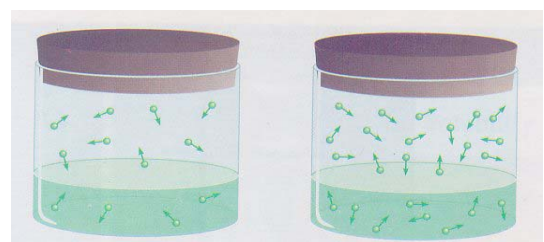


Oltre l'isoterma di Langmuir

3. assorbimento in un solido spesso

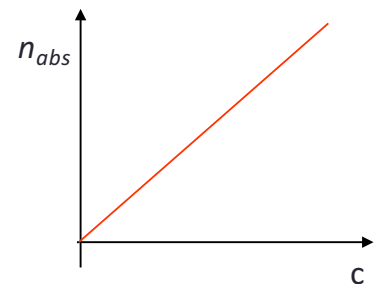
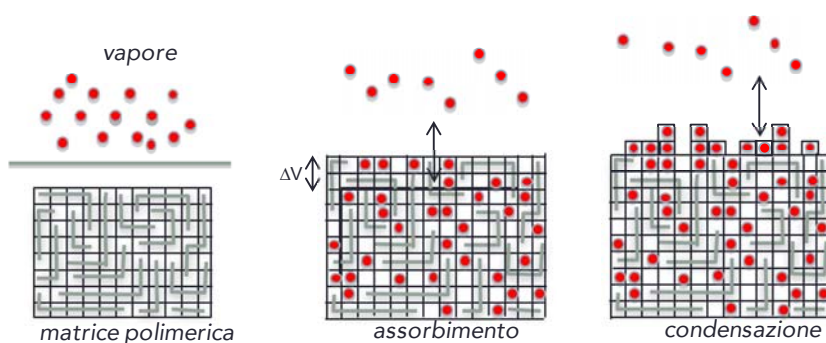
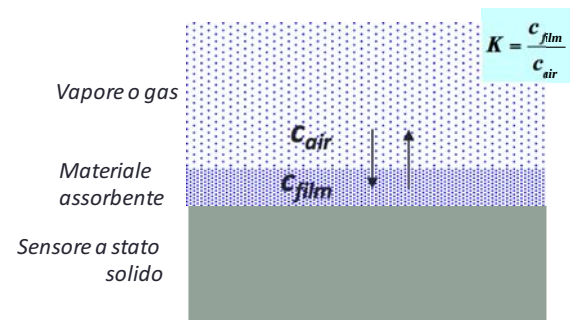
- Gas e vapori possono essere assorbiti da solidi organici (ad esempio polimeri)
- A causa della porosità del solido le specie assorbite diffondono all'interno del materiale assorbente.
- Il processo è simile alla dissoluzione di un gas in un liquido (ad esempio CO₂ in acqua), tanto che viene descritto dalla stessa legge, detta legge di Henry.
- La legge di Henry stabilisce che esiste un rapporto costante tra la concentrazione del gas in aria e la concentrazione del gas nel mezzo assorbente (liquido o solido).
- Il rapporto tra le due concentrazioni definisce il coefficiente di partizione (K) ed è una misura del grado di affinità del mezzo assorbente nei confronti della specie gassosa.

$$K = \frac{\text{concentrazione nella fase assorbente}}{\text{concentrazione nella fase gassosa}}$$



Coefficiente di partizione

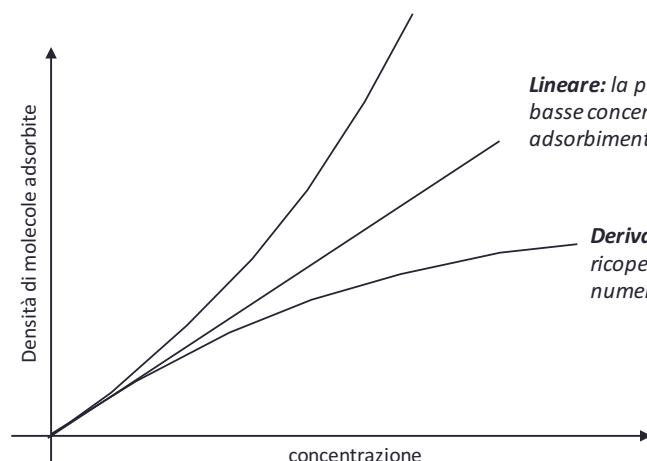
- In un solido spesso e poroso, grazie alla diffusione, la specie gassosa interagisce con una grande porzione delle molecole che costituiscono il film assorbente.
- Il processo è equivalente alla interazione con una superficie grande dove però il flusso di arrivo delle molecole è dovuto al processo di diffusione (quindi può essere molto lento).
- In presenza di un numero grande di siti di assorbimento, la coverage, per un intervallo esteso di concentrazione, si mantiene piccola e nel limite di $\Theta \ll 1$ le isoterme precedentemente studiate si riducono alla forma lineare.
- Nei polimeri, l'assorbimento comporta una variazione del volume del materiale sensibile.



Interpretazione qualitativa delle isoterme di adsorbimento

La pendenza della isoterma fornisce una indicazione circa la relazione tra il numero di molecole adsorbite ed i siti disponibili.

Derivata crescente: la probabilità di adsorbimento aumenta con il numero di molecole adsorbite. Questo accade quando le interazioni tra adsorbati dominano rispetto alle interazioni con il materiale sensibile. In pratica, ogni molecola adsorbita diviene essa stessa sito di adsorbimento. (es. BET)



Lineare: la probabilità di adsorbimento non dipende dalla ricopertura. Accade a basse concentrazioni quando la ricopertura è piccola ed il numero di siti adsorbimento è invariato. In pratica per $c \ll K$. (es. Henry)

Derivata decrescente: la probabilità di adsorbimento diminuisce con la ricopertura. Il numero di siti è limitato e dello stesso ordine di grandezza del numero di molecole adsorbite. (es. Langmuir)

A concentrazione sufficientemente piccola tutte le isoterme sono lineari. La estensione di tale regione dipende dalla costante di affinità.

Relazione tra affinità e proprietà molecolari

- Lo studio della relazione tra la struttura molecolare e le “proprietà funzionali” della molecola è fondamentale in chimica soprattutto per il progetto di molecole specifiche per differenti applicazioni (ad esempio i farmaci).
- La funzionalità dipende dalla struttura ma molto spesso questa relazione non è evidente, soprattutto non ci sono criteri teorici che legano la struttura alla funzione ma piuttosto criteri empirici.
- Inoltre per accedere alla funzione primaria sono necessarie funzioni secondarie.
 - esempio morfina, regola della morfina, ed eroina.
- In mancanza di un criterio teorico si usano criteri statistici di regressione:
 - modelli QSAR (quantitative structure-activity relationship) legano la funzione (esempio reattività del farmaco oppure sensibilità ad un particolare analita) a descrittori fisici della molecola.
- Nel caso della sensibilità chimica il problema può essere, in molti casi, semplificato. L'interazione complessiva tra molecole viene considerata come una somma lineare dei contributi delle singole interazioni.

Linear Sorption-Energy Relationship (LSER)

- LSER è un modello semplice sviluppato per studiare le interazioni tra soluto e solvente. Il contributo delle singole interazioni è dato dal prodotto di due parametri che descrivono la “attitudine” del soluto e del solvente di interagire secondo l'interazione considerata.
- Nell'applicazione ai sensori, il soluto è l'analita ed il solvente il materiale sensibile.
- Sono considerate cinque interazioni: forze di Van der Waals (tre tipi) e legame idrogeno (due tipi).
- La quantità che descrive l'interazione globale tra analita e materiale assorbente è il coefficiente di partizione, quindi si considera una relazione lineare tra concentrazione e molecole assorbite (ipotesi sempre valida per piccole concentrazioni)
- Analiticamente: il logaritmo del coefficiente di partizione è la somma di cinque termini, e ciascun termine è il prodotto di due quantità che descrivono il ruolo nella interazione del materiale sensibile e dell'analita.

$$\log K = r \cdot R_2 + s \cdot \pi_2^* + a \cdot \alpha_2^H + b \cdot \beta_2^H + l \cdot \log I^{16}$$

polarizzabilità Debye → π_2^*
 polarità Keesom → R_2
 Legame idrogeno con analita acido analita accettore di elettroni → α_2^H
 Legame idrogeno con analita basico analita donore di elettroni → β_2^H
 Dispersione London → $\log I^{16}$

Parametri dell'analita: $R, \pi^*, \alpha_2^H, \beta_2^H$ and $\log I^{16}$

Parametri dello strato sensibile: r, s, a, b and l

Parametri LSER

- I parametri sono definiti sperimentalmente per ogni molecola di interesse:
- α^H legame idrogeno con composto accettore, costante di equilibrio della formazione di un complesso con un acido di riferimento (es. piridina) in un solvente inerte (es. tetraclorometano).
- β^H legame idrogeno con composto donore, costante di equilibrio della formazione di un complesso con una base di riferimento (es. 4-fluorofenolo) in un solvente inerte (es. tetraclorometano).
- $\log L^{16}$ coefficiente di partizione in esadecano a 25°C. Misura delle interazioni dipolo indotto-dipolo indotto (Forza di London)
- π^* abilità di un composto a stabilizzare un dipolo adiacente, importante nelle interazioni dipolo-dipolo (Forza di Keesom) e dipolo-dipolo indotto (forza di Debye), proporzionale al dipolo molecolare.
- R parametro di polarizzabilità: misura l'abilità di una molecola a formare un dipolo elettrico sotto l'azione di un campo elettrico esterno.
- I parametri corrispondenti misurano la caratteristica del materiale sensibile di favorire le interazioni precedenti. Ad esempio per legare una molecola di elevata polarizzabilità è necessario un materiale formato da dipoli elettrici.

Esempi di parametri LSER

		polarizzabilità	dipolarità	H Bond base	H Bond acido	dispersione
alcoli	etanolo	0.246	0.420	0.370	0.480	1.485
	propanolo	0.236	0.420	0.370	0.480	2.031
	butanolo	0.224	0.420	0.370	0.480	2.601
	pentanolo	0.219	0.420	0.370	0.480	3.106
	esanolo	0.210	0.420	0.370	0.480	3.610
ammine	trimetilammina	0.140	0.200	0.000	0.670	1.620
	triethylammina	0.101	0.150	0.000	0.790	3.040
acido organico	acido acetico	0.265	0.650	0.610	0.440	1.750
gas	ammoniaca	0.139	0.350	0.140	0.620	0.680
	acqua	0.000	0.450	0.820	0.350	0.260

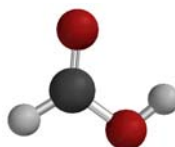
etanolo



trimetilammina



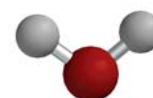
acido acetico



ammoniaca



acqua



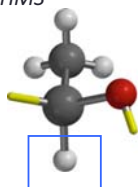
Tipologie di materiali sensibili

- Materiali inorganici
 - Metalli, semiconduttori, ossidi metallici, ceramiche...
- Materiali organici di sintesi
 - Molecole sintetizzate con gruppi funzionali atti ad aumentare la affinità verso gli analiti di interesse
 - Polimeri
 - Film molecolari a stato solido
 - Le interazioni di alta affinità convivono spesso con quelle di affinità minore.
- Materiali organici biologici
 - sfruttare le proprietà sensibili di enzimi, proteine, cellule, tessuti, organismi viventi
- Per realizzare un sensore chimico è necessario che i materiali sensibili siano adeguatamente connessi con il trasduttore di base.
 - Materiali inorganici
 - Tecniche di film spesso e/o sottile (CVD, sputtering, evaporazione...)
 - Materiali organici
 - Tecnologie dei film molecolari: spray casting, Langmuir-Blodgett, Self-assembling...

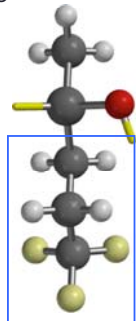
Progetto di polimeri sensibili esempio: polisilossano (silicone)

Si possono sintetizzare polimeri con gruppi funzionali che selezionano uno o più meccanismi di interazione, mantenendo la stessa struttura di base.

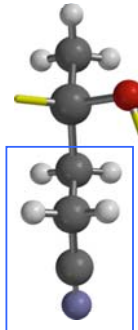
Poli(metil-idro-silossano)
PHMS



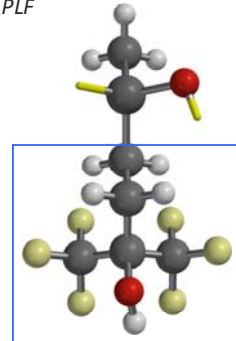
Poli(metil-trifluoropropil-silossano)
PMTFPS



Poli(metil-cianopropil-silossano)
PCPMS



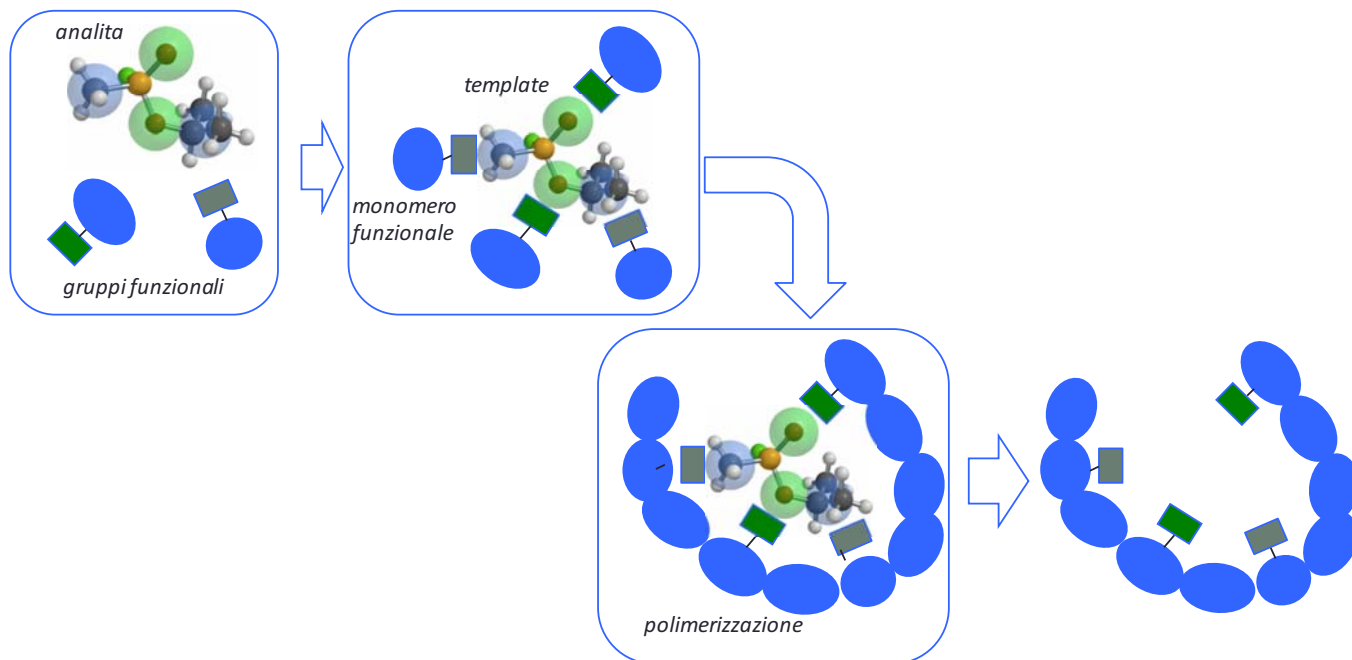
Poli(metil-di-trifluoro-ossi-propil-silossano)
PLF



	polarizzabilità	polarità	basicità	acidità	dispersione
PHMS	0.139	0.203	1.025	-0.469	0.846
PMTFPS	-0.757	1.443	0.112	1.221	0.721
PCPMS	0.167	1.480	1.997	0.694	0.674
PLF	-1.161	1.325	0.971	4.785	0.674

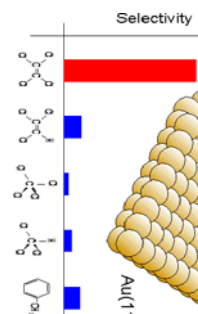
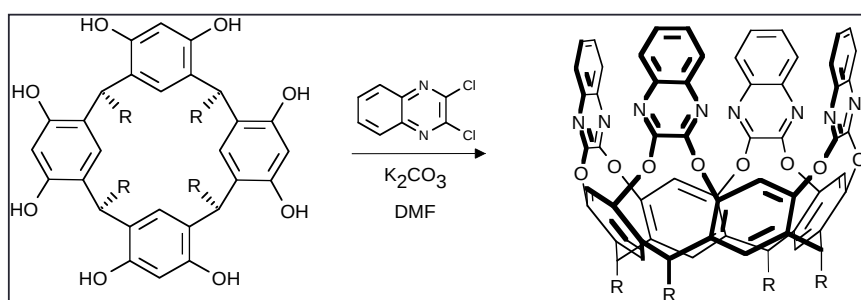
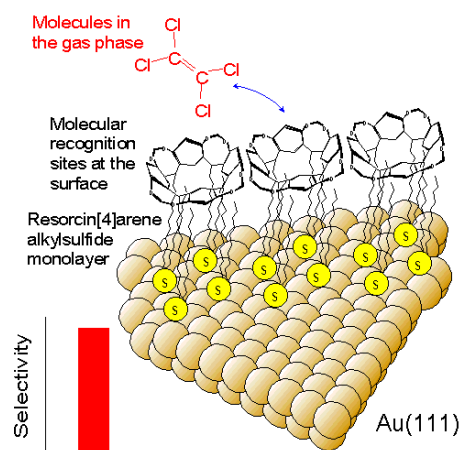
Molecular imprinting

- Il materiale sensibile viene “costruito” attorno alla molecola target.
- i gruppi funzionali che legano la molecola target polimerizzano fino a formare una struttura solida con delle cavità ottimizzate per il legame con la molecola target.



Cavitandi

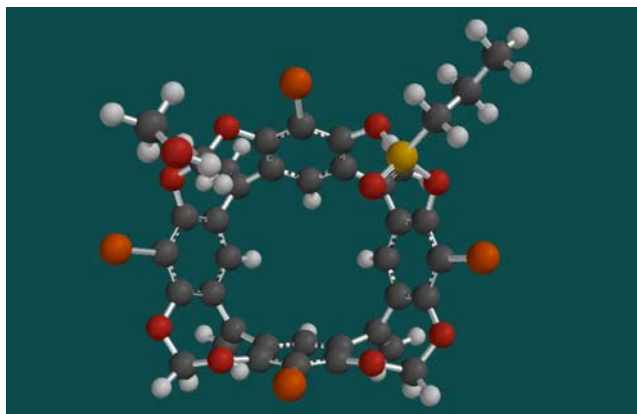
- I cavitandi sono molecole caratterizzate da una cavità che possono accomodare solo un numero limitato di molecole.
- L'interazione dipende quindi oltre che dalle caratteristiche elettroniche (legame idrogeno, dipolarità) anche dalle dimensioni e dalla forma della molecola.
- Si ottiene un aumento della sensibilità nei confronti di alcune specie senza perdere reversibilità.



Cavitandi: ingombro sterico

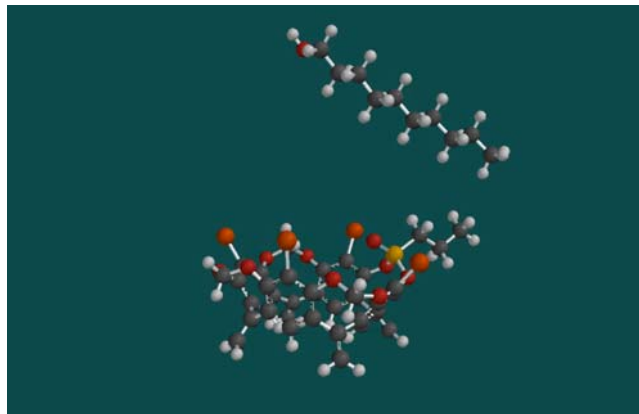
Metanolo

H-bond e accomodamento nella cavità



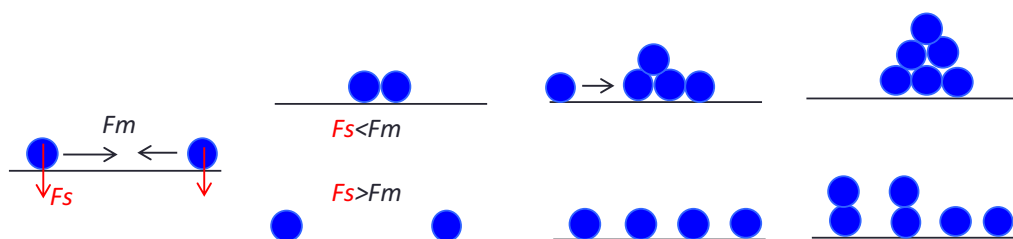
Decanolo

Non entra nella cavità ed interagisce solo per dispersione



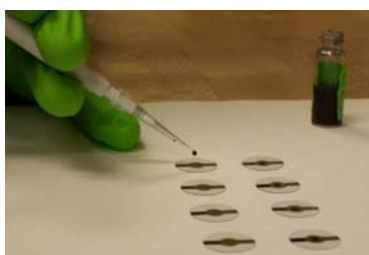
Film molecolari

- Lo studio delle caratteristiche degli analiti consente di progettare e sintetizzare polimeri e molecole di alta affinità. La sintesi chimica è un processo che si svolge in un liquido (solvente) dove le molecole sono separate tra loro.
- Nel trasferimento dal solvente allo stato solido intervengono le stesse forze intermolecolari considerate in precedenza. In particolare, la situazione è simile a quella descritta dalla isoterma BET e la conformazione del film risulta dalla intensità relativa tra le forze intermolecolari e le forze tra molecola e superficie.
- Il film molecolare può essere limitato ad un monostrato (vale solo la forza tra molecola e superficie) oppure, grazie alle forze intermolecolari, sul monostrato si formano gli aggregati tra molecole.
- Gli aggregati possono essere rimossi reimmergendo il film nel solvente.



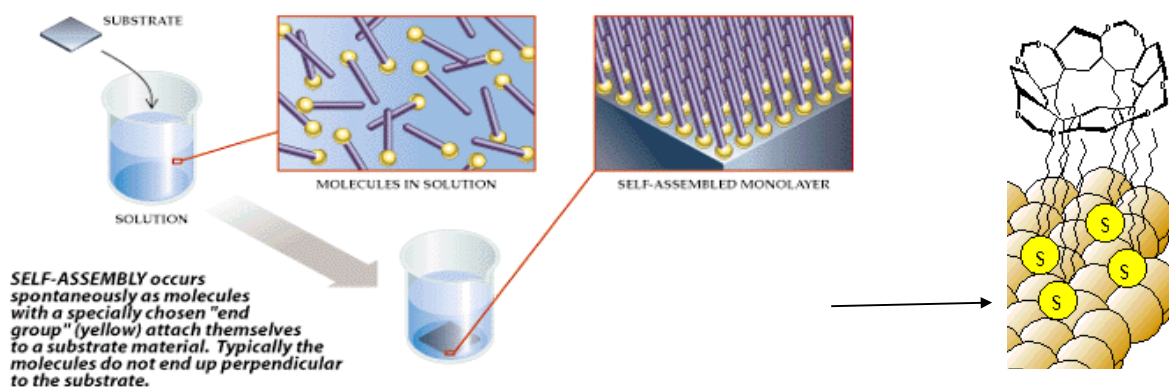
Spray casting

- E' il metodo più semplice per trasferire le molecole su una superficie solida.
- Le molecole vengono disciolte nel loro solvente e depositate da fase liquida.
- Dopo l'evaporazione rimangono sulla superficie delle strutture la cui aggregazione dipende dalla natura della molecola.



Self-assembling

- La molecola da depositare viene funzionalizzata allo scopo di massimizzare la forza di legame con la superficie. Ad esempio per depositare su superfici d'oro è sufficiente la presenza di un gruppo -SH (tiolo) all'estremità della molecola.
- Il metodo di deposizione è lo stesso del casting. Gli aggregati sopra il monolayer possono essere rimossi immergendo la superficie nel solvente opportuno.
- Con questo metodo si ottiene una ricopertura totale purchè la superficie sia chimicamente pura e piana.
- Con la stessa tecnica si possono depositare monostrati anche su superfici di Ag, Al, Si ed SiO₂



Evaporatore molecolare

- Per ogni composto (anche complesso) esiste una temperatura di sublimazione
 - La molecola evapora in fase gassosa e può essere raccolta su un substrato, il lento arrivo di molecole consente un arrangiamento ordinato delle stesse.
- La crescita deve avvenire nel vuoto (10^{-6} mbar) e a temperatura controllata. La velocità di crescita è molto lenta circa $0.1 \text{ \AA/s}$.
- Il risultato finale è un film ordinato, omogeneo e riproducibile.

*Immagine al SEM di un film di porfirine
E immagine macroscopica del film su un
sensore QMB.*



*Ordinamento di porfirine
Immagine STM*

