

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI
MODENA E REGGIO EMILIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

**GRAFTING DI COMPOSTI ORGANICI
SU SUPERFICI DI SILICIO**

TESI DI LAUREA
IN CHIMICA
di Luigi Cigarini

Relatore: Prof. Claudio Fontanesi

Correlatori: Dott. Carlo Augusto Bortolotti, Dott. Nicola Florini

A.A. 2009/2010

INDICE

Introduzione.....	7
Sezione introduttiva	
Silicio cristallino.....	11
Etching della superficie.....	15
Voltammetria ciclica.....	17
Determinazione dei parametri cinetici del trasferimento elettronico.....	22
Spettroscopia di impedenza.....	23
Ferrocene.....	25
Calcolo teorico di proprietà molecolari.....	27
Grafting fotochimico di composti insaturi.....	28
Grafting catalitico di composti insaturi.....	29
Grafting per contatto di alcoli.....	30
Grafting elettrochimico di composti iodurati.....	31
Sezione sperimentale	
Pulizia della superficie.....	35
Etching della superficie.....	35
Voltammetria ciclica e spettroscopia di impedenza.....	35
Grafting fotochimico di vinilferrocene fuso.....	36
Grafting catalitico di vinilferrocene con H_2PtCl_6	37
Grafting per contatto di idrossimetilferrocene.....	38
Grafting elettrochimico di iodobenzene (e altri composti iodurati).....	38
Sintesi dell'idrossimetilferrocene	
Sintesi di N,N,N',N'-tetrametildiamminometano.....	41
Aminometilazione del ferrocene.....	42
Metilazione dell'ammina terziaria.....	44
Sintesi dell'idrossimetilferrocene.....	46
Risultati e commenti	
Ferrocene bulk.....	51
Grafting fotochimico di vinilferrocene fuso.....	52
Grafting catalitico del vinilferrocene con H_2PtCl_6	60
Grafting per contatto di idrossimetilferrocene.....	64
Grafting elettrochimico di iodobenzene.....	72
Calcolo teorico del potenziale di ossidazione del ferrocene.....	74
Conclusioni.....	76
Bibliografia.....	78
Ringraziamenti.....	79



INTRODUZIONE

La reattività superficiale del silicio presenta diverse analogie con la reattività dei silani in soluzione. Essa viene spesso interpretata prendendo quest'ultima, meglio conosciuta, come modello. Sono, tuttavia, notevoli e sempre più numerosi i casi nei quali le perturbazioni e gli effetti elettronici degli strati atomici di silicio più interni (bulk) non sono trascurabili e hanno effetti sui meccanismi e sui risultati delle reazioni chimiche, dando luogo a notevoli differenze tra la reattività superficiale e quella in soluzione. Queste differenze stanno venendo alla luce negli ultimi anni, nonostante spesso manchi ancora una reale comprensione dei dettagli che ne sono alla base.

Esiste, quindi, un notevole interesse, da un punto di vista teorico in questo campo di studi, dettato anche dalle applicazioni tecniche che il grafting di superfici di silicio può avere. Per grafting si intende il ricoprimento uniforme della superficie con un singolo strato di molecole legate chimicamente ad essa.

Le applicazioni tecniche sono innumerevoli e possono variare, per citare soltanto qualche esempio, dalla produzione di superfici fotovoltaiche a quella di sensori ed elettrodi modificati, oppure, molto affascinante ma ancora a livello di base, la realizzazione di circuiti elettronici molecolari che potrebbero portare ad una ulteriore miniaturizzazione delle componenti informatiche e ad un aumento delle prestazioni di calcolo.

Il grafting di molecole di ferrocene, ad esempio, oltre ad essere utile come sonda elettrochimica (applicazione che sarà ampiamente sfruttata in questo lavoro), potrebbe prestarsi alla realizzazione di memorie binarie molecolari: la molecola di ferrocene può trovarsi, infatti, in due stati distinti (Fe^{II} o Fe^{III}) a seconda del potenziale elettrico che le viene applicato. Se poi il potenziale viene mantenuto ad un valore intermedio, non sufficiente a cambiare lo stato di ossidazione della molecola, essa mantiene memoria dell'ultimo stato. In questo modo ogni molecola potrebbe mantenere un bit di memoria.

Il massimo ricoprimento superficiale ottenuto in questo lavoro, per quanto riguarda il ferrocene, è di $5,47 \cdot 10^{13}$ molecole/cm²: se fosse possibile utilizzare questa superficie come memoria nel modo sopra descritto, essa avrebbe la notevole capacità di 35 TB/cm².

In questo lavoro si intende presentare una limitata selezione di metodi di grafting su superfici di silicio ed in particolare l'attenzione è concentrata sulle applicazioni della voltammetria ciclica in questo settore di studi.

SEZIONE INTRODUTTIVA

SILICIO CRISTALLINO

Il silicio elementare allo stato solido presenta una struttura cristallina analoga a quella del diamante. Essa può essere descritta, usando la terminologia del modello a sfere rigide, come un impaccamento cubico compatto (ccp) nel quale le cavità tetraedriche sono occupate dalle stesse particelle che compongono il reticolo, ossia atomi di silicio [5].

Rifacendosi invece al modello dei reticoli di Bravais, la struttura reticolare del silicio può essere vista come formata da due reticoli cubici a facce centrate che si compenetrano, scostati l'uno dall'altro lungo la diagonale di una distanza pari a un quarto della sua lunghezza. La cella unitaria è formata da ognuno dei cubi di uno dei due reticoli, all'interno del quale sono però presenti quattro particelle appartenenti al secondo reticolo, la costante reticolare è 0,357 nm, pari alla lunghezza del lato della cella unitaria. Ogni particella ha coordinazione tetraedrica.

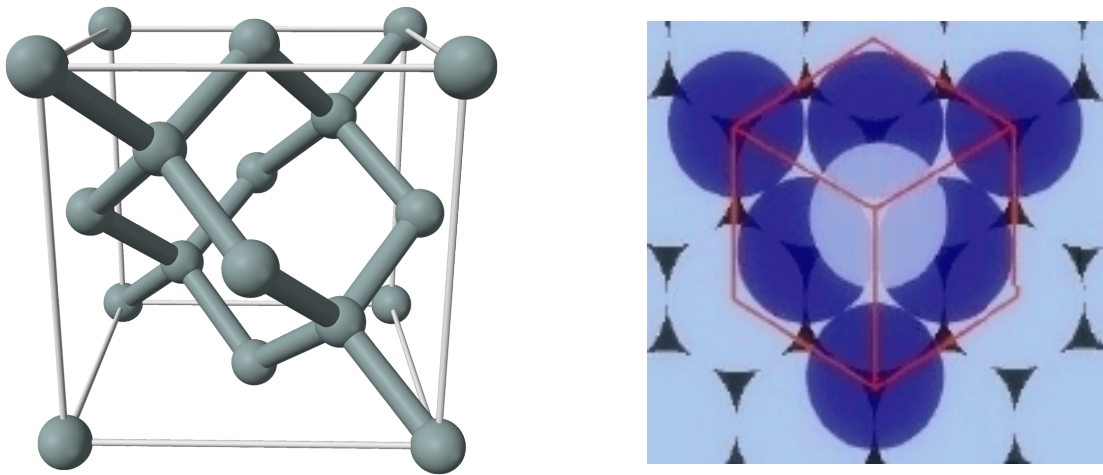


Fig. 1. A sinistra: la cella elementare del silicio.

A destra: corrispondenza tra strati di un reticolo ccp e cella unitaria di un reticolo cubico a facce centrate. Il reticolo mostrato (ccp) è più semplice del reticolo del silicio: non ha infatti atomi nelle cavità tetraedriche; ma la corrispondenza mostrata vale anche per i reticoli tipo diamante, come il silicio.

Questo tipo di reticolo è molto più aperto della maggior parte delle configurazioni cristalline, all'interno della cella unitaria sono infatti presenti cinque larghi spazi interatomici, che possono ospitare atomi interstiziali, la presenza di questi atomi dà luogo a modificazioni del reticolo con cambiamento della costante reticolare, nonché al cambiamento, anche in misura notevole, delle proprietà elettriche. Impurezze eteroatomiche possono trovarsi anche in posizioni reticolari; andando, anche in questo caso, ad incidere sul comportamento elettrico del materiale.

Il silicio puro, utilizzato per applicazioni scientifiche o elettroniche, detto semiconductor grade, ha una concentrazione di eteroatomi diversi da carbonio o ossigeno, inferiore a 1ppb; le concentrazioni di ossigeno o carbonio sono più alte ma comunque trascurabili: inferiori a 0,5ppm.

L'ossigeno va a disporsi, data la sua dimensione e configurazione elettronica, principalmente in posizioni interstiziali. Mentre il carbonio, che ha la stessa configurazione elettronica esterna del silicio, ma dimensioni inferiori, si dispone principalmente in posizioni reticolari.

Eteroatomi dei gruppi 13 o 15 della tavola periodica si dispongono in posizioni reticolari, e possono essere intenzionalmente inseriti nella struttura del silicio in concentrazioni relativamente alte (da 2ppb a

più di 200ppm), in modo da modificarne in maniera controllata le proprietà elettriche, questa pratica è detta drogaggio ed è alla base dell'elettronica del silicio [5].

Gli indici di Miller

Avendo a che fare con superfici, queste possono intersecare le celle dei reticoli cristallini in vari modi. La simbologia convenzionalmente utilizzata per definirli fa uso di tre numeri h , k , l , definiti indici di Miller. Questi sono dati dal reciproco delle intercette del piano superficiale con i tre assi cartesiani che hanno per origine un vertice della cella primitiva [5] [14].

Un piano superficiale è definito dal simbolo (hkl) , gli indici negativi sono indicati con un tratto sopra al numero.

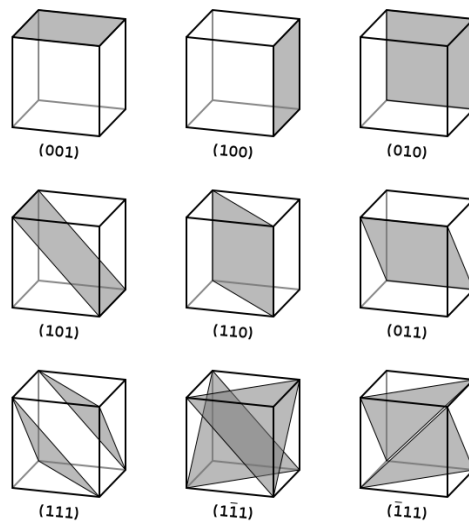


Fig. 2. Superfici definite dai loro indici di Miller.

Nel corso delle prove oggetto di questo lavoro, si sono utilizzate superfici di silicio (111).

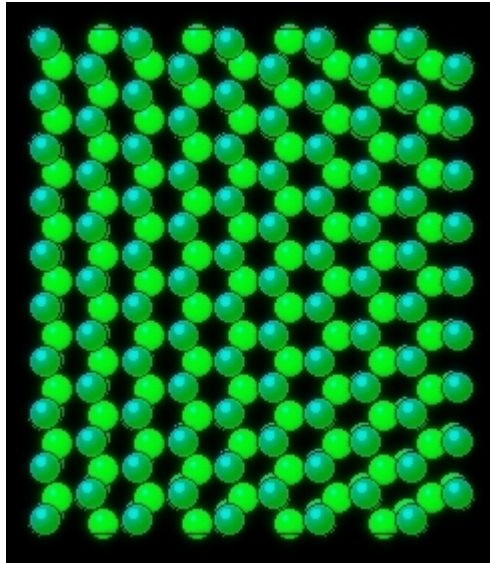


Fig. 3. Una superficie (111) di silicio: gli atomi più scuri appartengono al primo strato, quelli più chiari agli strati interni. (<http://surfexp.fhi-berlin.mpg.de>).

Il silicio semiconductor grade, per applicazioni superficiali, viene utilizzato in piastre di spessore inferiore al millimetro, comunemente note come wafers.



Fig. 4. Un wafer di silicio. (http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silicon_wafer_with_mirror_finish.jpg).

Teoria delle bande e proprietà elettriche del silicio

L'atomo di silicio possiede 14 elettroni, 4 di questi sono di valenza: la sua configurazione elettronica esterna è $3s^23p^2$.

Secondo la meccanica quantistica, due orbitali atomici coinvolti in un legame covalente si combinano a formare due orbitali molecolari non degeneri: uno di legame e uno di antilegame, non appartenenti ai singoli atomi, ma estesi a tutta la molecola. Lo stesso avviene quando gli atomi coinvolti sono più di due:

N atomi legati in una molecola danno luogo a N orbitali molecolari. Nel caso di una molecola lineare, questi orbitali sono tutti non degeneri tra loro; mentre se la molecola non è lineare si possono avere degenerazioni dovute alla simmetria, ma in generale a un aumento nel numero di atomi coinvolti corrisponde un aumento nel numero di orbitali molecolari non degeneri.

Un campione di solido cristallino, come il silicio, può essere considerato come un'unica molecola con un numero molto elevato di atomi. All'interno di esso si creano, per effetto della degenerazione, bande energetiche permesse per gli elettroni, la cui struttura è praticamente continua, dato il numero di livelli di cui sono formate. Queste sono separate da bande proibite nelle quali non ricadono livelli energetici permessi per gli elettroni.

La banda occupata con energia più alta è detta livello di Fermi, da essa dipende la conduzione elettrica del materiale: nei conduttori, infatti, essa non è completamente occupata: gli elettroni sono liberi di muoversi. Negli isolanti il livello di Fermi è completamente occupato e il gap con la prima banda libera è abbastanza largo da non venire mai colmato. Il silicio è un semiconduttore, un materiale con proprietà intermedie tra un conduttore e un isolante, la cui conducibilità aumenta all'aumentare della temperatura: a temperature molto basse, infatti, la sua banda di conduzione è vuota, ma la crescente agitazione termica fa sì che si riempia sempre di più.

Il drogaggio modifica le proprietà elettriche del silicio: un cristallo drogato con elementi del gruppo 15 (drogaggio di tipo n) sarà più ricco di elettroni rispetto ad un cristallo non drogato, al contrario un cristallo drogato con elementi del gruppo 13 (drogaggio di tipo p) sarà più povero di elettroni.

Negli utilizzi elettrochimici, generalmente, il silicio di tipo n viene utilizzato nelle riduzioni, che ne risultano favorite; quello di tipo p nelle ossidazioni [5] [14] [16].

Interfaccia metallo-semiconduttore

In un circuito elettrico nel quale si abbia un contatto tra un semiconduttore ed un metallo, possono avere luogo due diverse situazioni, a seconda della combinazione metallo-semiconduttore utilizzata: il contatto può essere ohmico, ossia un contatto che permette il passaggio di corrente in entrambe le direzioni; oppure può essere rettificante (altrimenti detto barriera di Schottky), ossia permettere la corrente elettrica in una sola direzione. Questa distinzione è fisicamente spiegabile introducendo il concetto di lavoro di estrazione (o funzione lavoro, work function in inglese): l'energia necessaria per rimuovere un elettrone da un solido e portarlo in una posizione immediatamente esterna alla superficie del solido. Il lavoro di estrazione di un metallo è diverso da quello di un semiconduttore, quindi, all'interfaccia tra i due gli elettroni fluiranno dal solido con lavoro di estrazione minore fino all'equilibrarsi dei livelli di Fermi e si creerà una differenza di potenziale locale all'interfaccia tra i solidi (built-in potential). Sarà proprio questa differenza locale di potenziale a rappresentare la barriera al passaggio della corrente in un verso, almeno fino a che la differenza totale di potenziale non sia tale da sormontare la barriera locale. Questa può essere molto piccola e anche l'agitazione termica o l'esposizione luminosa possono essere determinanti nel suo superamento, ma può in altri casi essere molto più elevata [16].

La creazione di contatti ohmici tra metalli e semiconduttori è materia di una certa complessità. Oltre ad assicurarsi che la coppia di materiali utilizzati sia adeguata, occorre che la superficie di entrambi sia il più possibile pulita e non sia ricoperta da ossidi, questo serve anche a garantire la riproducibilità dei risultati. Per assicurarsi di questo si ricorre generalmente alla pratica dell'etching, cioè il ricoprimento della superficie del semiconduttore con atomi di idrogeno o alogeni legati covalentemente alla superficie.

Negli esperimenti che saranno descritti in seguito, i campioni di silicio saranno inseriti in circuiti elettrici a contatto con alluminio. Il contatto tra silicio di tipo p e alluminio è ohmico, mentre tra silicio di tipo n ed alluminio si viene a creare una barriera di Schottky. Questo problema sarà, però, risolto frapponendo tra il silicio e il contatto di alluminio alcune gocce di amalgama indio-gallio a composizione eutettica. In questo modo il contatto tra indio e silicio è sempre ohmico; la funzione del gallio è invece semplicemente quella di creare un amalgama liquido [5] [16].

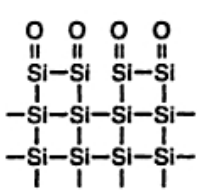
ETCHING DELLA SUPERFICIE

L'etching della superficie consiste nel generare un monostrato di atomi di idrogeno o alogeni legati chimicamente ad essa. In tutti gli esperimenti descritti in seguito si è effettuato preventivamente l'etching della superficie con idrogeno, producendo superfici idrogeno-terminate [7] [13].

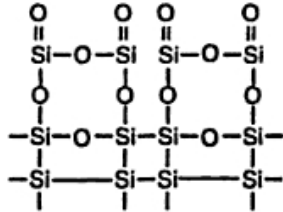
Questa pratica è volta ad eliminare lo strato di ossido termico di spessore circa 50 nm, che spontaneamente va a ricoprire la superficie in tempi nell'ordine di pochi minuti, in modo da assicurare che il contatto sia ohmico e i risultati riproducibili. Lo strato idrogeno-terminato residuo sulla superficie previene il riformarsi dell'ossido e rende la superficie stabile all'aria per qualche ora. L'etching della superficie inoltre ha anche l'effetto, come è stato dimostrato [11], di incrementare la purezza e l'uniformità della superficie.

Prima di effettuare l'etching viene effettuata una procedura di pulizia della superficie: negli esperimenti effettuati si è seguita la procedura RCA standard, descritta nella sezione sperimentale.

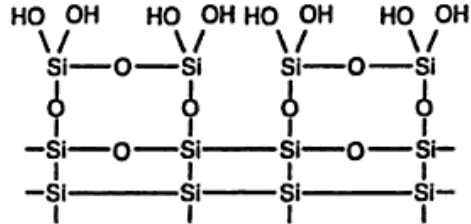
Parlando di ossido di silicio superficiale, in realtà si generalizza un fenomeno che comprende varie situazioni [7]:



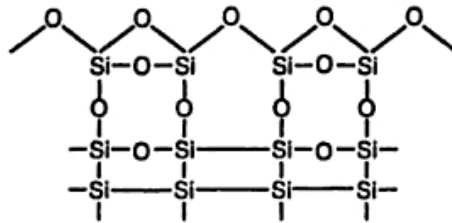
Ossido semplice.



Silano.

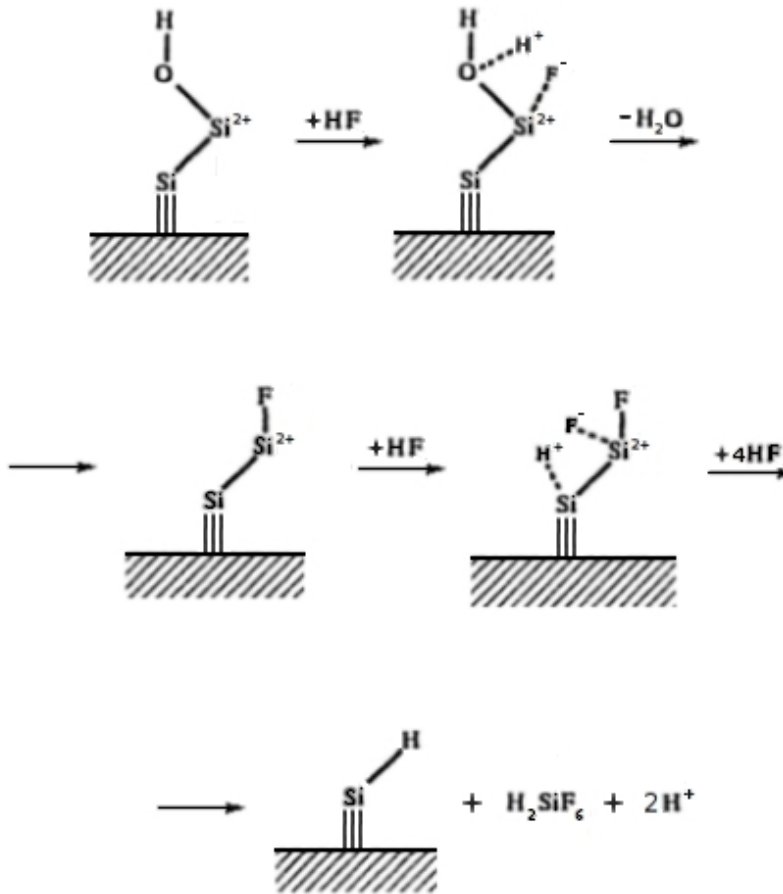


Silanolo.



Silanolo condensato.

Il meccanismo accettato per la dissoluzione di queste specie in acido fluoridrico è il seguente, rappresentato nello specifico per un silanolo [7] [13]:



Le basi tratteggiate, nello schema sopra, rappresentano il bulk del silicio cristallino. Il secondo atomo di silicio a partire dal bulk è rappresentato con una carica 2+ solo per semplificare lo schema. In realtà questo atomo si trova inizialmente legato a tre altri atomi di silicio, anche questi legami vengono scissi dall'acido fluoridrico come nel quarto passaggio dello schema stesso. L'atomo di silicio in questione potrebbe quindi essere rappresentato inizialmente come già legato a due atomi di fluoro e le due cariche positive attribuitegli sarebbero, quindi, cariche parziali.

Inoltre, nello schema sopra è rappresentato, sempre per semplicità, il prodotto finale come un atomo di silicio superficiale mono-idrogenato. In realtà è stato dimostrato [13] che, dopo l'etching in soluzione di HF, la superficie di silicio presenta atomi di-idrogenati, poiché la scissione del quarto step può ripetersi per altri legami Si-Si.

Si possono ottenere superfici mono-idrogenate utilizzando Si (111) e, dopo l'etching in soluzione di HF, immergendo il campione in soluzione di NH_4F 40% per 4-6 minuti [13]. Questa sarà la procedura utilizzata in seguito. La superficie mono-idrogenata ottenuta in questo modo presenta un notevole ordine superficiale (quindi una notevole riproducibilità), tanto che è possibile risolvere i singoli atomi con la microscopia a effetto tunnel (STM), cosa impossibile con la superficie di-idrogenata ottenuta con il solo HF [13].

LA VOLTAMMETRIA CICLICA

La voltammetria ciclica è una tecnica di analisi che consente di ottenere informazioni sul comportamento cinetico e termodinamico di un sistema elettrochimico.

L'esecuzione di un esperimento di voltammetria prevede la misurazione della corrente elettrica tra due elettrodi, detti elettrodo di lavoro e contro-elettrodo, al variare del potenziale tra l'elettrodo di lavoro ed un terzo elettrodo, elettrodo di riferimento, nel quale non passa corrente. Nella voltammetria ciclica la variazione del potenziale è lineare, da un valore iniziale ad uno finale con velocità costante, si ha poi un successivo ritorno nella stessa maniera al valore iniziale.

Questo ciclo viene, generalmente, ripetuto varie volte, in modo da studiarne l'evoluzione nel tempo. La velocità di scansione o, in inglese, scan rate, può essere variata da un esperimento all'altro fornendo così ulteriori informazioni sul sistema.

L'elettrodo di riferimento deve essere un elettrodo a potenziale costante, generalmente si utilizzano elettrodi ad Ag/AgCl o calomelano. Il fatto che a questo elettrodo l'intensità di corrente elettrica sia nulla fa sì che il suo potenziale non ne venga in alcun modo modificato.

Il potenziale è imposto e variato in modo controllato da un potenziostato.

Nella soluzione la conduzione elettrica è riconducibile a due fenomeni fisici distinti: il primo è la migrazione degli ioni, cioè lo spostamento delle particelle cariche a seguito dell'applicazione del potenziale elettrico; il secondo fenomeno fisico è la diffusione degli ioni, in quanto il sistema tende a ripristinare una composizione omogenea in tutte le sue parti. La corrente totale che attraversa la soluzione è quindi la somma di queste due componenti [10].

Normalmente la corrente da migrazione è responsabile della conduzione nel bulk della soluzione, lontano dagli elettrodi; mentre la corrente diffusiva ha importanza considerevole nelle vicinanze degli elettrodi, dove si hanno accumuli di particelle cariche [10] [12] [14].

Gli esperimenti di voltammetria ciclica vengono effettuati in condizioni diffusive: in modo, cioè, che la corrente dovuta alle specie elettroattive sia di tipo quasi esclusivamente diffusivo, questo semplifica notevolmente la trattazione matematica, in quanto consente di ignorare il contributo da migrazione. Perché ciò si verifichi occorre che nella soluzione sia presente, oltre alle specie elettroattive, anche un elettrolita non elettroattivo (che non prende parte a reazioni di trasferimento elettronico), detto elettrolita di supporto, in concentrazione nettamente superiore rispetto agli altri (generalmente 20 volte superiore). Occorre inoltre che la soluzione sia quiescente [10] [12] [14].

Le reazioni di trasferimento elettronico possono avvenire tra gli elettrodi e specie in soluzione: in questo caso si parla di processo di tipo bulk o diffusivo; oppure tra gli elettrodi e specie adsorbite ad essi, avendo così processi superficiali ed elettrodi chimicamente modificati con specie chimiche grafted su di essi. Esistono, inoltre, processi nei quali il reagente è disciolto in soluzione e il prodotto legato chimicamente all'elettrodo, o viceversa. In questi casi il legame tra molecola ed elettrodo si crea o si rompe contestualmente al trasferimento elettronico: si ha un grafting elettrochimico [10].

Processi diffusivi

Nel bulk della soluzione fluisce in ogni istante una intensità di corrente di migrazione pari all'intensità di corrente che attraversa il circuito, questa è dovuta ai contributi dei vari ioni, di diverse specie e cariche opposte; i quali contributi variano a seconda della concentrazione e mobilità ionica in soluzione. La frazione di corrente dovuta alla sola migrazione di una generica specie j elettroattiva è data dalla seguente equazione, dove n è il numero di elettroni scambiati nella reazione all'elettrodo a cui j prende parte; z_j è la carica della specie; t_j è il numero di trasporto di j : un coefficiente che aumenta all'aumentare della concentrazione e della mobilità ionica, e i è la corrente totale:

$$i_{m,j} = \pm \frac{n}{Z_j} t_j i .$$

Mentre, per una specie j non elettroattiva:

$$i_{m,j} = \pm \frac{t_j i}{Z_j} .$$

Risulta evidente che, avendo l'elettrolita di supporto una concentrazione molto più alta rispetto a tutte le altre specie cariche, avrà un numero di trasporto molto alto e, di conseguenza, la corrente di migrazione sarà composta per la quasi totalità da ioni dell'elettrolita di supporto [10].

La corrente diffusiva di ogni specie è data dalla differenza tra la corrente totale che attraversa il circuito e la frazione di corrente migratoria attribuibile a quella specie:

$$i_d = i - i_m \quad .$$

Questa relazione può essere compresa con un esempio: in una soluzione di acido cloridrico sottoposta a idrolisi, lo ione H^+ ha numero di trasporto quadruplo rispetto allo ione Cl^- , il che significa che, fatta $10 e^-$ la corrente per unità di tempo, nel bulk questa sarà solo di migrazione, e sarà composta da 8 H^+ che si muovono verso il catodo e 2 Cl^- verso l'anodo. Ma ogni elettrodo scambia comunque $10 e^-$ per unità di tempo, quindi gli ioni mancanti devono arrivare per diffusione: all'anodo arriveranno 8 Cl^- per diffusione e al catodo 2 H^+ [10].

In condizioni di forte eccesso di elettrolita di supporto, la corrente migratoria nel bulk è composta quasi esclusivamente da esso. Al momento dello scambio elettronico, quindi, le specie elettroattive arrivano agli elettrodi praticamente soltanto per diffusione.

Il processo di diffusione può essere descritto in modo monodimensionale nel seguente modo: in un istante di tempo t , considerando una posizione x , vi saranno $N_o(x)$ particelle nel punto immediatamente alla destra di x e $N_o(x+\Delta x)$ nel punto immediatamente alla sinistra. Dopo un intervallo di tempo Δt , la metà delle particelle in ogni posizione si saranno mosse verso destra e l'altra metà verso sinistra. Per un'area A nella posizione x e perpendicolare all'unica dimensione considerata finora il flusso monodirezionale (i flussi elettrochimici possono essere considerati monodirezionali) sarà:

$$J_o(x, t) = \frac{1}{A} \frac{\frac{N_o(x)}{2} - \frac{N_o(x+\Delta x)}{2}}{\Delta t} \quad .$$

La concentrazione di particelle è $C_o = N_o/(A\Delta x)$, da cui si ricava N_o in funzione di C_o e lo si può sostituire nell'equazione precedente. Sempre nell'equazione precedente si può moltiplicare il secondo membro per $\Delta x^2/\Delta x^2$, si ottiene:

$$-J_o(x, t) = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \frac{C_o(x+\Delta x) - C_o(x)}{\Delta x} \quad .$$

Si introduce $D_o = \Delta x^2/(2\Delta t)$, detto coefficiente di diffusione della specie o .

Differenziando si ottiene la prima legge di Fick:

$$-J_o(x, t) = D_o \frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \quad .$$

La variazione del flusso di una specie o nello spazio, da una posizione x a $x+dx$, è dato da:

$$J_o(x, t) - J_o(x+dx, t) = - \frac{\partial J_o(x, t)}{\partial x} dx \quad ,$$

mentre la variazione nel tempo della concentrazione di una specie o , in una posizione x , è data dalla differenza tra il flusso entrante ed il flusso uscente da uno spazio di ampiezza dx :

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = \frac{J_o(x,t) - J_o(x+dx,t)}{dx} = - \frac{\partial J_o(x,t)}{\partial x} .$$

La prima legge di Fick può essere riscritta nel modo seguente:

$$- \frac{\partial J_o(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_o \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right) .$$

La seconda legge di Fick è data dalla combinazione delle ultime tre equazioni:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} .$$

Trovare la relazione matematica tra corrente e potenziale nella voltammetria ciclica di un processo diffusivo, significa risolvere le equazioni di Fick nelle opportune condizioni al contorno [10]. Se, infatti, il trasferimento elettronico all'elettrodo avviene solo per effetto della reazione:



e non vi sono altre specie che reagiscono, il flusso ionico diffusivo corrisponde al flusso elettronico all'elettrodo diviso per la carica degli ioni:

$$-J_o(0,t) = \frac{i}{nFA} = D_o \left(\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} .$$

A è l'area dell'elettrodo. F è la costante di Faraday.

Si applica, generalmente, l'approssimazione del modello semi-infinito, secondo cui le dimensioni del sistema sono molto maggiori dello spessore dello strato diffuso, si considera che le concentrazioni delle specie ossidata e ridotta raggiungano un valore limite costante allontanandosi dall'elettrodo: la concentrazione bulk.

Le condizioni al contorno comprendono la dipendenza delle concentrazioni delle specie ossidata e ridotta dal potenziale. Le eventualità possono essere suddivise in tre casi: si può avere un processo reversibile, in cui la velocità della reazione di trasferimento elettronico è paragonabile alla velocità della reazione inversa, e in ogni istante le concentrazioni delle specie sono quelle previste dall'equazione di Nernst (un processo di questo tipo si dice anche nernstiano); oppure il trasferimento elettronico può essere molto più veloce in un verso che nell'altro, e quindi il processo essere irreversibile; si possono anche avere condizioni intermedie: un processo quasi-reversibile.

Per processi reversibili la condizione al contorno è l'equazione di Nernst modificata tenendo conto della variazione del potenziale nel tempo con velocità v :

$$E(t) = E_i - vt .$$

$$\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = f(t) = \exp \left[\left(\frac{nF}{RT} \right) (E_i - vt - E^0) \right] .$$

Dove E è il potenziale elettrico, E_i il potenziale iniziale, t è il tempo, R è la costante dei gas, T la temperatura, E^0 è il potenziale di riduzione standard della coppia.

Per processi irreversibili o quasi-reversibili la condizione al contorno è data dalla relazione cinetica che regola le reazioni di scambio elettronico. Nel caso irreversibile solo quella diretta, nel caso quasi-reversibile anche la reazione inversa. Le costanti cinetiche variano col potenziale applicato secondo una relazione esponenziale con parametri tabulati.

La risoluzione delle equazioni di Fick in queste condizioni non è possibile per via analitica e viene effettuata per via numerica.

Studiando matematicamente le funzioni così ottenute, è possibile ricavare le formule che esprimono la corrente di picco in funzione dei vari parametri fino a qui introdotti. Per un sistema reversibile [10]:

$$i_p = \left(2,69 * 10^5 \frac{A s}{mol V^{1/2}} \right) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} .$$

Mentre per un sistema irreversibile [10]:

$$i_p = \left(2,99 * 10^5 \frac{A s}{mol V^{1/2}} \right) \alpha^{1/2} A C_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} ,$$

dove α è il coefficiente di simmetria della reazione [12].

Nei sistemi quasi reversibili i_p si ottiene moltiplicando il valore che avrebbe in un sistema reversibile per un opportuno parametro tabulato [10].

Nei sistemi diffusivi si nota, quindi, la dipendenza lineare delle intensità di picco con la concentrazione bulk della specie reagente, con la radice del coefficiente di diffusione della specie reagente, e con la radice della velocità di scansione.

Nel grafting elettrochimico si ha adsorbimento del prodotto sull'elettrodo, e occorre tenere conto anche dell'isoterma di adsorbimento che regola questo processo. Le scansioni successive alla prima hanno una intensità di picco più bassa, e un potenziale di picco più alto, indice che la reazione è termodinamicamente meno favorita, fino alla scomparsa del picco dopo poche scansioni. Questo è dovuto al progressivo diminuire del numero di siti disponibili per l'adsorbimento e il trasferimento elettronico, e alle modificazioni che la superficie subisce.

Nella voltammetria di processi di adsorbimento all'elettrodo si può notare, in alcuni casi, un picco di dimensioni minori (prepicco) che precede il picco principale. Questo è dovuto all'ossidazione o riduzione delle molecole già adsorbite, che richiede, per avvenire, una energia minore di quella necessaria per le molecole non ancora adsorbite. La differenza tra queste energie è il ΔG di adsorbimento [10].

Processi superficiali

In un processo superficiale di trasferimento elettronico le specie elettroattive si trovano già adsorbite sulla superficie dell'elettrodo ed anche i prodotti vi rimangono adsorbiti.

Le equazioni di flusso della diffusione utilizzate prima vengono sostituite dalla seguente:

$$-\frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} = \frac{i}{nFA} ,$$

nella quale $\Gamma_o(t)$ e $\Gamma_R(t)$ sono le concentrazioni superficiali di specie ossidata e ridotta, al tempo t . Il fatto di non avere simultanei processi di adsorbimento comporta che:

$$\Gamma_o(t) + \Gamma_R(t) = \Gamma_o^* ,$$

dove Γ_o^* è la concentrazione superficiale iniziale della specie ossidata, ammettendo di avere, all'inizio, solo questa specie presente.

Se la reazione è reversibile, vale l'equazione di Nernst:

$$\frac{\Gamma_o(t)}{\Gamma_R(t)} = \exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)(E - E^0)\right] .$$

Nella voltammetria ciclica:

$$E(t) = E_i - \nu t \quad \Rightarrow \quad \frac{i}{nFA} = \frac{-\partial \Gamma_o(t)}{\partial t} = \left[\frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial E} \right] \nu .$$

Dalle equazioni introdotte si ricava l'espressione della corrente in funzione del potenziale [10]:

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{\nu A \Gamma_o^* \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right]}{\left[1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right]\right]^2} ,$$

da cui l'intensità di picco [10]:

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu A \Gamma_o^* .$$

A differenza dei processi bulk, qui si ha dipendenza lineare dell'intensità di picco dalla velocità di scansione.

DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI CINETICI DEL TRASFERIMENTO ELETTRONICO

La cinetica del processo di trasferimento elettronico del ferrocene legato a superfici di silicio può essere studiata costruendo il grafico di Laviron delle voltammetrie cicliche: questo grafico rappresenta il potenziale a cui ricade il massimo dei picchi anodici e catodici, in funzione del logaritmo naturale della velocità di scansione. Queste rappresentazioni dovrebbero avere un andamento lineare, infatti, per un elettrodo modificato da un monostrato elettroattivo [4] [17]:

$$E_{p,c} = E^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{\alpha n F}{k RT}\right) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln v$$

$$E_{p,a} = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \ln\left(\frac{(1-\alpha)n F}{k RT}\right) - \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \ln v$$

Dove E^0 è il potenziale elettrochimico formale, α è il coefficiente di trasferimento elettronico e k è la costante cinetica di trasferimento elettronico.

In realtà, l'andamento lineare si riscontra solo a velocità di scansione relativamente alte (indicativamente superiori a 1V/s).

Le pendenze delle due rette ricavate in questo modo sono:

$$s_c = -\frac{RT}{\alpha n F}$$

$$s_a = \frac{RT}{(1-\alpha)n F}$$

Si determinano quindi i valori di α e di k nel seguente modo:

$$\alpha = \frac{s_a}{s_a - s_c}$$

$$k = \frac{\alpha n F v_c}{RT}$$

dove v_c è lo scan rate a cui corrisponde, sulla retta ricavata per i picchi catodici, $E_p = E^0$.

E^0 , il potenziale formale, può essere ricavato come media tra tutti i potenziali di picco, anodici e catodici.

SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA

La spettroscopia di impedenza, a differenza della voltammetria ciclica, non impone una perturbazione di grandi dimensioni al sistema in studio, ma una perturbazione oscillante di dimensioni minori e ad alta frequenza, in modo che il sistema, generalmente, non si discosti significativamente dall'equilibrio.

Viene applicato un potenziale elettrico oscillante a frequenza variabile, in genere, sinusoidale:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) ,$$

dove t è il tempo, E_0 è l'ampiezza del segnale e ω è la frequenza.

L'intensità di corrente risultante è anch'essa sinusoidale, ma sfasata rispetto al segnale in ingresso:

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \varphi) ,$$

φ è l'angolo di fase.

Definendo \dot{E} e \dot{I} i fasori (vettori rotanti a frequenza ω) di lunghezza E_0 e i_0 che definiscono gli angoli ωt e $\omega t + \varphi$, il loro rapporto è un vettore definito impedenza:

$$Z = \frac{\dot{E}}{\dot{I}} .$$

L'inverso di questo rapporto è il vettore ammettenza. Risulta conveniente separare le componenti bidimensionali di questi vettori ed esprimerle come se si trovassero su un piano complesso [10]:

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' , \quad \varphi = \arctan \frac{-Z''}{Z'}$$

dove j è l'unità immaginaria. I risultati degli esperimenti di spettroscopia di impedenza possono essere rappresentati in varie forme: le più comuni sono i grafici di Nyquist, che rappresentano le componenti Z' e Z'' tracciando punti su un piano complesso: ogni punto rappresenta l'impedenza complessa ad una certa frequenza. Esistono poi i grafici di Bode, che rappresentano il logaritmo del modulo di Z oppure l'angolo di fase, in funzione del logaritmo della frequenza.

Qualsiasi sistema sottoposto a questa tecnica può essere visto come un circuito equivalente composto da una resistenza, un condensatore e un induttore collegati in serie o in parallelo in modo da dare gli stessi effetti del sistema in studio. La spettroscopia di impedenza permette di determinare i valori dei componenti del circuito equivalente.

Sistemi elettrochimici: il modello di Randles

Applicando il modello semi-infinito, secondo cui la concentrazione bulk delle specie coinvolte in una reazione di trasferimento elettronico sono costanti, si possono separare le parti di un sistema elettrochimico ed equipararlo ad un circuito equivalente. L'impedenza faradica è la componente dell'impedenza totale relativa al processo di trasferimento elettronico. Essa è, a sua volta, la somma di tre componenti distinte [10]:

$$Z_{faradica} = R_{ct} + Z_{W,O} + Z_{W,R} ,$$

dove R_{ct} è la resistenza al trasferimento di carica, $Z_{W,O}$ e $Z_{W,R}$ sono, rispettivamente, le impedenze di trasferimento di massa della specie ossidata e ridotta (diffusione). Queste ultime

possono essere riunite in un unico contributo Z_w , che, nel caso della diffusione semi-infinita è detto impedenza semi-infinita di Warburg.

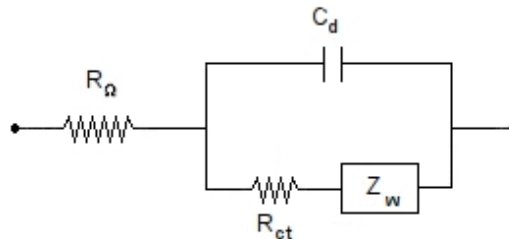
L'impedenza di Warburg può essere espressa in forma complessa [10]:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} ,$$

dove σ è detto coefficiente di trasferimento di massa. La componente reale e quella immaginaria dell'impedenza di Warburg sono uguali, quindi l'angolo di fase è uguale a $\arctan(-1) = -45^\circ$.

Il plot di Nyquist dell'impedenza faradica sarà una retta di pendenza unitaria che interseca l'asse reale nel punto R_{ct} .

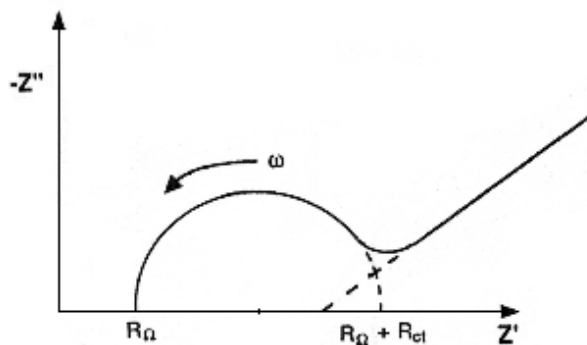
Il modello di Randles è il circuito equivalente di un sistema elettrochimico: la capacità del doppio strato che si crea all'interfaccia soluzione-elettrodo, per effetto della corrente migratoria, è vista come un condensatore in parallelo all'impedenza faradica; mentre la resistenza della soluzione è una resistenza in serie rispetto alle altre due componenti. L'impedenza faradica, come già visto, può essere scissa nella resistenza al trasferimento di carica e nell'impedenza di Warburg. Il modello è qui schematizzato:



dove R_Ω è la resistenza della soluzione e C_d è la capacità del doppio strato.

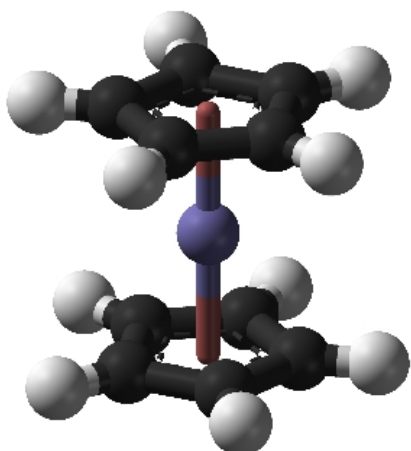
L'impedenza Z_w non può essere rappresentata da una connessione di semplici elementi, poiché nella sua espressione ω compare elevato ad un esponente non intero: essa costituisce un elemento distribuito, approssimabile da una serie infinita di elementi elettrici.

Il plot di Nyquist per un circuito di questo tipo è l'unione del plot descritto per l'impedenza faradica (una retta) con il plot per un circuito resistenza condensatore in parallelo, che è una semicirconferenza di diametro pari alla resistenza, esso ha la seguente forma [10]:



Una resistenza in serie al sistema parallelo RC sposta la semicirconferenza lungo l'asse reale in proporzione al suo valore, come si vede anche dal grafico sopra per la resistenza della soluzione [10].

IL FERROCENE

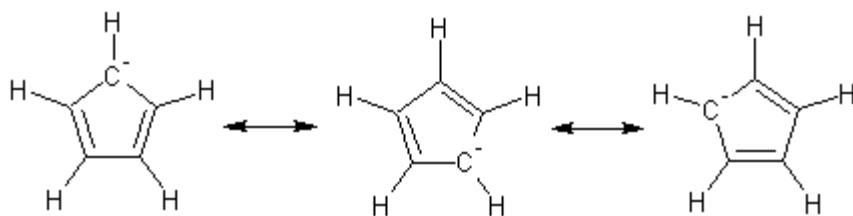


Il ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) è un composto appartenente alla categoria dei metalloceni: composti detti "a sandwich", formati da due anelli ciclopentadienilici aromatici legati ai lati opposti di un atomo metallico centrale appartenente al blocco d: nel caso del ferrocene il ferro. L'atomo centrale è legato a tutti i 5 atomi di carbonio di ogni ciclopentadienile con ordine di legame 1/5.

Di tutti i metalloceni, il ferrocene rappresenta quello più ampiamente utilizzato, e storicamente il primo ottenuto e maggiormente studiato. La sua scoperta risale al 1951, quando fu ottenuto casualmente dalla reazione tra bromuro di ciclopentadienilmagnesio e cloruro ferrico. Esso si presenta come una polvere arancione stabile all'aria, che fonde e sublima a bassa temperatura.

Risulta particolarmente interessante da un punto di vista elettrochimico in quanto può essere ossidato a $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ con la cessione di un elettrone d da parte del ferro.

I due anelli ciclopentadienilici del ferrocene sono derivati del ciclopentadiene per perdita di uno ione H^+ , essi presentano, nella loro struttura di Lewis, due doppi legami e una carica negativa sul carbonio non coinvolto da questi. Una configurazione di questo tipo presenta aromaticità:



Il ferrocene subisce, quindi, molte delle reazioni dei composti aromatici: in particolare, ad esempio, reazioni di Friedel-Crafts e sostituzioni elettrofile.

La struttura interna del ferrocene, intesa come anelli ciclopentadienilici e legami tra questi e il ferro, presenta invece una notevole stabilità chimica. Si ha quindi a disposizione un centro elettrochimico stabile e dalle caratteristiche note, facilmente posizionabile da un punto di vista chimico.

Il ferrocene può presentarsi in forma eclissata, dove i due anelli ciclopentadienilici si eclissano a vicenda, oppure in forma sfalsata. Tuttavia, una delle due forme risulta energeticamente favorita rispetto all'altra. Mediante il software Gaussian sono state determinate le energie delle due forme: curiosamente, e contrariamente a quanto ci si potrebbe aspettare, la forma favorita è risultata quella eclissata. Nei calcoli seguenti, si è allora proceduto utilizzando la forma eclissata.

L'utilizzo del ferrocene in questo lavoro è partito da un calcolo teorico delle proprietà molecolari e da una successiva verifica delle proprietà elettrochimiche in soluzione di acetonitrile con elettrodo di silicio.

Sintesi di ferroceni sostituiti

Le proprietà elettrochimiche del ferrocene possono essere sfruttate nel grafting di molecole organiche: dovendo effettuare il grafting di una specie chimica, si possono creare molecole nelle quali il ferrocene si trovi legato alla specie chimica di interesse. In questo modo si avrà, al termine del grafting, un metodo veloce e di semplice attuazione per verificare l'efficienza del metodo utilizzato: la voltammetria ciclica infatti evidenzia, in caso di buona riuscita del grafting, le curve di carica e di scarica del ferrocene. È anche possibile, secondo la teoria precedentemente descritta, una determinazione quantitativa del ricoprimento superficiale.

Inoltre, il grafting di ferroceni su superfici di silicio, può avere notevoli applicazioni tecnologiche, che sono state in parte elencate nell'introduzione.

Il percorso di sintesi svolto, prevede, come suo passaggio principale l'aminometilazione del ferrocene, con un meccanismo simile alla addizione di Prins e alla reazione di Mannich [1].

A titolo di esempio si è sintetizzato l'idrossimetilferrocene [1]. Questo è stato poi sottoposto con successo a grafting per contatto su silicio. Lo stesso è stato tentato anche con l'acido ferrocenilacetico [2], sintetizzato con successo, ma la procedura di grafting per contatto non ha dato risultati positivi. Evidentemente questa procedura non è adatta a questa molecola.

CALCOLO TEORICO DI PROPRIETÀ MOLECOLARI

Il calcolo può essere effettuato mediante software in grado di svolgere calcoli ab initio delle proprietà elettroniche di una molecola, cioè calcoli effettuati senza introdurre dati sperimentali, ma ricorrendo soltanto ad interpretazioni ed approssimazioni teoriche. Si è utilizzato il programma Gaussian.

Le funzioni d'onda degli orbitali molecolari monoelettronici vengono calcolate risolvendo le equazioni di Hartree-Fock relative ad essi, ma l'operatore di Fock, contenuto in queste equazioni contiene a sua volta tutte le funzioni d'onda monoelettroniche della molecola [14]. L'algoritmo utilizzato dal software è, quindi, di tipo iterativo: partendo da un set di base di orbitali atomici, scelti opportunamente, questi vengono combinati linearmente per calcolare una prima approssimazione degli orbitali molecolari monoelettronici e con questi una approssimazione degli operatori di Fock. Da questi si possono risolvere le equazioni di Hartree-Fock calcolando le nuove funzioni d'onda monoelettroniche che minimizzano l'energia totale della molecola; e con le nuove funzioni d'onda il software calcolerà un nuovo operatore di Fock, iniziando un nuovo ciclo. Ogni volta viene calcolato un minimo dell'energia della molecola e l'iterazione si ripete fino a quando la differenza tra i minimi calcolati in due passaggi successivi rientra entro un limite considerato accettabile [14].

I principali input da fornire a questo tipo di software sono [6]:

- un set di basi: un set di funzioni che approssimano gli orbitali atomici di partenza degli atomi che formano la molecola;
- il livello della teoria richiesto: la quantità e il livello di approssimazione accettato. Maggiore è il livello di approssimazione, minore sarà la complessità computazionale del calcolo e quindi il tempo richiesto per il calcolo, ma diminuirà anche l'attendibilità dei risultati.

Si utilizzano, come set di base, funzioni di tipo gaussiano (funzioni del tipo $e^{-\alpha r^2}$), generalmente corrette da altre funzioni che migliorano l'approssimazione, tenendo conto, ad esempio, della polarizzazione. Le funzioni gaussiane semplificano notevolmente i calcoli, in quanto il prodotto di due funzioni gaussiane è anch'esso una funzione gaussiana. Le funzioni sono già presenti all'interno del programma, ne esistono di vario tipo e complessità e occorre specificare nell'input quali utilizzare. Le più semplici sono definite STO-3G (Slater-Type-Orbitals simulated by 3 Gaussians), sono costituite da curve gaussiane senza alcuna correzione. I risultati prodotti da queste funzioni risultano molto approssimativi ed esse non vengono praticamente più utilizzate. Nel calcolo riportato di seguito sono state utilizzate le basi 6-31+G*, un set di basi che utilizza 2 funzioni diverse per ogni orbitale (split valence), combinandole linearmente. La presenza di un asterisco al termine della sigla indica che questo set tiene conto della polarizzazione solo per gli atomi pesanti (utilizzando gli orbitali d, anche quando questi sono vuoti); mentre il segno + posto prima di G indica l'utilizzo nel set di funzioni diffuse per gli atomi pesanti: funzioni espanse che occupano più spazio rispetto alle normali gaussiane [6].

Il livello della teoria è definito da parametri come, ad esempio, il limite considerato accettabile nella differenza tra le energie calcolate in due iterazioni successive, perché queste siano considerate uguali; oppure l'opzione di utilizzare o meno gli orbitali interni nel calcolo. Queste opzioni sono presenti all'interno del software come set di parametri e nell'input occorre specificare quale set il calcolatore dovrà utilizzare.

Sempre nel file di input, occorre comunicare al calcolatore gli atomi che compongono la molecola e la loro disposizione nello spazio, sebbene questa verrà modificata dal calcolatore nel corso del calcolo in modo da ottimizzarne l'energia, la disposizione di input sarà quella utilizzata per il primo ciclo. La disposizione spaziale viene introdotta sotto forma di matrice delle distanze, costruita mediante un apposito software (GaussView), nella quale sono espresse le distanze di ogni singolo atomo da ogni altro atomo che compone la molecola [6].

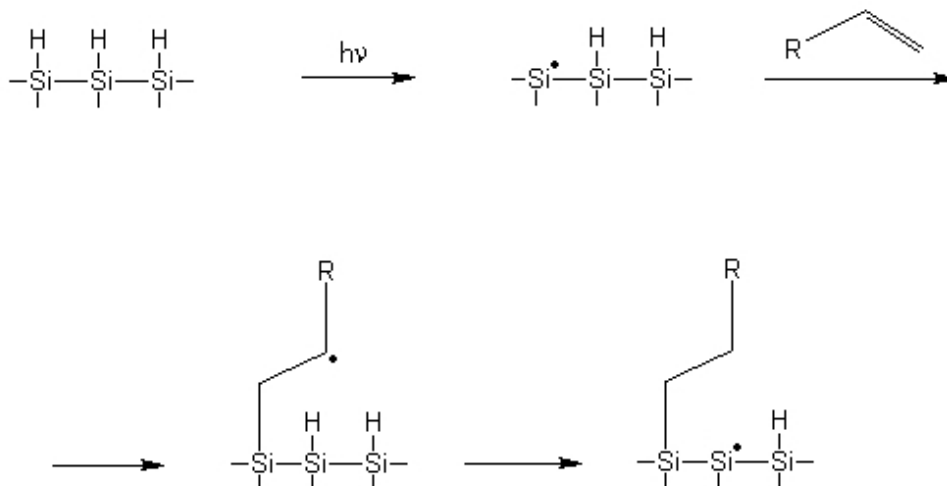
GRAFTING FOTOCHIMICO DI COMPOSTI INSATURI

L'irradiazione con raggi UV di lunghezza d'onda pari o inferiore a 350nm (in aria) provoca la rottura omolitica del legame Si-H. In presenza di composti organici insaturi si ha l'idrosililazione dei legami multipli; se il silicio è superficiale si ha il grafting fotochimico del composto organico [13].

La formazione del legame Si-C è lo step cineticamente più veloce, in quanto i radicali di silicio reagiscono molto rapidamente con i legami multipli. Lo step cineticamente determinante è invece il primo: la formazione del radicale, per il quale serve una energia di attivazione che viene fornita dai raggi UV.

Se la reazione fosse fatta avvenire sotto vuoto, sarebbero sufficienti fotoni UV di lunghezze d'onda prossime alla luce visibile. Mentre in aria il limite perché la reazione avvenga in quantità apprezzabile è quello citato in precedenza [13].

Il meccanismo del grafting è schematizzato di seguito [13]:



La reazione è a catena: al termine del terzo step si forma un nuovo radicale silicio senza necessità di un fotone.

I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando il vinilferrocene fuso. Per questo composto questa procedura è abbastanza agevole, in quanto la sua temperatura di fusione è 52°C.

Oltre a questa sono state provate altre procedure: bagnando il vinilferrocene con alcune gocce di dimetilformammide o aggiungendo polvere di rame, ma nessuna ha eguagliato i risultati ottenuti fondendo il reagente. I dettagli di questa procedura sono specificati nella sezione sperimentale.

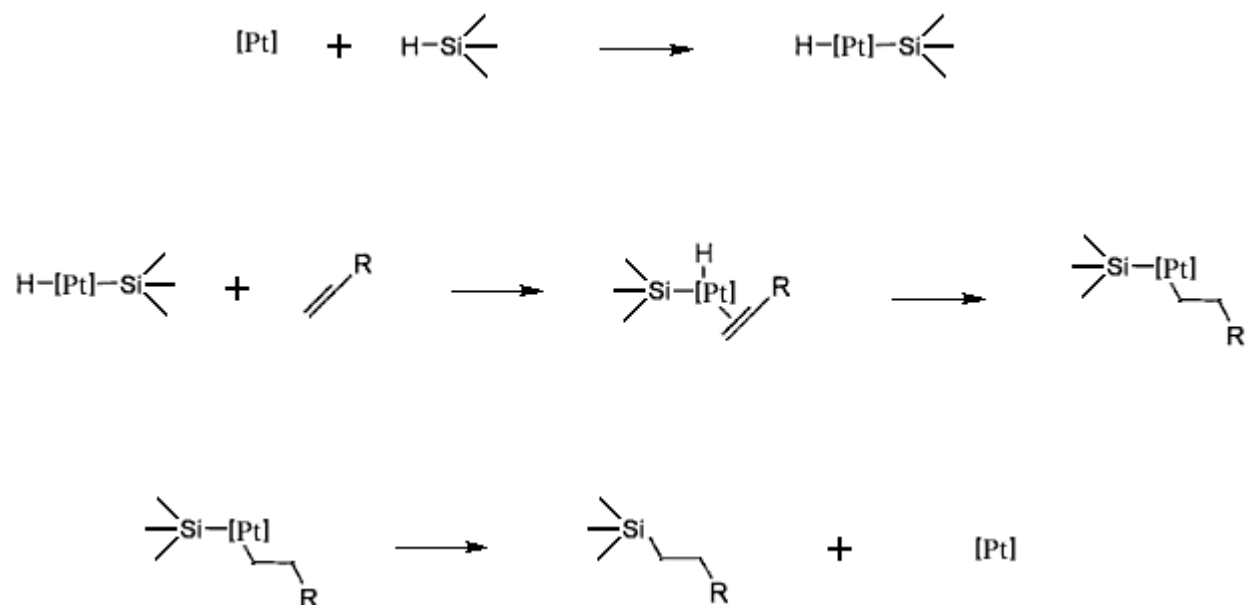
GRAFTING CATALITICO DI COMPOSTI INSATURI

I complessi e i colloidali del platino sono catalizzatori molto efficaci nella idrosililazione degli alcheni con silani solubili [9].

Essi possono essere utilizzati anche per il grafting di alcheni terminali su superfici di silicio. Nel corso di questo lavoro si è utilizzato acido esacloroplatinico (H_2PtCl_6), un composto solido dal colore rosso scuro. Questo è stato sciolto in diclorometano e in questa soluzione è stato immerso il wafer di silicio. La procedura è illustrata nel dettaglio nella parte sperimentale.

La funzione catalitica è svolta da un colloidale di Pt^0 che si forma da H_2PtCl_6 a contatto con alcheni in determinate condizioni. Il meccanismo e le condizioni di formazione di questo colloidale, a partire da acido esacloroplatinico, non sono ben chiarite [8]. Nella prova effettuata, la reazione ha comunque avuto luogo. Se il meccanismo proposto è quello corretto, si può concludere che le condizioni attuate sono sufficienti alla formazione del colloidale di Pt^0 .

Il meccanismo proposto per l'idrosililazione catalitica è quello di Chalk-Harrod, esso è applicabile anche al processo su superficie di silicio. Può essere schematizzato come segue [3] [8] [9]:



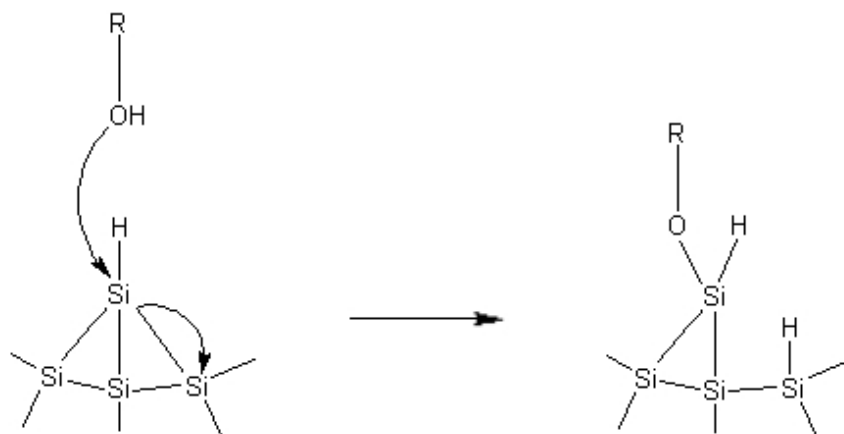
Nel legame tra alchene e atomo di platino, quest'ultimo ha dimensioni talmente elevate rispetto agli atomi di carbonio che i suoi orbitali più esterni si sovrappongono in uguale misura agli orbitali di entrambi gli atomi di carbonio coinvolti nel doppio legame, dando luogo a due legami di ordine 1/2.

Al termine della reazione, si ottiene nuovamente il colloidale di Pt^0 , che darà inizio ad un nuovo ciclo catalitico.

GRAFTING PER CONTATTO DI ALCOLI

Il grafting di alcoli su silicio può essere effettuato ponendo semplicemente a contatto con la superficie una soluzione dell'alcol in solvente apolare. Viene sfruttata la grande affinità del silicio con l'ossigeno, la stessa proprietà che porta all'ossidazione del silicio in maniera tanto facile e spontanea, quanto generalmente indesiderata nelle applicazioni elettrochimiche.

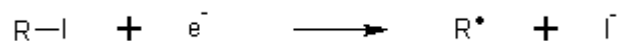
Il meccanismo di reazione è molto semplice e può essere così schematizzato:



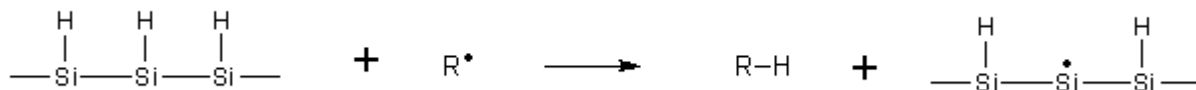
GRAFTING ELETTROCHIMICO DI COMPOSTI IODURATI

Il grafting elettrochimico viene effettuato sottoponendo una soluzione di uno ioduro alchilico o arilico, in acetonitrile, a una differenza di potenziale elettrico, utilizzando il wafer di silicio come catodo. La procedura sperimentale verrà discussa nel dettaglio in seguito.

Il meccanismo di grafting elettrochimico avviene in vari step e coinvolge reazioni sia radicaliche che ossidoriduttive. Il primo passaggio presuppone la riduzione dello ioduro alchilico o arilico con rottura del legame tra carbonio e iodio [13]:

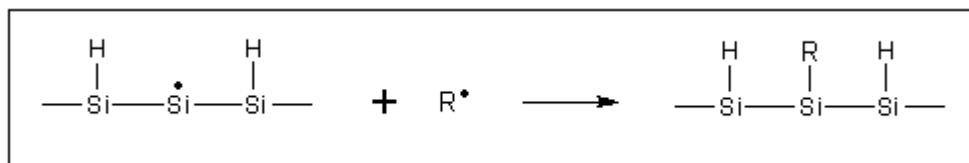


Il radicale alchilico o arilico così formatosi va quindi a sottrarre un radicale idrogeno alla superficie idrogenata di silicio, formando così un radicale silicio superficiale [13]:

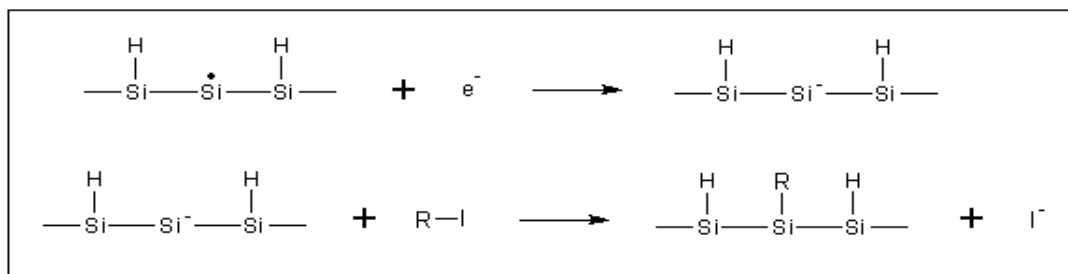


A questo punto il meccanismo può proseguire secondo tre strade differenti [13]:

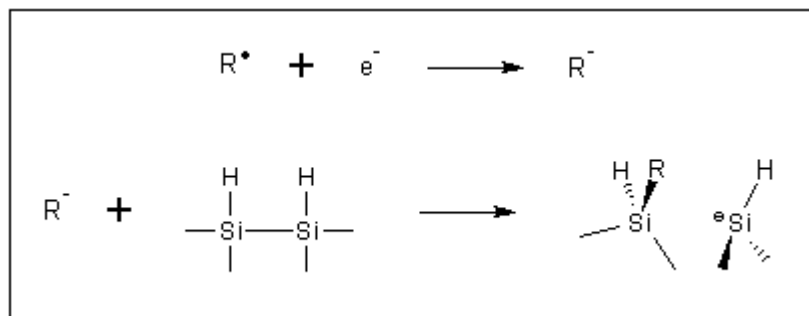
1.



2.



3.



SEZIONE SPERIMENTALE

PULIZIA DELLA SUPERFICIE [7] [13]

Il wafer di silicio (tutti i campioni utilizzati sono prodotti da Siltronix, di spessore da 975 a 1025 μm e resistenza $<0.01 \Omega$) è stato immerso in una soluzione acquosa di idrossido di ammonio e perossido di idrogeno in rapporto 5:1:1 (cinque parti di acqua, una parte di NH_4OH , una parte di H_2O_2), per 12 minuti alla temperatura di 80°C (bagno basico). Variazioni nella composizione di questa soluzione possono portare a differenze apprezzabili nella composizione della superficie, e quindi nei risultati delle misurazioni che si effettueranno. Meno importanza avrà questo fattore nella fase successiva. È importante inoltre che la temperatura non superi di molto il valore riferito e che l'acqua non vada in ebollizione.

È seguito abbondante lavaggio del wafer con acqua bidistillata, e successivamente bagno acido: immersione in soluzione di acido cloridrico e perossido di idrogeno 5:1:1 (5 parti di acqua), per 12 minuti alla temperatura di 80°C .

Il wafer di silicio a questo punto viene nuovamente lavato abbondantemente con acqua bidistillata. Si può notare l'idrofilicità della superficie.

ETCHING DELLA SUPERFICIE [7] [13]

Il wafer è stato immerso in una soluzione di acido fluoridrico 20% per 30 secondi, quindi lavato con acqua, e immerso nuovamente nella stessa soluzione di HF per ulteriori 30 secondi.

A questo punto, dopo lavaggio con acqua, il campione è stato immerso in soluzione di fluoruro di ammonio 20% per 4 minuti. Si nota lo sviluppo di bolle di gas sulla superficie. Se la permanenza in questa soluzione fosse più lunga di 7-10 minuti si noterebbe allo sguardo una corrosione notevole della superficie, che quindi potrebbe non essere più adatta ad effettuare alcuni tipi di misurazioni in maniera riproducibile.

Il silicio è stato lavato, a questo punto, abbondantemente con acqua. Si nota ora l'idrofobicità della superficie. Quindi si è effettuato un successivo lavaggio con acetonitrile, e poi con diclorometano.

È consigliabile l'utilizzo immediato del campione, nel caso sia necessario conservarlo per un tempo che comunque non superi un'ora, il campione deve essere immerso in diclorometano e preferibilmente in atmosfera di argon.

VOLTAMMETRIA CICLICA E SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA [10]

Dopo avere effettuato l'etching della superficie, il wafer di silicio idrogeno-terminato è stato montato nella cella elettrochimica come in Fig. 1, tra la parete esterna della cella e la superficie di silicio è stato posto un o-ring di gomma dal diametro di 5mm. Sul dorso del wafer, prima del contatto di alluminio è stata posta una goccia di eutettico indio-gallio.

Come riferimento si è utilizzato un elettrodo di Ag/AgCl, come contro elettrodo un filo di platino. Quest'ultimo è stato precedentemente pulito su fiamma.

Per le voltammetrie cicliche sono stati utilizzati i potenziostati: Electrochemical workstation CHI 660 A (CH Instruments) e AUTOLAB eco chemie PGSTAT 20, non si sono rilevate differenze nei risultati prodotti da uno o l'altro dei due. Per le spettroscopie di impedenza si è utilizzato solo il primo dei due.

In caso di voltammetria bulk, è stata immessa in cella elettrochimica una soluzione in acetonitrile della molecola elettroattiva a concentrazione 5mM, con elettrolita di supporto tetrabutylammonio tetrafluoroborato (TBATBF) o sodio tetrafluoroborato a concentrazione 0,1M (il tipo di elettrolita di supporto sarà specificato di volta in volta nella discussione dei risultati). In caso di voltammetria su specie grafted è stata immessa in cella una soluzione di solo elettrolita di supporto 0,1M in acetonitrile.

Prima di effettuare la prova, è stato fatto gorgogliare un flusso di argon nella soluzione per 5 minuti.

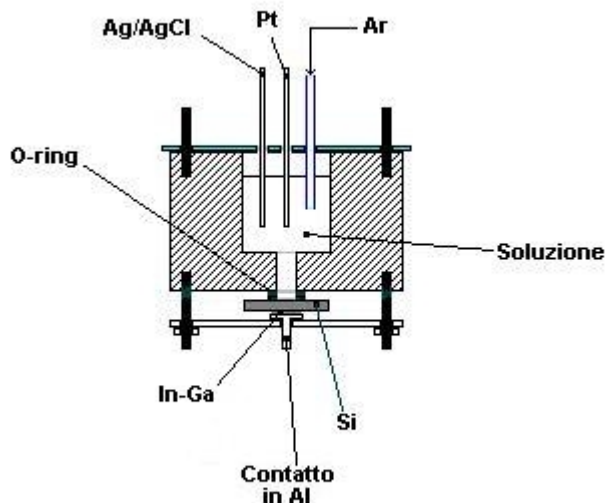


Fig. 1. La cella elettrochimica.

GRAFTING FOTOCHIMICO DI VINILFERROCENE FUSO [13] [15]

Il wafer di silicio idrogeno-terminato è stato appoggiato sul fondo di una beuta, con la superficie rivolta verso l'alto e completamente ricoperta di vinilferrocene. All'apertura della beuta è stata appoggiata una lampada a raggi UV (235nm, UVP light sources), in modo che questa irraggiasse all'interno della beuta (Fig. 2), ed in modo che il vetro di quest'ultima schermasse completamente la radiazione verso l'esterno, altrimenti dannosa alla vista.

All'interno della beuta è stata creata una atmosfera di argon.

La temperatura è stata portata a circa 80°C, in modo da fondere il vinilferrocene. Il tempo per cui sono state mantenute queste condizioni sarà specificato nella discussione dei risultati.

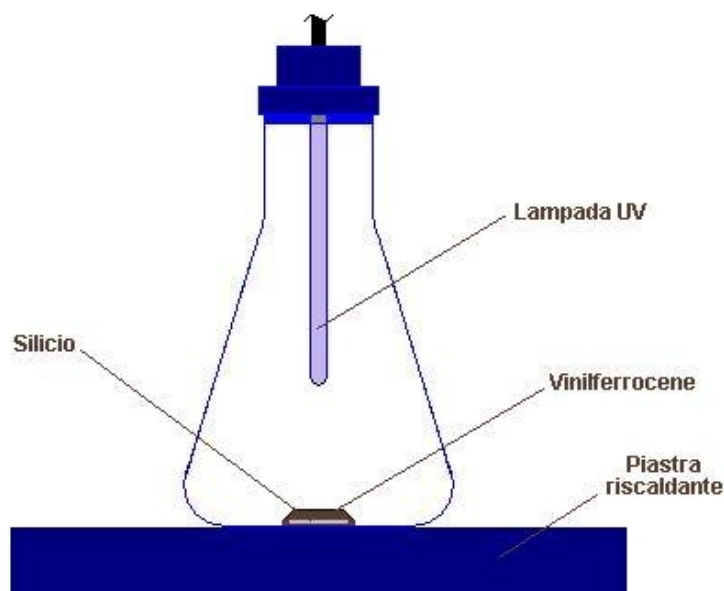
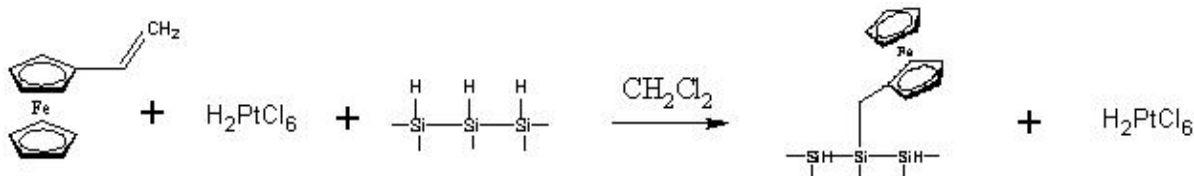


Fig. 2. Setup per la realizzazione del grafting fotochimico del vinilferrocene.

GRAFTING CATALITICO DI VINILFERROCENE CON ACIDO ESACLOROPLATINICO [3] [8] [9] [13]



vinilferrocene	acido esacloroplatinico
212.07g/mol	409.82g/mol

0,108g	0,0107g
0,000509mol	0,0000261mol

In una provetta sono stati posti 1,5mL di diclorometano, 0,108g di vinilferrocene e 0,0107g di acido esacloroplatinico. Nella stessa provetta è stato immerso un wafer di silicio idrogeno-terminato, in modo che fosse completamente immerso nella soluzione. La provetta è stata chiusa e da essa è stata aspirata l'aria tramite pompa da vuoto, in seguito in essa è stato immesso argon, poi riaperto anch'esso. Sono stati alternati vuoto e argon per tre volte e alla fine della procedura si è lasciata una atmosfera di argon all'interno della provetta.

La soluzione si presenta a questo punto come un liquido rosso ruggine, ma dopo soli cinque minuti il colore si presenta più vicino al nero.

Il wafer è stato lasciato nelle condizioni fino a qui descritte per 15 ore.

GRAFTING PER CONTATTO DI IDROSSIMETILFERROCENE

La sostanza oggetto del grafting è stata disciolta in n-esano, in modo da avere una soluzione satura. Il wafer di silicio idrogeno-terminato è stato immerso in questa soluzione. Si è immesso argon all'interno del recipiente di reazione e lo si è chiuso. Queste condizioni sono state mantenute per un tempo variabile, che verrà specificato nell'illustrazione dei risultati (i risultati migliori sono stati ottenuti in 24 ore).

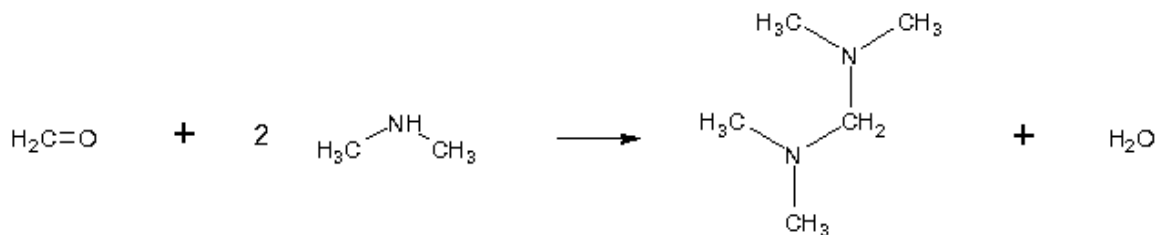
GRAFTING ELETTROCHIMICO DI IODOBENZENE (E ALTRI COMPOSTI IODURATI) [13]

Si è ripetuto il setup descritto per la voltammetria ciclica, immettendo in cella una soluzione 5mM della molecola elettroattiva in acetonitrile, con elettrolita di supporto 0,1M.

La differenza di potenziale imposta tra il wafer e l'elettrodo di riferimento è stata portata dal valore iniziale a quello finale (specificati nella presentazione dei risultati) con uno scan rate di 0,05V/s, e riportata al valore iniziale con la stessa velocità. Sono stati eseguiti cinque di questi cicli. Nel contempo si è misurata la corrente elettrica tra gli elettrodi al variare del potenziale, eseguendo quindi una voltammetria ciclica.

SINTESI DELL'IDROSSIMETILFERROCENE

Sintesi dell'*N,N,N',N'*-tetrametildiamminometano [1]

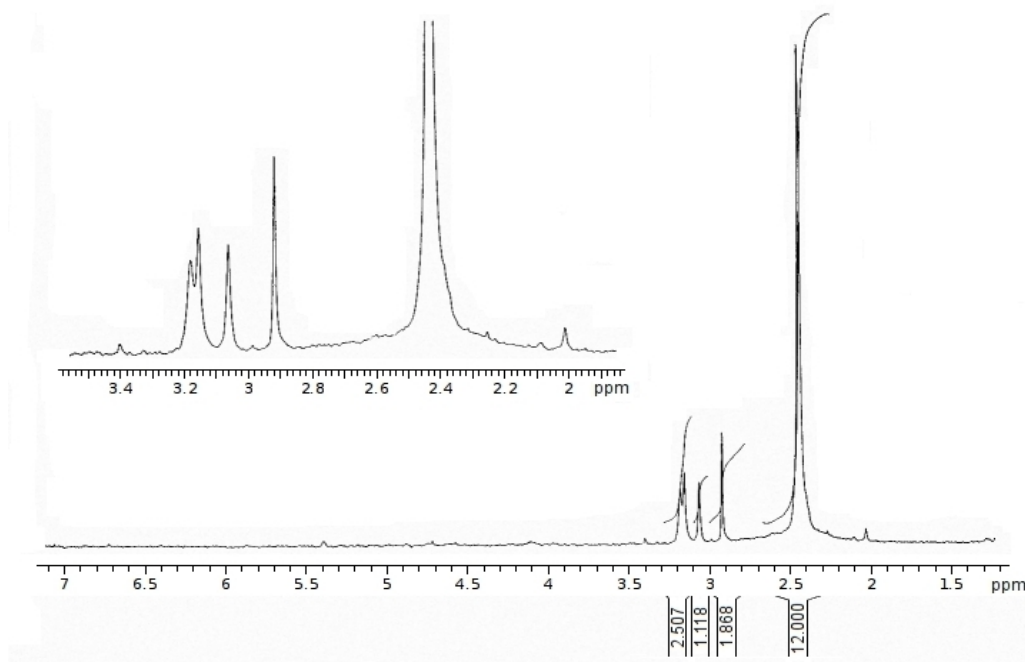


formaldeide	dimetilammina
30,03g/mol	45,08g/mol
1,09g/mL(37%)	0,91g/mL(33%)

<i>N,N,N',N'</i> -tetrametil- diaminometano
102,18g/mol

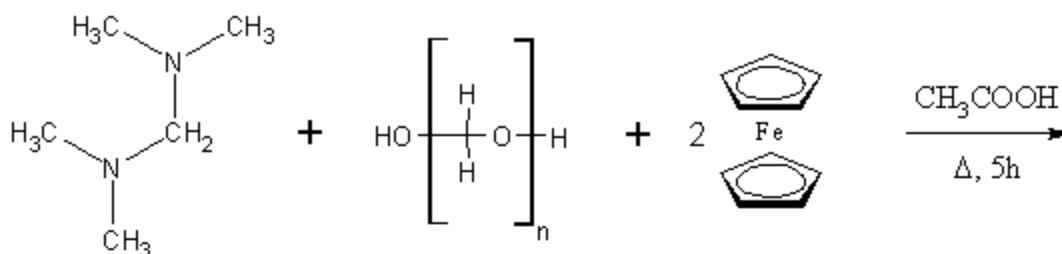
0,176mol	0,352mol
13mL(37%)	53mL(33%)

A 13mL di soluzione acquosa di formaldeide 37%, sotto agitazione magnetica, in bagno di ghiaccio, si sono aggiunti 52mL di dimetilammina 33% in acqua, avendo cura di mantenere la temperatura al di sotto dei 15°C (la reazione è esotermica). Si è proseguita l'agitazione per 30', al termine dei quali si è aggiunto idrossido di potassio, fino ad avere la separazione di due fasi incolori. La fase inferiore (acquosa) è stata estratta ed eliminata, alla fase superiore è stato aggiunto idrossido di potassio solido come anidrificante, che è stato rimosso dopo 15' filtrando con cotone. Si è eseguita una distillazione raccogliendo la frazione con temperatura di ebollizione 82°C, ottenendo così 5,64g di prodotto (62,8%), un liquido incolore. Il prodotto, oltre che con la temperatura di ebollizione, è stato caratterizzato con la spettrometria ¹H NMR (spettrometro Bruker FT-NMR DPX200):



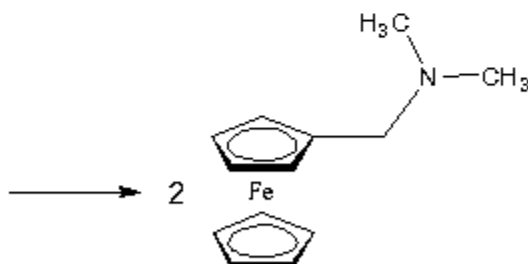
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ =2.48ppm (12H, s, CH₃), δ =2.80ppm (2H, s, CH₂).

Aminometilazione del ferrocene [1]



N,N,N',N'-tetrametil-diaminometano	paraformaldeide	ferrocene
102,18g/mol	30,03g/mol	186,4g/mol

0,0274 mol	0,0274 mol	0,0548 mol
2,80 g	0,823 g	10,21 g

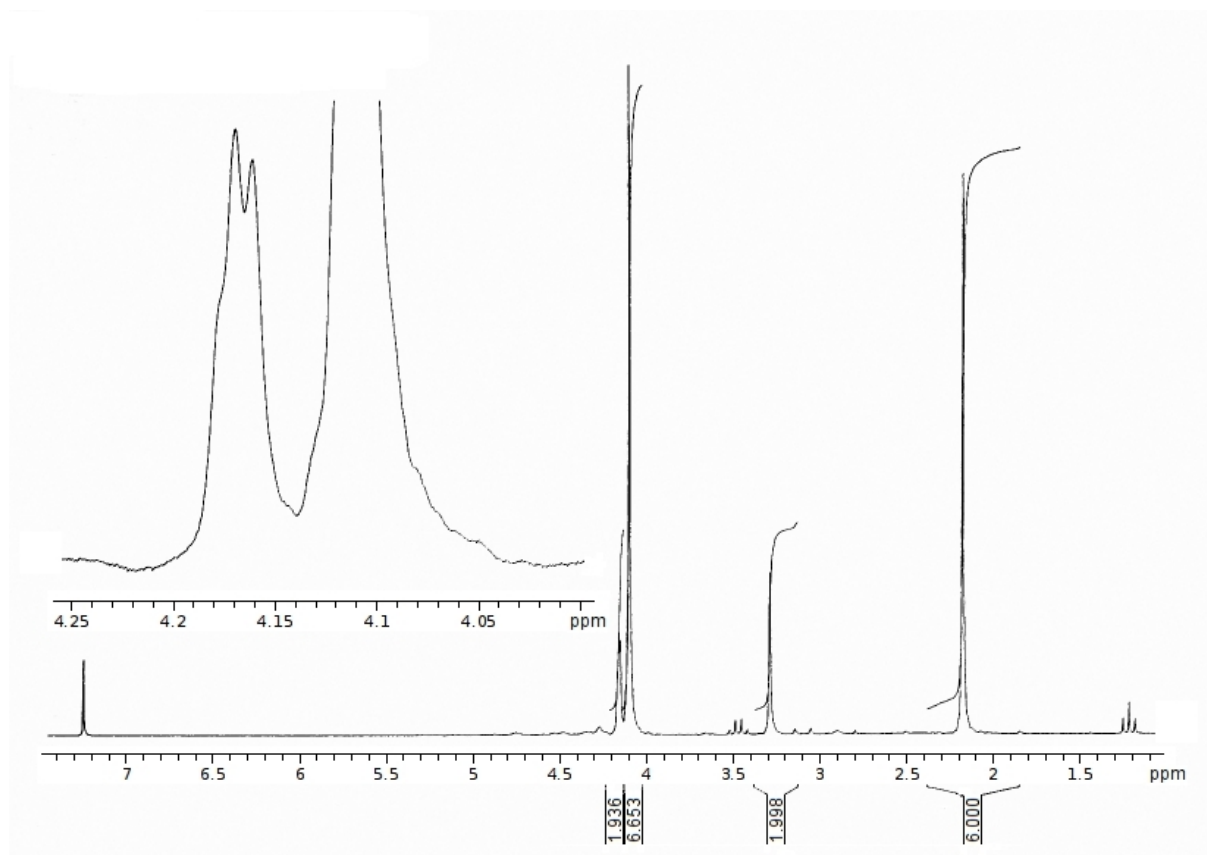


N,N-dimetilaminometilferrocene
243,4g/mol

2,80g di N,N,N',N'-tetrametildiamminometano e 0,823g di paraformaldeide sono stati sciolti in 20,7mL di acido acetico glaciale, scaldando a riflusso sotto agitazione magnetica fino a completa dissoluzione. Sono stati poi aggiunti, a poco a poco, nel termine di un'ora, 10,21g di ferrocene. Si è continuato a scaldare a riflusso e sotto agitazione magnetica per 5 ore. Al termine di questo tempo si è raffreddato in bagno di ghiaccio e si sono aggiunti 60mL di acqua continuando l'agitazione. La soluzione risultante è stata filtrata su gooch e il solido è stato lavato con acido acetico diluito e successivamente con acqua. Si è trattenuta la frazione liquida. Quest'ultima è stata, a questo punto, resa basica con l'aggiunta di NaOH 1M.

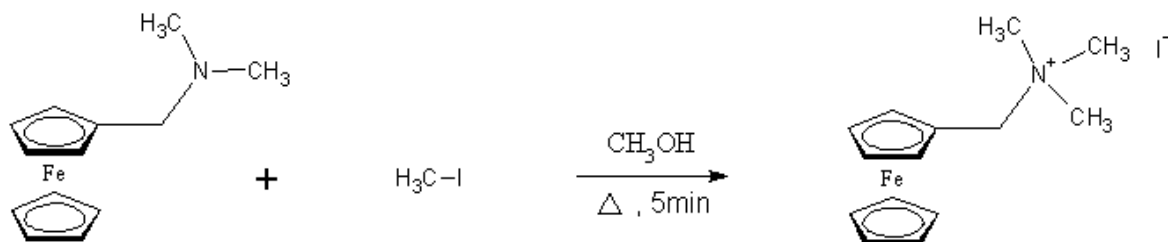
Dalla soluzione risultante si è estratto con etere dietilico tre volte. L'estratto eterico è stato lavato con acqua, quindi anidrificato con magnesio solfato. Dopo filtrazione su cotone, il solvente è stato rimosso completamente per evaporazione sotto vuoto. Si sono ottenuti 5,60g di prodotto (42,0%). Il prodotto si presenta come un liquido oleoso scuro. Il prodotto è stato caratterizzato con spettrometria ^1H NMR (Bruker FT-NMR DPX200). Il risultato è riportato nella pagina seguente.

^1H NMR, 200 MHz, CDCl_3



^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ =2,18ppm (6H, s, CH_3), δ =2,60ppm (2H, s, CH_2), δ =4,10ppm (7H, s, C_5H_4 , C_5H_5), δ =4,17ppm (2H, d, C_5H_4).

Metilazione dell'ammina terziaria [1]



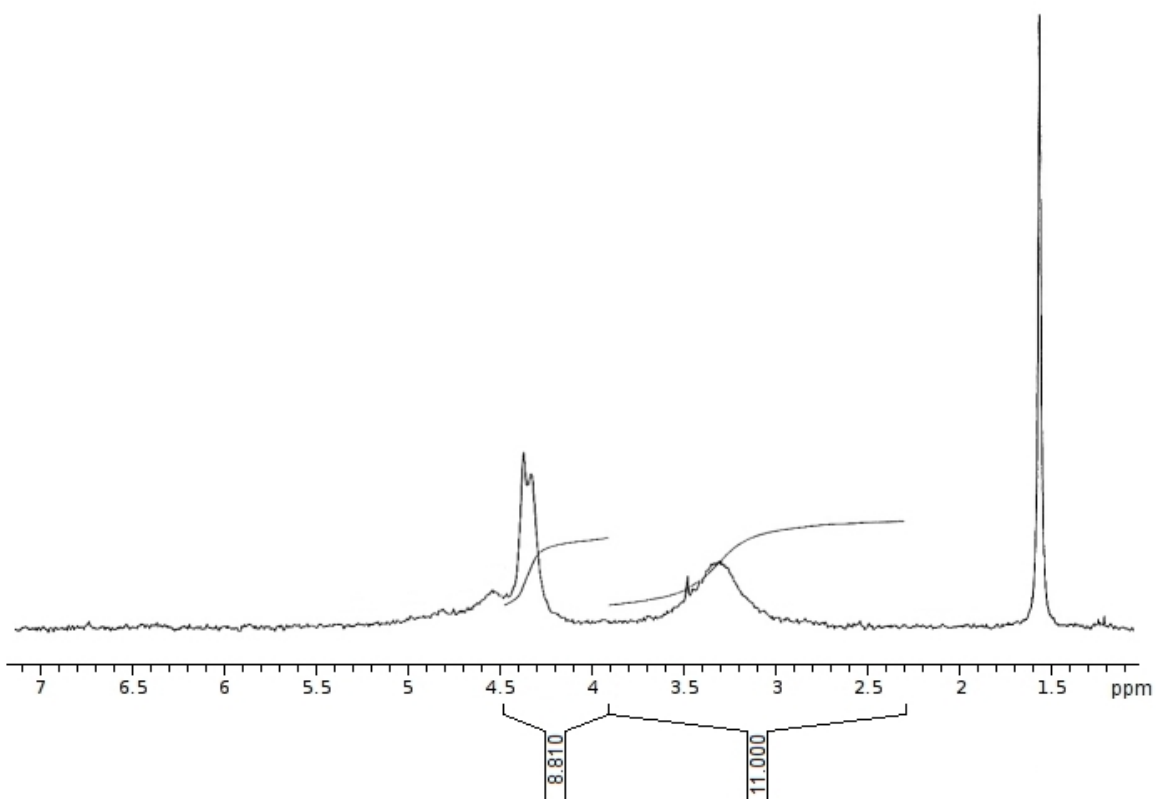
N,N-dimetilaminometilferrocene	iodometano
243,4g/mol	141,9g/mol
	2,280g/mL

metilioduro di N,N-dimetilaminometilferrocene
383,64g/mol

0,0230mol	0,0346mol
5,60g	4,88g
	2,1mL

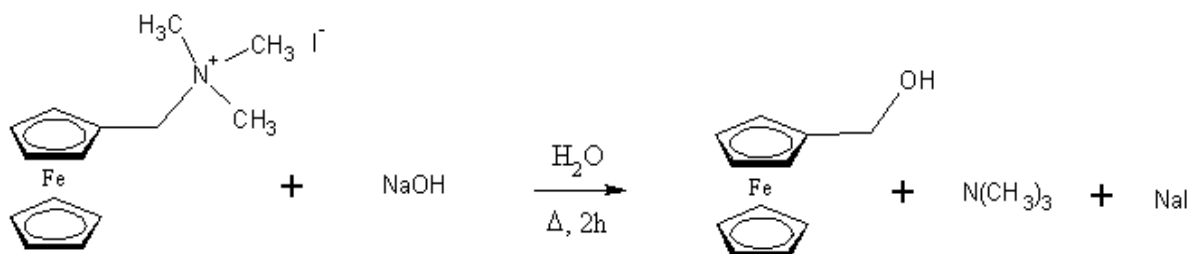
A una soluzione di 5,60g di N,N-dimetilaminometilferrocene in 10mL di metanolo è stata aggiunta una soluzione di 2,1mL di iodometano (4,88g) in 2mL di metanolo. Si è scaldato a refluxo per 5min sotto agitazione magnetica, quindi si sono aggiunti 50mL di etere dietilico. Si è formato un precipitato giallo, che è stato filtrato sotto vuoto e trattenuto su filtro gooch, è stato poi lavato con etere dietilico fino ad avere l'etere di lavaggio incolore; il solido è stato seccato con pompa meccanica, in modo da eliminare tutto l'etere. Sono stati ottenuti 7,95g di prodotto (90%), il quale si presenta come una polvere cristallina gialla. Questo è stato caratterizzato con spettrometria ^1H NMR (Bruker FT-NMR DPX200). Il risultato è riportato nella pagina seguente.

^1H NMR, 200 MHz, CDCl_3



^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,32\text{ppm}$ (11H, m, CH_3 , CH_2), $\delta = 4,35\text{ppm}$ (9H, d, C_5H_5 , C_5H_4).

Sintesi dell'idrossimetilferrocene [1]



metilioduro di N,N-dimetilaminometil- ferrocene	idrossido di sodio
383,64g/mol	39.9971 g/mol

idrossimetilferrocene
217,43g/mol

0,0052mol	0,020mol
2,00g	20mL (1M)

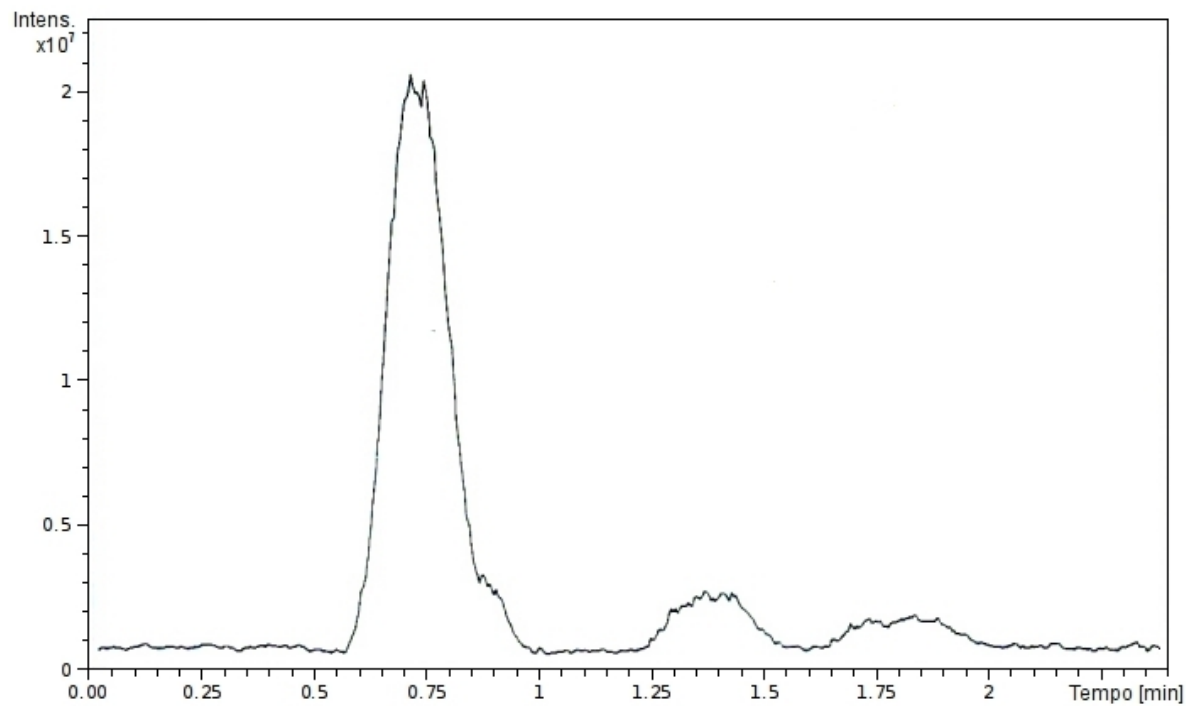
A 20mL di una soluzione di NaOH 1M sono stati aggiunti 2,00g del sale di ammonio quaternario. Si è scaldato a refluxo sotto agitazione per 2 ore. Al termine delle quali si è raffreddato in bagno di ghiaccio e si è estratto tre volte con etere dietilico. La frazione organica è stata lavata con acqua e quindi anidrificata con magnesio solfato. Dopo filtrazione su cotone, il solvente è stato rimosso per evaporazione sotto vuoto.

Si è ricristallizzato da esano ottenendo un solido in cristalli giallo.

Si sono ottenuti 0,975g di prodotto (86%).

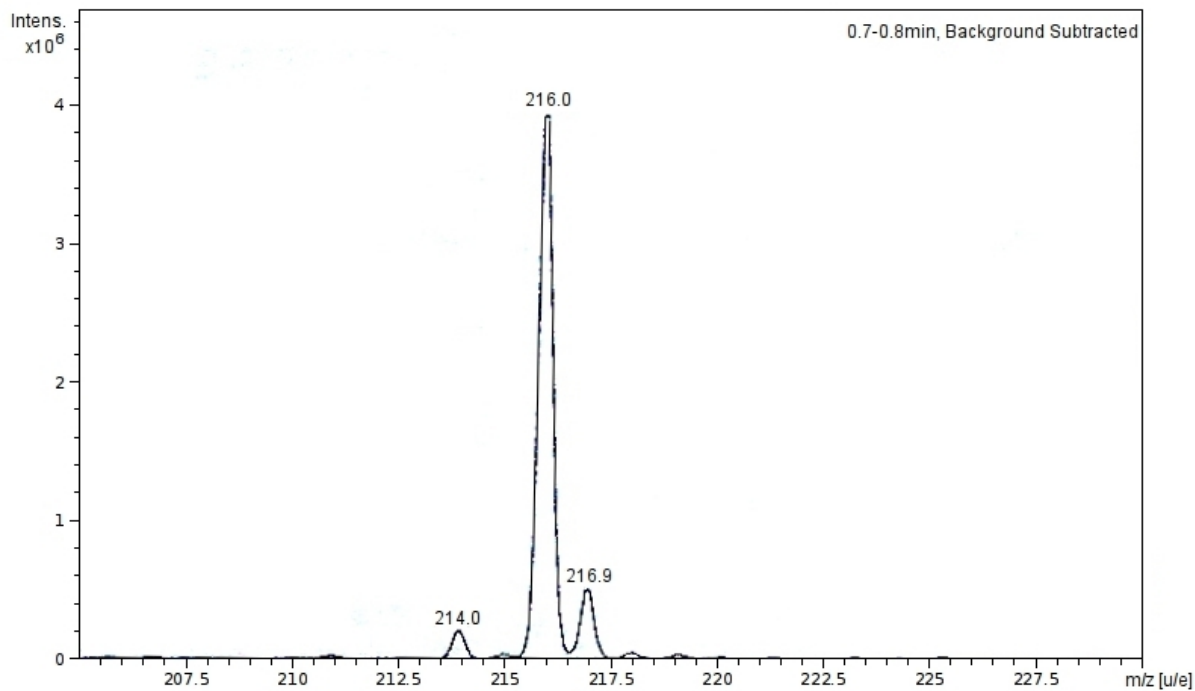
Il prodotto è stato caratterizzato tramite HPLC-MS (Agilent Technologies LC-MS(n) Ion Trap 6310A), i risultati nella pagina seguente.

Cromatografia HPLC



HPLC: $R_t=0,7\text{min}$.

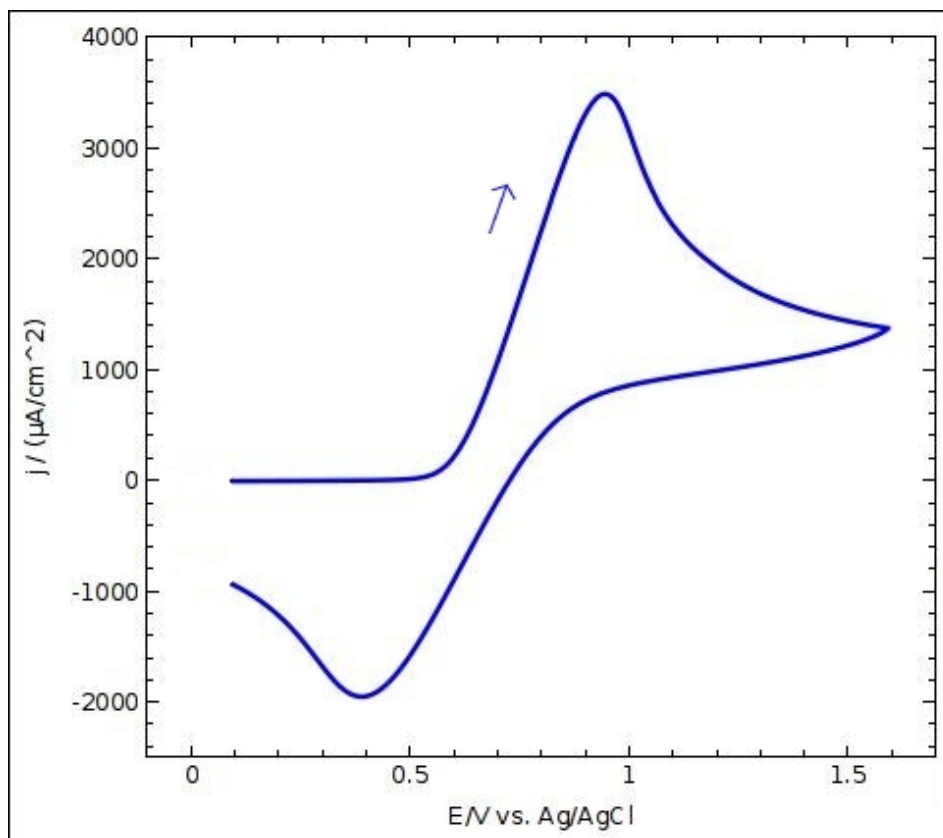
Spettrometria di massa



MS: $m/z=216u/e$.

RISULTATI E COMMENTI

FERROCENE BULK



Graf. 1. Voltammetria ciclica in acetonitrile, TBATBF 0,1M, ferrocene a concentrazione 5mM su elettrodo di silicio superficiale tipo p (111). Velocità di scansione 0,5V/s.

Il grafico mostra un picco di densità di corrente anodica di $3,49 \cdot 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ad un potenziale di 0.948 V rispetto all'elettrodo ad Ag/AgCl. In corrispondenza di questo picco si ha l'ossidazione del ferrocene, con il passaggio di un elettrone dalla molecola di ferrocene alla superficie di silicio.

La reazione inversa è evidenziata dal picco catodico: questo corrisponde ad una intensità di corrente catodica di $1,95 \cdot 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ed ha luogo ad un potenziale di 0.391 V rispetto all'elettrodo di riferimento.

Dai potenziali dei due picchi si può calcolare il potenziale della coppia ferrocene/ferrocene⁺, nelle condizioni di lavoro a cui si è effettuata la prova, rispetto ad Ag/AgCl:

$$E = \frac{E_a + E_c}{2} = 0,670 \text{ V}$$

Si è riscontrata una certa difficoltà nel riprodurre i risultati: con molta probabilità, questo è dovuto alla formazione di ossido superficiale.

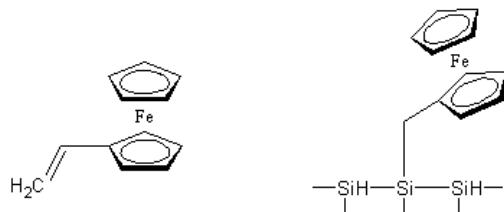
Dal valore delle intensità di picco si possono calcolare i coefficienti di diffusione delle specie ferrocene e ferrocene⁺, considerando reversibile il processo (in realtà è quasi reversibile) si utilizza l'equazione già introdotta:

$$j_p = \left(2,69 \cdot 10^5 \frac{\text{A s}}{\text{mol V}^{1/2}} \right) D^{1/2} C v^{1/2}$$

Dalla quale si ottiene il valore sperimentale del coefficiente di diffusione del ferrocene in acetonitrile: $1,344 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

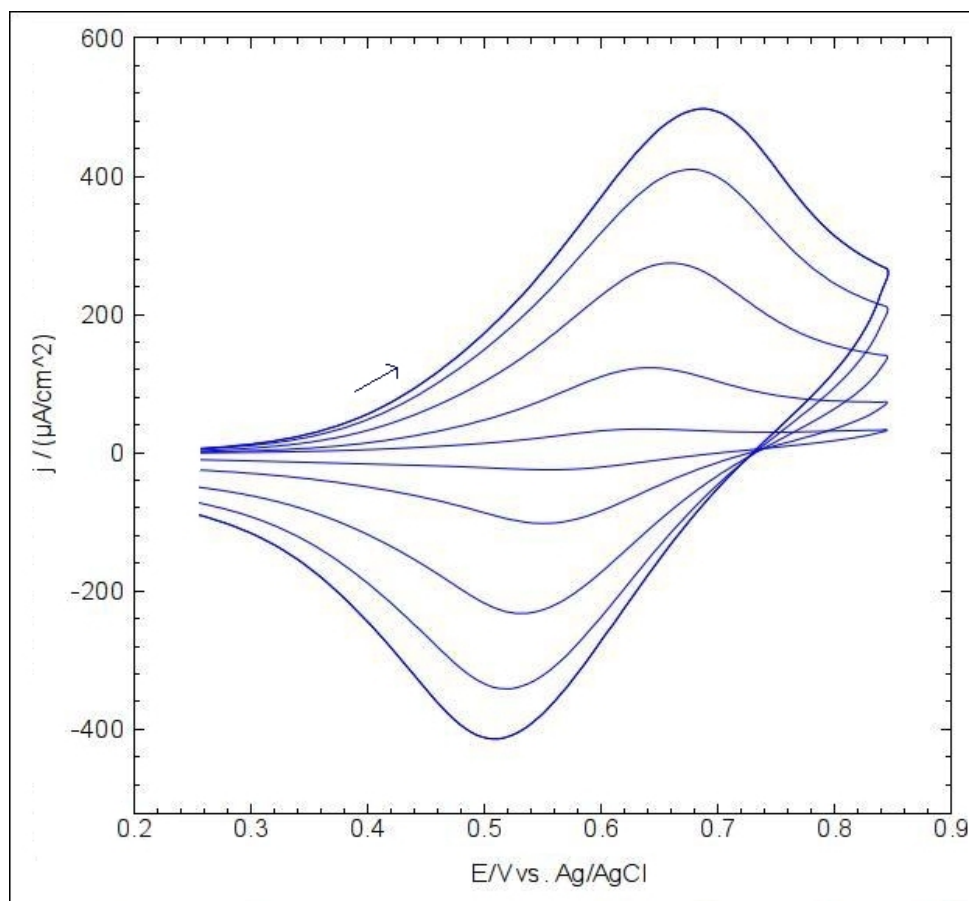
GRAFTING FOTOCHIMICO DI VINILFERROCENE FUSO

Il grafting procede secondo il meccanismo descritto nella sezione introduttiva riguardante il grafting fotochimico. Le operazioni effettuate sono riportate nella parte sperimentale.



Nella prima prova, eseguita a basse velocità di scansione, le condizioni di grafting sono state protratte per 5 ore.

Dopo il grafting, sono state acquisite curve di voltammetria ciclica sull'elettrodo modificato così ottenuto, in modo da osservare le reazioni di carica e di scarica del ferrocene, e avere una misura quantitativa dell'esito del metodo di grafting. Le curve si riferiscono ad un processo redox nel quale la coppia è vincolata sulla superficie elettrodica. Di seguito sono riportati i risultati:



Graf. 1. Voltammetrie cicliche ferroceniletile grafted su p-Si(111) contro Ag/AgCl in acetonitrile, TBATBF 0,1M (el. di supporto). Scansioni a diversi scan rate: 1V/s; 0,8 V/s; 0,5 V/s; 0,2 V/s e 0,05 V/s. La linea più esterna, quella che presenta valori di intensità più elevati, è quella ottenuta a velocità di 1 V/s; le linee più interne presentano intensità minori in proporzione alla velocità alla quale sono state ottenute.

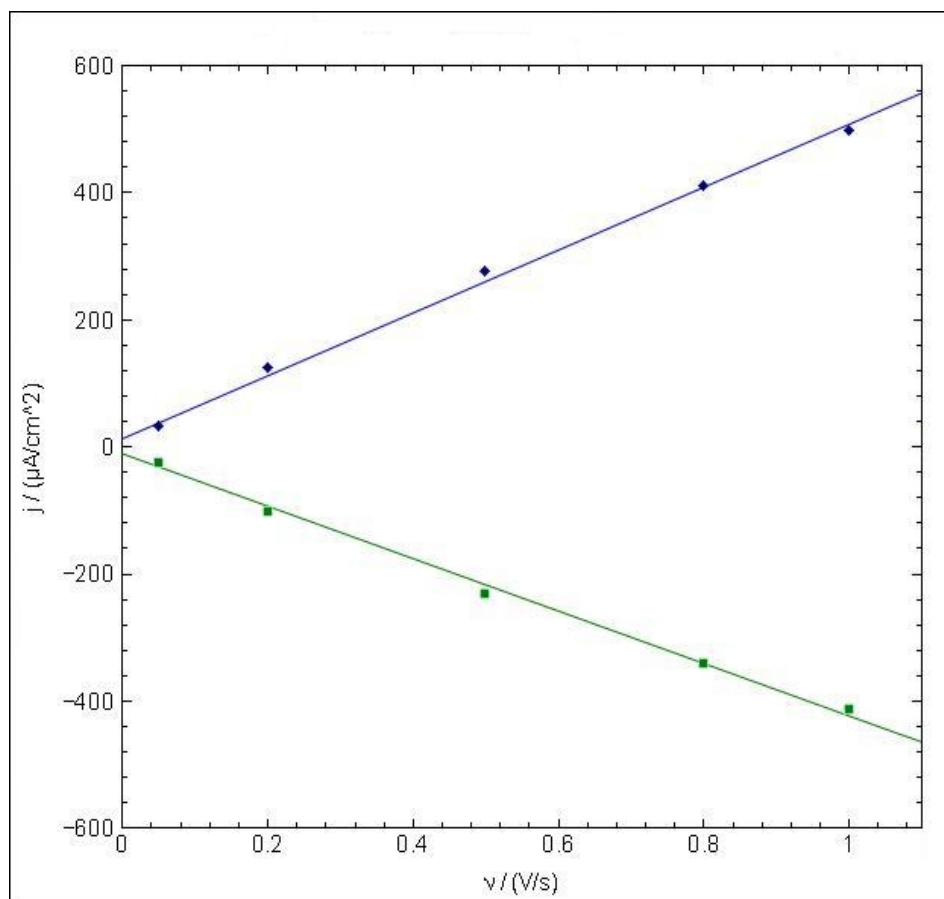
Si vedono molto bene le onde attribuibili alla carica e scarica del ferrocene, questo prova che il grafting è avvenuto.

La media del potenziale della coppia tra tutte le cinque scansioni è 0,608 V. Occorre però tenere presente che, con il progredire delle scansioni, la superficie potrebbe ossidarsi in parte e questo avrebbe effetto sui potenziali. Le prime scansioni sono da considerarsi, quindi, più significative delle successive.

Le intensità di picco, come visto in precedenza, hanno un andamento lineare rispetto alla velocità di scansione:

$$\frac{i_p}{A} = \frac{n^2 F^2 \Gamma}{4 R T} v$$

Questo risulta evidente nelle misure sopra riportate:



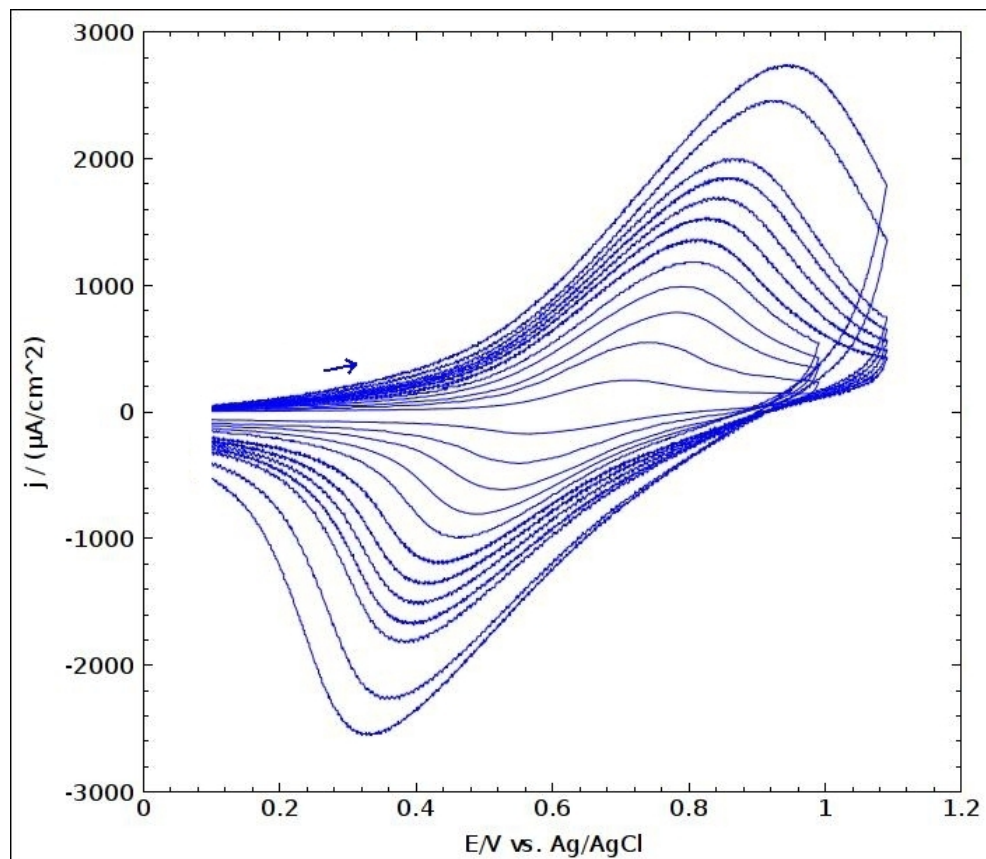
Graf. 2. Intensità dei picchi anodici, in blu, e catodici, in verde, in funzione dello scan rate. Le rette riportate sono quelle date dalla regressione lineare eseguita con il metodo dei minimi quadrati.

La retta di regressione, ricavata con il metodo dei minimi quadrati, sui dati dei picchi anodici presenta un coefficiente r^2 di 0,9977. Per quella sui dati dei picchi catodici, r^2 vale 0,9969. I valori assoluti dei coefficienti angolari delle due rette sono $494,60 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ per la retta anodica, $412,61 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ per quella catodica. Il valore medio tra questi due è

$453,61 \mu\text{A cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. Utilizzando questo valore medio si calcola un valore di Γ di $4.7500 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, che implica una superficie occupata da ogni singola molecola di $0,35 \text{ nm}^2$, pari a 35 \AA^2 .

Assumendo per la molecola di ferrocene un diametro molecolare di 5 \AA ed una superficie occupata di 25 \AA^2 , si può concludere che il ricoprimento sia dello spessore di un singolo strato e che sia completo, cioè la superficie sia saturata.

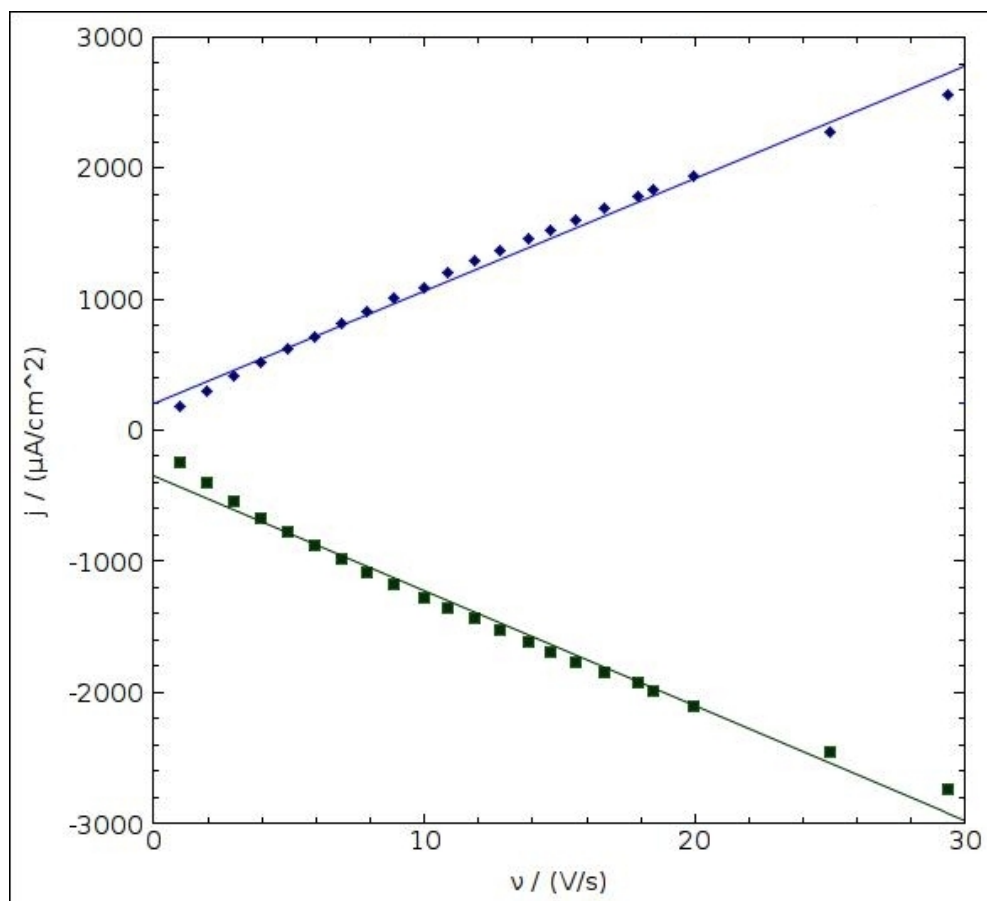
Si è poi eseguita una seconda prova a velocità di scansione più elevate, in modo da potere effettuare uno studio della cinetica della reazione, con il grafico di Laviron. Per questa seconda prova, le condizioni di grafting sono state mantenute soltanto per 2 ore. Di seguito le voltammetrie cicliche eseguite al termine del grafting:



Graf. 3. Voltammetrie cicliche a vari scan rates di ferroceniletile grafted su p-Si(111) contro Ag/AgCl in acetonitrile, TBATBF 0,1M (el. di supporto). Le scansioni sono state effettuate a velocità variabile da 1V/s, per la linea più interna, a 30V/s per la linea più esterna, con un intervallo di 1V/s tra le velocità di due scansioni successive, ad eccezione delle ultime tre scansioni che sono state intervallate da 5V/s: 20V/s, 25V/s, 30V/s. Non tutte le scansioni effettuate sono riportate nel grafico. I dati sono stati sottoposti ad un algoritmo di compensazione della caduta di potenziale dovuta alla resistenza della soluzione.

Il potenziale formale nella prima scansione risulta $0,640 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. La media fra tutte le scansioni $0,634 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Sono riportate nel seguente grafico le intensità di picco, anodiche e catodiche, in funzione dello scan rate:

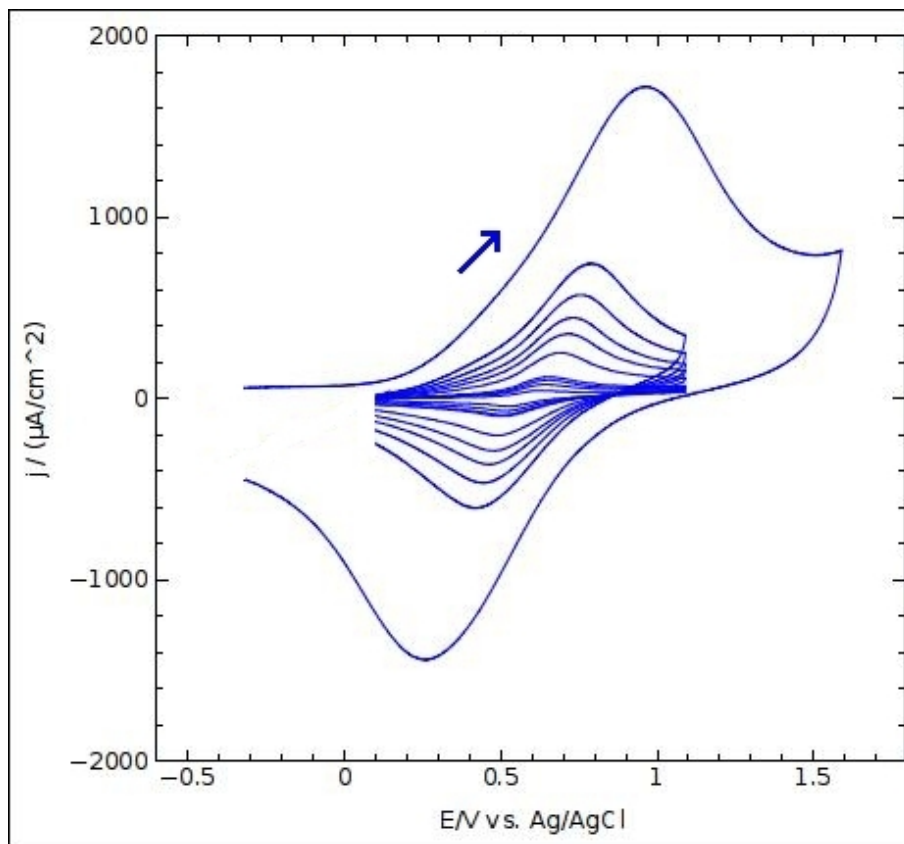


Graf. 4. Intensità dei picchi anodici, in blu, e catodici, in verde, in funzione dello scan rate. Le rette riportate sono quelle date dalla regressione lineare eseguita con il metodo dei minimi quadrati.

Per la retta anodica, ricavata con il metodo dei minimi quadrati, r^2 vale 0,990, per quella catodica 0,986. I coefficienti angolari sono, in valore assoluto, $85,81 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ per la retta anodica e $87,58 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ per quella catodica. Il valore medio è $86,69 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. Da questo si ricava un valore di Γ di $9,08 \cdot 10^{-11} \text{mol}/\text{cm}^2$, quindi una superficie occupata da ogni molecola di $1,83 \text{nm}^2$, 183\AA^2 .

Il ricoprimento superficiale è quindi notevolmente inferiore nella seconda prova, in cui il grafting è durato 2 ore, rispetto alla prima prova, dove il processo era durato 5 ore.

Dopo 3 giorni si è ripetuta la prova di voltammetria ciclica, per verificare la stabilità della superficie ottenuta. Nel frattempo il campione di silicio è stato conservato immerso in CH_2Cl_2 e in atmosfera di argon in un contenitore chiuso. I risultati sono riportati nella pagina seguente.

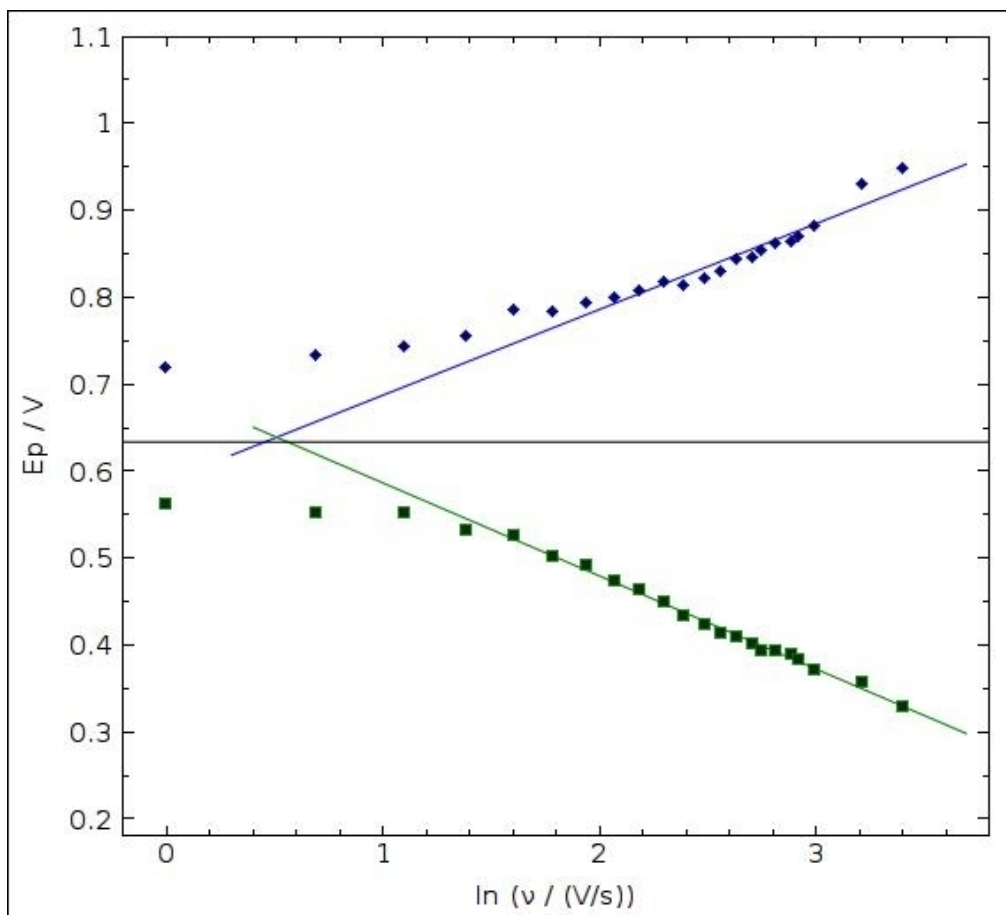


Graf. 5. Voltammetrie cicliche a vari scan rates di ferroceniletile grafted su p-Si(111) contro Ag/AgCl in acetonitrile, TBATBF 0,1M (el. di supporto). Le scansioni sono state effettuate a velocità variabile da 0,2V/s, per la linea più interna, a 50V/s per la linea più esterna, con intervalli variabili tra le velocità di due scansioni successive. I dati sono stati sottoposti ad un algoritmo di compensazione della caduta di potenziale dovuta alla resistenza della soluzione come in Graf. 3.

Si è ripetuto il calcolo del ricoprimento superficiale come in precedenza e il risultato, in questo caso è di $3,18 \cdot 10^{-11}$ mol/cm², quindi una superficie occupata da ogni molecola di 5,23 nm², 523Å².

Il ricoprimento è molto diminuito in questo tempo: la superficie non ha una buona stabilità nelle condizioni in cui è stata conservata.

Il plot di Laviron per la seconda prova:

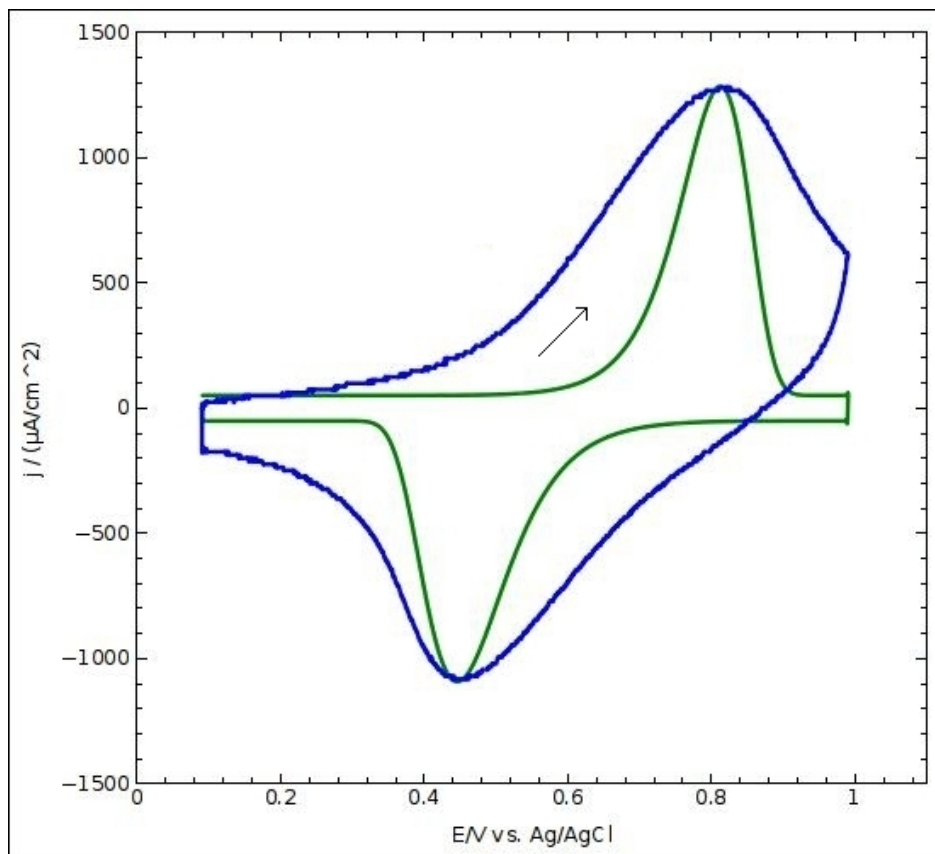


Graf. 6. Il grafico mostra, per ogni scansione, i potenziali a cui ricadono i picchi anodici, in blu, e catodici, in verde, in funzione del logaritmo naturale della velocità di scansione. Le rette di regressione sono ricavate con il metodo dei minimi quadrati, tenendo conto solo dei punti dalla sesta scansione in poi, quindi con velocità pari o superiore a 6V/s. I valori di r^2 sono 0,9256 per la retta anodica e 0,9930 per quella catodica. La linea orizzontale nera è stata tracciata a 0,6335V, pari alla media fra i potenziali di tutti i punti rappresentati: questo valore può essere considerato il potenziale formale della coppia nelle condizioni di lavoro.

I coefficienti angolari delle due rette sono rispettivamente: 0,0986 (V / (ln (V/s))) per quella anodica e -0,107 (V / (ln (V/s))) per quella catodica. L'intersezione della retta catodica con la retta orizzontale $E_p = 0,634V$ avviene a $\ln(\nu / (V/s)) = 0,557$, $\nu = 1,75 V/s$. Con le equazioni già introdotte nella sezione introduttiva sulla cinetica del trasferimento elettronico, si possono

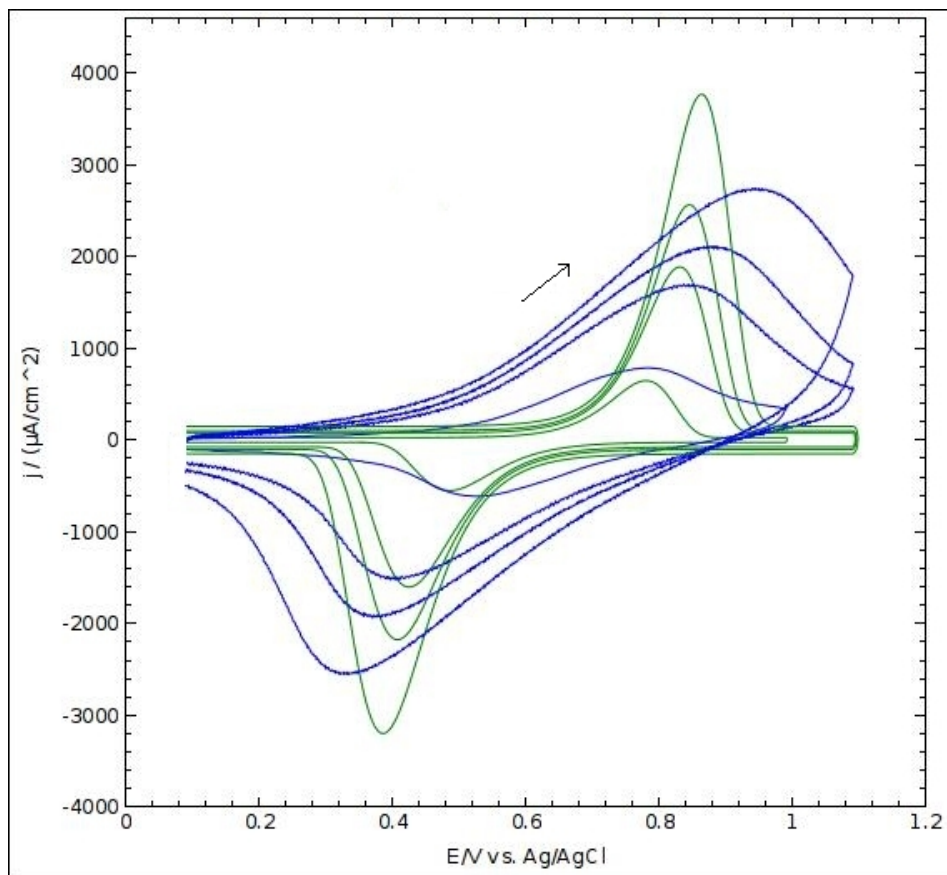
calcolare i parametri cinetici α e k : $\alpha = \frac{s_a}{s_a - s_c}$, $k = \frac{\alpha n F \nu_c}{RT}$.

I risultati sono $\alpha = 0,48$ e $k = 33 s^{-1}$.



Graf. 7. In verde il fitting eseguito mediante il software CHI (CH Instruments), della scansione voltammetrica a 10 V/s. In blu è riportata la scansione realmente eseguita. Si nota la coincidenza dei massimi di picco.

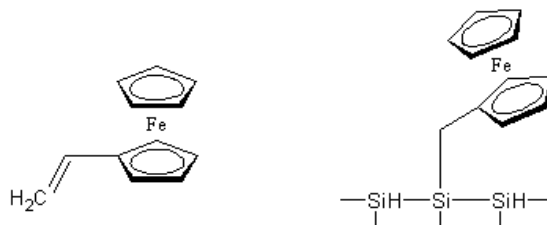
I parametri impostati per eseguire il fitting: $\Gamma = 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, $E_0 = 0,64 \text{ V}$, $\Delta E_p = 0,355 \text{ V}$ a 10 V/s, $\alpha = 0,457$, $T = 25^\circ \text{C}$, capacità $1 \mu\text{F}$, sistema superficiale, sample interval 0,001V, processo monoelettronico reversibile.



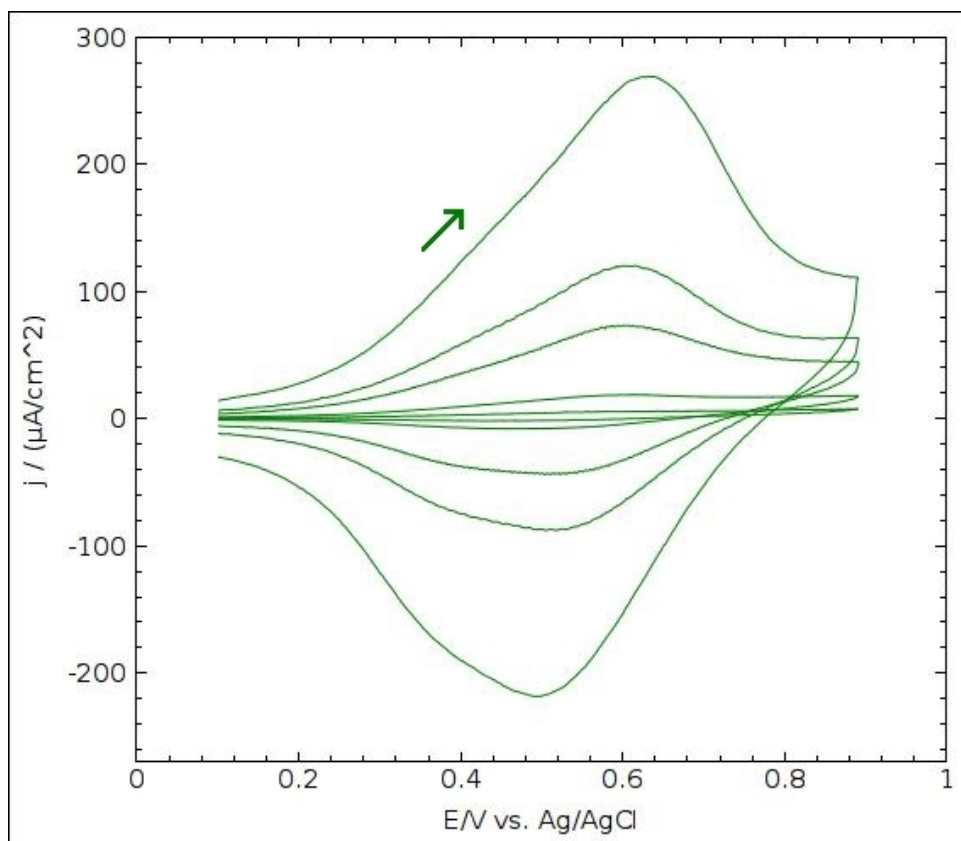
Graf. 8. In verde: simulazioni di voltammetria ciclica, eseguite con il software CHI (CH Instruments), a velocità di scansione 5 V/s, 15 V/s, 20V/s e 30V/s. Il software è stato impostato con i dati ottenuti dal fitting della scansione a 10 V/s, riportato nel graf. 6. In blu: scansioni reali alle stesse velocità di scansione delle simulazioni.

GRAFTING CATALITICO DEL VINILFERROCENE CON ACIDO ESACLOROPLATINICO

Il grafting procede secondo il meccanismo descritto nella sezione introduttiva. Le operazioni effettuate sono riportate nella sezione sperimentale.



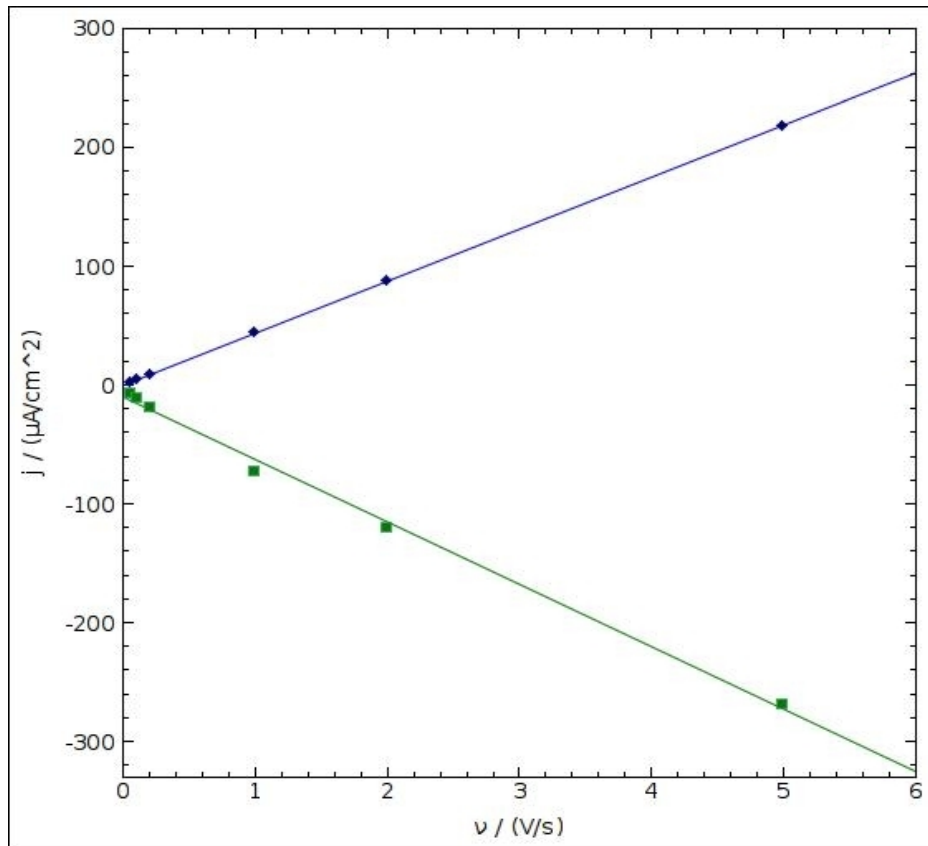
Di seguito le voltammetrie cicliche eseguite dopo il processo di grafting:



Graf. 1. Voltammetrie cicliche ferroceniletile grafted su p-Si(111) contro Ag/AgCl in acetonitrile, TBATBF 0,1M (el. di supporto). Scansioni a diversi scan rate: 5 V/s; 2 V/s; 1 V/s; 0,2 V/s e 0,05 V/s. La linea più esterna è quella ottenuta a velocità di 5 V/s; le linee più interne presentano intensità minori in proporzione alla velocità alla quale sono state ottenute.

Il potenziale formale nella prima scansione, a 0,05 V/s, risulta 0,661V rispetto ad Ag/AgCl, mentre la media dei potenziali formali tra tutte le scansioni risulta 0,591V rispetto ad Ag/AgCl.

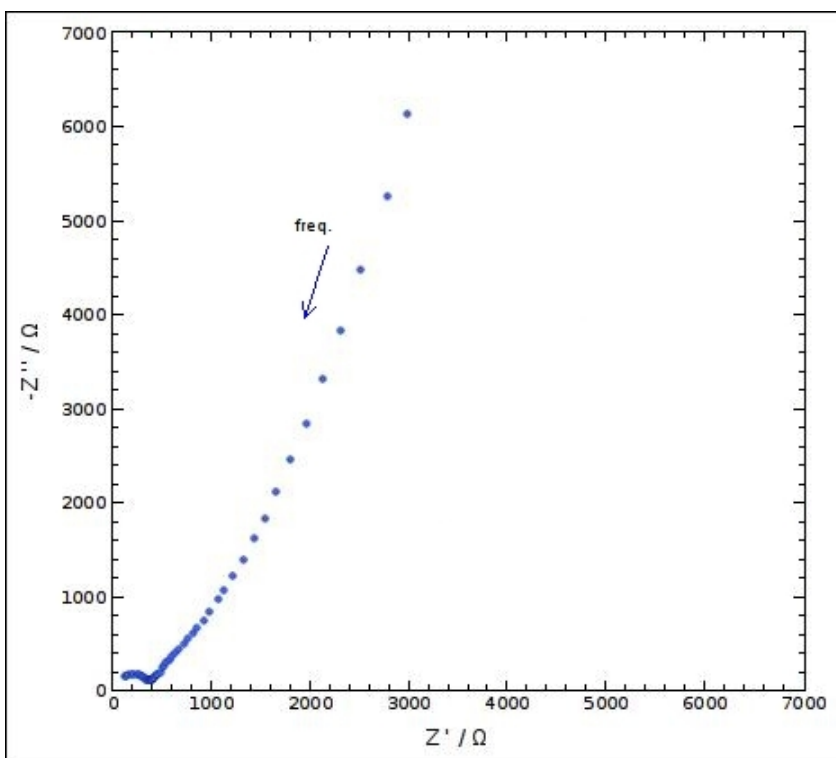
Di seguito sono riportate in grafico le intensità di picco, anodiche e catodiche, in funzione dello scan rate:



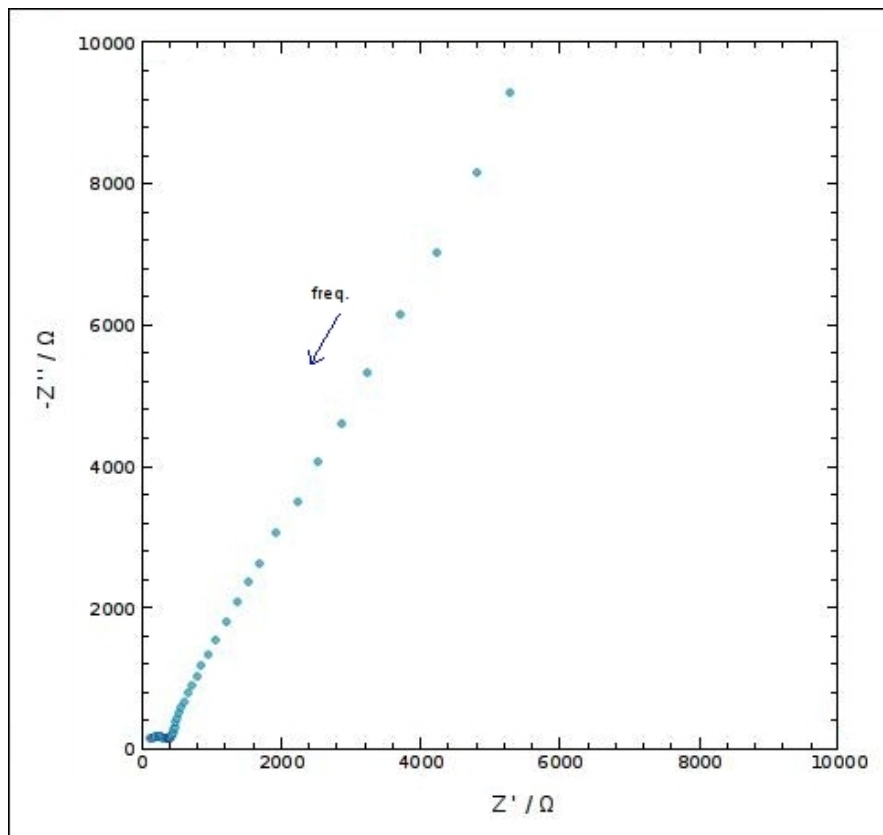
Graf. 2. Intensità dei picchi anodici, in blu, e catodici, in verde, in funzione dello scan rate. Le rette riportate sono quelle date dalla regressione lineare eseguita con il metodo dei minimi quadrati.

Per la retta anodica, ricavata con il metodo dei minimi quadrati, r^2 vale 0,9999, per quella catodica 0,9962. I coefficienti angolari sono, in valore assoluto, $43,8 \mu A s cm^{-2} V^{-1}$ per la retta anodica e $52,5 \mu A s cm^{-2} V^{-1}$ per quella catodica. Il valore medio è $48,1 \mu A s cm^{-2} V^{-1}$. Da questo si ricava un valore di Γ di $5,04 \cdot 10^{-11} mol/cm^2$, quindi una superficie occupata da ogni molecola di $3,29 nm^2$, 329 \AA^2 .

Sono poi state eseguite due prove di spettroscopia di impedenza, a diversi potenziali, sul campione di silicio grafted con ferroceniletile oggetto alle precedenti voltammetrie. I plot di Nyquist sono riportati nella pagina seguente.



Graf. 3. Plot di Nyquist della spettroscopia di impedenza eseguita a potenziale limite 0,55 V rispetto ad Ag/AgCl. Le frequenze vanno da 6,6 Hz a 10^5 Hz.



Graf. 4. Plot di Nyquist della spettroscopia di impedenza eseguita a potenziale limite 0,65 V rispetto ad Ag/AgCl. Le frequenze vanno da 1 Hz a 10^5 Hz.

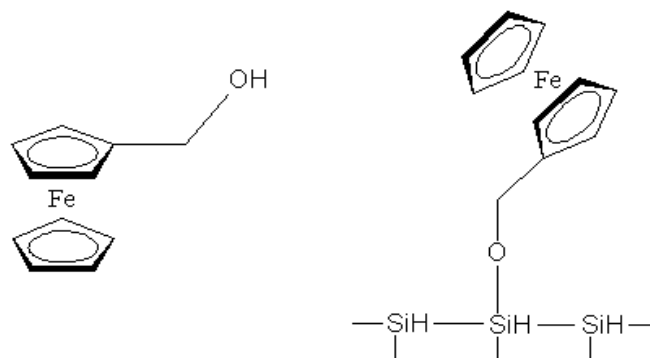
I due grafici hanno una forma simile, sono eseguiti, infatti, entrambi a potenziali prossimi a quello del picco anodico della voltammetria ciclica. Il diametro della semicirconferenza in entrambi i grafici è $4 \cdot 10^2 \Omega$, questa è la resistenza al trasferimento di carica del sistema faradico.

Il plot a 0,65 V presenta valori di impedenza più elevati rispetto a quello a 0,55 V.

In entrambi i casi la resistenza della soluzione è trascurabile rispetto all'impedenza totale del sistema.

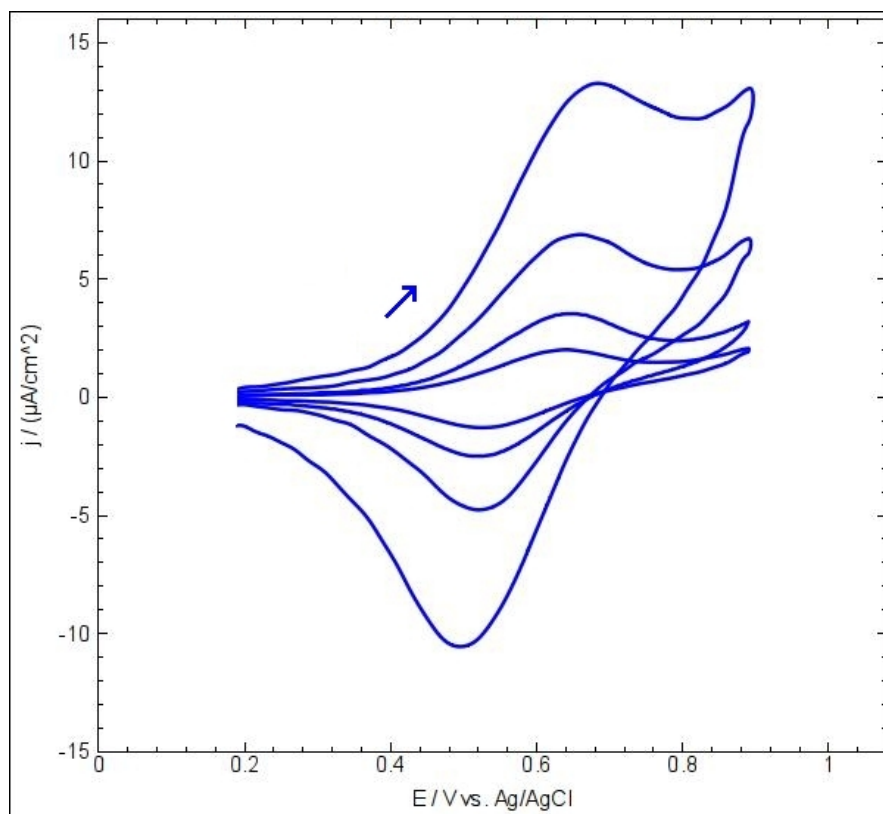
GRAFTING DELL'IDROSSIMETILFERROCENE PER CONTATTO

Il grafting procede secondo il meccanismo descritto nella sezione introduttiva. Le operazioni effettuate sono riportate nella sezione sperimentale.



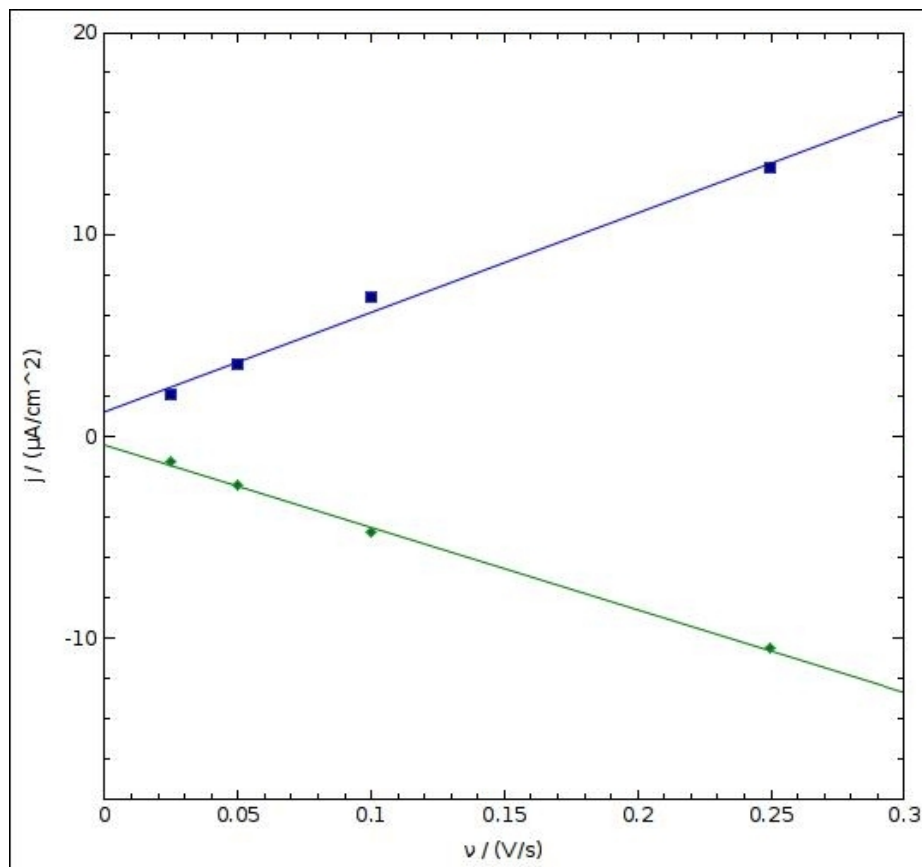
Sono state eseguite due prove, nelle quali i wafer sono stati mantenuti nelle condizioni di grafting per tempi diversi: nella prima prova soltanto per 2 ore, nella seconda prova per 24 ore.

Le voltammetrie cicliche eseguite dopo la prima prova:



Graf. 1. Voltammetrie cicliche ferrocenilmetossido grafted su p-Si(111) contro Ag/AgCl in acetonitrile, TBATBF 0,1M (el. di supporto). Scansioni a diversi scan rate: 0,025 V/s; 0,05 V/s; 0,1 V/s e 0,25 V/s. La linea più esterna è quella ottenuta a velocità di 0,25 V/s; le linee più interne presentano intensità minori in proporzione alla velocità alla quale sono state ottenute. Le linee sopra riportate sono state sottoposte a un algoritmo di smoothing incluso nel software CHI (CH Instruments).

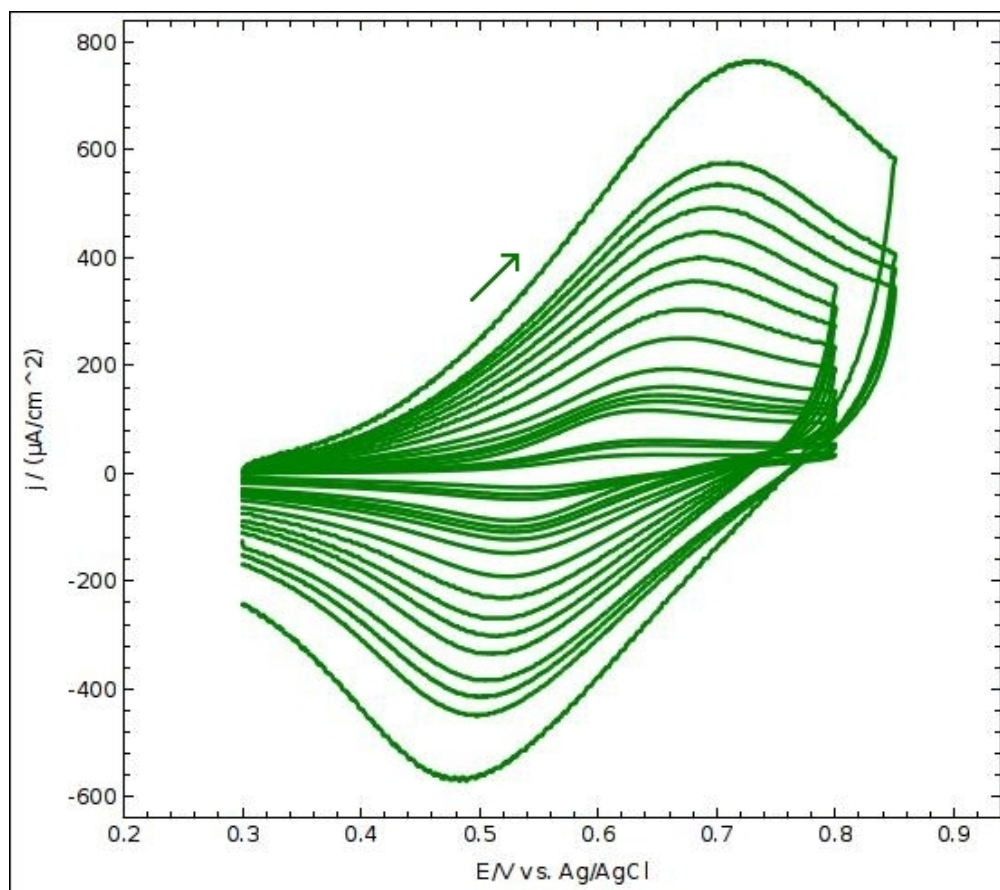
La prima scansione presenta un potenziale formale di 0.5919 V rispetto all'elettrodo ad Ag/AgCl, la media del potenziale formale tra tutte le scansioni risulta, invece, 0.6190 V rispetto ad Ag/AgCl. Le intensità di picco anodiche e catodiche, in funzione della velocità di scansione:



Graf. 2. Intensità dei picchi anodici, in blu, e catodici, in verde, in funzione dello scan rate. Le rette riportate sono quelle date dalla regressione lineare eseguita con il metodo dei minimi quadrati.

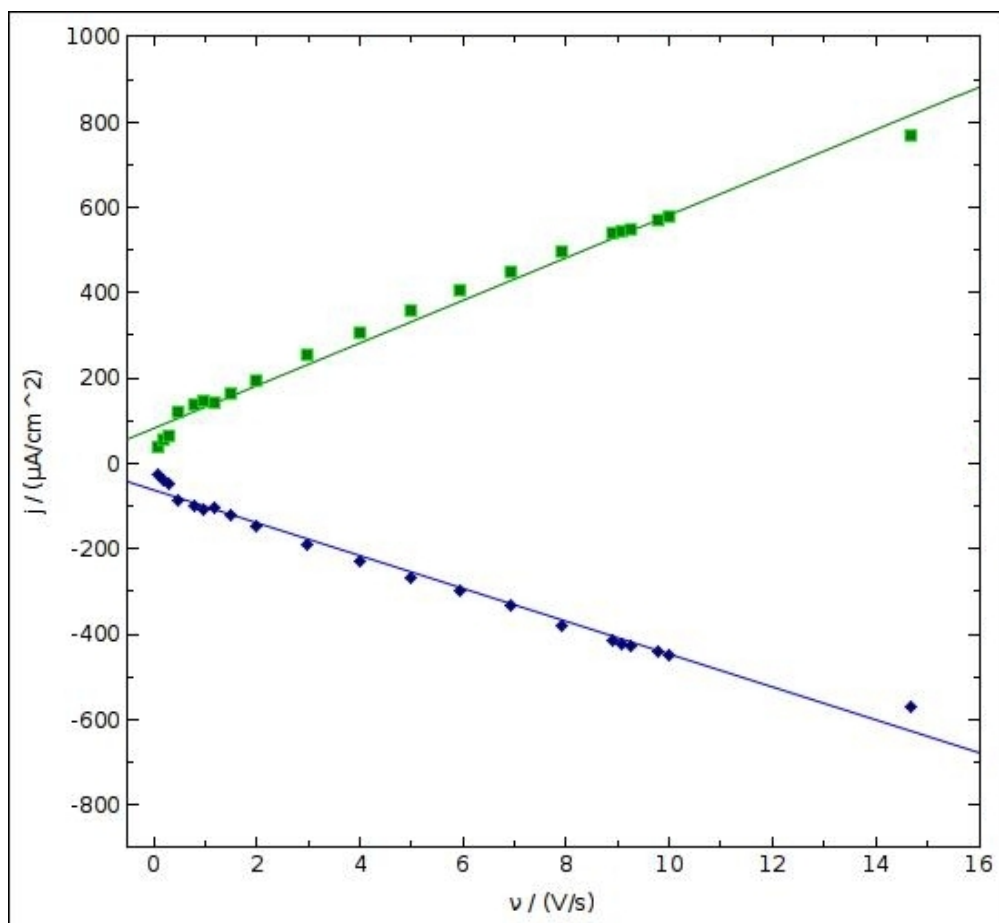
La retta anodica è stata ricavata con il metodo dei minimi quadrati, presenta un coefficiente r^2 di 0,9895 e un coefficiente angolare di $49,2 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. La retta catodica, ricavata nello stesso modo, presenta un coefficiente r^2 pari a 0,9981 e un coefficiente angolare in valore assoluto di $40,8 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. Il valore medio tra le pendenze delle due rette è $45,0 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. Si ricava, a partire da questo, nella maniera già descritta, un valore di ricoprimento superficiale $\Gamma = 4,71 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$, una superficie occupata per molecola di $3,52 \text{ nm}^2$, 352 \AA^2 .

Al termine della seconda prova, con grafting di 24 ore, le scansioni voltammetriche danno, invece, i seguenti risultati:



Graf. 3. Voltammetrie cicliche a vari scan rates di ferrocenilmetossido grafted su p-Si(111) contro Ag/AgCl in acetonitrile, TBATBF 0,1M (el. di supporto). Le scansioni sono state effettuate a velocità variabile da 0,1 V/s, per la linea più interna, a 14,7 V/s per la linea più esterna, con intervalli variabili tra le velocità di due scansioni successive. I dati sono stati sottoposti ad un algoritmo di compensazione della caduta di potenziale dovuta alla resistenza della soluzione, che ad alte velocità di scansione può diventare non trascurabile, l'algoritmo è incluso nel software CHI (CH Instruments).

I potenziali formali sono, rispetto all'elettrodo di riferimento Ag/AgCl, 0.597 V per la prima scansione e 0.600 V il risultato medio di tutte le scansioni.



Graf. 4. Intensità dei picchi anodici, in verde, e catodici, in blu, in funzione dello scan rate. Le rette riportate sono quelle date dalla regressione lineare eseguita con il metodo dei minimi quadrati.

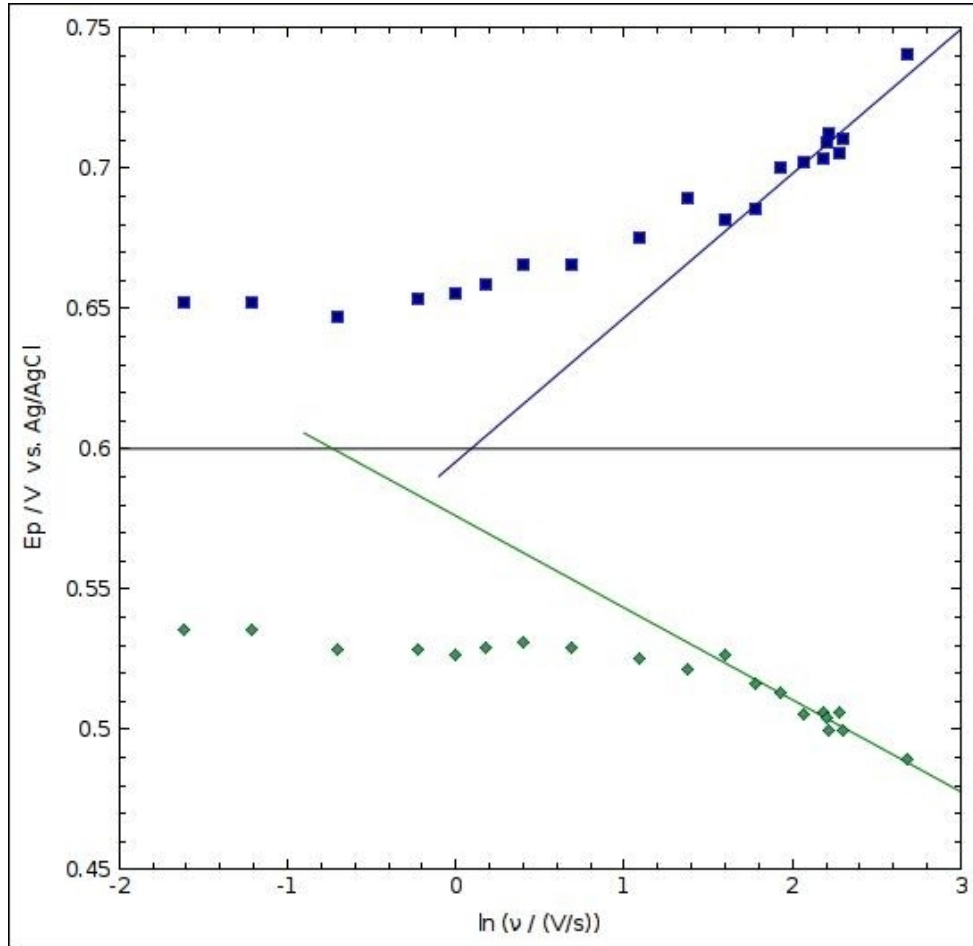
Per la retta anodica, r^2 vale 0,9878. Mentre lo stesso coefficiente per la retta catodica vale 0,9853. Le pendenze delle due rette sono $49,9 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ e $-38,4 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. La media tra i valori assoluti è, dunque, $44,2 \mu\text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$. Si ricava quindi un valore di ricoprimento superficiale di $4,63 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/\text{cm}^2$ e una superficie occupata da ogni singola molecola di $3,59 \text{ nm}^2$, pari a 359 \AA^2 .

Il ricoprimento superficiale risultante dalla seconda prova è praticamente identico a quello della prima prova, si può dedurre, quindi, che per questo particolare tipo di grafting, esso sia indipendente dal tempo o, quanto meno, questo vale per tempi superiori alle due ore.

Si può inoltre concludere che questa procedura di grafting non sia particolarmente efficiente: assumendo per una molecola di ferrocene una dimensione superficiale di 25 \AA^2 , essa si trova, al termine del grafting, ad occupare circa 350 \AA^2 contro i 35 \AA^2 risultati nel grafting fotochimico per tempo lungo. La superficie è, quindi, notevolmente meno che satura.

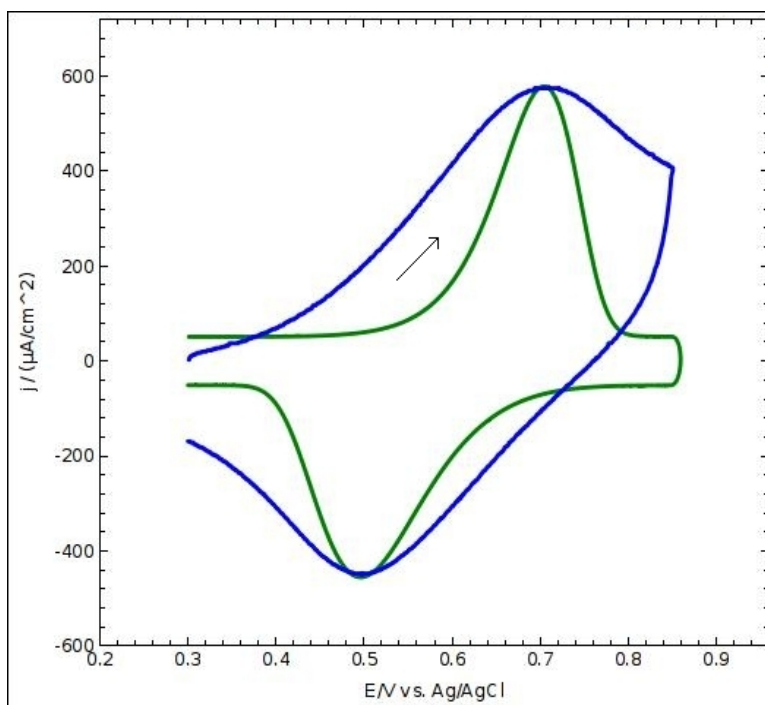
La minore efficienza del metodo potrebbe essere, però, compensata, dalla maggiore facilità pratica di attuazione e dai minori tempi necessari.

Il grafico di Laviron risultante dalla seconda prova:



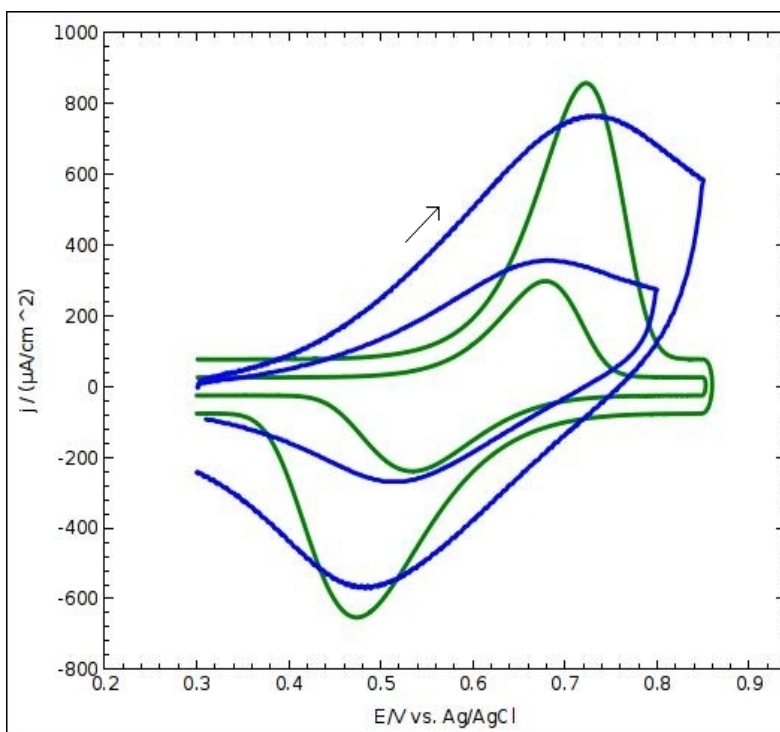
Graf. 5. Il grafico mostra, per ogni scansione, i potenziali a cui ricadono i picchi anodici, in blu, e catodici, in verde, in funzione del logaritmo naturale della velocità di scansione. Le rette di regressione sono ricavate con il metodo dei minimi quadrati, tenendo conto solo dei punti dalla undicesima scansione in poi, quindi con velocità pari o superiore a 4V/s. I valori di r^2 sono 0,9220 per la retta anodica e 0,9298 per quella catodica. La linea orizzontale nera è stata tracciata a 0,600 V, pari alla media fra i potenziali di tutti i punti rappresentati: questo valore può essere considerato il potenziale formale della coppia nelle condizioni di lavoro.

I coefficienti angolari delle due rette sono rispettivamente: 0,0514 (V / (ln (V/s))) per quella anodica e -0,0328 (V / (ln (V/s))) per quella catodica. L'intersezione della retta catodica con la retta orizzontale $E_p = 0,600$ V avviene a $\ln(\nu / (\text{V/s})) = 0,556$, $\nu = 1,74$ V/s. Con le equazioni già utilizzate si possono calcolare i parametri cinetici: $\alpha = 0,61$ e $k = 41 \text{ s}^{-1}$.



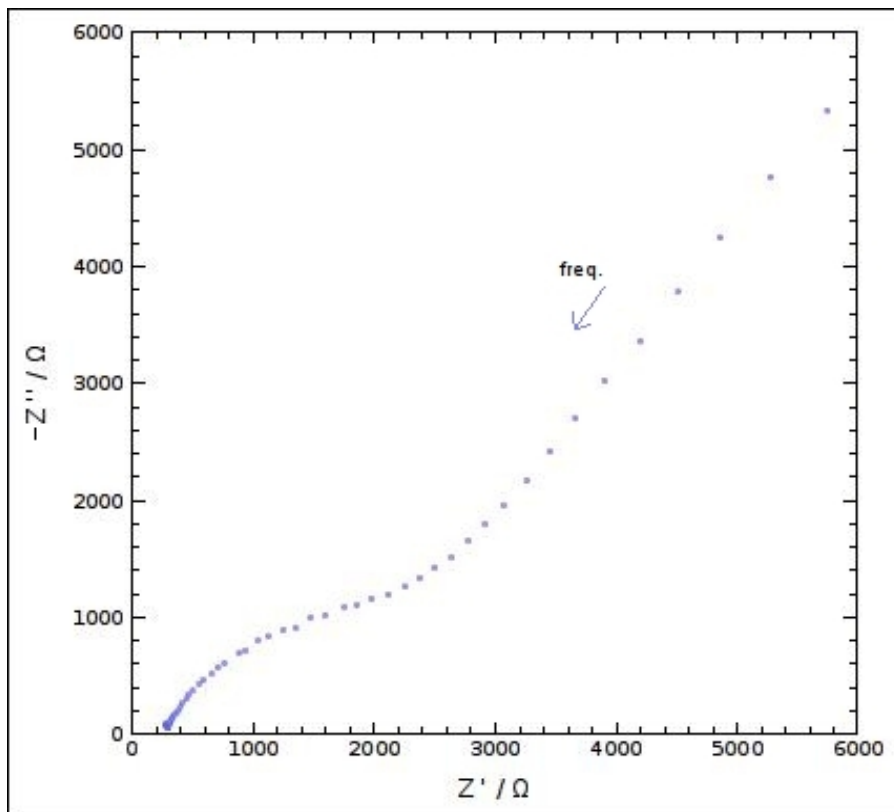
Graf. 6. In verde è rappresentato il fitting, eseguito mediante il software CHI (CH Instruments), della scansione voltammetrica a 10 V/s. In blu è riportata la scansione realmente eseguita. Si nota la coincidenza dei massimi di picco.

I parametri impostati per eseguire il fitting sono stati: $\Gamma = 6,42 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$, $E_0 = 0,61 \text{ V}$, $\Delta E_p = 0,208 \text{ V}$ a 10 V/s, $\alpha = 0,58$, $T = 25^\circ \text{C}$, capacità $1 \mu\text{F}$, sistema superficiale, sample interval 0,001V, reazione monoelettronica reversibile.

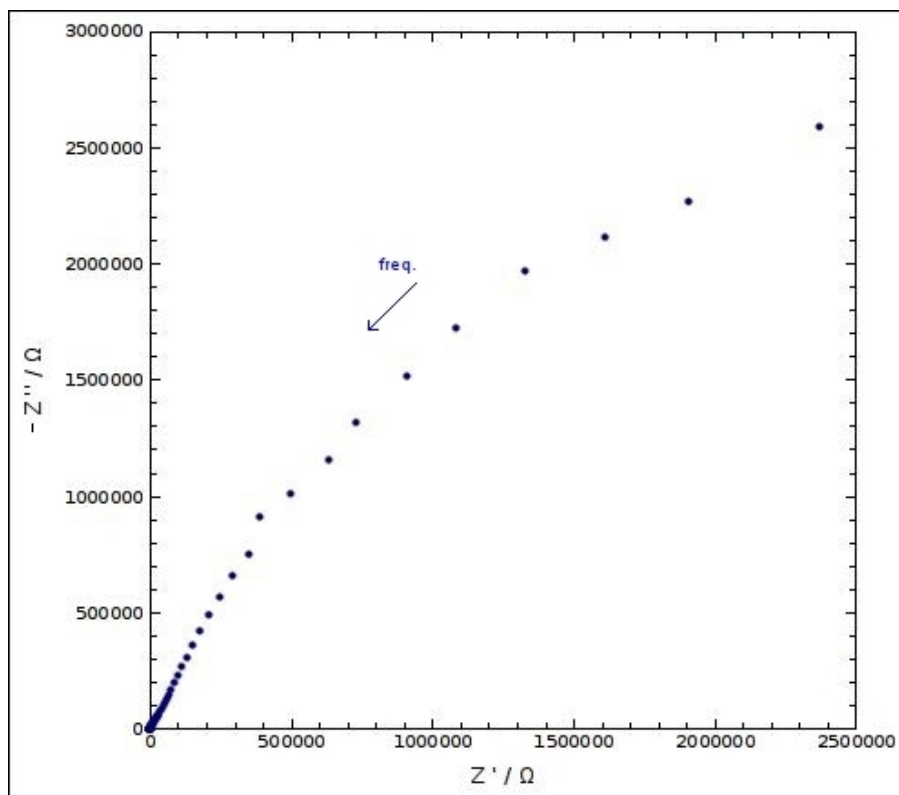


Graf. 7. In verde: simulazioni di voltammetria ciclica, eseguite con il software CHI (CH Instruments), a velocità di scansione 5 V/s e 15 V/s. Il software è stato impostato con i dati ottenuti dal fitting della scansione a 10 V/s, rappresentato nel graf. 6. In blu: scansioni reali a 5 V/s e 15 V/s.

Sono state eseguite sul campione della seconda prova due spettroscopie di impedenza:



Graf. 8. Plot di Nyquist della spettroscopia di impedenza eseguita a potenziale limite 0,586 V rispetto ad Ag/AgCl. Le frequenze vanno da 0,01 Hz a 10^5 Hz.



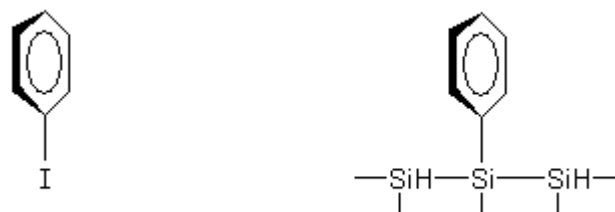
Graf. 9. Plot di Nyquist della spettroscopia di impedenza eseguita a potenziale limite 0,3 V rispetto ad Ag/AgCl. Le frequenze vanno da 0,01 Hz a 10^5 Hz.

Il grafico di Nyquist a 0,6 V presenta una forma simile a quello del modello di Randles, in cui l'impedenza di Warburg non è trascurabile, in cui cioè avviene una reazione faradica. Infatti questo potenziale si trova in posizione intermedia tra i due picchi delle voltammetrie cicliche e quando il sistema viene portato a questo potenziale, la reazione di ossidazione del ferrocene è sicuramente avvenuta per un numero considerevole di molecole, anche se non tutte. Il grafico a 0,3 V non mostra la retta tipica delle reazioni di trasferimento elettronico, che a questo potenziale non è ancora avvenuta, ma solo una parte di semicirconferenza come in un circuito RC parallelo, la resistenza è quella della soluzione, il condensatore è quello del doppio strato all'interfaccia. Inoltre i valori di impedenza reale e immaginaria sono molto più elevati: il sistema è molto più resistente al passaggio di corrente elettrica, come è ovvio.

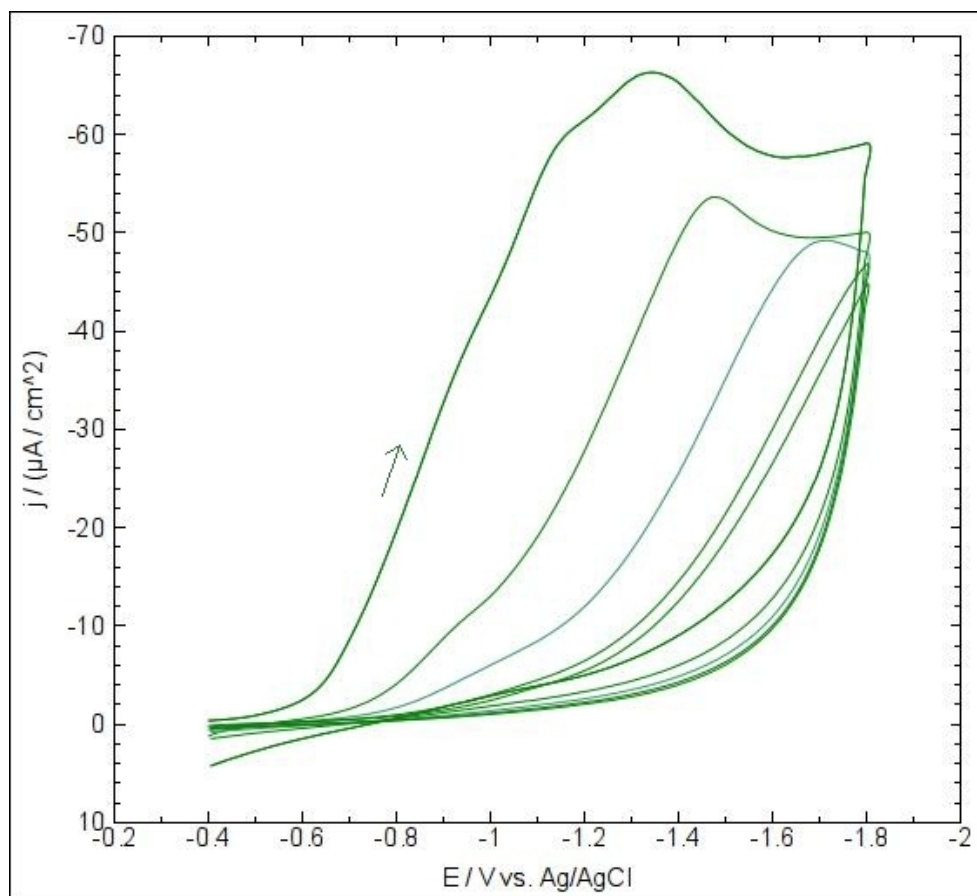
Dal primo grafico si possono ricavare, nella maniera descritta nella sezione introduttiva, i valori quantitativi di resistenza al trasferimento di carica: $3,5 \cdot 10^3 \Omega$ e resistenza della soluzione: $2 \cdot 10^2 \Omega$.

GRAFTING ELETTROCHIMICO DELLO IODOBENZENE

Il grafting procede secondo il meccanismo descritto nella sezione sul grafting elettrochimico catodico. Il metodo di grafting è descritto operativamente nella parte sperimentale.



Di seguito sono riportate le voltammetrie ottenute durante processo di grafting:



Graf. 1. Voltammetrie cicliche *n*-Si(111) idrogeno-terminato contro Ag/AgCl in acetonitrile, iodobenzene 5mM, NaBF₄ 0,1M (el. di supporto). Scan rate 0,05V/s. Cinque scansioni successive, la prima è quella che raggiunge valori di intensità di corrente più elevati, le successive sono quelle a valori sempre più bassi, in ordine di scansione.

Nella prima scansione si osserva un picco molto ampio a $-1,35$ V rispetto ad Ag/AgCl, con massimo di intensità di corrente catodica di $66,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'andamento irregolare della linea del picco e la sua ampiezza lasciano ipotizzare che esso sia composto da più picchi non risolti.

Il meccanismo ipotizzato presuppone tre diverse fasi di trasferimento elettronico. I loro segnali non risultano risolti, ma vanno a comporre questo picco irregolare.

Il picco osservato diminuisce di intensità col progredire delle scansioni, fino ad azzerarsi dalla quarta scansione in poi. Anche il potenziale a cui ha luogo il massimo del picco varia, aumentando ad ogni scansione.

La diminuzione di intensità è dovuta al fatto che ad ogni scansione diminuiscono i siti superficiali disponibili per il grafting, poiché vengono occupati. Questo prova che la superficie si modifica, quindi la reazione avviene. L'aumento del potenziale è dovuto alle modificazioni delle caratteristiche della superficie, che si ricopre di uno strato organico non conduttivo. La superficie può, inoltre, in parte ossidarsi ed anche questo fenomeno può essere responsabile dell'aumento del potenziale di picco.

CALCOLO DEL POTENZIALE DI OSSIDAZIONE DEL FERROCENE

Il calcolo del potenziale formale della coppia ferrocene/ferrocene⁺ è stato effettuato simulando un semplice ciclo termodinamico. Per prima cosa, mediante il software Gaussian, sono state ottenute le energie delle forme neutra e ossidata. Queste energie derivano dal calcolo dei minimi e possono essere considerate come differenze tra l'energia della molecola e quella che avrebbero i singoli atomi isolati. I valori ottenuti sono:

ferrocene - 1 035 842,491 Kcal/mol

ferrocene⁺ - 1 035 686,412 Kcal/mol

La differenza tra forma ossidata e neutra è 156,079 Kcal/mol.

A questi valori è stato sommato un valore di correzione termica, calcolato dallo stesso software con un apposito modello, che, considerando i valori sopra riportati come riferibili allo zero assoluto, restituisce valori riferibili a una temperatura di 298 K:

ferrocene - 1 035 730,569 Kcal/mol

ferrocene⁺ - 1 035 573,905 Kcal/mol

La differenza è ora 156,664 Kcal/mol. La variazione nella differenza prodotta dalla correzione termica è molto modesta, tuttavia ne è stato tenuto conto.

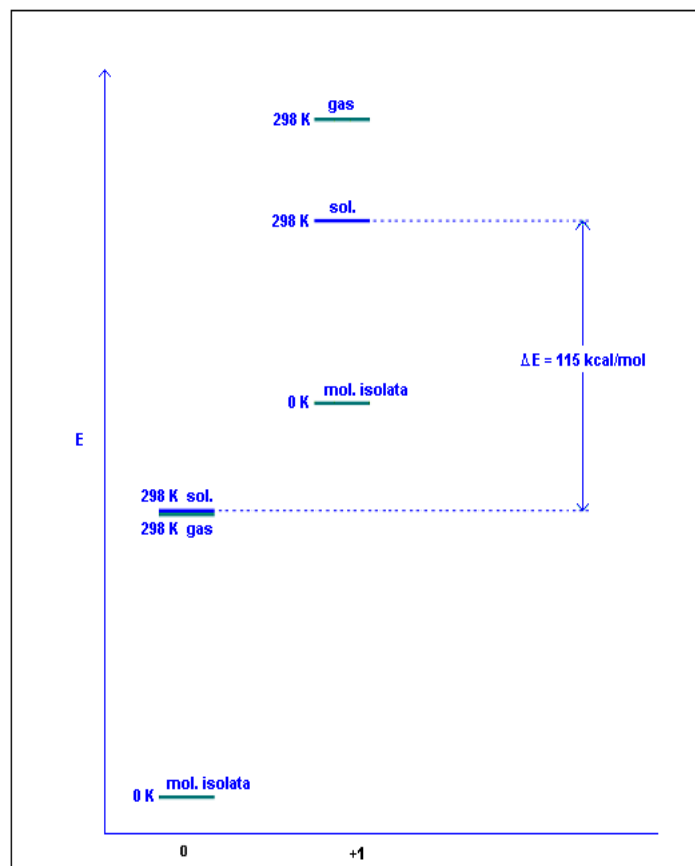
Si è poi considerata l'energia di solvatazione in acetonitrile. Utilizzando il modello PCM (Polarizable Continuum Model), sono stati ottenuti i seguenti valori di ΔG di solvatazione:

ferrocene 1,30 Kcal/mol

ferrocene⁺ - 40,39 Kcal/mol

La differenza, come facilmente prevedibile, in questo caso è notevole: - 41,69 Kcal/mol.

La differenza di energia tra forma ossidata e neutra, in soluzione di acetonitrile, si trova a questo punto sommando la differenza nelle energie delle molecole, con la differenza nei ΔG di solvatazione. Il risultato è 114,974 Kcal/mol, pari a 481 051 J/mol.



Graf. 1. Confronto tra i valori di energia calcolati per le molecole di ferrocene neutro e ferrocene⁺.

Per convertire questo risultato in un potenziale di riduzione, occorre determinare la differenza tra esso e il corrispondente valore per la reazione di ossidazione dell'idrogeno nell'elettrodo standard, utilizzato come riferimento. Il valore di ΔG tabulato per la reazione dell'SHE è 421 000 J/mol (4,36 eV per atomo). La differenza risulta quindi 60 000 J/mol. Questo valore diviso per la costante di Faraday da il potenziale formale della coppia rispetto all'SHE (nella reazione è scambiato un solo elettrone). Il risultato è 0.62 V.

La differenza di potenziale tra SHE ed elettrodo ad Ag/AgCl è -0,199 V, quindi il potenziale calcolato risulta 0,42 V rispetto ad Ag/AgCl.

Il potenziale calcolato è minore di 0,24 V rispetto a quello sperimentale, questo è dovuto con molta probabilità alla formazione di ossido superficiale durante la prova sperimentale, come già giustificato in letteratura per casi analoghi.

CONCLUSIONI

Al termine di questa panoramica su alcune delle metodologie applicabili al grafting superficiale di composti organici su silicio, si possono elencare le conclusioni alle quali le prove di laboratorio svolte hanno portato. Escludendo il grafting elettrochimico, sono stati ottenuti valori di ricoprimento superficiale per tutte le prove effettuate. Sono stati ottenuti i valori dei parametri cinetici del trasferimento elettronico per la superficie grafted con vinilferrocene e con idrossimetilferrocene, per queste stesse superfici, la spettroscopia di impedenza ha fornito ulteriori dettagli sul processo di trasferimento elettronico. Per la superficie grafted con vinilferrocene è stata effettuata anche una prova di conservazione che ha dimostrato l'instabilità della superficie nelle condizioni attuate.

I risultati ottenuti hanno mostrato che, tra quelle sperimentate, la metodologia più efficiente è il grafting fotochimico di vinilferrocene fuso, che dopo 5 ore (o forse meno) raggiunge praticamente la saturazione della superficie. Il grafting catalitico con acido escloroplatinico di alcheni e il grafting per contatto di alcoli, in termini di efficienza si equivalgono, quanto meno per quanto riguarda il massimo ricoprimento (ammettendo che quello raggiunto dopo 15 ore sia il massimo ricoprimento ottenibile con H_2PtCl_6). La velocità di raggiungimento del massimo ricoprimento potrebbe variare tra i due metodi: per il secondo dei due (contatto) si è rilevato che dopo sole due ore il massimo ricoprimento è già stato raggiunto, per l'altro metodo non sono stati raccolti dati per stabilire la velocità di grafting. Una tabella riassuntiva di tempi e valori di superficie occupata da ogni molecola grafted (i dati sono in Å^2):

MOLECOLA	METODO	2h	5h	15h	24h
CpFeCpCHCH ₂	Fotochimico	183	35		
	Catalitico			329	
CpFeCpCH ₂ OH	Contatto	352			359

L'alta efficienza del grafting fotochimico può essere intuita dal meccanismo di reazione: si tratta, infatti, di una reazione a catena, a differenza di tutti gli altri metodi qui effettuati.

Per quanto riguarda i parametri cinetici, i risultati portano a concludere che il trasferimento elettronico tra la superficie di silicio e il ferrocene grafted sia più veloce e favorito nel caso il ferrocene sia legato come ferrocenilmetossido (idrossimetilferrocene grafted), rispetto al caso in cui la struttura del ferrocene sia legata come ferroceniletile (vinilferrocene grafted). La reazione, nel primo caso, risulta anche meno simmetrica: risulta più favorita l'ossidazione del ferrocene rispetto alla successiva riduzione, come evidenzia un α uguale a 0,61. Nel ferroceniletile, invece, la reazione è praticamente perfettamente simmetrica:

STRUTTURA	E^0	k	α
Si-CH ₂ -CH ₂ -CpFeCp	0,63 V	33 s ⁻¹	0,48
Si-O-CH ₂ -CpFeCp	0,60 V	41 s ⁻¹	0,61

In realtà, i risultati ottenuti per le costanti di trasferimento elettronico rappresentano una deviazione dalla linearità, in quanto notevolmente inferiori, rispetto a quanto riportato in letteratura: questa deviazione può essere giustificata, come già in letteratura per casi analoghi, con il basso ricoprimento superficiale che, in effetti, è stato ottenuto nelle prove utilizzate per il calcolo delle costanti. Questa situazione, infatti, può portare alla formazione di ossido superficiale nelle zone non ricoperte, soprattutto durante gli esperimenti di voltammetria. L'ossido modifica le caratteristiche di uniformità della superficie e la rende, inoltre, meno conduttiva: una superficie completamente ossidata creerebbe una barriera di Schottky, risulta quindi logico che, su una superficie parzialmente ossidata i potenziali risultino modificati.

Restano comunque validi i risultati del confronto tra i dati ottenuti in questo stesso lavoro, che portano alla conclusione di una maggiore propensione al trasferimento elettronico nel ferrocenilmetossido rispetto al ferroceniletile.

Questi risultati sono confermati anche dalle spettroscopie di impedenza effettuate, infatti, quelle su ferroceniletile, a parità di frequenza, presentano valori di impedenza su entrambi gli assi molto maggiori rispetto a quelle su ferrocenilmetossido.

La trattazione dell'argomento svolta in questo lavoro è, ovviamente, incompleta: esistono decine di metodologie messe a punto per effettuare il grafting di composti organici su superfici di silicio e molti sono i progressi che si susseguono in un settore molto attivo ed attuale. In questo lavoro è stato sperimentato soltanto un piccolo numero di metodologie. Le stesse tecniche qui sperimentate appartengono ad una bibliografia piuttosto recente, in corso di sviluppo nell'ultimo decennio. Un vasto approfondimento sull'argomento, più volte citato nel testo, è nel lavoro di J. M. Buriak del 2002, presente tra i riferimenti bibliografici [13].

BIBLIOGRAFIA

- [1]. J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **22**, 355 (1957).
- [2]. D. Lednicer, J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **23**, 653 (1958).
- [3]. A. J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 16 (1965).
- [4]. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 19 (1979).
- [5]. W. C. O'Mara, R. B. Herring, L. P. Hunt, *Handbook of semiconductor silicon technology*, Noyes Publications (1990).
- [6]. J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian*, Gaussian, Inc. (1993).
- [7]. W. Kern, *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology: science, technology and applications*, Noyes Publications (1993).
- [8]. L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, *Platinum Metals Rev.*, **41**, 66 (1997).
- [9]. S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications*, John Wiley & sons, Inc. (2000).
- [10]. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley & sons, Inc. (2001).
- [11]. S. Higai, T. Ohno, *Applied Physics Letters*, **78**, Issue 24 (2001).
- [12]. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry*, Kluwer Academic Publishers (2002).
- [13]. J. M. Buriak, *Chem. Rev.*, **102**, 1271 (2002).
- [14]. P. W. Atkins, J. De Paula, *Chimica fisica*, Zanichelli (2004).
- [15]. F. Decker, F. Cattaruzza, C. Coluzza, A. Flamini, A. G. Marrani, R. Zanoni, E. A. Dalchiele, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7374 (2006).
- [16]. *Introduction to semiconductors*, <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/index.php>, DoITPoMS, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge (2007).
- [17]. A. G. Marrani, E. A. Dalchiele, R. Zanoni, F. Decker, F. Cattaruzza, D. Bonifazi, M. Prato, *Electrochimica Acta*, **53**, 3903 (2008).

RINGRAZIAMENTI

In conclusione di questo lavoro, non resta che ringraziare quanti ad esso hanno contribuito. Ringrazio il Prof. Claudio Fontanesi per l'interesse che mi ha trasmesso verso la materia, l'attenzione con la quale ha seguito questo lavoro e la disponibilità in ogni momento per qualsiasi chiarimento. Ringrazio Nicola: un chimico organico tra gli elettrodi, che mi ha supportato in modo eccezionale: prima tra gli elettrodi, ma soprattutto nel mondo della sintesi organica, che gli è più congeniale, e della fanta-chimica (che è più congeniale a me). Ringrazio Carlo, che mi ha supportato in modo eccezionale nel mondo dei calcoli computazionali e con il quale rimarrà memorabile il tentativo di installazione di un programma su Linux, dai risultati abbastanza disastrosi...