

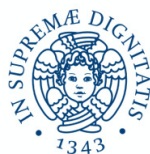
UNIVERSITÀ DI PISA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

SINTESI CONTROLLATA DI QUANTUM
DOTS STABILIZZATI DA POLIMERI
CONIUGATI FUNZIONALIZZATI PER
APPLICAZIONI FOTOELETTRONICHE.

Tesi di laurea di primo livello.

Ilario Gelmetti



UNIVERSITÀ DI PISA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI

Laurea triennale in CHIMICA

Curriculum MOLECOLARE

SINTESI CONTROLLATA DI QUANTUM
DOTS STABILIZZATI DA POLIMERI
CONIUGATI FUNZIONALIZZATI PER
APPLICAZIONI FOTOELETTRONICHE.

Candidato:

Ilario Gelmetti

Relatore:

Prof. Valter Castelvetro

Controrelatore:

Prof. Marcella Venturini

Candidato:

Ilario Gelmetti

Sessione di laurea 15/06/2010

Anno accademico 2009-2010

Dedicata a Luciano, mio padre.

Ringraziamenti

Thanks to Amit Kumar Tevtia for the patience.
Grazie a molte persone per l'incoraggiamento.

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Fotovoltaico	2
1.1.1	Fotogenerazione di eccitoni	3
1.1.2	Separazione delle cariche	4
1.1.3	Trasporto delle cariche	4
1.1.4	Morfologia	5
1.2	Caratteristiche dei materiali	6
1.2.1	Nanoparticelle	6
1.2.2	Polimeri semiconduttori	7
1.3	Scopo del tirocinio	9
2	Sintesi dei materiali	11
2.1	Sintesi di <i>quantum dots</i> di CdSe	11
2.2	Sintesi di poli(3-esiltiofene) regio regolare terminato allile/Br	12
2.3	Sintesi di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico	14
2.4	Scambio di leganti	15
3	Caratterizzazione dei materiali	17
3.1	Quantum Dots	17
3.2	Polimero coniugato	20
3.3	Modificazione della terminazione	21
3.4	Scambio di leganti	25
4	Conclusioni	28
5	Parte sperimentale	30
5.1	Informazioni generali	30
5.2	Sintesi di <i>quantum dots</i> di CdSe passivati con TOPO e TDPA	31

5.3	Sintesi di <i>quantum dots</i> di CdSe passivati con piridina	32
5.4	Sintesi di poli(3-esiltiofene) regio regolare terminato allile/Br (3)	32
5.5	Sintesi del dietil estere dell'acido (4-etinilfenil) fosfonico (5) . .	33
5.6	Sintesi di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico protetto (6)	34
5.7	Sintesi di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico (7)	35
5.8	Sintesi di <i>quantum dots</i> di CdSe passivati con polimero	36

Capitolo 1

Introduzione

Il previsto esaurimento delle scorte mondiali facilmente accessibili di petrolio metterà inevitabilmente in crisi la produzione di materiali che da questo dipendono (plastiche, medicinali, reattivi chimici ...). Quindi è necessario limitarne il consumo per scopi energetici ricercando fonti alternative per la produzione di energia elettrica.

La necessità di queste nuove fonti energetiche chiama in causa il mondo della ricerca scientifica. Attualmente la maggior parte delle fonti alternative di produzione elettrica sono state ottimizzate, basti pensare all'eolico o all'idroelettrico, ma, si intuisce, queste fonti "meccaniche" difficilmente saranno sufficienti.

Nell'ambito della produzione elettrica da celle fotovoltaiche molta ricerca è stata fatta; tuttavia l'opzione attualmente migliore è ancora quella delle celle al silicio, materiale molto costoso da purificare. Lo sviluppo di nuovi materiali per celle fotovoltaiche è perciò fondamentale per la diffusione su larga scala di produzione di energia elettrica dal sole a costi contenuti.

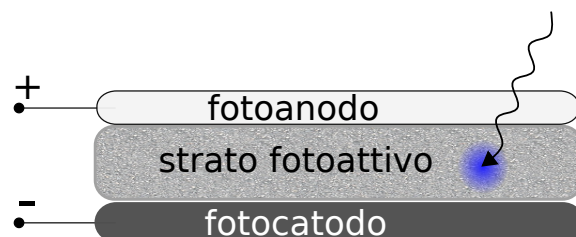


Figura 1.1: Uno schema generale di cella fotovoltaica.

1.1 Fotovoltaico

Una cella fotovoltaica è un dispositivo atto a convertire energia luminosa in energia elettrica. Lo schema generale di una cella fotovoltaica è riportato in [Figura 1.1](#). Le funzioni, illustrate in [Figura 1.2](#), che devono essere svolte dai componenti di una cella sono:

- i. assorbimento della luce e fotogenerazione delle cariche,
- ii. trasporto delle cariche fino agli elettrodi,
- iii. trasferimento delle cariche sugli elettrodi.

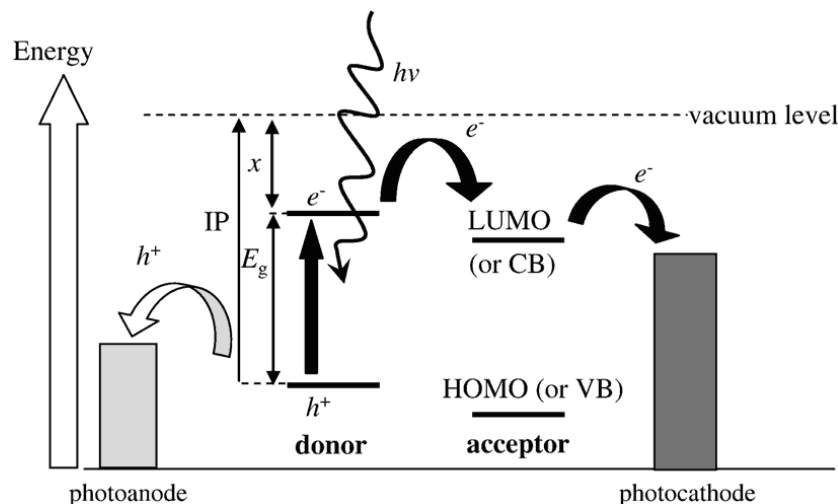


Figura 1.2: Schema dei livelli energetici e della storia di una fotoeccitazione. Immagine tratta da [1].

Le celle fotovoltaiche attualmente più diffuse sono basate sul silicio. Purtroppo è necessario utilizzare silicio ad elevati gradi di purezza (comunque inferiori al silicio per applicazioni elettroniche) e questo causa l'alto costo dei pannelli fotovoltaici classici.

Per ovviare al problema del costo sono state sviluppate nuove combinazioni di materiali per applicazioni fotovoltaiche. Negli ultimi anni sono stati sviluppati materiali fotoattivi composti da nanoparticelle e polimeri semiconduttori. Le nanoparticelle utilizzate possono essere organiche o inorganiche ma in ogni caso si tratta di semiconduttori. Per i semiconduttori inorganici in forma di nanoparticelle si adotta il nome di *quantum dots*¹. Inol-

¹Quantum dot: materiale in cui i portatori di carica hanno zero gradi di libertà spaziale. Definizione data da Mark Reed nel 1986.

tre queste nanoparticelle possono essere sferiche, a bacchetta o ramificate (vedi Figura 1.7).

I polimeri semiconduttori sono polimeri con una estesa coniugazione di doppi legami.

Nei semiconduttori, a causa della loro struttura a bande illustrata in Figura 1.3, non si ha presenza di cariche e lacune libere di condurre se il materiale si trova nello stato fondamentale. Una radiazione elettromagnetica con energia maggiore del *band gap* può generare stati eccitati in cui si hanno elettroni nella banda di conduzione e lacune nella banda di valenza. Collegando questo semiconduttore con degli elettrodi metallici con livelli di Fermi² ad energia opportuna è possibile accumulare queste cariche ed ottenere una differenza di potenziale.

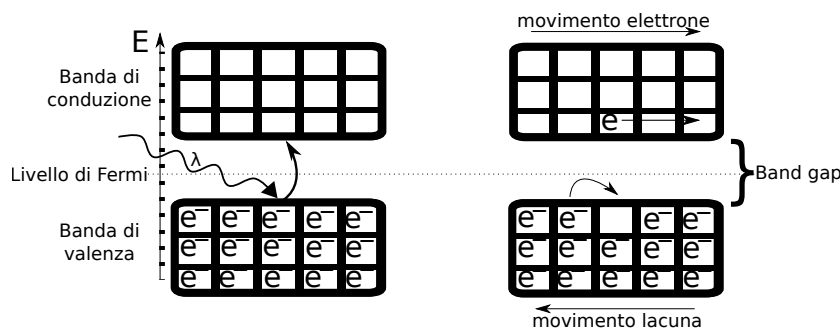


Figura 1.3: Uno schema generale di semiconduttore.

1.1.1 Fotogenerazione di eccitoni

Le radiazioni dello spettro solare possono venir assorbite da uno o da entrambi i semiconduttori presenti nello strato fotoattivo in funzione del loro *band gap* (un materiale con *band gap* minore assorbe una maggiore porzione dello spettro). Inoltre è possibile utilizzare un "colorante" inserito nello strato appositamente per fotogenerare cariche. Nel caso in studio sia le nanoparticelle che il polimero assorbono nel visibile e non verranno aggiunti coloranti.

I polimeri coniugati hanno tipicamente una differenza LUMO - HOMO maggiore di 2 eV, corrispondente all'energia di un fotone con $\lambda = 600$ nm. Con un tale *band gap* i polimeri sono in grado di assorbire solo il 30% della radiazione solare [2].

² **Livello di Fermi** allo zero assoluto coincide con l'energia di Fermi, ossia lo stato quantistico a più alta energia che risulta popolato allo zero assoluto. Invece a temperature maggiori è il potenziale chimico degli elettroni che compare nella distribuzione di Fermi-Dirac.

I fotoni assorbiti possono dare fotoeccitazioni diverse in dipendenza dalla loro energia che può essere maggiore o minore del *band gap*. Nel primo caso l'energia è sufficiente a generare una lacuna ed un elettrone liberi ma le misurazioni danno per questo evento una resa quantica solamente di $\phi_{ch} \approx 10\%$ [3]. Il restante 90% e le radiazioni meno energetiche generano uno stato eccitato della materia detto eccitone. Questo è costituito da un elettrone e da una lacuna legati ossia che non hanno ricevuto energia sufficiente per separarsi. Recuperare l'energia contenuta negli eccitoni permetterebbe di aumentare molto l'efficienza energetica³ della cella fotovoltaica.

1.1.2 Separazione delle cariche

La separazione delle cariche che legate costituiscono l'eccitone è possibile se questo incontra una zona di forte campo elettrico [4]. Questo si può generare all'interfaccia tra due materiali in cui si ha un accumulo di cariche. Questo accumulo si forma spontaneamente per mantenere l'uniformità spaziale del livello di Fermi² e per congiungere le bande di valenza e conduzione. Il raggiungimento di questo equilibrio è illustrato in [Figura 1.4](#).

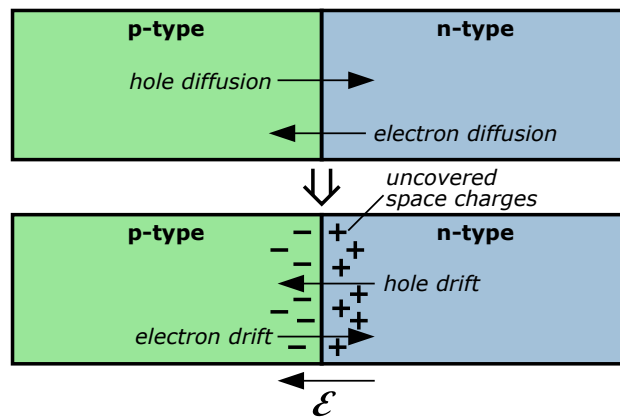


Figura 1.4: Sopra: giunzione $p - n$ prima della diffusione; sotto: dopo il raggiungimento dell'equilibrio. Immagine tratta da Wikimedia.

1.1.3 Trasporto delle cariche

Una volta separate, le cariche devono essere trasportate fino agli elettrodi. Il movimento è indotto dal potenziale dei materiali utilizzati negli elettrodi

³ **Efficienza energetica (Power Conversion Efficiency PCE)** rapporto tra la massima potenza in uscita e la potenza incidente in ingresso.

come schematizzato in [Figura 1.2](#). Per limitare la ricombinazione tra cariche negative e lacune positive si utilizzano due materiali diversi per il trasporto. Questi possono essere gli stessi che costituiscono l'interfaccia, nel caso in studio il polimero semiconduttore e le nanoparticelle semiconduttrici. Per ottenere una buona conduzione si vuole una continuità all'interno di ciascun semiconduttore, ossia deve esistere un percorso di semiconduttore che connetta l'interfaccia interna al bordo dello strato fotoattivo. Nel caso della fase polimerica si deve considerare che le cariche non sono libere quanto in un semiconduttore inorganico, bensì deve aver luogo anche un trasporto intercatena. Questo trasporto viene reso più difficoltoso dalla presenza delle catene laterali alifatiche tipicamente presenti sul polimero e necessarie per rendere solubile il polimero stesso.

1.1.4 Morfologia

Un eccitone si propaga per brevi distanze, tipicamente 10nm in un semiconduttore organico [5], prima di decadere radiativamente. Per avere una separazione efficace delle cariche è necessario che gli eccitoni incontrino una interfaccia nel loro breve tempo di vita. Le prime celle a polimeri erano costituite di due strati di polimero sovrapposti (morfologia *bilayer*): uno per il trasporto degli elettroni ed uno per il trasporto delle lacune (vedi [Figura 1.5](#)).

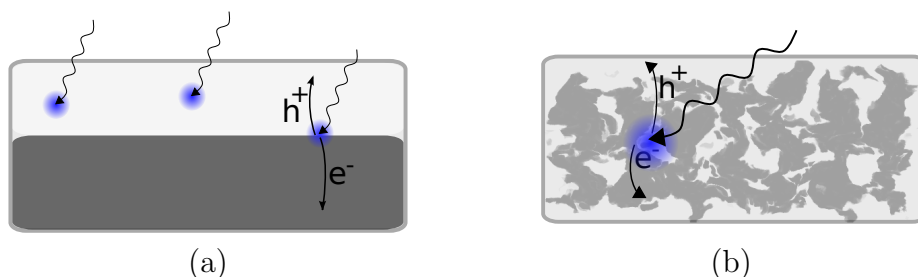


Figura 1.5: Alcune morfologie: (a) *bilayer*, (b) *bulk heterojunction*.

In queste celle la maggior parte degli eccitoni decadeva radiativamente prima di raggiungere l'interfaccia e di essere spezzati in cariche. Perciò una morfologia che può dare efficienze energetiche³ maggiori ha una interfaccia distribuita nello strato attivo: un *bulk heterojunction*. Il *bulk heterojunction* è illustrato in [Figura 1.5](#)-(b). Il problema principale di una morfologia *bulk heterojunction* si incontra nella sua formazione: i due semiconduttori non sono miscibili tra loro e tendono a separarsi dando estese aggregazioni come illustrato in [Figura 1.6](#)-(a). Confrontandole con le nanoparticelle organiche, le inorganiche hanno una tendenza ad aggregarsi molto maggiore.

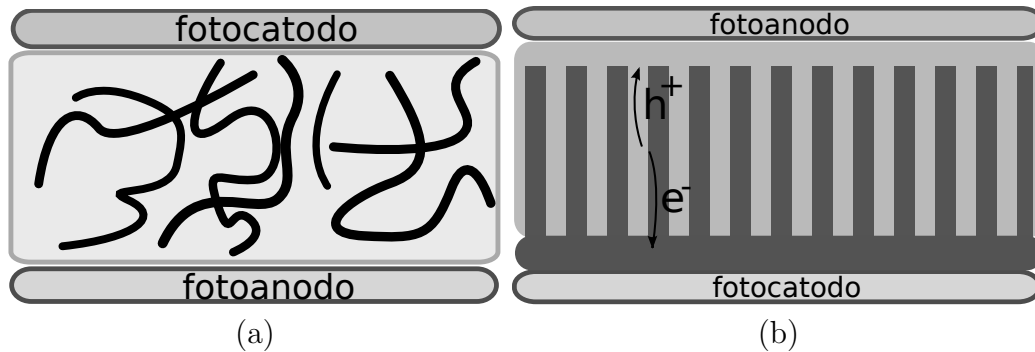


Figura 1.6: (a) La tendenza ad aggregarsi delle nanoparticelle produce sistemi con minore superficie di interfaccia.
(b) La morfologia ideale per una cella solare *bulk heterojunction*.

Un possibile approccio volto ad aumentarne la miscibilità o comunque la dispersibilità in una matrice costituita dal polimero coniugato consiste nella modifica di una porzione del polimero coniugato introducendo funzionalità leganti nei confronti delle nanoparticelle. Questo verrà discusso nella Sottosezione 1.2.2.

La morfologia ideale delle due fasi è costituita dalle fasi allineate verticalmente [6] come illustrato in Figura 1.6-(b). In questa struttura si minimizzano le ricombinazioni. La percolazione delle due fasi termina prima degli elettrodi per impedire la collezione di cariche di segno sbagliato sugli stessi.

Il problema principale consiste, come facilmente intuibile, nella difficoltà di ottenere tale morfologia con processi di fabbricazione o di autoassemblaggio.

1.2 Caratteristiche dei materiali

1.2.1 Nanoparticelle

Le nanoparticelle possono essere semiconduttori organici o inorganici. In entrambi i casi vengono utilizzate come accettori e trasportatori di elettroni. Sia le organiche che le inorganiche possono avere forma sferica o più complessa (vedi Figura 1.7). In questo lavoro verranno sintetizzate solo nanoparticelle inorganiche (nanocristalli) le quali presentano i seguenti vantaggi e svantaggi:

- ✓ i livelli energetici possono esser variati con la dimensione,
- ✓ hanno alti coefficienti di assorbimento della luce,

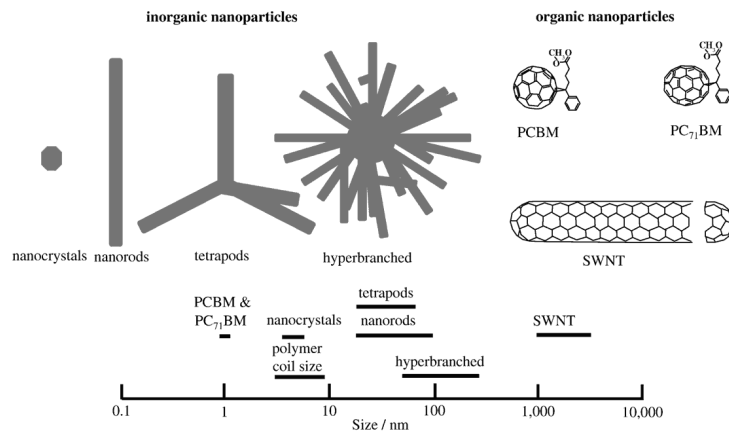


Figura 1.7: Esempi di nanoparticelle: a sinistra inorganiche, a destra organiche. Immagine tratta da [1].

- ✓ hanno una mobilità elettronica più alta delle nanoparticelle organiche [5],
- × le efficienze ottenibili sono in genere più basse a causa della maggiore aggregazione [1],
- × l'uso dei metalli pesanti utilizzati è limitato per via della loro tossicità,
- × hanno dimensioni maggiori delle nanoparticelle sferiche organiche (PCBM) perciò risulta una minore superficie interfacciale [1].

La forma delle nanoparticelle sarà sferica per semplicità di sintesi. In letteratura si trovano molti materiali semiconduttori utilizzabili per i nostri scopi: TiO_2 , ZnO , PbS , CdSe , CdTe , CuInSe_2 , CuInS_2 , CdS , PbSe , GaAs ... In questo lavoro si utilizzeranno nanocristalli sferici di CdSe . Per questo semiconduttore la letteratura riporta le efficienze energetiche più alte [1]. Inoltre è possibile la sintesi di nanofili e di strutture ramificate di CdSe per ulteriori sviluppi di questi sistemi verso efficienze più elevate.

1.2.2 Polimeri semiconduttori

I polimeri semiconduttori sono molecole con una estesa coniugazione di doppi legami e/o sistemi aromatici. Hanno la funzione sia di assorbire la luce sia di donare elettroni e di trasportare lacune.

I polimeri semiconduttori più usati per applicazioni nel fotovoltaico organico o ibrido sono idrofobici e sono elencati in Figura 1.8.

In un polimero coniugato il *band gap* è la differenza LUMO - HOMO. Questi corrispondono rispettivamente alla banda di conduzione e di valenza.

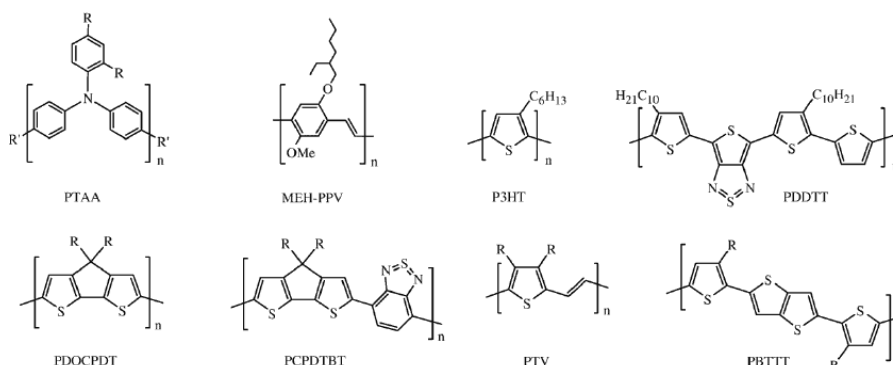


Figura 1.8: Struttura dei polimeri semiconduttori utilizzati nelle celle fotovoltaiche. PTAA: poli(triarilammina); MEH-PPV: poli(2-metossi-5-etilesilossifenilene vinilene); P3HT: poli(3-esiltiofene); PDDTT: poly[5,7-bis(4-decanyl-2-thienyl)thieno[3,4-b]diathiazole-thiophene-2,5)]; PDOCPDT: poly[2,5-(7,7-dioctyl)-cyclopentadithiophene]; PCPDTBT: poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethyhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]; PTV: poli(tienilene vinilene); PBTTT: poly[2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)]. Immagine tratta da [1]

Solitamente la separazione è maggiore di 2 eV, perciò l'energia termica a temperatura ambiente non è sufficiente a popolare il LUMO ed il polimero risulta un semiconduttore. Se a questo viene donato o sottratto un elettrone allora diventerà conduttore (vedi Figura 1.3). Ciò avviene durante la separazione degli eccitoni formati con l'assorbimento dei fotoni.

La differenza LUMO - HOMO dipende dal monomero e diminuisce con la lunghezza di coniugazione fino al raggiungimento di 15-20 unità monomeriche, oltre la quale si stabilizza. Perché questa coniugazione sia presente è necessario che il polimero sia planare.

La sua planarità (ed il trasporto intercatena, vedi Sottosezione 1.1.3) è disturbata dalla repulsione tra le catene laterali alifatiche necessarie per rendere il polimero solubile in solventi organici e quindi lavorabile, tipicamente per deposizione su un supporto tramite *spin coating*.

Questa interazione può essere minimizzata nel caso di polimeri con unità

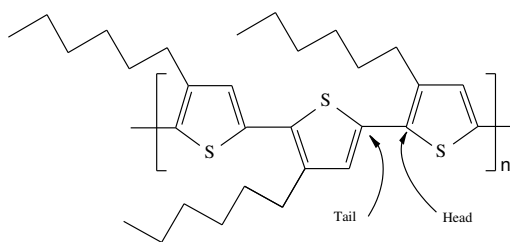


Figura 1.9: Poli(3-esiltiofene) regio-regolare *head-tail-head-tail*.

ripetenti a struttura asimmetrica sintetizzando un polimero regioregolare *head-tail-head-tail*, vedi Figura 1.9.

Il polimero che verrà sintetizzato in questa tesi è il poli(3-esiltiofene). Questa scelta è motivata dal fatto che i livelli energetici del CdSe sono adatti ad essere accoppiati con quelli del politiofene: la differenza energetica tra il LUMO del polimero donatore e la banda di conduzione delle nanoparticelle accettrici (vedi Figura 1.2) deve essere non troppo piccola ma nemmeno troppo grande per evitare la popolazione di stati di tripletto del polimero. Inoltre è stato riportato in letteratura che la lunghezza massima di coniugazione raggiunge le 20 unità monomeriche [7].

1.3 Scopo del tirocinio

Lo scopo di questo tirocinio è la realizzazione di nuovi materiali ibridi potenzialmente utilizzabili per lo strato fotoattivo di celle fotovoltaiche organiche di tipo *bulk heterojunction*. In particolare verranno preparati nanocristalli di CdSe modificati con poli(3-esiltiofene).

Il poli(3-esiltiofene) non verrà utilizzato tal quale per disperdere le nanoparticelle, bensì verrà funzionalizzato con gruppi leganti nei confronti del CdSe allo scopo di contrastare la tendenza delle *NPs*⁴ all'aggregazione ed alla separazione delle fasi.

Come viene schematizzato in Figura 1.10 i gruppi leganti possono essere inseriti in varie posizioni sul polimero: nelle catene laterali, su entrambe le terminazioni, in un blocco di polimero legante non coniugato o solamente su una delle due terminazioni. In questo lavoro è stata presa in considerazione

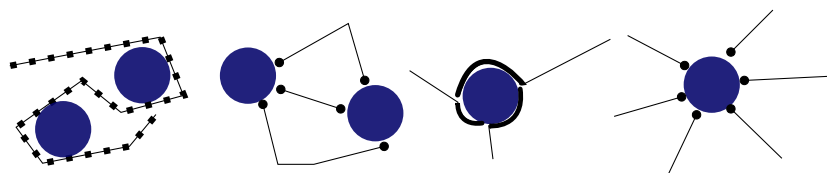


Figura 1.10: Le posizioni in cui possono essere inseriti gruppi leganti sul polimero semiconduttore.

l'ultima di queste possibilità, ossia la singola terminazione legante. Infatti le prime due possibilità sono da escludersi perché porterebbero alla formazione di materiali reticolati non plastici (la plasticità è uno dei punti di forza del fotovoltaico organico ed ibrido organico-inorganico). La terza opzione è

⁴ **NPs** nanoparticelle

utilizzabile ma inserisce nell'interfaccia polimero-nanoparticella un secondo tipo di polimero che rischia di agire da isolante.

Tra i molti gruppi leganti riportati in letteratura per il CdSe (tioli, ammine, acidi carbossilici, acidi fosfonici, piridine sostituite in para ed altri) in questo lavoro di tesi verrà realizzata per la prima volta una miscela NPs⁴ di CdSe - politiofene monoterminato con un gruppo fosfonico. Come si può osservare nella [Figura 1.11](#) l'altra terminazione del polimero sarà un gruppo allile.

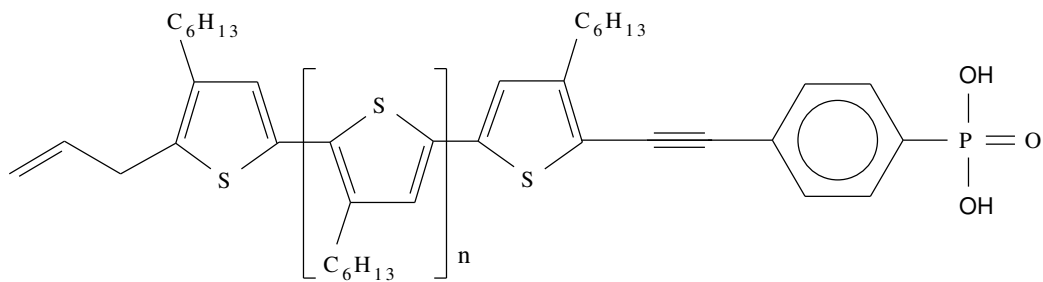


Figura 1.11: Il polimero sintetizzato completo di terminazione legante.

Capitolo 2

Sintesi dei materiali

2.1 Sintesi di *quantum dots* di CdSe

La sintesi di nanocristalli sferici di CdSe è stata eseguita seguendo la procedura messa a punto da Peng [8]. Si tratta di una sintesi in micelle inverse¹ che utilizza CdO e polvere di selenio. L'utilizzo di micelle inverse¹ è un metodo di sintesi semplice ed economico che permette un buon controllo della dimensione finale delle particelle e ne impedisce l'aggregazione passivandone la superficie. In letteratura si trovano molte altre procedure di sintesi che differiscono sostanzialmente per le fonti di cadmio e di selenio [9, 10]. Questa via ha come principale vantaggio l'impiego di una sorgente di cadmio non volatile e perciò più sicura rispetto alla migliore alternativa sintetica che comporta l'impiego di dimetilcadmio, volatile, tossico, sensibile all'aria ed esplosivo.

I leganti utilizzati per formare le micelle sono stati tri-*n*-ottilfosfina ossido (d'ora in poi TOPO) ed acido *n*-tetradecilfosfonico (d'ora in poi TDPA). Il secondo è un legante di superficie più affine al CdSe rispetto al primo [11] ma verrà comunque sostituito nei passaggi di scambio di leganti (Sezione 2.4).

La procedura messa a punto da Peng [8] prevede di disperdere il CdO nei due leganti e la polvere di selenio in triottilfosfina (d'ora in poi TOP). Dopo aver scaldato e dissolto il CdO vi è stato iniettato rapidamente il Se in TOP. Il tutto è stato tenuto a 270°C per 5 minuti. Tutta la procedura è stata svolta in atmosfera di argon e proteggendo il pallone dalla luce. Le nanoparticelle ottenute sono state purificate precipitandole più volte in metanolo disareato per eliminare il TOPO non legato ed il TOP. Una volta seccate

¹ **Sintesi in micelle inverse** sintesi in cui la nanoparticella si forma in una zona polare separata dall'ambiente apolare tramite leganti con code apolari.

sotto flusso di azoto sono state ridissolte in toluene e filtrata la soluzione. Le caratterizzazioni effettuate (DLS ², UV-vis³, fotoluminescenza) hanno indicato un diametro di 2.1 - 2.9 nm. La caratterizzazione ¹H-NMR e ³¹P {¹H} NMR ha permesso di verificare la presenza dei 2 leganti di superficie.

2.2 Sintesi di poli(3-esiltiofene) regioregolare terminato asimmetricamente allile/Br

La sintesi di poli(3-alchiltiofene) regioregolare può esser effettuata seguendo 3 schemi: metodo McCullough [12], metodo Rieke [13], Grignard metatesi [14]. Per quest'ultimo metodo è riportata in letteratura [15] la possibilità di sintetizzare un polimero asimmetricamente terminato. La procedura sintetica seguita per la sintesi di poli(3-esiltiofene) regioregolare terminato asimmetricamente allile/Br è stata sviluppata da Jeffries-El *et al.* [15] e si tratta di una metatesi Grignard. Per questa procedura è riportata in letteratura una cinetica di polimerizzazione quasi vivente [16]. Dato il carattere vivente (discusso più in basso) è possibile ottenere poli(3-esiltiofene) con bassa polidispersità⁴.

La sintesi avviene in 3 stadi: preparazione del monomero attivo, crescita del polimero, attacco del gruppo di terminazione allile.

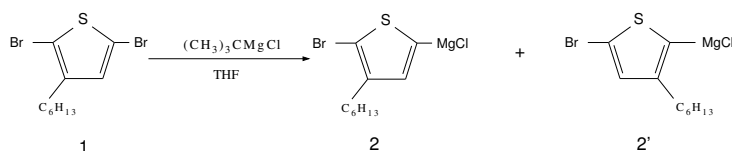


Figura 2.1: Il monomero viene reso un reattivo di Grignard tramite una reazione di metatesi (doppio scambio).

Il monomero 2,5-dibromo-3-esiltiofene è stato trattato con 1 equivalente di *t*-Bu magnesio cloruro e si sono ottenuti i 2 monomeri illustrati in Figura 2.1 tramite una reazione di doppio scambio denominata di metatesi Grignard. Nell'articolo di Iovu *et al.* [16] è riportato il rapporto tra i due prodotti

² **DLS** Dynamic Light Scattering, strumento per misurare il diametro idrodinamico di particelle disperse.

³La lunghezza d'onda a cui si osserva il primo picco di assorbimento eccitonico può essere utilizzata per determinare il diametro delle NPs di CdSe utilizzando la formula empirica riportata a pagina 18

⁴ **Polidispersità (PDI polydispersity index)** è una misura della uniformità dei pesi molecolari delle catene polimeriche. Si esprime come rapporto tra la massa molare media pesata e massa media numerica del polimero.

2:2' = da 85:15 a 75:25; inoltre nello stesso articolo viene riportato che il prodotto **2'** non viene consumato dalla polimerizzazione.

Successivamente è stato aggiunto il catalizzatore a base di Nickel: 1,3-bis(difenilfosfino) propano nickel(II) cloruro per avviare la polimerizzazione. Uno dei meccanismi proposti è illustrato in [Figura 2.2](#). Il primo stadio con-

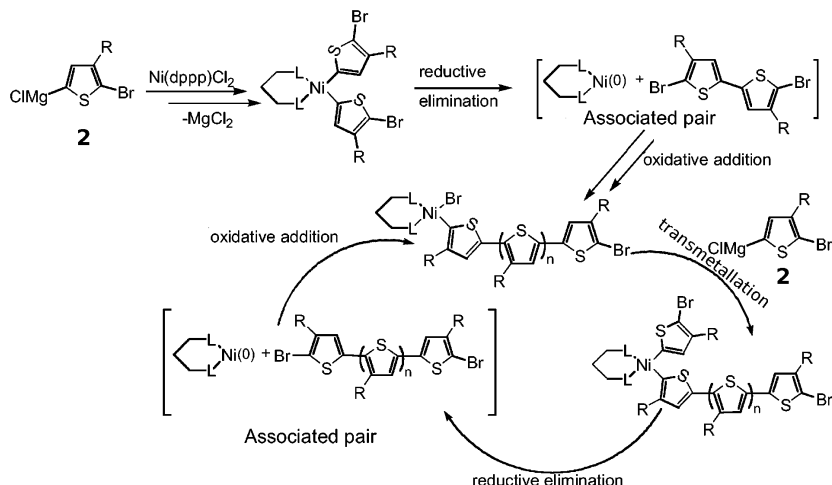


Figura 2.2: Il meccanismo proposto per la polimerizzazione GRIM del poli(3-alciltiofene). Immagine tratta da [16].

siste nello scambio tra i due anioni Cl^- e due formali anioni derivanti dal Grignard del monomero. Quindi con una eliminazione riduttiva si ha la formazione di un dimer *tail-tail*. Dopo la formazione del dimer il catalizzatore vi resta legato in una coppia associata da cui poi ha il via la polimerizzazione vera e propria. Lo stadio lento del ciclo di polimerizzazione, che causa il carattere quasi vivente, è la transmetalazione.

Infine, come illustrato in [Figura 2.3](#), si è aggiunto allilmagnesio bromuro per terminare un solo capo della catena polimerica con un gruppo allile. Non avviene il doppio attacco ad entrambe le terminazioni perché si ha formazione di una coppia associata tra il catalizzatore ed il primo gruppo terminante inserito. Nell'articolo [15] da cui è tratta questa procedura vengono riportati anche altri reattivi di Grignard con cui è possibile ottenere una singola terminazione. Alcuni di questi reattivi sono stati testati in precedenti lavori del nostro gruppo e la migliore resa è stata ottenuta utilizzando allilmagnesio bromuro.

Il prodotto **3** è stato purificato con metanolo e *n*-esano ed infine raccolto in cloroformio e seccato.

La caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$ ha permesso di verificare la regioregolarità, la terminazione asimmetrica e di stimare la lunghezza del polimero.

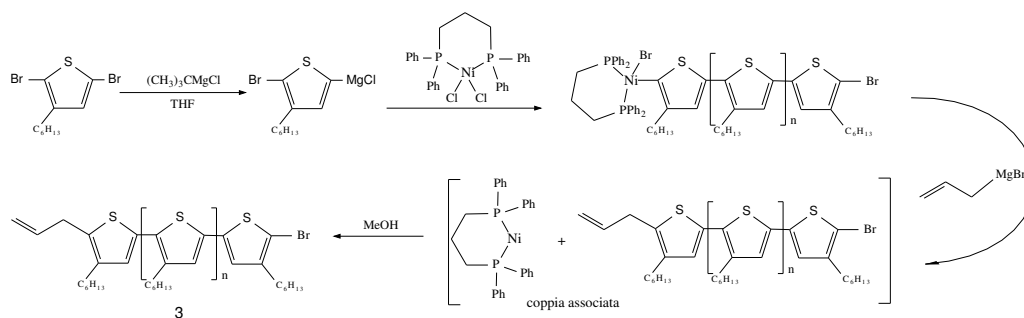


Figura 2.3: Lo schema generale della polimerizzazione e della terminazione.

2.3 Sintesi di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico

In questa sezione si espone la modifica del prodotto (3) della sezione precedente al fine di ottenere un gruppo legante su una delle due terminazioni del polimero. L'attacco avverrà sulla terminazione presentante un bromo sfruttando la sua reattività in un *coupling* di Sonogashira. Invece la terminazione allilica resterà inalterata e presente sul polimero finale (7).

Si ha a disposizione la molecola dietil (4-bromofenil)fosfonato (4) precedentemente sintetizzata che presenta un gruppo fosfonico protetto da etili.

La sintesi si può dividere in 3 fasi: modifica del legante ed attacco al polimero entrambi con un *coupling* di Sonogashira ed infine deprotezione del gruppo fosfonico.

Come illustrato in Figura 2.4 al legante è stato aggiunto tramite un *coupling* di Sonogashira un gruppo alchamico monoprotetto con il gruppo trimetilsilile per non dare ulteriore accoppiamento.

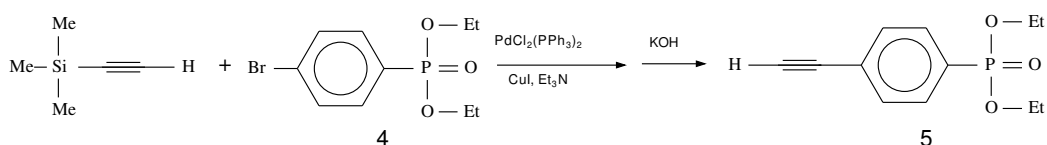


Figura 2.4: Schema della modifica e della deprotezione del legante.

Quindi la protezione è stata rimossa con KOH e, dopo purificazione su colonna, è stato eseguito un secondo *coupling* di Sonogashira tra il legante (5) ed il polimero (3) terminato allile/bromo come illustrato in Figura 2.5. Infine è stata rimossa la protezione del gruppo fosfonico utilizzando trimetilbromosilano per ottenere il polimero finale (7).

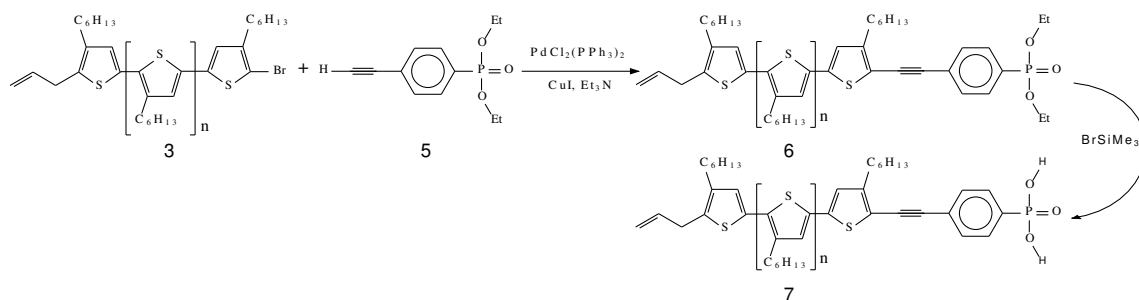


Figura 2.5: Schema del *coupling* di Sonogashira tra il legante (5) ed il polimero (3) con successiva deprotezione a (7).

La caratterizzazione ¹H-NMR del polimero finale, costituito da una catena oligomerica idrofoba con una terminazione idrofila, non ha consentito di evidenziare la presenza dei segnali relativi alla terminazione legante. Questo fatto inatteso si ritiene sia dovuto non alla mancata funzionalizzazione ma piuttosto alla formazione di strutture micellari, cioè di sistemi quasi solidi non analizzabili con tecniche convenzionali di NMR in soluzione [17].

2.4 Scambio di leganti

Allo scopo di ottenere i *quantum dots* passivati almeno in parte dal polimero sintetizzato (7) è necessario effettuare uno scambio di leganti di superficie. Purtroppo il gruppo legante presente su 7 ha una affinità per la superficie delle NPs comparabile con l'affinità del TOPO e del TDPA. Dunque uno scambio diretto avrebbe una resa limitata. È possibile ovviare a questo problema effettuando due scambi di leganti: la sostituzione di TOPO con un legante blando come la piridina e successivamente lo scambio della piridina col polimero (7).

Si prevede che la maggior parte del TOPO (una trialchil fosfina ossido) venga sostituito dalla piridina, mentre il TDPA (un acido fosfonico) essendo più affine alla superficie [11] dovrebbe esser rimosso più difficilmente. Questo primo scambio di leganti viene eseguito semplicemente sciogliendo le NPs in piridina e scaldando per tempo sufficiente. La procedura è stata sviluppata da Peng *et al.* [18]. Le nuove nanoparticelle parzialmente passivate con piridina sono risultate, al contrario di quelle stabilizzate solo dai leganti fosforati aventi lunghe catene alchiliche, solubili in metanolo ed insolubili in *n*-esano. La procedura di sostituzione e purificazione è consistita in diversi cicli di dissoluzione in piridina e precipitazione in *n*-esano.

Nel secondo scambio, in cui si vuole ottenere le NPs di CdSe passivate col polimero 7, è necessario utilizzare un solvente che solvati entrambi i

precursori, ossia sia le particelle passivate con TOPO, TDPA e piridina che il politiofene con funzionalità terminale fosfonica, come tetraidrofurano o cloroformio. Si è scelto di utilizzare come solvente il cloroformio, quindi vi sono stati disciolti uguali pesi di polimero e di *quantum dots* e si è lasciato procedere lo scambio di leganti a temperatura ambiente. Il rapporto in peso di polimero e nanoparticella è stato scelto sulla base delle indicazioni di letteratura scientifica relative ai sistemi oggetto di studio in grado di dare l'efficienza energetica più elevata [19].

Capitolo 3

Caratterizzazione dei materiali

3.1 *Quantum Dots*

Qui di seguito sono riportati i risultati delle caratterizzazioni FT-IR, UV-vis, fotoluminescenza, DLS (*Dynamic Light Scattering*), ^{31}P -NMR e TEM eseguite sulle nanoparticelle di CdSe passivate con leganti TOPO (tri-ottilfosfina ossido) e TDPA (acido 1-tetradecilfosfonico).

Confrontando gli spettri FT-IR in [Figura 3.1](#) possiamo osservare che il debole picco dello *stretching* P=O a 1125 cm^{-1} si sposta a 1101 cm^{-1} in presenza delle nanoparticelle, questo può essere attribuito alla coordinazione del gruppo fosfonico al CdSe tramite l'ossigeno P=O [20].

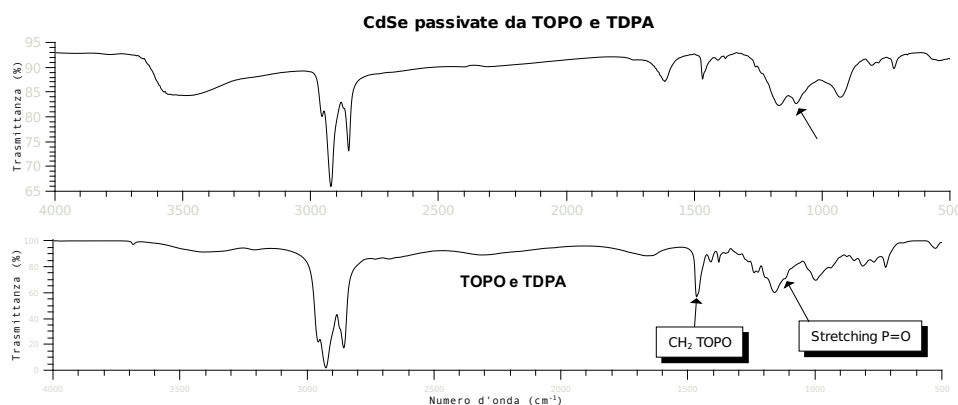


Figura 3.1: In alto spettro FT-IR di NPs passivate con TOPO e TDPA. In basso spettro FT-IR di TOPO e TDPA puri.

Dal picco dell'assorbimento eccitonico a maggiore lunghezza d'onda nello spettro UV-visibile (indicato da una freccia in [Figura 3.2-\(a\)](#)) possiamo

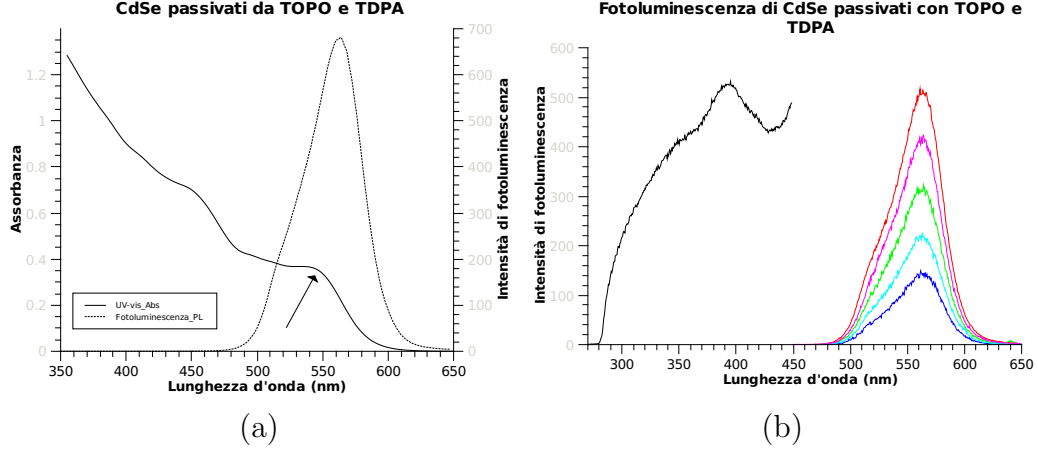


Figura 3.2: (a) Spettro UV-vis (—) e fotoluminescenza (- -) di NPs di CdSe in toluene. (b) Fotoluminescenza con eccitazione a varie λ . La curva a λ più basse è una scansione in eccitazione con λ di osservazione a 563 nm.

ricavare la dimensione dei nanocristalli secondo la formula empirica [21]:

$$D_{CdSe} = 1.6122 \cdot 10^{-9} \lambda^4 - 2.6575 \cdot 10^{-6} \lambda^3 + 1.6242 \cdot 10^{-3} \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41.57 \quad (3.1)$$

Il picco in Figura 3.2-(a) si trova a circa 547 nm. Da questo e dall'Equazione 3.1 si ricava un diametro di 3.0 nm.

La fotoluminescenza è riportata in Figura 3.2-(b). Si osserva che il picco di emissione rimane centrato a 563 nm al cambiare di frequenze di eccitazione da 270 nm a 400 nm.

Questo fatto significa che avviene solo una transizione e questo è indice di purezza del campione e dell'assenza di cadmio e selenio non reagito [10].

Facendo una scansione in eccitazione tenendo fissa la lunghezza d'onda di osservazione si trova un massimo di a 393 nm.

L'analisi al DLS mostrata in Figura 3.3-(a) dà una dimensione media pesata sul volume di 2.2 nm.

Come si può vedere in Figura 3.3-(b) la media fatta sull'intensità del segnale strumentale è più alta a causa di impurezze o aggregati di nanoparticelle non filtrabili di diametro circa 15 nm.

Nello spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR in Figura 3.4 si può riconoscere il segnale del fosforo legato alla nanoparticella a causa della sua caratteristica larghezza provocata dallo scambio tra la soluzione e l'ambiente non omogeneo vicino alla superficie della particella [11]. Questo picco allargato può essere assegnato al TOPO [11]. Non si osserva un secondo picco allargato per il TDPA perché quest'ultimo, avendo una interazione più forte con la superficie [11],

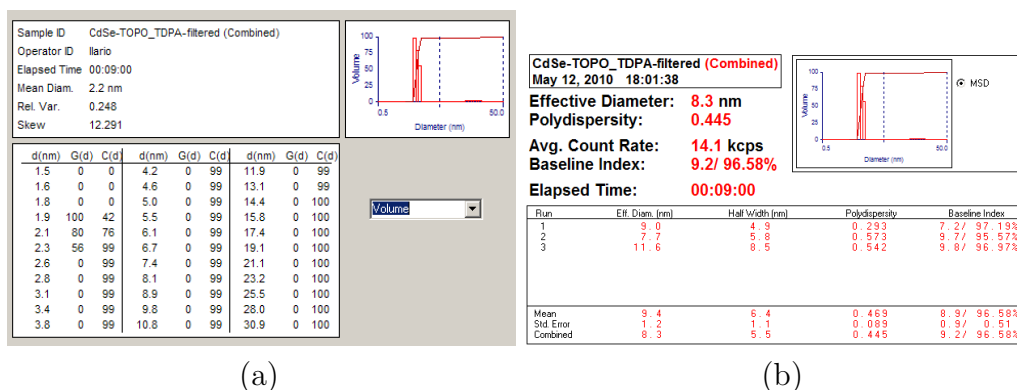


Figura 3.3: (a) Media pesata sul volume di NPs di CdSe passivate con TOPO e TDPA in toluene (2.2 nm).
(b) Media pesata sull'intensità del segnale e qualità del risultato (9.2/10).

non scambia con la soluzione e non è quindi possibile osservarlo (si trova costantemente in un ambiente quasi solido non analizzabile con tecniche convenzionali di NMR in soluzione).

I picchi più stretti a δ 56.23, 44.54, 33.34 ppm sono da assegnare a nuclei di fosforo non legati alla superficie. Il picco a 56.23 ppm si può assegnare a TOPO libero ed il picco a 44.54 ppm può essere assegnato a acido P,P-diottil-fosfinico presente come impurezza nel TOPO commerciale e legante più debole di TOPO [11].

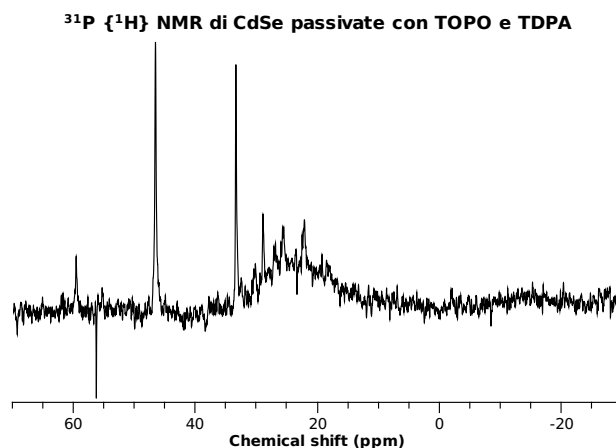


Figura 3.4: Lo spettro $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR di CdSe con TOPO e TDPA in CDCl_3 con una accumulazione di 16 ore (7345 transienti).

In Figura 3.5-(a) è riportato un dettaglio dell'immagine registrata al microscopio ottico a trasmissione TEM. Da una analisi effettuata tramite apposito software si può vedere che le nanoparticelle sono monodisperse ed hanno una dimensione compresa tra 4.0 nm e 4.7 nm.

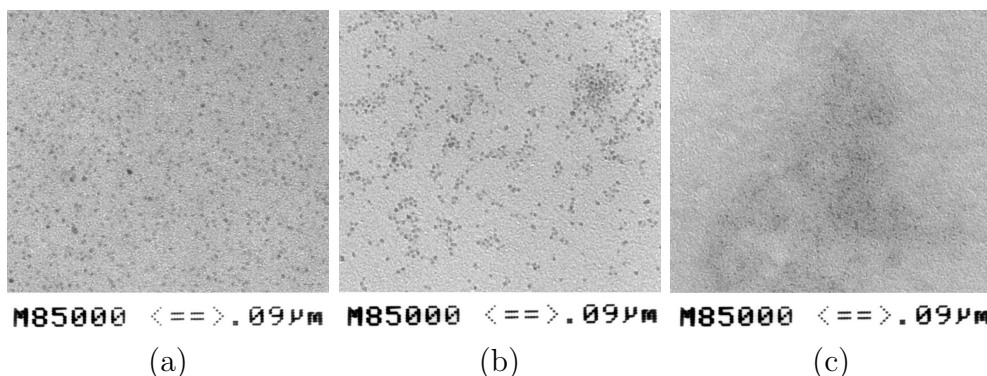


Figura 3.5: Immagine registrata al microscopio elettronico a trasmissione TEM di NPs di CdSe con: (a) TOPO e TDPA, (b) piridina, (c) polimero **7**.

3.2 Polimero coniugato

Qui sono riportati i risultati della caratterizzazione ^1H -NMR effettuata sul poli(3-esiltiofene) regioregolare terminato allile/Br (**3**).

Dallo spettro ^1H -NMR possiamo ottenere due importanti conferme: la conferma che il nostro polimero è regioregolare *ht-ht* (vedi pagina 9) e che sia monoterminato.

Il picco a 6.98 ppm viene attribuito al protone in posizione 4 sull'anello tiofenico. Questo può trovarsi in 4 distinti ambienti: *ht-ht*, *tt-ht*, *ht-hh* e *tt-hh* dando segnali a diversi *chemical shifts*. Il picco a 6.98 ppm è riportato essere proprio del poli(3-esiltiofene) regioregolare *head-tail-head-tail* [22]. I *chemical shifts* riportati per le altre regioregolarità sono: *tail-tail-head-tail* 7.00, *head-tail-head-head* 7.02 e *tail-tail-head-head* 7.05 ppm.

Il picco a 2.80 ppm è proprio degli idrogeni **a**, **a'** e **a''** sulla catena alifatica in posizione 3 sul tiofene. I protoni sulle 2 terminazioni danno tripletti, ma a *chemical shift* leggermente diverso dal resto della catena. Infatti si osservano i 2 tripletti isolati a 2.55 ppm. I tripletti non sono esattamente sovrapposti e danno forma ad un multipletto, questo conferma che **a'** e **a''** si trovano in ambienti diversi, perciò la terminazione è asimmetrica (la terminazione è l'unica differenza nel loro intorno, si ricordi da pagina 13 che entrambi i monomeri terminali sono legati al polimero col lato *tail*).

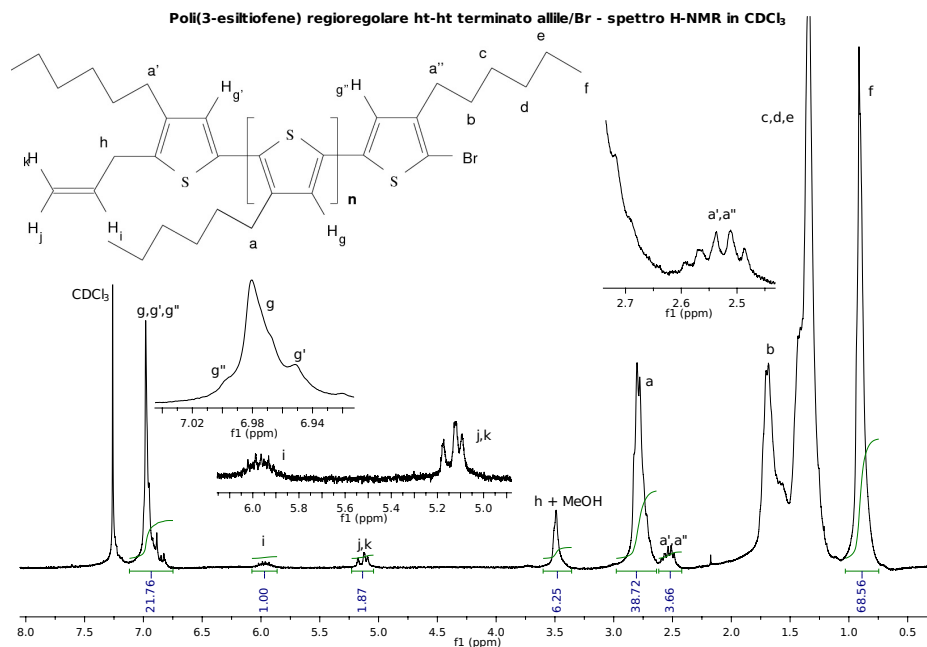


Figura 3.6: Lo spettro ^1H -NMR di poli(3-esiltiofene) regiolegolare *ht-ht* terminato allile/Br (**3**) in CDCl_3 , 300MHz.

Inoltre osservando le aree integrate e conoscendo l'assegnazione è possibile stimare la lunghezza del polimero. Il risultato di una tale stima è un polimero composto mediamente di 23 unità tiofeniche.

3.3 Modificazione della terminazione

In questa sezione si riporta la caratterizzazione del poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico protetto (**6**) (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P NMR con disaccoppiamento protonico e NMR 2 dimensionale HMQC) e del poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico (**7**) (FT-IR, UV-vis, fotoluminescenza, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR).

Dallo spettro ^1H -NMR di **6** riportato in Figura 3.7 si possono osservare i picchi dell'anello benzenico e delle protezioni etile sul gruppo fosfato. L'area di questi picchi è circa 3 volte l'area corrispondente ad un singolo nucleo di H per una catena di circa 23 unità tiofeniche (sulla base dell'integrale della risonanza a 6.98 ppm) perciò la reazione ha avuto una buona resa ma non una resa quantitativa ed è presente del polimero **3** (che non viene rimosso dalle purificazioni effettuate).

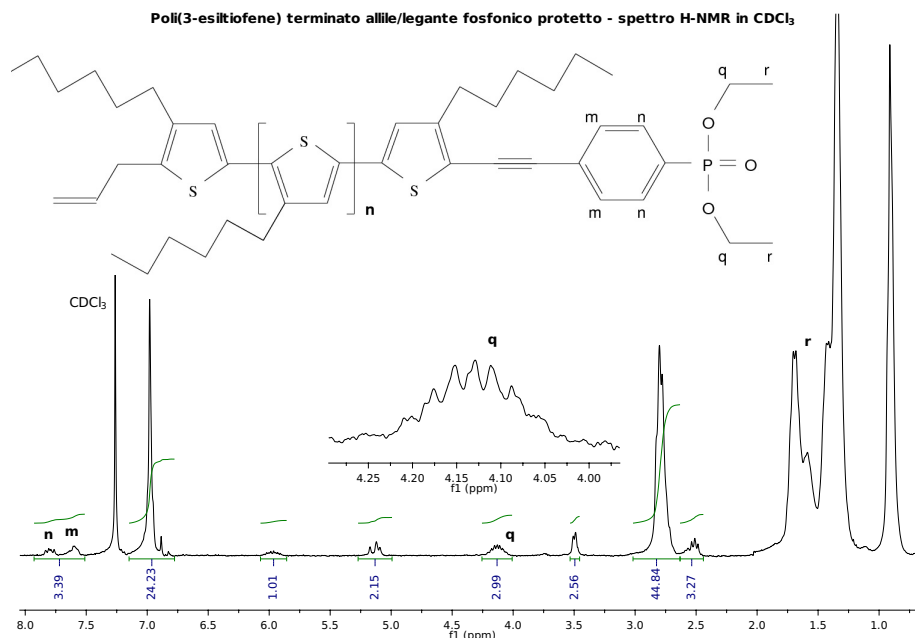


Figura 3.7: Lo spettro ^1H -NMR di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico protetto in CDCl_3 , 300MHz.

È stato registrato anche lo spettro ^{13}C -NMR di **6** (75 MHz, CDCl_3) riportato in [Figura 3.8](#). I picchi sullo spettro ^{13}C -NMR sono stati assegnati grazie all'ausilio di uno spettro bidimensionale HMQC di correlazione tra ^1H e ^{13}C direttamente legati. Questo spettro mostra i seguenti picchi: (δ_{H} - - δ_{C} , CDCl_3) 0.91 - - 14.0; 1.34 - - 31.9; 1.42 - - 22.9; 1.65 - - 30.8; 2.80 - - 29.6; 6.98 - - 128.8; 7.7 ppm - - 133.0 ppm.

All'analisi ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR in CDCl_3 è visibile solo il picco stretto a 15.79 ppm del fosforo sul gruppo legante. In questo caso non si ha allargamento del picco per formazione di micelle perché questa terminazione non è ancora abbastanza polare da formarne.

Nello spettro FT-IR del poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico (**7**) riportato in [Figura 3.9](#) si osserva un piccolo picco a 2195 cm^{-1} attribuibile a due segnali sovrapposti: il legame P-O-H del gruppo fosfonico ed il triplo legame presente tra la catena di polimero ed il legante. Più intenso è il picco attribuibile allo *stretching* P=O a 1262 cm^{-1} . Purtroppo gli altri picchi caratteristici del legante vengono coperti dall'assorbimento del polimero, ben più intenso a causa della ripetizione dei monomeri risultante in una magnificazione dei loro assorbimenti.

Lo spettro di assorbimento UV-vis e lo spettro di fotoluminescenza di **7** sono riportati in [Figura 3.10](#). Lo spettro UV-vis ha un massimo di assorbimento

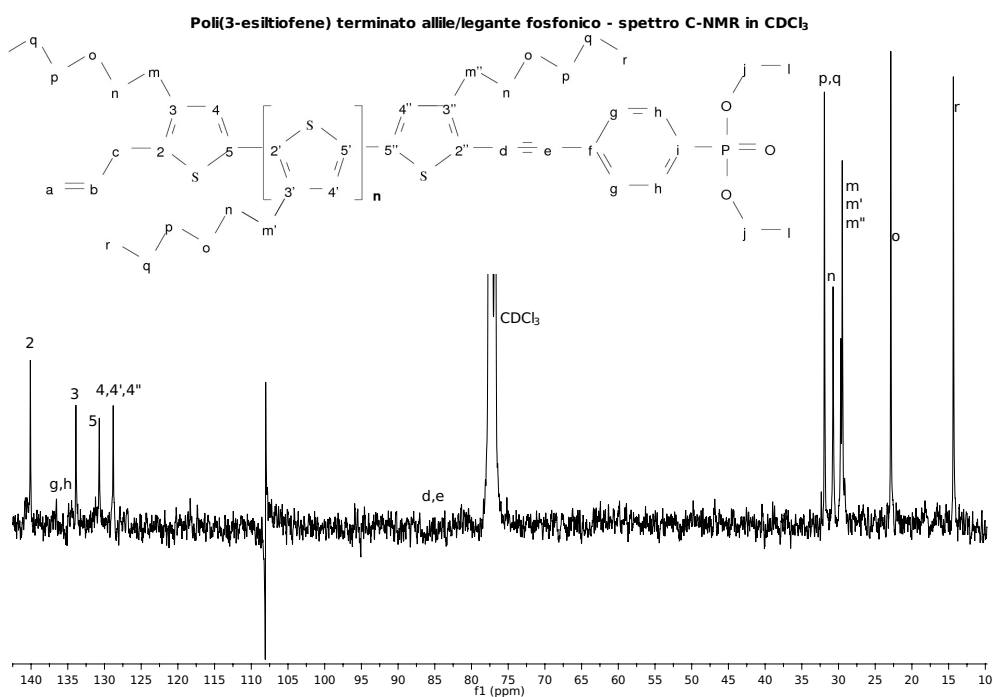


Figura 3.8: Lo spettro ^{13}C -NMR di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legate fosfonico protetto in CDCl_3 , 75MHz.

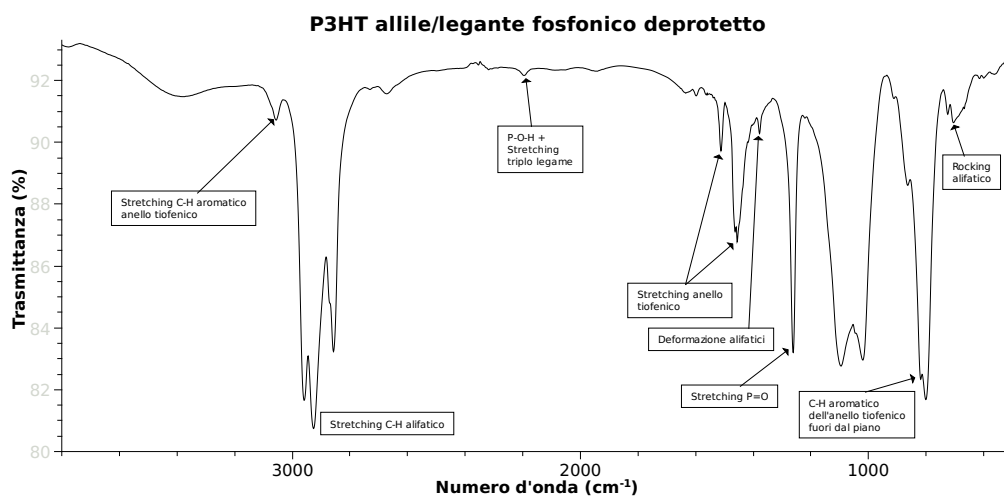


Figura 3.9: Lo spettro FT-IR di **7** su pastiglia di KBr.

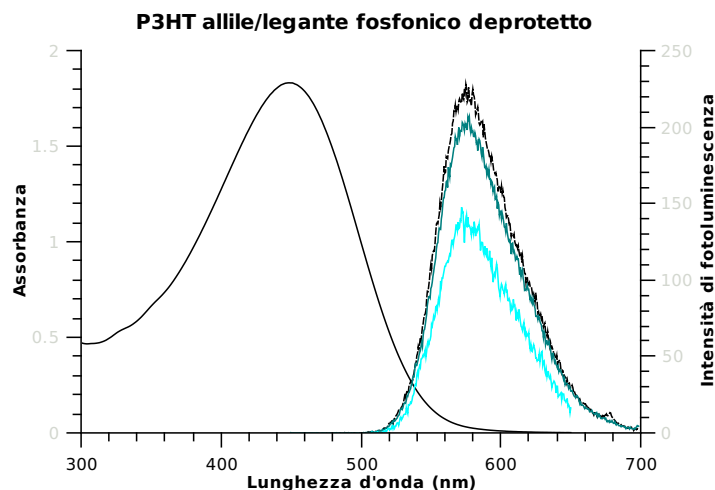


Figura 3.10: Spettro di assorbimento (—) e di fotoluminescenza di **7** in cloroformio a varie lunghezze d'onda: 270 nm (—), 340 nm (---), 350 nm (—).

centrato a 449 nm. In letteratura [22] si trova che per il poli(3-esiltiofene) regiorandom si ha il picco di assorbimento a 428 nm. La posizione del picco a λ maggiori indica una maggiore coniugazione che deriva dalla regioregolarità.

Il picco di emissione di fotoluminescenza si trova a 576 nm e non varia in lunghezza d'onda eccitando nell'intervallo tra 270 nm e 400 nm con un massimo in intensità a 341 nm.

Lo spettro ^1H -NMR di **7** differisce dallo spettro di **6** essenzialmente per la mancanza del multipletto a 4.12 ppm attribuito agli idrogeni metilenici del gruppo etile protezione del gruppo fosfato. Un'altra importante differenza dallo spettro precedente sta nella assenza dei picchi propri degli idrogeni aromatici sul legante. Una possibile giustificazione di questa mancanza sta nella formazione di strutture micellari inverse. Queste si possono formare per la presenza del gruppo legante fosfonico deprotetto polare. Il legante potrebbe quindi trovarsi in una zona con caratteristiche di mobilità ridotta tali da renderlo non osservabile con tecniche convenzionali di NMR in soluzione [17]. Registrando lo stesso spettro ^1H -NMR a temperatura maggiore (35°C) non sono state osservate differenze.

È stato registrato lo spettro ^{13}C -NMR di **7**: (75 MHz, CDCl_3): δ 1.27, 14.37, 22.90, 29.51, 29.71, 30.75, 31.94, 116.32, 128.81, 130.70, 133.91, 136.54, 140.10 ppm.

Lo spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR di **7** registrato a 40°C è risultato molto diverso dallo spettro di **6**. Il picco a 15.79 ppm non è più presente mentre si possono osservare dei segnali allargati, tipici di una breve permanenza in ambiente

liquido con un veloce scambio in un ambiente non uniforme come quello di una struttura micellare [17].

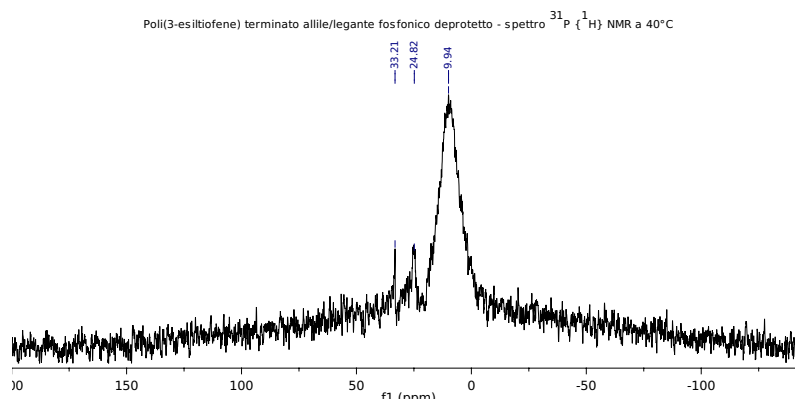


Figura 3.11: Spettro $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR di **7** in CDCl_3 a 40°C con una accumulazione di 18 ore (8624 transienti).

3.4 Scambio di leganti

In questa sezione si espongono i risultati della caratterizzazione dello scambio di leganti sulle nanoparticelle (NPs) di CdSe eseguito in successione prima con piridina e poi con il polimero **7**. Del primo prodotto di scambio di leganti sono stati registrati gli spettri FT-IR, UV-vis, fotoluminescenza, ^1H -NMR, $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR e TEM. Il prodotto del secondo scambio di leganti è stato caratterizzato registrando gli spettri UV-vis, fotoluminescenza, $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR e TEM.

Nello spettro FT-IR delle NPs passivate da piridina sono ancora presenti i picchi dovuti alle catene alifatiche di TOPO e di TDPA.

Lo spettro UV-vis mostra la posizione del primo picco eccitonico a 544 nm. Questo dato inserito nell'Equazione 3.1 dà un diametro di 2.9 nm, compatibile col dato ricavato a pagina 18 per le NPs appena sintetizzate. Perciò le particelle non si sono unite a dare aggregati.

L'analisi di fotoluminescenza sulle nanoparticelle passivate con piridina ha dato un solo picco allargato ed estremamente debole a 555 nm.

Nello spettro ^1H -NMR sono presenti 3 picchi larghi attribuibili alla piridina (δ 8.62, 7.68, 2.29 ppm). Il fatto che questi picchi siano allargati testimonia lo scambio di piridina tra la soluzione e un ambiente anisotropico come la superficie di una nanoparticella. Inoltre nello spettro sono visibili i

picchi di TOPO e di TDPA ancora presenti in soluzione (che si ritiene quindi possano essere efficacemente rimossi con la successiva purificazione).

Infatti nello spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR di CdSe passivato con piridina non è visibile, nemmeno dopo 11 ore di accumulazione (5485 transienti), il picco allargato che precedentemente era stato attribuito al TOPO, a indicazione di una efficace e pressoché quantitativa sostituzione di quest'ultimo dalla superficie da parte della piridina. Lo spettro presenta picchi stretti a δ 56, 23 e 7 ppm. I primi due possono essere attribuiti [11] rispettivamente a TOPO ed a TDPA liberi ossia non legati a nanoparticelle.

Nell'immagine registrata al TEM (Figura 3.5-(b)) si osservano nanoparticelle con dimensioni da 3.0 nm a 5.0 nm. Le particelle non sono monodisperse come nella precedente immagine al TEM ma non si ha nemmeno una evidente formazione di aggregati che risulterebbero come grandi macchie nere dovute alla sovrapposizione di NPs anche lungo l'asse z perpendicolare al piano di osservazione.

Nello spettro UV-vis del prodotto del secondo scambio di leganti il picco a maggiore lunghezza d'onda è dovuto ai nanocristalli e si trova a 550 nm. Utilizzando l'Equazione 3.1 si ricava un diametro di 3.0 nm, sostanzialmente invariato dalle precedenti misurazioni, ad ulteriore conferma della sostanziale assenza di aggregazione. È presente inoltre una seconda banda di assorbimento con massimo a 447 nm attribuibile al polimero coniugato. Perciò sostanzialmente lo spettro UV-vis è risultato la somma dei due spettri dei precursori.

Il massimo di emissione di fotoluminescenza cambia leggermente lunghezza d'onda in funzione della λ di eccitazione, risultando inoltre tutt'altro che la somma delle bande di emissione di fluorescenza dei due precursori. È riportata in letteratura [23] la diminuzione dell'intensità del picco d'emissione delle nanoparticelle indicativa del minore confinamento quantico, diminuito dal contatto elettrico con il polimero coniugato. Infatti la posizione del picco di emissione (573-581 nm) risulta più simile a quella del polimero (576 nm) che delle NPs passivate con TOPO e TDPA (563 nm).

Lo spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR con accumulazione di 14 ore (1745 transienti) mostra due picchi molto stretti a 3.59 ed a -1.08 ppm forse non significativi e nessun picco allargato. Lo spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR registrato a 35°C non presenta significative differenze. L'assenza del picco largo presente nello spettro di **7** (riportato in Figura 3.11) è significativa dell'assenza di polimero legante libero di formare micelle (o comunque presente in concentrazione molto minore del campione analizzato di **7** puro, tanto da risultare sotto la sua concentrazione micellare critica). Perciò tutto (o quasi) il polimero aggiunto si ritiene debba essere legato alle NPs. Inoltre il fatto che non si abbia nessun picco allargato indica l'assenza di uno scambio dinamico sulla superficie della

NP ed una permanenza del gruppo legante sulla superficie delle NPs. Infatti quando il gruppo fosfonico si trova nell'ambiente anisotropo quasi solido della superficie non se ne può osservare il segnale [17]. Se ne conclude che il legame dev'essere forte.

L'immagine registrata con il microscopio elettronico a trasmissione in [Figura 3.5-\(c\)](#) non è chiara come le precedenti due immagini a causa della presenza del polimero. Ciononostante si può osservare che le nanoparticelle sono disperse nella matrice di polimero e non sono aggregate se non in blocchi di piccola estensione di cui si può solamente intuire la presenza nell'immagine.

Capitolo 4

Conclusioni

Gli obiettivi di questo tirocinio di tesi sono stati raggiunti:

- sono state sintetizzate e caratterizzate nanoparticelle di CdSe di dimensioni nanoscopiche,
- è stato sintetizzato e caratterizzato poli(3-esiltiofene) regioregolare e terminato con singolo gruppo di acido fosfonico,
- sono stati eseguiti e caratterizzati due scambi di leganti sulla superficie delle nanoparticelle.

Le nanoparticelle sintetizzate sono risultate avere diametro di 3.0 nm e sono state ottenute con la procedura messa a punto da Peng *et al.* [8], decisamente più sicura per l'operatore rispetto alle procedure alternative.

Il poli(3-esiltiofene) sintetizzato è risultato regioregolare *head-tail-head-tail* e terminato in modo asimmetrico. Il metodo utilizzato è stato messo a punto da Jeffries-El *et al.* [15] e risulta in una polimerizzazione quasi vivente, perciò con la possibilità di avere polimeri con bassa polidispersità. La lunghezza media ottenuta è stata di 23 monomeri. Lunghezze maggiori non avrebbero effetto sull'ampiezza del *band gap* ma sarebbero preferibili per future applicazioni in celle fotovoltaiche (una maggiore lunghezza diminuirebbe il trasporto intercatena necessario per la collezione delle cariche sugli elettrodi).

La molecola contenente un acido fosfonico protetto è stata legata con successo ad una sola terminazione del polimero e deprotetta rendendolo così un polimero legante di superficie nei confronti del CdSe.

Sono stati effettuati 2 scambi di leganti sulla superficie delle nanoparticelle: da una trialkil fosfina ossido ad un acido fosfonico a piridina e poi dalla piridina al polimero terminato con un acido fosfonico. Durante questi

processi si è riusciti ad evitare l'aggregazione delle nanoparticelle. Nel primo scambio si è ottenuto, non senza difficoltà, di sostituire completamente i leganti precedentemente presenti. Nel secondo scambio di leganti il polimero è stato quantitativamente legato alle nanoparticelle tramite la terminazione legante.

Un ideale completamento di questo lavoro richiederebbe la realizzazione di una cella reale e la sua caratterizzazione elettrica che potrà essere effettuata in futuro grazie alla collaborazione con altri gruppi di ricerca.

L'aspetto di maggiore innovatività di questo lavoro è stato quindi la sintesi e valutazione di un polimero coniugato contenente una terminazione in grado di coordinare tale polimero con la superficie di nanoparticelle inorganiche. Per ottenere efficienze energetiche maggiori nel campo del fotovoltaico ibrido molti sono i fattori su cui porre l'attenzione, ma il primo ed attualissimo problema è la realizzazione di una morfologia *bulk heterojunction*. Si intuisce che l'utilizzo di un polimero legante potrebbe favorire notevolmente il mantenimento di una simile morfologia in una condizione di equilibrio. Va peraltro considerato che la scelta tra i possibili gruppi leganti non è di importanza secondaria perché questa terminazione legante dovrà avere il ruolo di contatto elettrico senza agire da barriera o trappola per i portatori di carica. Questo comportamento è difficile da prevedere a priori. In conclusione si rende necessario un grande lavoro di ricerca, ma questo era prevedibile vista la grande complessità del sistema che vogliamo ottimizzare.

Capitolo 5

Parte sperimentale

5.1 Informazioni generali

Per le analisi TLC sono state usate lastre di gel di silice Fluka con indicatore di fluorescenza. Le purificazioni su colonna sono state eseguite con una fase stazionaria di Gel di silice 60 Fluka ed eluente una miscela composta da *n*-esano e tetraidrofurano in rapporto 60:40. Gli spettri ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR e 2D HMQC sono stati registrati con spettrometro Varian XL-300 da 300MHz con rotazione fissata su 20Hz. Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One depositando il campione in soluzione su una pasticca di KBr e lasciandolo seccare. Gli spettri UV-vis sono stati realizzati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 650. Gli spettri di fotoluminescenza sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer LS 55. Le analisi DLS (*Dynamic Light Scattering*) sono state realizzate con un apparecchio Brookhaven 90plus. I solventi toluene, piridina (anidrificata con idruro di calcio), cloroformio (anidrificato con solfato di sodio) e tetraidrofurano sono stati lasciati a riflusso per 7 ore al buio e distillati sotto azoto con apparato di Claisen prima dell'uso. Sono stati conservati sotto azoto con setacci molecolari 3A. Le filtrazioni sono state effettuate con filtro per siringa Millipore Millex-FG in PTFE (teflon) da $0.2\mu\text{m}$. Le centrifugazioni sono state eseguite utilizzando una centrifuga ALC 4236. Ogni apparecchiatura anidra in atmosfera inerte è stata ottenuta con almeno 3 passaggi di gas inerte (azoto o argon), vuoto, riscaldamento con pistola termica. Le soluzioni sensibili all'aria o all'umidità sono state trasferite utilizzando siringhe ipodermiche tipo Luer-Lock.

5.2 Sintesi di *quantum dots* di CdSe passivati con TOPO e TDPA

In un pallone a 3 colli con agitazione è stata fatta atmosfera inerte di argon. Vi sono stati inseriti ossido di cadmio_(s) (CdO, 0.05123 g, 0.39896 mmol, Aldrich, 99.99%), acido 1-tetradecilfosfonico_(s) (TDPA, 0.223 g, 278.37 g/mol, 0.801 mmol, Alfa Aesar, 98%) e tri-ottilfosfina ossido_(s) (TOPO, 3.77855 g, 386.63 g/mol, 9.77291 mmol, Aldrich, 99%). Si è scaldato con un mantello riscaldante e nel frattempo il pallone è stato posto sotto vuoto da pompa meccanica per eliminare l'ossigeno, successivamente è stata ripristinata l'atmosfera di argon. Raggiunti i 320°C si è dissolto il CdO rossastro e la soluzione è diventata incolore e limpida. Il pallone è stato lasciato raffreddare fino al raggiungimento di 275°C. In un altro pallone sono stati introdotti tri-ottilfosfina_(s) scaldato per renderlo liquido (TOP, 2.4 mL, 0.831 g/mL, 2.0 g, 370.64 g/mol, 5.4 mmol, Aldrich, 90%) e selenio_(s) (Se, 0.0418 g, 0.529 mmol, Aldrich, 99.99%). Questo è stato scaldato a 45°C ed agitato per mantenere una dispersione. Il contenuto del secondo pallone è stato trasferito in una singola rapida iniezione nel primo pallone. La temperatura è calata fino a 250°C ma è poi stata riportata a 270°C. Il riscaldamento è stato mantenuto per 5 minuti dopo i quali è stato lasciato il pallone con la soluzione rosso cupo al buio per alcune ore a temperatura ambiente. Infine la soluzione è stata conservata a -20°C per il successivo scambio di leganti mentre un'aliquota è stata utilizzata per la caratterizzazione.

Le nanoparticelle in quest'ultima aliquota sono state precipitate dall'ambiente di reazione aggiungendo metanolo disareato (Sigma-Aldrich, 99.8%). Dopo centrifugazione a 3000rpm per 20 minuti il surnatante è risultato incolore perciò è stato scartato e dell'altro metanolo è stato aggiunto disperdendo il solido. La precipitazione è stata ripetuta 3 volte. Il precipitato è stato seccato con un flusso molto lieve di azoto e quindi ridisciolti in toluene distillato allo scopo di eseguire la caratterizzazione. La soluzione rossa (e verde se osservata sotto illuminazione UV) così ottenuta è stata filtrata con filtro da siringa da 0.2µm.

Su questa è stata svolta l'analisi UV-vis, di fotoluminescenza, FT-IR e di *Dynamic Light Scattering*. Dopodiché è stato aggiunto metanolo disareato per riprecipitare le nanoparticelle che sono state centrifugate a 3000 rpm per 20 minuti e seccate con flusso di azoto. È stato successivamente aggiunto CDCl₃ (Euriso-Top), un buon solvente per le NPs passivate con TOPO e TDPA, e la soluzione è stata filtrata su filtro da siringa. Questo campione è stato analizzato al ³¹P {¹H} NMR ed al microscopio elettronico a trasmissione.

La successione di solubilizzazioni in diversi solventi e riprecipitazioni non

aveva tanto una funzione preparativa (purificazione) ma piuttosto si è resa necessaria per effettuare le diverse caratterizzazioni su una quantità di prodotto iniziale troppo piccola per poter effettuare prelievi ripetuti.

5.3 Sintesi di *quantum dots* di CdSe passivati con piridina

In un tubo Schlenk con atmosfera inerte di argon sono state poste nanoparticelle di CdSe passivate con TOPO e TDPA (1.348g) e piridina distillata (5 mL). La soluzione è stata agitata per 6 ore a 70°C (con tempi e temperature inferiori non sono stati ottenuti prodotti precipitabili in *n*-esano (Sigma-Aldrich, puriss.) né in alcuni altri solventi nei quali le nanoparticelle possono perdere la passivazione ed aggregarsi non risultando più solubili in MeOH). Con l'aggiunta di abbondante *n*-esano le NPs sono state precipitate ed il surnatante è stato scartato dopo centrifugazione a 3000 rpm per 20 minuti. Una parte delle NPs sono state disciolte in CDCl₃ e caratterizzate all' ¹H-NMR. Il solido è stato ripreso in poca piridina, riprecipitato in *n*-esano e centrifugato a 3000 rpm per 20 minuti; questa operazione è stata ripetuta 5 volte.

Quindi si è registrato uno spettro ³¹P {¹H} NMR. Una ulteriore purificazione è stata eseguita aggiungendo poche gocce di cloroformio e toluene (3 mL) e quindi precipitando con *n*-esano e centrifugando a 4000rpm per 20 minuti. I *quantum dots* di CdSe passivati con piridina e TDPA sono stati seccati con un leggero flusso di gas inerte e quindi sciolti in piridina (0.5 mL) e cloroformio (4.5 mL). Dopo ultrasonicazione per 5 minuti con sonda a ultrasuoni la soluzione è stata centrifugata per 20 minuti a 3000 rpm. Il surnatante è stato filtrato su filtro per siringa da 0.2μm.

Questa frazione essiccata è stata ridissolta in CDCl₃ e caratterizzata all' ¹H-NMR, al ³¹P {¹H} NMR, all'FT-IR, all'UV-vis ed alla fotoluminescenza. È stata registrata anche una immagine al microscopio elettronico a trasmissione.

5.4 Sintesi di poli(3-esiltiofene) regioeregolare terminato allile/Br (3)

In un pallone a tre colli protetto dalla luce è stata ottenuta, e mantenuta per tutta la procedura, l'atmosfera inerte di azoto. Vi è stato versato THF distillato (7 mL) ed il monomero 2,5-dibromo-3-esiltiofene₍₁₎ (**1**) (1.50 mL,

1.521 g/mL, 2.28 g, 326.09 g/mol, 7.00 mmol) previamente passato all'evaporatore rotante per rimuovere eventuali tracce di solvente. Il pallone è stato posto sotto vuoto da pompa meccanica per eliminare l'eventuale ossigeno disciolto nei liquidi, successivamente è stata ripristinata l'atmosfera di azoto. Utilizzando la siringa ipodermica vi è stato aggiunto il reattivo di Grignard t-butilmagnesio cloruro (7.0 mL, 1.0M in THF, 7.0 mmol, Aldrich). Il pallone è stato lasciato sotto agitazione a 45°C per 4 ore. Una volta raffreddato vi si è aggiunto THF distillato (50 mL) ed il catalizzatore 1,3-bis(difenilfosfino)propano nickel(II) cloruro_(s) (0.0630 g, 542.05 g/mol, 0.116 mmol, Aldrich). La soluzione è stata lasciata 20 minuti sotto agitazione al riparo dalla luce. È quindi stato aggiunto allilmagnesio bromuro (1.75 mL, 1.0M in Et₂O, 1.75 mmol, Aldrich) ed è agitata la soluzione per 5 minuti. Infine il contenuto del pallone è stato versato goccia a goccia in metanolo (0.75L, Carlo Erba, per analisi) allo scopo di precipitare il polimero formato. La dispersione è stata lasciata sotto agitazione per una notte.

Il giorno successivo il tutto è stato filtrato attraverso un ditale di cellulosa ed il polimero così raccolto è stato estratto con metanolo e poi con *n*-esano in Soxhlet fino al termine della colorazione dei solventi uscenti. Il polimero contenuto nel ditale è stato raccolto utilizzando come solvente nell'estrattore Soxhlet del cloroformio distillato. Questa operazione è stata interrotta più volte per sostituire il CHCl₃ contenente il polimero con CHCl₃ distillato. Ciò è stato fatto per minimizzare il danno che può derivare al polimero dal riscaldamento. All'interno del ditale si è osservato il permanere di residuo rosso, probabilmente il catalizzatore. Il polimero ottenuto è stato seccato prima in evaporatore rotante e poi ponendolo sotto vuoto da pompa meccanica.

Sono stati così ottenuti 0.3897 g di poli(3-esiltiofene) regioregolare *head-tail-head-tail* terminato con un gruppo allile ed un atomo di bromo (**3**) come solido rosso scuro, con una resa del 33%.

Una parte del polimero è stata disciolta in CDCl₃ per eseguire la caratterizzazione ¹H-NMR.

5.5 Sintesi del dietil estere dell'acido (4-etinilfenil) fosfonico (5)

In un tubo Schlenk con atmosfera inerte di azoto è stato versato il catalizzatore PdCl₂(PPh₃)_{2(s)} (0.1329 g, FW=701.90 g/mol, 0.1893 mmol) sciolto in pochi mL di etere dietilico. L'etere dietilico è stato rimosso utilizzando il vuoto da pompa meccanica. È stato aggiunto dietil (4-bromofenil)fosfonato_(s) (**4**) (1.5012 g, 293.09 g/mol, 5.1219 mmol), trietilammina (10 mL) e, utiliz-

zando una siringa ipodermica, etiniltrimetil silano_(l) (0.83 mL, 0.71 g/mL, 0.59 g, 98.22 g/mol, 6 mmol). Infine è stato aggiunto CuI_(s) (0.0202 g, 190.45 g/mol, 0.1061 mmol) sciolto in trietilammina_(l) (5 mL) precedentemente disareato tramite vuoto. È stato collegato il tubo Schlenk alla pompa meccanica da vuoto per eliminare le tracce di ossigeno. Il tutto è stato lasciato sotto agitazione a 90°C per una notte.

La soluzione è stata quindi ridotta di volume utilizzando il vuoto da pompa meccanica. È stato aggiunto *n*-esano e filtrato il surnatante su filtro Gooch di vetro. Il solido rimasto nel tubo Schlenk è stato lavato con una miscela di *n*-esano e tetraidrofurano 1:1 fino a decolorazione del solido (fino al persistere della colorazione gialla del catalizzatore). Anche il solvente di lavaggio è stato filtrato su filtro di vetro ed aggiunto alla precedente aliquota filtrata. Da questa soluzione è stato rimosso il solvente all'evaporatore rotante ottenendo un liquido marrone viscoso. Vi è stato aggiunto metanolo anidro (10 mL) e, goccia a goccia, una soluzione acquosa satura di KOH (0.78 g di KOH, 14 mmol, Carlo Erba, per analisi). Il tubo è stato lasciato sotto agitazione protetto dalla luce per 4 ore. La soluzione così ottenuta è stata estratta in imbuto separatore con acqua e CH₂Cl₂. La fase organica è stata anidrificata con solfato di sodio anidro mentre la fase acquosa è stata scartata. Il solvente è stato rimosso utilizzando l'evaporatore rotante. Il legante è stato purificato su colonna impaccata con silice (80 g, Fluka gel di silica 60) utilizzando come eluente una miscela di *n*-esano e THF 60:40. Le frazioni raccolte sono state analizzate con TLC. Le frazioni in cui si è osservata quasi esclusivamente la macchia del legante fosfonico desiderato sono state unite ed è stato rimosso il solvente con evaporatore rotante.

Sono stati così ottenuti 0.1510 g di legante dietil estere dell'acido (4-etinilfenil) fosfonico (5). Il prodotto è stato conservato in *n*-esano a -20°C.

5.6 Sintesi di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico protetto (6)

Il poli(3-esiltiofene) terminato allile/Br (3) (0.2g) è stato posto in un tubo Schlenk in cui è stata fatta atmosfera inerte di azoto. È stato aggiunto il legante (5) (0.0143 g, 238.22 g/mol, 60.0 μmol), il catalizzatore PdCl₂(PPh₃)_{2(s)} (0.0040 g, 5.7 μmol) e tetraidrofurano distillato (9 mL). La soluzione è stata posta sotto vuoto da pompa meccanica per eliminare gas disciolti. Infine è stato aggiunto CuI_(s) (0.0019 g, 10 μmol) sciolto in trietilammina_(l) (6 mL) precedentemente degassata. Dopo 3 cicli di vuoto

azoto il tubo Schlenk è stato lasciato sotto agitazione al riparo dalla luce a 65°C per una notte.

Il polimero è stato quindi precipitato in metanolo e purificato con metanolo in estrattore Soxhlet. Sostituendo il metanolo con CHCl_3 è stato raccolto il polimero **6**. Nell'eseguire la raccolta in CHCl_3 si è limitato il tempo di permanenza del polimero in cloroformio bollente rimpiazzando più volte il solvente con cloroformio distillato puro. Il prodotto **6** è stato seccato all'evaporatore rotante e per vuoto da pompa meccanica. Sono stati ottenuti 0.21 g di solido rosso scuro. È stato registrato uno spettro di (**6**) all'FT-IR. Una porzione è stata sciolta in CDCl_3 per eseguire la caratterizzazione ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR ed HMQC (^1H e ^{13}C NMR bidimensionale).

5.7 Sintesi di poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico (7)

Il poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico protetto (**6**) (0.14g) è stato posto in un tubo Schlenk in atmosfera inerte di azoto e sciolto in $\text{CH}_2\text{Cl}_{2(l)}$ (15 mL). Si è aggiunto trietilammmina $_{(l)}$ (1.5 mL). Prestando particolare attenzione a minimizzare il contatto con l'aria ed utilizzando una siringa ipodermica è stato versato nel tubo Schlenk trimetilbromosilano $_{(l)}$ (0.5 mL, 1.16 g/mL, 153.09 g/mol, 4 mmol, Aldrich, 97%). Il recipiente è stato lasciato sotto agitazione a temperatura ambiente per una notte. Il giorno successivo è stato scaldato a riflusso per 2 ore ed è stato trasferito in metanolo (0.3L) per la precipitazione. Il precipitato è stato raccolto filtrando su filtro di carta, recuperato lavando il filtro con cloroformio e seccato all'evaporatore rotante e sotto vuoto da pompa meccanica. Sono stati così ottenuti 0.1738 g di solido rosso contenente impurezze bianche (probabilmente prodotti di reazione del trimetilbromosilano con dell'acqua presente nel metanolo utilizzato). Una porzione è stata sciolta in CDCl_3 ed è stata caratterizzata ^1H -NMR, ^1H -NMR a 35°C, ^{13}C -NMR, ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR a 40°C. È stato registrato uno spettro FT-IR, uno di assorbimento UV-vis ed un'analisi di fotoluminescenza.

5.8 Sintesi di *quantum dots* di CdSe passivati con poli(3-esiltiofene) terminato allile/legante fosfonico

Al polimero **7** (0.21g, dei quali una piccola parte ottenuti da una seconda preparazione identica a quella qui riportata) disciolto in cloroformio (0.5 mL) sono state aggiunte le nanoparticelle (0.183g) ottenute nella Sezione [5.3](#) seccate e ridissolte in cloroformio (1 mL). La soluzione così ottenuta è stata lasciata a temperatura ambiente per 2 giorni. Questo prodotto è stato caratterizzato con FT-IR, UV-vis, fotoluminescenza, TEM e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR.

Bibliografia

- [1] Brian R. Saunders and Michael L. Turner. Nanoparticle-polymer photovoltaic cells. *Advances in Colloid and Interface Science*, 138(1):1–23, 2008.
- [2] Jean-Michel Nunzi. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*, 3(4):523–542, 2002.
- [3] Paulo B. Miranda, Daniel Moses, and Alan J. Heeger. Ultrafast photogeneration of charged polarons in conjugated polymers. *Phys. Rev. B*, 64(8):081201, Aug 2001.
- [4] Serap Guenes, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar. Sariciftci. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, 107(4):1324–1338, 2007. CAPLUS AN 2007:398015(Journal; General Review).
- [5] Yanshan Liu, Li Wang, and Yong Cao. Photovoltaic devices from cdse nanocrystals and conjugated polymer composites. *Frontiers of Chemistry in China*, 2(4):383–386, 2007.
- [6] Suresh Gupta, Qingling Zhang, Todd Emrick, and Thomas P. Russell. “self-corralling” nanorods under an applied electric field. *Nano Letters*, 6(9):2066–2069, 2006. doi: 10.1021/nl061336v.
- [7] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, H. Nakanishi, and N. Sumi. Synthetic studies of extraordinarily long oligothiophenes. *Synthetic Metals*, 133-134:325–328, 2003. Proceedings of the Yamada Conference LVI. The Fourth International.
- [8] Z. Adam Peng and Xiaogang Peng. Formation of high-quality cdte, cdse, and cds nanocrystals using cdo as precursor. *Journal of the American Chemical Society*, 123(1):183–184, 2001. doi: 10.1021/ja003633m.

- [9] Julia Hambrock, Alexander Birkner, and Roland A. Fischer. Synthesis of cdse nanoparticles using various organometallic cadmium precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 11(12):3197–3201, 2001. CAPLUS AN 2002:35466(Journal).
- [10] Oluwatobi Samuel Oluwafemi and Neerish. Revaprasadu. A new synthetic route to organically capped cadmium selenide nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 32(8):1432–1437, 2008. CAPLUS AN 2008:929837(Journal).
- [11] Jordan T. Kopping and Timothy E. Patten. Identification of acidic phosphorus-containing ligands involved in the surface chemistry of cd-se nanoparticles prepared in tri-n-octylphosphine oxide solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 130(17):5689–5698, 2008. doi: 10.1021/ja077414d.
- [12] Richard D. McCullough and Renae D. Lowe. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1):70–2, 1992. CAPLUS AN 1992:84759(Journal).
- [13] Tian An Chen and Reuben D. Rieke. The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25):10087–10088, 1992. doi: 10.1021/ja00051a066.
- [14] Robert S. Loewe, Sonya M. Khersonsky, and Richard D. McCullough. A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using grignard metathesis. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, 11(3):250–253, 1999. CAPLUS AN 1999:196977(Journal).
- [15] Malika Jeffries-El, Genevieve Sauve, and Richard D. McCullough. Facile synthesis of end-functionalized regioregular poly(3-alkylthiophene)s via modified grignard metathesis reaction. *Macromolecules*, 38(25):10346–10352, 2005. doi: 10.1021/ma051096q.
- [16] Mihaela Corina Iovu, Elena E. Sheina, Roberto R. Gil, and Richard D. McCullough. Experimental evidence for the quasi-“living” nature of the grignard metathesis method for the synthesis of regioregular poly(3-alkylthiophenes). *Macromolecules*, 38(21):8649–8656, 2005. doi: 10.1021/ma051122k.

- [17] Xiaohong Cui, Xiaoyan Yang, Hong Chen, Ai hong Liu, Shizhen Mao, Maili Liu, Hanzhen Yuan, Pingya Luo, and Youru Du. Nmr investigation of the exchange kinetics of quaternary ammonium dimeric surfactants c14-s-c14.2br. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(10):2874–2879, 2008. doi: 10.1021/jp710784p.
- [18] Xiaogang Peng, Michael C. Schlamp, Andreas V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. Epitaxial growth of highly luminescent cdse/cds core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 119(30):7019–7029, 1997. doi: 10.1021/ja970754m.
- [19] Lili Han, Donghuan Qin, Xi Jiang, Yanshan Liu, Li Wang, Junwu Chen, and Yong Cao. Synthesis of high quality zinc-blende cdse nanocrystals and their application in hybrid solar cells. *Nanotechnology*, 17(18):4736, 2006.
- [20] Birgit von Holt, Stefan Kudera, Andreas Weiss, Tobias E. Schrader, Liberato Manna, Wolfgang J. Parak, and Markus. Braun. Ligand exchange of cdse nanocrystals probed by optical spectroscopy in the visible and mid-ir. *Journal of Materials Chemistry*, 18(23):2728–2732, 2008. CAPLUS AN 2008:668664(Journal).
- [21] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse, and cds nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 15(14):2854–2860, 2003. doi: 10.1021/cm034081k.
- [22] Tian-An Chen, Xiaoming Wu, and Reuben D. Rieke. Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by rieke zinc: Their characterization and solid-state properties. *Journal of the American Chemical Society*, 117(1):233–244, 1995. doi: 10.1021/ja00106a027.
- [23] Sander F. Wuister, Celso de Mello Donegá, and Andries Meijerink. Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of cdte and cdse quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(45):17393–17397, 2004. doi: 10.1021/jp047078c.