

Fluoreszierende Nanokristalle

CdSe/ZnS-Nanokristalle mit farbstoffmarkierten Polymerliganden mit mehrfachen Ankergruppen**

Inga Potapova, Ralf Mruk, Christian Hübner,
Rudolf Zentel, Thomas Basché und Alf Mews*

Kolloidale Halbleiter-Nanokristalle (NCs) bestehen aus einem anorganischen Kern und einer molekularen Ligandenhülle und treten als vielfarbige anorganische Fluorophore auf.^[1] Ihre optischen Eigenschaften werden durch das Material^[2] und die Größe der anorganischen Kerne bestimmt,^[3] ihre chemischen Eigenschaften hingegen durch die molekulare Struktur der Liganden. Im Prinzip besteht ein Ligand aus drei Molekülteilen: einer an die anorganische Festkörperoberfläche gebundenen funktionalen Ankergruppe, einer nach außen gerichteten funktionalen Gruppe und einem dazwischen befindlichen Abstandshalter. Durch spezielle Ligandenarchitekturen können die Nanokristalle in größere, supramolekulare Verbindungen eingebracht werden^[4] oder als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen zum Einsatz kommen.^[5] Für die Stabilität solcher Komplexe ist es wichtig, dass sowohl die Ankergruppen zur Nanokristalloberfläche als auch die nach außen gerichteten funktionalen Gruppen stabile chemische Bindungen eingehen. Unser Ansatz zur Lösung dieses Problems geht von einem neuen Typ von Polymerliganden aus, bei dem die Bindung zur Nanokristall-

Oberfläche durch eine Vielzahl molekularer Ankergruppen verstärkt wird. Da diese Liganden außerdem mit Farbstoffmolekülen dekoriert sind, lassen sich der Grad der Kupplung und die Stabilität der Nanokristall-Farbstoff-Paare anhand des resonanten Fluoreszenzenergietransfers (FRET) verfolgen, wobei die Nanokristalle als Donoren und die Farbstoffmoleküle als Acceptoren fungieren.^[6,7] Die Konzentration der Nanokristalle und Farbstoffe kann anhand der Absorptionsspektren^[6] und der Nanokristall-Farbstoff-Abstand anhand der Fluoreszenzspektren abgeschätzt werden.^[8] Da Struktur und Orientierung individueller Nanokristall-Farbstoff-Paare innerhalb des Ensembles sehr unterschiedlich sein können, wurden zusätzlich Fluoreszenzmessungen an einzelnen Nanokristall-Farbstoff-Komplexen durchgeführt. Innerhalb des Ensembles sind sowohl statische als auch dynamische Heterogenitäten zu beobachten, was insbesondere für die auf dem FRET-Prozess beruhende Bestimmung intramolekularer Abstände von Bedeutung ist.

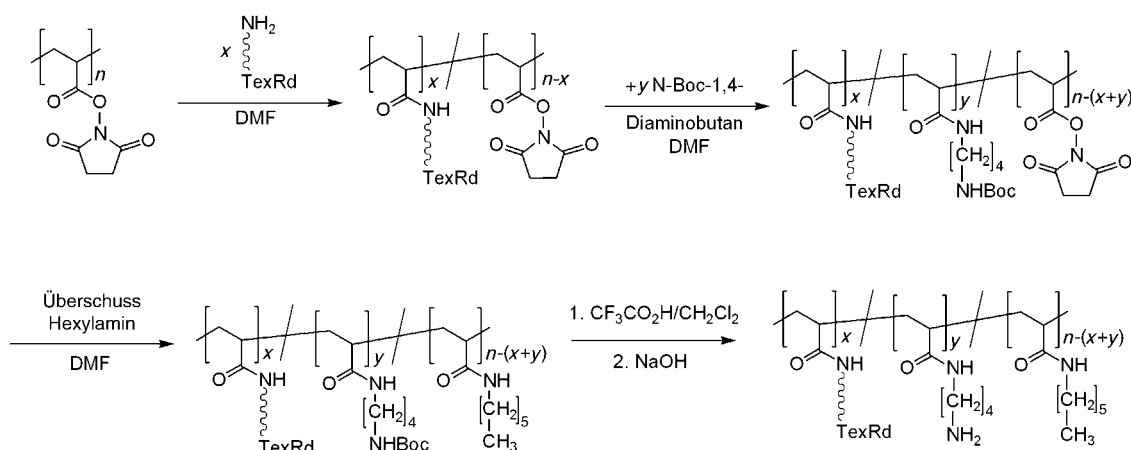
Die CdSe/ZnS-Kern-Schale-Teilchen wurden nach einer in der Literatur verbreiteten Methode synthetisiert,^[3,9] bei der Phosphonsäuren^[10] und Trioctylphosphinoxid (TOPO) als Liganden verwendet werden. Es wurde bereits gezeigt, dass die Stabilität der Ligandenhülle durch nachträgliche Vernetzung gesteigert werden kann.^[11,12] Hier haben wir nun eine abweichende Strategie verfolgt, bei der zunächst auf statistischen Copolymeren basierende Liganden mit einer Vielzahl von Ankergruppen synthetisiert und anschließend auf die Oberfläche aufgebracht werden. Die Synthese startet von Polymerketten mit Reaktivestern ($n \approx 200$),^[13] die in einem ersten Schritt mit etwa einem Farbstoffmolekül pro Polymerkette dekoriert werden. Hierzu wird eine der Reaktivesterguppen durch die Aminogruppe eines Moleküls Texas Red cadaverine^[14] substituiert (Schema 1). Im zweiten Schritt werden etwa 50% der Reaktivester mit einfach Boc-geschützten Diaminen ersetzt. Schließlich werden die restlichen Reaktivester durch Monoamine substituiert. Nach der Entschützung enthalten die Polymerliganden Aminogruppen, die als Ankermoleküle zur Nanokristall-Oberfläche dienen, lange Alkylgruppen, die die Löslichkeit in hydrophoben Solventien vermitteln, und im Durchschnitt ein Farbstoffmolekül zur optischen Lokalisierung und für Energietransferexperimente.

Obwohl experimentelle Befunde bereits darauf hindeuteten, dass die Polymerliganden auch an TOPO-beschichtete Nanokristalle binden (siehe unten), wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, bei denen das Anbinden der Polymerliganden direkt anhand der veränderten Löslichkeit der Nanokristalle verfolgt werden konnte. Dazu wurden die TOPO-Liganden zunächst durch mehrfaches Ausfällen und Wiederauflösen in Pyridin entfernt,^[15] wodurch die Nanokristalle unlöslich in Chloroform wurden. Erst nach Zugabe der Polymerliganden konnten die Teilchen wieder in Chloroform gelöst werden. Offensichtlich erhöhen die nach außen gerichteten Alkylgruppen die Löslichkeit, was die Bildung der Nanokristall-Polymer-Komplexe anzeigt.

Weitere Indizien für das Auftreten der Nanokristall-Farbstoff-Komplexe können aus dem FRET-Prozess zwischen den Nanokristallen und den Farbstoffen abgeleitet werden. Prinzipiell finden FRET-Prozesse auf der Längen-

[*] Dr. I. Potapova, Dr. C. Hübner, Prof. Dr. T. Basché, Dr. A. Mews
Institut für Physikalische Chemie
Universität Mainz
55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-23953
E-mail: alf.mews@uni-siegen.de
Dr. R. Mruk, Prof. Dr. R. Zentel
Institut für Organische Chemie
Universität Mainz
55099 Mainz (Deutschland)

[**] Diese Arbeit ist im Rahmen des SFB 625 (A10 und B7) entstanden.



Scheme 1. Stufenweiser Aufbau der farbstoffmarkierten Polymerliganden mit mehrfachen Ankergruppen. Die Reaktivester der Polymergruppe ($n \approx 200$) werden sukzessive durch $x \approx 1$ Moleküle Texas Red (TexRd), $y \approx 100$ Boc-geschützte Butyldiamine und Hexylamine ersetzt. Nach der Entschützung tragen die Polymerliganden Aminofunktionalitäten als Ankergruppen zur Nanokristalloberfläche, Alkylgruppen zur Gewährleistung der Löslichkeit und im Mittel ein Farbstoffmolekül.

skala einiger Nanometer statt und führen zu einer Abnahme der Fluoreszenz des Donors (Nanokristall) von F_D zu F_{DA} und einer gleichzeitigen Zunahme der Acceptor(Farbstoff)-Fluoreszenz. Aus dem spektralen Überlapp des Nanokristall-Emissionsspektrums und des Farbstoff-Absorptionsspektrums (grau eingezeichneter Bereich in Abbildung 1a) kann ein Förster-Radius von $R_0 = 4.6$ nm abgeschätzt werden. Der Förster-Radius ist der Donor-Acceptor-Abstand, bei dem die Transfereffizienz 50 % beträgt ($E = 1 - F_{DA}/F_D$). Eine genauere Beschreibung dieses Zusammenhangs ist beispielsweise in Lit. [6] zu finden, wobei zur Berechnung von R_0 in erster Näherung von einem mittleren Dipolorientierungsfaktor von $\kappa^2 = 2/3$ ausgegangen wurde.^[16,17]

In Abbildung 1b sind die Fluoreszenzspektren der Nanokristall-Farbstoff-Komplexe mit Polymerkette (dunkelblau) und ohne Polymerkette (hellblau) als Abstandshalter aufgetragen und mit den Fluoreszenzspektren der reinen Nanokristalle (grün) und reinen Farbstoffe (rot) bei gleichen Anregungsbedingungen verglichen. Offensichtlich kommt es auch bei den Kombinationen aus Nanokristallen und Farbstoffen ohne Polymerkette zu einem Energietransfer, weil die Farbstoffe auch über die Aminogruppe oder sogar unspezifisch an die Nanokristall-Oberfläche binden können.^[18] Alle Nanokristall-Farbstoff-Komplexe wurden in einem Konzentrationsverhältnis Nanokristall/Farbstoff von 1:1 präpariert, wobei das molekulare Verhältnis anhand der Absorptionsspektren abgeschätzt wurde.^[19,20] Die Fluoreszenzspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm aufgenommen, bei der die Absorption der Nanokristalle als Donoren (grün) sehr stark, die der Farbstoffe als Acceptoren (rot) sehr gering ist (Abbildung 1a). Dadurch kommt es bei den isolierten Komponenten zu einer starken Nanokristall-Fluoreszenz und einer sehr schwachen Farbstoff-Fluoreszenz. Demgegenüber nimmt bei den Nanokristall-Farbstoff-Komplexen die Nanokristall-Fluoreszenz ab und die Farbstoff-Fluoreszenz zu, was ein deutliches Indiz für einen Energietransfer von den Nanokristallen auf die Farbstoffe ist.

Die Spektren in Abbildung 1 können zwar qualitativ mit einem FRET-Prozess erklärt werden, es ist aber schwierig,

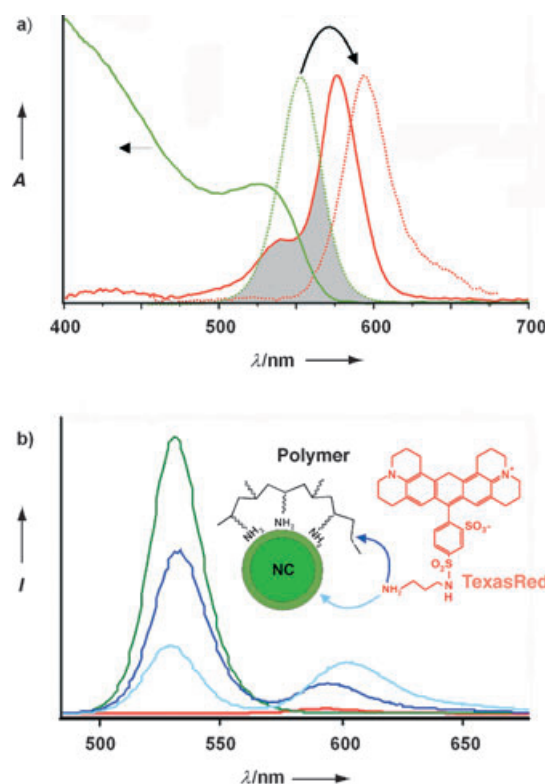


Abbildung 1. a) Absorptions- (durchgezogene Kurven) und Fluoreszenzspektren (unterbrochene Kurven) der Nanokristalle (NCs) (grün) und der Farbstoffe (rot) in Lösung. Der spektrale Überlapp der NC-Fluoreszenz (unterbrochen, grün) und der Farbstoff-Absorption (durchgezogen, rot) ist grau markiert. b) Fluoreszenzspektren der Nanokristalle (grün), Farbstoffe (rot), NC-Polymer-Farbstoff-Komplexe (dunkelblau) und NC-Farbstoff-Komplexe (hellblau) unter Anregung bei 488 nm. Die Farbstoff-Fluoreszenz kann nur bei den Komplexen beobachtet werden und wird auf den Energietransfer zurückgeführt.

quantitative Aussagen abzuleiten. Neben Unwägbarkeiten bei der Bestimmung des Förster-Radius R_0 hängt die aus den Spektren ableitbare Transfereffizienz auch von einer genauen Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse,^[6] der Spezifität

der Ankergruppen^[7,18] und sogar von der Reaktionszeit ab.^[21] Es zeigte sich beispielsweise, dass die gemessene Transfereffizienz in den ersten Minuten zunimmt, was vermutlich auf die diffusionskontrollierte Reaktion zwischen den Nanokristallen und den Farbstoffen zurückzuführen ist. Im weiteren Reaktionsverlauf sinkt die effektive Transfereffizienz im Verlauf von Stunden. Da gleichzeitig auch die Absorption der Farbstoffe abnimmt, ist dieser Prozess wahrscheinlich auf das photoinduzierte Ausbleichen der Farbstoffe zurückzuführen. Beim Vergleich der Nanokristall-Farbstoff-Komplexe mit und ohne Polymerlinker bewirkte das Polymer stets eine höhere Photostabilität der Farbstoffe. Unter der Annahme, dass die Oxidation der Farbstoffe durch einen photoinduzierten Elektronentransfer von den Nanokristallen auf die Farbstoffe verursacht wird,^[19] führt der Polymerabstandshalter zu einer räumlichen und energetischen Barriere für den Ladungstransfer. Gleichmaßen führen die Polymere als Abstandshalter allerdings auch zu einer geringeren FRET-Effizienz, was auch aus den Spektren in Abbildung 1 ersichtlich wird.

Zusätzlich dazu können die einzelnen Nanokristall-Farbstoff-Komplexe strukturell sehr unterschiedlich sein, was zu massiven Inhomogenitäten der Probe führen kann.^[22] Mit einem konfokalen Rastermikroskop untersuchten wir daher die Fluoreszenz einzelner Nanokristall-Farbstoff- und Nanokristall-Polymer-Farbstoff-Komplexe, die in dünnen Polymerfilmen eingebettet waren.^[23] In Abbildung 2a ist die über den gesamten Spektralbereich integrierte, örtlich aufgelöste Fluoreszenzintensität einzelner Nanokristall-Farbstoff-Komplexe ohne Polymerlinker dargestellt. Um den Energietransfer zu visualisieren, ist in Abbildung 2b das dichroitische Verhältnis $D = (I_{\text{NC}} - I_{\text{dye}}) / (I_{\text{NC}} + I_{\text{dye}})$ derselben Probenregion gezeigt. In den grünen Bereichen dominiert die Fluoreszenz der Nanokristalle, in den roten den des Farbstoffs. Da reine Farbstoffproben (ohne Nanokristalle) unter identischen Versuchsparametern keine detektierbare Fluoreszenz zeigten, werden die roten Bereiche in Abbildung 2b auf Farbstoffe zurückgeführt, die durch einen Energietransfer von den Nanokristallen angeregt wurden.

Offensichtlich enthält die Probe Strukturen, bei denen kein Energietransfer (grün) stattfindet. Dies ist im Wesentlichen auf die statistische Komplexbildung zurückzuführen, wonach ca. 37 % der Nanokristalle überhaupt keinen Farbstoff tragen, andererseits aber auch ca. 8 % mit mehr als zwei Farbstoffen verbunden sind und daher eine wesentlich höhere Transfereffizienz aufweisen.^[6] Weiterhin können die unterschiedlichen Transfereffizienzen auf unterschiedliche Ligandengeometrien,^[24] kleinere Aggregate oder die willkürliche Orientierung der Übergangsdipolmomente von Farbstoff und Nanokristall zueinander zurückgeführt werden.^[25] Bei einigen der fluoreszierenden Komplexe in Abbildung 2b wird beobachtet, dass der untere Teil rot und der obere grün ist. Da das Fluoreszenzbild zeilenweise von unten nach oben aufgebaut wird, lässt sich dieses Phänomen auf ein Ausbleichen der Farbstoffe während der Messung zurückführen. Dieser Effekt wurde nur bei den Nanokristall-Farbstoff-Komplexen ohne Polymerlinker beobachtet, was erneut die hohe Photostabilität der Nanokristall-Polymer-Farbstoff-Komplexe belegt. In allen anderen Aspekten zeigen die einzelnen Nanokristall-

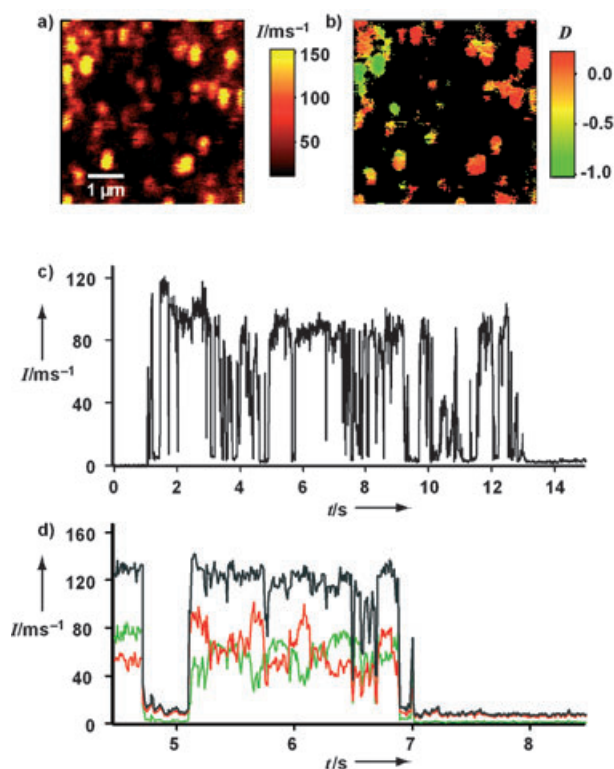


Abbildung 2. a) Fluoreszenzbilder und b) dichroitisches Verhältnis der Nanokristall-Farbstoff-Komplexe unter Anregung bei 488 nm (rot: hohe Intensität der Farbstoff-Fluoreszenz; grün: hohe Intensität der Nanokristall-Fluoreszenz); c) integrale transiente Fluoreszenzintensität eines einzelnen Nanokristall-Polymer-Farbstoff-Komplexes und d) Vergleich der integralen Intensität (schwarz) mit der Farbstoff-Fluoreszenz (rot) und der Nanokristall-Fluoreszenz (grün). Die Aus-Zeiten der Nanokristalle und Farbstoffe finden zeitgleich statt, die Transfereffizienz variiert während der An-Zeiten.

Polymer-Farbstoff-Komplexe ein ähnliches Fluoreszenzverhalten wie in Abbildung 2b.

Mithilfe der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie wurden zeitliche Fluktuationen der FRET-Effizienz an einzelnen Nanokristall-Farbstoff-Komplexen verfolgt. Wegen der hohen Photostabilität der Komplexe mit Polymerlinker wurden diese Experimente an den Nanokristall-Polymer-Farbstoff-Komplexen durchgeführt. Die transiente Gesamtintensität eines dieser Komplexe ist in Abbildung 2c abgebildet. Sie zeigt das typische Blinkverhalten, das auch bei einzelnen Nanokristallen ohne angekuppelte Farbstoffe beobachtet wird.^[26] Bei isolierten Nanokristallen werden die Aus-Zeiten auf eine sehr schnelle strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands zurückgeführt, vermutlich verursacht durch temporäre Überschussladungen im Nanokristall.^[26] Da dieser Desaktivierungsprozess ($\tau_{\text{nr}} \approx 100$ ps)^[27] viel schneller ist als der FRET-Prozess, dessen Zeitskala in der Größenordnung der Fluoreszenzlebensdauer liegt ($\tau_{\text{n}} \approx 10$ –30 ns),^[28,29] treten die Aus-Zeiten von Nanokristall und Farbstoff gleichzeitig auf. Die in Abbildung 2d aufgetragenen Verläufe der transienten Intensität des Donors und Acceptors zeigen, dass die Transfereffizienz sogar innerhalb eines An-Zustandes zeitlich variiert. Auch für diesen Effekt sind

mehrere Erklärungen denkbar, z. B. eine zeitliche Änderung der Abstände oder Orientierungen sowie spektrale Fluktuationen von Nanokristall und Farbstoff.

Wir haben einen vielseitigen Polymerliganden vorgestellt, der mit einer Vielzahl funktionaler Gruppen derivatisiert werden kann. Nach Anbindung von Farbstoffmolekülen konnten die erhaltenen Komplexe anhand ihres resonanten Fluoreszenzenergietransfers untersucht werden. Durch den Einbau von Polymerlinkern wurde die Photostabilität der Nanokristall-Farbstoff-Komplexe wesentlich erhöht, wodurch auch FRET-Experimente an isolierten Komplexen möglich wurden. In diesen Experimenten zeigten sich massive Inhomogenitäten innerhalb der Nanokristall-Farbstoff-Komplexe sowie dynamische Fluktuationen der energetischen Wechselwirkung, die von besonderer Bedeutung sind, wenn FRET-Experimente zur Bestimmung intermolekularer Abstände herangezogen werden.

Experimentelles

Synthese des Aminopolymers: 245 mg (1.45 mmol Wiederholungseinheiten) Poly(*N*-acryloyloxysuccinimid) wurden in 12 mL DMF gelöst und anschließend mit einer Lösung von 5.0 mg (0.007 mmol) Texas Red cadaverine in 4 mL DMF versetzt. Die erhaltene Lösung wurde 5 h bei 50 °C gerührt, mit einer Lösung von 136.5 mg (0.725 mmol) 1-Boc-1,4-diaminobutan in 4 mL DMF versetzt und weitere 5 h bei 50 °C gerührt. Nach der Zugabe von 2.0 mL Hexylamin wurde die Lösung weitere 16 h bei 50 °C gerührt, anschließend im Vakuum auf 5 mL eingedunstet und in Wasser gegeben. Nachdem das Polymer ausgefallen war, wurde die Lösung zentrifugiert und das Lösungsmittel dekantiert. Nach dem Trocknen wurden 286 mg eines roten Feststoffs erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.07 (CH₂ α zu NH), 2.48 (CH, Hauptgruppe), 1.47 (CH₂, Hauptgruppe), 1.40 (CH₃, Boc), 1.25 (CH₂, Seitengruppe), 0.85 ppm (CH₃, Hexyl).

Spaltung der Boc-Gruppe: Eine Lösung des Polymers in 30 mL Dichlormethan wurde mit 2.0 mL Trifluoressigsäure versetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt und mit 40 mL 2 N HCl versetzt. Nach Separation der Phasen wurde die organische Phase zweimal mit je 20 mL 2 N HCl extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden durch Zugabe von 4 N NaOH-Lösung auf pH 13 eingestellt. Nach dem Erhitzen fiel das Polymer in Form eines roten Feststoffs aus und wurde durch wiederholtes Rühren in heißem Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug 102 mg Polymer. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.11 (CH₂ α zu NH), 2.69 (CH, Hauptgruppe), 1.49 (CH₂, Hauptgruppe), 1.26 (CH₂, Seitengruppe), 0.86 ppm (CH₃, Hexyl).

Optische Charakterisierung: Konfokale Fluoreszenzbilder und Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem in Eigenbau erstellten Mikroskop aufgenommen. Hierzu wurden die Proben mit einem Piezoscanner (PhysikInstrumente) durch den Fokus eines hoch vergrößernden Mikroskop-Objektivs bewegt (100fach, NA = 1.4). Zirkular polarisiertes Laserlicht (λ = 488 nm, I = 200 W cm⁻²) wurde auf einen beugungslimitierten Punkt fokussiert und das eingesammelte Fluoreszenzlicht auf einer Avalanche-Photodiode (SPCM AQ-14 EG&G) abgebildet, wobei das Streulicht durch optische Filter unterdrückt wurde. Die Bilder bestehen aus 256 × 256 Pixeln und wurden mit einer Integrationszeit von 10 ms pro Pixel aufgenommen.

Eingegangen am 7. Oktober 2004

Online veröffentlicht am 17. März 2005

Stichwörter: Cadmiumselenid · Energietransfer · Farbstoffmarkierung · Nanokristalle · Polymerliganden

- [1] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
- [2] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41.
- [3] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [4] X. G. Peng, T. E. Wilson, A. P. Alivisatos, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 145.
- [5] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013.
- [6] A. R. Clapp, I. L. Medintz, J. M. Mauro, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 301.
- [7] Y. Ebenstein, T. Mokari, U. Banin, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 93.
- [8] D. M. Willard, L. L. Carillo, J. Jung, A. Van Orden, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 469.
- [9] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
- [10] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59.
- [11] W. Guo, J. J. Li, Y. A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3901.
- [12] S. Kim, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14652.
- [13] I. Potapova, R. Mruk, S. Prehl, R. Zentel, T. Basché, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 320.
- [14] <http://www.probes.com/servlets/product?item=2425>.
- [15] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4109.
- [16] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, M. G. Bawendi, *Nature* **1999**, *399*, 126.
- [17] J. Matensson, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 449.
- [18] F. Patolsky, R. Gill, Y. Weizmann, T. Mokari, U. Banin, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13918.
- [19] O. Schmelz, A. Mews, T. Basché, A. Herrmann, K. Müllen, *Langmuir* **2001**, *17*, 2861.
- [20] W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 2854.
- [21] P. L. T. M. Frederix, E. L. de Beer, W. Hamelink, H. C. Gerritsen, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6793.
- [22] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1243.
- [23] C. G. Hübner, G. Zumofen, A. Renn, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 093903.
- [24] S. F. Wuister, A. van Houselt, C. D. M. Donegá, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3029.
- [25] T. Vosch, M. Cotlet, J. Hofkens, K. van der Biest, M. Lor, K. Weston, P. Tinnefeld, M. Sauer, L. Latterini, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6920.
- [26] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Nature* **1996**, *383*, 802.
- [27] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, C. Flyzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* **1987**, *4*, 5.
- [28] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, A. Mews, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 137401.
- [29] B. R. Fisher, H. J. Eisler, N. E. Stott, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 143.