

Nanokristalle mit variablen Ladungsträgerakzeptoren: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Metallionenbeladung**

Jessica Völker, Xiaoyin Zhou, Xuedan Ma, Sandra Flessau, Hengwei Lin, Michael Schmittel und Alf Mews*

Hableiternanokristalle (NKS) sind stabile anorganische Chromophore, die eine effiziente breitbandige Absorption mit einer schmalen Bande im Fluoreszenzspektrum kombinieren. Ein großes Potenzial der NKS liegt daher in Anwendungsbereichen für photoaktive Systeme, z.B. Biomarker,^[1] Solarzellen,^[2,3] Leuchtdioden^[4] und Sensorsysteme.^[5-7] Die meisten dieser Anwendungen beruhen auf einer Veränderung der Fluoreszenzwellenlänge und somit auf unterschiedlichen Partikelgrößen. Speziell Sensorsysteme nutzen eine Veränderung der Fluoreszenzintensität, die bei NKS im wesentlichen von deren Oberflächenbeschaffenheit bestimmt ist: Da die Fluoreszenz durch die Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren (Exzitonen) innerhalb des Kerns entsteht, wird ihre Intensität durch den Transfer einer positiven oder negativen Ladung zu oberflächengebundenen Liganden verringert. Dieser Prozess, der einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) voraussetzt, ist damit durch die relative energetische Lage der elektronischen NKS-Niveaus und der Liganden-Molekülorbital (MOs) bestimmt.

Seit einigen Jahren ist bekannt, dass Liganden die Fluoreszenz von NKS erhöhen oder verringern können. Zum Beispiel wird bei CdSe-NKS, die nach Standardmethoden in Trioctylphosphinoxid (TOPO)^[8] hergestellt werden, die Fluoreszenzintensität durch einen Austausch der TOPO-Liganden gegen Amine erhöht,^[9] während ein Ersetzen gegen Thiole zur Fluoreszenzlösung führt.^[10] Für vergleichbar synthetisierte CdTe-NKS wird das umgekehrte Verhalten beobachtet: Ligandaustausch von TOPO gegen Thiole führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität.^[10] Im Fall der Fluoreszenzabnahme bei Ligandaustausch erfolgt vermutlich ein Ladungstransfer eines durch Bestrahlung erzeugten positiven Lochs vom Valenzband (VB) der NKS zum höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) der Liganden.^[10]

Wir haben nun die elektronische Wechselwirkung von NKS und Liganden mit optischen und elektrochemischen Messungen im Detail untersucht. Dazu wurden CdSe- und CdTe-NKS vergleichbarer Größe mit verschiedenen Liganden, wie dem in Abbildung 1 gezeigten Phenanthrolin-Ligand

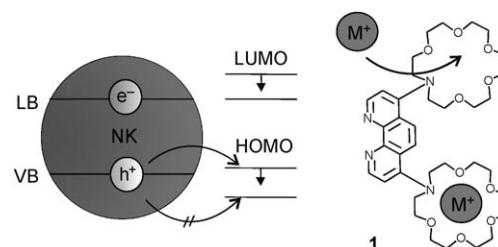


Abbildung 1. Der Ligand **1**, angebunden an einem CdTe-NK. Durch Beladung der Kronenethergruppen der gebundenen Liganden mit Ionen wird der Lochtransfer vom photoangeregten CdTe-NK unterbunden, sodass die Emission verstärkt wird. VB = Valenzband, LB = Leitungsband.

kombiniert. Änderungen der jeweiligen NKS-Fluoreszenzintensitäten wurden mit den Energieniveaus der NKS und Liganden verglichen, die durch Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt wurden. Anhand des Phenanthrolin-Liganden **1**, bei dem durch Beladung mit Metallionen eine Verschiebung des Oxidationspotential hervorgerufen werden kann, konnten wir zeigen, dass der PET-Prozess zwischen den NKS und den oberflächengebundenen Liganden durch die Zugabe von Metallionen beeinflusst wird. Dies führt zu einer Änderung der Fluoreszenz des Nanokristall-Ligand-Hybridsystems in Gegenwart von Metallionen.

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 2 a und b zeigen deutlich, dass Octadecylamin(ODA)-Liganden für CdSe-NKS zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität und für CdTe-NK zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität führen. Außerdem ist zu erkennen, dass Thiol-Liganden wie Dodecylthiol (DT) oder Mercaptopropionsäure (MPA) die Fluoreszenz der CdSe-NKS verringern, während diese bei Anlagerung an CdTe-NKS im Vergleich zu TOPO-Liganden erhöht wird. Die Änderungen der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Liganden können anhand von Abbildung 2 c nachvollzogen werden, in der die CV-Messungen der NKS und der Liganden dargestellt sind. Die anodischen Signale (positive Werte) geben die Valenzbänder der NKS und die entsprechenden HOMO-Niveaus der Moleküle wieder, während die kathodischen Signale (negative Werte) vom Leitungsband der NKS resultieren. Zusammenfassend zeigt sich, dass die experimentell bestimmten HOMO-Niveaus der Thiole (PA und

[*] J. Völker, X. Zhou, X. Ma, S. Flessau, Prof. A. Mews
Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
und Interdisziplinäres Nanowissenschafts-Centrum Hamburg
Grindelallee 117, 20146 Hamburg (Deutschland)
Fax: (+49) 40-42838-7727
E-Mail: mews@chemie.uni-hamburg.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-hamburg.de/pc/mews/index.html>

Dr. H. Lin, Prof. M. Schmittel
Institut für Organische Chemie der Universität Siegen
Adolf-Reichwein-Straße 2, 57076 Siegen (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001441> zu finden.

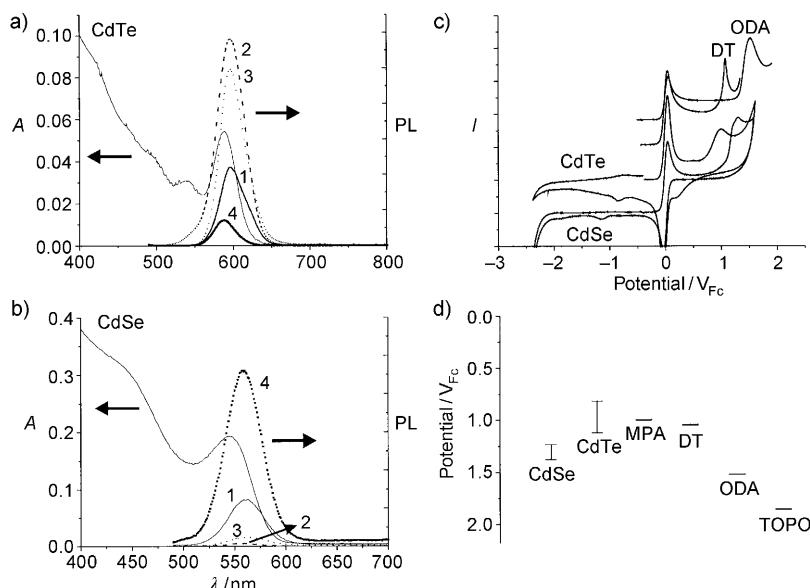


Abbildung 2. a,b) UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von CdTe-NKs (a) und CdSe-NKs (b) mit den Liganden TOPO (1), MPA (2), DT (3) und ODA (4). c) Typische Cyclovoltammogramme von CdSe- und CdTe-NKs, aufgebracht auf Pt-Elektroden, im Vergleich mit Cyclovoltammogrammen der reinen Liganden in Lösung. d) Vergleich der VB-Energieniveaus für einige CdSe- und CdTe-NK-Proben und der HOMO-Niveaus von ODA, MPA, DT und TOPO. Die Potentialwerte in V sind relativ zu Fc/Fc^+ angegeben (V_{Fc}).

DT energetisch zwischen den Valenzbändern der CdSe- und CdTe-NKs liegen (Abbildung 2d). Die Fehlerbalken der gemessenen NK-Werte sind teilweise auf die Größenverteilung der unterschiedlichen NK-Proben zurückzuführen (siehe auch Abbildung 4b). Zusätzliche Parameter wie Abscheidungsbedingungen der NKs auf die Elektroden, NK-Konzentrationen, Elektrolytlösungen, Aufnahmegeschwindigkeit der Cyclovoltammogramme oder Alterung der NKs können die CV-Ergebnisse ebenfalls beeinflussen.^[11-13] Trotz dieser Unsicherheiten ist zu erkennen, dass die HOMO-Niveaus der Thiole im selben energetischen Bereich wie die Valenzbandkanten der CdTe-Partikel liegen, während die VBs der CdSe-NKs deutlich unterhalb der HOMOs der Thiole liegen. Daher ist die selektive Fluoreszenzlösung wahrscheinlich durch einen Ladungstransfer des positiven Lochs vom VB der NKs zum HOMO der Liganden zu erklären, was zum Beispiel im Fall der CdSe-NKs mit Thiolen beobachtet wird.

Allerdings soll an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass die hier gezeigten CV-Messungen nur die Redoxpotentiale der isolierten Komponenten zeigen. Theoretisch sollte es jedoch aufgrund der Anbindung von Liganden auf die NK-Oberflächen zur Bildung neuer Energiezustände kommen.^[14,15] Allerdings haben neuere theoretische Studien gezeigt, dass das Anbringen von Thiolen auf kleine CdSe-Cluster tatsächlich zu Energiezuständen führt, die im Wesentlichen den Schwerelorbitalen der isolierten Liganden zugeordnet werden können. Diese liegen energetisch über den Se4p-Orbital der Cluster und können daher als Akzeptoren für die in den CdSe-NKs erzeugten positiven Löcher agieren.^[16] Zusätzlich zeigte diese Studie am Beispiel von CdSe-Clustern mit Ammoniak nur eine geringe Veränderung

der Molekülorbitale bei Anlagerung an die NKs. Während die Details der elektronischen NK-Ligand-Wechselwirkung somit Gegenstand aktueller theoretischer Studien sind, ist es in erster Näherung gerechtfertigt, den Ladungstransferprozess zwischen Nanokristallen und daran angelagerten Liganden auf der Basis der Redoxniveaus der isolierten Komponenten zu diskutieren.

In diesem Sinne kann umgekehrt auch die Fluoreszenzintensität der NKs genutzt werden, um eine Verschiebung der Redoxniveaus der oberflächengebundenen Liganden zu erfassen. Wenn zum Beispiel ein chemisches Signal das Redoxpotential eines Liganden verändert, sollte dies zu einer Veränderung der NK-Fluoreszenz führen. In dieser Arbeit haben wir uns eines Oberflächenrezeptors für NKs bedient, der bereits sein Potential für die Registrierung von Metallionen in einem molekularen optischen Sensor gezeigt hat.^[17] Iridium(III)- oder Ruthenium(II)-Komplex des in Abbildung 1 gezeigten Kronenether-Liganden 4,7-Di(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecyl)1,10-phenanthrolin (**1**) konnten zur selektiven und quantitativen Analyse für Pb^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen eingesetzt werden. Da die Komplexbildung mit Ionen zu einer Verschiebung der Redoxpotentiale und zu einer Änderung der optischen Eigenschaften führt, konnte ein molekulares Nachweissystem entwickelt werden, das UV/Vis-, PL-, CV- und ECL-Detektionskanäle kombiniert.^[18] Hier haben wir dieselben Moleküle von **1** als Oberflächenliganden genutzt, da in einer vorherigen Arbeit bereits gezeigt worden war, dass sich ein Diazaperylen-Ligand mit ähnlichen Bindungsgruppen an NK-Oberflächen anbringen lässt.^[19] Die Verschiebung der Redoxpotentiale wurde in dieser Arbeit durch Komplexierung von Ba^{2+} -Ionen in den Kronenethergruppen realisiert.

Zuerst wurden verschiedene Strategien entwickelt, um den Ligand **1** an die CdSe- und CdTe-Oberflächen anzubinden. Der Prozess wurde einerseits durch UV/Vis-, PL- und NMR-Spektroskopie (siehe die Hintergrundinformationen) und andererseits anhand der Löslichkeitsänderung bei der Bildung der NK-Ligand-Komplexe untersucht. Die Einstellung der benötigten Konzentrationen von NKs und Liganden erfolgte anhand der entsprechenden UV/Vis-Absorptionsquerschnitte.^[20] Ein eleganter Weg zur Präparation der NK-Ligand-Komplexe ist die Phasentransferreaktionen, wobei Methanol als Lösungsmittel für den Ligand **1** und Hexan als Lösungsmittel für die NKs dienen kann. Wenn die in Hexan gelösten Nanokristalle mit TOPO mit einer Lösung von **1** in Methanol gemischt werden, so kommt es nach einigen Minuten zu einem Transfer der NKs mit gebundenem Ligand **1** in die Methanolphase. Der Grund dafür liegt in der Polaritätsänderung der NKs nach dem Anbinden der Liganden.^[21] Diese Methode funktioniert allerdings nur mit einem 50-fachen Überschuss an **1** in Methanol, sodass stets eine Mischung von **1** und den NK-**1**-Komplexen erhalten wird.

7018 www.anwiede.de © 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7017–7020

Als Alternative haben wir daher Experimente zum Ligandenaustausch in Chloroform durchgeführt, das ein gutes Lösungsmittel für NKs mit TOPO, NKs mit **1** und den Ligand **1** ist. Weil NKs mit **1** unlöslich in Heptan sind, der freie Ligand **1** aber in einer Mischung aus Heptan und Chloroform löslich ist, können die NKs mit **1** durch Zugabe von Heptan ausgefällt werden. Durch Aufreinigung können diese NK-**1**-Komplexe daher separiert und in Methanol oder Chloroform gelöst werden. Die zugehörigen ^1H -NMR-Spektren zeigen charakteristische Verschiebungen und Verbreiterungen der Protonensignale für **1** nach Anlagerung an die NK-Oberfläche (siehe die Hintergrundinformationen). Durch Integration der Signalintensitäten der freien und der gebundenen Liganden wurde ermittelt, dass bis zu 30 Moleküle von **1** (abhängig von der Partikelgröße) an die Oberfläche der CdSe- und CdTe-NKs anbinden können. Diese Zahl stimmt gut mit dem geometrisch abgeschätzten Platzbedarf von 1 nm^2 für ein aufrecht stehendes Ligandmolekül **1** auf der Oberfläche der NKs überein. Wenn geringere **1**/NK-Verhältnisse in Chloroform eingestellt werden, binden die Liganden quantitativ an die NK-Oberflächen, was eindeutig am Fehlen von Signalen für den freien Ligand **1** in den ^1H -NMR-Spektren zu erkennen ist. In den folgenden Experimenten wurden **1**/NK-Verhältnisse von 5:1 und 10:1 in Chloroform gewählt.

Abbildung 3 zeigt die Entwicklung der PL-Spektren von CdSe- und CdTe-NKs nach dem Anbinden von **1** und der anschließenden Zugabe stöchiometrischer Mengen von Bariumionen (zwei Ba^{2+} -Ionen pro Ligand **1**). In den Abbildungen 3a–d werden zur Übersicht nur die Absorptionspektren für NKs mit TOPO gezeigt, während die Fluoreszenzspektren die NK-Fluoreszenz nach verschiedenen

Schritten der Oberflächenmodifikation wiedergeben. Für die Anregung wurde eine Wellenlänge von 460 nm gewählt, um lediglich die dort absorbierenden NKs anzuregen (siehe auch die Hintergrundinformationen). In Abbildung 3a und b sind die Spektren der 2.5 nm und 3 nm großen CdSe-NKs gezeigt. Man erkennt eindeutig, dass die Fluoreszenzintensität nach Anbinden des Liganden **1** verringert wird und nach weiterer Zugabe von Ba^{2+} -Ionen abermals abnimmt. Diese Änderung ist unabhängig von der Größe der CdSe-Partikel. Gleichermaßen nimmt die Fluoreszenzintensität für kleine CdTe-NKs (2.5 nm) nach Zugabe von **1** ab, wobei diese Abnahme nach weiterer Zugabe von Bariumionen verstärkt wird (Abbildung 3c). Größere CdTe mit einem Durchmesser über 3 nm verhalten sich deutlich anders. Zunächst wird ebenfalls eine Abnahme der Fluoreszenzintensität nach Anbinden des Liganden **1** beobachtet, jedoch verstärkt die Zugabe von Ba^{2+} -Ionen die Fluoreszenz (Abbildung 3d). Dieser Größeneffekt wurde mehr als zehn Mal für verschiedene Proben reproduziert und konnte ebenfalls beobachtet werden, wenn die Liganden **1** bereits vor dem Anbinden an die NKs mit Ba^{2+} -Ionen beladen wurden. Fluoreszenzlebensdauermessungen dieser CdTe-NKs (siehe die Hintergrundinformationen) zeigen eine Kombination von statischer und dynamischer Fluoreszenzlösung, das heißt, sowohl die Fluoreszenzlebensdauer als auch die Anfangsfluoreszenzintensität wird durch die Oberflächenmodifizierung beeinflusst. Ferner wurde anhand der Änderung der Fluoreszenzintensität nach Zugabe von **1** und Bariumionen zu NK-Lösungen beobachtet, dass der Ligandenaustausch und die Bariumkomplexierung in unterschiedlichen Zeiträumen stattfinden. Die Ursachen dafür liegen möglicherweise in einem komplizierten Anlagerungsmechanismus der Liganden an die NKs sowie der Beladung der Liganden **1** mit Ba^{2+} -Ionen (siehe die Hintergrundinformationen).

In Abbildung 4 sind schließlich CV-Messungen zweier unterschiedlich großer CdTe-NKs mit Messungen an Ligand **1** (mit und ohne Bariumionen) verglichen. Die anodischen Peaks der Liganden werden durch Beladung des Kronenethers mit Bariumionen von 0.8 V_{Fc} zu $(1.06 \pm 0.01)\text{ V}_{\text{Fc}}$ verschoben. Da das VB der CdSe-NKs im Bereich von $1.2\text{--}1.4\text{ V}_{\text{Fc}}$ liegt (siehe Abbildung 2d), wird die Fluoreszenz dieser Partikel in beiden Fällen verringert. Dagegen werden für 2.5 nm (3.0 nm) CdTe-NKs Potentiale von $1.0\text{--}1.15\text{ V}_{\text{Fc}}$ ($0.8\text{--}1.0\text{ V}_{\text{Fc}}$) gemessen. Wie schon erwähnt, sind die Fehler der Messung experimentell begründet. Dennoch ist ersichtlich, dass die Beladung des Aza-Kronenethers mit Bariumionen zu einer Verschiebung des Oxidationspotentials in einen Bereich unterhalb des VBs der größeren CdTe-NKs führt. Durch diese Verschiebung wird der PET-Prozess in Gegenwart von Ba^{2+} -Ionen unterbunden. Demzufolge wird die Fluoreszenzintensität der größeren CdTe-Partikel erhöht.

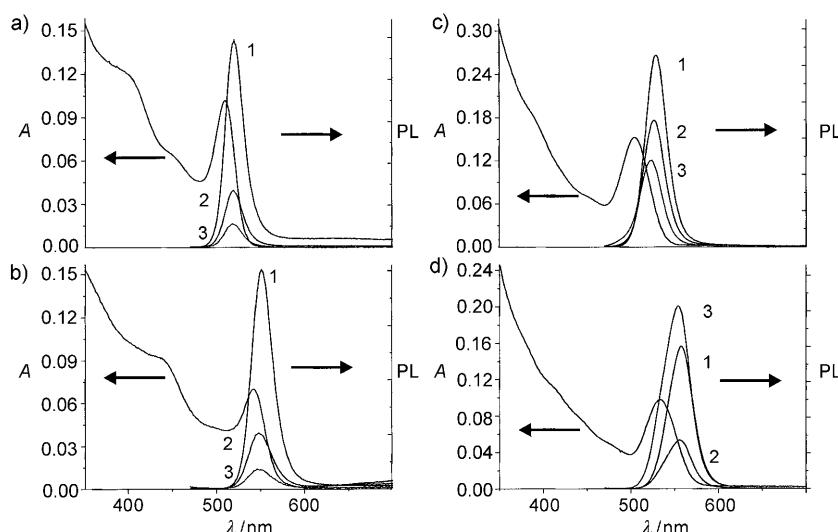


Abbildung 3. UV/Vis- und PL-Spektren ($\lambda_{\text{ex}} = 460\text{ nm}$) von CdSe- und CdTe-NKs nach verschiedenen Oberflächenmodifikationen: a,b) CdSe-NKs mit einem Durchmesser von 2.5 nm (a) und 3 nm (b) mit TOPO-Liganden (1) und nach Zugabe von Ligand **1** (2) und stöchiometrischen Mengen an Ba^{2+} -Ionen (3). Die zugehörigen Fluoreszenzintensitäten nehmen jeweils ab. c,d) CdTe-NKs mit einem Durchmesser von 2.5 nm (c) und 3 nm (d) mit TOPO-Liganden (1) und nach Zugabe von Ligand **1** (2) und stöchiometrischen Mengen an Ba^{2+} -Ionen (3). Ähnlich der Situation in (a) und (b) nimmt die PL-Intensität in (c) und (d) nach der Zugabe von **1** ab. Während die Zugabe von Ba^{2+} -Ionen eine weitere Abnahme der PL-Intensität für kleine CdTe-NKs (c) bewirkt, wird diese für größere CdTe-NKs (d) erhöht.

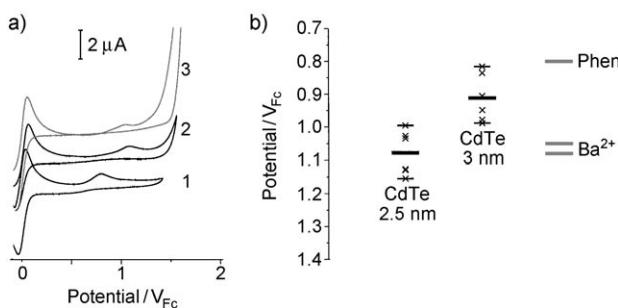


Abbildung 4. a) CV-Kurven für den reinen Ligand **1** in Lösung (1), für **1** mit einem Ba^{2+} -Ion (2) und für **1** mit mehr als zwei Ba^{2+} -Ionen im Durchschnitt (3). b) Vergleich der VB-Energieniveaus verschieden großer CdTe-NPs und der HOMO-Niveaus des Liganden **1** mit und ohne Ba^{2+} -Ionen.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Fluoreszenzintensität von Halbleiternanokristallen von den elektronischen Wechselwirkungen zwischen den anorganischen NK-Kernen und den daran gebundenen Liganden abhängt. Wir haben einen Rezeptorliganden vorgestellt, dessen Oxidationspotential durch Ionenkomplexierung manipuliert werden kann. Dieser Prozess führt zu einer Veränderung der elektronischen Wechselwirkungen und demzufolge zu einer Änderung der NK-Fluoreszenz. In Einklang mit den großenabhangigen Eigenschaften von CdTe-NPs konnten wir zeigen, dass kleinere und größere NKs unterschiedlich auf die Gegenwart von Ba^{2+} -Ionen reagieren. Dieses Prinzip kann als erster Schritt in Hinblick auf die Entwicklung eines Metallionensensors gesehen werden, der auf der Fluoreszenz von Nanokristallen beruht. Zu diesem Zweck könnten Variationen der NK-Materialien oder der Partikelgröße genutzt werden, um in Verbindung mit diversen funktionellen Liganden Muster mit unterschiedlich empfindlichen Bereichen zu entwickeln, über die eine Vielzahl von Ionen gleichzeitig detektiert werden könnte.

Experimental Section

Die Synthesebedingungen für CdSe-^[22] und CdTe-NK^[20] beruhen auf Methoden von Peng et al.: Für die Synthese von CdSe-NPs wurden CdO (0.0514 g, 0.400 mmol), TDPA (0.2240 g, 0.805 mmol) und TOPO (4.0 g) verwendet, während bei der Synthese von CdTe-NP CdO (0.0514 g, 0.0400 mmol), TDPA (0.2240 g, 0.802 mmol) und TOPO (1.0 g) in ODE (15 mL) angesetzt wurden. Alle Reagentien wurden 30 Minuten in einem Dreihalskolben bei 80°C entgast. Der Austausch der TOPO-Liganden gegen MPA, ODA oder DT erfolgte nach Standardmethoden. Für das Anbinden der Liganden **1** wurden die Lösungen der NKs und des Liganden **1** vermischt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor UV/Vis- und PL-Spektren aufgenommen wurden. Nach der Zugabe der Ba^{2+} -Ionen wurde die Lösung weitere 4 Stunden gerührt, bevor UV/Vis- und PL-Spektren

aufgenommen wurden. Die CV-Messungen wurden mit einer Platin-Arbeitselektrode mit Fc/Fc⁺ als Referenzsystem in Acetonitril (0.1 M NnBu_4PF_6) durchgeführt. Während die Liganden in der Elektrolytlösung gelöst wurden, wurden die NKs an der gereinigten Elektrode abgeschieden und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ direkt vermessen.

Eingegangen am 10. März 2010,
veränderte Fassung am 29. April 2010
Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: Elektrochemie · Halbleiter · Ligandeneffekte · Nanokristalle · Quantenpunkte

- [1] A. P. Alivisatos, W. W. Gu, C. Larabell, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2005**, *7*, 55.
- [2] W. Ma, J. M. Luther, H. M. Zheng, Y. Wu, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1699.
- [3] A. C. Arango, D. C. Oertel, Y. F. Xu, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 860.
- [4] V. Wood, M. J. Panzer, J. E. Halpert, J. M. Caruge, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3581.
- [5] C. Xu, E. Bakker, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3716.
- [6] H. Q. Yao, Y. Zhang, F. Xiao, Z. Y. Xia, J. H. Rao, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4346.
- [7] L. Y. Wang, R. X. Yan, Z. Y. Hao, L. Wang, J. H. Zeng, H. Bao, X. Wang, Q. Peng, Y. D. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6054.
- [8] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [9] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207.
- [10] S. F. Wuister, C. D. Donega, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17393.
- [11] E. Kuçur, W. Bucking, T. Nann, *Microchim. Acta* **2008**, *160*, 299.
- [12] S. K. Poznyak, N. P. Osipovich, A. Shavel, D. V. Talapin, M. Y. Gao, A. Eychmuller, N. Gaponik, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1094.
- [13] M. Soreni-Harari, N. Yaacobi-Gross, D. Steiner, A. Aharoni, U. Banin, O. Millo, N. Tessler, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 678.
- [14] S. Pokrant, K. B. Whaley, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *6*, 255.
- [15] E. Rabani, B. Hetenyi, B. J. Berne, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5355.
- [16] C. Liu, S. Y. Chung, S. Lee, S. Weiss, D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174705.
- [17] M. Schmittel, H. W. Lin, E. Thiel, A. J. Meixner, H. Ammon, *Dalton Trans.* **2006**, 4020.
- [18] M. Schmittel, H. W. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 893.
- [19] O. Schmelz, A. Mews, T. Basche, A. Herrmann, K. Mullen, *Langmuir* **2001**, *17*, 2861.
- [20] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo, X. G. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854.
- [21] I. Potapova, R. Mruk, S. Prehl, R. Zentel, T. Basche, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 320.
- [22] Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183.