

点亮纳米科学的量子点 ——2023年诺贝尔化学奖浅谈

孙聆东*, 王颖霞*

北京分子科学中心, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 随着化学学科的发展, 人们能够制备出的化合物种类越来越多, 对物质的研究也遍及不同的尺度: 从宏观到微观以及二者之间的介观——通常在纳米量级。在纳米尺度上, 很多材料的性质表现出与尺寸之间的关联效应, 量子点就是其中最典型的代表。量子点指尺寸与其激子波尔半径相近时表现出尺寸依赖的量子效应的一类半导体, 在保持组成不变的前提下, 通过尺寸调控就可以改变其带隙以及相应的吸收和发射光谱。这一特性为半导体纳米材料的研究与应用带来了新的机遇。2023年诺贝尔化学奖授予量子点的工作, 赞扬其点亮纳米科学。本文主要围绕三位获奖科学家的工作, 从量子点的发现和合成的研究历程出发, 对相关的科学发展和事件做简要的总结和评述。

关键词: 量子尺寸效应; 量子点; 纳米科学; 合成化学

中图分类号: G64; O6

Quantum Dots: Light up Nanoscience — A Brief Introduction to the Nobel Prize in Chemistry 2023

Lingdong Sun*, Yingxia Wang*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

Abstract: With the advancement of the field of chemistry, the synthesis of an increasingly diverse range of compounds has become feasible. The study of substances now encompasses various scales: from macroscopic to microscopic, often extending into the mesoscopic domain, typically at the nanoscale. At the nanometer scale, many materials manifest size-dependent effects, with quantum dots standing out as the most prominent representative. Quantum dots denote a class of semiconductors that exhibit size-dependent quantum effects when their dimensions closely approach the exciton Bohr radius. Through meticulous size control while preserving a consistent chemical composition, it is plausible to modulate the bandgap along with the accompanying absorption and emission spectra. This characteristic brings new opportunities for the research and application of semiconductor nanomaterials. The 2023 Nobel Prize in Chemistry was awarded to quantum dots and claimed that they light up nanoscience. Combining the three Nobel laureates' work, this article embarks upon the historical trajectory of the discovery and synthesis of quantum dots, offering a concise overview of the pertinent scientific achievements.

Key Words: Quantum size effect; Quantum dots; Nanoscience; Synthesis chemistry

收稿: 2023-11-20; 录用: 2023-11-30; 网络发表: 2023-12-11

*通讯作者, Emails: sun@pku.edu.cn (孙聆东); yxwang@pku.edu.cn (王颖霞)

基金资助: 国家自然科学基金(22031002, 21931001, 21927901)

在物质科学领域，原子、分子通过化学键或分子间作用形成各种物质，科学家们着迷于像搭积木一样将它们组装成具有特定结构、功能的物质，并期待能操控一个个原子。1959年12月29日，新的一年即将到来，有着“物理学顽童”之称科学家理查德·菲利普斯·费曼在美国物理学年会发表了题目为“*There's plenty of room at the bottom*”的演讲，畅想了在一枚只有十六分之一英寸的针尖上读写24卷《大英百科全书》的技术，激发起人们对介观尺度(1–100 nm)研究的热情。

20世纪70年代，通过单原子层的沉积可以在纳米尺度上控制每层的组成和厚度制备量子阱超晶格，日本科学家也第一次提出并使用了“纳米技术”一词，纳米科学逐渐发展成为一个独立但又与化学、物理、材料等学科高度交叉的领域，吸引了许多优秀的化学家、物理学家、数学家、材料学家等从不同的视角发掘着这片沃土。40多年前，“量子点(Quantum Dots, QDs)”的发现成为该领域发展过程的一个里程碑^[1]。2023年诺贝尔化学奖授予莫吉·巴文迪(Moungi G. Bawendi)，路易斯·布鲁斯(Louis E. Brus)和阿列克谢·伊基莫夫(Aleksey Yekimov)(图1)，以表彰他们在“发现和合成量子点”中所做的贡献^[2]。此文中我们主要参考这几位科学家的工作，对相关的科学发展背景和重要物理和化学进展进行简要的总结和评述。

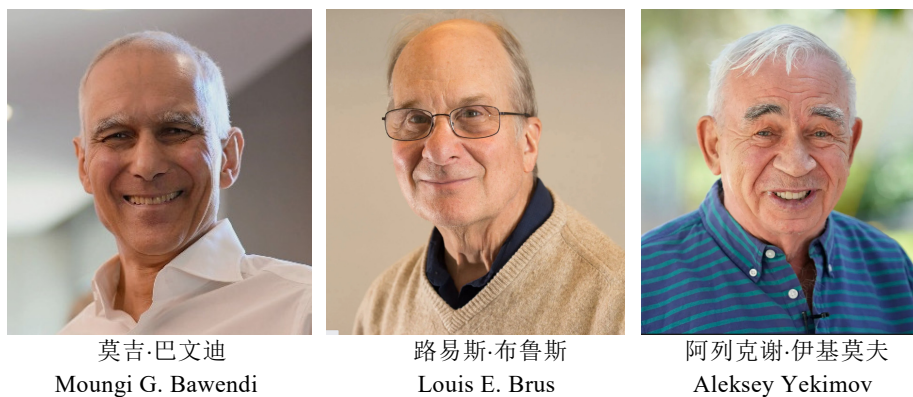


图1 2023年诺贝尔化学奖获得者

1 点亮纳米科学的代表人物

巴文迪是一位突尼斯裔美国化学家，1961出生于法国巴黎，在法国、突尼斯和美国长大。他的父亲先后在普渡大学和加州大学圣地亚哥分校任教，是一位杰出的数学家。他于1982年和1983年在哈佛大学获得学士和硕士学位，1988年于芝加哥大学获博士学位，随后加入贝尔实验室从事博士后研究，其间在布鲁斯指导下开展纳米材料、量子点的制备和光物理研究，奠定了高质量纳米晶和量子点合成的基础。1990年任教于麻省理工学院，现任教授。

布鲁斯是一位美国化学物理学家。1943年出生于美国俄亥俄州克利夫兰，获海军预备役训练团奖学金进入莱斯大学学习，1965年获化学物理学学士学位，1969年获美国哥伦比亚大学化学物理学博士学位。毕业后，他返回美国海军服役，驻扎在华盛顿特区，担任美国海军研究实验室的科学参谋。1973年退役后，他在新泽西州默里山的AT&T贝尔实验室担任研究员，直到1996年加入哥伦比亚大学化学系。1998年，他担任美国国家科学基金会材料研究科学与工程中心复杂薄膜研究小组的科学主管，2009年至2014年，担任美国能源部能源前沿研究中心的联合主任。

伊基莫夫是俄罗斯物理学家。1945年出生于前苏联列宁格勒(现俄罗斯圣彼得堡)，1967年毕业于列宁格勒国立大学(现圣彼得堡大学)，获学士学位。1974年在前苏联科学院(现俄罗斯科学院)艾菲物理技术研究所获物理副博士学位，随后在位于列宁格勒的瓦维洛夫国立光学研究所工作。1999年任美国纳米晶体技术公司首席科学家。

2 神奇迷人的尺寸效应

量子点是一种粒径约1–10 nm的零维纳米晶体，常见的量子点体系有I–VII、II–VI、III–V、VI–VI族元素形成的半导体材料及其复合体系，例如CuCl、ME (M = Zn, Cd; E = S, Se, Te)等。量子点具有组成可调变、亮度高和稳定性好的发光特性，在生命科学、光电子器件、显示技术等方面都具有广泛的应用。量子点与体相材料具有相同的组成和结构，但性质不仅依赖于体相材料，也与尺寸密切相关。

在获得半导体纳米晶尺寸依赖性的光学特性实验证据之前，理论上对此已有预测。20世纪初量子力学的发展为固体材料中电子运动规律的研究提供了强有力的理论方法，在此基础上发展出固体的能带理论和半导体物理。量子力学教材中的“箱势阱”模型描述了一个量子力学粒子，如电子，被限制在一个与粒子的德布罗意波长相当尺寸的势阱中，其波函数允许的本征态能量依赖于势阱尺寸 L ，其能量量子化间隔 ΔE 正比于 $1/L^2$ 。1937年，弗勒利希(Fröhlich)研究金属的自由电子气问题时就提出了材料性质取决于颗粒尺寸的观点；朗道(Landau)、利夫希茨(Lifshitz)和科塞维奇(Kosevich)等科学家先后对这种尺寸效应做了进一步的理论研究。1963年，桑多米尔斯基(Sandomirskii)提出，与金属相比，半导体具有更小的有效电子质量、更大的德布罗意波长，应该更容易观察到尺寸效应，并应表现出粒子尺寸减小而导致的半导体带隙增加以及随之而来的光学吸收边移动的效应。但这一预测当时没有得到实验上的验证。

1979年，伊基莫夫在瓦维洛夫国立光学研究所着手研究掺杂在玻璃中的胶体粒子的化学组成以及它们的生长机制。众所周知，有着千年历史的欧洲玻璃制作工艺中，通常添加金属盐或氧化物等使玻璃着色，在建筑物装饰、教堂玻璃窗户上广泛使用，呈现出美丽的色泽，然而这漂亮颜色背后的科学道理却掩映在光芒之中未能明晰。伊基莫夫在攻读物理学博士过程中受到了系统的半导体理论和技术训练，他和同事测试了高于基体溶解度极限的氯化亚铜在硅酸盐玻璃中的吸收光谱，在4.2 K下发现了与氯化亚铜薄膜相似的激子吸收。通过改变热处理温度和时间控制玻璃中的氯化亚铜晶体的平均尺寸，他们观察到氯化亚铜激子吸收位置随其晶体尺寸减小而蓝移这一重要的现象。伊基莫夫关于玻璃中氯化亚铜量子尺寸效应的研究于1980年发表在前苏联玻璃物理化学相关的期刊上^[3]。为了使论文能通过评审，他们以“微晶”命名所研究的氯化亚铜粒子^[3,4]，明确指出存在于传统玻璃工艺中的分立纳米颗粒可观察到量子尺寸效应^[5]。

也是在20世纪70年代，半导体的光电化学研究引人瞩目，科学家期望利用半导体的光生载流子驱动化学反应。硫化镉^[6]、氧化锌和二氧化钛等纳米晶的电子、空穴的光物理和表面氧化还原化学等体系的研究备受关注。1983年，布鲁斯和同事在研究硫化镉时，意外发现了纳米颗粒的量子尺寸效应。他们在苯乙烯/马来酸酐共聚物存在的溶液中制备出很小的硫化镉颗粒，得到硫化镉胶体溶液。放置几天后，他们发现胶体溶液的吸收光谱发生红移，在透射电镜下观察到胶体颗粒尺寸由约4.5 nm长大到约12.5 nm。布鲁斯将这种大小颗粒之间吸收光谱的差异归因于量子尺寸效应，并通过降低反应物浓度和反应时间减小颗粒尺寸再次验证了这一现象。如何理解如此激动人心的结果，布鲁斯发展了有效质量和介电极化的理论描述了所观察到的尺寸相关效应，研究结果1983年发表于美国《化学物理杂志》^[7]。接着，布鲁斯又对硫化锌、硫化铅、硒化锌、硒化镉以及卤化银等半导体纳米晶进行了研究，亦观察到类似的现象。

其实，人类早已开始使用纳米技术和纳米颗粒。一种源自希腊罗马时期的染发配方是通过在头发内层形成5 nm的PbS纳米晶体而起作用的；著名的罗马Lycurgus杯在反射下显绿色而在透射下呈红色就与其中金颗粒对光的散射效应有关；玻璃制造商知道，使用含金、银、镉、硫和硒等掺杂剂可改变玻璃的光学特性；人们也发现在硅酸盐玻璃中加入CdS或CdSe不仅可使玻璃着色且颜色会随退火条件而变化。Schott通过控制掺杂剂的种类和数量以及熔融后的热处理过程，可生产出具有不同截止频率的光学滤光片。20世纪60年代末对溴化银和碘化银粉末的细颗粒悬浮液研究表明，激子吸收系数的变化取决于晶体结构和晶粒尺寸，但可惜与吸收波长有关的尺寸效应未被关注到。在玻璃中嵌入半径小于5 nm的CdSe纳米晶，可观察到光学吸收的尺寸依赖性——这还曾被认为是“反常的光学现象”。

这一领域期待着有洞察力的研究者揭开谜底。正是伊基莫夫和布鲁斯明确提出纳米颗粒中的量子尺寸效应，揭示了这些神奇现象的科学本质，由此激发了关于量子点的研究和探索工作。

3 促进量子点闪耀的控制合成

在早期的研究中，纳米晶体的均匀性和质量都不理想，尺寸、形状、结晶度和表面缺陷等问题阻碍了对其光物理性质的深入研究。尽管玻璃和胶体溶液中分散的半导体纳米晶制备方法完全不同，但研究人员已经开始进行调控：玻璃中通过控制退火温度和时间、溶液体系中通过控制反应物浓度和反应温度等，控制纳米晶的尺寸。研究中，伊基莫夫和他的博士生使用小角X射线衍射测量了不同退火条件下纳米晶的平均尺寸。一次偶然的会——瓦维洛夫研究所所长的来访，使伊基莫夫了解到扩散控制的过饱和固溶体析出和生长理论，该理论涉及晶体生长领域著名的奥斯特瓦尔德熟化。利用该理论，伊基莫夫等人使半导体组分过饱和的玻璃经短暂的高温处理后快速冷却，半导体晶核从玻璃中析出，在较低温度下晶核生长缓慢，使颗粒尺寸保持较窄的分布。在冷战时期，信息交流不畅，美苏科学家互不了解对方的研究工作，各自独立地开展着研究。

在20世纪80年代末，保罗·阿利维萨托斯(Paul Alivisatos)加入新泽西州默里山的贝尔实验室，尝试寻找更好的化学合成方法制备和控制纳米晶的尺寸^[8]。在尝试不同的合成策略如采用金属有机前体以及真空线，利用反向胶束溶液的微反应腔控制纳米晶的团聚等之后，他们发现含有苯基的金属有机试剂可以结合到纳米晶表面，从而使高反应活性的纳米晶表面被钝化，并从反应体系中沉淀出来。但是，由于反应在室温下进行，纳米晶的晶化程度较差，其发光量子产率也只有百分之几。阿利维萨托斯后来离开默里山加入伯克利化学系。1988年，巴文迪来到贝尔实验室做博士后，继续相关的研究工作。巴文迪希望通过路易斯碱与纳米晶表面成键，将反向胶束中沉淀出的纳米晶再分散回溶液中，于是在氩气保护下，在约160 °C的4-乙基吡啶中回流处理纳米晶。令人惊讶的是，回流处理显著锐化了纳米晶的激子吸收峰。这一结果让他们意识到，与室温合成相比，更高的反应温度可以合成更好的量子点。随后巴文迪发现，260 °C下在三丁基膦(TBP)中回流所得纳米晶具有纤锌矿结构和更强的发光。更为有趣的是，采用已启用的旧三丁基膦试剂比新开封试剂处理得到的产物具有更显著的发光强度增强和尺寸控制效果。核磁共振分析结果表明，旧瓶中的TBP部分被氧化为三丁基氧膦，于是，他们直接采用三丁基膦和三丁基氧膦混合溶剂回流进行纳米晶的生长。尽管如此，也只是偶尔才能得到粒径分布非常窄的高质量纳米晶。直到2008年，其中的奥妙才得以揭示：三丁基氧膦中微量的膦酸对纳米晶的生长起到关键作用^[9]。

巴文迪随后加入麻省理工学院化学系，指导博士生莫瑞(Christopher Murray)继续探究硒化镉纳米晶合成的改进。1993年，他们选择金属有机镉做反应前驱体，采用沸点更高的三辛基膦(TOP)和三辛基氧膦(TOPO)做溶剂，在氩气保护下，将室温的反应物混合液快速注入约300 °C的混合溶剂TOP/TOPO体系，使之爆发成核——由此导致反应物的消耗以及室温反应体系的加入而引起的温度降低，阻止进一步成核，从而得到了尺寸均匀的CdSe纳米晶。通过成核及生长控制，借助于三辛基膦和三辛基氧膦对纳米晶的表面钝化，获得的纳米晶具有规则的形状和相近的表面结构^[10]。这样制得的纳米晶大小均匀、尺寸可调，更易观察到随尺寸减小带隙加宽的量子尺寸效应，其中的电子、空穴的运动都限制在纳米尺度内，因此就把具有这样特征尺寸的半导体纳米晶称为量子点。它们在室温下显示出更窄的吸收和发射光谱，发光量子产率高达10%。巴文迪和他的同事们构建的这种可重复、适应性强的量子点化学合成策略，日后也推广到单分散纳米颗粒的合成。这一切为量子点的发展和应用打开了大门。

4 量子点领域群星闪烁

巴文迪发展的制备量子点的方法简单、通用，量子点相关的研究呈爆炸式增长，星光灿烂。借鉴半导体光学中的电子、空穴限域，以宽禁带半导体为壳层可将电子、空穴限制于窄禁带半导体中，

形成核壳结构的量子点,使其光学质量得到了极大的提高^[11]。硒化镉@硫化锌核壳结构量子点在室温下的发光量子产率高达50%,且具有更好的长期稳定性^[12]。巴文迪和合作者研究了单量子点的发光动力学,发现在连续光激发下,量子点相干的单发射态使发光出现“闪烁”现象^[13],而这一现象在核壳结构的量子点中较少出现。尺寸均匀的量子点可以看作是“超级人造原子”,巴文迪等人以6.3 nm的CdSe量子点为基元,通过范德华力将其组装为三维胶体晶体^[14],莫瑞等还开展了二元量子点的组装研究^[15]。

1994年彭笑刚博士加入阿利维萨托斯实验室做博士后,开展了具有各向异性纤锌矿结构的CdSe调控合成。通过加入与纳米晶表面配位更强的己基磷酸,他将CdSe纳米晶由多面体形貌调节为具有各向异性的纳米棒,这样的体系同样观察到了量子尺寸效应^[16]。1999年彭笑刚离开伯克利实验室时,阿利维萨托斯实验室送给他一条写有“*Synthesis King*”的围裙,这是对他工作的最高赞誉。继各向异性纳米晶工作之后,二维纳米片^[17]、四足状纳米颗粒、量子点镶嵌的纳米棒^[18]、类似竹节的纳米棒等多种各向异性半导体纳米结构相继出现。针对如何使量子点的制备更安全,避免使用金属有机前体、不产生危险的硒化氢等问题,彭笑刚在阿肯色大学独立工作后,继续进行合成方法的探索。他们使用氧化镉代替甲基镉,利用油酸、十八烯代替三辛基膦和三辛基氧膦,同样得到了尺寸可调、品质高的CdE (E = S, Se, Te)量子点^[19],并发展成为如今镉基量子点合成的通用方法。

通过表面二氧化硅包覆或含巯基-羧基分子的取代,量子点在水中可更好地分散。这两种修饰方法也可使量子点与其他生物功能分子(如蛋白、多肽、核酸等)共价结合^[20]。这些功能化的量子点依旧保持了它们的光学特性,阿利维萨托斯和聂书明分别报道利用量子点对小鼠体外3T3成纤维细胞^[21]、HeLa细胞的成像^[22],量子点成为了生物分子标记的新工具^[23]。通过梯度固溶体组成的界面构筑,韩国三星实验室的Eunjoo Jang获得了量子产率更高的蓝色发光量子点^[24]。在纳米材料的电子输运及器件、量子调控、发光与催化以及生物成像与示踪等领域,中国科学家也取得了一批原创性科技成果。

5 从基础科学研究到全方位的应用

在20世纪80年代和90年代,量子点的研究“纯粹是由好奇心驱动的,是由美丽的量子力学驱动的”。巴文迪的职业生涯主要集中于量子点研究:创造它们并将它们推向新的领域。他不仅一直走在量子点新物质合成和光物理研究的前沿,也与MIT合作者开展了量子点生物成像的研究。布鲁斯也一直在纳米科学领域工作,以共聚焦显微镜研究单个量子点的光谱学^[25]、使用磁力显微镜测量单量子点中的单个电子,研究晶体和电子结构^[26,27]等基本理论问题。冷战结束后,伊基莫夫应布鲁斯邀请前往美国开展合作研究,1999年担任纳晶公司首席科学家。在他们的带领下,量子点相关的研究已扩展到几乎所有的纳米材料体系,不仅聚焦于可控合成,也在不断地拓展应用。

今天,色彩鲜艳、亮度高的量子点电视已走进人们的生活。继索尼2013年推出使用量子点作为背光源的电视后,2015年9月,飞利浦电子公司发布了量子点彩色显示器。在以量子点提高发光二极管和太阳能电池的效率同时^[28],研究人员还看到了使用量子点作为量子比特在量子计算机中存储数据的潜力^[29]。量子点以及纳米材料结合了半导体物理、有机和无机化学、催化化学、分子生物学和生物技术等领域的发展成果,在从光电器件到工业催化、从精准医疗到量子技术等各方面都得到了广泛关注。

6 量子点:走向未来

量子点的发现是纳米科学发展的重要一步,它激发了许多科学家从事这一跨学科领域的研究。纳米科学研究材料尺度小于100 nm时所发生的现象,引发了对相关现象、材料以及应用的探索,也使纳米科学成长为具有许多不同分支的领域。随着量子点应用领域拓展到光伏以及其他形式的能量转换、光电探测器、生物医学成像、纳米医学等,一个备受关注的的问题就是量子点的毒性问题。在潜在的医学应用背景下,开发使用毒性较小试剂的制备工艺,并寻找避免使用镉、铅或汞等重金属的量子点开发依然任重道远。

今天, 不仅经典的II–VI族半导体量子点仍在不断刷新人们对它们的认识, III–V半导体量子点的合成及在发光二极管、光探测器领域的应用还面临着诸多挑战, 而新一类钙钛矿型卤化物量子点^[30]、具有钙钛矿衍生结构的二维Ruddlesden-Popper相或Dion-Jacobson相纳米材料已在光电、电光转换领域制造了一个又一个转换效率、色纯度的纪录。现代科学的发展对精准合成纳米结构并达到原子级别的控制等都提出了更高的要求。因此, 能够安全地、以亚纳米级精度和高重现性地制备纳米材料, 是纳米科学领域发展的关键问题之一。

继美国、日本的纳米科技计划之后, 我国在量子点和纳米材料等研究领域也有布局, 欧盟也启动了包含量子材料、纳米材料的地平线计划, 全面推动量子点和纳米材料的发展和应用。2023年的诺贝尔化学奖做了很好的引领, 也为纳米科学领域的发展与自动合成、人工智能技术结合提出了新的思考。我们期待着包括量子点在内的纳米材料能够展示出更优异的性质、获得更广阔的应用。

参 考 文 献

- [1] Tiny ‘Quantum Dot’ Particles Win Chemistry Nobel. *Nature* **2023**, 622, 227.
- [2] Quantum dots—Seeds of Nanoscience. [2023-11-28]. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/press-release/>
- [3] Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A.; Tsekhomskii, V. *Sov. Glass Phys. Chem.* **1980**, 6, 5.
- [4] Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *JETP Lett.* **1981**, 34, 345.
- [5] Efros, A. L.; Efros, A. L. *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, 16 (7), 772.
- [6] Rossetti, R.; Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4470.
- [7] Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1086.
- [8] Efros, A. L.; Brus, L. E. *ACS Nano* **2021**, 15 (4), 6192.
- [9] Wang, F.; Tang, R.; Buhro, W. E. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3521.
- [10] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- [11] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 468.
- [12] Heinze, D.; Breddermann, D.; Zrenner, A.; Schumacher, S. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8473.
- [13] Nirmal, N.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. *Nature* **1996**, 383, 802.
- [14] Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Science* **1995**, 270, 1335.
- [15] Kovalenko, M. V.; Scheele, M.; Talapin, D. V. *Science* **2009**, 324, 1417.
- [16] Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2000**, 404, 59.
- [17] Xu, J.; Voznyy, O.; Liu, M.; Kirmani, A. R.; Walters, G.; Munir, R.; Abdelsamie, M.; Proppe, A. H.; Sarkar, A.; de Arquer, F. P. G.; *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **2018**, 13, 456.
- [18] Son, D. H.; Hughes, S. M.; Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Science* **2004**, 306, 1009.
- [19] Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. *Nano Lett.* **2001**, 1, 333.
- [20] Fang, M.; Peng, C. W.; Pang, D.-W.; Li, Y. *Cancer Biol. Med.* **2012**, 9, 151.
- [21] Bruchez, M. Jr.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, 281, 2013.
- [22] Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, 281, 2016.
- [23] Stroh, M.; Zimmer, J. P.; Duda, D. G.; Levchenko, T. S.; Cohen, K. S.; Brown, E. B.; Scadden, D. T.; Torchilin, V. P.; Bawendi, M. G.; *et al.* *Nat. Med.* **2005**, 11, 678.
- [24] Jun, S.; Jang, E. *Chem. Commun.* **2005**, 4616.
- [25] Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. *Science* **1996**, 272, 255.
- [26] Sfeir, M. Y.; Wang, F.; Huang, L.; Chuang, C.; Hone, J.; O’Brien, S. P.; Heinz, T. F.; Brus, L. E. *Science* **2004**, 306, 1540.
- [27] Rabani, E.; Reichman, D. R.; Geissler, P. L.; Brus, L. E. *Nature* **2003**, 426, 271.
- [28] Won, Y.-H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D.-Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. *Nature* **2019**, 575, 634.
- [29] Montanarella, F.; Kovalenko, M. V. *ACS Nano* **2022**, 16, 5085.
- [30] Akkerman, Q. A.; Rainò, G.; Kovalenko, M. V.; Manna, L. *Nat. Mater.* **2018**, 17 (5), 394.