



Kukovecz Ákos

■ SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék | kakos@chem.u-szeged.hu

Kémiai Nobel-díj, 2023: kvantumpöttyek, a nanovilág színes magjai

A 2023-as kémiai Nobel-díjat Mounji Bawendi, Louis Brus és Alekszej Jekimov (Alexey Ekimov) kapta a kvantumpöttyek (quantum dot, QD) terén végzett egymástól független, de összekapcsolódó munkásságáért.

A kvantumpöttyek a nanoanyagok új osztályába tartoznak: nem szigorúan molekulárisak vagy tömbfázisúak, hanem jellemzően 1–10 nm közötti átmérőjű anyagok. Viselkedésüket a klasszikus fizika helyett kvantumhatások irányítják: tulajdonságaik a részecskeméret változtatásával modulálhatók, ahogy ezt Heiner Linke összefoglalójából is megtudhatjuk a Nobel-díj honlapján [1]. A QD-k elméleti alapjait a kvantummechanika „részecske a dobozban” problémájával magyarázhatjuk. Eszerint egy kvantummechanikai részecske hullámfüggvényének megengedett energiaállapotait döntően befolyásolja a „doboz” mérete. A hagyományos, nagyméretű, tömbfázisú félvezető részecskék valódi R sugara nagyobb, mint az adott rendszerben a Bohr-sugár (a_B^c , az exciton – kötött elektron-lyuk pár – elektron-lyuk távolsá-



Mounji Bawendi

Louis Brus

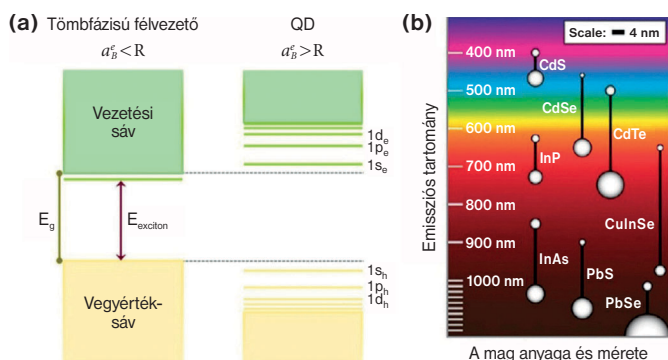
Alexey Ekimov

ga), míg kvantumpöttyekben ez épp fordítva van (**1a ábra**). Az R részecskesugár pontos értékétől függenek a megengedett energiaszintek, ezektől pedig a részecskék fényelnyelő és fényemittáló tulajdonságai is. Az **1b ábra** ezt a jelenséget illusztrálja néhány közismert QD-re. Érdeemes megfi-

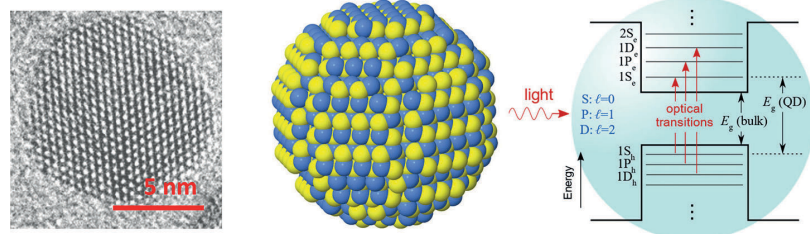
gyelni, hogy például a CdSe kvantumpöttyek optikai abszorpciója és emissziója szinte a teljes látható optikai spektrumtartományt lefedheti.

A **2. ábra** részletesebb betekintést enged egy egyszerű CdSe kvantumpötty szerkezetébe, valamint megmutatja azt is, ho-

1. ábra. a) Tömbfázisú félvezető-részecske és kvantumpötty energiaszintjei diszkrétizációjának illusztrálása. **b)** Különböző anyagú félvezető kvantumpöttyek lumineszcens eltolódásai [2]



2. ábra. Milyenek a kvantumpöttyek? Egy CdSe QD atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszkópos képe (bal), modellje (közép), valamint egy bonyolultabb mag-héj kvantumpötty elektronállapotainak illusztrációja (jobb) (engedéllyel reprodukálva: A. L. Efros és L. E. Brus, ACS Nano 15 (2021) 6192; [3])





gyan alakulnak a megengedett elektronállapotok egy mag-héj QD-ben.

Az emberiség már régóta kihasználja a nanorészecskék egyedi tulajdonságait. A Lükurgosz-kupa a legkorábbi olyan ember alkotta tárgy, amelyhez bizonyítottan szándékosan nanorészecskéket adtak hozzá azért, hogy jellegzetes optikai tulajdonságokat kölcsönöznek neki. Ez az i. sz. 4. századi Rómából származó kehely apró arany- és ezüstrészecskéket tartalmaz, amelyek a fényvel kölcsönhatásba lépve áteső és ráeső fényben más-más színűre változtatják



A Lükurgosz-kupa visszavert és áteső fényben

az üveg megjelenését. A tudományos igényű nanotechnológiai vizsgálatok kiindulópontjának Michael Faraday 1856-ban készített aranyszoljait tekinthetjük. Ezekben Faraday megfigyelhette a méretfüggő színt és fényszórást, felfedezve a Faraday–Tyndall-jelenséget. A Faraday által készített eredeti szolok a mai napig stabilak és megtekinthetők a brit Faraday Múzeumban. A nanorészecskék és az emberiség közös történelme iránt mélyebben érdeklődőknek ajánlható Montanarella és Kovalenko nyílt hozzáféréstű áttekintő dolgozata [4].

A nanotechnológia történetéhez több Nobel-díj is kapcsolódik. Az egyik korai kulcsfontosságú felfedezés a magyar Zsigmondy Richárdtól ered, aki 1902-ben kifejlesztette az ultramikroszkópot, amellyel láthatóvá válhattak a kolloid részecskék. Ezért és más alapvető kolloidkémiai felismeréséért 1925-ben Zsigmondy Nobel-díjat kapott. Ekkoriban tevékenykedett Paul Sabatier is, aki 1912-es Nobel-díját az ultrafinom nikkelrészecskék katalitikus hidrogénezésbeli felhasználhatóságának felfedezéséért kapta. A modern nanotechnológia kezdetének a Nobel-díjas Richard Feynman 1959-es előadását szokás tekinteni, amelyet a Kaliforniai Műszaki Egyetemen (Caltech) tartott. Feynman az atomok és molekulák manipulálásának lehetőségét tárgyalta új anyagok és technológiák létrehozása érdekében.

A „nanotechnológia” szót Norio Taniguchi vezette be a tudományos köztudat-

ba 1974-ben. Ezt követte a pásztázó alagútmikroszkóp feltalálása 1981-ben (Nobel-díj: 1986), ami végre lehetővé tette a tudósok számára az atomok és molekulák egyedi megfigyelését és manipulálását, majd a fullerének felfedezése 1985-ben (Nobel-díj: 1996). A fullerének különleges tulajdonságokkal és szerkezettel rendelkező üreges szénmolekulák. A következő mérföldkő 1991-ben jött el, amikor Sumio Iijima felfedezte a szén-nanocöveket (Kavli-díj: 2008). Ezek a szénatomokból álló hengeres szerkezetek figyelemre méltó mechanikai szilárdságot és egyedülálló elektromos tulajdonságokat mutattak, ami alkalmazások széles körének ígéretes jelöltjévé tette őket. Konkrét gyakorlati jelentőségüknél is nagyobb hasznuk az volt, hogy vonzó perspektívát adtak a nanotechnológiai kutatásoknak. Emiatt sok kutató fordult akkoriban a terület felé és sok erőforrás áramolhatott ide, ami döntő fontosságú lett a nanostruktúrák további fejlesztése szempontjából. Ez a stimuláló kutatási környezet 2010-re újabb Nobel-díjat termelt, amit a grafén – egy hatszögletű rácsba rendezett szénatomokból álló réteg – 2004-es izolálásáért kapott Konsztantyin Novoszjov (Novoselov) és Andre Geim. A grafén kivételes vezetőképességével és szilárdságával a lehetőségek új világát nyitotta meg a nanotechnológia területén. Kevesebb mint 20 évvel a grafén felfedezése után ma már több száz kétdimenziós nanostruktúrát ismernek és kutatnak intenzíven.

Kvantumpöttyeket már szinte biztosan állított elő a kedves olvasó is, például amikor a réz-szulfát kristályosítását mutatta be egy órai kísérletben, vagy hagyta szárazra párolódni a cukrozott tea maradékát az irodai csészében. Bármelyik homogén göcképződésű spontán kristályosodási folyamatban van olyan szakasz, amikor az anyagi halmaz átmérője a valódi oldattól a látható kristályok felé haladva éppen a QD-mérettartományba esik. A mostani Nobel-díjasok ehhez azt tették hozzá, hogy felismerték: a kvantumpöttyek egyedi tulajdonságai kifejezetten a méretükből fakadnak, valamint módszereket adtak a kvantumpöttyek stabilizálásához és reprodukálható, irányítható, méretnövelhető előállításához.

Az 1970-es évek végén Jekimov elkezdett adalékolt üvegekkel dolgozni. Olyan komponenseket tanulmányozott, mint az arany, ezüst, kadmium, kén és szelén, amelyeket az üveg optikai tulajdonságainak megváltoztatására használt. Akkoriban közismert volt, hogy a tulajdonságok az üvegbe való „kolloid részecskék” beépítésével füg-

genek össze, de a mechanizmusokat nem vizsgálták mélyrehatóan. Jekimov munkája ezekre a mechanizmusokra összpontosított. Csapatával rézzel és klórral adalékolt szilikátüvegek optikai abszorpciós spektrumát vizsgálva olyan excitonvonalakat figyelt meg, amelyek a hőkezelés függvényében változtak, ami a nanorészecskék kristályos fázisainak kialakulására utalt az üvegmátrixon belül. Ez a felfedezés jelentette a nanorészecskék kvantumméret-hatásának első felismerését, és új lehetőségeket nyitott meg egyedi tulajdonságaik feltárására.

Brus munkája az 1980-as évek elején a kolloidális kadmium-szulfidra összpontosított. Csapata megfigyelte, hogy amikor a kolloid formában lévő CdS-kristályokat szintetizálták, majd hagyták, hogy feloldjanak és átkristályosodjanak, nagyobb részecskéket képezve, észrevehető különbségek mutatkoztak az újonnan képződött nagyobb részecskék és a kezdeti kisebb részecskék között. A nagyobb, öregedett részecskék olyan gerjesztési spektrumot mutattak, amilyen a tömbfázisú CdS esetében várható. A friss, kisebb részecskék azonban kékeltoledást és az excitonvonal kiszélesedését mutatták. Brus és csapata ezt a különbséget kvantumméret-hatásnak tulajdonította, amelyet az elektron és a lyuk közötti elektrosztatikus kölcsönhatás mérsékel. Brus csapata ezután kidolgozott egy modellt, amely leírja a részecskeméret hatását az elektron és lyuk redoxpotenciálokra a felületi kémiai reakciók esetében. Ez a modell segített megjósolni a kvantumméret hatását a fotokémiai redoxpotenciálokra és a legalacsonyabb excitonenergiára a körülbelül 5 nanométernél kisebb félvezető kristályok esetében is.

1993-ban Bawendi és csapata innovatív módszert fejlesztett ki a kvantumpöttyek szintézisére, amely a „forró befecskendezésű szintézis” nevet kapta. Az eljárás során a fémorganikus reagenseket forró koordinál oldószerbe fecskendezik és azonnal hőbomlásra készítetik. Ez a reagenskoncentráció gyors növekedéséhez vezet, ami hirtelen szupertelítettséget és magképződést okoz. A kívánt növekedési hőmérsékletre történő újramelegítés után lassú növekedési és lágyítási folyamat következik, amely segít stabilizálni a kolloid diszperziót. A részecskék méretfüggő kicsapódásra épülő tisztítási eljárással szelektálhatók. A módszer eredményeképpen makroszkopikus mennyiségű, konzisztens alakú, szabályos magszerkezetű, konzisztens felületi származtatású, elektronikusan passzívált félvezető felületű, a növekedési fázis során

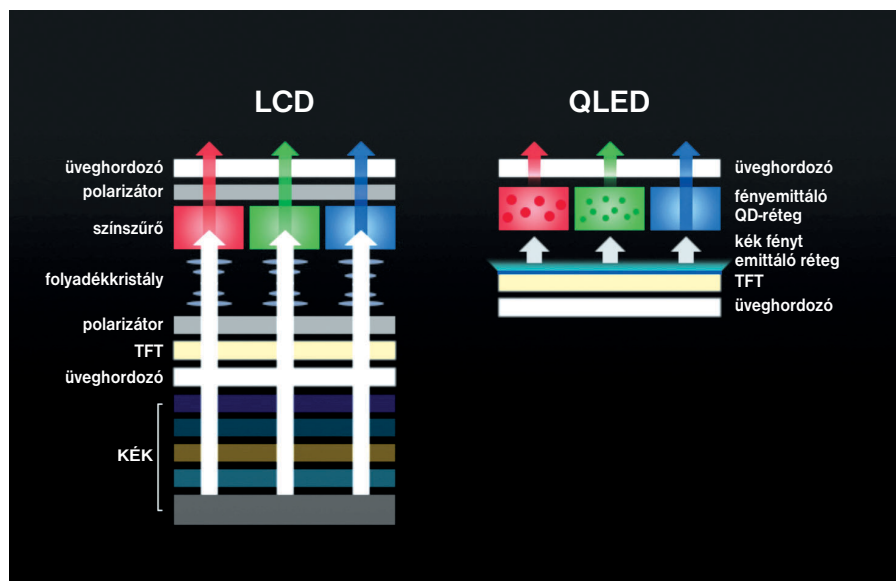


dinamikus hőmérséklet-szabályozással meghatározott méretű nanorészecskék jöttek létre. Ezek kitűnő optikai tulajdonságokkal rendelkező, monodiszperz nanorészecskék voltak, akár 10%-os lumineszcencia-quantumhozammal. Bawendi szintézismódszere forradalmasította a kvantumpöttyek tanulmányozását, mivel reprodukálható és adaptálható technikát biztosított ezen nanorészecskék előállításához az anyagi rendszerek széles skáláján. Ez megnyitotta az utat a kvantumpöttyek mérnökök által alkalmazásai előtt.

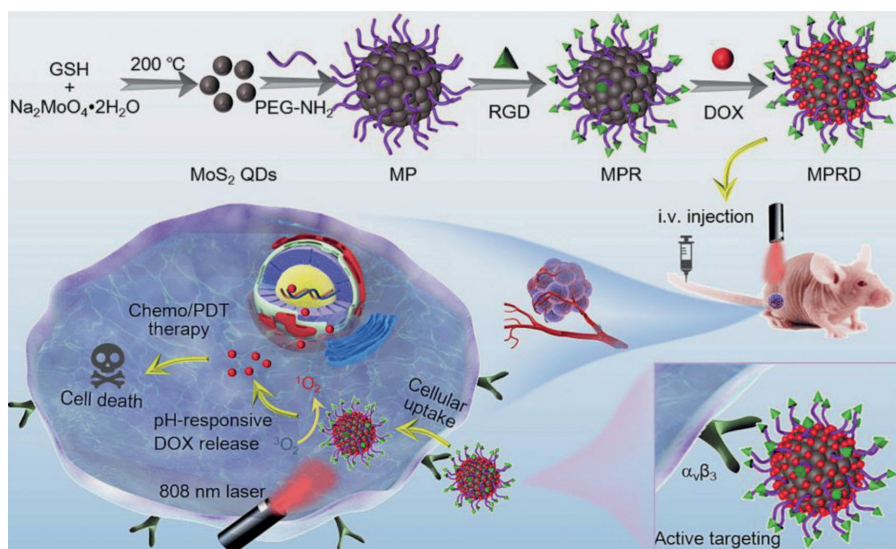
Nem gyakori, hogy egy Nobel-díjjal jutalmazott felfedezésre olyan gazdag kutatási ökoszisztéma épüljön ki, mint az ideire. A felfedezők eredeti kétatomos, sószerű QD-ire hasonlító struktúrák mellett ma már önálló irányként számolhatunk a többatomos sószerű QD-ekkel, a mag-héj típusú összetett QD-ekkel, az egy- vagy többfémű ötvetes kvantumpöttyekkel és a fémetek egyáltalán nem tartalmazó szén kvantumpöttyekkel is. A fém QD-k a modern heterogén katalízis, a lokális termikus terápia és a szenzorika, a szén pedig a biológiai kutatások és nanoelektronikai eszközök új generációinak alapeszközei, de a kvantumpöttyektől várjuk a napelemek hatékonyságának növelését is. Emellett látványos gyakorlati alkalmazásokkal is találkozhatunk: ahogy a régi rómaiak a Lükurgosz-kupa fényjátékát csodálták, éppen úgy élvezzük ma a QLED-televíziók kvantumpöttyeknek köszönhető élénk színeit. Ezek a színek nagyrészt annak tulajdoníthatók, hogy míg a hagyományos folyadékkristályos (LCD) képernyők a színeket egy fényforrás képpontként szabályozott részleges elnyelésével állítják elő, addig a QLED-televízióban a színszabályzó kvantumpötty-réteg maga is önálló fényforrás (3. ábra).

A kvantumpöttyek – elektronikai és katalitikus felhasználásaik mellett – jelentős szerepet kapnak az orvosi képalkotásban és a rákterápiában is (4. ábra).

A magyar kolloidkémia Buzágh Aladár és Szántó Ferenc nevével fémjelzett korai eredményessége döntően hozzájárult azoknak a hazai anyagtudományi műhelyeknek a létrejöttéhez, amik ma aktívak a nanotechnológia és a kvantumpöttyek kutatási területén például a Szegedi Tudományegyetemen, a Wigner Fizikai Kutatóközpontban vagy a Budapesti Műszaki Egyetemen. A Scopus szakirodalmi adatbázis szerint 1994 óta 266 db kifejezetten „quantum dot” témájú tudományos közlemény jelent meg úgy, hogy van magyarországi társszerzője is, és rájuk több mint 10 000 hivatkozás érkezett már [7]. A kere-



3. ábra. Hagományos LCD-televízió (balra) és modern, kvantumpötty-fényforrásokkal működő QLED-televízió (jobbra) képpalotó rétegrendje (TFT: vékonyréteg-tranzisztor) [5]



4. ábra. Rákellenes MoS₂ kvantumpöttyek előállítása és lehetséges felhasználási módjai tumorsejtek fluoreszcens leképezésére, felismerésére és kemoterápiás/fotodinamikus terápia elpusztítására. PEG: polietilén-glikol, RGD: arginin-glicin-aszpartámsav sejtjelismerő csoport, DOX: doxorubicin kemoterápiás hatóanyag, PDT: fotodinamikus terápia, MP: módosított QD-részecske, MPR: sejtjelismerő funkcióval ellátott MP, MPRD: aktív kemoterápiás hatóanyagot hordozó MPR [6]

sést kiterjesztve a teljes nanotechnológiára pedig több mint 8860 db hazai társszerzős közleményt találunk közel 200 000 hivatkozással.

A kvantumpöttyek évezredek óta színesítik napjainkat, mi, emberek pedig változatlan lelkesedéssel csodáljuk őket – vagy talán egyre jobban, ahogy mind többet és többet tárnak fel érdekes fizikájukból és kémiájukból.

IRODALOM

[1] H. Linke: Quantum dots – seeds of nanoscience (2023). <https://www.nobelprize.org/uploads/2023/10/advanced-chemistryprize2023.pdf>

- [2] L. D. Far, M. D. Dramicanin: Luminescence thermometry with nanoparticles, a review. *MDPI Nanomaterials* (2023) 13, 2904. DOI 10.3390/nano13212904
- [3] A. L. Efros, L. E. Brus: Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development. *ACS Nano* (2021) 15, 6192. DOI 10.1021/acsnano.1c01399
- [4] F. Montanarella, M. V. Kovalenko: Three millennia of nanocrystals. *ACS Nano* (2022) 16, 5085–5102. DOI 10.1021/acsnano.1c11159
- [5] www.sammobile.com/news/what-is-qled-tv/ (2023. november 30.)
- [6] A. Hamidu, W. G. Pitt, G. A. Hussein: Recent Breakthroughs in Using Quantum Dots for Cancer Imaging and Drug Delivery Purposes. *MDPI Nanomaterials* (2023), 13, 2566. DOI 10.3390/nano13182566
- [7] www.scopus.com