

Entdeckung und Synthese von Quantenpunkten ausgezeichnet

Der Nobelpreis für Chemie geht an drei Nanowissenschaftler

Den Nobelpreis für Chemie haben dieses Jahr die drei Nanowissenschaftler Prof. Dr. Mounqi G. Bawendi (MIT, Cambridge, MA, USA), Prof. Dr. Louis E. Brus (Columbia University, New York, USA) und Dr. Alexei I. Ekimov (Nanocrystals Technology Inc., New York, USA) erhalten. Sie haben mit ihrer Forschung wesentliche Grundsteine für die Nutzung von vielfältig einsetzbaren Nanokristallen, sogenannten Quantenpunkte, gelegt. Für die Quantenpunkte gelten – wie auch für andere Nanostrukturen – die Regeln der Quantenmechanik. Wir haben Professor Dr. Jonathan de Roo vom Departement Chemie der Universität Basel interviewt, um mehr über diese besonderen Nanokristalle zu erfahren und um zu hören, welche Anwendungen für Nanokristalle er in seiner Forschung untersucht.

SNI INSight: Was sind Quantenpunkte und was ist das Besondere an ihnen?

Jonathan de Roo: Quantenpunkte sind winzige kolloidale – also fein verteilte – Halbleiterkristalle von nur einigen Nanometern Durchmesser. Sie enthalten nur einige hundert bis tausend Atome. Je nachdem wie gross die Quantenpunkte sind, verändern sich ihre Eigenschaften – beispielweise ihre Farbe, wenn sie mit Licht angeregt werden. So leuchten kleine Quantenpunkte nach einer Anregung mit UV-Licht blau, während mittelgrosse grünes und grössere Quantenpunkte rotes Licht aussen-

den. Über die Grösse lässt sich also definieren, welche Wellenlänge und damit korreliert welche Energie oder Frequenz das Licht hat, das durch die Quantenpunkte ausgesendet wird.

SNI INSight: Wie lässt sich dieses Phänomen auf einfache Weise erklären?

Jonathan de Roo: Bestrahlen wir einen Quantenpunkt mit Licht, nehmen die Elektronen in dem Halbleitermaterial Energie auf und werden auf ein höheres Energie-



Jonathan de Roo hat bereits beim Annual Event sehr anschaulich seine Arbeit mit kolloidalen Nanokristallen beschrieben.

Weitere Informationen:

Nobelpreis-Webseite
<https://www.nobelprize.org>

**Forschungsgruppe
Jonathan de Roo**
<https://deroo.chemie.unibas.ch/en/>



Quantenpunkte sind winzige kolloidale – also fein verteilte – Halbleiterkristalle von nur einigen Nanometern Durchmesser. Je nach Grösse besitzen sie unterschiedliche Eigenschaften – beispielweise ihre Farbe, wenn sie mit Licht angeregt werden. (Bild: Stockphoto)

niveau gehoben. Wenn sie wieder auf ihr ursprüngliches Energieniveau herabfallen, senden sie elektromagnetische Wellen in Form von Licht aus. Die Farbe des ausgesendeten Lichts hängt dabei vom Energieunterschied zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand ab. Quantenpunkte können Licht ganz unterschiedlicher Energie absorbieren, die Farbe des emittierten Lichts ist dann aber abhängig von der Grösse der Kristalle.

Wir können uns das so vorstellen, wie bei einer Orgel. Eine kurze Orgelpfeife erzeugt einen hohen Ton mit einer hohen Frequenz, eine lange Orgelpfeife einen tiefen Ton mit niedriger Frequenz. Sind die Kristalle der Quantenpunkte klein, ist das ausgesendete Licht hochfrequent und hochenergetisch – also blau. Sind die Kristalle dagegen gross, besitzt das ausgesendete Licht eine niedrigere Frequenz, damit eine grössere Wellenlänge und ist dann rot.

SNI INSight: Was haben die drei Nobelpreisträger genau untersucht?

Jonathan de Roo: Alexei Ekimov hat zu Beginn der 1980er Jahre Gläser untersucht, die fein verteilte Kupferchlorid-Nanokristalle enthielten. Er konnte zeigen, dass sich je nach Grösse der Kupferchlorid-Kristalle die Farbe der Gläser änderte und dass dies auf Quanteneffekte zurückzuführen ist. Die Grösse der Partikel steuerte er zu einer gewissen Masse, indem er das Glas unterschiedlich erhitzte und abkühlte.

Louis Brus untersuchte dann ein paar Jahre später Quantenpunkte aus Cadmiumsulfid zum ersten Mal in Flüssigkeiten. Er zeigte, dass die Grösse der frei in Flüssigkeiten

verteilten Kristalle nicht nur die Farbe des ausgesendeten Lichts beeinflusst, sondern auch für andere chemische und physikalische Eigenschaften relevant ist.

1993 gelang es Mounqi Bawendi mithilfe der sogenannten «hot injection-Methode» zum ersten Mal Quantenpunkte mit einer homogenen Grösse chemisch herzustellen – was die Grundvoraussetzung für die Anwendung der Quantenpunkte war.

Das Team von Bawendi hat dazu metallorganische Verbindungen aus Cadmium zusammen mit organischen Selenverbindungen in heisses Lösungsmittel, das auch Tenside enthält, gespritzt. Durch die grosse Hitze zerfallen die organischen Teile der metallorganischen Moleküle. Die Metallionen verbinden sich mit dem Selen und bilden Cadmiumselenid-Nanokristalle. Die Tenside in der Lösung sorgen dafür, dass die Kristalle fein verteilt dispergiert vorliegen. Wenn die Temperaturen weiterhin hoch sind (zwischen 240 und 360°C) und genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung steht, wachsen die Kristalle weiter. Bawendi hat allerdings zwischendurch immer wieder Proben entnommen und darin den Kristallisationsprozess gestoppt. So hat er eine Reihe von Flüssigkeiten bekommen, die dann jeweils Quantenpunkte einer bestimmten Grösse enthielten.

SNI INSight: Diese erste chemische Synthese homogener Quantenpunkte wurde vor 30 Jahren vorgestellt. Welche Fortschritte hat die Forschung inzwischen erzielt?

Jonathan de Roo: Die Nobelpreisträger haben damals mit hochtoxischen Verbindungen

gen gearbeitet. Heute können wir Quantenpunkte aus weit weniger gefährlichen Ausgangssubstanzen herstellen. Für jede neue Verbindung aus denen Quantenpunkte hergestellt werden, müssen die Bedingungen neu definiert werden – auch wenn der Herstellungsprozess heute teilweise noch sehr ähnlich ist.

Dann haben Forschende in den letzten Jahrzehnten die Effizienz der Quantenpunkte enorm erhöht. Anfänglich lag diese bei etwa 5%, d.h. um ein Photon an ausgestrahltem Licht zu erhalten, mussten 20 Photonen zur Anregung genutzt werden. Bei modernen Quantenpunkten liegt die Effizienz bei fast 100%. Erreicht hat man dies unter anderem, indem man heute die Nanokristalle mit anorganischen Hüllen umgibt – ähnlich wie bei einer Zwiebel, die auch verschiedene Schichten hat.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist, die Reaktionsbedingungen so einzustellen, dass die gewünschte Partikelgrösse am Ende der Reaktion erreicht wird. Um kleine Quantenpunkte zu bekommen, kann ich natürlich ganz am Anfang der Reaktion meine Proben entnehmen und das Wachstum der Kristalle stoppen. Dabei verliere ich dann aber einen Grossteil der Reagenzien. Das Ziel ist es aber, die Komponenten und Bedingungen so zu wählen, dass ich die grösstmögliche Ausbeute unter optimaler Ausnutzung der Ausgangsmaterialien bekomme. Auch hier hat die Forschung grosse Fortschritte erzielt.

SNI INSight: Wozu werden Quantenpunkte verwendet?

Jonathan de Roo: Quantenpunkte werden heute schon in einigen Bereichen eingesetzt. Sie sind beispielsweise in QLED-Fernsehgeräten für brillante Farben verantwortlich. In den Geräten wird blaues Licht von einer Galliumnitrid Lichtquelle ausgestrahlt und die verschiedenen Quantenpunkte sorgen dann für die Umwandlung in

grün und rot. Durch die Kombination der drei Grundfarben entsteht dann die ganz Farbpalette.

In QLED-Lampen wandeln Quantenpunkte Farben effizienter um als dies bei traditionellen LEDs der Fall ist. Allerdings sind solche QLED-Lampen noch nicht kommerziell verfügbar – die Stabilität der Quantenpunkte muss noch weiter verbessert werden. Anders als ein Fernsehschirm wird eine LED-Lampe nämlich sehr heiss, was zum «Absterben» der Quantenpunkte führt.

Aber auch für medizinische Fragestellungen beispielsweise im Bereich der Visualisierung bestimmter Gewebe können Quantenpunkte oder auch Nanokristalle in Zukunft eine wichtige Rolle spielen und darum dreht sich auch unsere Forschung.

SNI INSight: Arbeitet dein Team auch mit Quantenpunkten?

Jonathan de Roo: Wir arbeiten nicht mit Quantenpunkten, sondern mit nicht-toxischen kolloidalen Nanokristallen aus Zirkonium- und Hafniumoxid. Sie sind mit den Quantenpunkten eng verwandt und werden auch auf ähnliche Art und Weise hergestellt.

SNI INSight: Welche Anwendungen für diese Nanokristalle untersucht ihr?

Jonathan de Roo: Wir möchten diese Nanokristalle für die diagnostische Bildgebung einsetzen.

In einem Projekt untersuchen wir zusammen mit Kolleg:innen vom Unispital Gent (Belgien), ob sie sich beim Röntgen einsetzen lassen, um den Kontrast von Weichgewebe zu verstärken. So hoffen wir, dass sich damit beispielsweise bei Brustkrebs-Patientinnen während der Operation die Wächterlymphknoten eindeutig iden-



Mithilfe der Nanokristalle aus dem de Roo-Team lassen sich auch die feinsten Blutgefässe in den Kiemen eines Zebrafisches detailgenau darstellen. (Abbildung: Departement Chemie, Universität Basel)

tifizieren lassen. Die Nanokristalle werden dazu in den Tumor injiziert, die Flüssigkeit mit den Nanokristallen fließt im Lymphsystem zum ersten Lymphknoten in der Achselhöhle und dieser sogenannte Wächterlymphknoten wird im Röntgenbild sichtbar. Da die Lösung auch mit einem Farbstoff versehen ist, können die Chirurg:innen bei einer Operation die Wächterlymphknoten visualisieren und entfernen.

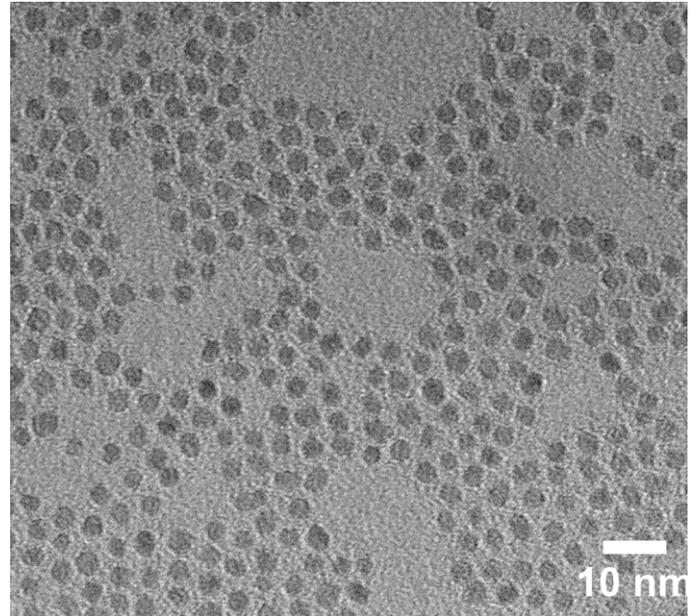
In einem SNI-Projekt möchten wir zusammen mit Kolleg:innen vom PSI unsere Nanokristalle einsetzen, um bei Transplantations-Patient:innen Abstoßungsreaktionen frühzeitig zu erkennen. Hierbei versehen wir die Nanokristalle mit bestimmten Antikörpern, die spezifisch an Immunzellen binden. Wenn wir unsere Antikörper-Nanokristalle dann auf das bei einer Biopsie entnommene Gewebe eines transplantierten Organs geben, binden die Antikörper an eventuell vorhandene Immunzellen. Wir können so feststellen, ob viele Immunzellen in diesem Gewebe vorhanden sind – was ein Indiz für eine beginnende Abstoßungsreaktion wäre.

SNI INSight: Welche Herausforderungen gibt es bei der Herstellung der Nanokristalle?

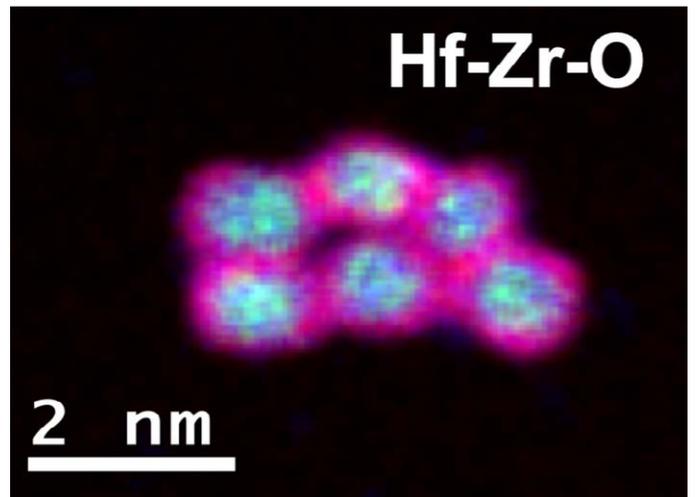
Jonathan de Roo: Die von uns untersuchten Oxid-Nanokristalle sind noch schwieriger herzustellen als Quantenpunkte. Zirkonium und Hafnium sind mehrfach positiv geladen und die Herstellung ihrer Oxide ist herausfordernd, da sie starke Bindungen besitzen, die nicht leicht aufzubrechen sind. Bindungen zu brechen ist aber eine Voraussetzung um Defekte in den Kristallen zu reparieren. Sind sie einmal hergestellt, sind die Kristalle extrem stabil.

Wir untersuchen zudem komplexe Hüllen der Kristalle – ähnlich wie die Schichten einer Zwiebel – um ihre Eigenschaften noch weiter zu optimieren. Zudem sind wir dabei Oxidcluster zu produzieren. Sie sind noch kleiner als Nanokristalle und vor allem atomar sehr präzise – anders als die Nanokristalle.

Es gibt auf jeden Fall genug zu tun und wir haben noch viele Ideen wie wir verschiedene kolloidale Nanokristalle für unterschiedliche Anwendungen zur Verfügung stellen können.



Die Herstellung von Nanokristallen einheitlicher Größe ist die Grundvoraussetzung für ihre Anwendung. (Abbildung: Departement Chemie und Nano Imaging Lab, SNI, Universität Basel)



Die Gruppe von Jonathan de Roo untersucht Hafnium-Zirkonium-Oxid-Nanokristalle (Zirkonium-Kern und Hafnium-Hülle), um sie in der diagnostischen Bildgebung einzusetzen. (Abbildung: Departement Chemie, Universität Basel)