

Chemie-Nobelpreis 2023

Erforschung und Herstellung von Quantenpunkten

Wolfgang Czieslik

Moungi G. Bawendi, Louis E. Brus und Alexei I. Jekimow erhielten den Nobelpreis in Chemie 2023 für die Entdeckung und Synthese von Quantenpunkten. In Ultra-HD-Fernsehern optimieren Quantenpunkte die Hintergrundbeleuchtung und in LEDs sorgen sie für eine angenehme Lichttemperatur. In der Medizin dienen Quantenpunkte als Marker und sie katalysieren chemische Reaktionen. ^{1,2}



Abb. 1: **Alexei Iwanowitsch Jekimow** (* 28. Februar 1945) wurde 1974 am Physikalisch Technischem Institut Joffe in St. Petersburg, Russland, zum Doktor für Physik promoviert. Ende der 1970er Jahre untersuchte er die Farbbildung von Gläsern, die mit Halbleitern dotiert waren. Dabei entdeckte er, dass die Größe der nanoskaligen Halbleiter-Kristalle maßgeblich für deren optische Eigenschaften ist. Seit 1999 lebt Jekimow in den USA. Er ist wissenschaftlicher Leiter des US-Unternehmens Nanocrystal Technology. ³

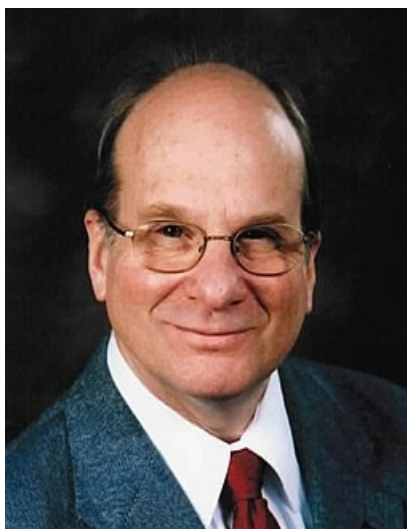


Abb. 2: **Louis Eugene Brus** (* 10. August 1943) erhielt 1965 seinen Bachelor in chemischer Physik an der Rice University und wurde 1969 in chemischer Physik an der Columbia University promoviert. Von 1969 bis 1973 forschte er am United States Naval Research Laboratory, anschließend bis 1996 an den Bell Laboratories. Seit 1996 ist er Professor an der Columbia University. Brus ist der Entdecker kolloidalen Halbleiter-Nanokristalle, der Quantenpunkte. ⁴



Abb. 3: **Moungi Gabriel Bawendi** (* 15. März 1961) erwarb 1982 einen Bachelor in Chemie und 1983 einen Master in Physikalischer Chemie an der Harvard University. 1988 wurde er in Chemie an der University of Chicago promoviert. Seit 1990 ist er Mitglied des Lehrkörpers am Massachusetts Institute of Technology (MIT), seit 1996 mit einer ordentlichen Professur. Bawendi entwickelte Methoden zur Herstellung von Halbleiter-Nano-Kristallen, deren Größe und Eigenschaften sehr genau festgelegt werden können. ⁵

Quantenpunkte sind Materialstrukturen, beispielsweise Kristalle, in der Größenordnung von einem bis 10 nm und enthalten zwischen 10.000 und 1.000.000 Atomen. Einzelne Atome sind zwischen 0,1 und 1 nm groß. Viren, die man mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop nicht mehr sehen kann, sind etwa zwischen 20 und 300 nm groß.



Abb 4: Die Größe eines Quantenpunkts verhält sich zur Größe eines Fußballs wie die des Fußballs zur Erde.¹

Quantenpunkte sind also Objekte, deren Größe zwischen der von Atomen und makroskopischen Objekten liegt. Objekte dieser Größenordnung sind schon sehr lange bekannt und werden dem Bereich der Kolloidchemie zugeordnet. Schon 1937 hat der Physiker Herbert Fröhlich (* 09. 12. 1905; † 23. 01. 1991) vorhergesagt, dass Objekte in der Größenordnung der Kolloide sich nicht wie makroskopische Objekte verhalten, sondern dass die Gesetze der Quantenmechanik wirksam werden.⁶ In einem Praktikumsbuch zur Kolloidchemie von 1950⁷ findet man folgenden Abschnitt zum Thema „Teilchen und Farbe“:

„Zu einem roten Goldsol fügt man eine kleine Menge an 1n Aluminiumchlorid. Vor der Flockung ändert das Goldsol seine Farbe über violett nach blau. Die Farbe ist abhängig von der Teilchengröße. Rote Goldsole haben feinere Teilchen als blaue, wie die Ultrafiltration bestätigt. Die Teilchen vom roten Goldsol haben einen Durchmesser von etwa 20 μm , die vom blauen Goldsol von etwa 50 μm .“

Die farbigen Gläser des Johannes Kunckel

Schon vor mehreren tausend Jahren fügten die Glasmacher dem geschmolzenen Glas Substanzen wie Silber, Gold und Cadmium hinzu und experimentierten mit verschiedenen Temperaturen, um schöne farbige Gläser herzustellen. Einer der herausragenden Glasmacher war Johannes Kunckel (* um 1630 in Wittenberg bei Plön; † 20. März 1703), dem es erstmals gelang gleichmäßig durchgefärbtes Glas und daraus größere Gefäße herzustellen. *„Genau genommen bestand das Geheimnis der Herstellung von massiven gleichmäßig durchgefärbten Gefäßen aus Goldrubinglas aus zwei Komponenten. Einmal ging es um die Zusammensetzung des Glasflusses, Rezeptur des Gemenges und chemische Natur und Anteil des Zusatzes an Gold und zum anderen um die Technologie des Aufschmelzens und die Temperaturführung beim Abkühlen bzw. bei nachfolgender Temperung der fertig geformten Gefäße. Gewöhnlich war das Goldrubinglas nach dem Abkühlen des Glasflusses nämlich zunächst farblos. Die prächtige Rubinfarbe entwi-*



*Wissenschaft, Erfahrung u. Verstand von allen Sachen,
Wollen diesen wehrten Mann nunmehr unvergleichlich machen;
Und die Wahrheit, die das Ziel wohnach seine Augen funckeln
Krönt mit hohen Adel, schon dessen Namen JOHANN KUNCKELN
Lue. a. Libbenau von Wehrd.*

Abb. 5: Johannes Kunckel 1689⁸

ckelte sich erst durch einen nachträglichen sorgfältig kontrollierten Temperprozess. Bei diesem nachträglichen Tempern bilden sich die nanometrischen metallischen Goldteilchen, die die eigentlichen Träger der roten Farbe sind. Kunckel setzte das Gold in einer Präparation zu, die man auch noch heute als Cassius-schen Goldpurpur bezeichnet. Die Kenntnisse darüber hatten sich schon zu seiner Zeit verbreitet. Die erfinderische Leistung Kunckels bestand aber darin, diese chemischen Kenntnisse mit seinen umfangreichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Glasschmelze zusammenzuführen. Sein eigentliches Know-how betraf die Technologie des gesamten Verfahrensablaufes.“⁹

Die Entdeckung von Alexei Jekimow

In den 1970er Jahren interessierte sich der diesjährige Nobelpreisträger für Chemie, Alexei Jekimow, für die Tatsache, dass eine einzelne Substanz je nach Herstellungsverfahren zu unterschiedlich gefärbten Gläsern führen kann. Am Ende der 1970er Jahre untersuchte er systematisch mit Kupferchlorid gefärbte Gläser, die sich durch die Herstellungsverfahren unterschieden. Er erhitzte das geschmolzene Glas auf Temperaturen zwischen 500°C und 700°C und variierte die Heizungszeit zwischen einer und 96 Stunden. Nach der Abkühlung des Glases untersuchte er das Glas mit der Röntgenspektroskopie und fand in jedem Fall, dass sich kleine Kupferchlorid-Kristalle gebildet hatten. Die Größe der Kristalle hing aber vom Herstellungsprozess ab. In einigen Glasproben waren sie nur 2 nm groß und in anderen bis zu 30 nm. Bei der Untersuchung der Absorption von Licht des Glases zeigte sich, das Glas mit den größten Kristallen das Licht in der gleichen Weise wie absorbierten wie normales Kupferchlorid. Je kleiner die im Glas vorhandenen Kristalle allerdings waren desto mehr verschob sich das Absorptionsmaximum zum blauen Licht, also dem Licht mit der kleineren Wellenlänge.



Abb. 6: Goldrubin Glas aus dem Museum Plön¹⁰

Wenn Teilchen nur einige Nanometer groß sind, verkleinert sich der für das Elektron zur Verfügung stehende Raum. Die optischen Eigenschaften des Teilchens verändern sich.

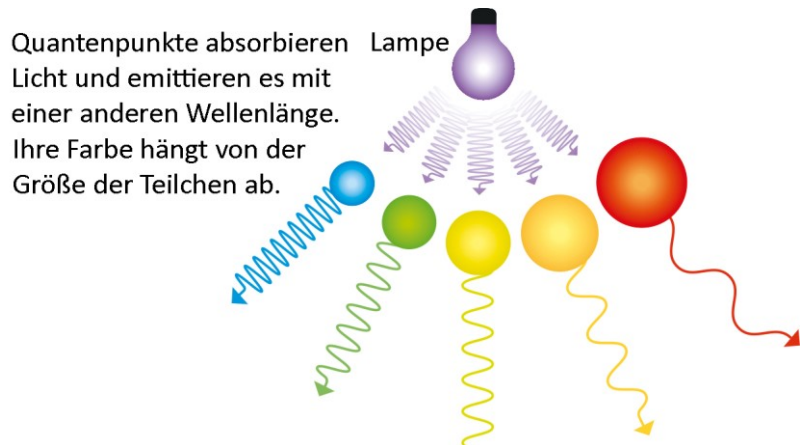
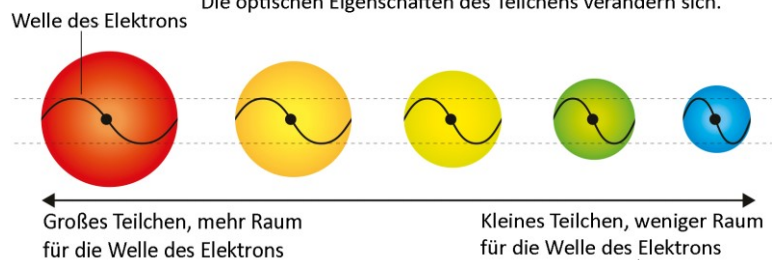


Abb. 7: Abhängigkeit optischer Eigenschaften von Nanoteilchen von ihrer Größe¹

Alexei Jekimow war der erste, dem es gelungen war, gezielt Quantenpunkte herzustellen, also Nanopartikel, die größenabhängige Quanteneffekte verursachen. 1981 veröffentlichte er seine Entdeckung in einer sowjetischen wissenschaftlichen Zeitschrift, die für westliche Forscher allerdings nur schwer zugänglich war.

Die Entdeckung von Louis Brus

Daher wusste der zweite Nobelpreisträger für Chemie 2023, Louis Brus, nichts von Alexei Jekimows Entdeckung, als er 1983 größenabhängige Quanteneffekte bei frei in einer Lösung schwimmenden Teilchen entdeckte. Louis Brus arbeitete damals in den Bell Laboratories an der Entwicklung von Katalysatoren für chemische Reaktionen, die mit Licht in Gang gesetzt werden. Brus machte die in einer Lösung befindlichen Teilchen möglichst klein, um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, an der die chemische Reaktion stattfinden kann.

Bei diesen Arbeiten beobachtete er, dass sich die optischen Eigenschaften der Lösungen änderten, wenn er sie eine längere Zeit stehen ließ. Es vermutete, dass dies mit einer Vergrößerung der Teilchen zu hat. Um dies zu bestätigen, stellte er in einer Lösung Cadmiumsulfid-Teilchen mit einem Durchmesser von 4,5 nm her und verglich deren Absorption von Licht mit der von Teilchen mit einem Durchmesser von 12,5 nm. Dabei stellte er fest, dass die kleineren Teilchen Licht mit einer kleineren Wellenlänge absorbieren als die größeren Teilchen. Das Absorptionsmaximum der kleineren Teilchen ist im Vergleich zu den größeren Teilchen zum blauen Licht verschoben. Brus, der seine Arbeit 1983 publizierte, erkannte genauso wie Jekimow, dass er einen von der Teilchengröße abhängigen Quanteneffekt entdeckt hatte.

Die Herstellung von Quantenpunkten von genau definierter Größe durch Mounji Bawendi

Die optischen Eigenschaften eines Stoffes werden vereinfacht gesagt von den Energiestufen und der Verteilung der Elektronen auf den Energiestufen bestimmt. Aber auch andere Eigenschaften, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit oder die Fähigkeit chemische Reaktionen zu katalysieren, hängen von den genannten Größen ab. Wenn also optische Eigenschaften im Nanometer-Bereich von der Größe der Teilchen abhängen, dann spielt die Größe auch für andere Eigenschaften eine Rolle, was die Chemiker für die Entwicklung neuer Materialien nutzen konnten.

Allerdings waren die Methoden zur Herstellung von Nanoteilchen – die Quantenpunkte –, die Louis Brus zur Verfügung standen, nicht geeignet um Teilchen einheitlicher Größe und Qualität zu erhalten. 1988 begann Mounji Bawendi, der dritte Nobelpreisträger für Chemie des Jahres 2023, im Labor von Louis Brus die Methoden zur Herstellung von Quantenpunkten weiter zu entwickeln und konnte tatsächlich die Qualität der Kristalle verbessern. Für weitere Anwendungen war die Qualität allerdings noch nicht gut genug.

1990 wechselte Bawendi an das MIT und setzte dort seine Arbeit an der Entwicklung von qualitativ sehr hochwertigen Quantenpunkten fort. 1993 veröffentlichte er ein Verfahren, mit dem er gezielt Nanokristalle zwischen einem und 11,5 Nanometern herstellen konnte.¹¹ Als Ausgangssubstanz benutzte er metallorganische Verbindungen – dies sind Verbindungen, in denen Metallatome mit einer organischen Verbindung verbunden sind –, die er in ein sehr heißes Lösungsmittel einspritzte. Dabei zerfällt der organische Teil und an der Einspritzstelle bildet sich eine übersättigte Lösung des Metalls, wobei sich die gewünschten Kristalle bilden. Da sich die Lösung durch das Einspritzen schlagartig abkühlt, stoppt das Kristallwachstum, was gewünscht und entscheidend für den weiteren Prozess ist. Jetzt wird die Lösung langsam wieder erhitzt, was dazu führt das die entstandenen Kristallkeime an Größe zunehmen und eine wohlgeordnete Struktur entwickeln können. Ist die gewünschte Größe erreicht, dann lässt man die Lösung abkühlen.

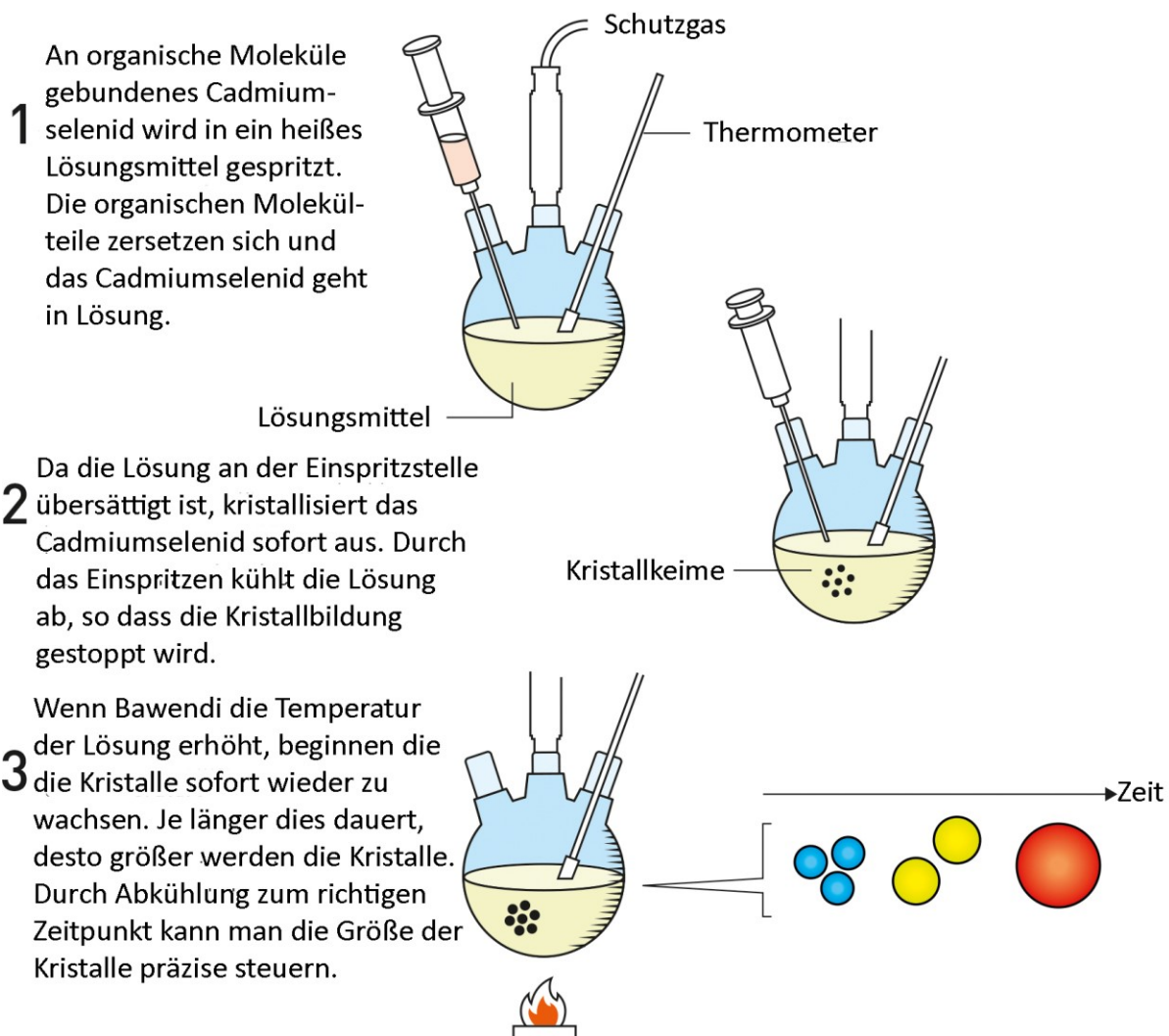


Abb. 8: Schematische Darstellung der Herstellung von Quantenpunkten mit genau definierter Größe ¹

Anwendung von Quantenpunkten in Wissenschaft und Technik

Durch Bawendis Arbeit war es nun möglich, Quantenpunkte gezielt für technische Anwendungen herzustellen. Solarzellen sollen künftig mit Quantenpunkten effektiver Energie absorbieren können. In der medizinischen Diagnostik können sie als leuchtkräftige, für das Gewebe unschädliche Markierungssubstanzen verwendet werden. Da die Quantenpunkte eine große Oberfläche haben, können sie auch als Katalysatoren für chemische Reaktionen eine größere Rolle spielen.

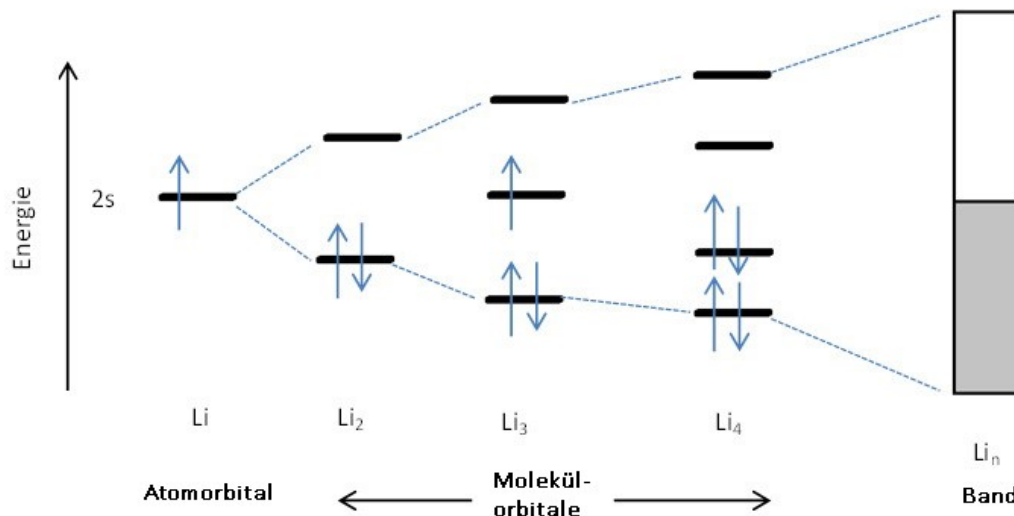


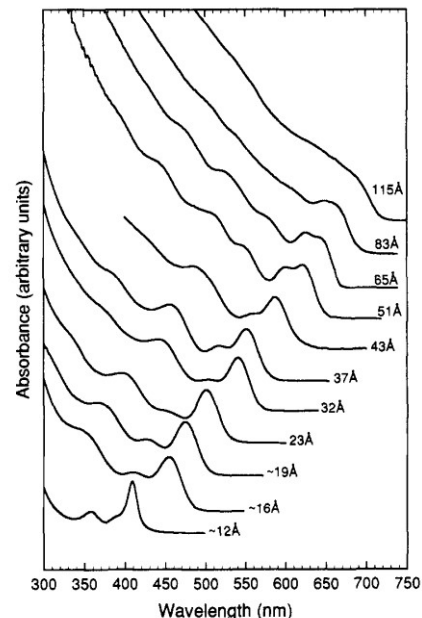
Abb. 9: Bändertheorie dargestellt am Beispiel der Bindung von Lithium-Atomen. Je mehr Lithium-Atome miteinander wechselwirken, desto mehr ähneln sich die Energien der Molekülorbitale. Durch die Überlappung von Millionen von Molekülorbitalen bildet sich ein Energieband, das zur Hälfte mit Elektronen gefüllt ist, die zur Bindung zwischen den Lithium-Atomen beitragen. Die Elektronen werden durch die Pfeile dargestellt.¹²

Bändertheorie

Die optischen Eigenschaften von Quantenpunkten lassen sich mit den Bindungen zwischen den Atomen und Metallen, beispielsweise Lithium, und Halbleitern erklären.

Ein Lithium-Atom besitzt drei Elektronen, zwei davon auf der ersten Energiestufe (1s – Orbital) ein Elektron auf der zweiten Energiestufe (2s-Orbital). Ein Orbital ist ein Raum, in dem sich die Elektronen am wahrscheinlichsten aufhalten. Nähern sich nun zwei Lithium-Atome, dann überlappen sich die beiden 2s – Orbital der Atome und bilden zwei Molekülorbitale, wobei eines eine kleinere Energie und das andere eine größere Energie hat als die beiden Atom-Orbitale hat (s. Abb. 9 beim Li₂). Vergrößert man nun die Anzahl der wechselwirkenden Lithium-Atome, z.B. auf 100, dann gibt es 100 Molekülorbitale, von denen 50 Orbitale mit einer kleineren Energie als die der Atomorbitale jeweils mit zwei Elektronen besetzt sind - dies sind die bindenden Molekülorbitale. Die 50 leeren Molekülorbitale mit der größeren Energie werden als nicht-bindende Orbitale bezeichnet. Im festen Lithium gibt es nun Millionen von Lithium-Atomen mit einem Elektron in einem 2s-Orbital die miteinander

J. Am. Chem. Soc., Vol. 115, No. 19, 1993 8709



Optische Absorptionsspektren bei Raumtemperatur von CdSe Nanokristallen gelöst in Hexan in der Größe von etwa 12 bis 115 Å (1 Å = 0,1 nm)

Abb. 10: Bildunterschrift verändert nach Abbildung 3 in¹¹

in Wechselwirkung treten und Millionen von Molekülorbitalen mit sehr ähnlichen Energien. Die Energielücken zwischen diesen Molekülorbitalen sind so klein, dass sich ein Energieband bildet. Grundsätzlich ist die Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Lithium auch für Quantenpunkte geeignet. In kleinen Quantenpunkten mit 10.000 Atomen ist die Energielücke zwischen den bindenden und den nichtbindenden Molekülorbitalen größer als in solchen mit 1.000.000 Atomen. Bestrahlt man die Substanz mit Licht, dann können Elektronen von den bindenden Orbitalen in nichtbindende Orbitale wechseln, wenn die Energielücke zwischen diesen Orbitalen der Lichtenergie entspricht. Kleine Quantenpunkte mit einer großen Energielücke absorbieren beispielsweise blaues Licht mit einer Wellenlänge von etwa 400 nm, während größere Quantenpunkte z.B. grünes Licht mit einer Wellenlänge von etwa 550 nm absorbieren (s. Abb. 10).

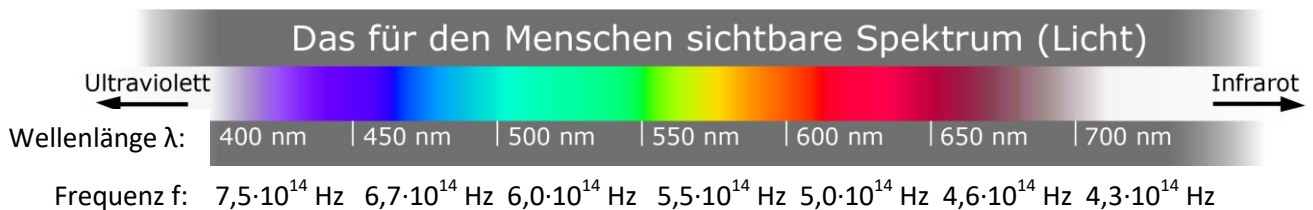


Abb. 11: Elektromagnetische Strahlung, also auch Licht, ist umso energiereicher je größer die Frequenz bzw. je kleiner die Wellenlänge ist.

Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Frequenz: $c = \lambda \cdot f$ (c: Lichtgeschwindigkeit)

Literatur und Quellenangaben

1. Dieser Text beruht im Wesentlichen auf dem entsprechenden Text des schwedischen Nobelpreiskomitees: Nobelprize in Chemistry 2023 – Popular science background <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/popular-information/>
2. Ein deutschsprachiger Bericht „Chemie-Nobelpreis 2023: Quantenkristalle aus der Zwischenwelt“ von Lars Fischer und Verena Tang findet sich unter https://www.spektrum.de/news/chemie-nobelpreis-2023-die-quantenpunkte-aus-der-zwischenwelt/2186634?utm_source=sdwv_daily&utm_medium=nl&utm_content=edi
3. https://de.wikipedia.org/wiki/Alexei_Iwanowitsch_Jekimow
4. https://de.wikipedia.org/wiki/Louis_Brus
5. https://de.wikipedia.org/wiki/Moungi_Bawendi
6. Fröhlich, H., Die spezifische Wärme der Elektronen kleiner Metallteilchen bei tiefen Temperaturen. Physica 1937, IV (5), 406 - 412.
7. H. Thiele, Praktikum der Kolloidchemie, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. 1950, S. 101
8. <https://www.sil.si.edu/DigitalCollections/hst/scientific-identity/fullsize/SIL14-K002-10a.jpg>
9. Wörtliches Zitat aus „Lothar Kuhnert, Das Goldrubinglas“, https://www.chemieforum-erkner.de/bilder/personen/Kuhnert_Kunckel/Goldrubinglas.pdf
10. <https://sh-guide.de/de/eintrag/museum-des-kreises-ploen/>
Die norddeutsche Glassammlung, zu der auch das Goldrubin Glas gehört, ist eines der Highlights des Museums des Kreises Plön in Plön.
11. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, J. Am. Chem. Soc. , 115, 1993, 8706-8715
12. Andrew Burrows, John Holman, Andrew Parsons, Gwen Pilling, Gareth Price „Chemistry³ – introducing inorganic, organic and physical chemistry“, Oxford University Press New York 2009, S. 232 f.