

· 科技评述:2023 年诺贝尔奖评述 ·

以小见大:2023 年诺贝尔化学奖 “量子点的发现和合成”

董安钢*

复旦大学 化学系,上海 200433

[摘 要] 2023 年的诺贝尔化学奖授予了 Mounqi Bawendi、Louis Brus 和 Alexei Ekimov 三位科学家,以表彰他们在“量子点的发现和合成”方面做出的开创性贡献。尽管量子点尺寸很小,但它拥有传统分子与块体材料所不具备的性质尺寸依赖性,蕴藏了无穷的科学魅力。这次诺贝尔化学奖的授予不仅是对三位科学家“四十年磨一剑”工作的肯定,同时也是整个纳米科学发展史中的一个重要里程碑。

[关键词] 2023 诺贝尔化学奖;量子点;胶体合成;量子尺寸效应

2023 年 10 月 4 日,诺贝尔化学奖授予了 Mounqi Bawendi、Louis Brus 和 Alexei Ekimov 三位科学家,以表彰他们在“量子点的发现和合成”方面做出的开创性贡献。其中,Ekimov 生于前苏联,现就职于位于纽约的纳米晶技术公司,Brus 现为哥伦比亚大学化学系教授,这两位科学家的贡献是独立发现了量子点及纳米颗粒的量子尺寸效应。Bawendi 现为麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology, MIT)化学系教授,他的主要贡献是发展了胶体合成方法,制备了高质量的量子点材料,为量子点的研究与发展铺平了道路。

量子点是半导体纳米晶颗粒,其尺寸通常在 1~20 nm 之间,仅由几百到几千个原子所组成^[1]。量子点是一类介于分子与块体材料之间的物质,但和分子与块体材料不同,量子点的光、电、磁、催化等物理化学性质与其尺寸密切相关。换言之,同一化学组成但不同尺寸的量子点能够表现出截然不同的性质,这为材料性质与功能调控提供了全新的研究视角。例如,通过改变 CdSe 量子点的尺寸,我们可以使其发出蓝、绿、红等不同颜色的光(图 1A)。量子点性质的尺寸依赖性归结于其独特的量子限域效应^[2]。实际上,关于纳米颗粒量子限域效应的理论预测可以追溯到 20 世纪 30 年代,但由于缺乏纳米



董安钢 复旦大学化学系教授,博士生导师,国家杰出青年科学基金获得者。2000 年本科毕业于复旦大学化学系,2003 年获复旦大学化学系硕士学位,2007 年获美国圣路易斯华盛顿大学博士学位,2008~2010 年在宾夕法尼亚大学 Christopher Murray 课题组从事博士后研究。目前研究方向为纳米晶自组装化学、超晶体材料的设计合成及其在能源存储与转化领域中的应用。

颗粒合成的有效手段,在当时几乎不可能通过实验来验证这一理论预测。

量子点的发现实属偶然。1981 年,当时还在苏联瓦维洛夫国家光学研究所工作的 Ekimov 发现 CuCl 颗粒掺杂的玻璃会随着颗粒大小变化而产生不同的颜色^[3],并将此现象归结为半导体纳米颗粒的量子尺寸效应。与此同时,在半个地球之外,美国贝尔实验室的 Brus 正在研究溶液中的半导体纳米颗粒。1983 年,他的课题组通过共沉淀和反相胶束法合成了尺寸可调的 CdS 纳米颗粒^[4]。虽然与 Ekimov 的合成路线不同,Brus 发现溶液法制备的 CdS 颗粒同样具有量子尺寸效应,表现为胶体溶液吸收峰的位置随颗粒尺寸减小而蓝移。有趣的是,受当时政治局势的影响,美苏两个小组并不知道彼此在开展类似的研究,直到 1984 年 Brus 阅读了

收稿日期:2023-10-16;修回日期:2023-10-16

* 通信作者, Email: agdong@fudan.edu.cn

Ekimov 俄语论文的英文版译文后,双方才开始逐渐有了信息上的交流^[1]。

尽管 Ekimov 和 Brus 独立发现了量子点,并结合理论证实了半导体纳米颗粒量子尺寸效应的存在,但在接下来的数年,量子点研究面临巨大瓶颈,主要原因是通过室温溶液法所获得的量子点尺寸不均匀,结晶度低。高质量量子点合成的突破要归功于化学家 Bawendi。1988年,Bawendi 加入 Brus 课题组从事博士后研究,开始尝试新的量子点合成路线。1993年,在 MIT 独立开展工作的 Bawendi 和他的博士生 Christopher Murray 在 *Journal of the American Chemical Society* (《美国化学会志》)上发表了量子点合成的革命性方法^[5]。他们在高沸点、非极性有机溶剂(如三辛基磷和三辛基氧化磷,同时作为配体分子)中,通过“热注射”方法控制颗粒成核与生长动力学,首次实现了单分散胶体量子点的可控制备(图 1B)。通过该方法所制备的量子点近乎完美,不仅结晶度高,而且颗粒尺寸均匀并可在较宽的范围内调节,为随后量子点的深入研究扫清了障碍。可以说,如果没有 Bawendi 量子点合成方法上的突破,Ekimov 和 Brus 有关量子点的理论研究可能还是空中楼阁,纳米学界的形成也许也要推迟许多年。从这个角度看,诺贝尔奖委员会将 Bawendi 排在三位获奖者的首位也是可以理解的。

尽管 Bawendi 的方法路线突破了单分散量子点的合成瓶颈,但该方法需要使用剧毒、易爆且昂贵的前驱体(如甲基铬),显然不利于量子点的批量制备及应用研究。我国科学家在量子点绿色合成及产业化应用方面做出了突出贡献。浙江大学彭笑刚教授在加入加州大学伯克利分校的 Paul Alivisatos 课题组做博士后以及后续独立开展工作期间,利用氧化铬或铬的羧酸盐取代剧毒的甲基铬前驱体,实现了 CdSe 胶体量子点的精确合成^[6],并开辟了量子点形状调控(如纳米棒)^[7]及核壳结构

量子点(如 CdSe/CdS)^[8]合成的技术路线。如今,这种基于量子点所发展的绿色合成策略是单分散胶体纳米晶合成的首选方法,已被广泛应用于制备金属(如 FePt)、氧化物(如 Fe₃O₄)、稀土(如 NaFY₄)、钙钛矿(如 CsPbBr₃)^[9]等多种纳米晶。值得一提的是,Alivisatos 也是 Brus 在贝尔实验室时期的博士后,而且早在 Bawendi 之前就开始接触量子点研究,他在加州大学伯克利分校的团队在量子点合成及其能源与生物应用方面取得了一系列创新性研究成果。虽然此次无缘诺贝尔奖,但他的贡献是有目共睹的。

高质量胶体量子点化学合成路线的建立,催生了许多新的研究方向与领域,包括胶体量子线、量子井、纳米自组装化学、纳米配位化学等,为纳米科学的蓬勃发展提供了前所未有的便利。其中,在纳米组装方面,Bawendi 和 Murray 于 1995 年率先提出了量子点超晶体的概念,将量子点作为“人造原子”,通过调控其组装行为构筑三维超晶格^[10]。从 Bawendi 课题组博士毕业后,Murray 先后在 IBM 研究所及宾夕法尼亚大学继续从事纳米晶自组装研究,极大地丰富了超晶体家族的组成与结构,为量子点薄膜与器件应用提供了新的思路和方法。

经过几代人的努力,如今的量子点已被广泛应用于光电器件、生物标记、催化、传感、信息等诸多领域。特别是基于量子点发光特性所发展的量子点发光二极管(QLED)技术在诸多方面展现出了传统 LED 和有机发光器件不可比拟的优势,已经在显示(如量子点电视和平板电脑)与照明行业得到了广泛应用,备受人们关注^[1]。彭笑刚教授在量子点产业化方面已有二十余年的研究积累,所开发的量子点显示产品正在逐步推向市场。随着量子点低成本合成技术和器件工程化的进一步成熟,相信未来会有更多的量子点产品走进我们的日常生活。

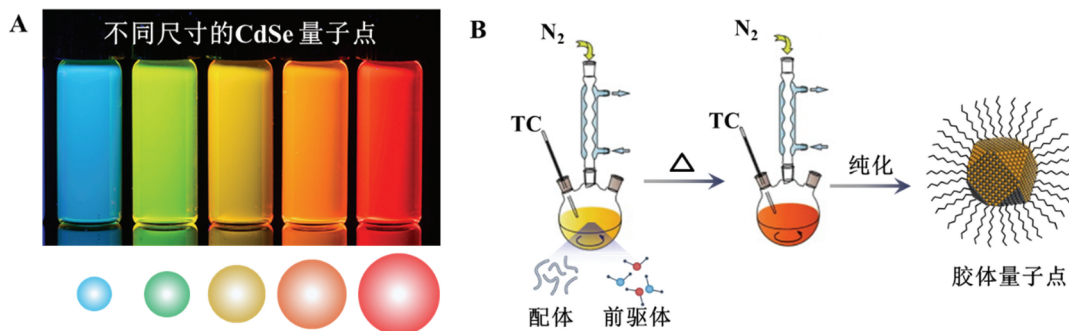


图 1 A. 不同尺寸 CdSe 量子点胶体溶液的发光照片;B. 胶体量子点合成示意图。

以小见大, 一个小小的量子点里蕴藏了无穷的
科学魅力。这次诺贝尔化学奖的授予不仅是对三
位科学家“四十年磨一剑”工作的肯定, 同时也是
整个纳米科学发展史中的一个重要里程碑。量子
点的发现与合成开辟了物质设计与功能调控的新的
研究范式, 为未来纳米科技革新打开了一扇
大门。

参 考 文 献

- [1] Efros AL, Brus LE. Nanocrystal quantum dots: from discovery to modern development. *ACS Nano*, 2021, 15 (4): 6192–6210.
- [2] Alivisatos AP. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996, 271(5251): 933–937.
- [3] Ekimov AI, Onushchenko AA, Tsekhomski VA. Exciton absorption by copper chloride crystal in glassy matrix. *Fiz. Khim. Stekla*, 1980, 6: 511–512.
- [4] Brus LE. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(11): 5566–5571.
- [5] Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706–8715.
- [6] Peng XG, Wickham J, Alivisatos AP. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “focusing” of size distributions. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(21): 5343–5344.
- [7] Peng XG, Manna L, Yang WD, et al. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 2000, 404(6773): 59–61.
- [8] Peng XG, Schlamp MC, Kadavanich AV, et al. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(30): 7019–7029.
- [9] Protesescu, L. Yakunin, S. Bodnarchuk, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, 2015, (15) 6: 3692–3696.
- [10] Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. *Science*, 1995, 270(5240): 1335–1338.

Tiny yet Powerful: the Nobel Prize in Chemistry 2023 “Discovery and Synthesis of Quantum Dots”

Angang Dong*

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433

Abstract The Nobel Prize in Chemistry 2023 was jointly awarded to Moungi G. Bawendi, Louis E. Brus, and Alexei I. Ekimov, for “the discovery and synthesis of quantum dots”. Quantum dots exhibit unique properties such as quantum size effect that is absent in conventional molecular and bulk materials, providing a powerful platform for new science and technology. This Nobel Prize is not only an affirmation of the 40 years of efforts of the three scientists, but also an important milestone in the entire development history of nanoscience and nanotechnology.

Keywords the Nobel Chemistry Prize 2023; quantum dot; colloidal synthesis; quantum size effect

(责任编辑 陈磊 张强)

* Corresponding Authors, Email: agdong@fudan.edu.cn