

Наночастицы — квантовые точки и их применение в биологии и других областях знаний

*А. А. Чиркин, профессор кафедры химии и естественнонаучного образования
Витебского государственного университета имени П. М. Машерова*

Аннотация. В статье рассмотрены важные для биологии и других областей знаний результаты исследований, удостоенных Нобелевской премии по химии за 2023 год. Приведены некоторые исследования российских и белорусских учёных.

Abstract. The article discusses the results of research important for biology and other fields of knowledge that were awarded the Nobel Prize in Chemistry for 2023. Some studies by Russian and Belarusian scientists are presented.

Нобелевская премия по химии за 2023 год вручена трём исследователям — Мунги Бавенди, Луису Брюсу и Алексею Екимову — за открытие, которое помогает окрашивать биологические клетки, производить яркие дисплеи, создавать более эффективные солнечные батареи и позволяет усовершенствовать светодиодные лампы, или LED-лампы (Light Emitting Diode — светоизлучающий диод лампы) со спектром цветов, приятных человеческому глазу. Во всех этих высокотехнологичных областях используются уникальные наночастицы — квантовые точки. В отличие от других материалов, их электрические, оптические и иные физические свойства *меняются при увеличении размеров частиц*. Это открытие фундаментально изменило химию, потому что ввело в использование новый класс материалов. Их небольшой размер позволяет суспендировать некоторые квантовые точки в растворе и использовать их в струйной печати и центрифугировании.

Статья предназначена для преподавателей, студентов и школьников и включает краткую информацию о состоянии проблемы квантовых точек и многолетних исследованиях по этой теме учёными СССР, России и Беларуси.

Впервые квантовые точки были синтезированы в стеклянной матрице в 1981 году лауреатом этого года Алексеем Екимовым. Спустя два года такую же структуру получил в коллоидной суспензии другой лауреат — Луис Брюс. Сегодня эти наночастицы можно получить с помощью множества различных

химических реакций. Но одним из наиболее популярных и широко используемых сегодня методов синтеза является метод, запатентованный исследовательской группой под руководством Мунги Бавенди, который позволяет получать практически идеальные частицы.

Согласно современным определениям квантовая точка (КТ, нанокристал, искусственный атом, quantum dot — QD) представляет собой фрагмент проводника или полупроводника (например, CdSe, CdS, InAs, GaInP/InP), носители заряда (электроны или дырки) которого ограничены в пространстве по трём измерениям. Размер квантовой точки должен быть настолько мал, чтобы квантовые эффекты были существенными. Когда их освещают ультрафиолетовым светом, электрон в квантовой точке может быть возбуждён до состояния с более высокой энергией. В случае полупроводниковой квантовой точки этот процесс соответствует переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости. При возвращении электрона в валентную зону высвобождается энергия в виде фотона. Это явление называется фотолюминесценция. Цвет этого света зависит от разницы энергий между зоной проводимости и валентной зоной или от перехода между дискретными энергетическими состояниями, когда зонная структура в квантовой точке нечётко определена.

Наноразмерные полупроводниковые материалы плотно удерживают либо электроны, либо дырки. Удержание похоже на частицу в ящике. Особенности поглощения и излучения квантовых точек соответствуют переходам между

дискретными квантово-механічнамі разрэшэннымі ўзроўнямі энергіі ў яшчэ, напамінаючымі атамныя спектры. Па гэтым прычынам квантавыя кропкі іногды называюць *іскусственымі атамамі*. Электронныя хвалевыя функцыі ў квантавых кропках напамінаюць такія ў рэальных атамах. Соедзініў дзве ці больш квантавых кропак, можна стварыць *іскусственную молекулу*, праяўляючую гібрыдызацыю нават пры камнатнай тэмпературы. Точная зборка квантавых кропак можа сфарміраваць свэрхрешэткі, якія дзействуюць як іскусственыя твёрдыя матэрыялы і маюць унікальнымі аптычнымі і электроннымі ўласцівасцямі. Квантавыя кропкі маюць прамежуточнымі ўласцівасцямі паміж аб'ёмнымі палупроводнікамі і асобнымі атамамі ці молекуламі. Іх аптыкоэлектронныя ўласцівасці змяняюцца ў залежнасці ад памеру, так і ад формы. Больш крупныя КТ дыяметрам 5–6 нм іспускаюць больш доўгія хвалі такіх колераў, як аранжавы ці красны. КТ меншага памеру (2–3 нм) іспускаюць больш кароткія хвалі, ствараючы сіні і зялёны свет. Аднак канкрэтныя колеры адрозніваюцца ў залежнасці ад дакладнага хімічнага складу КТ [1].

Сразу пасля паведамлення аб прысуджэнні Нобелеўскай прэміі з'явіўся матэрыял на папулярным сайце часопісу «Біомолекула» ў выглядзе інтэрв'ю з біофізікам Вадзімірам Олейніковым — доктарам фізіка-матэматычных навук, заведуючым аддзелам біоматэрыялаў і біананатэхналогій і лабараторыяй молекулярнай біофізікі ў ІБХ РАН [2]. Квантавыя кропкі — гэта нанакрысталы, унутры якіх у строгай парадку ўкладзены ўсё ад ~100 да ~10 тыс. атамаў. Памеры КТ ў некалькіх нанометрах сапярэмы з шырынёй хвалі элементарных частак, напрыклад, электронаў і фатонаў. Із-за гэтага КТ мяняюць ўласцівасці частак (напрыклад, даўжыню хвалі) на квантавым узроўні інакш, чым другія матэрыялы.

Так, КТ з'яўляюцца флуарофораў, т. е. яны здольныя паглыбляць энергію фатонаў святла і іспускаць іх з стратаў у энергіі. Гэта ўласцівасць не ўнікальна і шырока іспользуецца ў біялогіі. Напрыклад, зялёны флуарэсцуючы бялок (GFP) паглыбляе ультрафіялетавае іспусканне і іспускае свет зялёнага спектра. Квантавая кропка з 300 атамаў кадмія і селена маюць такіх жа эфектаў. Аднак гэты жа матэрыял пры павелічэнні памеру часткі працуе інакш: калі

дадаць некалькі дадатковых слоёў, то КТ з 6000 атамаў CdSe ўжо іспускае красны свет у адказ на той жа ультрафіялет. Бялок жа GFP не змяніць колера флуарэсценцыі, калі ўзяць яго ў 20 разоў больш. Тлумачыцца гэта тым, што молекулы бялка ад колькасці не змяняюцца. І каб атрымаць флуарэсценцыю новага колера, мы будзем іспользаваць другую молекулу. У выпадку з КТ сам матэрыял мяняць не абавязкова, трэба проста павялічваць ці змяншаць *памер нанакрысталла*. У гэтым асаблівасць КТ: кропкі з рознымі ўласцівасцямі синтезуюцца з аднаго і таго жа матэрыяла. А чым больш нанакрыстал, тым больш энергія святла ён паглыбляе і, адпаведна, тым больш красны (даўгаволнавы) свет іспускае.

Квантавыя кропкі з'яўляюцца самымі дакладнымі з усіх прыжыццёвых красіцеляў. Яны дазваляюць вывучаць біялагічныя аб'екты, не спыняючы жыццёвыя працэсы ў іх, пры самым высокай разрэшэнні. Акрамя таго, яны маюць унікальнымі ўласцівасцямі:

- флуарэсцуюць толькі адным колерам; у іх вузкі дыяпазон — гэта дапамагае без памылак адрозніваць структуры, звязаныя з рознымі часткамі, па колерам;
- збуджаюцца, наадварот, ад шырокага спектра святла;
- флуарэсцуюць вельмі ярка;
- дастаткова стабільныя, не разбураюцца і працягваюць флуарэсцоваць ў 1000 разоў даўжэй арганічных флуарофораў.

Выкарыстанне КТ для візуалізацыі біялагічных аб'ектаў і працэсаў распаўсюджана не толькі ў эксперыментальных умовах. Так, «прышываючы» часткі да бялкаў, дастаўляючым лекавае да супрацьракавага, зручна слідаваць за іх перамяшчэннямі; можна атрымаць чёткае выява розных частак цытоскелета; магчыма мечыць транспартных бялкаў рознымі колерамі ўнутры клеткі і назіраць за іх перастройкамі пры змяненні ўмоў. Для гэтага дастаткова «нацэліць» КТ розных памераў на розныя бялкі.

Выпускнік Ленінградскага дзяржаўнага ўніверсітэта (ЛГУ) 1967 года Аляксей Екімов разам з амерыканскімі ўвядуцамі стаў лаўрэатам Нобелеўскай прэміі па хіміі за адкрыццё і даследаванне квантавых кропак. Аляксей Екімов стаў дзевятым нобелеўскім лаўрэатам у гісторыі СПбГУ. Аляксей Екімов вучыўся на кафедры фізікі твёрдага цела Санкт-Пецярбургскага дзяржаўнага

университета. По словам бывшего заведующего кафедрой физики твёрдого тела почётного профессора СПбГУ Бориса Новикова, Алексей Иванович учился блестяще и с первых курсов проявлял интерес к оптике. После окончания университета Алексей Екимов работал в Физико-техническом институте имени А. Ф. Иоффе (ФТИ) и в Государственном оптическом институте имени С. И. Вавилова (ГОИ). В 1974 году Алексей Екимов защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по теме «Оптическая ориентация спинов носителей в полупроводниках», а уже через два года в возрасте 31 года вместе с выпускником кафедры физики твёрдого тела 1961 года Вячеславом Сафаровым стал лауреатом Государственной премии СССР за цикл работ «Обнаружение и исследование новых явлений, связанных с оптической ориентацией спинов электронов и ядер в полупроводниках». В 2006 году Оптическое общество США присудило Екимову (совместно с соотечественником Александром Эфросом и американским физиком Луисом Брюсом) премию Р. В. Вуда за «Открытие нанокристаллических квантовых точек и пионерские исследования их электронных и оптических свойств». В начале 1980-х годов Алексей Екимов синтезировал из хлорида меди, растворённого в стеклянной матрице, первые квантовые точки. Квантовые точки — наноразмерные «искусственные атомы». Управляя размером таких точек, например путём нагрева, можно менять их энергетическую структуру, т. е. управлять их свойствами. С 1999 года Алексей Екимов живет и работает в США.

В Республике Беларусь проводятся близкие исследования. Одним из ведущих исследователей в этой области знаний является лауреат Государственной премии Республики Беларуси, один из наиболее цитируемых химиков, доктор химических наук М. В. Артемьев — заведующий лабораторией нанохимии учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», заслуженный работник БГУ. В БГУ работает с 1985 года. Область научных интересов: синтез нанокристаллов полупроводников

(CdS, CdSe и др.), металлов (Au, Ag); формирование нанокристаллических микро- и наноструктур и исследование их оптических свойств; оптические процессы в низкоразмерных наноструктурах, фотолюминесцентная спектроскопия, электролюминесценция, сверхбыстрая оптическая спектроскопия низкоразмерных наноструктур. Основные результаты научно-исследовательской деятельности: исследования в области синтеза и изучения физико-химических свойств полупроводниковых и металлических нанокристаллов и композиционных материалов в государствах бывшего СССР; исследования в области усиленной люминесценции из полупроводниковых квантовых точек вблизи плазмонных наноструктур; исследования в области синтеза и изучения коллективных электронных состояний в ансамблях плотноупакованных полупроводниковых квантовых точек, структур «квантовые точки внутри фотонных точек».

В работах белорусских, российских и немецких учёных были получены фундаментальные результаты по использованию квантовых точек для визуализации биологических объектов, выявления патологических тканей и исследования процессов проникновения наночастиц сквозь биологические барьеры, по созданию сенсоров на основе Фёрстеровского резонансного переноса энергии. Такой безызлучательный перенос энергии происходит от донора, находящегося в возбуждённом состоянии, на акцептор через диполь-дипольное взаимодействие. Характерной чертой данного процесса является тушение флуоресценции донора и возникновение более длинноволновой флуоресценции акцептора. Скорость этого процесса зависит от расстояния между объектами (убывает как r^6), что позволяет измерять дистанцию как между двумя молекулами, так и между метками в одной макромолекуле. Эффективное расстояние, на котором скорость перехода составляет 50 % от максимума, называют фёрстеровским радиусом. Для большинства систем его величина составляет 2–5 нм. Следует отметить, что квантовая точка является идеальным донором для таких систем [1; 3].

Список использованных источников

1. Квантовая точка [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Квантовая_точка.
2. Наночастицы для окраски биомолекул и QLED-дисплеев — за что вручили Нобелевскую премию по химии (2023) [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://biomolecula.ru/articles/nanochastitsy-dlia-okraski-biomolekul-i-qled-displeev-za-chto-vruchili-nobelevskuiu-premiu-po-khimii-2023>.
3. Михаил Валентинович Артемьев [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://bsu.by/best_employers/49142-d.