
МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 535.37, 539.184.2, 577.33

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.2.279746>

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ ВУГЛЕЦЕВИХ ТОЧОК

А. С. Топчило^{1,2}, І. Лисенко³

¹ Навчально-науковий інститут високих технологій, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, 03022, м. Київ, просп. Академіка Глушкова, 4г,
е-мейл: anna.topchylo@gmail.com

² Інститут Світла – Матерії, Ліонський університет ім. Клода Бернара, Франція, 69622,
м. Вілььорбан, вул. Ада Бірон, 10

³ Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна,
03127, м. Київ, просп. Академіка Глушкова
ivan.lysenko305@gmail.com

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ ВУГЛЕЦЕВИХ ТОЧОК

А. С. Топчило, І. Лисенко

Анотація. В даній роботі були вивчені оптичні властивості вуглецевих точок (ВТ), хімічно синтезованих шляхом сольвотермальної карбонізації суміші сечовини та безводної лимонної кислоти. Отримано розподіл ВТ за розмірами з аналізатора динамічного розсіювання світла та представлена їх типова хімічна структура. Були виміряні спектри поглинання, флуоресценції (ФЛ), збудження ФЛ, а також характерні часи життя ФЛ. Було запропоновано енергетичну діаграму фотостимульованих електронних переходів в даному типі мультикольорово-флуоресцентних ВТ. Була виміряна температурна залежність спектрів збудження флуоресценції (СЗФ) та спектрів випромінювання флуоресценції (СВФ) колоїдів ВТ в діапазоні 5–75 °С, що продемонструвало можливість їх використання для термометрії. Було також показано перспективність застосування даних ВТ для флуоресцентної візуалізації біологічних клітин.

Ключові слова: Вуглецеві точки, фотостимульовані електронні переходи, флуоресценція, флуоресцентна візуалізація клітин

OPTICAL PROPERTIES OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF CARBON DOTS

A. S. Topchylo, I. Lysenko

Abstract. In this work, optical properties of carbon dots (CDs) chemically synthesized by solvothermal carbonization of a mixture of urea and anhydrous citric acid were studied. Size distribution of CDs with a typical chemical structure was estimated from dynamic light scattering. Absorption, fluorescence excitation/emission spectra as well as characteristic fluorescence lifetimes were measured. An energy diagram of photostimulated electronic transitions in this type of multicolor fluorescent carbon nanoparticles was also proposed. Temperature dependence of the PL/PLE-maps of CDs colloids in the range of 5–75 °C was measured and it demonstrates the possibility of their use for thermometry purposes. We also showed a possibility of CDs using for multicolor cell fluorescence imaging.

Keywords: carbon dots, photoinduced electronic transitions, fluorescence, cell fluorescence imaging

ВСТУП

Вуглецеві точки (ВТ) – це нульвимірні наноматеріали на основі вуглецю з яскраво вираженими флуоресцентними властивостями, про які вперше було повідомлено у 2004 році в роботі [1]. ВТ складаються з щільного ядра, утвореного впорядкованим або невпорядкованим укладанням кількох фрагментів графену, що функціоналізовані різними хімічними групами, розподіленими на їх поверхні [2–3]. Порівняно з іншими флуоресцентними наноматеріалами, ВТ мають такі переваги, як покращена фотостабільність, високий квантовий вихід флуоресценції (ФЛ) і низька біологічна токсичність [4–11]. Саме тому вони мають високий потенціал для міждисциплінарних застосувань в широкому діапазоні різноманітних галузей науки: біомедицині, хемо- та біосенсоричі, фотоніці, візуалізації біологічних об'єктів тощо [12–14]. Зокрема, ВТ привертають дослідницький інтерес через їх оптичні властивості: спектральний діапазон довжин хвиль від блакитної до ближньої інфрачервоної області спектру фотостимульованого випромінювання; регульовану мультикольорову, залежну від збудження люмінесценцію і досить високу фотостабільність [15–21]. Наразі відомо про велику кількість технологічних підходів для хімічного синтезу ВТ, а отже, потрібно детально дослідити механізми ФЛ колоїдних розчинів на основі ВТ задля підвищення ефективності їх застосувань.

Метою даної роботи є дослідження оптичних властивостей ВТ, отриманих шляхом сольвотермального синтезу для їх подальших біологічних застосувань. У даній роботі нами було досліджено спектри поглинання та флуоресценції колоїдних розчинів ВТ та запропонована схематична енергетична діаграма фотостимульованих електронних переходів у колоїдних ВТ. Показано, що даний тип ВТ може бути застосований для фотолюмінесцентної візуалізації біологічних клітин.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Синтез ВТ

ВТ були синтезовані сольвотермальним методом. Для цього було використано суміш 10 г сечовини та 16 г безводної лимонної кислоти, яку далі перенесли у відкритий скляний реактор. Далі реактор з сумішшю всередині помістили в електричну піч, яку нагрівали від 25 до 135 °C протягом 30 хвилин. Після цього витримували суміш при цій температурі протягом наступних 30 хвилин, щоб отримати жовтий розплав з початкової суміші. Далі температуру збільшували до 165 °C протягом 10–15 хвилин і витримували реактор протягом 1 години. Під час термічної обробки при такій температурі відбулося перетворення розплаву на темно-коричневу блискучу тверду речовину, яку в подальшому розчиняли у 80 мл 15% ізопропанолу і потім підкислювали 10 мл 30% HCl, під час цього відбувалася коагуляція ВТ

та утворення осаду. Після витримки протягом години осад відфільтрували, а отриманий коричневий порошок висушували на повітрі. Після висушування з дрібнодисперсного порошку ВТ було приготовано колоїдний розчин ВТ.[22]

2.2. Методи дослідження

Розподіл за розмірами було отримано з аналізатора динамічного розсіювання світла Malvern Zetasizer Nano – ZS, ZEN3600. Рівень рН розчину регулювали за допомогою розведеного розчину NaOH (0,1N, ThermoFisher GmbH, Kandel, Німеччина) та HCl (34–37%, PlasmaPURE, SCP Science, Нью-Йорк, США).

Спектр поглинання ВТ аналізували в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм при кімнатній температурі (20 °С) за допомогою УФ-видимого спектрофотометра Varian. Для всіх дослідів використовували кварцові кювети об'ємом 2 мл. Дані аналізували за допомогою програмного забезпечення Cary Eclipse.

Стаціонарні карти збудження/випромінювання ФЛ та спектри збудження флюоресценції (СЗФ) та спектрів випромінювання флюоресценції (СВФ) знімали за допомогою спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000. Функції джерела збудження виконувала ксенонова дугова лампа потужності 150 Вт. Спектри ФЛ та СВФ/СЗФ – карти записували для довжин хвиль збудження в діапазоні 250–380 нм. Спек-

три випромінювання знаходилися в діапазоні 400–750 нм.

В якості джерела збудження для вимірювання часової залежності інтенсивності ФЛ ВТ використовувався пікосекундний імпульсний лазер EPL-375 (377.2 нм, ширина імпульсу 76.4 пс, період 50 мс) при 530 нм для всіх зразків, на основі спектрометра Edinburgh Instruments Ltd. FLS920.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Хімічна структура та розміри синтезованих ВТ

Типова хімічна структура одержаних ВТ зображена на рис. 1 (а): блакитним кольором позначені атоми вуглецю, синім – азоту, червоним – кисню та білим – водню. Розподіл ВТ за розмірами на рис. 1 (б), отриманий за допомогою аналізатора динамічного розсіювання світла, показує, що основна кількість синтезованих ВТ має розміри в діапазоні від 1 до 4 нм. При цьому найбільш вірогідні розміри знаходяться в діапазоні 1–2 нм.

3.2. Спектр поглинання колоїдних розчинів ВТ

На рис. 2 представлено спектр поглинання колоїдного розчину ВТ з концентрацією 1 г/л. По горизонтальній осі відкладено енергію світлового кванта, а по вертикаль-

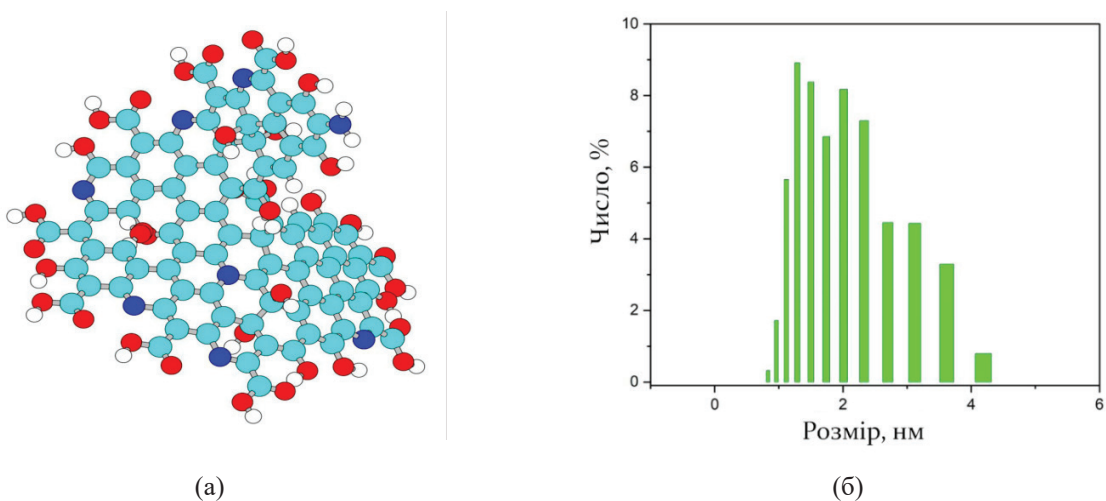


Рис. 1. Типова хімічна структура (а) та розподіл по розмірах (б) синтезованих ВТ.

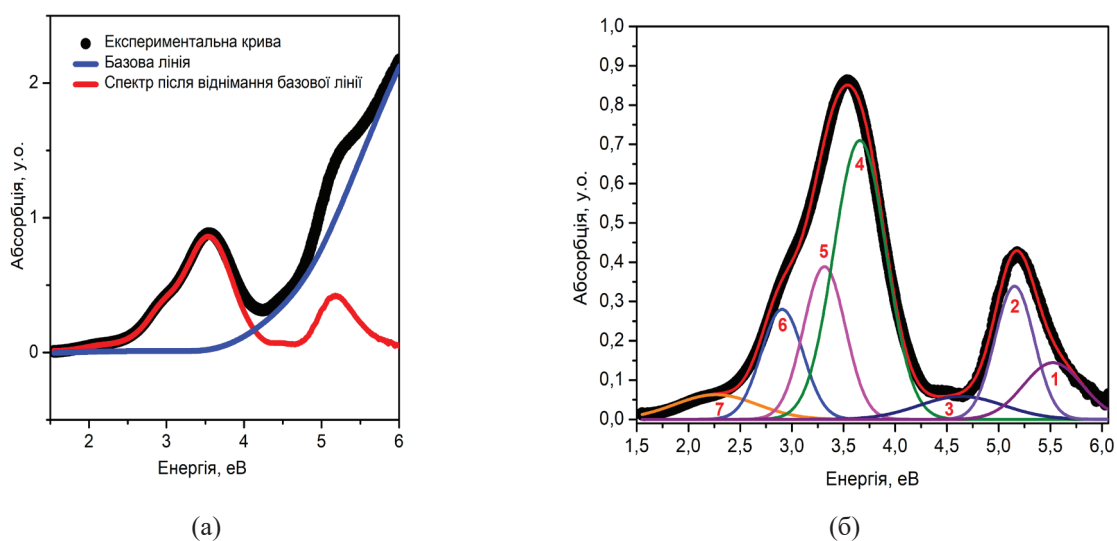


Рис. 2. УФ-видимі спектри поглинання ВТ до та після віднімання базової лінії (а). Деконволюція УФ-видимих спектрів поглинання після віднімання базової лінії (б).

ній осі – інтенсивність поглинутого світла (в умовних одиницях). Як показано на рис. 2 (а), експериментальна крива чорного кольору відповідає початковим отриманим спектрам ультрафіолетового(УФ)/видимого поглинання. Після віднімання експоненціальних базових ліній (лінії синього кольору), можна отримати складний багатокомпонентний спектр (червоні лінії) з чітко видимими спектральними особливостями. Деконволюція отриманих спектрів (виконана в програмі PeakFit) елементарними піками Гауса (див. рис. 2(б)), демонструє особливості УФ-видимого поглинання досліджуваних вуглецевих наночасток.

Відповідно до інформації, наведеної в літературі, високоенергетичні піки (1–3) відповідають переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ за участю ароматичних sp^2 -гібридизованих вуглецевих зв'язків (ароматичні зв'язки $C=C$). Наступні два піки (4, 5) відповідають електронним переходам $n \rightarrow \pi^*$ зв'язків $C=O/C=N$ на поверхні ВТ, а піки поглинання нижче 3 eV – переходам поверхневих станів. Варто зазначити, що широкі піки (4, 5) зазвичай перекриваються, а не ізольовані чи розділені. Таким чином, пік 5 також може бути пов'язаний з фотостимульованим електронним переходом у поверхневому хімічному зв'язку. Що стосується піку 6, то його можна пояснити або додаванням азоту в решітку вуглецю sp^2 , або поверхневими станами за участю азоту.

Пік 7 можна віднести або до характерного поглинання макроциклическої ароматичної сполученої структури [23] або до переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi^*$ певних субфлуорофорів, що містяться в ВТ (наприклад, $-NH_2$, $C-N=C$), відповідно.

3.3. Карта збудження/випромінювання колоїдів ВТ.

На рис. 3 (а) зображена стаціонарна карта збудження/випромінювання ФЛ колоїдних розчинів ВТ з концентрацією 0,5 г/л, яка була отримана при 30 °С. На ній по вертикалі відкладено довжину хвилі збудження, а по горизонталі – довжину хвилі випромінювання в нанометрах. Колір карти відображає інтенсивність ФЛ. Легко бачити, що при концентрації 0,5 г/л домінує синє випромінювання з піком при 450 нм, збуджене на довжині хвилі 310 нм. В діапазоні довжин хвиль збудження 280–320 нм можна також бачити наявність ВТ, які флуоресціюють в зеленому (500–550) та червоному (600–620) діапазонах. На рис. 3 (б) продемонстрована температурна залежність максимальної за інтенсивністю ФЛ в діапазоні 5–75 °С. Можна спостерігати характерне лінійне зменшення інтенсивності ФЛ при збільшенні температури, що відповідає монотонному зростанню концентрації безвипромінювальних центрів рекомбінації.

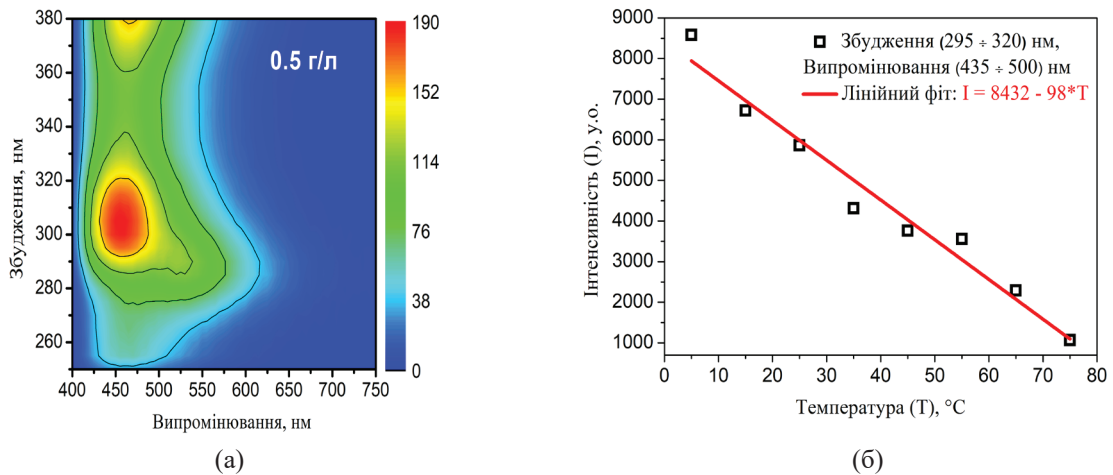


Рис. 3. Карта збудження/випромінювання колоїдів ВТ (а) та температурна залежність інтенсивності ФЛ в діапазонах збудження (295–320 нм) та випромінювання (435–500 нм) (б).

3.4. СВФ/СЗФ спектри колоїдних розчинів ВТ

Для детального аналізу енергетичних положень центрів випромінювальної рекомбінації були проаналізовані характерні спектри СЗФ/СВФ, показані на рис. 4 та 5.

Чорні символи відповідають експериментальним спектрам, червоні лінії – суми спектральних компонентів (кольорові лінії з позначеними спектральними положеннями максимумів), отриманих в наслідок деконволюції експериментальних спектрів.

Кожному спектру збудження ФЛ на рис. 4 відповідає по два спектри випромінювання, представлених на рис. 5.

Перший спектр збудження ФЛ (рис.4 (а)) при випромінюванні на 2.66 еВ, має два характерних піки з енергіями 3.17 та 4.08 еВ, які в свою чергу є енергіями збудження для двох відповідних спектрів випромінювання ФЛ, вказаних на рис. 5 (а, б). Другий спектр збудження з енергією випромінювання 2.36 еВ (рис. 4(б)) теж має свої два характерні піки з енергіями 2.74 та 4.25 еВ, які є енергіями збудження для

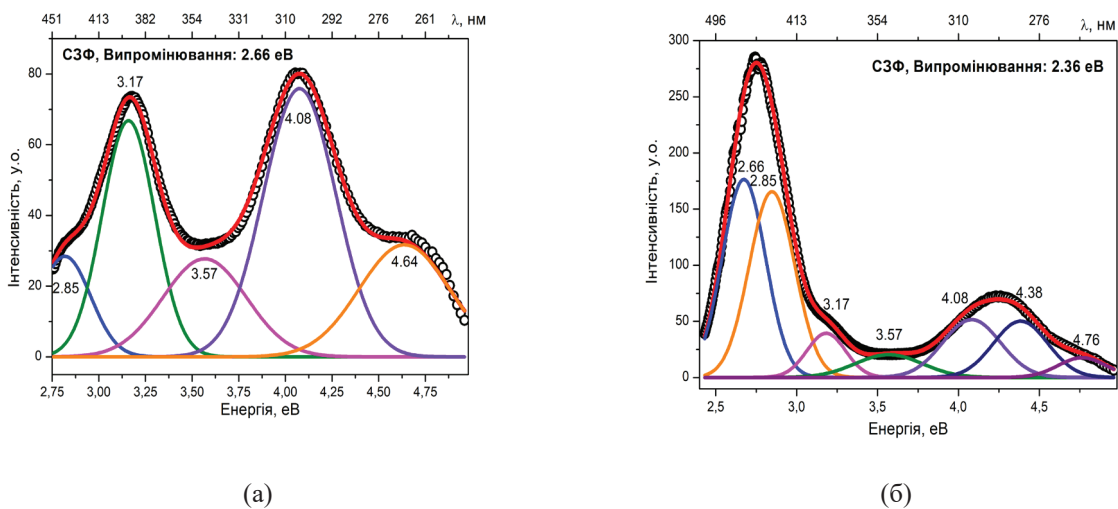


Рис. 4. СЗФ колоїдного розчину ВТ з концентрацією 1 г/л з енергією випромінювання 2.66 еВ (а), та 2.36 еВ (б).

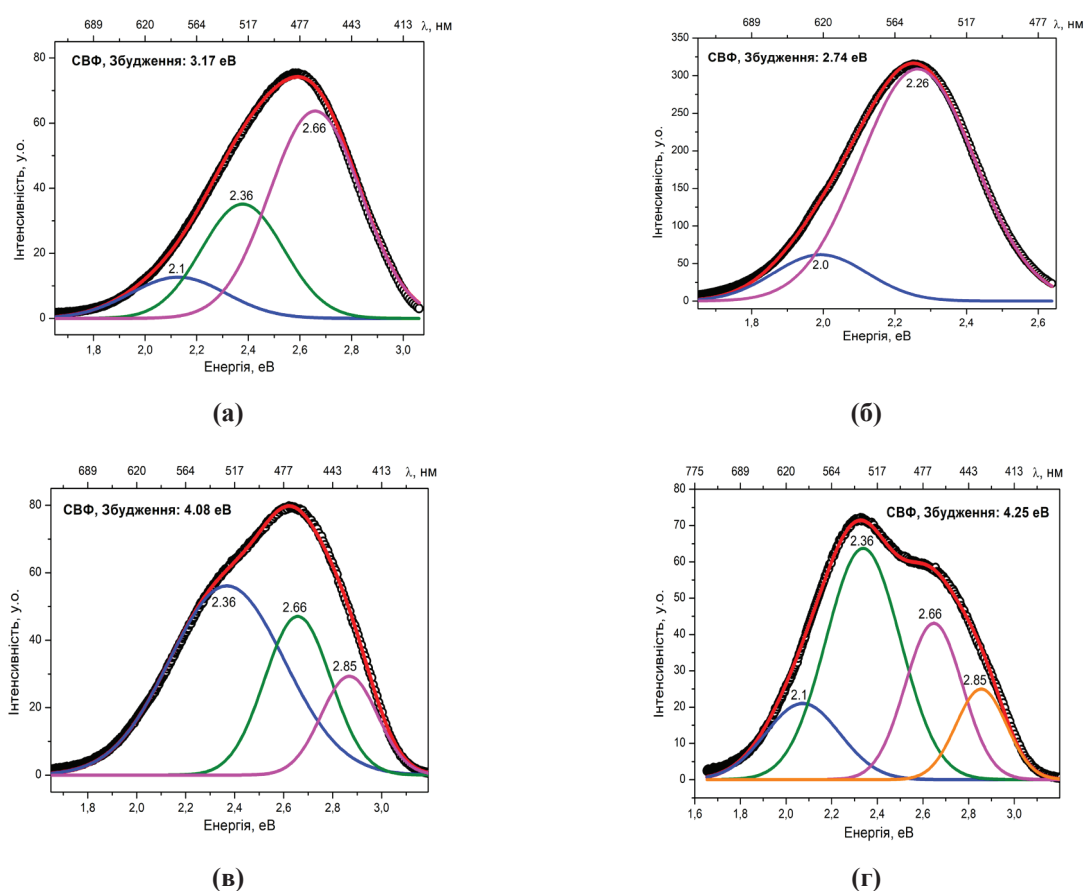


Рис. 5. СВФ колоїдного розчину ВТ з концентрацією 1 г/л при енергіях збудження: 3.17 еВ (а), 2.74 еВ (б), 4.08 еВ (в), 4.25 еВ (г).

двох наступних спектрів випромінювання ФЛ, показаних на рис. 5 (в, г). Після виконання деконволюції вищенаведених спектрів (рис. 3–5) було виявлено низку характерних фото-

стимульованих електронних переходів з відповідними рівнями енергій, які було згруповано та зображено у вигляді енергетичної діаграми (див. рис. 6).

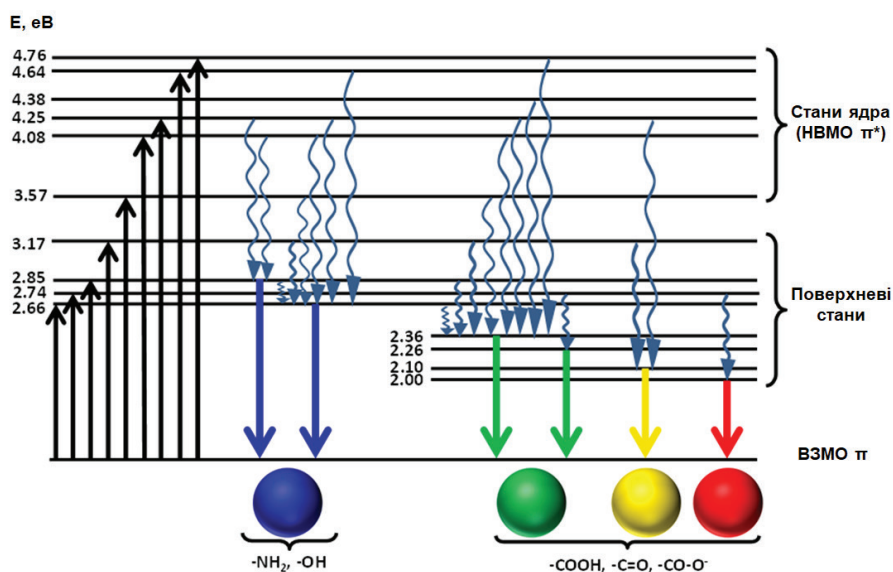


Рис. 6. Схематична енергетична діаграма фотозбуджених електронних переходів у ВТ.

Перша група енергетичних рівнів (2.0, 2.1 та 2.26, 2.36 eV) пов'язана з поверхневими станами, що відповідають хімічним групам -COOH, -C=O та -CO-O-, а відповідні переходи з цих рівнів на основний дають червону, жовту та зелену емісію, як про це вже повідомлялось в роботах [24, 25]. Друга група рівнів (2.66, 2.74 та 2.85 eV) пов'язана з поверхневими станами, що відповідають аміно- та гідроксильним поверхневим групам ($-\text{NH}_2$, -OH), а відповідні переходи з цих рівнів на основний дають синю емісію [25, 26].

Третя група енергетичних рівнів (3.57 eV і вище) відповідає станам ядра ВТ (енергетичні рівні π^* , які відповідають зв'язкам C-C та C-N в ароматичних вуглецевих кільцях і які, зазвичай, не люмінесцюють) [24].

З приведених вище даних по СВФ/СЗФ та діаграми електронних переходів можна зазначити те що, колоїдні розчини, досліджені в цій роботі, складаються з мультикольорово-флуоресцентних ВТ, які відрізняються між собою розмірами та хімією поверхні.

3.5. Кінетика люмінесценції колоїдних розчинів ВТ

На рис. 7 (а-г) представлено часові залежності інтенсивності ФЛ ВТ для довжин хвиль випромінювання 450, 470, 540 та 620 нм при імпульсному збудженні з довжиною хвилі 377.2 нм та ширині імпульсу 76.4 пс. Всі отримані кінетики ФЛ характеризуються єдиним характерним часом життя (τ). Дійсно, після апроксимації експоненційно спадаючих кінетик ФЛ були отримані часи життя: 7.90, 7.93, 8.70 та 10.60 нс для довжин хвиль випромінювання 450, 470, 540 та 620 нм, відповідно.

Як можна бачити, час життя ФЛ зростає зі зростанням довжини хвилі випромінювання, але всі значення знаходяться в достатньо вузькому діапазоні: 7–11 нс. Враховуючи абсолютні значення характерних часів ФЛ порядку 10 нс, можна зробити висновок, що в даному випадку маємо справу з явищем флуоресценції ВТ з відносно короткими часами: менше 100 нс.

Як показано на рис. 8, температурна залежність характерного часу життя τ на довжи-

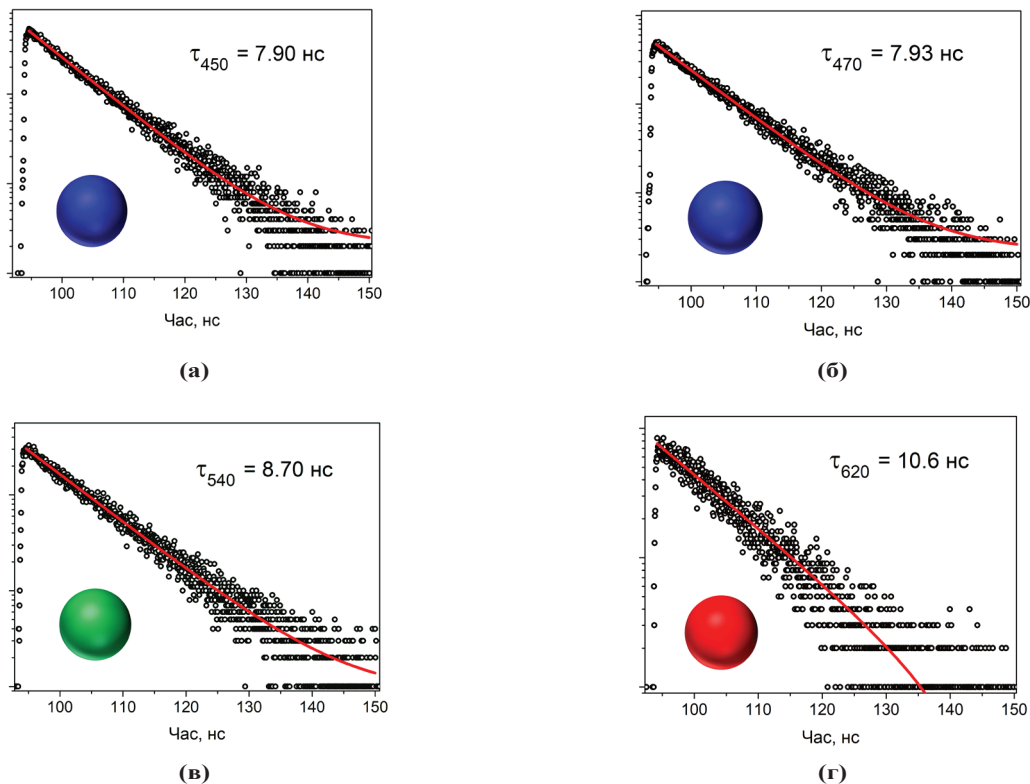


Рис. 7. Кінетики ФЛ ВТ для різних довжин хвиль випромінювання: $\lambda = 450$ нм (а), $\lambda = 470$ нм (б), $\lambda = 540$ нм (в) та $\lambda = 620$ нм (г) при імпульсному збудженні (377.2 нм, ширина імпульсу 76.4 пс).

ні хвилі випромінювання 450 нм є лінійною. З ростом температури час життя спадає від 11.7 до 7.4 нс, а отже, росте ймовірність електронного переходу через безвипромінювальні стани, що добре корелює з висновком, отриманим після аналізу рис. 3(б).

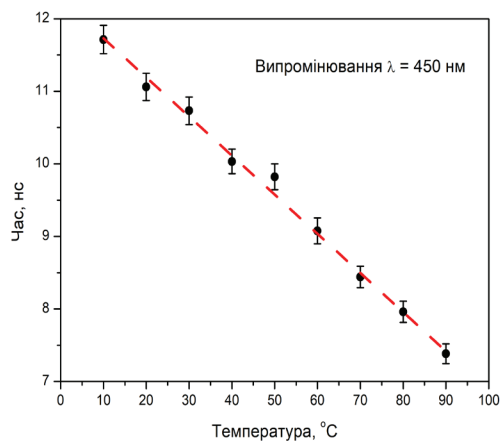


Рис. 8. Температурна залежність кінетики ФЛ ВТ на довжині хвилі 450 нм.

3.6. Візуалізація біологічних об'єктів з використанням ВТ

Одним із найпоширеніших застосувань ВТ є їхнє використання в якості флуоресцентних міток біологічних клітин. На рис. 9 пред-

ставлені зображення біологічних клітин 3Т3 – L1, маркованих мультикольоровими флуоресцентними ВТ.

Зокрема, на рис. 9 (а) показане зображення біологічних клітин у звичайному оптичному мікроскопі. Рис. 9 (б-г) – зображення тих самих клітин, отриманих за допомогою флуоресцентного мікроскопа при різних оптичних збудженнях. Рис. 9 (д) – це накладені одне на одне зображення (а-г). Можна бачити, що в залежності від довжини хвилі збудження, біологічні клітини, промарковані флуоресцентними ВТ, люмінесціюють в усьому видимому діапазоні, що є проявом мультикольорової флуоресценції даних ВТ, яка описувалась вище.

Одним із цікавих спостережень, яке можна зробити при детальному перегляді зображень на рис. 9 є той факт, що в результаті флуоресцентного маркування біологічних клітин найбільша інтенсивність флуоресценції, зумовленої присутністю ВТ в клітинах, відповідає локалізації ВТ в клітинних ядрах. Це означає, що ВТ, які вивчалися в нашій роботі, дуже легко проникають в ядра. Цей експериментальний факт доволі легко пояснити, враховуючи надзвичайно маленькі розміри ВТ, що не перевищують 5 нм.

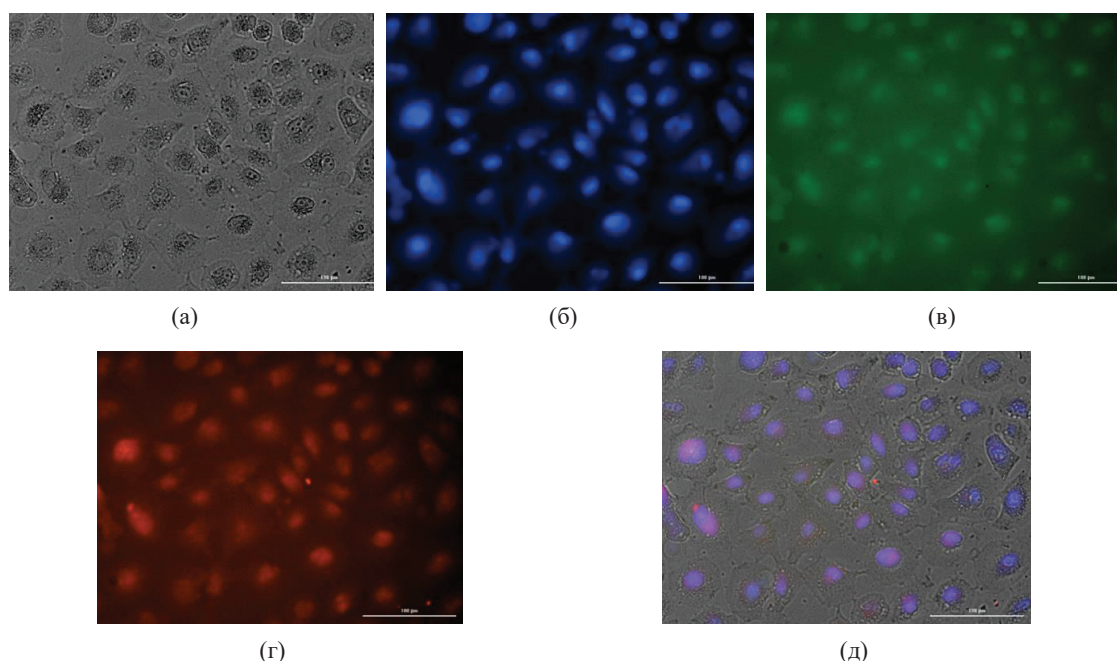


Рис. 9. Зображення біологічних клітин 3Т3-L1 в: а) оптичному мікроскопі; б) флуоресцентному мікроскопі при УФ, в) синьому та г) зеленому збудженнях, д) комбіноване зображення, на якому накладені одне на одне чотири попередні зображення.

ВИСНОВКИ

В даній роботі були вивчені оптичні властивості ВТ хімічно синтезованих шляхом сольвотермальної карбонізації суміші сечовини та безводної лимонної кислоти. А саме, були виміряні спектри поглинання, збудження та випромінювання ФЛ. Виходячи з аналізу характерних піків в цих спектрах, було запропоновано енергетичну діаграму фотостимульованих електронних переходів в даному типі мультикольорово-флуоресцентних ВТ. Були визначені характерні часи життя видимої ФЛ досліджуваних колоїдних розчинів ВТ, які знаходились в інтервалі 7–11 нс, при чому, більші значення часу життя відповідали флуоресценції на більшій довжині хвилі.

Розподіл ВТ за розмірами демонструє, що основна кількість ВТ є меншою за 5 нм, що дозволяє їм проникати в біологічні клітини, найчастіше локалізуючись в клітинних ядрах. Таким чином бачимо, що ВТ можна використовувати як ефективні флуоресцентні мітки ядер біологічних клітин, що було продемонстровано на прикладі флуоресцентної біовізуалізації клітин.

Список використаної літератури

[1]. X. Xu, R. Ray, Y. Gu, et al. Electro-phoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Am Chem Soc*, 126, pp. 12736–12737. (2004).

[2]. F. Kas, S. Sahu, Y. Liu, W.K. Lewis, E.A. Guliyants, A. Jafariyan, P. Wang, C.E. Bunker, Y-P. Sun. Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(16), pp. 8363–8376. (2015).

[3]. P. Yang, J. Zhao, L. Zhang, L. Li, Z. Zhu. Intramolecular hydrogen bonds quench photoluminescence and enhance photocatalytic activity of carbon Nanodots. *Chem Eur*, 21(23), pp. 8561–8568. (2015).

[4]. C.K. Zhou, H.R. Lin, Y. Tian, Z. Yuan, R. Clark, B.H. Chen, L. J. van de Burgt, J.C. Wang, Y. Zhou, K. Hanson, Q.J. Meisner, J. Neu, T. Besara, T. Siegrist, E. Lambers, P. Djurovich, B. W. Ma. Luminescent zero-

dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency. *Chem. Sci.*, 9, pp. 586–593. (2018).

[5]. H. Zhu, H. Zhang and Y.S. Xia. Planar Is Better: Monodisperse Three-Layered MoS₂ Quantum Dots as Fluorescent Reporters for 2,4,6-Trinitrotoluene Sensing in Environmental Water and Luggage Cases. *Anal. Chem.*, 90, pp. 3942–3949. (2018).

[6]. Z.Y. Wang, L.J. Wang, Q.Y. Zhang, B. Tang and C.Y. Zhang. Single quantum dot-based nanosensor for sensitive detection of 5-methylcytosine at both CpG and non-CpG sites. *Chem. Sci.*, 9, pp. 1330–1338. (2018).

[7]. L. J. Wang, F. Ma, B. Tang and C. Y. Zhang. Base-Excision-Repair-Induced Construction of a Single Quantum-Dot-Based Sensor for Sensitive Detection of DNA Glycosylase Activity. *Anal. Chem.*, 88, 7523–7529. (2016).

[8]. J. Wang, R. S. Li, H.Z. Zhang, N. Wang, Z. Zhang and C.Z. Huang. Highly fluorescent carbon dots as selective and visual probes for sensing copper ions in living cells via an electron transfer process. *Biosens. Bioelectron.*, 97, 157–163. (2017).

[9]. S. Bestgen, O. Fuhr, B. Breitung, V.S. Kiran Chakravadhanula, G. Guthausen, F. Hennrich, W. Yu, M.M. Kappes, P.W. Roesky and D. Fenske. [Ag₁₁₅S₃₄(SCH₂C₆H₄^tBu)₄₇(dpph)₆]: synthesis, crystal structure and NMR investigations of a soluble silver chalcogenide nanocluster. *Chem. Sci.*, 8, pp. 2235–2240. (2017).

[10]. S.T. Sun, D. Gebauer, H. Colfen. A general strategy for colloidal stable ultrasmall amorphous mineral clusters in organic solvents. *Chem. Sci.*, 8, pp. 1400–1405. (2017).

[11]. F. L. Yuan, S. H. Li, Z. T. Fan, X.Y. Meng, L. Z. Fan, S.H. Yang. Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications. *Nano Today*, 11, pp. 565–586. (2016).

[12]. X. Teng, C. Ma, C. Ge, M. Yan, J. Yang, Y. Zhang, P.C. Morais, H. Bi. Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from konjac flour with “off–on” fluorescence by Fe³⁺

and l-lysine for bioimaging. *Mater Chem B* 2(29), pp. 4631–4639. (2014).

[13]. L. Wang, H. X. Cao, C. G. Pan, Y. S. He, H. F. Liu, L. H. Zhou, C. Q. Li, G. X. Liang. A fluorometric aptasensor for bisphenol a based on the inner filter effect of gold nanoparticles on the fluorescence of nitrogen-doped carbon dots. *Microchim Acta* 186(1), 28. (2018).

[14]. Y. Liu, X. Tang, M. Deng, Y. Cao, Y. Li, H. Zheng, F. Li, F. Yan, T. Lan, L. Shi, L. Gao, L. Huang, T. Zhu, H. Lin, Y. Bai, D. Qu, X. Huang, F. Qiu. Nitrogen doped graphene quantum dots as a fluorescent probe for mercury(II) ions. *Microchim Acta* 186(3), 140. (2019).

[15]. T. Hao, X. Wei, Y. Nie, Y. Xu, Y. Yan, Z. Zhou. An eco-friendly molecularly imprinted fluorescence composite material based on carbon dots for fluorescent detection of 4-nitrophenol. *Microchim Acta*, 183(7), pp. 2197–2203. (2016).

[16]. E. Simoes, J. Leitao, J. da Silva. Carbon dots prepared from citric acid and urea as fluorescent probes for hypochlorite and peroxyxynitrite. *Microchim Acta*, 183(5), pp. 1769–1777. (2016).

[17]. W. Yao, N. Wu, Z. Lin, J. Chen, S. Li, S. Weng, L. Zhang, A. Liu, X. Lin. Fluorescent turn-off competitive immunoassay for biotin based on hydrothermally synthesized carbon dots. *Microchim Acta*, 184(3), pp. 907–914. (2017).

[18]. P. Roy, P-C. Chen, A. P. Periasamy, Y-N. Chen, H-T. Chang. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications. *Mater Today*, 18(8), pp. 447–458. (2015).

[19]. S. Zhu, S. Tang, J. Zhang, B. Yang. Control the size and surface chemistry of graphene for the rising fluorescent materials. *Chem Commun*, 48(38), pp. 4527–4539. (2012).

[20]. T-F. Yeh, C-Y. Teng, S-J. Chen, H. Teng. Nitrogen-doped graphene oxide quantum dots as Photocatalysts for overall water-splitting under visible light illumination. *Adv Mater*, 26(20), pp. 3297–3303. (2014).

[21]. S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Res*, 8(2), pp. 355–381. (2015).

[22]. I.I. Ivanov, A.N. Zaderko, V. Lysenko, T. Clopeau, V. V. Lisnyak, V.A. Skryshevsky. Photoluminescent Recognition of Strong Alcoholic Beverages with Carbon Nanoparticles. *ACS Omega*, 6 (29), pp. 18802–18810. (2021).

[23]. K. Jiang, Y. Wang, C. Cai, H. Lin. Conversion of Carbon Dots from Fluorescence to Ultralong Room-Temperature Phosphorescence by Heating for Security Applications. *Adv. Mater.*, 1800783. (2018).

[24]. H. Ding, S. B. Yu, J. S. Wei, H. M. Xiong. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano*, 10(1), pp. 484–491. (2016).

[25]. J. Du, H. Wang, L. Wang, S. Zhu, Y. Song, B. Yang, H. Sun. Insight into the effect of functional groups on visible-fluorescence emissions of graphene quantum dots. *Mater Chem C*, 4(11), pp. 2235–2242. (2016).

[26]. Y. Zheng, D. Yang, X. Wu, H. Yan, Y. Zhao, B. Feng, K. Duan, J. Weng, J. Wang. A facile approach for the synthesis of highly luminescent carbon dots using vitamin-based small organic molecules with benzene ring structure as precursors. *RSC Adv*, 5(110), pp. 90245–90254. (2015).

Стаття надійшла до редакції 19.05.2023 р.

UDC535.37, 539.184.2, 577.33

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.2.279746>

OPTICAL PROPERTIES OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF CARBON DOTS

A. S. Topchylo^{1,2}, I. Lysenko³

¹Educational and Scientific Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Hlushkova Avenue, 4g, Kyiv, 01601, Ukraine

²Light-Matter Institute (ILM), UMR-5306, University of Lyon (UCBL), 10 rue Ada Byron, Villeurbanne, 69622, France

³Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Hlushkova Avenue, 4, Kyiv, 01601, Ukraine

Summary

The promising optical properties of CDs attract strong attention of scientists due to the wide spectral range of photostimulated emission and very high photostability. There is a wide variety of developed technological approaches for chemical synthesis of CDs, and it becomes necessary to study in details the fluorescence mechanisms of colloidal solutions based on CDs for their further exciting applications.

The main aim of this work is to study optical properties of the CDs obtained by solvothermal synthesis for their further biological applications, in particular for multicolor cell fluorescence imaging.

Optical measurements were carried out using the following optical devices: Varian Cary 50 UV–Visible spectrophotometer, spectrometer Shimadzu RF-6000, EPL-375 picosecond pulse laser based on the Edinburgh Instruments Ltd., FLS920. Size distribution was estimated from dynamic light scattering on Malvern Zetasizer Nano ZEN3600. Experimental results were processed using the OriginPro and PeakFit softwares.

In this paper, we studied absorption, steady-state excitation/emission and time-resolved fluorescence spectra. An energy diagram of photostimulated electronic transitions was proposed for this type of multicolor fluorescent CDs, based on the analysis of the characteristic peaks in these spectra. The lifetimes (in the range of 7–11 ns) of the visible fluorescence were measured on the studied colloidal solutions of CDs.

The extremely small sizes of the studied fluorescent CDs (<5 nm) allow their efficient penetration into biological cells with a predominant localization in the cell nuclei. This allowed application of this type of CDs for multicolor fluorescent labeling of the nuclei of biological cells.

Keywords: carbon dots, photoinduced electronic transitions, fluorescence, cell fluorescence imaging

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ ВУГЛЕЦЕВИХ ТОЧОК

А. С. Топчило^{1,2}, І. Лисенко³

¹ Навчально-науковий інститут високих технологій, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, 03022, м. Київ, просп. Академіка Глушкова, 4г

² Інститут світла – матерії, Ліонський університет ім. Клода Бернара, Франція, 69622, м. Вільборбан, вул. Ада Бірон, 10

³ Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, 03127, м. Київ, просп. Академіка Глушкова, 4

Реферат

Перспективні оптичні властивості ВТ привертають увагу науковців через широкий спектральний діапазон можливих довжин хвиль фотостимульованого випромінювання та достатньо високу фотостабільність. Враховуючи велику різноманітність розроблених технологічних підходів для хімічного синтезу ВТ, стає необхідним детальне вивчення механізмів ФЛ колоїдних розчинів на основі ВТ для їх подальшого ефективного застосування.

Мета нашої роботи – вивчити оптичні властивості вуглецевих точок, отриманих в результаті сольвотермального синтезу для їх подальших біологічних застосувань, зокрема для флуоресцентної візуалізації клітин.

Оптичні властивості було досліджено з використанням наступних оптичних приладів: спектрофотометр Varian Cary 50 UV–Visible, спектрофлуориметр Shimadzu RF-6000, пікосекундний імпульсний лазер EPL-375 на основі спектрометра Edinburgh Instruments Ltd., FLS920. Розподіл за розмірами було отримано за допомогою аналізатора Malvern Zetasizer Nano – ZS, ZEN3600. Обробка експериментальних результатів приводилась за допомогою програм OriginPro та PeakFit.

В даній роботі були виміряні спектри поглинання, збудження ФЛ та випромінювання ФЛ. Виходячи з аналізу характерних піків в цих спектрах, було запропоновано енергетичну діаграму фотостимульованих електронних переходів в даному типі мультикольорових ВТ. Крім того, були отримані часи життя в інтервалі 7–11 нс видимої ФЛ.

Надзвичайно маленькі розміри вивчених флуоресцентних ВТ (< 5 нм) сприяють їхньому ефективному проникненню в біологічні клітини з переважною локалізацією в клітинних ядрах. Це дозволило використання даного типу ВТ для мультикольорового флуоресцентного маркування ядер біологічних клітин.

Ключові слова: Вуглецеві точки, фотостимульовані електронні переходи, флуоресценція, флуоресцентна візуалізація клітин