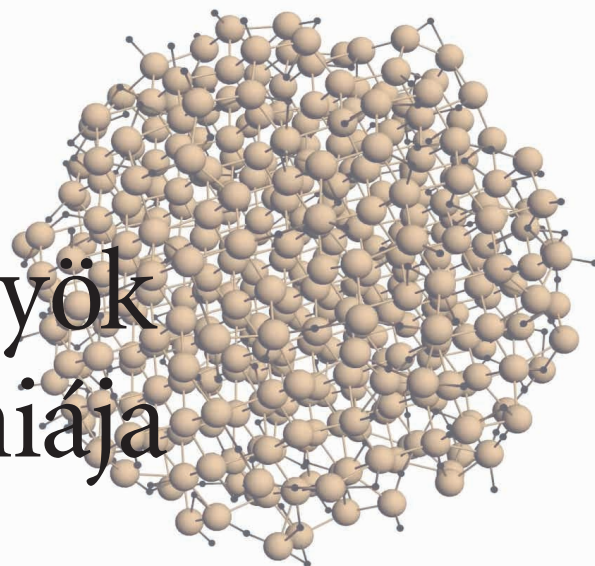


Braun Tibor

■ ELTE Kémiai Intézet, MTA Könyvtár és információs Központ | braun@mail.iif.hu

# Szén kvantumpöttyök kémiaja és biokémiaja

## Újabb allotróp a nanoszéncsaládban



### Előszó

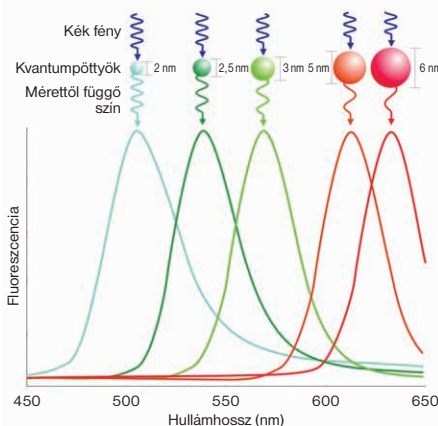
Az utóbbi években behatóan foglalkoztunk azzal a kutatási tevékenységgel, amit a tudomány a szén nanoanyagokra, illetve -allotrópokra fordított. Ez a fullerénekre [1,2], a nanocsövekre és a legutóbbi időben a grafénre vonatkozott [3].

Jelen dolgozatban a nanoszéncsalád egy újabb, valószínűleg egészen új, de szerkezetileg legegyszerűbb tagját, a *szén kvantumpöttyöt* szeretnénk bemutatni. Mielőtt erre részletesen rátérnénk, röviden foglalkoznunk kell egy etimológiai kérdéssel. Ugyanis az angol nyelvben már bevált és sűrűn használt *quantum dot* elnevezésnek, bár használják magyar fordításaként a *kvantumpont*, *kvantumpötty* és *kvantum dot* megfelelőket, tudunkkal eddig még nem alakult ki elfogadott hazai nyelvű kifejezése. Szokásunkhoz híven ezúttal is a hivatalos szótári alaptól indulnánk ki. Angolul az értelmező szótár [4] a *dot*-ot *small spot*, *roundish pointmark*, *period point over i or j*-ként magyarázza. A magyar értelmező szótár [5] szerint a *pont* a *térnek igazán kis kiterjedésű eleme, része, igen kis kiterjedésű folt, pötty*. Addig a helyzet egyértelmű, amíg a *pötty* kifejezés nem tűnik fel. Az értelmező szótárban a *pötty*-öt átírányítják a *petty*-hez, aminek a jelentése *környezetétől eltérő színű, kis kör alakú, vagy pontszerű folt*. A fentiek ismeretében kellett tehát döntenie a továbbiakban használt kifejezésről.

Lévén, hogy a hazai, főleg elektronikai [6] és fizikai [7], de anyag-tudományi [8,9] szakirodalomban is főleg a *pöttyöt* tekintik az angol *dot* megfelelőjének, ebben a dolgozatban is ezt fogjuk a továbbiakban használni. A *dot* (pont) kifejezést azért nem favorizáltuk, mert valószínűleg sokak a mondatok végén használt jelre (pontra) asszociálnak.

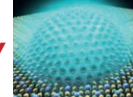
### Bevezetés

„A kvantumpöttyök (KP) olyan félvezetők, amelyeknek elektronikai viselkedése szorosan függ az egyes kristályok méretétől és alakjától. A kvantumpöttyök egyik nyilvánvaló optikai tulajdonsága a színük.” A kvantumpötty anyaga meghatározza annak energiaszerkezetét, ezáltal megfelelő anyagú, más-más méretű kvantumpöttyök például UV-, vagy lézergörjesztésre különböző színű fluoreszcenciás [8] fényt képesek kibocsátani. Ennek magyarázata a kvantumbeszorítás, kvantumhatárolás (*quantum confinement*), azaz az a helyzet, amikor a részecske mérete túlságosan kicsi ahhoz, hogy összehasonlítható legyen az elektron hullámhosszával.



1. ábra. Folyadékban szuszpendált, UV-fénnyel megvilágított, különböző méretű félvezető KP-részecskék fluoreszcenciája [9]

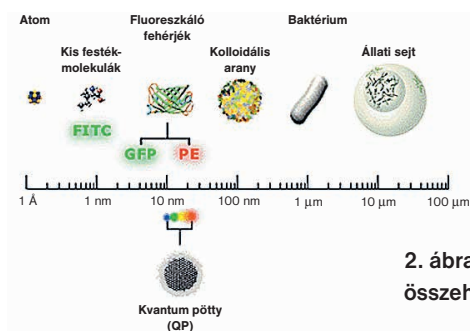
lámhosszával. Minél nagyobb a kvantumpötty mérete, annál vörösebb (kisebb energiájú) fényt képes kibocsátani. Ezzel szemben a kisméretű pöttyök kékebb (nagyobb energiájú) fényt bocsátanak ki. Kvantitatív szempontból a tiltottsáv-szélesség energiája határozza meg a fluoreszcencia-fény energiáját (és ezáltal a színét), mely fordítottan arányos a kvantumpötty méretével [9] (1. ábra). Például egy 5 nanométeres kadmium-szelenid nanokristály (kvantumpötty) vörös, míg egy 1,5 nanométeres lila fényt bocsát ki. Más szóval minél kisebb a KP mérete, annál nagyobb a tiltottsáv-szélesség, azaz annál nagyobb az energiakülönbség a legnagyobb energiájú valenciasáv és a legalacsonyabb energiájú vezetési sáv között. Emiatt nagyobb energia szükséges a KP gerjesztéséhez, és hasonlóképpen nagyobb energia szabadul fel akkor, amikor a KP visszatér az alapállapotba. Végül megemlítenénk, hogy például a fent idézett kadmium-szelenid nanokristály



és néhány más szerves komponensű nanokristály nem biokompatibilis. Ezért ezekkel és más összetételű szerves kvantumpöttyökkel jelen dolgozatban nem foglalkozunk, de egy újabb dolgozatban erre majd még visszatérünk.

## Szén kvantumpöttyök

A szén kvantumpöttyök (SZKP) (angolul: *carbon quantum dots* – CQD) (2. ábra) apró hibridizált szén nanorészecskék, felületükön bőséges mennyiségű oxigén- és hidrogénsoportokkal (általában 1 és 10 nanométer között), és passzíválható, vagy passzívált felülettel [10]. Az SZKP-k a legkülönbözőbb formában jelentkezhetnek a közel amorf nanorögtől a grafénen keresztül a ki-

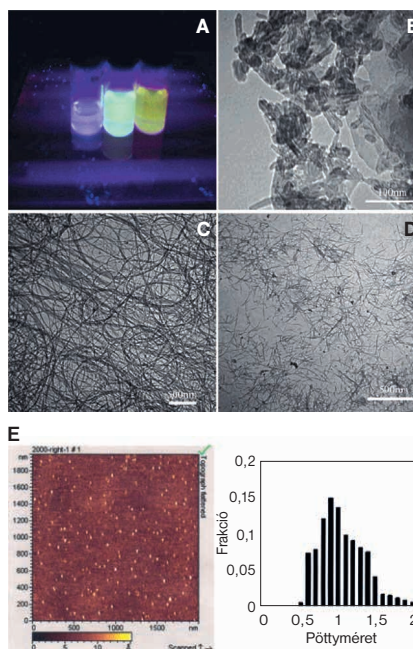
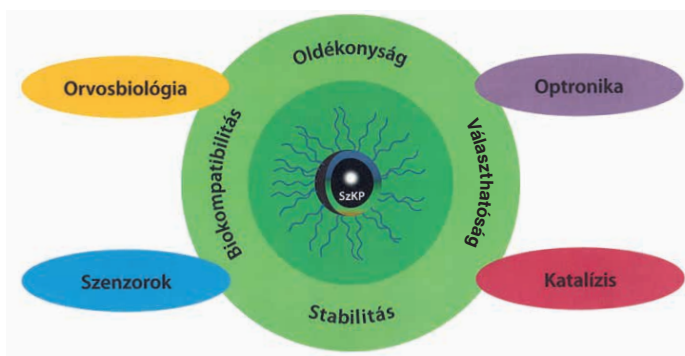


2. ábra. Méretarányok összehasonlítása [13]

mondottan mikrokristályokig. Említést kell tegyünk arról is, hogy a grafén, mint tudvalevő, úgynevezett nullasávú félvezető (zero band semiconductor), aminek folytán közvetlenül nehezen használható fluoreszcens anyagként. Az energiás létrehozására a grafén kvantumpöttyök felületét kémiai módon módosítják, hogy az „0 dimenzióssá” váljon (az elektronok mozgása három irányból legyen korlátozva). Ami az SZKP-eket igazán vonzóvá és érdekessé teszi, az szokatlan tulajdonságaikból ered. Ezek mind-egyikének esetében a fluoreszcencia. Mi több, a kibocsátott fluoreszcens fény hullámhossza hangolható, illetve változtatható a gerjesztés változtatásával. Ez különösen akkor nagy előny, amikor egy időben több fluoreszcens SZKP-minta szimultán mérésére kerül sor. A SZKP-eknek hasznos elnyelési tulajdonságai is vannak. Ez abból ered, hogy számos C=C kötés és azok  $\pi-\pi^*$  átmenetei elnyelik az alacsony hullámhosszú fényt.

Ha az SZKP-höz fényt kibocsátó részecskét csatolunk, a pötty addig bocsát ki jelet, amíg a minta le nem válik a pöttyről. Mindezekhez még hozzátehetjük, hogy az SZKP-k elektrolumineszcensek is, azaz ha áramot vezetünk beléjük, izzanak. A fentiek értelmében így számos előnyös tulajdonságuk és alkalmazásuk adódott, mint az a 3. ábrán látható, és amelyekre a továbbiakban még visszatérünk.

3. ábra. Kvantumpöttyök tulajdonságai és alkalmazásai [11]



4. ábra. Szén kvantumpöttyök elektroforézises előállítása

A: nyers szuszpenzió, B: szén nanocsövek, C: tisztított egyfalu nanocsövek, D: szén kvantumpöttyök, E: pöttyök méreteloszlása

A szén kvantumpöttyök felfedezésére véletlenül került sor 2004-ben szén nanocsövek tisztítása során [11]. Az előállítás menetét a 4. ábra mutatja be. Az azóta eltelt időben a kutatások kimutatták, hogy a szén és a grafén kvantumpöttyök fotofluoreszcenciája kék, zöld, sárga és vörös fényben jelentkezhet. Ezt a fotofluoreszcenciát, mint látni fogjuk, a részecskék mérete, formája, a gerjesztés hullámhossza, a koncentráció, a felület oxidáltsága, a felület funkcionálása, nitrogénkezelése külön-külön vagy együttesen is befolyásolhatja, illetve meghatározhatja.

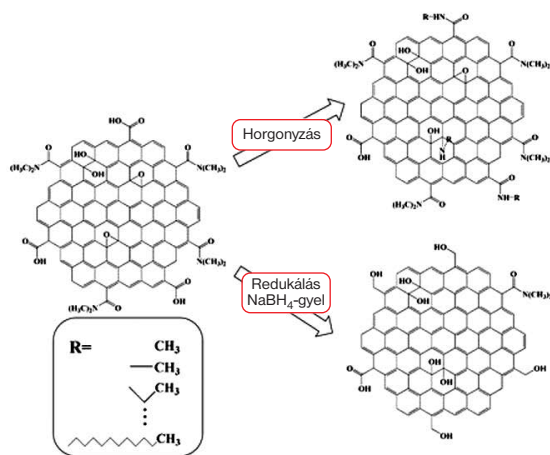
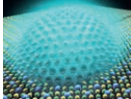
## Szén kvantumpöttyök előállítása

Az SZKP-k előállítására két lehetőséget használtak. Ezek egyike az úgynevezett „bottom up” (alulról felfelé), a másik a „top down” (fentről lefelé) módszer. Az alulról felfelé eljárásnál találni kell valamilyen kémiai szintetikus lehetőséget a szénatomok helyes sorrendben való összerakására. A fentről lefelé módszer esetében egy nagyobb méretű molekulaszervezetet aprítanak fel úgy, hogy végül nagyszámú szén, illetve grafén kvantumpöttyhöz (GKP) juszanak. Például az alulról felfelé eljárás egy szerves prekuzormolekula pirolízisét vagy karbonizálását veszi igénybe. Ehhez például cukrokat barnára olvasztanak, vagy cukrot helyeznek mikrohullámú sütőbe. Ily módon zölden fluoreszkáló GKP-k állíthatók elő szacharóz és dietilenglikol néhány perces, mikrohullámú sütőben való besugárzásával. Másik lehetőség az elektrokémiai, amikor áramot vezetnek valamilyen prekuzor vegyületkeverékbe. Nagyon eredményes például ilyenre szerves sav, mint aszkorbinsav, glutámsav vagy glicerin alkalmazása.

A fentről lefelé eljárások alapötlete valamilyen meglévő szén-allotrop, például nanocső, grafitrúd, grafitcsál, vagy korom igénybevétele [11]. Mindkét eljárás persze csak nyers termékhez vezet, amit olyan ismert tisztítási lépésnek, mint ultraszűrés, centrifugálás vagy kromatográfia kell követnie.

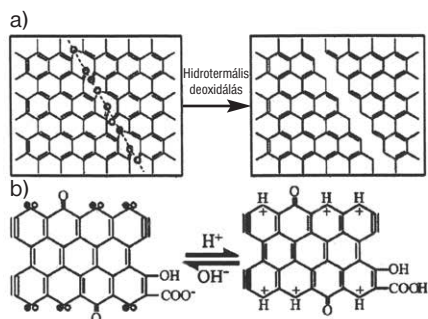
A fentiek alapján számos eljárást dolgoztak ki a különböző SZKP-k és GKP-k előállítására. A továbbiakban csak néhány válogatott példát mutatunk be ezek közül.

A fentről lefelé eljárást kombinálták például a kémiai felületkezeléssel [14]. Járható utat jelent az alkilamin-csatolás és a helyettesítés a pöttyeleken, valamint az  $\text{NaHB}_4$ -es redukálás hidro-



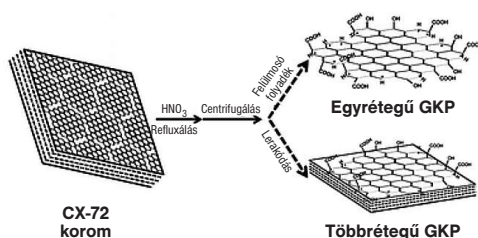
5. ábra. „Fentről lefelé” eljárás passzívált GPK-k előállítására [14]

xilcsoportokká (5. ábra). A lentől felfelé módszer szép példája a grafit-oxid pelyhek hidrotermális darabolása GPK-re (6. ábra) [15]. Ez esetben egy vegyes epoxi- és karbonil-pár csoportot hid-



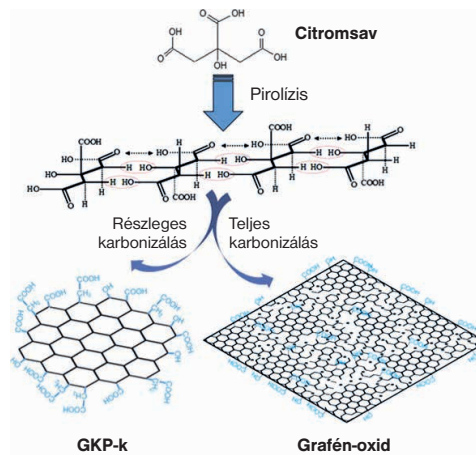
6. ábra. „Lentől felfelé” hidrotermális módszer GPK-k előállítására [15]

rotermális kezeléssel teljes aprítás-darabbá konvertálódnak. A képződött savas, illetve lúgos GPK-k reverzibilisen konvertálhatók a pH függvényében. Egyszerűnek tűnik az a módszer is, amikor kémiai oxidálással egy- és többrétegű grafit kvantumpöttyöket



7. ábra. Egy- és többrétegű GPK-k előállítása oxidálással [16]

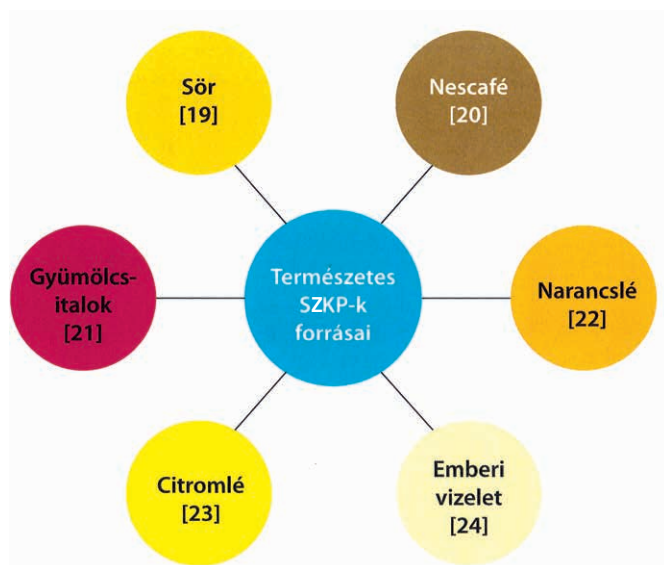
koromból állítanak elő (7. ábra). Az egyrétegű pöttyök kiválóan alkalmasnak bizonyultak sejtek láttatására (bioimaging). Talán még egy alulról felfelé előállítási eljárásra térnénk ki, és pedig a citromsav-pirolízisre, illetve az így karbonizált részek lúgos oldatban való diszpergálására. Mint a 8. ábrán látható, a részleges karbonizálás során körülbelül 15 nm széles és 0,5–2,0 nm vastag GPK-lapocskák keletkeznek eltérően a teljes karbonizálástól, ami grafit-oxidhoz vezet.



8. ábra. GPK-k pirolizises szintézise citromsavból [17]

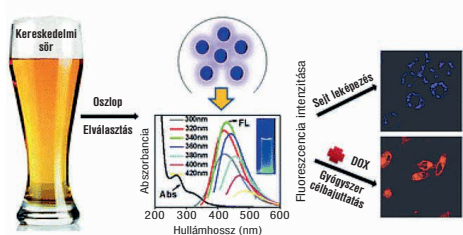
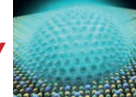
### Természetadta lehetőségek szén kvantumpöttyök előállítására

Valószínűleg meglepően hangzik, hogy SZKP-k a természetben is keletkeznek, ott jelen vannak és természeti forrásokból meglehetősen egyszerűen kivonhatók. Ilyen SZKP-forrásoknak bizonyultak például italféleségek, és ami még meglepőbb, az emberi vizelet is (9. ábra).



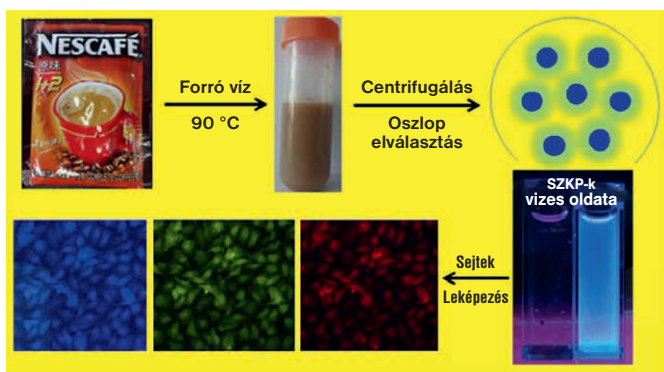
9. ábra. Természet adta források SZKP-k előállítására

A sörökből (a [19]-ben említett példában Tsingtao márkájú kínai sört alkalmaztak), előbb erőteljes keveréssel eltávolították a gázbuborékokat, majd párologtatásos sűrítéssel és Sephadex géllal való tisztítással választották el az átlag 2,5 nm méretű SZKP-eket. Ezek UV-fénnyel való gerjesztésre kitűnő fluoreszcenciát mutattak (10. ábra), körülbelül 7,39%-os kvantumhozammal, és oldékonyságuk is kiváló volt. Röntgen fotoelektron-spektroszkópiával kimutatták, hogy a pöttyök szenet, oxigént és nitrogént tartalmaztak 59,52, 36,71 és 3,77 relatív százalékos arányban. A röntgendiffrakciós elemzés a pöttyök amorf jellegét bizonyította. Az SZKP-k felületének a vizsgálatokor bebizonyosodott, hogy a KP-k kitűnő stabilitást mutattak extrém pH-értékeknél, valamint lézerbesugárzás esetében is. Orvosbiológiai alkalmazásukra, melyet biokompatibilitásuk tesz lehetővé, a következő fejezetben még visszatérünk.



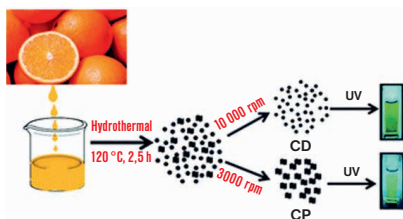
10. ábra. SZKP-k elválasztása kereskedelmi sörből [19]

Aránylag egyszerű az SZKP-k előállítása kereskedelmi forgalomban kapható Nescaféből is (11. ábra) [20]. Transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) megmérték, hogy az abból elválasztott SZKP-k átlagos mérete 4,4 nm, kitűnően diszpergálhatók



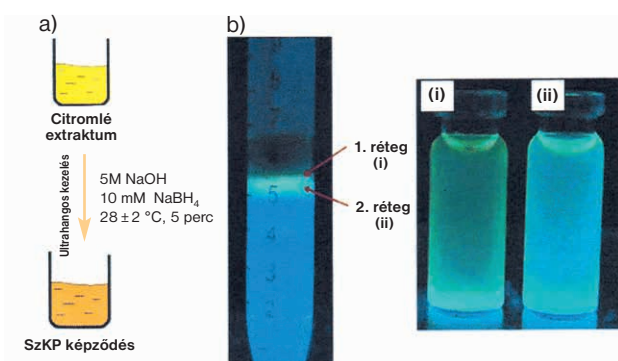
11. ábra. SZKP-k elválasztása Nescaféből [20]

vízben és UV-gerjesztésre erős fotolumineszcenciás fényt bocsátanak ki körülbelül 5,5%-os kvantumhatékonysággal. Összetételük: 30,1% szén, 62,2% oxigén és 7,8% nitrogén. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutatták amorf jellegüket, és a pH-mérések igazolták a 2–11-es pH-értékek közötti stabilitásukat. Hidrotermális eljárással SZKP-k állíthatók elő narancsléből (12. ábra) [21], valamint citromból is (13. ábra) [22]. Ez utóbbi esetben ult-



12. ábra. SZKP-k előállítása narancsléből [21]

13. ábra. SZKP-k előállítása citromléből [22]



rahangos előkezelést és cukros oldatban sűrűséggradiens-centrifugálást is igénybe vettek. Az elválasztás így két lumineszcens frakcióhoz vezetett 5–20 nm-es részecskeméret között.



14. ábra. SZKP-k (pee-dots) egyik termelési forrása [24]

Talán első hallásra, olvasásra a legfurcsább és valószínűleg a legmeglepőbb vizsgálatok azok, amelyek az egészen közeli múltban kiderítették, hogy az emberi vizelet is tartalmaz elválasztható amorf, UV-fényben erős lumineszcenciát mutató SZKP-ket [23]. Már csak a furcsaság miatt is megemlíthjük, hogy ezen utóbbi, komoly folyóiratban publikált eredményeket a tudománynépszerűsítő média (internet) a vicces 14. ábrával próbálta világszerte bemutatni [24].

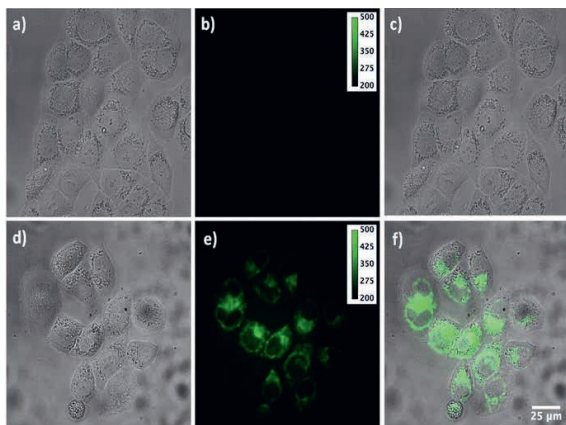
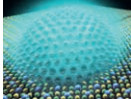
### Szén kvantumpöttyök alkalmazási lehetőségei

Külön hangsúlyoznunk kell, hogy amire e dolgozatban vállalkoztunk, az a kvantumpöttyök, főleg a szén kvantumpöttyök bemutatása és megismertetése annak kapcsán is, hogy a már általunk a közelmúltban körüljárt nanoszéncsalád egy érdekes, új, sokat ígérő tagjáról van szó. Ezzel természetesen nem törekedhettünk a témakör eredményeinek teljes kimerítésére, mert a téma szakirodalmá már jelenleg is meglepően bőséges annak ellenére, hogy az SZKP-ket csak 2004-ben fedezték fel. Érdeklődő ínyenceknek viszont nagyon alapos, monografikus igényeket is kielégítő tanulmányok ajánlhatók [26,27]. Ezekből magától értetődően jelen sorok szerzője is merített. Helytakarékossági okokból az SZKP-k és a GKP-k rendkívüli, eddig javasolt és megvalósult alkalmazási lehetőségei közül itteni ismertetésre választanunk kellett azokat, amelyeket a leghasznosabbaknak és legvonzóbbaknak véltünk.

Ennek folytán nem térhettünk és nem is tértünk ki e nanorészecskék kimondottan olyan technológiai és műszaki jellegű alkalmazásaira, mint az energiafejlesztés, fotovoltaikus készülékek, tüzelőanyag-cellák és fénykibocsátó diódák. Tettük ezt azért, mert a teljes KP-arszenálból, érte ezalatt az összes szervetlen elemi és SZKP-t és GKP-t, a legsokatígérőbb tulajdonságnak ezen utóbbiak biokompatibilitását véljük a legjellemzőbbnek és legfontosabbnak.

### Szén kvantumpöttyös bioleképezés és gyógyszer szállítás élő szervezetben

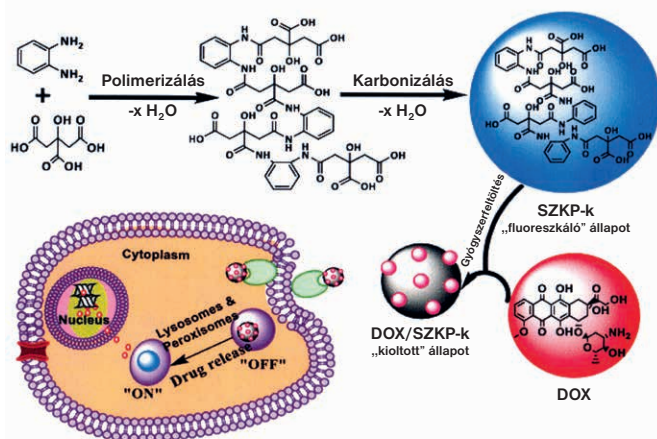
Azzal kell kezdenünk, hogy mint e dolgozat előszavában, itt is fordítási, etimológiai kérdésre kellett választ találnunk, pontosabban az angol *bioimaging*-re, amire semmilyen elektronikus, vagy nyomtatott angol–magyar szótárban, illetve szakszótárban nem találtunk magyar megfelelőt. Lévé, hogy a *bio* rész minden nyelvben használatos, és egyértelműen ugyanazt jelenti, a nyelvi megoldandó feladat az *imaging* maradt. Erre a SZTAKI-féle internetes angol–magyar szótár a *képfeldolgozás*-t jelöli, más előszóval jelölve (*photographic*), az Országgh-féle nagyszótár is ugyanazt teszi. E bizonytalanságok feloldására mi itt értelmi okokból a *leképezés*-t, illetve a *bioleképezés*-t preferáltuk. Érdekes módon sem a magyar–angol internetes, sem az Országgh-szótár nem tartalmaz fordítást a magyar *leképezés* szóra. A Magyar nyelv értelmező szótárában viszont szerepel a *leképezés* kifejezés, miszerint az „kép létrehozása optikai eszközzel”. Ennek és a fen-



15. ábra. HeLa sejtek SZKP-s különböző bioleképezései a-c: TAT nélküli SZKP-k, d-f: TAT-tal módosított SZKP-k [28]

tiek értelmében a továbbiakban a *fotolumineszcenciás bioleképezés* alatt azt a megjelenítést értjük, amiben valamely biológiai képződményt fotogerjesztés révén lumineszcencia kibocsátása alapján teszünk láthatóvá. Szép példája az SZKP-k bioleképezésének bemutatására a tumor eredetű HeLa sejtek SZKP-kel és TAS (Transacting Activator Transcription) peptiddel módosított SZKP-kel végrehajtott leképezése (15. ábra) [28]. De idesorolhatjuk a 10. ábrán látható leképezést és DOX gyógyszer célba juttatását is.

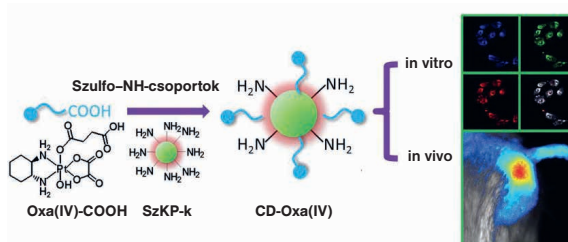
Valószínűleg az SZKP-k egyik legbiztosabb és sokat ígérő alkalmazása a gyógyszerek, többek között a rákterápiában hasz-



16. ábra. DOX rákellenes kemoterapeutikum szállítása SZKP-kel az élő szervezetben [29]

náltak szállítása és szabadon bocsátása a szervezetben megcélzott hatást kiváltó helyeken. Ilyen például a dexametazon (DOX) kemoterápiás szer, amit különféle rákfajták ellen vesznek igénybe. Hátránya, hogy a szabad DOX intravénás kemoterápiája során komoly komplikációk és szervezeti mérgezési problémák merülnek fel. Az energiareceptorként működő DOX donor SZKP-k-höz való rögzítése során ezen utóbbiak fluoreszcenciája kioltásra kerül. Amikor azonban a DOX felszabadul a konjugátumból, a kioltás megszűnik és az SZKP-k újból fluoreszkálnak (16. ábra) [29].

Hasonló eljárással csatolták a daganatellenes fluoreszcens SZKP-k felületén található aminoszuroportokat az oxaliplatina-származék, OXA(IV)-COOH, karbonilcsoportjaihoz, ezáltal integrál-

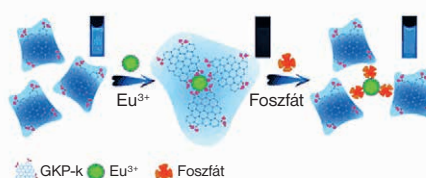


17. ábra. SZKP-k szintézise oxaliplatinnal [30] és in vitro rákellenes alkalmazásuk

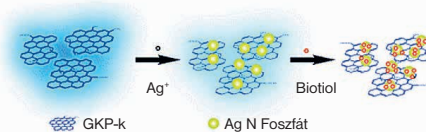
va az SZKP-k optikai tulajdonságait és az oxaliplatina rákellenes funkcióit, valamint az aggregátum biokompatibilitását az aggregátum célba juttatásához (17. ábra) [30].

### Analitikai fotolumineszcenciás érzékelés szén kvantumpöttyökkel

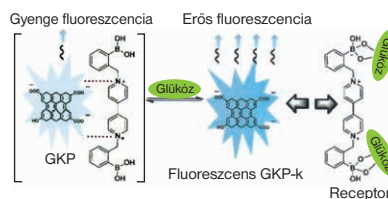
Érdekes és érzékeny analitikai eljárásra is alkalmasnak bizonyul a GPK-k oxigéndonor csoportjaira adszorbeált  $\text{Eu}^{3+}$  foszfát kimutatására (18. ábra) [31]. Hasonló analitikai felhasználás, amelyben felületkezelt GPK-ket alkalmaztak  $\text{Ag}^+$ -ionok érzékelésére, il-



18. ábra. Foszfát kimutatása GPK- $\text{Eu}^{3+}$  aggregátummal [31]



19. ábra.  $\text{Ag}^+$  és biotiolok kimutatása GPK-kel [32]

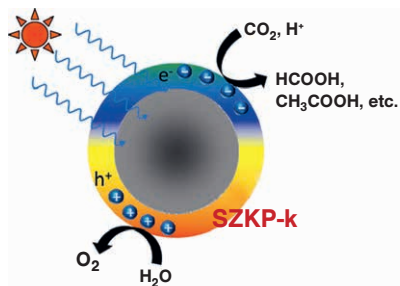
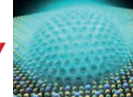


20. ábra. Glükóz kimutatása bipridinium-sóval kezelt GPK-kel

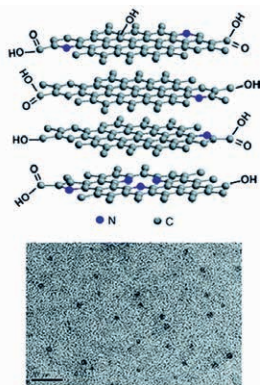
letve GPK- $\text{Ag}^+$  aggregátumokat biotiolok kimutatására (19. ábra) [32]. Ugyancsak analitikai cézzal használtak bipridinium-sókat, bórsavval felületkezelt GPK-ket glükóz észlelésére vizes oldatban (20. ábra) [33]. Egy SZKP-pöttyös, kétfotonos fluoreszcens eljárást nagy érzékenységű és szelektivitású, széles körben alkalmazott pH-mérésre is kialakítottak. A szerves és szervetlen KP-k jó biokompatibilitást és sejt-permeabilitást mutattak, így azokat sikeresen alkalmazták fiziológiás pH-bioleképezésre és -érzékelésre élő sejtekben és szövetekben 65–135 nm mélységben [34].

### Grafén kvantumpöttyök katalitikus alkalmazása

Végül talán érdemes még említést tenni, hogy a GPK-k fotokatalitikus úton elősegítik a víz bomlását, valamint a  $\text{CO}_2$  redukálását (21. ábra) [35]. Ugyancsak kidolgozásra került egy egyszerű



21. ábra. Vízbomlás és CO<sub>2</sub> redukálása GKP-kel [32]



22. ábra. Kéken fluoreszkáló, katalitikus hatású, nitrogénnel kezelt GKP-k [36]

elektrokémiai eljárás oxigéndús funkció csoportokkal és aktív nitrogénnel dópolt GKP-kel. Eltérően az aktív nitrogénmentes pöttyöktől, a 4,3% atomi N/C arányú KP-k kék fényt bocsátanak ki, és kereskedelemben elérhető Pt/C katalizátorokhoz hasonlítható elektrokatalitikus hatást gyakorolnak oxigén redukciójára lúgos közegben. Ugyanezek alkalmazhatók bioleképezéshez is (22. ábra) [36].

**Végszó**

Mint említettük, a 2004-ben felfedezett szén kvantumpöttyök kutatása és alkalmazásainak feltárása rendkívüli intenzitással folyik. Külön említésre érdemes, hogy, mint az itt felsorolt irodalomból is látható, számos eredményt az utóbbi 4-5 évben publikáltak. Nem hanyagolható el az sem, hogy a szén kvantumpöttyök számos előnnyel rendelkeznek a „tradicionális” szeretlen fluoreszcens kvantumpöttyökkel és vegyületekkel szemben. Ezen előnyök egyike például a meglepően jó fotostabilitás. A más típusú fluoreszcens anyagok notórius elszíneződéséhez képest az SZKP-k általában csak körülbelül 5%-ot veszítenek fluoreszkálásukból még 3-4 óra elmúltával is.

Valószínűleg az SZKP-k másik jelentős előnye a biokompatibilitásuk és toxicitásmentességük. Feltétlenül meg kell azonban említenünk, hogy a biokompatibilitási kutatások főleg in vitro és állatkísérletekkel folytatók, és még nem került sor annak az alapos vizsgálatára sem, hogy hogyan ürülnek ki az SZKP-k a szervezetből. Az azonban kijelenthető, hogy az SZKP-k alacsony toxicitása és nagy bio- és fotostabilitása, valamint adaptabilitásuk különböző biológiai és biokémiai alkalmazásokhoz jelentős potenciált jelentenek ahhoz, hogy nagyon hasznos kutatási és gyakorlati eredményeket hozzanak létre a következő évtized során. ●●●

**IRODALOM**

[1] Braun Tibor, A káprázatos C60 molekula, Válogatott fejezetek a fullerénkutatásból, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1996.  
 [2] Braun Tibor, Szénszféra zenéje. Fullerénkémiai kalandozások, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000.  
 [3] Braun Tibor, A Nobel-díjra érdemes taxisofőr, Lexica Kiadó, Budapest, 2016, 168.

[4] The English Illustrated Dictionary, Oxford University Press, 1986.  
 [5] Juhász J., Szőke I., O. Nagy G., Kovalovszky M., Magyar Értelmező Kéziszótár, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.  
 [6] <http://www.hazi-mozi.hu/cikkszo.php?cid=3162>  
 [7] <http://fizipedia.bme.hu/index.php/Kvantum%C3%B6t%C3%B6t%C3%B6t>  
 [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence>  
 [9] <http://www.hws.hu/hirek/53392/quantum-dot-kijelzo-technologia-sony-samsung-lg.html>  
 [10] J. Shen, Y. Zhu, X. Yanga, C. Li, Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic device, Chem. Commun. (2012) 48, 3686.  
 [11] [https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_quantum\\_dots](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_quantum_dots)  
 [12] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments, J.Am.Chem.Soc. (2004) 126, 12736.  
 [13] [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011\\_0025\\_vegy\\_5/ch03s04.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011_0025_vegy_5/ch03s04.html)  
 [14] [https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_quantum\\_dots#/media/File:Applications.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_quantum_dots#/media/File:Applications.png)  
 [15] S. Zhu, J. Zhang, S. Tang, C. Qiao, L.Wang, H. Wang, X. Liu, B. Li, Y. Li, W. Yu, X. Wang, H. Sun, B. Yang, Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications, Adv. Funct. Mater. (2010) 22, 734.  
 [16] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, M. Wu, Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots, Adv. Mater. (2010) 22, 734.  
 [17] Y. Dong, C. Chen, X. Zheng, L. Gao, Z. Cui, H. Yang, C. Guo, Y. Chi, C. Li, One-step and high yield-simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black, J. Material. Chem. (2012) 22, 8764.  
 [18] Y.Dong, J.Shao, C.Chen, H.Li, R.Wang, Y.Chi, X.Lin, G.Chen, Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid, Carbon (2012) 50, 4736.  
 [19] Z. Wang, H. Liao, H. Wu, B. Wang, H. Zhao, M. Tan, Fluorescent carbon dots from beer for breast cancer cell imaging and drug delivery, Anal. Methods (2015) 7, 8911.  
 [20] C. Jiang, H. Wu, X. Song, X. Ma, J. Wang, M. Tan, Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafe (R) original instant coffee: Applications to bioimaging, Talanta (2014) 127, 68.  
 [21] H. Liao, C. Jiang, W. Liu, J. M.Vera, O. D. Seni, K. Demera, C. Yu, M. Tan, Fluorescent Nanoparticles from Several Commercial Beverages: Their Properties and Potential Application for Bioimaging, J. Agric. Food Chem. (2015) 63, 8527.  
 [22] S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, S. Mohapatra, Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents, Chem. Commun. (2012) 48, 8835.  
 [23] G. Oza, K. Oza, S. Pandey, S. Shinde, A. Mewada, M. Thakur, M. Sharon, M. Sharon, A Green Route Towards Highly Photoluminescent and Cytocompatible Carbon dot Synthesis and its Separation Using Sucrose Density Gradient Centrifugation, J. Fluorescence (2015) 25, 9.  
 [24] J. B. Essner, Ch. H. Laber, S. Ravula, L. Polo-Parada, G. A. Baker, Pee-dots: Biocompatible Fluorescent Carbon Dots Derived from the Upcycling of Urine, Green Chem. (2016) 18, 243.  
 [25] <http://elanormal.com/posts/5867-recycled-urine-makes-colorful-quantum-pee-dots>  
 [26] S. Zhu, X. Zhao, Y. Song, B. Li, J. Zhang, B. Yang, Chemical Routes to Graphene Quantum Dots: Photoluminescence Mechanism and Novel Applications, Chapt. 10 in M. Aliofkhazraei, N. Ali, W. I. Milne, C. S. Ozkan, S. Mitura, J. L. Gervasoni, Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical Properties, CRC Press, Baton Rouge, USA, 2016.  
 [27] H. Sun, L. Wu, W. Wei, X. Qu, Recent advances in graphene quantum dots for sensing, Mat. Today (2013) 16, 433.  
 [28] Q. Yang, L. Wei, X. Zheng, L. Xiao, Single Particle Dynamic Imaging and Fe<sup>3+</sup> Sensing with Bright Carbon Dots Derived from Bovine Serum Albumin Proteins, Sci. Rep. (2015) 5, 17727.  
 [29] B. Wang, S. Wang, Y. Wang, Y. Lv, H. Wu, X. Ma, M. Tan, Highly fluorescent carbon dots for visible sensing of doxorubicin release based on efficient nanosurface energy transfer, Biotechn.Letters (2016) 38, 191.  
 [30] M. Zheng, S. Liu, J. Li, D. Qu, H. Zhao, X. Guan, X. Hu, Z. Xie, X. Jing, Z. Sun, Integrating Oxaliplatin with Highly Luminescent Carbon Dots: An Unprecedented Theranostic Agent for Personalized Medicine, Adv. Materials, (2016) 26, 3554  
 [31] J-M. Bai, L. Zhang, R-P Liang, J-D Qiu, Graphene Quantum Dots Combined with Europium Ions as Photoluminescent Probes for Phosphate Sensing, Chem. Eur. J. (2013) 19, 3822.  
 [32] X. Ran, H. Sun, F. Pu, J. Ren, X. Qu, Ag Nanoparticle-decorated graphene quantum dots for label-free, rapid and sensitive detection of Ag<sup>+</sup> and biothiols, Chem. Commun. (2013) 49, 1079.  
 [33] Y-H. Li, L. Zhang, J. Huang, R-P Liang, J-D Qiu, Fluorescent graphene quantum dots with a boronic acid appended bipyridinium salt to sense monosaccharides in aqueous solution, Chem. Commun. (2013) 49, 5180.  
 [34] B. Kong, A. Zhu, Ch. Ding, X. Zhao, B. Li, Y. Tian, Carbon Dot-Based Inorganic-Organic Nanosystem for Two-Photon Imaging and Biosensing of pH Variation in Living Cells and Tissues, Adv. Mater. (2012) 24, 5844.  
 [35] K. A. Shiral Fernando, S. Sahu, Y. Liu, W. K. Lewis, E. A. Gulians, A. Jafariyan, P. Wang, Ch. E. Bunker, Y-P. Sun, Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion, ACS Appl. Mater. Interfaces (2015) 7, 8363.  
 [36] Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai, L. Qu, Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots with Oxygen-Rich Functional Groups, J. Am. Chem. Soc. (2012) 134, 15.