

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-06-5-17

УДК 535.372, 535.34, 616-073.8

Легированные гадолинием углеродные точки с излучением в длинноволновой области спектра для двухмодальной визуализации

Арина Александровна Ефимова¹, Зилья Фирдинасовна Бадриева²,
Екатерина Алексеевна Бруй³, Михаил Дмитриевич Мирущенко⁴,
Иван Александрович Алейник⁵, Александр Михайлович Митрошин⁶,
Ольга Владимировна Волина⁷, Александра Владимировна Королева⁸,
Евгений Владимирович Жижин⁹, Евгения Александровна Степаниденко¹⁰✉,
Елена Владимировна Ушакова¹¹

^{1, 4, 5, 6, 9, 10, 11}Международный научно-образовательный центр физики наноструктур, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

^{2, 3}Физический факультет, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

^{7, 8, 9}Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹¹Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong SAR, P. R. China

¹aaefimova@itmo.ru

<https://orcid.org/0009-0005-1481-7921>

²zilia.badrieva@metalab.ifmo.ru

<https://orcid.org/0009-0007-0537-991X>

³ekaterina.brui@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8726-3214>

⁴ofussr@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>

⁵ivan_aleinik@itmo.ru

<https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>

⁶almitroshin@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>

⁷o.volina@spbu.ru

<https://orcid.org/0009-0009-2953-3269>

⁸st054051@spbu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5899-0436>

⁹evgeniy.zhizhin@spbu.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5577-7456>

¹⁰eastepanidenko@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>

¹¹elena.ushakova@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

Аннотация

Предмет исследования. Люминесцентные углеродные точки, полученные из о-фенилендиамина и гексагидрата хлорида или нитрата гадолиния. **Цели работы.** Создание углеродных точек с длинноволновой фотолюминесценцией, легированных гадолинием, обладающих свойствами контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии. Исследование влияния типа используемого прекурсора на химический состав и оптические переходы полученных наночастиц. **Метод.** Образцы углеродных точек синтезировали одностадийным сольвотермальным методом. Для исследования состава и оптических свойств использовали методы спектроскопии. T_1 - и T_2 -карты измеряли с помощью клинического магнитно-резонансного томографа с полем 1,5 Тл. **Основные результаты.** В работе синтезированы два типа углеродных точек из о-фенилендиамина и гексагидрата хлорида или нитрата гадолиния сольвотермальным методом. Установлено, что легирование металлом в достаточной для дальнейших исследований концентрации происходит только с использованием хлорида гадолиния. Кроме того, присутствие хлорида гадолиния приводит к формированию в углеродных точках люминесцентных центров с излучением в области 600–720 нм и квантовым выходом фотолюминесценции 6,3%. Использование нитрата

гадолиния увеличивает содержание азота в углеродных точках, но легирования металлом не происходит. Люминесцентная полоса с максимумом излучения на 550 нм и квантовым выходом фотолюминесценции 7,4% обусловлена формированием производных из о-фенилендиамина в таких углеродных точках. Показано, что полученные углеродные точки, легированные гадолинием, способны изменять времена релаксации во время магнитно-резонансного сканирования. Были рассчитаны релаксивности r_1 и r_2 , равные 6,4 и 38,6 лхммоль⁻¹с⁻¹, соответственно. Установлено, что синтезированные углеродные точки во время магнитно-резонансного сканирования ведут себя как положительное контрастное вещество. **Практическая значимость.** Углеродные точки с излучением в длинноволновой области спектра перспективны для использования в качестве нанозондов для люминесцентной визуализации. Легирование гадолинием позволило расширить область применения люминесцентных углеродных точек: представленные в работе наночастицы могут быть использованы также в качестве контрастного вещества во время магнитно-резонансной томографии. Таким образом, углеродные точки из о-фенилендиамина и гексагидрата хлорида гадолиния в дальнейшем могут быть использованы в качестве двухмодального нанозонда для биовизуализации.

Ключевые слова: углеродные точки, длинноволновая фотолюминесценция, люминесцентная визуализация, магнитно-резонансная визуализация, контрастные вещества

Благодарность: работа поддержана Российским научным фондом, проект № 22-73-00090, <https://rscf.ru/project/22-73-00090/>. Магнитно-резонансные изображения были получены за счёт государственного задания № FSER-2022-0010 в рамках национального проекта «Наука и университеты».

Ссылка для цитирования: Ефимова А.А., Бадриева З.Ф., Бруй Е.А., Мирущенко М.Д., Алейник И.А., Митрошин А.М., Волина О.В., Королева А.В., Жижин Е.В., Степаниденко Е.А., Ушакова Е.В. Легированные гадолинием углеродные точки с излучением в длинноволновой области спектра для двухмодальной визуализации // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 6. С. 5–17. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-5-17>

Коды OCIS: 160.2540, 160.4236, 170.3880, 170.4580, 300.6280.

Gadolinium-doped carbon dots with long-wavelength emission for dual-modal imaging

ARINA A. EFIMOVA¹, ZILYA F. BADRIEVA², EKATERINA A. BRUI³, MIKHAIL D. MIRUSCHENKO⁴, IVAN A. ALEINIK⁵, ALEXANDER M. MITROSHIN⁶, OLGA V. VOLINA⁷, ALEKSANDRA V. KOROLEVA⁸, EVGENIY V. ZHIZHIN⁹, EVGENIIA A. STEPANIDENKO¹⁰✉, ELENA V. USHAKOVA¹¹

^{1, 4, 5, 6, 9, 10, 11}International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, Saint Petersburg, Russia

^{2, 3}Engineering and Physical Faculty, ITMO University, Saint Petersburg, Russia

^{7, 8, 9}Research Park, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

¹¹Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong SAR, P. R. China

¹aaefimova@itmo.ru

<https://orcid.org/0009-0005-1481-7921>

²zilia.badrieva@metalab.ifmo.ru

<https://orcid.org/0009-0007-0537-991X>

³ekaterina.brui@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8726-3214>

⁴ofussr@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>

⁵ivan_aleinik@itmo.ru

<https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>

⁶almitroshin@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>

⁷o.volina@spbu.ru

<https://orcid.org/0009-0009-2953-3269>

⁸st054051@spbu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5899-0436>

⁹evgeniy.zhizhin@spbu.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5577-7456>

¹⁰eastepanidenko@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>

¹¹elena.ushakova@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>

Abstract

Subject of study. Luminescent carbon dots derived from o-phenylenediamine and gadolinium chloride or nitrate hexahydrate. **Aim of study.** Fabrication of gadolinium-doped carbon dots with long-wavelength photoluminescence with the properties of a contrast agent for magnetic resonance imaging; study of the impact of the precursor type used on the chemical composition and optical transitions of the resulting nanoparticles. **Method.** Carbon dots were synthesized by a one-step solvothermal method. To study the composition and optical properties, spectroscopy methods were used. Magnetic resonance imaging was performed using a clinical magnetic resonance imaging scanner with a field 1.5 T. **Main results.** In this work, two types of carbon dots were synthesized from o-phenylenediamine and gadolinium chloride or nitrate hexahydrate by a solvothermal method. It has been established that metal doping in a concentration sufficient for further research occurs only with the use of gadolinium chloride. In addition, the presence of gadolinium chloride during the synthesis leads to the formation of luminescent centers within carbon dots with emission at 600–720 nm and photoluminescence quantum yield of 6.3%. The use of gadolinium nitrate results in an increase in the nitrogen content of o-phenylenediamine-based carbon nanoparticles, but metal doping does not occur. The luminescent band with an emission maximum at 550 nm and photoluminescence quantum yield of 7.4% is originated from the formation of o-phenylenediamine derivatives in such carbon dots. It is shown that the resulting gadolinium-doped carbon dots change relaxation times during magnetic resonance scanning; the relaxivities r_1 and r_2 were calculated to be 6.4 and $38.6 \text{ l} \times \text{mmol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$, respectively. It has been established that during magnetic resonance scanning the synthesized carbon dots act as a positive contrast agent. **Practical significance.** Carbon dots with long-wavelength emission are promising as nanoprobes for luminescence imaging. Doping with gadolinium has made it possible to expand the scope of application; the developed nanoparticles can also be used as a contrast agent during magnetic resonance imaging. Thus, o-phenylenediamine and gadolinium chloride hexahydrate-based carbon dots can be further used as a dual-modal nanoprobe for bioimaging.

Keywords: carbon dots, long-wavelength photoluminescence, luminescence imaging, magnetic resonance imaging, contrast agents

Acknowledgment: the paper was supported financially by a grant from the Russian Science Foundation (RSF) No. 22.73.00090, <https://rscf.ru/project/22-73-00090/>. Part of the work related to MRI experiments was supported by state assignment No. FSER-2022–0010 within the framework of the national project “Science and Universities”.

For citation: Efimova A.A., Badrieva Z.F., Brui E.A., Miruschenko M.D., Aleinik I.A., Mitroshin A.M., Volina O.V., Koroleva A.V., Zhizhin E.V., Stepanidenko E.A., Ushakova E.V. Gadolinium-doped carbon dots with long-wavelength emission for dual-modal imaging [in Russian] // *Opticheskiy Zhurnal*. 2024. V. 91. № 6. P. 5–17. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-06-5-17>

OCIS codes: 160.2540, 160.4236, 170.3880, 170.4580, 300.6280.

ВВЕДЕНИЕ

Среди современных наноматериалов, перспективных для биомедицинских применений, можно выделить светоизлучающие углеродные точки (С-точки), которые интересны в первую очередь своими оптическими свойствами и высокой биосовместимостью. С-точки применяют для диагностики и лечения заболеваний, в качестве сенсоров, нанозондов, систем нацеленной доставки лекарств, в ходе фототерапии и проч. [1]. Создание С-точек с фотолюминесценцией (ФЛ) в длинноволновой области спектра, попадающей в биологическое окно прозрачности тканей, особенно важно для формирования нанозондов, примени-

мых для биовизуализации. Использование С-точек с ФЛ в красной и инфракрасной области спектра способствует снижению фонового сигнала ввиду автофлуоресценции тканей, уменьшению фотоповреждений и увеличению глубины проникновения в ткани во время люминесцентной визуализации [2]. Оптические свойства, морфологию и электронную структуру С-точек можно контролировать, изменяя условия синтеза [3] или путём функционализации поверхности [4, 5]. Используя такие методики, можно расширить область применений С-точек, создавая многофункциональные нанозонды. Популярным направлением в последние годы стало

создание двухмодальных нанозондов для ФЛ и магнитно-резонансной (МР) визуализации на основе С-точек, содержащих парамагнитные или переходные металлы с неспаренными электронами на внешнем уровне (гадолиний (Gd), марганец (Mn), медь (Cu) и др.) [6–8]. Данные металлы входят в состав контрастных веществ — препаратов, используемых во время МР сканирования для увеличения контрастности отдельных тканей за счёт изменения времен продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации протонов [9]. Релаксивность (r) является основной характеристикой для сравнения контрастных веществ между собой и отражает то, как скорости релаксации $1/T_1$ и $1/T_2$ зависят от концентрации вещества. Основные препараты, разрешённые к клиническому использованию, содержат Gd. Они хорошо изучены и являются относительно безопасными, применяются в качестве T_1 контрастных веществ, релаксивность r_1 которых варьируется в диапазоне $4\text{--}6 \text{ л}\times\text{ммоль}^{-1}\times\text{с}^{-1}$ [10]. Создание нанозондов на основе С-точек с Gd позволяет увеличить значение r_1 , как было показано в работе [11], где r_1 гибридных наночастиц из графеновых С-точек, пассивированных с помощью Gd, достигла рекордного значения, равного $86 \text{ л}\times\text{ммоль}^{-1}\times\text{с}^{-1}$.

Один из способов создания двухмодальных нанозондов из С-точек заключается в функционализации их поверхности металлом [12, 13]. Однако наиболее простым и распространённым методом создания С-точек, легированных металлами, является одностадийный сольвотермальный синтез, заключающийся в нагревании раствора прекурсоров в закрытом автоклаве при температурах выше 160°C . В процессе синтеза происходит последовательная полимеризация и карбонизация органических прекурсоров с образованием смеси наночастиц и побочных продуктов (агломераты, свободные молекулярные люминофоры), требующей последующей очистки (диализ, колоночная хроматография, фильтрация) [14]. Анализ литературы показывает, что эффективность контрастных веществ из С-точек в меньшей степени зависит от метода синтеза, и в большей — от выбранных прекурсоров. Для создания новых контрастных веществ на основе С-точек и Gd применяют два основных подхода: 1) синтез из существующих препаратов таких, как гадопентетовая кислота [15]

и гадобутрол [16], которые выступают одновременно источником как металла, так и углерода для формирования углеродной матрицы; 2) синтез из органических молекул с добавлением неорганических соединений металла, таких как GdCl_3 [17–19], $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ [20]. В процессе первого типа синтеза зачастую формируются С-точки с коротковолновой ФЛ, тогда как второй способ позволяет настраивать полосу излучения С-точек путём изменения органических прекурсоров и растворителя. Так, в работе [21] был представлен образец радиометрического сенсора на основе С-точек, полученных из о-фенилендиамина (OPD), 4-аминобензойной кислоты и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, с максимумом ФЛ на 548 нм. Группа Chen H. с соавторами синтезировала С-точки из п-фенилендиамина (PPD) и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ с максимумом излучения на 580 нм и квантовым выходом (КВ) ФЛ, равным 10,2%. Полученные С-точки обладали высоким значением $r_1 = 16 \text{ л}\times\text{ммоль}^{-1}\times\text{с}^{-1}$ и использовались в качестве нанозонда для МР и ФЛ визуализации, а также как фотосенсибилизатор в фотодинамической терапии [22]. В работе [23] авторы сравнили два метода синтеза Gd-содержащих С-точек из лимонной кислоты и мочевины: микроволновый и гидротермальный. Было установлено, что длинноволновая полоса ФЛ с пиком на 600 нм примерно в 5 раз интенсивнее у С-точек, полученных микроволновым методом, а КВ ФЛ этой полосы для лучших образцов составил $10 \pm 5\%$, однако релаксивности этих С-точек были примерно в 5 раз ниже, чем у наночастиц, полученных гидротермальным методом, для которых r_1 и r_2 были равны 42 и 70 $\text{л}\times\text{ммоль}^{-1}\times\text{с}^{-1}$, соответственно. Наиболее длинноволновая ФЛ с максимумом на 620 нм и высокое значение релаксивности $r_1 = 16,428 \text{ л}\times\text{ммоль}^{-1}\times\text{с}^{-1}$ было достигнуто для С-точек с Gd в работе [24], однако КВ ФЛ таких частиц составил всего 2,3%. Авторы продемонстрировали возможность применения таких С-точек в качестве логических систем с двойным считыванием (ФЛ/МР).

Таким образом, создание С-точек с ФЛ в области более 600 нм с высоким значением КВ ФЛ и с более высокими значениями релаксивности, чем у существующих препаратов, является актуальной задачей. Такие наноматериалы перспективны в качестве недорогой, более эффективной и безопасной замены Gd-содержащим контрастным веществам,

позволяющим проводить одновременную МР и ФЛ визуализацию. Целями данной работы стали создание углеродных точек с длинноволновой фотолюминесценцией, легированных атомами Gd, обладающих свойствами контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии; а также исследование влияния типа используемого прекурсора на химический состав и оптические переходы полученных наночастиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

В работе использовались следующие растворители и реагенты: этанол (98%, Ленреактив, Россия), о-фенилендиамин (OPD, 99,5%) (Sigma-Aldrich, Германия), гексагидрат хлорида гадолиния (III) ($GdCl_3$, 99,99%) и гексагидрат нитрата гадолиния (III) ($Gd(NO_3)_3$, 99,99%) были приобретены у Sisco, Индия. В качестве растворителя при регистрации МР-карт использовали физиологический раствор 0,9% (SOLOPHARM, Grotex, Россия). Все химические реагенты были использованы в том виде, в котором они были получены. В ходе экспериментов использовалась деионизованная вода (вода Milli-Q).

Синтез углеродных точек

Для формирования С-точек к 0,15 г OPD в 5 мл этанола добавляли 0,1525 г гексагидрата хлорида гадолиния (III) или 0,185 г гексагидрата нитрата гадолиния (III) (далее — хлорид и нитрат гадолиния). После полного растворения прекурсоров реакционную смесь помещали в закрытый автоклав из политетрафторэтилена и нагревали при температуре 180 °С в течение 12 часов. Далее, только что приготовленный неочищенный раствор С-точек охлаждали до комнатной температуры и диализировали в течение 36 часов для удаления непрореагировавших молекулярных остатков с использованием диализных мешков из целлюлозы с отсечкой по молекулярному весу в 3,5 кДа (Sigma-Aldrich). Очищенные образцы были названы CD-1 и CD-2, полученные из хлорида и нитрата гадолиния, соответственно.

Методы исследования

Анализ размеров образцов проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на

микроскопе Solver PRO-M (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Инфракрасные (ИК) спектры с преобразованием Фурье были получены на ИК спектрофотометре Tenzor II (Bruker, США). Спектры поглощения растворов были получены на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения образцов регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent, США). КВ ФЛ образцов рассчитывали относительно образца сравнения С-точек, приготовленных из лимонной кислоты и формамида, с абсолютными значениями КВ ФЛ 7% и 30% при возбуждении на 420 и 550 нм, соответственно. Элементный анализ полученных наночастиц был проведен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью фотоэлектронного спектрометра ESCALAB 250Xi (излучение $AlK\alpha$, энергия фотонов 1486,6 эВ), спектры были записаны в режиме постоянной энергии прохода при 100 эВ для обзорного спектра и при 50 эВ для спектров с высоким разрешением с использованием размера пятна 650 мкм. Содержание металла в углеродных точках определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) с помощью спектрометра ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Стандартные образцы для калибровки готовили из мульти- и моностандартов MERC в 0,1 N HNO_3 . Для проведения МР-сканирования С-точки растворяли в 0,9% физиологическом растворе с различной концентрацией иона металла в диапазоне 0–8 мкмоль/л. Серии T1- и T2-взвешенных МР-изображений пробирок с полученными растворами (диаметр = 3 см) были получены с помощью клинического МР-томографа с напряжённостью магнитного поля 1,5 Тл (Magnetom Espree, Siemens Healthineers, Германия). Значения релаксивностей (r_1 , r_2) рассчитывали по наклону линейных зависимостей скоростей релаксации ($1/T_1$ и $1/T_2$) от содержания металла в образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Размеры С-точек были оценены с помощью АСМ, результаты представлены на рис. 1а–1г. Образцы CD-1 и CD-2 представляют собой наночастицы квази-сферической формы с меди-

анными размерами $4,8 \pm 2,2$ нм и $4,6 \pm 2,2$ нм, соответственно. Также в образцах присутствуют агрегаты частиц с размерами до 14–16 нм. Химическая структура и состав С-точек были исследованы методами ИК спектроскопии с преобразованием Фурье и РФЭС. Из ИК спектров на рис. 1д видно, что структура образцов немного отличается. Пики в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям С–Н, соответственно, присутствуют в обоих ИК спектрах, но валентные колебания более выражены для CD-2. В спектре CD-2 также присутствует широкая полоса на $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям N–H (аминогруппы) и –ОН групп на поверхности частиц, в то время как в спектре CD-1 в этой области пики практически не различимы. Однако небольшое присутствие аминных и амидных групп как в CD-1, так и в CD-2, можно

подтвердить по наличию пиков в области $1650\text{--}1555\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С=О на $1630\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ и деформационные колебания N–H на 1550 см^{-1}), на $1490\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (колебания связей С–N и С–H) и пика на 1220 см^{-1} , типичного для N–H. Отсутствие валентных N–H колебаний в области 3300 см^{-1} в спектре CD-1 вероятно обусловлено формированием металло-комплексов с Gd в С-точках. В спектре образца CD-2 наблюдается пик на 1732 см^{-1} , типичный для колебаний С=О в карбоксильных группах или циклических амидах. В обоих спектрах наблюдаются валентные колебания ароматического кольца в области $1600\text{--}1450\text{ см}^{-1}$. Ряд пиков в области $1135\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ относится к С–О и С–О–С колебаниям. Таким образом, анализ ИК спектров показывает наличие ароматических углеводородов в обоих образцах с небольшим содержанием кислорода и азота. Эти данные соотносятся с результатом

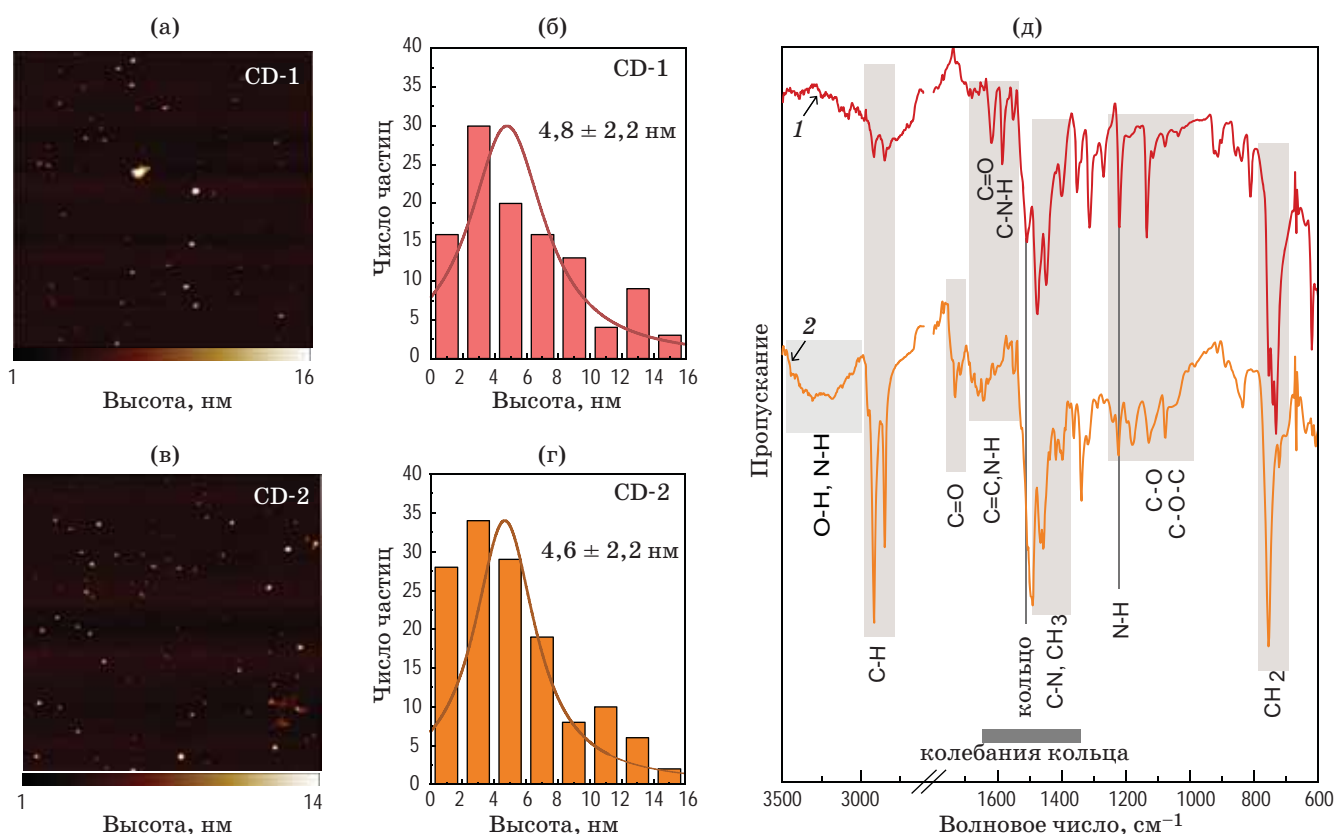


Рис. 1. (а), (в) АСМ изображения и (б), (г) гистограммы распределения частиц по высоте образцов CD-1 (а, б) и CD-2 (в, г), (д) ИК спектры CD-1 (1) и CD-2 (2) с обозначением областей колебаний различных групп

Fig. 1. (а, в) AFM images and (б, г) histograms of particle height distribution of samples CD-1 (а, б) and CD-2 (в, г). (д) FTIR spectra of CD-1 (1) and CD-2 (2), the regions of variation of the different groups are indicated

РФЭС анализа, который показал, что химический состав С-точек определяется преимущественно 3 элементами: углеродом (линия С 1s), азотом (линия N 1s) и кислородом (O 1s) (таблица, рис. 2а, 3а). Как видно из таблицы, углерода в образцах более 70%, азота больше в образце CD-2, синтезированного с добавлением нитрата гадолиния, что соотносится с анализом ИК спектров. Гадолиний и небольшое присутствие хлора было обнаружено только в образце CD-1, полученном из хлорида гадолиния.

На рис. 2 и 3 представлены РФЭС спектры высокого разрешения CD-1 и CD-2, соответственно. В спектрах С 1s (рис. 2б и 3б) образцов наблюдается интенсивный пик на 285 эВ, соответствующий С–С и С–Н связям. Слабо интенсивный пик на 286,5 эВ, обусловлен-

ный С–ОН и С–О–С или С–N связями, более выражен у образца CD-2, что соотносится с ИК спектрами. Слабый пик на 288,2–288,9 эВ можно отнести к связям С=О и О=C–O/N.

Процентные содержания атомов в образцах С-точек, рассчитанные в ходе РФЭС анализа
Atomic percentage for the characteristic elements of CDs samples, revealed from survey XPS spectra

Элемент	Атомный %	
	CD-1	CD-2
C	81,48	71,26
O	13,61	21,74
N	4,53	7,0
Gd	0,03	–
Cl	0,35	–

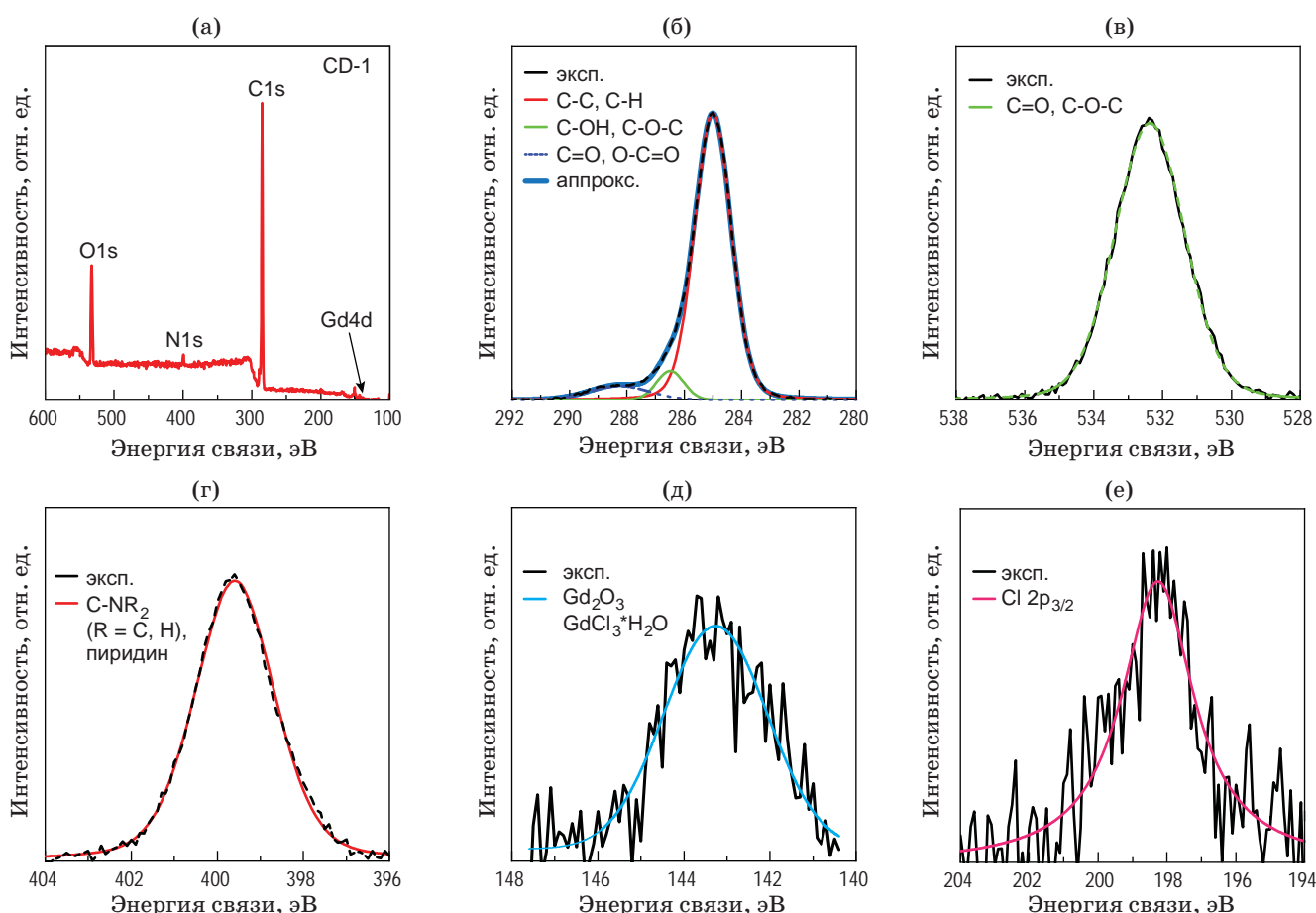


Рис. 2. (а) Обзорный РФЭС спектр CD-1, (б–е) РФЭС спектры высокого разрешения CD-1 для С 1s (б), О 1s (в), N 1s (г), Gd 4d (д), Cl 2p (е); экспериментальные данные (эксп., чёрные кривые), аппроксимация (аппрокс., цветные кривые) с характерными полосами, указанными в легендах графиков (б–е)

Fig. 2. (a) Full-survey XPS spectra of CD-1, (б–е) high resolution XPS spectra of C 1s (б), O 1s (в), N 1s (г), Gd 4d (д), Cl 2p (е); experimental data (exp., black curves), approximation (fit., colored curves) with corresponding typical bands shown in the legends in (б–е)

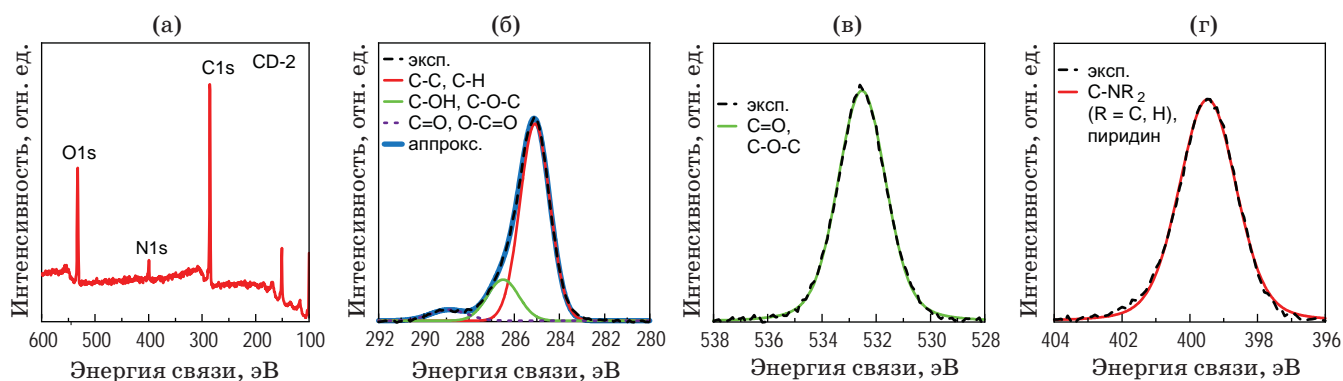


Рис. 3. (а) Обзорный РФЭС спектр CD-2, (б–г) РФЭС спектры высокого разрешения CD-2 для C 1s (б), O 1s (в), N 1s (г); экспериментальные данные (эксп., чёрные кривые), аппроксимация (аппрокс., цветные кривые) с характерными полосами, указанными в легендах графиков (б–г)

Fig. 3. (a) Full-survey XPS spectra of CD-2, (б–е) high resolution XPS spectra of C 1s (б), O 1s (в), N 1s (г); experimental data (exp., black curves), approximation (fit., colored curves) with corresponding typical bands shown in the legends in (б–е)

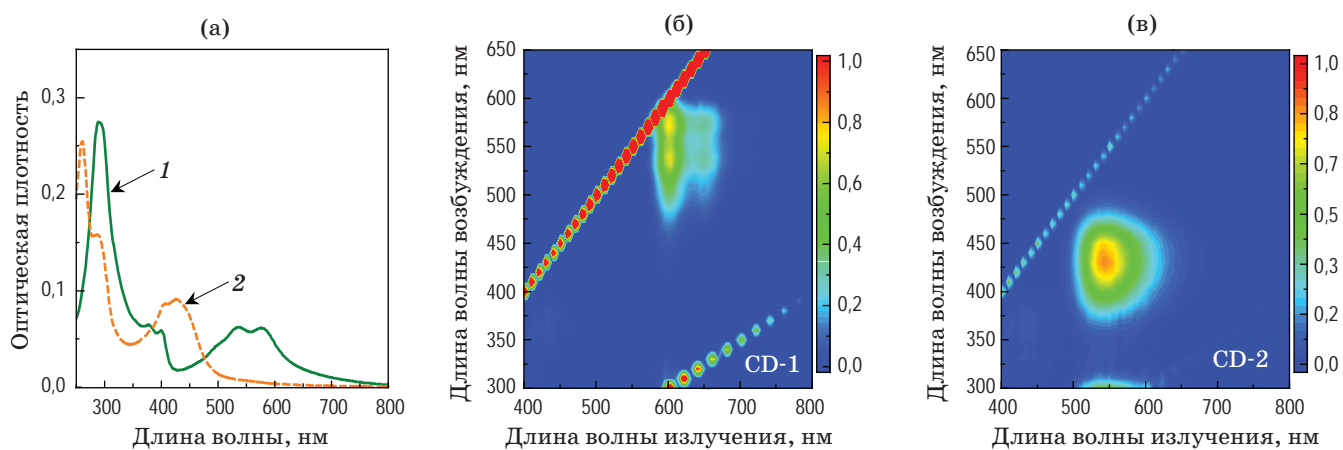


Рис. 4. (а) Спектры поглощения образцов С-точек CD-1 (1) и CD-2 (2); (б–в) карты распределения интенсивности ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения CD-1 (б) и CD-2 (в)

Fig. 4. (a) Absorption spectra of the samples CD-1 (1), CD-2 (2); (б–в) PLE-PL maps of CD-1 (б), CD-2 (в)

В РФЭС спектрах высокого разрешения для O 1s (рис. 2в и 3в) наблюдается один пик около 532,5 эВ, который соответствует алифатическим связям O–(C=O)–C и C–O–C. Из РФЭС спектров для N 1s (рис. 2г и 3г) видно, что азот присутствует в форме аминных, амидных групп и пиридина/пиррола, что соответствует пикам на 399,5 эВ.

Как было показано ранее, гадолиний был обнаружен только в образце CD-1 в форме Gd_2O_3 и $GdCl_3 \cdot nH_2O$, что соответствует пику 144,3 эВ для Gd (III) (рис. 2д). Вместе с этим был найден хлор (рис. 2е), который не образует связей с углеродной матрицей С-точек и связан только с Gd. Таким образом, неболь-

шое количество гадолиния встроилось в матрицу углеродных точек через образование связей с кислородом или азотом без изменения валентности.

Оптические свойства С-точек были исследованы в этиловом спирте и представлены на рис. 4. В спектрах поглощения CD-1 и CD-2 (рис. 4а) наблюдается сильное увеличение оптической плотности в коротковолновой области менее 350 нм, что связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в ароматической подсистеме С-точек. В видимой области в спектре CD-1 можно выделить две полосы поглощения: пики на 380 и 400 нм и группа пиков в длинноволновой области на 500, 536 и 576 нм, которые можно

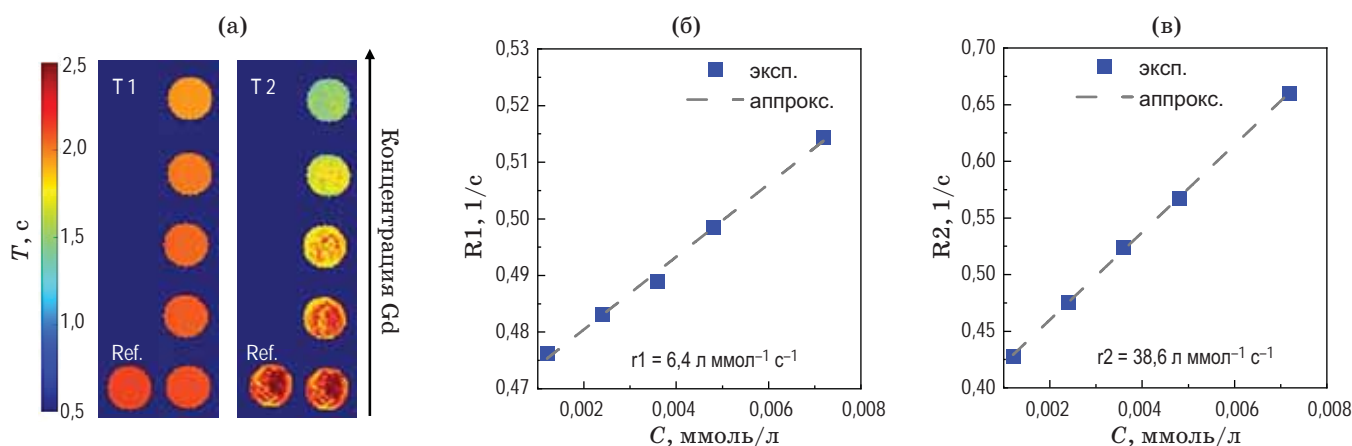


Рис. 5. (а) $T1$ и $T2$ карты, полученные из МР-изображений пробирок с CD-1 с разной концентрацией гадолиния; (б–в) зависимости продольной $R1$ ($1/T1$) и поперечной $R2$ ($1/T2$) скоростей релаксации от концентрации ионов гадолиния (эксп. — экспериментальные данные, аппрокс. — аппроксимация линейной функцией). Расчётные значения релаксивностей ($r1$, $r2$) показаны на графиках (б) и (в)
Fig. 5. (а) $T1$ - and $T2$ -maps obtained from MR images of CD-1 solutions; (б–в) dependence of the longitudinal $R1$ ($1/T1$) and transverse $R2$ ($1/T2$) relaxation rates on the concentration of gadolinium ions (exp. — experimental data, fit. — linear approximation). The calculated relaxivities ($r1$, $r2$) are shown in the graphs (б) and (в)

отнести к полосе Соре и Q-полосе, характерными для металлопорфиринов [25]. В видимой области спектра CD-2 наблюдается только максимум поглощения на 426 нм, который соответствует $n \rightarrow \pi^*$ переходам в производных OPD, таких как 2,3-диаминофеназин (2,3-ДАФН), которые формируются в процессе синтеза в С-точках [26]. Анализ люминесцентных свойств образцов показал, что CD-1 обладает длинноволновым излучением с пиками на 600, 650 и плечом на 710–720 нм (рис. 4б), пики возбуждения соответствуют длинноволновой полосе поглощения образца, а спектры поглощения и ФЛ обладают зеркальной симметрией, таким образом, можно заключить, что ФЛ CD-1 обусловлена излучением молекул-производных порфиринов [27–30]. В спектрах излучения CD-2 наблюдается длинноволновая полоса излучения с максимумом на 550 нм, обусловленная производными OPD в С-точках (рис. 4в). Значения КВ ФЛ образцов были близки и составили 6,3 и 7,4% для CD-1 и CD-2, соответственно.

Таким образом, в процессе синтеза CD-1 формируются длинноволновые оптические переходы, отличные от С-точек на основе OPD, таких как CD-2, и обусловленные формированием комплексного соединения с металлом. Гадолиний способствует формированию длинноволновых центров излучения, которые

могут быть связаны с формированием молекул, подобных порфируну. Однако решающую роль в процессе синтеза играет тип прекурсора — хлорид гадолиния способствует лучшему внедрению металла в С-точки из OPD и препятствует формированию центров ФЛ, связанных с OPD производными.

Исходя из полученных результатов по внедрению гадолиния в структуру С-точек, дальнейшие МР исследования были проведены только для образца CD-1. Были реконструированы карты распределения времён релаксации $T1$ и $T2$ в шести пробирках с растворами CD-1 в физиологическом растворе (0,9% NaCl) с концентрацией иона гадолиния в диапазоне 0–0,8 ммоль/л (0 соответствует образцу сравнения Ref. — физиологический раствор без С-точек), из которых были рассчитаны зависимости скоростей релаксации ($R1$, $R2$) от концентрации металла в CD-1 (рис. 5). Как видно из $T1/T2$ -карт, синтезированные С-точки на основе OPD способны действовать как контрастное вещество и снижать $T1$ и $T2$ (рис. 5а). Значения релаксивностей $r1$ и $r2$, рассчитанные как наклон кривой зависимости скорости релаксации от концентрации металла, равны 6,4 и 38,6 л×ммоль⁻¹×с⁻¹, соответственно (рис. 5б, 5в). По отношению $r2/r1$ можно определить тип контрастного вещества: в случае CD-1 отношение равно 2,9,

что говорит о перспективе использования данных наночастиц в качестве T1-контрастных веществ [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования были получены легированные гадолинием С-точки со средними размерами около 4–5 нм и длинноволновой фотолюминесценцией, обладающие свойствами контрастного вещества для МР-визуализации. Было установлено, что при сольвотермальном синтезе С-точек из о-фенилендиамина на оптические свойства и химический состав сильно влияет выбор прекурсора гадолиния. Обнаружено, что использование нитрата гадолиния не привело к легированию С-точек металлом, а люминесцентные свойства были обусловлены формированием производных из о-фенилендиамина, таких как 2,3-ДАФН, максимум полосы ФЛ наблюдали на 550 нм. Добавление хлорида гадолиния во время синтеза, напротив, обуславливает лучшее легирование С-точек металлом и способствует формированию длинноволновых центров излучения в области 600–720 нм с КВ ФЛ, равным 6,3%. Анализ показал, что данные оптические переходы обусловлены формированием

порфиринов (в том числе металлсодержащих) в ходе реакции между о-фенилендиамином в присутствии хлорида гадолиния. Кроме того, были исследованы магнитные свойства среды (физиологический раствор) в присутствии образца CD-1 во время МР-сканирования. Установлено, что С-точки способны снижать продольное и поперечное времена релаксации протонов, влияя на контраст получаемого МР-изображения. Отношение релаксивностей $r2/r1$ равно 2,9, что говорит о том, что CD-1 обладают свойствами положительного (T1) контрастного вещества. Таким образом, представленные в работе С-точки из о-фенилендиамина, легированные гадолинием, перспективны для дальнейшего использования в качестве двухмодального нанозонда для ФЛ- и МР-визуализации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП «Нанотехнологии» Университета ИТМО. РФЭС и ИСР-ОЭС исследования проводились на оборудовании Ресурсных центров «Физические методы исследования поверхности» и «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ, соответственно.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wang J., Fu Y., Gu Z. et al. Multifunctional carbon dots for biomedical applications: Diagnosis, therapy, and theranostic // *Small*. 2024. V. 20. № 3. P. 2303773. <https://doi.org/10.1002/smll.202303773>
2. Hussain M., Khan W., Ahmed F. et al. Recent developments of Red/NIR carbon dots in biosensing, bioimaging, and tumor theranostics // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143010>
3. Khavlyuk P.D., Stepanidenko E.A., Bondarenko D.P. et al. The influence of thermal treatment conditions (solvothermal versus microwave) and solvent polarity on the morphology and emission of phloroglucinol-based nitrogen-doped carbon dots // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC). 2021. V. 13. № 5. P. 3070–3078. <https://doi.org/10.1039/d0nr07852b>
4. Kosolapova K.D., Koroleva A.V., Arefina I.A. et al. Energy-level engineering of carbon dots through a post-synthetic treatment with acids and amines // *Nanoscale*. 2023. V. 15. № 19. P. 8845–8853. <https://doi.org/10.1039/d3nr00377a>
5. Arefina I.A., Kurshanov D.A., Vedernikova A.A. et al. Carbon dot emission enhancement in covalent complexes with plasmonic metal nanoparticles // *Nanomaterials*. MDPI. 2023. V. 13. № 2. P. 223. <https://doi.org/10.3390/nano13020223>
6. Степаниденко Е.А., Ведерникова А.А., Ондар С.О. и др. Углеродные наночастицы, легированные медью,

REFERENCES

1. Wang J., Fu Y., Gu Z. et al. Multifunctional carbon dots for biomedical applications: Diagnosis, therapy, and theranostic // *Small*. 2024. V. 20. № 3. P. 2303773. <https://doi.org/10.1002/smll.202303773>
2. Hussain M., Khan W., Ahmed F. et al. Recent developments of Red/NIR carbon dots in biosensing, bioimaging, and tumor theranostics // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143010>
3. Khavlyuk P.D., Stepanidenko E.A., Bondarenko D.P. et al. The influence of thermal treatment conditions (solvothermal versus microwave) and solvent polarity on the morphology and emission of phloroglucinol-based nitrogen-doped carbon dots // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC). 2021. V. 13. № 5. P. 3070–3078. <https://doi.org/10.1039/d0nr07852b>
4. Kosolapova K.D., Koroleva A.V., Arefina I.A. et al. Energy-level engineering of carbon dots through a post-synthetic treatment with acids and amines // *Nanoscale*. 2023. V. 15. № 19. P. 8845–8853. <https://doi.org/10.1039/d3nr00377a>
5. Arefina I.A., Kurshanov D.A., Vedernikova A.A. et al. Carbon dot emission enhancement in covalent complexes with plasmonic metal nanoparticles // *Nanomaterials*. MDPI. 2023. V. 13. № 2. P. 223. <https://doi.org/10.3390/nano13020223>
6. Stepanidenko E.A., Vedernikova A.A., Ondar S.O. et al. Copper-doped carbon nanoparticles as a two-

- как двух-модальный нанозонд для люминесцентной и магнитно-резонансной визуализации // *Оптика и спектроскопия*. 2023. Т. 131. № 7. С. 978–984. <https://doi.org/10.21883/OS.2023.07.56134.4983-23>
7. Stepanidenko E.A., Vedernikova A.A., Badrieva Z.F. et al. Manganese-doped carbon dots as a promising nanoprobe for luminescent and magnetic resonance imaging // *Photonics*. 2023. V. 10. № 7. P. 757. <https://doi.org/10.3390/photonics10070757>
 8. Redondo-Fernandez G., Cigales Canga J., Soldado A. et al. Functionalized heteroatom-doped carbon dots for biomedical applications: A review // *Anal Chim Acta*. Elsevier, 2023. V. 1284. P. 341874. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2023.341874>
 9. Xiao Y.D. Paudel R., Liu J. et al. MRI contrast agents: Classification and application (Review) // *Int J Mol Med*. Spandidos Publications. 2016. V. 38. № 5. P. 1319–1326. <https://doi.org/10.3892/IJMM.2016.2744/HTML>
 10. Pintaske J., Martirosian P., Graf H. et al. Relaxivity of Gadopentetate Dimeglumine (Magnevist), Gadobutrol (Gadovist), and Gadobenate Dimeglumine (MultiHance) in human blood plasma at 0.2, 1.5, and 3 Tesla // *Invest Radiol*. 2006. V. 41. № 3. P. 213–221. <https://doi.org/10.1097/01.rli.0000197668.44926.f7>
 11. Ding H., Wang D., Sadat A. et al. Single-atom gadolinium anchored on graphene quantum dots as a magnetic resonance signal amplifier // *ACS Appl Bio Mater*. 2021. V. 4. № 3. P. 2798–2809. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00030>
 12. Liu Y., Zhi X., Hou W. et al. Gd³⁺-ion-induced carbon-dots self-assembly aggregates loaded with a photosensitizer for enhanced fluorescence/MRI dual imaging and antitumor therapy // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 40. P. 19052–19063. <https://doi.org/10.1039/C8NR05886E>
 13. Molaei M.J. Turmeric-derived gadolinium-doped carbon quantum dots for multifunctional fluorescence imaging and MRI contrast agent // *J Lumin*. 2023. V. 257. P. 119692. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119692>
 14. Li X., Fu Y., Zhao S. et al. Metal ions-doped carbon dots: Synthesis, properties, and applications // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 430. P. 133101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133101>
 15. Du F., Zhang L., Zhang L. et al. Engineered gadolinium-doped carbon dots for magnetic resonance imaging-guided radiotherapy of tumors // *Biomaterials*. 2017. V. 121. P. 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.07.008>
 16. Molaei M.J. Gadolinium-doped fluorescent carbon quantum dots as MRI contrast agents and fluorescent probes // *Sci Rep*. 2022. V. 12. № 1. P. 17681. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22518-0>
 17. Huang Y., Li L., Zhang D. et al. Gadolinium-doped carbon quantum dots loaded magnetite nanoparticles as a bimodal nanoprobe for both fluorescence and magnetic resonance imaging // *Magn Reson Imaging*. 2020. V. 68. P. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2020.02.003>
 18. Li Y., Li B., Wang X. et al. Safe and efficient magnetic resonance imaging of acute myocardial infarction with gadolinium-doped carbon dots // *Nanomedicine*. 2020. V. 15. № 24. P. 2385–2398. <https://doi.org/10.2217/nnm-2020-0160>
 19. Mauro N., Cillari R., Gagliardo C. et al. Gadolinium-doped carbon nanodots as potential anticancer tools for multimodal image-guided photothermal therapy modal nanoprobe for luminescent and magnetic resonance imaging // *Opt Spectrosc*. 2023. V. 131. № 7. P. 927–933.
 7. Stepanidenko E.A., Vedernikova A.A., Badrieva Z.F. et al. Manganese-doped carbon dots as a promising nanoprobe for luminescent and magnetic resonance imaging // *Photonics*. 2023. V. 10. № 7. P. 757. <https://doi.org/10.3390/photonics10070757>
 8. Redondo-Fernandez G., Cigales Canga J., Soldado A. et al. Functionalized heteroatom-doped carbon dots for biomedical applications: A review // *Anal Chim Acta*. Elsevier, 2023. V. 1284. P. 341874. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2023.341874>
 9. Xiao Y.D. Paudel R., Liu J. et al. MRI contrast agents: Classification and application (Review) // *Int J Mol Med*. Spandidos Publications. 2016. V. 38. № 5. P. 1319–1326. <https://doi.org/10.3892/IJMM.2016.2744/HTML>
 10. Pintaske J., Martirosian P., Graf H. et al. Relaxivity of Gadopentetate Dimeglumine (Magnevist), Gadobutrol (Gadovist), and Gadobenate Dimeglumine (MultiHance) in human blood plasma at 0.2, 1.5, and 3 Tesla // *Invest Radiol*. 2006. V. 41. № 3. P. 213–221. <https://doi.org/10.1097/01.rli.0000197668.44926.f7>
 11. Ding H., Wang D., Sadat A. et al. Single-atom gadolinium anchored on graphene quantum dots as a magnetic resonance signal amplifier // *ACS Appl Bio Mater*. 2021. V. 4. № 3. P. 2798–2809. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00030>
 12. Liu Y., Zhi X., Hou W. et al. Gd³⁺-ion-induced carbon-dots self-assembly aggregates loaded with a photosensitizer for enhanced fluorescence/MRI dual imaging and antitumor therapy // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 40. P. 19052–19063. <https://doi.org/10.1039/C8NR05886E>
 13. Molaei M.J. Turmeric-derived gadolinium-doped carbon quantum dots for multifunctional fluorescence imaging and MRI contrast agent // *J Lumin*. 2023. V. 257. P. 119692. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119692>
 14. Li X., Fu Y., Zhao S. et al. Metal ions-doped carbon dots: Synthesis, properties, and applications // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 430. P. 133101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133101>
 15. Du F., Zhang L., Zhang L. et al. Engineered gadolinium-doped carbon dots for magnetic resonance imaging-guided radiotherapy of tumors // *Biomaterials*. 2017. V. 121. P. 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.07.008>
 16. Molaei M.J. Gadolinium-doped fluorescent carbon quantum dots as MRI contrast agents and fluorescent probes // *Sci Rep*. 2022. V. 12. № 1. P. 17681. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22518-0>
 17. Huang Y., Li L., Zhang D. et al. Gadolinium-doped carbon quantum dots loaded magnetite nanoparticles as a bimodal nanoprobe for both fluorescence and magnetic resonance imaging // *Magn Reson Imaging*. 2020. V. 68. P. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2020.02.003>
 18. Li Y., Li B., Wang X. et al. Safe and efficient magnetic resonance imaging of acute myocardial infarction with gadolinium-doped carbon dots // *Nanomedicine*. 2020. V. 15. № 24. P. 2385–2398. <https://doi.org/10.2217/nnm-2020-0160>
 19. Mauro N., Cillari R., Gagliardo C. et al. Gadolinium-doped carbon nanodots as potential anticancer tools for multimodal image-guided photothermal therapy

- and tumor monitoring // *ACS Appl Nano Mater.* 2023. V. 6. № 18. P. 17206–17217. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03583>
20. Wang H., Xing H., Liu W. et al. Gadolinium-doped carbon dots as a ratiometric fluorometry and colorimetry dual-mode nano-sensor based on specific chelation for morin detection // *Sens Actuators B Chem.* 2022. V. 352. P. 130991. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130991>
21. Liu L., Qian M., Yang Z. et al. Ratiometric visualization of folic acid with a smartphone-assisted fluorescence paper device based on gadolinium and nitrogen co-doped CDs // *Dyes and Pigments.* 2023. V. 209. P. 110877. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110877>
22. Chen H., Qiu Y., Ding D. et al. Gadolinium-encapsulated graphene carbon nanotheranostics for imaging-guided photodynamic therapy // *Advanced Materials.* 2018. V. 30. № 36. P. 1802748. <https://doi.org/10.1002/adma.201802748>
23. Musaeva D.U., Kopylov A.N., Syuy A.V. et al. Gadolinium-doped carbon nanoparticles with red fluorescence and enhanced proton relaxivity as bimodal nanoprobes for bioimaging applications // *Applied Sciences.* 2023. V. 13. № 16. P. 9322. <https://doi.org/10.3390/app13169322>
24. Fang Y., Zhou L., Zhao J. et al. Facile synthesis of pH-responsive gadolinium(III)-doped carbon nanodots with red fluorescence and magnetic resonance properties for dual-readout logic gate operations // *Carbon N Y.* 2020. V. 166. P. 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.060>
25. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. Спектральные свойства порфиринов и их предшественников и производных // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 7. С. 656–686.
26. Zhang Q., Wang R., Feng B. et al. Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation // *Nat Commun.* Nature Publishing Group. 2021. V. 12. № 1. P. 6856. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27071-4>
27. Uttamlal M., Sheila Holmes-Smith A. The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins // *Chem Phys Lett.* North-Holland. 2008. V. 454. № 4–6. P. 223–228. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2008.02.012>
28. Вишератина А.К., Мартыненко И.В., Орлова А.О. и др. Исследование биосовместимых комплексов квантовых точек ZnS, допированных ионами Mn²⁺, с хлорином e6 // *Оптический журнал.* 2014. Т. 81. № 8. С. 31–37.
29. Venkatesh Y., Venkatesan M., Ramakrishna B. et al. Ultrafast time-resolved emission and absorption spectra of meso-pyridyl porphyrins upon soret band excitation studied by fluorescence up-conversion and transient absorption spectroscopy // *J Phys Chem B.* 2016. V. 120. № 35. P. 9410–9421. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05767>
30. Муравьева Т.Д., Дадеко А.В., Киселев В.М. и др. Сравнительное изучение фотофизических свойств низкотоксичных фотосенсибилизаторов на основе эндогенных порфиринов // *Оптический журнал.* 2018. Т. 85. № 11. С. 65–80. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2018-85-11-65-80>
31. Caspani S., Magalhães R., Araújo J.P. et al. Magnetic nanomaterials as contrast agents for MRI // *Materials.* Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2020. V. 13. № 11. P. 2586. <https://doi.org/10.3390/ma13112586>
- and tumor monitoring // *ACS Appl Nano Mater.* 2023. V. 6. № 18. P. 17206–17217. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03583>
20. Wang H., Xing H., Liu W. et al. Gadolinium-doped carbon dots as a ratiometric fluorometry and colorimetry dual-mode nano-sensor based on specific chelation for morin detection // *Sens Actuators B Chem.* 2022. V. 352. P. 130991. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130991>
21. Liu L., Qian M., Yang Z. et al. Ratiometric visualization of folic acid with a smartphone-assisted fluorescence paper device based on gadolinium and nitrogen co-doped CDs // *Dyes and Pigments.* 2023. V. 209. P. 110877. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110877>
22. Chen H., Qiu Y., Ding D. et al. Gadolinium-encapsulated graphene carbon nanotheranostics for imaging-guided photodynamic therapy // *Advanced Materials.* 2018. V. 30. № 36. P. 1802748. <https://doi.org/10.1002/adma.201802748>
23. Musaeva D.U., Kopylov A.N., Syuy A.V. et al. Gadolinium-doped carbon nanoparticles with red fluorescence and enhanced proton relaxivity as bimodal nanoprobes for bioimaging applications // *Applied Sciences.* 2023. V. 13. № 16. P. 9322. <https://doi.org/10.3390/app13169322>
24. Fang Y., Zhou L., Zhao J. et al. Facile synthesis of pH-responsive gadolinium(III)-doped carbon nanodots with red fluorescence and magnetic resonance properties for dual-readout logic gate operations // *Carbon N Y.* 2020. V. 166. P. 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.060>
25. Mamardashvili N.Z., Golubchikov O.A. Spectral properties of porphyrins, their precursors and derivatives // *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. № 7. P. 577–606. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n07ABEH000661>
26. Zhang Q., Wang R., Feng B. et al. Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation // *Nat Commun.* Nature Publishing Group. 2021. V. 12. № 1. P. 6856. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27071-4>
27. Uttamlal M., Sheila Holmes-Smith A. The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins // *Chem Phys Lett.* North-Holland. 2008. V. 454. № 4–6. P. 223–228. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2008.02.012>
28. Visheratina A.K., Martynenko I.V., Orlova A.O. et al. Investigation of biocompatible complexes of Mn²⁺-doped ZnS quantum dots with chlorin e6 // *Journal of Optical Technology.* 2014. V. 81. № 8. P. 444–448. <https://doi.org/10.1364/JOT.81.000444>
29. Venkatesh Y., Venkatesan M., Ramakrishna B. et al. Ultrafast time-resolved emission and absorption spectra of meso-pyridyl porphyrins upon soret band excitation studied by fluorescence up-conversion and transient absorption spectroscopy // *J Phys Chem B.* 2016. V. 120. № 35. P. 9410–9421. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05767>
30. Muravieva T.D., Dadeko A.V., Kiselev V.M. et al. Comparative study of the photophysical properties of low-toxicity photosensitizers based on endogenous porphyrins // *Journal of Optical Technology.* 2018. V. 85. № 11. P. 709–721. <https://doi.org/10.1364/JOT.85.000709>
31. Caspani S., Magalhães R., Araújo J.P. et al. Magnetic nanomaterials as contrast agents for MRI // *Materials.* Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2020. V. 13. № 11. P. 2586. <https://doi.org/10.3390/ma13112586>

АВТОРЫ

Арина Александровна Ефимова — магистрант Университета ИТМО, инженер Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57580868700, <https://orcid.org/0009-0005-1481-7921>, aaefimova@itmo.ru

Зиля Фирдинасовна Бадриева — аспирант Университета ИТМО, инженер, Физический факультет, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57220614459, <https://orcid.org/0009-0007-0537-991X>, zilia.badrieva@metalab.ifmo.ru

Екатерина Алексеевна Бруй — канд. техн. наук, научный сотрудник, Физический факультет, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57200525814, <https://orcid.org/0000-0001-8726-3214>, ekaterina.brui@itmo.ru

Михаил Дмитриевич Мирущенко — аспирант Университета ИТМО, инженер Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57221479215, <https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>; ofussr@itmo.ru

Иван Александрович Алейник — магистрант Университета ИТМО, инженер Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; <https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>; ivan_aleinik@itmo.ru

Александр Михайлович Митрошин — инженер-исследователь Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 58303846700, <https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>, almitroshin@itmo.ru

Ольга Владимировна Волина — канд. хим. наук, ведущий специалист ресурсного центра «Методы анализа состава вещества», Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57205093963, <https://orcid.org/0009-0009-2953-3269>, o.volina@spbu.ru

Александра Владимировна Королева — инженер-исследователь ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности», Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57706419400, <https://orcid.org/0000-0002-5899-0436>, st054051@spbu.ru

Евгений Владимирович Жижин — канд. физ.-мат. наук, заместитель директора ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности», Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 55272044800, <https://orcid.org/0000-0001-5577-7456>, evgeniy.zhizhin@spbu.ru

Евгения Александровна Степаниденко — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 57202154159, <https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>, eastepanidenko@itmo.ru

Елена Владимировна Ушакова — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; приглашенный доцент кафедры материаловедения и инженерии и Центра функциональной фотоники (CFP), Городской университет Гонконга, SAR Гонконг 999077, КНР, Scopus ID: 36616700800, <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>, elena.ushakova@itmo.ru

AUTHORS

Arina A. Efimova — Master student at ITMO University, Engineer, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57580868700, <https://orcid.org/0009-0005-1481-7921>, aaefimova@itmo.ru

Zilya F. Badrieva — Postgraduate Student at ITMO University, Engineer, Engineering and Physical Faculty, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57220614459, <https://orcid.org/0009-0007-0537-991X>, zilia.badrieva@metalab.ifmo.ru

Ekaterina A. Brui — PhD, Researcher, Engineering and Physical Faculty, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57200525814, <https://orcid.org/0000-0001-8726-3214>, ekaterina.brui@itmo.ru

Mikhail D. Miruschenko — Postgraduate Student at ITMO University, Engineer, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57221479215; <https://orcid.org/0000-0002-5571-8525>; ofussr@itmo.ru

Ivan A. Aleinik — Master student at ITMO University, Engineer, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; <https://orcid.org/0009-0005-0948-427X>; ivan_aleinik@itmo.ru

Alexander M. Mitroshin — Engineer-Researcher, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 58303846700, <https://orcid.org/0000-0002-4705-778X>, almitroshin@itmo.ru

Olga V. Volina — PhD in Chemistry, Leading Specialist, Chemical Analysis and Materials Research Centre, Research Park, Saint-Petersburg State University, 199034, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57205093963, <https://orcid.org/0009-0009-2953-3269>, o.volina@spbu.ru

Aleksandra V. Koroleva — Research Engineer, Centre for Physical Methods of Surface Investigation, Research Park, Saint-Petersburg State University, 199034, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57706419400, <https://orcid.org/0000-0002-5899-0436>, st054051@spbu.ru

Evgeniy V. Zhizhin — PhD in Physics and Mathematics, Deputy director of Centre for Physical Methods of Surface Investigation, Research Park, Saint-Petersburg State University, 199034, Saint-Petersburg, Russia, Scopus ID: 55272044800, <https://orcid.org/0000-0001-5577-7456>, evgeniy.zhizhin@spbu.ru

Evgeniia A. Stepanidenko — PhD in Physics and Mathematics, Research Associate, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 57202154159, <https://orcid.org/0000-0003-0354-9341>, eastepanidenko@itmo.ru

Elena V. Ushakova — PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher, International Research and Education Center for Physics of Nanostructures, ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Visiting Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, and Centre for Functional Photonics (CFP), City University of Hong Kong, Hong Kong SAR 999077, P. R. China; Scopus ID: 36616700800, <https://orcid.org/0000-0001-6841-6975>, elena.ushakova@itmo.ru

Статья поступила в редакцию 07.03.2024
Одобрена после рецензирования 12.03.2024
Принята к печати 29.04.2024

The article was submitted to the editorial office 07.03.2024
Approved after review 12.03.2024
Accepted for publication 29.04.2024