

Резонансное комбинационное рассеяние света в комплексах квантовых точек

nc-Si/SiO₂ и олигонуклеотидов

Ф.Б. Байрамов^{+*^1}, Е.Д. Полоскин^{*}, А.А. Корнев⁺, А.Л. Чернев⁺, В.В. Топоров^{*},
М.В. Дубина⁺, С.Röder^x, С. Sprung^{**}, Н. Lipsanen[^], Б.Х. Байрамов^{*^}

⁺Санкт-Петербургский Академический университет – Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*}Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

^xInstitute of Theoretical Physics, University of Mining and Technology, D-09596 Freiberg, Germany

^{**}Fritz Haber Institute, Max Planck Society, Department of Inorganic Chemistry, 14195 Berlin, Germany

[^]Aalto University, Department of Micro- and Nanosciences, Micronova, P.O.Box 13500, FI-00076, Aalto, Finland

(Получена 2014 г. Принята к печати 2014 г.)

Сообщается о функционализации полупроводниковых кристаллических квантовых точек nc-Si/SiO₂ короткими олигонуклеотидами d(20G, 20T). На таких комплексах выполнены исследования с помощью развитых методов спектроскопии комбинационного рассеяния света высокого спектрального и пространственного разрешений. Обнаружено ранее не наблюдавшееся явление многозонного резонансного рассеяния света на отдельных молекулах олигонуклеотида. Выявлены его особенности, обусловленные безызлучательным переносом фотовозбужденного экситона от квантовых точек nc-Si/SiO₂ к молекулам олигонуклеотида d(20G, 20T).

¹ E-mail: bairamov@mail.ioffe.ru

Одно из бурно развиваемых направлений нанобиотехнологий связано с исследованием нового класса низкоразмерных структур – полупроводниковых квантовых точек, функционализированных биоспецифическими лигандами, обладающими сродством к клеточным структурам. Интерес к такому классу материалов связан с уникальными флуоресцентными свойствами полупроводниковых квантовых точек в сравнении с традиционными органическими флуорофорами. Развитие таких новых нанобиотехнологий немислимо без фундаментальных структурных исследований и детального понимания физических процессов, протекающих как в отдельности в исходных системах – полупроводниковых квантовых точках и белковых молекулах, так и в целостной функционализированной структуре [1-2]. Полупроводниковые квантовые точки $nc\text{-Si/SiO}_2$ благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, в частности, высокому квантовому выходу и возможности перестройки длины волны фотолуминесценции в широком спектральном видимом диапазоне спектра представляют интерес для многих практических приложений. В частности, они особо привлекательны в качестве флуоресцентных меток для создания биосенсоров, интегрированных с биомедицинскими материалами [3].

В данной работе приводятся результаты предварительного исследования функционализации полупроводниковых квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$ одноцепочными короткими олигонуклеотидами на примере системы $d(20G, 20T)$. Здесь d – сокращение от дезоксирибонуклеотидов, G – гуанин и T – тимин. Такие короткие олигонуклеотиды являются фрагментами дезоксирибонуклеиновых (ДНК) или рибонуклеиновых (РНК) кислот. Это линейные полимеры, состоящие из фрагментов нуклеотидов с заданной химической структурной последовательностью. Нуклеотиды, в свою очередь, являются комбинацией азотистого основания, рибозы или дезоксирибозы и остатка фосфорной кислоты. Синтетические короткие олигонуклеотиды находят самое широкое применение во многих областях современной молекулярной биологии, генетической инженерии и медицине [например 10]. Поэтому весьма актуальной задачей является необходимость

развития принципиально новых подходов в разработке эффективных методов надежного и достоверного исследования структуры олигонуклеотидов на молекулярном уровне.

Исследования таких комплексов выполнены нами с помощью развитого метода спектроскопии комбинационного рассеяния света высокого спектрального и пространственного разрешений. Они позволили обнаружить и указать на многозонный резонансный характер процесса такого рассеяния на отдельных молекулярных группах и выявить его особенности, обусловленные переносом фотовозбужденного электрона и дырки в комплексе квантовых точек *nc-Si/SiO₂* функционализированных олигонуклеотидами.

Экспериментальные исследования комбинационного рассеяния света выполнены для полупроводниковых кристаллических квантовых точек *nc-Si/SiO₂* с эффективным диаметром 3.7 нм. Такие наноструктуры функционализированы одноцепочными короткими олигонуклеотидами d(20G, 20T). Спектры комбинационного рассеяния света комплекса таких квантовых точек *nc-Si/SiO₂* функционализированных олигонуклеотидами d(20G, 20T) возбуждались излучением второй гармоники лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны $\lambda_1 = 532$ нм по методике, приведенной в [4,5].

Фрагменты типичных спектров комбинационного рассеяния света, наблюдавшиеся в диапазоне частот $450-950\text{ см}^{-1}$, приведены на Рис. 1 для квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных олигонуклеотидами d(20G, 20T) – спектр 1 и в самих исходных олигонуклеотидах d(20G, 20T) – спектр 2. Важной особенностью этих спектров является их воспроизводимость. В них обнаруживаются достаточно узкие спектральные линии как в спектрах олигонуклеотидов d(20G, 20T), так и в комплексах квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных такими олигонуклеотидами. Такие узкие линии обусловлены рассеянием света одиночными молекулами олигонуклеотида [5]. Наблюдаемые спектральные особенности указывают на стабильность структуры олигонуклеотидов при их связывании с квантовыми точками *nc-Si/SiO₂*. Интересным является и выявление существенного возрастания интенсивности спектральных линий одиночных молекул. При

этом, относительные интенсивности для отдельных линий различны и, следовательно, величины коэффициента усиления для них значительно отличаются. Обнаружение таких особенностей усиления интенсивности рассеяния в прямом сравнении со спектрами исходных олигонуклеотидов указывает на многозонный резонансный характер процесса рассеяния на отдельных молекулярных группах.

В отличие от традиционно исследуемого двухзонного резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света в полупроводниках [см. например, 6], явление многозонного резонансного усиления интенсивности рассеяния света впервые было теоретически предсказано и экспериментально обнаружено в процессах рассеяния света Мандельштама-Бриллюэна акустическими фононами [7-10] и комбинационного рассеяния света на оптических фононах [11]. Усиление, возникает при резонансном поглощении фотонов с энергией близкой к энергии рождения скоррелированных кулоновским взаимодействием электрон-дырочных пар. Развитые подходы многозонного резонансного рассеяния света [7-11] были использованы в работе [12] для пересмотра ранее опубликованных авторами этой работы теоретических и экспериментальных результатов для ряда полупроводников A^2B^6 и A^3B^5 [12]. В последующие годы, теория многозонного резонансного рассеяния света [7-11] была подтверждена для многих объёмных полупроводников и наноструктур [например 3, 4, 12-17].

В настоящее время нет полного понимания каналов образования и механизмов взаимодействия электронных возбуждений на границе раздела полупроводниковых квантовых точек и ДНК. Для выяснения природы обнаруженного увеличения интенсивности рассеяния комплекс пространственно-распределённых квантовых точек *nc*-Si/SiO₂ и олигонуклеотидов d(20G, 20T) можно рассматривать как единую систему. При этом расстояния между квантовыми точками и олигонуклеотидами можно полагать как близкие к контактными. В квантовых точках *nc*-Si/SiO₂, вследствие проявления квантово-размерных эффектов, имеется множество локализованных экситонных состояний. Для протекания процесса резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния

света в таких комплексах необходимо предположить равенство энергий локализованного экситона и щели между уровнями, образованными молекулярными орбиталями атомов олигонуклеотида. В таком процессе, фотовозбужденный электрон (дырка) в КТ (от донора) может в результате одноактного процесса, безызлучательно, подобно в моделях Ферстера (Förster) [18] и Дехтера (Dexter) [19], перейти к акцептору на уровень, образованный верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями олигонуклеотида d(20G, 20T). Такой переход может сопровождаться резонансным рассеянием на колебательных уровнях различных молекулярных групп олигонуклеотида. Недавно подобный анализ процессов безызлучательного переноса энергии между двумя полупроводниковыми квантовыми точками был сделан в работе [20].

Работа выполнена частично при поддержке: программы фундаментальных исследований президиума РАН № 24, программы Санкт-Петербургского научного центра РАН, гранта президента РФ НШ-347.2014.2, проекта Академии Финляндии № 263566 и проекта Финского агентства (Tekes) по функциональным материалам “Granbis”.

Авторы благодарят О.П. Чикалову-Лузину за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] **Bairamov V.N., Toporov V.V., Bayramov F.B., Lanzov V., Dutta M., Stroschio M.A. and Irmer G.** // J.Phys.: Conference Series, **93**, 012046 (2007).
- [2] **Bayramov F.N., Irmer G., Toporov V.V., Bairamov V.N.** Jap. J. Apl. Phys., **50**, 05FE06 (2011).
- [3] **Байрамов Ф.Б., Топоров В.В., Полоскин Е.Д., Байрамов Б.Х., Röder C., Sprung C., Bohmhammel G., Seidel K., Irmer G., Lashkul A., Lahderanta E., Song Y.W.** ФТТ, **47**, 607 (2013).
- [4] **Байрамов Ф.Б., Топоров В.В., Полоскин Е.Д., Байрамов Б.Х., Дубина М.В., Лахдеранта Е., Липсанен Х.** Письма в ЖЭТФ, **99**, 437 (2014).
- [5] **Байрамов Ф.Б., Полоскин Е.Д., Чернев А.Л., Топоров В.В., Дубина М.В., Lashkul A., Lahderanta E., Lipsanen H., Байрамов Б.Х.** ФТТ, **56**, 12247 (2014).

- [6] Рассеяние света в твердых телах, Перевод с англ. М. Мир, 1979, 545 с.
- [7] **Байрамов Б.Х., Гольцев А.В., Карайамаки Э., Лайхо Р., Левола Т., Топоров В.В.**
ФТТ, 25, 1286 (1983). [Sov. Phys. - Sol. State, 25, 739 (1983)].
- [8] **Karajamaki E., Laiho R., Levola T., Bairamov B.H., Gol'tsev A.V. and Toporov V.V.**
Phys. Rev., B 29, 4508 (1984).
- [9] **Bairamov B.H., Gol'tsev A.V., Toporov V.V., Laiho R. and Levola T.**
Phys. Rev., B 33, 5875 (1986).
- [10] **Байрамов Б.Х., Гольцев А.В., Топоров В.В., Phillips R. T., Laiho R. Dettmer K.**
ФТТ, 40, 938 (1998). [Solid State Phys. 40, 864 (1998)].
- [11] **Байрамов Б.Х., Личкова Н.В., Гольцев А.В., Тимофеев В.Д., Топоров В.В.**
ФТТ, 29, 754 (1987) [Sov. Phys. - Sol. State, 29, 244 (1987)].
- [12] **Cantarero A., Trallero-Giner C. and M. Cardona M.** Phys. Rev., B **39**, 8388 (1989)
- [13] **C. Trallero-Giner C. and K. Syassen K.** Phys. Stat. Sol., (b) 247, 182 (2010)
- [14] **Bairamov B.H., Kitaev Yu.E., Jahne E. et al.** J. Phys. Chem., **95**, 10772 (1991).
- [15] **Cançado L.G., Jorio A. and Pimenta M.A.** Phys. Rev., B **76**, 064304 (2007).
- [16] **Vamivakas A. N., Walsh A., Yin Y., Ünlü M.S. et al.** Phys. Rev., B **74**, 205405 (2006).
- [17] **Байрамов Б.Х., Войтенко В.В., Захарченя Б.П., Топоров В.В., Henini M., Kent A.J.**
Письма в ЖЭТФ, 67, 972, (1998). [JETP Letters, 67, 428-433, (1998)].
- [18] **Th. Förster Th.** Ann. Phys., **2**, 55 (1948).
- [19] **Dexter D.L.** J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).
- [20] **Чикалова-Лузина О.П., Самосват Д.М., Зегря Г.Г.** Письма в ЖТФ, **40**, 64 (2014).

Resonance Raman light scattering from nc-Si/SiO₂ quantum dots and oligonucleotides

F. B. Bayramov⁺, E.D. Poloskin^{*}, A.L. Chernev⁺, A.A. Kornev⁺, V.V. Toporov^{*}, M.V. Dubina⁺,
C.Röder^x, C. Sprung^{**}, E. Lähderanta^x, H. Lipsanen[^], B.H. Bairamov^{*}

⁺Saint-Petersburg Academic University - Nanotechnology Scientific and Education Centre,
Russian Academy of Sciences, 194021 Saint Petersburg, Russia

^{*}Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 194021 Saint-
Petersburg, Russia

^xLappeenranta University of Technology, P.O.Box 20, FI-53851, Lappeenranta, Finland

[^]Aalto University, Department of Micro- and Nanosciences, Micronova, P.O.Box 13500, FI-
00076, Aalto, Finland

Abstract. Semiconductor quantum dots nc-Si/SiO₂ due to their unique spectral properties in the visible spectral range which are attractive as fluorescent labels for biosensing probes are integrated with biomedical structures. We report on the functionalization of these nanostructures with single-stranded short oligonucleotides on the example of d(20G, 20T), where d is abbreviation from deoxyribonucleotide, G guanine and T – thymine. On the complexes of nc-Si/SiO₂ quantum dots coated by the oligonucleotide with a developed high spectral and space resolution technique the Raman scattering have been conducted. For the first time a multizone character of the resonantly enhanced Raman scattering by the single molecules is observed. Its features caused by a nonradiative resonant transfer of the photoexcited electron from the nc-Si/SiO₂ quantum dots to d(20G, 20T) oligonucleotides are revealed.

Подпись к рисунку

Рис. 1. Фрагменты экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света в квантовых точках *nc*-Si/SiO₂, функционализированных олигонуклеотидами d(20G, 20T) – (1) и в самих олигонуклеотидах d(20G, 20T) – (2). Спектры получены при комнатной температуре. Спектральное разрешение составляло 2 см⁻¹.

