

Магнитные свойства краевых каналов кремниевых наносандвич-структур с осажденными олигонуклеотидами ДНК

© М.А. Фомин,¹ Л.Е. Клячкин,² А.М. Маляренко,² В.В. Романов,¹ Н.Т. Баграев²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: fomin.makseem@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 января 2022 г.

В окончательной редакции 1 марта 2022 г.

Принято к публикации 15 марта 2022 г.

Измерения полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости демонстрируют осцилляции де Гааза–ван Альфена и Ааронова–Бома при высоких температурах и слабых магнитных полях в кремниевых сандвич-наноструктурах (КНС). В случае осаждения олигонуклеотидов ДНК в краевые каналы КНС наблюдалось изменение периода осцилляций. Обсуждены возможности использования полученных данных для идентификации свойств олигонуклеотидов ДНК.

Ключевые слова: терагерцевое излучение, идентификация ДНК, де Гааз–ван Альфен, Ааронов–Бом.

DOI: 10.21883/JTF.2022.07.52651.5-22

Введение

Изучение свойств олигонуклеотидов ДНК и поиск новых методов идентификации их структуры представляют собой одни из важнейших задач современной науки. Считается, что концепция персонализированной медицины будет реализована, когда стоимость расшифровки структуры генома человека упадет настолько, что станет доступна для повсеместного внедрения [1,2]. При этом большинство современных методов анализа генетической информации основаны на секвенировании генома, возможность проведения которого, в свою очередь, обусловлена развитием технических методов детектирования увеличения олигонуклеотида на один нуклеотид [1,2]. Однако необходимо отметить, что секвенирование — это понуклеотидная технология идентификации и анализа олигонуклеотида, в то время как существует возможность идентификации свойств олигонуклеотидных последовательностей как целого [3,4]. Для этого необходимо исследовать свойства олигонуклеотидных молекул, к которым можно отнести диэлектрические и магнитные свойства ДНК.

Ранее было показано, что, основываясь на сравнении экспериментальных данных исследования проводимости [1], нуклеотидный состав и длина олигонуклеотида играют первостепенную роль в формировании диэлектрических свойств данных биомолекул, таким образом, изучались электрические характеристики в отношении 1 олигонуклеотид–1 пиксела: краевые каналы проводимости КНС, которые представляют собой последовательности емкостей и индуктивностей, ассоциируются с осажденными биомолекулами. Нанесенные на поверхность КНС олигонуклеотиды, в свою очередь, вносят вклад в величину полной емкости и индуктивности,

что позволяет рассчитывать на идентификацию и определение их диэлектрических констант при изучении вольт-амперных характеристик. Но так как электрические свойства взаимодействуют с магнитными свойствами, представляет интерес поиск ответа на вопрос, а можно ли исследовать олигонуклеотиды без контакта, основываясь на изучении их магнитных свойств? На это и направлена настоящая работа — она не претендует на полную расшифровку олигонуклеотида, но при этом может дать информацию о его присутствии (количественная информация) и выступает в качестве логического продолжения работ по исследованию диэлектрических свойств олигонуклеотидов.

Таким образом, в настоящем исследовании в рамках изучения магнитных свойств олигонуклеотидов ДНК использовался образец кремниевой наносандвич структуры (SiNS). В процессе исследований свойств краевых каналов в SiNS были обнаружены макроскопические квантовые явления при высоких температурах, такие как эффекты де Гааза–ван Альфена и Шубникова–де Гааза, квантовый эффект Холла, квантовая лестница проводимости [5]. Полученные данные свидетельствуют, что краевые каналы в SiNS состоят из пиксел, содержащих одиночные носители в условиях сильного подавления электрон-электронного взаимодействия. Последовательности пиксел в SiNS можно представить как систему микрорезонаторов, на которые захватываются кванты магнитного потока, тем самым формируя композитные бозоны на основе одиночных носителей [6]. Соответственно электрические, оптические и магнитные свойства краевых каналов в SiNS зависят от величины площади пиксел, которая определяет характеристики эффекта Фарадея, являющимся квантовым в условиях

захвата одиночных квантов магнитного потока. Таким образом, изменение эффективной площади пиксел, в частности, при осаждении в них олигонуклеотидов ДНК, должно привести к изменению параметров квантового эффекта Фарадея и соответственно к изменению характеристик регистрируемых макроскопических квантовых эффектов, что, в свою очередь, может составить основу для идентификации свойств олигонуклеотидов [3,7].

1. Техника эксперимента

SiNS представляет собой сверхузкую квантовую яму p -типа проводимости, ограниченную двумя дельта барьерами, сильно легированными бором ($5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), на поверхности n -кремния (100) [3,5,7]. При такой сверхвысокой концентрации атомы бора в δ -барьерах образуют тригональные дипольные центры ($B^+ - B^-$) вследствие $negative-U$ реакции: $2B^0 \rightarrow B^+ + B^-$, кристаллографически ориентированные последовательности которых формируют краевые каналы, ответственные за проводимость в p -Si-QW. Краевые каналы p -Si-QW являются в условиях продольного тока эффективными источниками THz- и GHz-излучения, обусловленного наличием $negative-U$ дипольных центров бора [3,8]. Это позволяет SiNS излучать в THz-диапазоне. Тут необходимо отметить, что все источники THz-излучения на Земле являются искусственными. Более того они представляют собой огромных размеров аппаратуру. Однако SiNS является компактным устройством, способным и излучать, и детектировать в THz-диапазоне. Подобная наноструктура, выполненная в рамках холловской геометрии, является основой для сравнительного исследования свойств олигонуклеотидов ДНК [3,7].

Олигонуклеотидные молекулы были прецизионно нанесены на δ -барьер над краевыми каналами SiNS с помощью микродозатора и микрофлюидной системы контейнерного типа, которая была сконструирована из полидиметилсилоксана и размещена на поверхности SiNS [7]. Ее объем вмещал в себя $0.5 \mu\text{l}$ раствора, предотвращая его испарение в процессе работы прибора. Одноцепочные олигонуклеотидные молекулы были синтезированы на олигонуклеотидном синтезаторе амидофосфитным методом, очищены методом электрофореза в полиакриламидном геле и экстрагированы в 0.3 молярном растворе ацетата натрия. Были исследованы следующие олигонуклеотидные последовательности:

100 оснований

5'-gcgctggctgccccgggagctgagctgccccgggagctgtggccggcggcctgccccgggtccctgagcagcggacgttcatgctgggagggcggcg-3'

и 50 оснований

5'-gcgctggctgccccgggagctgagctgccccgggagctgtggccggcggcctgccccgggtccctgagcagcggacgttcatgctgggagggcggcg-3'

Концентрации олигонуклеотидных молекул были подобраны таким образом, чтобы на каждый микрорезонатор, ширина которого составляла 2 nm, а длина определялась двумерной плотностью дырок, $3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$

(данные холловских измерений [5]), приходилось не более одной олигонуклеотидной молекулы, и их значения составляли 0.22 и $0.98 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ соответственно. Данные параметры концентрации были выбраны с целью удовлетворения соотношения с количеством дырок в краевых каналах. Для проведения сравнительного анализа также были изучены SiNS без олигонуклеотидов, поскольку, как было показано в работе, буферный раствор не вносит существенных изменений, отражающихся на BAX SiNS.

В настоящей работе регистрировались полевые зависимости магнитной восприимчивости КНС в двух вариантах: 1) с нанесенным в краевые каналы SiNS олигонуклеотидом и 2) без него. Оба эксперимента были поставлены при комнатной температуре, а сами результаты были получены с помощью метода Фарадея на установке MGD 312 FG в автоматизированном режиме [5,9].

В основу метода Фарадея положено измерение силы взаимодействия материала с внешним магнитным полем, модуль индукции которого изменяется по „высоте“ образца. В методе Фарадея связь между значением статической магнитной восприимчивости и измеряемой силой — „магнитным весом“ — определяется выражением [9]:

$$\chi(T, B) = \frac{F_0(T, B)}{mB dB/dz}. \quad (1)$$

Градиент индукции dB/dz внешнего магнитного поля создается специальной формой полюсных наконечников магнита, а произведение BdB/dz имеет одинаковое значение по всему объему, занимаемому образцом.

Для проведения измерений образец помещается в кварцевую чашечку, которая соединяется с весами подвесом из того же материала. Сила $F_0(T, B)$ находится как разность силы взаимодействия с магнитным полем образца, помещенного в чашечку, и силы, действующей на пустую чашечку при тех же внешних условиях.

Калибровка установки проводилась с помощью эталонного образца, в качестве которого использовался монокристалл магнитно-чистого фосфида индия с восприимчивостью $\chi = -313 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{g}$. Причем высокая чувствительность, $10^{-9} - 10^{-10} \text{ CGS}$, балансного спектрометра MGD 312 FG обеспечивала высокую стабильность калибровки значений BdB/dz .

2. Эксперимент и полученные результаты

Результатом измерений была регистрация полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости SiNS в двух случаях: без олигонуклеотида (рис. 1, $a-c$) и с олигонуклеотидом на поверхности КНС (рис. 1, $d-f$).

В первом случае был обнаружен мощный диамагнетизм в слабых магнитных полях, сопровождаемый

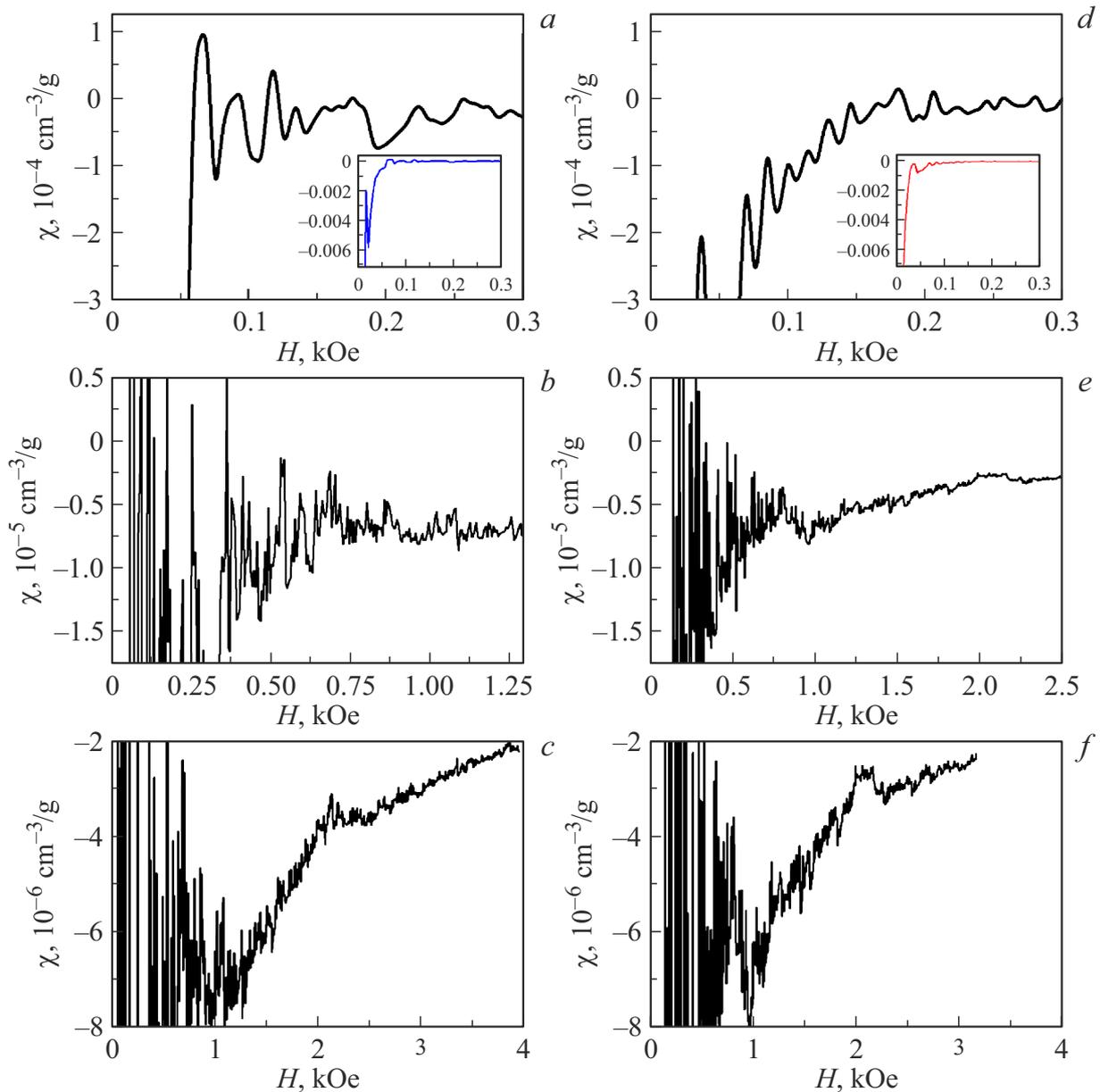


Рис. 1. Полевые зависимости статической магнитной восприимчивости кремниевых наносандвичей без (*a–c*) и с (*d–f*) олигонуклеотидами ДНК на поверхности, демонстрирующие осцилляции де Гааза–ван Альфена и Ааронова–Бома при магнитном поле: *a, d* — от 0 до 300; *b* — от 0 до 1250; *c, f* — от 0 до 4000; *e* — от 0 до 2500 Ое. Осаждение олигонуклеотидов ДНК на поверхность КНС приводит к изменению параметров размерного квантования. На вкладках показано поведение статической магнитной восприимчивости в диапазоне слабых магнитных полей, которое демонстрирует предельные значения диамагнетизма вследствие наличия дипольных центров бора с отрицательной корреляционной энергией в краевых каналах КНС.

соответствующими осцилляциями, что является следствием мейсснеровских эффектов, возникающих вследствие обменного взаимодействия одиночных дырок с дипольными центрами бора с отрицательной корреляционной энергией в барьерах, ограничивающих краевой канал [5,9,10]. Данный вывод подтверждается обнаружением предельного значения диамагнитной магнитной восприимчивости, $1/4\pi$, в слабом магнитном поле [9,10]. Кроме того, наблюдались осцилляции де Гааза–ван Альфена и Ааронова–Бома, период которых

взаимосвязан с длиной пиксел, содержащих одиночные дырки (рис. 1, *a–c*). Причем были зарегистрированы два типа осцилляций де Гааза–ван Альфена (соответственно в диапазонах магнитных полей 0–300 и 0–1240 Ое (рис. 1, *a, b*). Исходя из размеров пиксел, содержащих одиночные дырки, можно сделать вывод, что носителями, ответственными за возникновение осцилляций де Гааза–ван Альфена, являются пары дырок, поскольку выполняется следующее соотношение $\Delta B \cdot S = \Phi_0$, где $\Delta B = 300$ Ое — период осцилляций

де Гааза–ван Альфена, S — соответствует площади двух пиксел, $\Phi_0 = h/2e$ — квант магнитного потока, если носителями являются пары дырок или электронов. Таким образом, в слабых магнитных полях макроскопические квантовые эффекты возникают в условиях спаривания носителей в соседних пикселях. В этом случае период осцилляций Ааронова–Бома должен также соответствовать значению 300 Ое, т.е. полному заполнению пар пикселов квантами магнитного потока, $\Delta B \cdot S = \Phi_0$. Действительно, подобные Ааронова–Бома осцилляции возникают в условиях макроскопических квантовых процессов в парах пикселов (рис. 1, *b*), но они быстро затухают вследствие разрыва пар носителей при увеличении значения магнитного поля выше 300 Ое. В этом случае осцилляции де Гааза–ван Альфена и АБ обусловлены процессами размерного квантования в пикселях, содержащих одиночные дырки: $\Delta B \cdot S = \Phi_0$, где ΔB — период осцилляций, S — площадь одиночной пиксели, $\Phi_0 = h/e$ — квант магнитного потока, если носителем являются одиночные дырки или электроны, т.е. зарегистрированные периоды осцилляций, соответствующие 1240 Ое, свидетельствуют, что в сильных магнитных полях возникновение осцилляций де Гааза–ван Альфена и Ааронова–Бома обусловлено процессами размерного квантования одиночных дырок в краевых каналах SiNS.

Необходимо отметить, что полевые зависимости магнитной восприимчивости также дают ответ на вопрос, каким образом олигонуклеотид „лег“ на краевой канал. Если он „ложится“ поперек, то это сказывается существенно, так как размер олигонуклеотида (14 nm) превышает во много раз ширину пиксели (2 nm). Если же олигонуклеотид „ложится“ поперечно, то это никак не влияет ввиду длины краевого канала (8 μm). Это объясняется тем, что в разных вариантах расположения биомолекулы на краевом канале меняется площадь пиксели, на которую происходит захват кванта магнитного потока, что в свою очередь влияет на осцилляции де Гааза–ван Альфена. Таким образом, наблюдается корреляция между расположением олигонуклеотида на SiNS (рис. 2) и значениями полевой зависимости магнитной восприимчивости (рис. 1).

Исследование SiNS с осажденными олигонуклеотидами ДНК также демонстрируют осцилляции де Гааза–ван Альфена и Ааронова–Бома, но с другими значениями периода и амплитуды (рис. 1, *d–f*). Прежде всего, следует обратить внимание на увеличение периода вышеуказанных осцилляций в условиях присутствия олигонуклеотидов внутри пикселов. Как указано выше, при осаждении олигонуклеотидов на поверхность SiNS подбирался режим, при котором на одну дырку приходился один олигонуклеотид. В этом случае в пикселе одиночная дырка и один олигонуклеотид, т.е. присутствие олигонуклеотидов уменьшает эффективную площадь для процессов размерного квантования как в случае спаривания дырок в соседних пикселях, так и в условиях их разрыва (рис. 2).

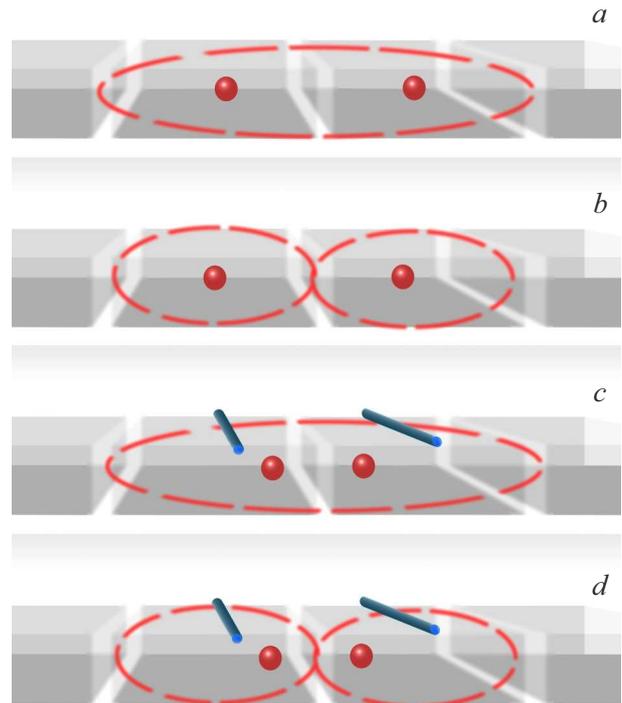


Рис. 2. Краевой канал в КНС в отсутствие (*a, b*) и при наличии (*c, d*) олигонуклеотида ДНК в пикселе, содержащей одиночный носитель; *a, c* — процессы размерного квантования обусловлены спариванием носителей в соседних пикселях в слабом магнитном поле; *b, d* — процессы размерного квантования в условиях распаривания носителей в сильном магнитном поле.

Вышесказанное приводит к увеличению периода осцилляций де Гааза–ван Альфена и Ааронова–Бома аналогично случаю увеличения двумерной плотности носителей [5]. В рамках представленной модели уменьшения эффективной площади пиксел, в которых возникают макроскопические квантовые эффекты, можно объяснить увеличение периода осцилляций, обусловленных парами носителей от 300 до 600 Ое в слабых магнитных полях, и одиночными носителями от 1240 до 2500 Ое в сильных магнитных полях, при осаждении олигонуклеотидов ДНК на SiNS.

Следует отметить, что при дальнейшем развитии методики определения периода осцилляций де Гааза–ван Альфена и Ааронова–Бома в условиях осаждения олигонуклеотидов ДНК на SiNS возможно более точно определить изменение эффективной площади для процессов размерного квантования в пикселях, тем самым более детально использовать полученные данные для их идентификации.

Заключение

Проведенные исследования полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости кремниевых наносандвичей (SiNS) показывают, что квантовая интерфе-

ренция в краевых каналах КНС проявляется при участии как одиночных носителей, так и их пар, относительный вклад которых варьируется в условиях внешнего магнитного поля и может значительно изменяться при осаждении в краевые каналы SiNS олигонуклеотидов ДНК. Исследование взаимосвязанности магнитных, электрических и оптических свойств олигонуклеотидов, нанесенных в краевые каналы SiNS, позволяет разработать методику их идентификации.

При этом обычно измерения проводятся при температурах жидкого гелия, так как в этом случае время релаксации мало, что необходимо для наблюдения квантовой интерференции. Но в нашем случае наблюдения проводятся при комнатной температуре из-за свойств SiNS, поскольку краевой канал окружен дипольными центрами с отрицательной корреляционной энергией, что приводит к увеличению времени релаксации.

Финансирование работы

Работа проводилась в рамках бюджетного финансирования ФТИ им. Иоффе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Dekker, M. Ratner. Phys. World, **8**, 29 (2001). DOI: 10.1088/2058-7058/14/8/33
- [2] C. Toumazou, L.M. Shepherd, S.C. Reed. Nature Methods, **10**, 641 (2013). DOI: 10.1038/nmeth.2520
- [3] K.B. Taranets, M.A. Fomin, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, N.T. Bagraev, A.L. Chernev. J. Appl. Phys., **125**, 225702 (2019). DOI: 10.1063/1.5083805
- [4] Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, Б. А. Новиков. Инновации, (12), 110 (2007). DOI: 10.0000/cyberleninka.ru/article/n/pribory-infrakrasnoy-iteragertsevoy-nanoelektroniki-v-biologii-i-medsitsine
- [5] N.T. Bagraev, V.Yu. Grigoryev, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, V.A. Mashkov, V.V. Romanov. ФТП, **50** (8), 1047 (2016). [N.T. Bagraev, V.Yu. Grigoryev, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, V.A. Mashkov, V.V. Romanov. Semiconductors, **50** (8), 1025 (2016). DOI: 10.1134/S1063782616080273]
- [6] A.G. Aronov, Yu.V. Sharvin. Rev. Mod. Phys., **59**, 755 (1987). DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.59.755>
- [7] Н.Т. Баграев, А.Л. Чернев, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, А.К. Емельянов, М.В. Дубина. ФТП, **50** (9), 1230 (2016). [N.T. Bagraev, A.L. Chernev, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, A.K. Emelyanov, M.V. Dubina. Semiconductors, **50** (9), 1208 (2016). DOI: 10.1134/S1063782616090037]
- [8] Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, Р.В. Кузьмин, А.М. Маляренко, В.А. Машков. ФТП, **46** (3), 289 (2012). [N.T. Bagraev, L.E. Klyachkin, R.V. Kuzmin, V.A. Mashkov. Semiconductors, **46**, 3, 275 (2012). DOI: 10.1134/S1063782612030049]
- [9] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (Наука, М., 1971)
- [10] Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, В.В. Романов, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В.С. Хромов. ФТП, **55**, 1027 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51556.9709