

Функционализация полупроводниковых квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$ олигонуклеотидами

© Ф.Б. Байрамов^{†*}, 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
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

^x Institute 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 17 декабря 2013 г. Принята к печати 8 апреля 2014 г.)

Полупроводниковые кристаллические квантовые точки $nc\text{-Si/SiO}_2$ благодаря их уникальным физическим свойствам в видимом диапазоне спектра весьма привлекательны в качестве флуоресцентных меток для создания биосенсоров, интегрированных с биомедицинскими материалами. Мы сообщаем о функционализации таких наноструктур одноцепочными короткими олигонуклеотидами на примере системы $d(20G,20T)$ (d — дезоксирибонуклеотид, G — гуанин и T — тимин). Олигонуклеотиды получены химическим синтезом с использованием твердофазного амидофосфитного метода. На таких комплексах выполнены исследования с помощью развитых методов спектроскопии комбинационного рассеяния света высокого спектрального и пространственного разрешений. Обнаружено ранее не предсказанное явление многозонного селективного резонансного рассеяния света на отдельных молекулярных группах, обусловленное безызлучательным переносом фотовозбужденного электрона на примере комплекса квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами $d(20G,20T)$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанный подход может быть использован для изучения молекулярной структуры комплексов полупроводниковых квантовых точек и ДНК.

1. Введение

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, что позволяет создавать эффективные биомаркеры, биосенсоры, средства адресной доставки лекарственных препаратов к клеткам-мишеням и онкологические диагностикумы. 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 [1–10].

Синтетические 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. Короткие олигонуклеотиды находят самое широкое многофункциональное применение во многих областях современной молекулярной биологии, генетической инженерии и медицине [6]. Они используются, например, в качестве зондов для определения комплементарных последовательностей ДНК и РНК или праймеров для секвенирования и амплификации ДНК при проведении полимеразной цепной реакции. Молекулярный синтез коротких олигонуклеотидов — это высокотехнологичный процесс. Такой синтез осуществляется наиболее экономичным путем с помощью интенсивно развиваемых методов автоматического синтеза на многоканальных синтезаторах ДНК. Олигонуклеотиды синтезируются в несколько этапов, как правило, в одной емкости. В таких процессах необходимы реагенты очень высокой степени чистоты. Важнейшими методами очистки олигонуклеотидов являются такие методы, как высокоэффективная жидкостная хроматография или электрофорез в полиакриламидном геле.

Несмотря на все эти достижения синтеза олигонуклеотидов, различные постсинтетические обработки, такие как удаление из его состава различных защитных

[†] E-mail: bairamov@mail.ioffe.ru

функциональных групп, непрореагировавших реагентов и недостроенных продуктов, не позволяют получать особо чистые олигонуклеотиды. Задача получения высокочистых олигонуклеотидов представляется очень важной как в научных, так и в технологических целях. Поэтому чрезвычайно важными являются исследования, направленные на изучение фундаментального понимания молекулярной структуры олигонуклеотидов. Особый интерес представляет изучение механизмов взаимодействия между отдельными атомами, молекулами и функциональными группами самих олигонуклеотидов, а также зависимости этих механизмов от физико-химических свойств окружающей среды. Вследствие этого актуальной задачей является совершенствование методов и разработка новых эффективных методов исследования структуры самих олигонуклеотидов на молекулярном уровне.

Одним из эффективных аналитических методов исследования структуры сложных систем на молекулярном уровне является спектроскопия комбинационного рассеяния света. Полупроводниковые квантовые точки nc-Si/SiO_2 благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам — высокому квантовому выходу и возможности перестройки длины волны в широком спектральном видимом диапазоне [5–10] — особо привлекательны в качестве флуоресцентных меток для создания биосенсоров, интегрированных с биомедицинскими материалами. Сам кремний является одним из важных биосовместимых микроэлементов для организма человека. Он присутствует во многих органах и содержится в продуктах питания. В данной работе приводятся результаты предварительного исследования функционализации полупроводниковых квантовых точек nc-Si/SiO_2 одноцепочными короткими олигонуклеотидами на примере системы $d(20G,20T)$ (d — дезоксирибонуклеотид, G — гуанин и T — тимин). Исследования таких комплексов выполнены с помощью развитых методов 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 в комплексе квантовых точек nc-Si/SiO_2 , функционализированных олигонуклеотидами. Полученные результаты показывают, что разработанная методика может быть использована для исследования молекулярной структуры комплекса квантовых точек nc-Si/SiO_2 и коротких олигонуклеотидов.

2. Эксперимент

Экспериментальные исследования комбинационного рассеяния света выполнены для полупроводниковых кристаллических квантовых точек nc-Si/SiO_2 с эффективным диаметром 4 нм. Такие наноструктуры функционализированы одноцепочными олигонуклеотидами $d(20G,20T)$.

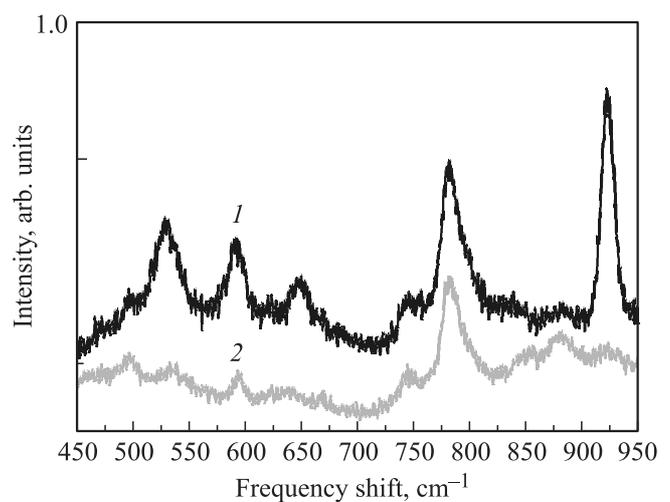
Олигонуклеотиды $d(20G,20T)$ синтезированы твердофазным амидофосфитным методом на автоматическом синтезаторе компании Applied Biosystems.

Спектры комбинационного рассеяния света комплексов таких квантовых точек nc-Si/SiO_2 , функционализированных олигонуклеотидами $d(20G,20T)$, возбуждались излучением второй гармоники лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны $\lambda_i = 532$ нм по методике, приведенной в [4,5]. Спектральный состав рассеянного света регистрировался с высоким спектральным разрешением с помощью спектрометра LabRAM HR800 (France) с охлаждаемой ПЗС (CCD) матрицей в качестве детектора. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} (0.25 мэВ). Излучение лазера мощностью 0.05 мВт фокусировалось на поверхность образца с использованием микроскопного объектива (Olympus) $100\times$. Диаметр пятна лазерного излучения в фокусе составлял 0.9 мкм, что и определяло пространственное разрешение измерительной системы.

3. Результаты и обсуждение

Фрагменты типичных спектров комбинационного рассеяния света, измеренные нами в диапазоне частот $450\text{--}950 \text{ см}^{-1}$, приведены на рисунке для квантовых точек nc-Si/SiO_2 , функционализированных олигонуклеотидами $d(20G,20T)$ (спектр 1), и для самих исходных олигонуклеотидов $d(20G,20T)$ (спектр 2).

В целом спектр комбинационного рассеяния света олигонуклеотидов $d(20G,20T)$ определяется их пространственной структурой, задаваемой большим числом входящих в нее атомов, совершающих колебания относительно положений равновесия. Макромолекулы коротких олигонуклеотидов, как и макромолекулы белков, не



Фрагменты экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света в квантовых точках nc-Si/SiO_2 , функционализированных олигонуклеотидами $d(20G,20T)$ (1), и в самих олигонуклеотидах $d(20G,20T)$ (2). Температура измерений — комнатная, спектральное разрешение 2 см^{-1} .

содержат ни центров инверсии, ни зеркальной симметрии. Структурное упорядочение таких систем (в любом масштабе) является результатом низкой симметрии их элементарных ячеек, обладающих винтовой или хиральной асимметрией [11,12]. В спектрах комбинационного рассеяния света таких макромолекул должны наблюдаться сильно перекрывающиеся спектральные вклады, генерируемые большим набором атомов для всех функциональных групп, испытывающих также влияние парных взаимодействий и окружающей среды. Полученные экспериментальные результаты на примере квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами $d(20G,20T)$, показывают, что достигнутые высокое спектральное разрешение и высокая чувствительность методики регистрации спектров комбинационного рассеяния света оказались достаточными для выделения спектральных составляющих, соответствующих колебаниям отдельных молекул [13], в сложных спектрах коротких олигонуклеотидов с достаточно большим числом атомов в элементарной ячейке.

Из приведенных спектров видно, что одними из наиболее важных особенностей являются воспроизводимость и обнаружение достаточно узких спектральных линий и в спектрах олигонуклеотидов $d(20G,20T)$, и в комплексах квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных такими олигонуклеотидами. Наблюдаемые спектральные особенности указывают на стабильность структуры олигонуклеотидов при их связывании с квантовыми точками $nc\text{-Si/SiO}_2$.

Важной особенностью спектров комбинационного рассеяния света в таких комплексах является и обнаружение существенного возрастания интенсивности спектральных линий, хотя относительные интенсивности для отдельных линий различны и величина усиления для них несколько различается. Обнаружение усиления рассеяния в прямом сравнении с наблюдаемым для спектров 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, [14]), явление многозонного резонансного усиления рассеяния света впервые было теоретически предсказано и экспериментально обнаружено в процессах рассеяния света Мандельштама–Бриллюэна на акустических фонах на примере кристаллов $ZnSe$ [15–19]. Впоследствии многозонное резонансное усиление интенсивности рассеяния света было обнаружено и для процесса комбинационного рассеяния света на оптических фонах на примере кристаллов $\beta\text{-AgI}$ [20]. Развитые подходы показали, что такое усиление в $\beta\text{-AgI}$ возникает при резонансном поглощении фотонов с энергией, близкой к энергии рождения скоррелированных кулоновским взаимодействием электронно-дырочных пар. В этом случае в качестве промежуточных электронных состояний были рассмотрены водородоподобные экситонные состояния, принадлежа-

щие как дискретным зонам, так и непрерывному спектру. При этом на основании измеренных зависимостей сечения рассеяния от энергии квантов возбуждающего излучения была установлена необходимость включения трех зон в выражение для резонансного сечения, а именно нижней зоны проводимости Γ_6 , валентных зон легких и тяжелых дырок Γ_8 , а также зоны Γ_7 , отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, с вовлечением всех возможных межзонных и внутризонных переходов. Развитые подходы многозонного резонансного рассеяния света [15–19] были использованы авторами работы [21] для пересмотра ранее опубликованных ими теоретических и экспериментальных результатов для ряда полупроводников $A^{II}B^VI$ и $A^{III}B^V$. В последующие годы теория многозонного резонансного рассеяния света и развитые подходы [15–19] были подтверждены для многих полупроводниковых материалов — от объемных (например, [3,4,22–25]) до низкоразмерных наноструктур (например, [26–28]), включая квантовые точки (например, [3–8,29,31]). В низкоразмерных наноструктурах формирование большого числа экситонных уровней энергии обуславливает наиболее сильный механизм многозонного резонансного комбинационного рассеяния света.

В сравнении со спектрами комбинационного рассеяния света исходных олигонуклеотидов [32,33] в спектрах комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами $d(20G,20T)$, наряду со значительным общим возрастанием интенсивности спектральных линий обнаруживается, как уже отмечалось выше, значительное варьирование относительных интенсивностей отдельных линий. При этом для таких линий величина резонансного усиления существенно различается, что указывает на первое обнаружение селективного характера многозонного резонансного рассеяния в комплексах неорганических наноструктур, функционализированных органическими молекулами.

Интересно, что при этом не наблюдается заметного смещения спектрального положения регистрируемых линий. Это позволяет сделать вывод об отсутствии существенных межмолекулярных взаимодействий (изменении длин связей) и соответственно конформационных модификаций во вторичных структурах полиморфных форм олигонуклеотидов при их адсорбции на поверхности квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$. 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 селективного увеличения интенсивности линий такого рассеяния можно рассматривать комплекс пространственно распределенных квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$ и олигонуклеотидов $d(20G,20T)$ как единую систему. При этом расстояния между ними можно рассматривать как близкие к контактному. Тогда вследствие проявления квантово-размерных эффектов в квантовых точках $nc\text{-Si/SiO}_2$ могут создаваться резонансные условия для электронных

состояний донора и акцептора молекул олигонуклеотида. Для протекания процесса селективного резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света в комплексе необходимо предположить равенство энергии экситонного перехода между уровнями размерного квантования в квантовой точке nc-Si/SiO_2 и энергии щели между уровнями, образованными верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями атомов олигонуклеотида. В таком процессе фотовозбужденный электрон в квантовой точке может в результате одноактного процесса безызлучательно (как это рассматривается в моделях Ферстера [34] и Дехтера [35]) перейти на уровень, образованный верхней занятой или нижней свободной молекулярными орбиталями олигонуклеотида $d(20G,20T)$ с последующим резонансным рассеянием на колебательных уровнях различных молекулярных групп олигонуклеотида. Недавно подобный анализ процессов безызлучательного переноса энергии между двумя полупроводниковыми квантовыми точками на основе соединений $A^{III}B^V$ был сделан в работе [36]. Скорость переноса электрона для безызлучательного процесса сильно зависит от расстояния между квантовой точкой и центром донорно-акцепторной пары и определяет большой набор каналов рассеяния для колебаний отдельных молекулярных групп. Экспериментальная реализация процесса безызлучательного резонансного переноса электрона, обладающего высокой чувствительностью к изменениям расстояния между донором и акцептором на нанометровой шкале, дает возможность впервые наблюдать селективное усиление интенсивности комбинационного рассеяния света. Как следствие, такое обнаружение позволяет детектировать спектральные характеристики, обусловленные конформационными изменениями биомолекул.

Исследование электронных процессов на границе квантовая точка — молекулы олигонуклеотида необходимо для понимания природы таких процессов и для создания эффективных приборных наноструктур.

Полученные экспериментальные данные в прямом сравнении со спектрами исходных олигонуклеотидов указывают на обнаружение резонансного характера усиления интенсивности отдельных линий в спектре комбинационного рассеяния света квантовых точек nc-Si/SiO_2 , функционализированных олигонуклеотидами $d(20G,20T)$.

4. Заключение

Экспериментальные результаты на примере квантовых точек nc-Si/SiO_2 , функционализированных синтетическими олигонуклеотидами $d(20G,20T)$, показывают, что обнаружение резонансного усиления интенсивности линий в спектре комбинационного рассеяния света и достигнутое высокое спектральное и пространственное разрешение оказались достаточными для выделения узких спектральных линий, соответствующих колебаниям

отдельных молекул. Полученные спектральные особенности указывают на стабильность структуры олигонуклеотидов при их связывании с квантовыми точками nc-Si/SiO_2 . Таким образом, разработанная методика резонансного комбинационного рассеяния света и обнаружение многозонного резонансного усиления, обусловленного безызлучательным переносом электрона, может быть успешно использована для исследования молекулярной структуры коротких синтетических олигонуклеотидов в присутствии полупроводниковых квантовых точек. Если рассматривать в более широком смысле, полученные результаты могут найти применение при создании и оптимизации гибридных наноструктур других неорганических и органических материалов, обладающих донорно-акцепторными связями.

Работа выполнена частично при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № 24 „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“, программы Санкт-Петербургского научного центра РАН по комплексным междисциплинарным проектам, гранта президента РФ НШ-347.2014.2, проекта Академии Финляндии по программируемым материалам № 263566 и проекта Финского агентства по поддержке технологий и инноваций (Tekes) по функциональным материалам „Granbis“.

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

Список литературы

- [1] В.Н. Байрамов, В.В. Топоров, Ф.Б. Байрамов, V. Dutta, M.A. Stroschio, G. Irmer. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **93**, 012 046 (2007).
- [2] В.Н. Байрамов, В.В. Топоров, Ф.Б. Байрамов, M. Vasudev, M. Dutta, M.A. Stroschio, G. Irmer. *Proc. of the International Federation for Medical and Biological Engineering* (Springer, N. Y., 2008) v. 20, p. 594.
- [3] Б.Х. Байрамов, В.В. Топоров, Ф.Х. Байрамов, G. Irmer, M. Dutta, M.A. Stroschio. В кн.: *Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований* (М., ФИАН им. П.Н. Лебедева, 2008) с. 326.
- [4] F.H. Bayramov, G. Irmer, V.V. Toporov, V.H. Bairamov. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 05FE06 (2011).
- [5] Ф.Б. Байрамов, В.В. Топоров, Е.Д. Полоскин, Б.Х. Байрамов, C. Röder, C. Sprung, G. Bohmhammel, K. Seidel, G. Irmer, A. Lashkul, E. Lahderanta, Y.W. Song. *ФТТ*, **47**, 607 (2013).
- [6] Н.Е. Маслова, А.А. Антоновский, Д.М. Жигонов, В.Ю. Тимошенко, В.Н. Глебов, В.Н. Семиногов. *ФТП*, **44**, 1074 (2010).
- [7] К.А. Гончар, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, В.А. Сиваков, С. Кристиансен. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **74**, 1782 (2010).
- [8] В.А. Володин, В.А. Сачков. *ЖЭТФ*, **143**, 100 (2013).
- [9] H. Marnix, M.H. Medema, R. Raaphorst, E. Takano, R. Breitling. *Nat. Rev. Microbiol.*, **10**, 191 (2012).
- [10] В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, Д. Ковалев, П.К. Кашкаров. *Письма ЖЭТФ*, **83**, 492 (2008).

- [11] Yu.E. Kitaev, A.G. Panfilov, V.P. Smirnov, P. Tronc. *Phys. Rev. E*, **67**, 1 (2003).
- [12] G. Rosenman, P. Beker, I. Koren, M. Yevnin, V. Bank-Srouf, E. Mishinab, S. Semin. *J. Pept. Sci.*, **17**, 75 (2011).
- [13] Ф.Б. Байрамов, В.В. Топоров, Е.Д. Полоскин, Б.Х. Байрамов, М.В. Дубина, Е. Лахдеранта, Х. Липсанен, Б.Х. Байрамов. *Письма ЖЭТФ*, **99**, 437 (2014).
- [14] *Рассеяние света в твердых телах*, пер. с англ. под ред. Б.П. Захарчени (М., Мир, 1979) [*Light Scattering in Solids. Topics in Applied Physics*, ed. by M. Cardona, G. Guntherodt (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1974)].
- [15] Б.Х. Байрамов, А.В. Голцев, Э. Карайамаки, Р. Лайхо, Т. Левола, В.В. Топоров. *ФТТ*, **25**, 1286 (1983) [*Sov. Phys. Solid State*, **25**, 739 (1983)].
- [16] В.Н. Bairamov, E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola, A.B. Gol'tsev, V.V. Toporov. *Phys. Rev. B*, **29**, 4508 (1984).
- [17] В.Н. Bairamov, A.B. Gol'tsev, V.V. Toporov, R. Laiho, T. Levola. *Phys. Rev. B*, **33**, 5875 (1986).
- [18] В.Н. Bairamov, V.V. Toporov, R. Laiho, T. Levola. In: *The Physics of Semiconductors. Proc. 18th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (Stockholm, 1986), ed. by O. Engstrom (World Scientific, Singapore, 1987) p. 1721.
- [19] Б.Х. Байрамов, А.В. Голцев, В.В. Топоров, R.T. Phillips, P. Лайхо, K. Dettmer. *ФТТ*, **40**, 938 (1998) [*Sol. St. Phys.*, **40**, 864 (1998)].
- [20] Б.Х. Байрамов, Н.В. Личкова, А.В. Голцев, В.Д. Тимофеев, В.В. Топоров. *ФТТ*, **29**, 754 (1987) [*Sov. Phys. Solid State*, **29**, 244 (1987)].
- [21] A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Cardona. *Phys. Rev.*, **B**, **39**, 8388 (1989).
- [22] C. Trallero-Giner, K. Syassen. *Phys. Status. Solidi B*, **247**, 182 (2010).
- [23] R.P. Miranda, M.I. Vasilevskiy, C. Trallero-Giner. *Phys. Rev. B*, **74**, 115 317 (2006).
- [24] C. Trallero-Giner, K. Kunc, K. Syassen. *Phys. Rev. B*, **73**, 205 202 (2006).
- [25] A.M. Yaremko, V.V. Koroteev, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, H. Ratajczak, A.J. Barnes, B. Silvi. *Chem. Phys.*, **388**, 57 (2011).
- [26] A.N. Vamivakas, A. Walsh, Y. Yin, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A.K. Swan. *Phys. Rev. B*, **74**, 205 405 (2006).
- [27] K. Reimann, R.A. Kaindl, M. Woerner. *Phys. Rev. B*, **65**, 045 302 (2001).
- [28] В.Н. Bairamov, R.A. Evarestov, Yu.E. Kitaev, E. Jahne, M. Delaney, T.A. Gant, M.V. Klein, D. Levi, J. Klem, H. Morkoc. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10 772 (1991).
- [29] L.G. Caçado, A. Jorio, M.A. Pimenta. *Phys. Rev. B*, **76**, 064 304 (2007).
- [30] E. Menéndez-Proupin, C. Trallero-Giner, S.E. Ulloa. *Phys. Rev. B*, **60**, 16 747 (1999).
- [31] Б.Х. Байрамов, В.В. Войтенко, Б.П. Захарченя, В.В. Топоров, М. Ненини, А.Д. Кент. *Письма ЖЭТФ*, **67**, 972 (1998) [*JETP Lett.*, **67**, 428 (1998)].
- [32] Ф.Б. Байрамов, Е.Д. Полоскин, А.Л. Чернев, В.В. Топоров, М.В. Дубина, Е. Лахдеранта, А. Лашкул, Х. Липсанен, Б.Х. Байрамов. *ФТТ*, **56** (6), 1224–1226 (2014) [*Phys. Solid State*, **56**, 1273–1275, (2014)].
- [33] Ф.Б. Байрамов, Е.Д. Полоскин, А.Л. Чернев, В.В. Топоров, М.В. Дубина, Е. Лахдеранта, А. Лашкул, Х. Липсанен, Б.Х. Байрамов. *Письма в ЖТФ*, **40** (8), 44–49 (2014) [*Tech. Phys. Lett.*, **44**, 340–342 (2014)].
- [34] Th. Förster. *Ann. Phys.*, **2**, 55 (1948).
- [35] D.L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [36] О.П. Чикалова-Лузина, Д.М. Самосват, Г.Г. Зегря. *Письма ЖТФ*, **40**, 64 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

Functionalization of semiconductor quantum dots $nc\text{-Si/SiO}_2$ by oligonucleotides

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

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

^{*} Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

^X Institute 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

Abstract Semiconductor quantum dots $nc\text{-Si/SiO}_2$ due to their unique spectral properties in the visible spectral range are attractive as fluorescent labels for biosensing probes and can be integrated with biomedical structures. We report on the functionalization of these nanostructures with single-stranded short oligonucleotides on the example of d(20G,20T) (d — deoxyribonucleotide, G — guanine and T — thymine). The oligonucleotides are obtained by the chemical solid-phase synthesis using phosphoramidite technique on an Applied Biosystems DNA Synthesizer. On the complexes of $nc\text{-Si/SiO}_2$ quantum dots coated by the oligonucleotide with use of the developed high spectral and space resolution technique the Raman scattering by the single molecules have been measured. In this study an early has not yet been predicted phenomenon of a selective resonant enhancement of the Raman scattering by single molecules due to the nonradiative transfer of photoexcited electron is observed on an example of the $nc\text{-Si/SiO}_2$ quantum dots functionalized with d(20G,20T) oligonucleotides. Obtained results demonstrate that the developed approach can be used for investigations of the molecular structure of the semiconductor quantum dots and DNA complexes.