

09,12

Селективное резонансное усиление интенсивности комбинационного рассеяния света при фотоиницированном безызлучательном переносе заряда

© Б.Х. Байрамов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bairamov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 июля 2015 г.)

Сообщается о формировании комплексов, состоящих из свободно подвешенных изолированных полупроводниковых кристаллических квантовых точек, на примере *nc*-Si/SiO₂, функционализированных короткими олигонуклеотидами, на примере однострочной системы *d*(20G, 20T). Здесь *d* — дезоксирибонуклеотиды, G и T — нуклеотиды гуанин и тимин соответственно. Установлено, что такие комплексы являются уникальными объектами для выявления особенностей проявления новых квантово-размерных эффектов в биомакромолекулах. Показана возможность обнаружения и регистрации в таких комплексах биомакромолекул спектрально селективного резонансного усиления интенсивностей комбинационного рассеяния света на колебаниях отдельных молекул нуклеотидов, обусловленные когерентным безызлучательным переносом фотовозбужденного электрона и дырки на границе раздела комплекса. Такая динамическая оптическая визуализация спектральных откликов может представлять прикладной интерес для развития нанобиофотонных технологий.

Работа выполнена при поддержке: программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“, № 24, „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“, программы Президиума РАН „Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов“, программы Санкт-Петербургского научного центра РАН по комплексным междисциплинарным проектам, проекта Академии Финляндии по программируемым материалам № 263566 и частично проекта Финского агентства по поддержке технологий и инноваций (Tekes) по функциональным материалам „Granbis“.

1. Введение

В настоящее время бурно развиваемых направлений нанобиотехнологий, нанoeлектроники, нанобиофотоники и наномедицины имеется повышенный интерес к созданию и исследованиям нового класса низкоразмерных наноструктур — наногибридных комплексов полупроводниковых квантовых точек, функционализированных молекулами нуклеиновых кислот. Применение таких структур имеет большое значение для наноконструирования самых разных наноразмерных гибридных устройств. Пристальное внимание к этому классу материалов связано с важным значением в нашей жизни и самих биомакромолекул, и в частности, синтетических олигонуклеотидов. Синтетические короткие олигонуклеотиды являются фрагментами дезоксирибонуклеиновых (ДНК) или рибонуклеиновых (РНК) кислот. Это линейные полимеры, состоящие из фрагментов нуклеотидов с заданной химической структурной последовательностью. Они крайне привлекательны для самого широкого применения во многих областях современной молекулярной биофизики, генетической инженерии и медицины. Несмотря на все успехи развитых методов синтеза олигонуклеотидов, различные постсинтетические обработки, такие как удаление из их состава различных защитных функциональных групп, непроре-

агированных реагентов и недостроенных продуктов, не позволяют получать особо чистые олигонуклеотиды. Задачи получения высокочистых олигонуклеотидов и изучения их структуры представляются весьма актуальными. Также важными являются и исследования, направленные на изучение фундаментального понимания молекулярной структуры коротких олигонуклеотидов, являющихся удачными модельными объектами при структурных исследованиях биомакромолекул. Поэтому изучение механизмов взаимодействия между отдельными атомами, молекулами и функциональными группами самих олигонуклеотидов, а также зависимости этих механизмов от физико-химических свойств окружающей среды, представляются весьма значимыми. При этом особый интерес вызывают, ранее не изученные, молекулярные механизмы ковалентного связывания отдельных молекул ДНК с неорганическими полупроводниковыми наноструктурами. Большой интерес к низкоразмерным комплексам наноструктур — полупроводниковым квантовым точкам, функционализированным биомолекулами, обусловлен уникальными флуоресцентными свойствами полупроводниковых квантовых точек в сравнении с традиционными органическими флуорофорами. Все это позволяет создавать эффективные биомаркеры, биосенсоры, аналитические и биомедицинские диагностические методики, средства адресной доставки лекарственных

препаратов к клеткам-мишеням и др. Ясно, что без фундаментальных структурных исследований и детального понимания физических процессов, протекающих, как в отдельности в исходных системах — полупроводниковых квантовых точках и белковых молекулах, ДНК, так и в целостной функционализированной структуре [1–10], невозможно успешное развитие выше указанных направлений нанотехнологий.

Вследствие всего этого одной из актуальных задач является необходимость совершенствования и разработки новых эффективных методов исследования структуры таких биомолекул на молекулярном уровне в их комплексах с полупроводниковыми наноструктурами. Одним из эффективных аналитических методов исследования структуры таких сложных систем на молекулярном уровне является спектроскопия комбинационного рассеяния света. Современные нанотехнологии позволяют создавать функциональные комплексы наноструктур различного дизайна с новыми уникальными физическими свойствами, существенно отличающимися от свойств одних и тех же объемных материалов. При этом появляется возможность контролируемого управления их свойствами не только путем подбора исходных материалов, но и изменением их геометрических размеров и форм. 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 фотolumинесценции в широком спектральном видимом диапазоне спектра [5–10], представляют большой интерес. Они особо перспективны 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 настоящей работе приводятся результаты исследования функционализации полупроводниковых квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$ наноструктур одноцепочными короткими олигонуклеотидами на примере системы $d(20G, 20T)$. Здесь d — дезоксирибонуклеотиды, G и T — нуклеотиды гуанин и тимин соответственно. Создание и исследования таких комплексов, в которых элементарные ячейки олигонуклеотидов содержат достаточно большое число атомов, представляют собой сложную и вместе с тем интересную физическую систему как для экспериментальных, так и для теоретических исследований. Экспериментальные исследования выполнены с помощью развитой методики спектроскопии комбинационного рассеяния света высокого спектрального и пространственного разрешений, а также высокой чувствительности регистрации спектров. Они позволили обнаружить сложные спектры таких комплексов и, что особенно важно, выявить спектральные линии, соответствующие отдельным молекулам олигонуклеотидов. Анализ полученных данных указывает на многозонный резонансный характер усиления интенсивности процесса

рассеяния. Показано, что даже такая полная модель оказывается не в состоянии для исчерпывающего описания слишком сложного наблюдаемого процесса рассеяния света. В работе выявлены новые особенности процесса рассеяния света, обусловленные безызлучательным переносом фотовозбужденного электрона и дырки на границе раздела комплекса, квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами. Установлено, что рождение таких дополнительных каналов радикально модифицирует процесс протекания комбинационного рассеяния света.

2. Методика эксперимента

Исследования комбинационного рассеяния света выполнены для полупроводниковых кристаллических квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$ с эффективным диаметром 4 nm. Такие наноструктуры, диспергированные в особо чистой дистиллированной воде (с удельным сопротивлением $18\text{ M}\Omega$) функционализированы одноцепочечными олигонуклеотидами $d(20G, 20T)$. Олигонуклеотиды $d(20G, 20T)$ синтезированы твердофазным амидофосфитным методом на автоматическом синтезаторе.

Спектры комбинационного рассеяния света на комплексах квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами $d(20G, 20T)$, резонансно возбуждались непрерывным излучением второй гармоники лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны $\lambda_i = 532\text{ nm}$ по методике, приведенной в [4,5]. Спектральный состав рассеянного света в геометрии рассеяния „назад“ регистрировался с высоким спектральным разрешением с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 (France) с охлаждаемой ПЗС (CCD) матрицей в качестве детектора. Спектральное разрешение составляло 2 cm^{-1} (0.25 meV). Для предотвращения влияния тепловых эффектов на измеряемые спектральные характеристики образцов использовалось излучение лазера мощностью 0.05 mW . Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца с использованием $100\times$ микроскопного объектива (Olympus). При этом диаметр пятна лазерного излучения в фокусе составлял $0.9\text{ }\mu\text{m}$, что и определяло пространственное разрешение измерительной системы. Измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Типичные спектры комбинационного рассеяния света в диапазоне частот $450\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ приведены на рис. 1, а в диапазоне частот $1150\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ — на рис. 2 в квантовых точках $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами $d(20G, 20T)$, спектр 1, и в самих исходных олигонуклеотидах $d(20G, 20T)$, спектр 2. Спектры получены при идентичных экспериментальных усло-

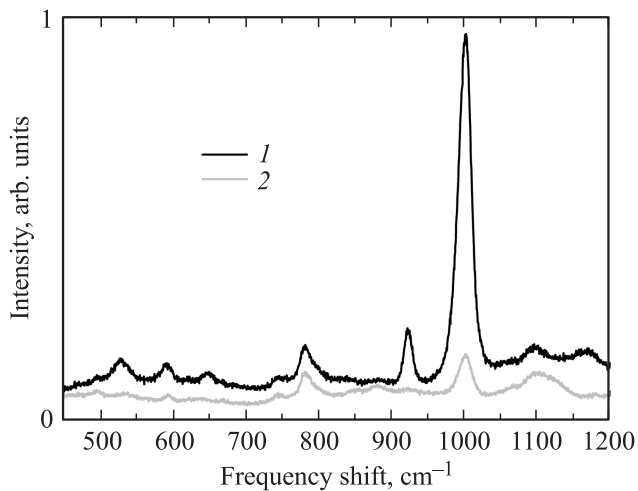


Рис. 1. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света в комплексах квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных олигонуклеотидами *d(20G, 20T)* (1), и в самих олигонуклеотидах *d(20G, 20T)* (2), обнаруженные в диапазоне частот 1150–1850 cm^{-1} . Спектры получены при комнатной температуре. Спектральное разрешение составляло 2 cm^{-1} .

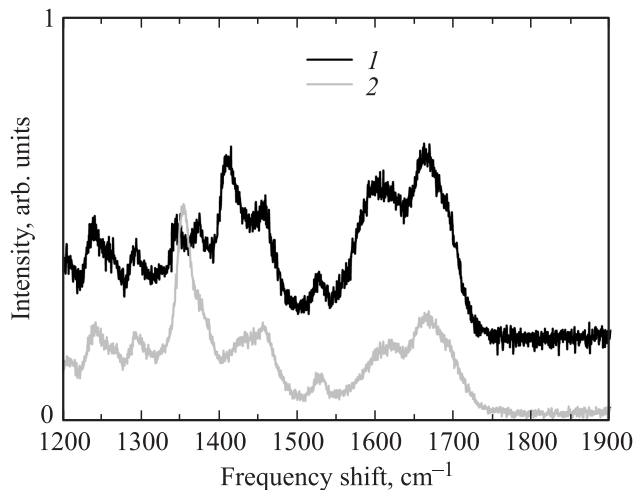


Рис. 2. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света в комплексах квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных олигонуклеотидами *d(20G, 20T)* (1), и в самих олигонуклеотидах *d(20G, 20T)* (2), обнаруженные в диапазоне частот 1150–1850 cm^{-1} . Спектры получены при комнатной температуре. Спектральное разрешение составляло 2 cm^{-1} .

виях (температура, геометрия рассеяния, длина волны и плотность мощности возбуждающего излучения и т.п.).

Из представленных спектров хорошо видно, что в процессе комбинационного рассеяния света комплексов квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных олигонуклеотидами *d(20G, 20T)*, наблюдаются новые особенности, связанные с доминированием и существенным изменением спектров олигонуклеотидов. Спектры последних определяются пространственной структурой, задаваемой большим числом входящих в ее примитив-

ную ячейку атомов, совершающих колебания относительно положений равновесия. Макромолекулы коротких олигонуклеотидов, как и макромолекулы белков, не содержат ни центров инверсии, ни зеркальной симметрии. В целом, структурное упорядочение биологических систем, и в частности олигонуклеотидов, 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. Изменения спектральных параметров должны наблюдаться и для всех функциональных групп, испытывающих также влияние парных взаимодействий и окружающей среды.

Обнаруженные экспериментальные результаты на примере оптимизированных структур комплексов квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных олигонуклеотидами *d(20G, 20T)*, демонстрируют, что достигнутые высокое спектральное и пространственное разрешение и высокая чувствительность методики регистрации спектров комбинационного рассеяния света оказались достаточными для выделения спектральных составляющих, соответствующих колебаниям отдельных молекул олигонуклеотидов и выявления изменений их относительных интенсивностей.

Полученные результаты показывают, что одной из наиболее важных особенностей является высокая воспроизводимость и обнаружение удивительно узких спектральных линий и в спектрах олигонуклеотидов *d(20G, 20T)* [13], и в комплексах квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных такими олигонуклеотидами. Обнаруженные узкие линии, обусловленные рассеянием света одиночными молекулами олигонуклеотида, сохраняют свою ширину и в спектрах комплекса. Так, одна из наиболее узких линий с частотой 1001.1 cm^{-1} , характерная для фосфатных групп PO_2^- сахарофосфатного остова спиральной структуры олигонуклеотида, имеет одинаковое значение ширины линии и в спектрах олигонуклеотидов *d(20G, 20T)*, и в спектрах комплексов квантовых точек *nc-Si/SiO₂*, функционализированных олигонуклеотидами. Непосредственное измерение естественной полуширины этой спектральной линии впервые предоставляет возможность определить временной масштаб элементарных колебательных возбуждений в комплексах полупроводниковых квантовых точек, функционализированных олигонуклеотидами. Полуширина линии (полная ширина на половине ее высоты) определяется как $\Gamma = 1/2\pi\tau$, где c — скорость света и τ — время жизни возбуждения. Для измеренного значения полуширины с $\Gamma = (21.5 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$, соответствующее характерное время жизни для колебаний фосфатных групп PO_2^- сахарофосфатного остова с учетом вкладов на ангармонические взаимодействия при комнатной температуре, равняется $(0.254 \pm 0.50) \text{ ps}$. Такое обнаружение, в частности, указывает на сохранение и

в комплексах квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализованных олигонуклеотидами, временного масштаба элементарных колебательных возбуждений, определенного для самих олигонуклеотидов $d(20G, 20T)$.

Помимо этого, важной особенностью наблюдения такой узкой спектральной линии в спектре комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализованных олигонуклеотидами, является и то, что ее обнаружение прямо указывает на формирование устойчивой и стабильной пространственной молекулярной структуры синтезированных коротких одноцепочечных олигонуклеотидов длиной 40 нуклеотидов последовательности $d(20G, 20T)$, состоящей из четырех витков спирали, а также сохранение такой спиральной структуры в лиофилизированном состоянии в комплексах квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализованных олигонуклеотидами. Выводы об устойчивости, стабильности, а также о высоком совершенстве молекулярной структуры синтезированных комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализованных одноцепочечными олигонуклеотидами, на примере $d(20G, 20T)$, также подтверждаются и другими спектральными особенностями. В частности, наличием и сохранением наиболее характерных максимумов, наблюдаемых во всем диапазоне частот на спектрах, представленных на рис. 1 и 2.

Другой важной особенностью, вытекающей из сравнения этих спектров, является наблюдение сдвига частот спектральных линий. Например, сдвиг линии при 1354 cm^{-1} , соответствующей колебаниям метильной группы dT [13], в сторону меньших частот на 7 cm^{-1} при формировании комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализованных олигонуклеотидами $d(20G, 20T)$, который указывает на связывание молекул этой группы с поверхностными молекулами квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$. При этом за счет межмолекулярных взаимодействий часть присутствующих на поверхности функциональных групп (например, силанольные группы Si-OH) может взаимодействовать с метильной группой — CH_3 . Такое образование водородных связей с силанольными группами может приводить к сдвигу частоты наблюдаемой линии.

Таким образом, обнаружение узких спектральных линий делает возможным экспериментальное исследование внутренних динамических свойств быстропротекающих релаксационных процессов колебательных движений атомов в комплексах квантовых точек, функционализованных биомолекулами. Измеренная величина естественной полуширины линий и/или времени жизни колебательных состояний может также служить надежной мерой специфичности и степени совершенства молекулярной структуры таких комплексов с биомолекулами.

Вновь полученная упорядоченная структура нанобиомолекул представляет собой своеобразную комбинированную и периодически повторяющуюся искусственно собранную сверхрешетку. Такая сверхрешетка образована органическими молекулами нуклеотидов

ДНК и химически связанными с ними неорганическими молекулами полупроводниковых квантовых точек. Таким образом, по существу, появляется возможность конструировать программируемым образом неограниченное количество высокоорганизованных нанобиомолекул, путем заимствования структуры биомолекул живой природы.

Важной особенностью спектра комбинационного рассеяния света в комплексах квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализованных олигонуклеотидами, является также, как отмечалось выше, и выявление существенного изменения интенсивностей спектральных линий одиночных молекул. При этом, относительные интенсивности для отдельных линий различны. Следовательно, величины коэффициента усиления для них значительно отличаются. Обнаружение таких новых особенностей усиления (и гашения) интенсивности рассеяния в прямом сравнении со спектрами исходных олигонуклеотидов указывает на многозонный резонансный характер возрастания интенсивности линий для процесса рассеяния на отдельных молекулярных группах.

Отметим, что в отличие от традиционно исследуемого и обычно интерпретируемого двухзонного резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света в полупроводниковых материалах (например, [14]), явление многозонного резонансного усиления интенсивности рассеяния света впервые было предсказано и экспериментально обнаружено для рассеяния света Манделштама–Бриллюэна акустическими фононами на примере кристаллов ZnSe [15–19]. При этом, на основе появившейся возможности выполнения строгих количественных измерений интенсивностей для хорошо спектрально разрешенных узких линий акустических фононов было показано, что полученные экспериментальные данные не достаточно хорошо описываются широко используемой двухзонной моделью Лоудона [20], которая не учитывала кулоновского взаимодействия промежуточными электронными состояниями, рассматривая их как состояния несвязанной электрон-дырочной пары. Таким образом, была надежно установлена необходимость дополнительного учета кулоновского взаимодействия между электронами и дырками. В этом случае в качестве промежуточных электронных состояний были введены не рассматривавшиеся ранее экситонные состояния, принадлежащие как дискретным экситонным зонам, так и непрерывному спектру, а также высоколежащие валентные зоны. Впоследствии такой многозонный характер резонансного усиления интенсивности рассеяния света был установлен и для процесса комбинационного рассеяния света на оптических фононах, на примере кристаллов AgI [21]. Развитые подходы показали, что такое усиление возникает при резонансном поглощении фотонов с энергией, близкой к энергии рождения скоррелированных кулоновским взаимодействием электрон-дырочных пар. Для этого в соответствующих выражениях для полного сечения рассеяния света в качестве промежуточных электронных состояний были

дополнительно рассмотрены члены, описывающие водородоподобные экситонные состояния, принадлежащие как дискретным зонам, так и непрерывному спектру. На основании измеренных значений зависимостей сечения рассеяния от энергии квантов возбуждающего излучения в широком диапазоне энергий была установлена необходимость включения в рассмотрение в выражении резонансного сечения рассеяния дополнительно суммарного участия трех энергетических зон. А именно, нижней зоны проводимости Γ_6 , валентных зон легких и тяжелых дырок Γ_8 , а также зоны Γ_7 , отщепленной спин-орбитальным взаимодействием. При этом учитывалось вовлечение всех возможных межзонных и внутризонных переходов. Развитые подходы многозонного резонансного рассеяния света [15–19] были использованы в работе [22] для пересмотра ранее опубликованных авторами этой работы результатов экспериментального и теоретического исследования большого ряда полупроводников A^2B^6 и A^3B^5 (например, [23]). В последующие годы теория многозонного резонансного рассеяния света и развитые подходы [15–19] были подтверждены для многих полупроводниковых материалов — от объемных (например [3,4,24–26]) до низкоразмерных наноструктур (например, [25–32]), включая квантовые точки (например, [3–8,31,32]). В низкоразмерных наноструктурах формирование большого числа экситонных уровней энергии может обуславливать наиболее яркое проявление механизма многозонного резонансного комбинационного рассеяния света. В сравнении со спектрами комбинационного рассеяния света исходных олигонуклеотидов в спектрах комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами $d(20G, 20T)$, наряду со значительным общим возрастанием интенсивности спектральных линий, наблюдается, как уже отмечалось выше, и значительное варьирование относительных интенсивностей отдельных линий. При этом величина резонансного усиления для таких отдельных линий существенно различается, что указывает на разные вклады новых каналов рассеяния и первое обнаружение своеобразного селективного характера многозонного резонансного рассеяния в комплексах неорганических наноструктур, функционализированных органическими молекулами.

Интересно, что при этом не наблюдается ожидаемая значительная перестройка спектров комплекса в сравнении со спектрами исходных компонентов. Это позволяет сделать вывод об отсутствии существенных 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 рассеяния комплекс пространственно распределенных квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$ и олигонуклеотидов

$d(20G, 20T)$ необходимо рассматривать как единую систему. При этом расстояния между квантовыми точками и молекулами олигонуклеотидов можно полагать как близкие к контактному. В квантовых точках $nc\text{-Si/SiO}_2$, вследствие проявления квантово-размерных эффектов, существует множество локализованных экситонных состояний. В результате, при фотовозбуждении могут создаваться резонансные условия для электронных состояний донора и акцептора молекул олигонуклеотида. Для протекания процесса селективного резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света в таких комплексах необходимо предположить равенство энергий локализованного экситона и щели между уровнями, образованными верхней занятой (в англоязычной литературе НОМО — Highest Occupied Molecular Orbital) и нижней свободной (в англоязычной литературе LUMO — Lowest Unoccupied Molecular Orbital) молекулярными орбиталями разных типов атомов олигонуклеотида. В таком процессе фотовозбужденный электрон в квантовой точке $nc\text{-Si/SiO}_2$ может в результате одноактного когерентного процесса безызлучательно (подобно в моделях Ферстера (Förster) [33] и Дехтера (Dexter) [34]) перейти на уровень, образованный верхней занятой и 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^3B^5 был сделан в работе [35]. Скорость переноса электрона для безызлучательного процесса сильно зависит от расстояния между квантовой точкой и центром донор-акцепторной пары и определяет большой набор каналов комбинационного рассеяния света для колебаний отдельных молекулярных групп. Спектральная визуализация когерентного процесса безызлучательного резонансного переноса электрона, обладающего высокой чувствительностью к изменениям расстояния между донором и акцептором на нанометровой шкале, делает возможным наблюдение селективного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света отдельными молекулами олигонуклеотида. Такое обнаружение может позволить детектирование спектральных характеристик, обусловленных конформационными изменениями биомакромолекул.

4. Заключение

Полученные специфические экспериментальные результаты на примере комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных синтетическими одонитевыми короткими олигонуклеотидами $d(20G, 20T)$, показывают, что достигнутая высокая эффективность, высокое пространственное и спектральное разрешение, а также высокая чувствительность развитой методики

регистрации оказались достаточными для обнаружения узких спектральных линий в спектрах комбинационного рассеяния света. Выделение лоренцевской формы для узких спектральных линий позволило получить информацию о динамических свойствах, а именно, впервые определить временной масштаб элементарных колебательных возбуждений в комплексах неорганических наноструктур, функционализированных биомолекулами. Так, одна из наиболее узких спектральных линий с частотой 1001.1 cm^{-1} , приписываемая фосфатной группе PO_2^- сахарофосфатного остова спиральной структуры олигонуклеотида $d(20\text{G}, 20\text{T})$, имеет одинаковое значение ширины линии и в спектрах олигонуклеотидов, и в спектрах комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами. Непосредственное измерение естественной полуширины $\Gamma = (21.5 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ позволило определить соответствующее характерное время жизни для колебаний фосфатных групп PO_2^- сахарофосфатного остова, которое с учетом вкладов на ангармонические взаимодействия при комнатной температуре оказалось равным $(0.254 \pm 0.50) \text{ ps}$. Такое обнаружение, в частности, позволяет констатировать сохранение и в комплексах квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами, временного масштаба элементарных колебательных возбуждений, определенно для самих олигонуклеотидов $d(20\text{G}, 20\text{T})$. Важной особенностью наблюдения такой узкой спектральной линии в спектре комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных олигонуклеотидами, является и то, что ее обнаружение прямо указывает на формирование устойчивой и стабильной пространственной молекулярной структуры синтезированных коротких одноцепочечных олигонуклеотидов длиной 40 нуклеотидов последовательности $d(20\text{G}, 20\text{T})$, состоящей из четырех витков спирали, а также сохранение этой структуры в лиофилизированном состоянии в комплексах квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$ функционализированных олигонуклеотидами. Эти выводы об устойчивости, стабильности и высоком совершенстве молекулярной структуры синтезированных комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, и одноцепочечных олигонуклеотидов также подтверждаются и другими спектральными особенностями, в частности, сохранением наиболее характерных максимумов, наблюдаемых во всем диапазоне частот.

Выявление узких линий в спектрах комплексов квантовых точек $nc\text{-Si/SiO}_2$, функционализированных синтетическими одностебными короткими олигонуклеотидами $d(20\text{G}, 20\text{T})$, позволило обнаружить явление селективного резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света отдельными молекулами олигонуклеотидов. Показано, что в основе механизмов такого явления многозонного селективного резонансного усиления интенсивности комбинационного рассеяния света отдельными молекулами в комплексах неорганических наноструктур, функционализированных орга-

ническими молекулами, лежит фотовозбуждение электронов и дырок в квантовой точке $nc\text{-Si/SiO}_2$. Такие электроны и дырки могут в результате одноактного процесса безызлучательного переноса, подобного механизмам Ферстера и Дехтера, но при этом когерентного, перейти на энергетические уровни, соответствующие нижней свободной и верхней занятой молекулярным орбиталем исследуемых молекул олигонуклеотида $d(20\text{G}, 20\text{T})$. Впоследствии они могут резонансно рассеиваться на колебательных уровнях различных молекулярных групп олигонуклеотида. Скорость переноса электрона для безызлучательного процесса сильно зависит от расстояния между квантовой точкой и центром донор-акцепторной пары и определяет большой набор новых наноканалов для процесса резонансного комбинационного рассеяния света на колебаниях отдельных молекулярных групп.

Такие процессы могут обуславливать наблюдаемую конструктивную и деструктивную интерференцию рассеянного света, соответственно приводя к селективному резонансному усилению или гашению линий комбинационного рассеяния света на отдельных молекулах ДНК. При этом резонансное рассеяние света для единичной молекулы ДНК может происходить на энергиях фотонов как возбуждающего, так и рассеянного света, а также и при их одновременном действии.

Оптическая визуализация в широком диапазоне частот 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 рамановского рассеяния света. Как следствие, такое обнаружение обеспечивает высокий уровень визуализации, определяемый динамикой сопряжения отдельных молекул ДНК с полупроводниковой квантовой точкой. Такая динамическая оптическая визуализация спектральных откликов, обладающая высокой степенью достоверности, может представлять прикладной интерес для развития нанобиофотонных технологий, в частности, для оптического зондирования ниже дифракционного предела и манипулирования биологическими нанообъектами.

Автор благодарит В.В. Топорова, Ф.Х. Байрамова, А.Л. Чернева и А.А. Корнева за помощь в проведении экспериментов и О.П. Чикалову-Лузину за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] В.Н. Байрамов, В.В. Топоров, Ф.Х. Байрамов, В. Ланзов, М. Дутта, М.А. Стросцио, Г. Ирмер. *J. Phys.: Conf. Ser.* **93**, 012 046 (2007).
- [2] В.Н. Байрамов, В.В. Топоров, Ф.Х. Байрамов, М. Васидев, М. Дутта, М.А. Стросцио, Г. Ирмер. In: *Proceedings of the International Federation for Medical and Biological Engineering*. Springer, N.Y., **20**, 594–597 (2008).

- [3] Б.Х. Байрамов, В.В. Топоров, Ф.Х. Байрамов, G. Irmer, M. Dutta, M.A. Stroschio. Неупругое резонансное рассеяние света в полупроводниках: от объемных материалов до квантовых точек, функционализированных с биомедицинскими структурами. Коллективная монография. Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований. ФИАН им. П.Н. Лебедева, М. (2008). С. 326–338.
- [4] F.H. Baïramov, G. Irmer, V.V. Toporov, V.H. Bairamov. *Jap. J. Appl. Phys.* **50**, 05FE06 (2011).
- [5] Ф.Б. Байрамов, В.В. Топоров, Е.Д. Полоскин, Б.Х. Байрамов, С. 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. Жигунов, 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] N. Marnix, M.H. Medema, R. Raaphorst, E. Takano, R. Breitling. *Nature 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 в ЖЭТФ* **83**, 492, (2008).
- [11] Yu.E. Kitaev, A.G. Panfilov, V.P. Smirnov, P. Tronc. *Phys. Rev. E* **67**, 011 907 (2003).
- [12] G. Rosenman, P. Beker, I. Koren, M. Yevnin, B. 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 в ЖЭТФ* **99**, 437 (2014).
- [14] *Light Scattering in Solids. Topics in Applied Physics* / Ed. M. Cardon, G. Guntherodt. Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y. (1974). P. 457.
- [15] Б.Х. Байрамов, А.В. Гольцев, Э. Карайамаки, Р. Лайхо, Т. Левола, В.В. Топоров. *ФТТ* **25**, 1286 (1983).
- [16] V.H. Bairamov, E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola, A.V. Gol'tsev, V.V. Toporov. *Phys. Rev. B* **29**, 4508 (1984).
- [17] V.H. Bairamov, A.V. Gol'tsev, V.V. Toporov, R. Laiho, T. Levola. *Phys. Rev. B* **33**, 5875 (1986).
- [18] V.H. Bairamov, V.V. Toporov, R. Laiho, T. Levola. In: *The Physics of Semiconductors, 18th Int. Conf. phys. semiconductors. Stockholm, 1986* / Ed. O. Engstrom. World Scientific, Singapore (1987). P. 1721–1724.
- [19] Б.Х. Байрамов, А.В. Гольцев, В.В. Топоров, R.T. Phillips, Р. Лайхо, К. Dettmer. *ФТТ* **40**, 938 (1998).
- [20] R. Loudon. *Proc. R. Soc. Lond. A* **275**, 218 (1963).
- [21] Б.Х. Байрамов, Н.В. Личкова, А.В. Гольцев, В.Д. Тимофеев, В.В. Топоров. *ФТТ*, **29**, 754 (1987).
- [22] A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **39**, 8388 (1989).
- [23] C. Trallero-Giner, K. Syassen. *Phys. Solid State* **247**, 182 (2010).
- [24] R.P. Miranda, M.I. Vasilevskiy, C. Trallero-Giner. *Phys. Rev. B* **74**, 115 317 (2006).
- [25] C. Trallero-Giner, K. Kunc, K. Syassen. *Phys. Rev. B* **73**, 205 202 (2006).
- [26] A.M. Yaremko, V.V. Koroteev, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhan, H. Ratajczak, A.J. Barnes, B. Silvi. *Chem. Phys.* **388**, 57 (2011).
- [27] A.N. Vamivakas, A. Walsh, Y. Yin, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A.K. Swan. *Phys. Rev. B* **74**, 205 405 (2006).
- [28] K. Reimann, R.A. Kaindl, M. Woerner. *Phys. Rev. B* **65**, 045 302 (2001).
- [29] V.H. 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).
- [30] L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta. *Phys. Rev. B* **76**, 064 304 (2007).
- [31] E. Menéndez-Proupin, C. Trallero-Giner, S.E. Ulloa. *Phys. Rev. B* **60**, 16 747 (1999).
- [32] Б.Х. Байрамов, В.В. Войтенко, Б.П. Захарченя, В.В. Топоров, М. Henini, A.J. Kent. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 972 (1998).
- [33] Th. Förster. *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948).
- [34] D.L. Dexter. *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [35] О.П. Чикалова-Лузина, Д.М. Самосват, Г.Г. Зегря. *Письма в ЖТФ* **40**, 64 (2014).