09,14

Время жизни колебательных состояний молекул ДНК в функционализированных комплексах полупроводниковых квантовых точек

© *Ф.Б. Байрамов*[1,2], *Е.Д. Полоскин*[2], *А.Л. Чернев*[1], *В.В. Топоров*[2], *М.В. Дубина*[1], *C. Sprung*[3], *H.K. Lipsanen*[4], *Б.Х. Байрамов*[2,¶]

[1] Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
[3] Fritz Haber Institute, Max Planck Society, Department of Inorganic Chemistry, Berlin, Germany
[4] Department of Micro- and Nanosciences, Micronova, Aalto University, Aalto, Finland
¶ E-mail: bairamov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 сентября 2017 г.

На примере *nc*-Si/SiO_2, функционализированных короткими олигонуклеотидами, показано, что комплексы изолированных полупроводниковых кристаллических квантовых точек представляют собой уникальные объекты для обнаружения особенностей проявления новых квантово-размерных эффектов. Установлено, что обнаружение узких спектральных линий в спектрах неупругого рассеяния света высокого спектрального разрешения позволяет определить характерный масштаб времен колебательных возбуждений отдельных молекул нуклеотидов и дает возможность изучения структурно-динамических свойств быстропротекающих колебательных процессов в биомакромолекулах.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.02.45467.17050

Быстро развиваемые направления нанобиотехнологий для нанобиофотоники и наномедицины стимулируют повышенный интерес к созданию и исследованиям нового класса низкоразмерных наноструктур — нанобиогибридных комплексов полупроводниковых квантовых

точек, функционализированных молекулами нуклеиновых кислот. Такие структуры имеют большое значение для наноконструирования самых разных гибридных устройств. Особое внимание к этому классу материалов также связано с важным значением в нашей жизни и самих биомакромолекул, в частности олигонуклеотидов, являющихся фрагментами дезоксирибонуклеиновых (ДНК) или рибонуклеиновых (РНК) кислот. Вследствие этого изучение механизмов взаимодействия между отдельными атомами, молекулами и функциональными группами самих олигонуклеотидов, а также зависимостей этих механизмов от физико-химических свойств окружающей среды представляется весьма значимым. Особый интерес вызывают ранее неизученные молекулярные механизмы ковалентного связывания отдельных молекул ДНК с неорганическими полупроводниковыми наноструктурами. В первую очередь это обусловлено уникальными флуоресцентными свойствами полупроводниковых квантовых точек (ПКТ). Все это позволяет создавать эффективные аналитические и биомедицинские диагностические методики, средства адресной доставки лекарственных препаратов к клеткам-мишеням.

Без фундаментальных структурных исследований и детального понимания физических процессов, протекающих как в отдельности (в исходных системах — полупроводниковых квантовых точках), так и в белковых молекулах, ДНК, а также и в целостной функционализированной структуре [1–8], невозможно успешное развитие указанных выше направлений нанотехнологий. При этом одной их актуальных задач является необходимость совершенствования и разработки новых эффективных методов исследования таких структур на молекулярном уровне. Одним из эффективных аналитических методов исследования структуры таких сложных систем на молекулярном уровне является спектроскопия неупругого рассеяния света. ПКТ *nc*-Si/SiO_2 благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, в частности высокому квантовому выходу и возможности перестройки длины волны фотолюминесценции в широком спектральном видимом диапазоне спектра [5–8], а также биосовместимости с организмом человека, представляют большой интерес.

В настоящей работе приводятся результаты исследования функционализации ПКТ *nc*-Si/SiO_2 одноцепочечными короткими олигонуклеотидами на примере системы d(20G, 20T). Здесь d — дезоксирибо-

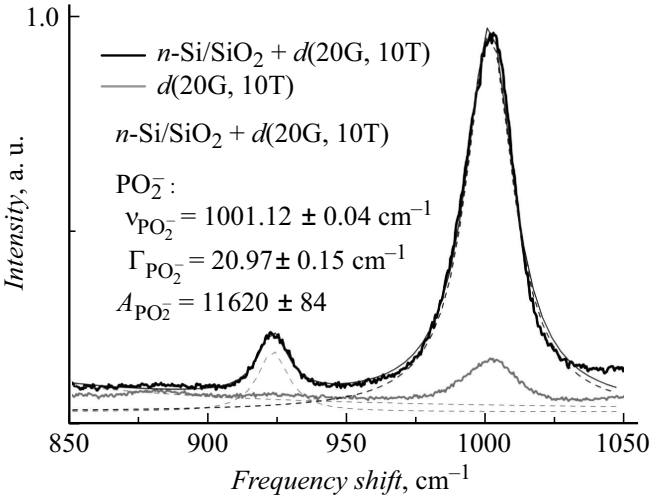

Рис. 1. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света в комплексах квантовых точках *nc*-Si/SiO_2, функционализированных олигонуклеотидами d(20G, 20T), и в самих олигонуклеотидах d(20G, 20T), обнаруженные в диапазоне частот 850–1050 cm^{-1}. Спектры получены при комнатной температуре. Спектральное разрешение составляло 2 cm^{-1}.

нуклеотиды, G и T — нуклеотиды гуанин и тимин соответственно. 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 узкие спектральные линии, соответствующие отдельным молекулам олигонуклеотидов. Показано, что обнаружение узких спектральных линий в спектрах неупругого рассеяния света позволяет определить характерный масштаб времен колебательных возбуждений отдельных молекул нуклеотидов и дает возможность изучения динамики быстропротекающих колебательных процессов в биомакромолекулах.

Типичные спектры комбинационного рассеяния света в диапазоне частот 850–1050 cm^{-1} в квантовых точках *nc*-Si/SiO_2, функционализи-

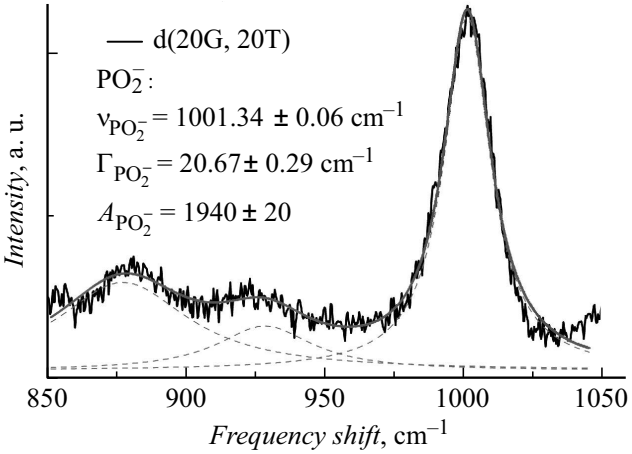

Рис. 2. Экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света в олигонуклеотидах d(20G, 20T) в диапазоне частот $850-1050\,cm^{-1}$. Спектры получены при комнатной температуре. Спектральное разрешение составляло $2\,cm^{-1}$.

рованных олигонуклеотидами d(20G, 20T), и в самих исходных олигонуклеотидах d(20G, 20T) приведены на рис. 1 и 2. Спектры получены при одинаковых экспериментальных условиях (температура, геометрия рассеяния, длина волны, плотность мощности возбуждающего излучения и т. п.). Обнаруженные для оптимизированных структур комплексов квантовых точек *nc*-Si/SiO_2 и олигонуклеотидов d(20G, 20T) экспериментальные результаты 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. Спектры последних определяются пространственной структурой, задаваемой большим числом входящих в ее примитивную 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, в частности олигонуклеотидов, является результатом низкой симметрии их элементарных ячеек, обладающих винтовой или хиральной асимметрией [9]. 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. Полученные результаты показывают, что одной из наиболее важных особенностей являются высокая воспроизводимость и обнаружение удивительно узких спектральных линий и в спектрах олигонуклеотидов d(20G, 20T) [10,11], и в комплексах квантовых точек *nc*-Si/SiO_2, функционализированных такими олигонуклеотидами. Так, одна из наиболее узких и интенсивных линий, приписываемая фосфатным группам PO_2^- сахарофосфатного остова олигонуклеотида [11], испытывает довольно неожиданное существенное усиление интенсивности, когда площадь под кривой рассеяния A увеличивается с 1940 до 11 620 соответственно. При этом обнаруживаются одинаковые значения и частоты ν, и полуширины линии Γ как в спектрах олигонуклеотидов d(20G, 20T) с $\nu = 1001.34 \pm 0.06\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\Gamma = 20.67 \pm 0.29\,\mathrm{cm}^{-1}$, представленных на рис. 2, так и в спектрах комплексов ПКТ *nc*-Si/SiO_2, функционализированных олигонуклеотидами, с $\nu = 1001.12 \pm 0.04\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\Gamma = 20.97 \pm 0.15\,\mathrm{cm}^{-1}$. Наблюдаемое существенное сужение ширины линии (в 2–3 раза) по сравнению со спектрами, полученными для водного раствора олигонуклеотидов, позволило надежно выделить лоренцевскую форму этой узкой линии с полушириной $\Gamma = 1/2\pi c\tau$, где c — скорость света, τ — время жизни возбуждения. Непосредственное измерение естественной полуширины дает возможность впервые определить временной масштаб элементарных колебательных возбуждений в биомакромолекулах. Для измеренного значения полуширины $\Gamma = 20.67 \pm 0.29\,\mathrm{cm}^{-1}$ соответствующее время жизни для валентных колебаний фосфатных групп PO_2^- сахарофосфатного остова с учетом вкладов на ангармонические взаимодействия при комнатной температуре оказалось равным $\tau = 0.26 \pm 0.15\,\mathrm{ps}$. Такое измерение, в частности, позволяет установить временной масштаб элементарных колебательных возбуждений молекулярных групп в нанокомплексах ПКТ *nc*-Si/SiO_2, функционализированных олигонуклеотидами. Наряду с этим оно позволяет сделать важный нетривиальный вывод, поскольку прямо указывает на сохранение в таких комплексах временно́го

масштаба элементарных колебательных возбуждений, определенного для самих олигонуклеотидов d(20G, 20T). Таким образом, обнаружение узких спектральных линий делает возможным экспериментальное исследование внутренних динамических свойств быстропротекающих процессов колебательных движений атомов в комплексах квантовых точек, функционализированных биомакромолекулами. Измеренная величина естественной полуширины линий и/или времени жизни колебательных состояний может также служить надежной мерой специфичности и степени совершенства молекулярной структуры таких комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“ и „Актуальные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов“, а также проекта „Granbis“ Агентства финансирования технологий и инноваций TEKES (Финляндия).

Список литературы

[1] *Bairamov B.H., Toporov V.V., Bayramov F.B., Lanzov V., Dutta M., Stroscio M.A., Irmer G.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 93. P. 012046.

[2] *Bairamov B.H., Toporov V.V., Bayramov F.B., Vasidev M., Dutta M., Stroscio M.A., Irmer G.* // Proc.of the Int. Federation for Medical and Biological Engineering. N.Y.: Springer, 2008. V. 20. P. 594–597.

[3] *Bayramov F.H., Irmer G., Toporov V.V., Bairamov B.H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. P. 05FE06.

[4] *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.* // ФТП. 2013. Т. 47. В. 5. С. 607–612.

[5] *Маслова Н.Е., Антоновский А.А., Жигунов Д.М., Тимошенко В.Ю., Глебов В.Н., Семиногов В.Н.* // ФТП. 2010. Т. 44. В. 8. С. 1074–1077.

[6] *Володин В.А., Сачков В.А.* // ЖЭТФ. 2013. 143. В. 1. С. 100–108.

[7] *Marnix H., Medema M.H., Raaphorst R., Takano E., Breitling R.* // Nature Rev. Microbiol. 2012. V. 10. P. 191–202.

[8] *Тимошенко В.Ю., Кудрявцев А.А., Осминкина Л.А., Воронцов А.С., Рябчиков Ю.В., Белогорохов И.А., Ковалев Д., Кашкаров П.К.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. В. 9. С. 492–495.

[9] *Kitaev Yu.E., Panfilov A.G., Smirnov V.P., Tronc P.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. P. 011907.
[10] *Байрамов Ф.Б., Полоскин Е.Д., Чернев А.Л., Топоров В.В., Дубина М.В., Лахдеранта Е., Липсанен Х., Байрамов Б.Х.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. V. 99. В. 7. С. 437–442.
[11] *Байрамов Б.Х.* // ФТТ. 2016. Т. 56. В. 4. С. 707–713.