

06

Новый метод диагностики аминокислот с помощью полупроводниковых квантовых точек

© Г.Г. Зегря

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: zegrya@theory.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2005 г.

Обсуждаются преимущества использования полупроводниковых квантовых точек для исследования и диагностики биологических систем. Предложен новый метод диагностики аминокислот с помощью квантовых точек. Детально исследовано взаимодействие изолированных квантовых точек с заряженными аминокислотами. Показано, что такое взаимодействие приводит к сдвигу спектра люминесценции квантовых точек на десятки meV . Это открывает новые возможности при идентификации биологических объектов с помощью полупроводниковых квантовых точек.

PACS: 87.644.-t, 73.63.Kv

I. Введение. Полупроводниковые квантовые точки достаточно эффективно используются в опто- и наноэлектронике [1]. На основе полупроводниковых гетероструктур с квантовыми точками созданы лазеры, излучающие в инфракрасной области спектра [2]. Такие приборы обладают улучшенными по сравнению с лазерами на квантовых ямах характеристиками.

В настоящее время установлено, что полупроводниковые квантовые точки находят новое применение в биологии и медицине [3–5]. В первую очередь, квантовые точки используются как новые инструментальные средства для получения изображения и диагностики живых клеток в естественных условиях. Как показано в ряде работ [3,4], квантовые точки обладают лучшими свойствами, чем флуоресцентные хромофоры, которые в настоящее время используются в биологии и в медицине, а именно: а) более высоким квантовым выходом излучения, б) оптической активностью в длинноволновой области спектра и в) значительно большей фотохимической стабильностью. Оптические свойства квантовых точек существенно зависят от их размеров.

С увеличением радиуса квантовых точек от 50 до 200 Å длина волны излучения увеличивается от 400 до 10^3 nm. В отличие от других флуоресцентных систем полупроводниковые квантовые точки имеют пороговую энергию возбуждения, поэтому их можно возбуждать и этой, и большей энергией. Таким образом, пороговая энергия не должна совпадать с энергией излучательного перехода внутри квантовых точек. Это позволяет возбуждать на одной длине волны многие квантовые точки, каждая из которых излучает на своей собственной длине волны. Таким образом, уникальные спектральные свойства квантовых точек являются весьма перспективными для исследований в биотехнологии и медицине.

В ряде работ описана разработка многофункциональных проб на основе полупроводниковых квантовых точек для детектирования раковых клеток в живых организмах и для получения изображения этих клеток [4,5]. Изучение роста клеток раковых опухолей у животных показало, что квантовые точки накапливаются в опухоли как за счет улучшенной проницаемости, так и за счет присоединения к поверхности биомаркеров раковых клеток по механизму антител. Были получены высококачественные цветные изображения раковых клеток непосредственно в живом организме [5]. Тем самым, с помощью квантовых точек продемонстрированы новые возможности для получения изображений молекулярных объектов в живом организме с высокой чувствительностью.

Благодаря наличию узких и симметричных пиков излучения полупроводниковые квантовые точки могут быть использованы для оптической диагностики, при которой получение пиков на разной длине волны и разных интенсивностей может быть использовано для идентификации генов, аминокислот, белков и молекулярных цепочек.

В настоящей работе сообщается о новом методе диагностики аминокислот с помощью полупроводниковых квантовых точек. Речь идет о влиянии взаимодействия аминокислот на спектр излучения квантовых точек. Известно, что все двадцать аминокислот можно разделить на четыре группы: отрицательно заряженные, положительно заряженные, а также полярные и неполярные аминокислоты. Аминокислоты каждого из этих типов по-разному взаимодействуют с квантовыми точками, по-разному влияя на уровни энергии носителей заряда в квантовых точках, а следовательно, и на спектр излучения квантовых точек. В работе выполнен детальный микроскопический расчет спектров электронов

и дырок в квантовых точках с учетом их взаимодействия с заряженными аминокислотами разных типов. Для каждого типа аминокислоты, взаимодействующей с квантовыми точками, вычислен (на примере заряженных аминокислот) сдвиг уровней энергии электронов и дырок, определяющий сдвиг пика линии люминесценции квантовых точек. Показано, что для аминокислот разного типа наблюдается сдвиг пика люминесценции разной величины. Это позволяет с высокой точностью использовать полупроводниковые квантовые точки для экспериментальной диагностики типов аминокислот.

Используемый в настоящее время для диагностики аминокислот метод электрофореза является в значительной мере приближенным и не всегда дает необходимую точность [6].

II. Сдвиг энергетических уровней квантовых точек, взаимодействующих с аминокислотами. В работе рассматривается случай, когда основной вклад в перестройку спектра квантовых точек вносит поляризационное взаимодействие электрона и дырки с окружением квантовых точек. Ниже будет показано, что, когда квантовая точка взаимодействует с заряженными аминокислотами, сдвиг энергетических уровней размерного квантования электронно-дырочной пары в области межзонного поглощения определяется квадратичным квантово-размерным эффектом Штарка. Будет получено аналитическое выражение для сдвига уровней энергии электронов и дырок как функции напряженности электрического поля аминокислоты и радиуса квантовых точек. При этом рассматривается случай, когда диэлектрическая проницаемость квантовых точек и внешней среды существенно различаются по величине. Это приближение позволяет существенно упростить выражение для энергии поляризационного взаимодействия электрона и дырки с окружением квантовых точек, т. е. с аминокислотами.

Проведем более детальное рассмотрение механизма взаимодействия полупроводниковых квантовых точек с заряженными аминокислотами. Для простоты будем аппроксимировать аминокислоты однородно заряженным шаром. Электрическое поле на поверхности однородно заряженного шара равно

$$E = \frac{Q}{\varepsilon_1 R^2}. \quad (1)$$

Здесь R — радиус шара, Q — его заряд, ε_1 — диэлектрическая проницаемость окружения шара. Поскольку энергетическая щель квантовой точки меньше, чем у материала среды, то в квантовой точке движение носителей заряда будет ограничено ее объемом. Таким образом, оптические

свойства квантовых точек будут определяться энергетическим спектром пространственно-ограниченной электронно-дырочной пары (экситона), взаимодействующей с аминокислотой. Взаимодействие квантовых точек с аминокислотой можно рассматривать как действие электрического поля на квантовые точки. Речь идет о том, что во внешнем электрическом поле сдвиг энергетических уровней размерного квантования электронно-дырочной пары квантовых точек в области межзонного излучения определяется квадратичным квантово-размерным эффектом Штарка [7–9]. Как и в работах [8,9], рассмотрим сферическую квантовую точку радиуса a ; при этом диэлектрическая проницаемость квантовой точки $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, где ε_1 — диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Рассмотрим влияние электрического поля аминокислоты напряженностью E на спектр электронно-дырочной пары. Гамильтониан электронно-дырочной пары в квантовой точке, помещенной в электрическое поле, включает, кроме кинетических энергий электрона и дырки, также энергию кулоновского взаимодействия электрона и дырки, энергии взаимодействия с собственными изображениями для электрона и дырки, энергии взаимодействия с „чужими“ изображениями, а также энергию взаимодействия электрона и дырки с электрическим полем аминокислоты [8,9]. Гамильтониан существенно упрощается, когда $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$.

Ниже рассмотрим случай, когда размер квантовой точки ограничен условием

$$a_h \ll a \leq a_e, \quad (2)$$

где $a_e = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m_e e^2}$, $a_h = \frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{m_h e^2}$ — боровские радиусы электрона и дырки соответственно, e — заряд электрона, m_e — эффективная масса электрона, m_h — эффективная масса дырки. При выполнении условия (2) поляризационное взаимодействие играет в потенциальной энергии электрона и дырки доминирующую роль [9]. Кроме того, когда $m_e \ll m_h$, условие (2) позволяет рассматривать движение тяжелой дырки в поле с электронным потенциалом, усредненным по всей траектории движения электрона (это так называемое адиабатическое приближение) [8]. Спектр электронно-дырочной пары в адиабатическом приближении можно легко найти — он приведен в работе [9]. Если провести усреднение потенциальной энергии электронно-дырочной пары по электронным волновым функциям (в случае сферической потенциальной ямы), то можно получить выражение для потенциальной энергии тяжелой дырки, движущейся в адиабатическом потенциальном поле электрона [8,9].

Выражение для потенциальной дырки содержит слагаемое, пропорциональное напряженности электрического поля, $-eEr_h$, где r_h — расстояние дырки от центра квантовой точки. Именно это слагаемое и приводит к смещению положения дна потенциальной ямы дырки в квантовых точках относительно минимума потенциальной энергии дырки в точке $r_h = 0$ при отсутствии внешнего электрического поля на величину

$$\frac{\Delta r_h}{a} = \frac{\varepsilon_2}{1 + \frac{2}{3}\pi^2 n_e^2} \frac{E}{e} a^2, \quad (3)$$

где n_e — главное квантовое число электрона. Сдвиг уровней размерного квантования дырки при этом равен

$$\Delta E_h = -\frac{\varepsilon_2}{2(1 + \frac{2}{3}\pi^2 n_e^2)} E^2 a^3. \quad (4)$$

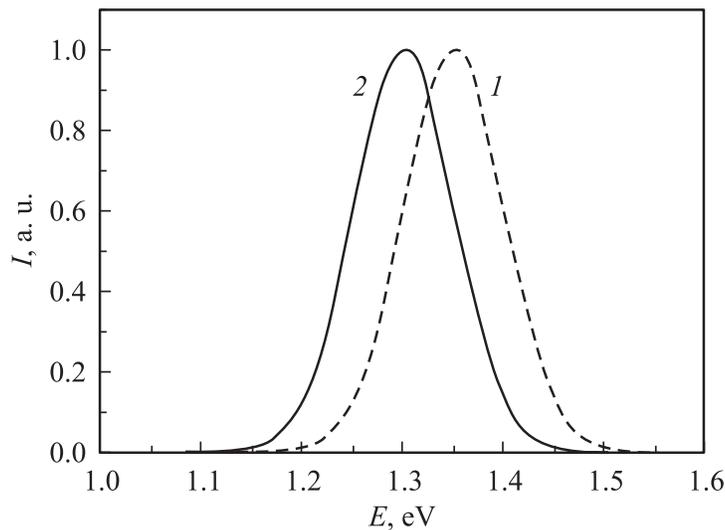
Из (4) следует, что сдвиг уровней энергии дырки не зависит от главного квантового числа дырки n_h и определяется только главным квантовым числом электрона n_e . Сдвиг уровней размерного квантования электрона ΔE_e в электрическом поле напряженностью E будет величиной порядка

$$\Delta E_e \approx \varepsilon_2 \left(\frac{a_e}{a}\right)^3 E^2 a^3. \quad (5)$$

Для основного состояния электрона $n_e = 1$ и при $\left(\frac{a_e}{a}\right) \leq \frac{1}{3}$ имеем $\Delta E_e \ll \Delta E_h$. Таким образом, выражение (4) описывает квантово-размерный квадратичный эффект Штарка, при котором уровни размерного квантования дырки под действием электрического поля сдвигаются на величину, пропорциональную $a^3 E^2$ [8,9].

На рисунке представлен спектр излучения квантовых точек в InAs без учета взаимодействия с аминокислотой (кривая 1) и с учетом этого взаимодействия (кривая 2). Для расчета были взяты параметры полупроводника InAs: $a = 5 \cdot 10^{-7}$ см, $\varepsilon_2 = 14.9$, $Q = 5e$, $R = 10^{-7}$ см, $\varepsilon_1 = 4$. При этом сдвиг максимума линии излучения квантовых точек равен величине порядка 50 meV.

III. Заключение. В работе выполнен детальный анализ взаимодействия одиночных полупроводниковых квантовых точек с аминокислотами. Рассмотрен случай, когда поляризационное взаимодействие электрона и дырки с окружением квантовых точек (т.е. с аминокислотой) вносит основной вклад в перестройку спектра электронно-дырочной пары.



Спектр излучения квантовой точки InAs без учета взаимодействия с аминокислотой (1) и с учетом взаимодействия (2).

Показано, что, когда квантовая точка взаимодействует с заряженными аминокислотами, сдвиг энергетических уровней размерного квантования электронно-дырочной пары квантовой точки в области межзонного поглощения (излучения) определяется квадратичным квантово-размерным эффектом Штарка. Получено аналитическое выражение для сдвига уровней энергии электронов и дырок как функции напряженности электрического поля аминокислоты и радиуса квантовых точек. Показано, что сдвиг уровней энергии электрона и дырки приводит к сдвигу спектра люминесценции квантовых точек на десятки meV . При этом точность идентификации аминокислот с помощью квантовых точек существенно выше, чем при традиционном методе электрофореза. Предложенный в настоящей работе метод открывает новые возможности для идентификации биологических систем с помощью полупроводниковых квантовых точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-02-16786, № 04-07-90148, № 05-02-16679) и Программы поддержки научных школ, грант РИ-112/001/171.

Список литературы

- [1] *Асрян Л.В., Суриц Р.А.* // ФТП. 2004. Т. 38. В. 1. С. 3–25.
- [2] *Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Егоров А.Ю.* и др. // ФТП. 1994. Т. 28. В. 8. С. 1483.
- [3] *Warren C.W.* et al. // Science. 1998. V. 281. P. 2016–2018.
- [4] *Michalet X., Pihaud F.F., Bentolila L.A.* // Science. 2005. V. 307. P. 538–544.
- [5] *Xiaohu Gao, Yuanyuan Cui, Richard M. Levenson* et al. // Nature Biotechnology. 2004. V. 22. N 8. P. 969–974.
- [6] *Jean-Louis Viovy* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. N 3. P. 813–872.
- [7] *Wen G.W., Lin J.Y., Jiang H.X., Chen Z.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 8. P. 5913–5922.
- [8] *Покутный С.И.* // ФТП. 2000. Т. 34. В. 9. С. 1120–1124.
- [9] *Pokutnyi S.I., Jacak L., Misiewicz J., Salejda W., Zegrya G.G.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. N 2. P. 1115–1119.