ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2024.18.1.72.80

Проливая свет на ДНК-оригами

М. Е. Степанов¹, У. А. Хохрякова¹, Т. В. Егорова¹, К. А. Магарян¹, А. В. Наумов^{1,2}

- ¹ Московский педагогический государственный университет (МПГУ), Москва, Россия
- ² Физический институт им. П. Н. Лебедва РАН, Троицкое обособленное подразделение (ТОП ФИАН), Москва, Троицк, Россия

Одной из ключевых задач современной фотоники является разработка методов экономически эффективного синтеза наноструктур с заданным химическим составом и морфологией. Наряду с традиционными методами CVD, эпитаксии, литографии, лазерной печати и абляции, коллоидного и электрохимического синтеза, в последние годы стремительно набирает популярность метод ДНК-оригами. В статье описаны принципы, лежащие в основе метода ДНКоригами, а также приведены некоторые примеры его применения.

Ключевые слова: ДНК-оригами, наноструктуры

Статья получена: 12.12.2023 Статья принята: 19.01.2024

введение

В японской культуре центральное место занимает богиня-солнце Аматэрасу, которая, согласно древним представлениям, приносит людям не только свет и жизнь, но и обучает их многим умениям, в том числе умению изготовления бумаги. Это умение через один шаг даст начало «оригами» – искусству складывать бумагу, не нарушая ее цельности. При этом не случайно, что именно богиня-солнце преподносит этот дар: этим символизируется способность света к трансформации, - тепло и свет дают жизнь дереву, дерево становится бумагой (именно поэтому в традиционном оригами ее нельзя разрезать), бумагу же можно превратить обратно в тепло и свет при помощи огня. Интересно, что современные исследования могут и спустя века придерживаться похожего сюжета, только теперь мы гово-

Shedding Light on DNA Origami

- M. E. Stepanov¹, U. A. Khokhryakova¹, T. V. Egorova¹, K. A. Magaryan¹, A. V. Naumov^{1, 2}
- ¹ Moscow Pedagogical State University (MPGU), Moscow, Russia
- ² Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk branch, Moscow, Troitsk, Russia

One of the key issues of modern photonics is the development of methods for the cost-efficient nanostructure synthesis with a given chemical composition and morphology. In recent years, the DNA origami method has been rapidly gaining popularity along with the conventional methods of CVD, epitaxy, lithography, laser printing and ablation, colloidal and electrochemical synthesis. The article describes the principles of DNA origami and provides some examples of its applications.

Keywords: DNA origami, nanostructures.

Article received: December 12, 2023 Article accepted: January 19, 2024

INTRODUCTION

In Japanese culture, a central place is occupied by the sun goddess Amaterasu who, according to the ancient beliefs, provides people not only with the light and life, but also teaches them many skills, including the ability to make paper. In one step, this skill will give rise to origami, the art of folding paper without compromising its integrity. It is no coincidence that the sun goddess gives this gift: it symbolizes the ability of light to transform. The heat and light give life to a tree, the tree is transformed into paper (that is why it cannot be cut in traditional origami), the paper can be turned back into heat and light using the fire. It is interesting that even centuries later the modern research can follow a similar procedure. However, now we are talking about molecular origami, where a DNA molecule is folded instead of paper, while creating nanostructures of arbitrary shape, capable of transforming light fields on a controlled basis, thereby offering possibilities for its application in photonics.

During the period of time devoted to the study of nanosized materials, a wide variety of practices for



рим о молекулярном оригами, где вместо бумаги складывается молекула ДНК, создавая наноструктуры произвольной формы, способные контролируемо преобразовывать световые поля, открывая этим богатые возможности для использования в фотонике.

За время, посвященное исследованию наноразмерных материалов, сформировалась самая разнообразная практика их создания [1, 2], открывая новые физические закономерности и приложения (см., напр., направление фотоники полупроводниковых квантовых точек [3, 4]). Так, некоторые наиболее интересные методы создания наноструктур включают: осаждение вещества из газовой фазы [5], молекулярно-лучевую эпитаксию [6], электронно-лучевую литографию [7], комбинацию эпитаксии и электронной литографии [8, 9], фотонанолитографию [10], прямое лазерное письмо [11], лазерную абляцию [12], обратный STED [13, 14], фотополимеризацию [15, 16], атомную камеру Обскура [17], оптический пинцет [18, 19], темплатный синтез [20], электрохимический синтез в пористых структурах (порах трековых мембран) [21-23], коллоидный синтез [24], коллоидный синтез в жидкокристаллической мезофазе [25], самосборку [26, 27], лазерно-стимулированный рост в сверхтекучем гелии [28].

Часть из перечисленных методов используют подход, заключающийся в измельчении больших заготовок (подход сверху-вниз), часть – рост наноструктур из атомов и кластеров (подход снизу-вверх). Метод ДНК-оригами относится к последней категории. Он основывается на использовании ДНК-молекул для контролируемой сборки наноструктур практически любой формы с высокой повторяемостью и точностью и предполагает возможность адресного обращения к любому элементу ДНК-наноструктуры для последующей модернизации [29–31].

Последние годы ознаменовались бурным ростом интереса к технике ДНК-оригами (рис. 1) в связи с высочайшим потенциалом данной техники в различных приложениях, в т.ч. инструментах и методах фотоники. Данный обзор представляет собой введение в основы метода ДНК-оригами: в нем коротко рассматривается природа и строение ДНК с молекулярной точки зрения, обсуждаются принципы, лежащие в основе использования свойств молекул ДНК для контролируемого придания им геометрической формы на наноуровне, а также приводятся некоторые примеры применения технологии ДНК-оригами. their development have emerged [1, 2], while opening up new physical principles and applications (see, for example, photonics of semiconductor quantum dots [3, 4]). Thus, some of the most interesting nanostructure establishment methods include the following: vapor-phase deposition [5], molecular beam epitaxy [6], electron beam lithography [7], a combination of epitaxy and electron lithography [8, 9], photonanolithography [10], direct laser writing [11], laser ablation [12], reverse STED [13, 14], photopolymerization [15, 16], atomic camera-obscura [17], optical tweezers [18, 19], template synthesis [20], electrochemical synthesis in the porous structures (pores of tracketched membranes) [21-23], colloidal synthesis [24], colloidal synthesis in the liquid crystal mesophase [25], self-assembly [26, 27], laser-enhanced growth in superfluid helium [28].

OPTICAL MEASUREMENTS

Some of the listed methods apply the approach of grinding large workpieces (top-down approach), while others use the growth of nanostructures from atoms and clusters (bottom-up approach). The DNA origami method falls into the latter category. It is based on the use of DNA molecules for the controlled nanostructure assembly with almost any shape with high repeatability and accuracy, and assumes the possible targeting of any DNA nanostructure element for subsequent modernization [29–31].

Recent years have been marked by a rapid growth of interest in the DNA origami method (Fig. 1) due to the highest potential of this technique in various applications including the photonics tools and methods. This review provides an introduction to the fundamentals of DNA origami. The article briefly considers a nature of DNA and its structure from a molecular point of view; it also discusses principles underlying the use of the DNA molecule properties to control its geometric shape at the nanoscale; and it provides some examples of the DNA origami applications.

1. MOLECULAR STRUCTURE OF DNA: COMPLEMENTARITY PRINCIPLE

The DNA molecule (Fig. 1a) is a natural biopolymer, each link of which (nucleotide) consists of a nitrogenous base and a phosphoric acid residue (phosphate group), connected by the deoxyribose sugar.

Individual nucleotides are able to combine into the longer molecules due to the fact that deoxyribose can place two phosphate groups on different sides (on the side of 3' and 5' carbon in Figure 1), so that the neighboring nucleotides can be located on top of each other providing a basis for the chains. If the chains consist of only a few nucleotides, then the compounds are called oligonucleotides; if the chains consist of many nucleo-

ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ДНК:ПРИНЦИП КОМПЛЕМЕНТАРНОСТИ

Молекула ДНК (рис. la) представляет собой природный биополимер, каждое звено которого (нуклеотид) состоит из азотистого основания и остатка фосфорной кислоты (фосфатной группы), соединенных с помощью сахара дезоксирибозы.

Отдельные нуклеотиды способны объединяться друг с другом в более длинные молекулы за счет того, что дезоксирибоза может разместить с разных сторон от себя (со стороны 3' и 5' углерода на рисунке 1) две фосфатных группы, так что соседние нуклеотиды могут расположиться друг над другом, образуя цепочки. Если цепочки состоят всего из нескольких нуклеотидов, то соединения называются олигонуклеотидами; если из многих – полинуклеотидами или нуклеиновыми кислотами.

Для дальнейшего важно отметить, что вся цепочка в водном растворе принимает вид спиtides, such compounds are called polynucleotides or nucleic acids.

For further purposes, it is important to note that the entire chain in an aqueous solution takes the form of a helix, in which the nitrogenous bases are closer to the helix axis and are located above each other with a slight twiststabilizing the molecule along the chain by the so-called π - π interaction. The phosphate groups remain at the helix periphery. Under physiological conditions (pH \approx 7.4) they lose hydrogen cation becoming negatively charged which stabilizes the DNA helix in the direction perpendicular to the chain.

Each human cell capable of cell division contains about 2 meters of DNA, tightly packed into a nucleus with the dimensions of ~10 μ m. DNA is present in most living cells for a certain reason: this molecule acts as an instruction for protein assembly from amino acids, encoding this information in the form of a sequence of nitrogenous bases that are included in the DNA nucleotides. The specific interaction of bases allows the cell to copy its DNA strand for transmission to a daughter



Рис. 1. Динамика публикационной активности по направлению ДНК-оригами (количество публикаций по годам, в соответствии с открытой базой данных Google Scholar). На вставке: а) молекулярное строение фрагмента двуцепочечной молекулы ДНК, состоящего из двух пар нуклеотидов; b) варианты взаимодействия олигонуклеотидов длиной в 4 основания, иллюстрирующие варианты взаимодействия; c) геометрия двуцепочечной спирали ДНК

Fig. 1. Dynamics of publication activities in the field of DNA origami (number of publications by year, in accordance with the Google Scholar open database). Insert: (a) Molecular structure of a double-stranded DNA region consisting of two nucleotide pairs; (b) various interaction options of 4-base-long oligonucleotides; (c) DNA double-stranded helix geometry



рали, в которой азотистые основания оказываются ближе к оси спирали и располагаются друг над другом с небольшим поворотом, стабилизируя об молекулу вдоль цепи так называемым п-п взаимодействием. На периферии спирали остаются с фосфатные группы, которые в физиологических условиях (рН≈7,4) теряют водород в форме катиона, заряжаясь при этом отрицательно, что стабилизирует спираль ДНК в направлении, перпендикулярном цепи.

Каждая способная к делению клетка человека содержит в общей сложности около 2 метров ДНК, плотно упакованной в ядро размером ~10 мкм. ДНК присутствует в большей части живых клеток не случайно: эта молекула выполняет роль инструкции по сборке белков из аминокислот, кодируя эту информацию в виде последовательности азотистых оснований, входящих в состав нуклеотидов ДНК. Специфическое взаимодействие оснований друг с другом позволяет клетке копировать свою цепочку ДНК для передачи дочерней клетке. Это же взаимодействие лежит в основе метода ДНКоригами и поэтому заслуживает более подробного описания.

Каждый нуклеотид (структурное звено цепи ДНК) содержит одно из четырех азотистых оснований: Аденин (А), Тимин (Т), Гуанин (С) или Цитозин (С). Ввиду особого строения этих молекул (рис. 1а), азотистые основания эффективно взаимодействуют друг с другом только попарно: пара G-C образует тройную водородную связь, пара A-T – двойную (рис. 1b). Из-за этого специфического взаимодействия, так называемого «принципа комплементарности», два участка ДНК могут при сближении соединиться друг с другом и образовать связанную двуцепочечную структуру только тогда, когда в участке напротив окажутся подходящие буквы.

Так, олигонуклеотид состава АААА соединится с олигонуклеотидом ТТТТ, поскольку в таком случае каждое основание свяжет свою комплементарную пару, образуя участок двуцепочечной спирали из 4 звеньев. Олигонуклеотид ТТТС будет связан олигонуклеотидом АААА на 3/4, поскольку одной пары не возникнет. При этом непарные звенья А и G останутся в частично свободном состоянии в растворе, взаимодействуя с водой (рис. lb). В случае ТТGG образуется только 2/4 связей. Для ТGGG – 1/4. Если же второй олигонуклеотид совсем не имеет комплементарных оснований (например, АААА или СССС) – взаимодействия, способного конкурировать по энергии связи с водой, не будет – цепочка не образуется. cell. The same interaction underlies the DNA origami method and therefore deserves a more detailed description.

Each nucleotide (building block of the DNA chain) contains one of four nitrogenous bases: Adenine (A), Thymine (T), Guanine (G) or Cytosine (C). Due to the special structure of these molecules (Fig. 1a), the nitrogenous bases efficiently interact with each other only in pairs: the G-C pair generates a triple hydrogen bond, the A-T pair generates a double one (Fig. 1b). Due to this specific interaction, the so-called "complementarity principle", two DNA sections can connect when approaching each other and form a linked double-stranded structure only when the suitable letters appear in the opposite section.

Thus an AAAA oligonucleotide will combine with a TTTT oligonucleotide, since in this case each base will bind its complementary pair, generating a doublestranded helix section consisting of 4 links. The TTTG oligonucleotide will be 3/4 bound by the AAAA oligonucleotide since one pair will not be formed. In this case the unpaired links A and G will remain in a partially free state in the solution ("sticky ends"), while interacting with water (Fig. 1b). In the case of TTGG, only 2/4 of the bonds are formed, in the case of TGGG – 1/4 bonds. If the second oligonucleotide does not have any complementary bases (for example, AAAA or CCCC), there will be no interaction that can compete in bond energy with water, therefore, the chain will not be formed.

In practice two more circumstances need to be considered: 1) the hydrogen bonds have a cooperative effect: each subsequent one is formed easier than the previous (the bond energy depends on the number of links in a nonlinear way); 2) the environmental thermal influence tends to break the bonds: with a gradual increase in temperature, the weakest double-stranded pair AAAA – TGGG will be separated ("melted") first, and the AAAA – TTTT pair will be the last one. Thus, a properly chosen thermal treatment provides the basis of the DNA origami self-assembly process.

It is necessary to pay attention to one more feature of the DNA molecular structure: if one observes the bond order inside the complementary DNA chains, he could notice that they alternate in different ways, as if one of them was ascending (from the 3' sugar atom to the 5'), and the second was descending (from 5' to 3'). This is due to deoxyribose asymmetry: the detached 5' carbon is located only on one side. The biological processes in cells involving DNA have a certain direction (for example, the enzymatic DNA synthesis in a cell proceeds from 5' to 3'). The DNA origami simulation and assembly processes must also consider the direc-



ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

На практике нужно учитывать еще два обстоятельства: 1) у водородных связей есть кооперативный эффект – каждая следующая образуется легче предыдущей (энергия связи зависит от количества звеньев нелинейно); 2) тепловое влияние среды стремится разорвать связи: при плавном повышении температуры первой разойдется («расплавится») наиболее слабо связанный двуцепочечный фрагмент АААА-ТСGС, последним – фрагмент АААА-ТТТТ. Правильно подобранное тепловое воздействие составляет основу процесса самосборки ДНК-оригами.

Следует обратить внимание еще на одну особенность строения молекулы ДНК: если пронаблюдать за порядком связей в комплементарных цепочках ДНК, можно заметить, что они чередуются по-разному, как если бы одна из них была восходящей (от 3' атома сахара к 5'), а вторая нисходящей (от 5' к 3'). Так получается из-за того, что дезоксирибоза не симметрична – отстоящий углерод 5' есть только с одной стороны. Биологические процессы в клетках с участием ДНК имеют определенную направленность (например, ферментативный синтез ДНК в клетке идет от 5' к 3'). Процессы моделирования и сборки ДНК-оригами так же должны учитывать направленность, для этого конец 3' принято обозначать на схемах стрелкой.

Наконец, общие геометрические параметры цепочки ДНК представлены на рис. lc. Они важны нам, поскольку задают фундаментальные ограничения на точность сборки при использовании метода ДНК-оригами. Расстояние между соседними азотистыми основаниями в цепочке ~0.34 нм, полный ход спирали соответствует ~10,67 парам оснований, ее диаметр составляет ~2 нм.

2. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К СБОРКЕ ДНК-ОРИГАМИ

В первых работах по использованию ДНКнанотехнологий [32] было предложено использовать так называемые структуры Холлидея, представляющие собой короткие частично комплементарные олигонуклеотиды, способные за счет свободных концов образовывать решетку (рис. 2a, b). Несмотря на разнообразие решеток, которые можно получать таким способом, метод оказался не эффективным и вскоре уступил оказавшемуся революционным подходу, предложенному Rothemund [33], в котором длинная одноцепочечная ДНК (скаффолд или каркасная молекула) сворачивался в растворе при помощи специально подобранных коротких олигонуклеотидов, выполняющих функцию скрепок (рис. 2с). Сегодня tional properties; for this purpose, the 3' end is usually designated in the layouts by an arrow.

Finally, the general geometric parameters of the DNA chain are given in Fig. 1c. They are important to us since they set fundamental restrictions on the assembly accuracy when using the DNA origami method. The distance between neighboring nitrogenous bases in the chain is ~0.34 nm, the full helix pitch distance corresponds to ~10.67 base pairs, and its diameter is ~2 nm.



Рис. 2. Два подхода к сборке ДНК-оригами. Использование структур Холлидея для построения 2D: а) прямоугольной и b) сотовой решеток; c) другой подход – использование длинного скаффолда (синий, показан только небольшой участок) и скрепляющих его в нужных местах олигонуклеотидов (зеленый, красный)

Fig. 2. Two approaches to the DNA origami assembly. Application of the Holliday structures to prepare 2D DNA origami: (a) rectangular and (b) honeycomb lattices; as well as another approach (c) using a long scaffold (blue, only a small part is shown) with oligonucleotide staples (green, red) fastening it in the required positions



большая часть работ основывается на применении этого метода, а в качестве скаффолда чаще всего выбирают одноцепочечную ДНК бактериофага m8mhl3, состоящую из ~7250 нуклеотидов. В качестве скрепок используются синтетические олигонуклеотиды длиной в несколько десятков нуклеотидов.

Основная идея 2D-оригами самосборки в подходе Rothemund (рис. За) заключалась в следующем: поскольку скаффолд представляет собой одноцепочечную спираль ДНК с ходом в 10,67 оснований, каждое азотистое основание повернуто относительно предыдущего на 360/10,67≈33,73°. Значит, каждое 16-е основание по порядку будет чередовать направления «вверх» и «вниз», поскольку 16 звеньев соответствует полутора оборотам спирали (16·33,73≈540°). Таким образом, если специально подобрать скрепки так, чтобы их свободные концы приходились на каждый 16-й нуклеотид скаффолда, ими можно связать воедино разные его участки, свернув скаффолд «змейкой» и уложив в виде 2D-слоя. Некоторые примеры получающихся двумерных наноструктур можно увидеть на рис. 4а.

Вскоре [34] с использованием того же принципа был найден способ выхода из плоской 2D геометрии в третье измерение. Для этого было предложено использовать каждый 7-й нуклеотид в скаффолде вместо каждого 16-го (рис. 3b), что позволяет соединять отдельные участки скаффолда в сотовую 3D-решетку с углами в 120°. На основе сотовой решетки можно делать прочные молекулярные 3D-ДНК-оригами конструкции. Метод получил дальнейшее развитие и сегодня известен под названием многослойного ДНК-оригами [31].

Нужно отметить, что разрабатываются и другие подходы к созданию 3D ДНК-оригами, например, основанные на инженерном принципе тенсегрити (tensional integrity – соединение путем натяжения), когда конструкция уравновешивает сама себя ввиду правильно подобранного баланса элементов, работающих на сжатие и растяжение. Оказывается, этот подход, использующийся в архитектуре (этим способом был возведен, например, мост Курилпа, Брисбен, Австралия), может быть успешно перенесен на ДНК-оригами нанообъекты. Например, в работе [35] показано, как с помощью тенсегрити конструирования можно сделать ДНК-нанопризмы.

Сегодня ДНК-оригами – это живая и динамично развивающаяся область, предлагающая все новые подходы и создающая все новые возможности для 3D-наноконструирования [36]. Так, на



OPTICAL MEASUREMENTS



Fig. 3. Illustration of a multilayer DNA origami principle: a) a 2D sheet of DNA origami can be assembled using each 16th nucleotide to exit the scaffold; b) it is possible to obtain the 3D honeycomb lattice geometry when using each 7th nucleotide



ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

рис. 4b приведен пример молекулярного 3D ДНКоригами контейнера, который может контролируемо открываться в ответ на добавление в водный раствор специальных олигонеклеотидов-ключей. Содержимым контейнера может быть что угодно, например, флуоресцентный краситель или лекарственное средство. Сами внешние стенки контейнера можно модифицировать, скажем, для таргетной доставки, чтобы, таким образом, доставлять лекарственное средство, укрывая его от воздействия среды. На рис. 4с приведен пример молекулярного конструирования произвольной формы, реализованный при помощи ДНК оригами, иллюстрирующий неограниченные возможности этого метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ДНК-оригами - это метод контролируемой молекулярной сборки снизу-вверх геометрических наноконструкций, каждый элемент в структуре которых можно адресно использовать для крепления практически любых химических агентов - от малых молекул красителей до белков и металлических наночастиц. Нанометровая точность в расположении нанообъектов и высокая воспроизводимость метода открывают двери ко множеству потенциальных применений в самых разных областях знания. Мы планируем развить этот тезис и рассказать о практике работы с ДНКоригами, а также показать, как этот метод помогает в решении различных прикладных и теоретических задач в фотонике во второй части данной статьи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов и высокочувствительная сенсорика: синтез, фундаментальные исследования и приложения в фотонике, науках о жизни, квантовых и нанотехнологиях» при поддержке Министерства просвещения РФ.

REFERENCES

- H.J. Imran, K.A. Hubeatir, K.A. Aadim, D.S. Abd Preparation Methods and Classification Study of Nanomaterial: A Review, Journal of Physics: Conference Series, 1818 (2021).
- S. Kumar D, J. Kumar B, M. Matt Quantum Nanostructures (QDs): An Overview, in, 2018, pp. 59–88.
- A. I. Arzhanov, A. O. Savostianov, K. A. Magaryan, K. R. Karimullin, A. V. Naumov Photonics of Semiconductor Quantum Dots: Basic Aspects, PHOTONICS Russia, 15 (2021) 622–641.
- 4. A.I. Arzhanov, A. O. Savostianov, K. A. Magaryan, K. R. Karimullin, A. V. Naumov Photonics of Semiconductor Quantum Dots: Applied Aspects,

2. PRINCIPAL APPROACHES TO THE DNA ORIGAMI ASSEMBLY

In the first papers devoted to the use of DNA nanotechnology [32] has been proposed to apply the so-called Holliday junctions representing the short partially complementary oligonucleotides capable of forming a lattice due to their sticky ends (Fig. 2a, b). Despite the variety of lattices that can be obtained in this way, the method has turned out to be inefficient and soon has given way to the revolutionary approach proposed by Rothemund [33]. According to this method, the long singlestranded DNA ("scaffold") is folded in solution using



Рис. 4. Примеры интересных ДНК-оригами конструкций: a) 2D-ДНК-оригами из оригинальной работы Rothemund, адаптировано с изменениями из [33]; b) открывающаяся 3D-ДНК-оригами коробка – одна из первых работ по динамическому ДНК-оригами, адаптировано с изменениями из [37]; c) ДНК-оригами произвольной формы, адаптировано из работы [38], масштаб – 50 нм

Fig. 4. Examples of interesting DNA origami designs: a) 2D DNA origami from the original Rothemund paper, adapted with changes from [33]; b) opening 3D DNA origami box – one of the first papers devoted to the dynamic DNA origami, adapted with changes from [35]; c) free-form DNA origami, adapted from the paper [36], scale bar – 50 nm



PHOTONICS Russia, 16 (2022) 96-112.

- F. Porrati, S. Barth, G. C. Gazzadi, S. Frabboni, O. M. Volkov, D. Makarov, M. Huth Site-Selective Chemical Vapor Deposition on Direct-Write 3D Nanoarchitectures, ACS Nano, 17 (2023) 4704–4715.
- 6. **C. Tan, J. Chen, X.-J. Wu, H. Zhang** Epitaxial growth of hybrid nanostructures, Nature Reviews Materials, 3 (2018).
- X. Wang, X. Dai, H. Wang, J. Wang, Q. Chen, F. Chen, Q. Yi, R. Tang, L. Gao, L. Ma, C. Wang, X. Wang, G. He, Y. Fei, Y. Guan, B. Zhang, Y. Dai, X. Tu, L. Zhang, L. Zhang, G. Zou All-Water Etching-Free Electron Beam Lithography for On-Chip Nanomaterials, ACS Nano, 17 (2023) 4933–4941.
- G. N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, R. Sobolewski Picosecond superconducting single-photon optical detector, Applied Physics Letters, 79 (2001) 705–707.
- E. L. Shangina, K. V. Smirnov, D. V. Morozov, V. V. Kovalyuk, G. N. Gol'tsman, A. A. Verevkin, A. I. Toropov Concentration dependence of the intermediate frequency bandwidth of submillimeter heterodyne AlGaAs/GaAs nanostructures, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 74 (2010) 100–102.
- 10. J. Fan, L. Qian Quantum dot patterning by direct photolithography, Nat Nanotechnol, 17 (2022) 906–907.
- 11. N. Anscombe Direct laser writing, Nature Photonics, 4 (2010) 22–23.
- A. Balachandran, S. P. Sreenilayam, K. Madanan, S. Thomas, D. Brabazon Nanoparticle production via laser ablation synthesis in solution method and printed electronic application – A brief review, Results in Engineering, 16 (2022).
- R. Zvagelsky, D. Chubich, D. Kolymagin, A. Pisarenko, A. Vitukhnovsky Fabrication of templates for metallic nanoantennas by STED-DLW lithography, 2019.
- D. A. Chubich, D. A. Kolymagin, I. A. Kazakov, A. G. Vitukhnovsky Morphology and Structural Parameters of Three-Dimensional Structures Created Using STED Nanolithography, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 82 (2018) 1012–1017.
- Y. E. Begantsova, R. Zvagelsky, E. V. Baranov, D. A. Chubich, Y. V. Chechet, D. A. Kolymagin, A. V. Pisarenko, A. G. Vitukhnovsky, S. A. Chesnokov Imidazole-containing photoinitiators for fabrication of sub-micron structures by 3D two-photon polymerization, European Polymer Journal, 145 (2021).
- П.А. Демина, К. В. Хайдуков, В. В. Рочева, Р.А. Акасов, А. Н. Генералова, Е. В. Хайдуков Технология инфракрасной фотополимеризации, PHOTONICS Russia, 16 (2022) 600–602.

П.А. Демина, К. В. Хайдуков, В. В. Рочева, Р.А. Акасов, А. Н. Генералова, Е. В. Хайдуков Технология инфракрасной фотополимеризации, PHOTONICS Russia, 16 (2022) 600–602.

- V. I. Balykin, P. A. Borisov, V. S. Letokhov, P. N. Melentiev, S. N. Rudnev, A. P. Cherkun, A. P. Akimenko, P. Y. Apel, V. A. Skuratov Atom "pinhole camera" with nanometer resolution, JETP Letters, 84 (2006) 466–469.
- O. M. Marago, P. H. Jones, P. G. Gucciardi, G. Volpe, A. C. Ferrari Optical trapping and manipulation of nanostructures, Nat Nanotechnol, 8 (2013) 807– 819.
- D. A. Shilkin, E. V. Lyubin, I. V. Soboleva, A. A. Fedyanin Trap position control in the vicinity of reflecting surfaces in optical tweezers, JETP Letters, 98 (2014) 644–647.
- A. Kaur, B. Bajaj, A. Kaushik, A. Saini, D. Sud A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures: Status and prospects, Materials Science and Engineering: B, 286 (2022).
- P. Apel Track etching technique in membrane technology, Radiation Measurements, 34 (2001) 559–566.
- E. P. Kozhina, S. A. Bedin, N. L. Nechaeva, S. N. Podoynitsyn, V. P. Tarakanov, S. N. Andreev, Y. V. Grigoriev, A. V. Naumov Ag-Nanowire Bundles with Gap Hot Spots Synthesized in Track-Etched Membranes as Effective SERS-Substrates, Applied Sciences, 11 (2021).
- E. P. Kozhina, S. N. Andreev, V. P. Tarakanov, S. A. Bedin, I. M. Doludenko, A. V. Naumov Study of Local Fields of Dendrite Nanostructures in Hot Spots Formed on SERS-Active Substrates Produced via Template-Assisted Synthesis, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 84 (2021) 1465–1468.
- D. Huo, M. J. Kim, Z. Lyu, Y. Shi, B. J. Wiley, Y. Xia One-Dimensional Metal Nanostructures: From Colloidal Syntheses to Applications, Chem Rev, 119 (2019) 8972–9073.
- K.A. Magaryan, M.A. Mikhailov, K. R. Karimullin, I.A. Vasilieva,
 G. V. Klimusheva Temperature dependence of the luminescence spectra of liquid crystal composites with CdSe quantum dots, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 78 (2014) 1336–1340.

the specially selected short oligonucleotides that act as the staples (Fig. 2c). Currently, most papers are based on this method, the single-stranded DNA of the bacteriophage m8mh13 consisting of ~7250 nucleotides being the most often scaffold choice. Synthetic oligonucleotides with the length of several tens of nucleotides are used as the staples.

OPTICAL MEASUREMENTS

The main 2D-origami assembly concept in the Rothemund's approach (Fig. 3a) was as follows: since the scaffold is a single-stranded DNA helix with a length of 10.67 bases, each nitrogenous base is rotated relative to the previous one by 360/10.67 \approx 33.73°. This means that every 16th base will alternate the "up" and "down" directions, since 16 links correspond to one and a half turns of the helix (16*33.73 \approx 540°). Thus, if the staples are selected so that their free ends fall on every 16th scaffold nucleotide, they can be used to tie its various sections, folding the scaffold into a "snake" in a 2D layer. Some examples of 2D nanostructures thus made are shown in Fig. 4a.

Over time [34], the same principle was used to exit from the planar 2D geometry into the third dimension. To do this, it was proposed to use every 7th nucleotide in the scaffold instead of every 16th (Fig. 3b) which made it possible to connect individual scaffold sections into a honeycomb lattice with the angles of 120°. Based on the honeycomb lattice stable molecular 3D DNA origami structures can be made. The method was further developed and today it is known as a multilayer DNA origami [31].

It should be noted that other approaches to 3D DNA origami are being developed. One example is based on the tensional integrity engineering principle ("tensegrity"), when the structure is self-stabilized due to accurately adjusted balance of elements used for compression and tension. This approach hitherto used in architecture (see, for example, the Kurilpa Bridge, Brisbane, Australia) can be successfully transferred to the DNA origami nanoobjects. For example, in [37] it is shown that DNA nanoprisms can be made using the tensegrity design principle.

At present, DNA origami is a living and dynamically developing area, offering new approaches and creating new opportunities for 3D nanodesign [38]. Fig 4b shows an example of 3D DNA origami box which can be readily opened by an addition of special key oligonucleotides. The box can contain whatever one would choose, examples being fluorescent dyes or drugs. The outer walls of the box can be modified for targeted delivery to protect contents from environment. Fig 4c provides an example of arbitrary-shape molecular design created with the DNA origami, which can serve as an illustration of unlimited capabilities of the method.



ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

- J. F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Perez, A. Blanco, C. Lopez, Self-assembled photonic structures, Adv Mater, 23 (2011) 30–69.
- M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan Directed self-assembly of nanoparticles, ACS Nano, 4 (2010) 3591–3605.
- E. Gordon, A. Karabulin, V. Matyushenko, V. Sizov, I. Khodos Stability and structure of nanowires grown from silver, copper and their alloys by laser ablation into superfluid helium, Phys Chem Chem Phys, 16 (2014) 25229–25233.
- I. V. Semchenko, S. A. Khakhomov Application of DNA molecules in natureinspired technologies: a mini review, Frontiers in Nanotechnology, 5 (2023).
- S. Dey, C. Fan, K. V. Gothelf, J. Li, C. Lin, L. Liu, N. Liu, M. A. D. Nijenhuis, B. Saccà, F. C. Simmel, H. Yan, P. Zhan DNA origami, Nature Reviews Methods Primers, 1 (2021).
- 31. B. Sacca, C. M. Niemeyer DNA origami: the art of folding DNA, Angew Chem Int Ed Engl, 51 (2012) 58–66.
- 32. N.C. Seeman Nucleic acid junctions and lattices, J Theor Biol, 99 (1982) 237–247.
- P.W. Rothemund Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns, Nature, 440 (2006) 297–302.
- S. M. Douglas, H. Dietz, T. Liedl, B. Hogberg, F. Graf, W. M. Shih Self-assembly of DNA into nanoscale three-dimensional shapes, Nature, 459 (2009) 414–418.
- T. Liedl, B. Hogberg, J. Tytell, D. E. Ingber, W. M. Shih Self-assembly of threedimensional prestressed tensegrity structures from DNA, Nat Nanotechnol, 5 (2010) 520-524.
- P. Zhan, A. Peil, Q. Jiang, D. Wang, S. Mousavi, Q. Xiong, Q. Shen, Y. Shang, B. Ding, C. Lin, Y. Ke, N. Liu Recent Advances in DNA Origami-Engineered Nanomaterials and Applications, Chem Rev, 123 (2023) 3976–4050.
- E. S. Andersen, M. Dong, M. M. Nielsen, K. Jahn, R. Subramani, W. Mamdouh, M. M. Golas, B. Sander, H. Stark, C. L. Oliveira, J. S. Pedersen, V. Birkedal, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, J. Kjems Self-assembly of a nanoscale DNA box with a controllable lid, Nature, 459 (2009) 73–76.
- E. Benson, A. Mohammed, J. Gardell, S. Masich, E. Czeizler, P. Orponen, B. Hogberg DNA rendering of polyhedral meshes at the nanoscale, Nature, 523 (2015) 441–444.

АВТОРЫ

- Максим Евгеньевич Степанов, м.н.с., Московский педагогический государственный университет (МПГУ), каф.теор. физики им. Э.В.Шпольского, м.н.с., лаб. физики перспективных материалов и наноструктур, Москва, Россия.
 - РИНЦ ID: 334465, Scopus ID: 57195265809, ResearcherID: AAB-6181-2022, ORCID: 0000-0002-0332-1235.
- Хохрякова Ульяна Александровна, бакалавр по направлению «Фундаментальная физика» МПГУ, лаб.-ис. молодежной лаб. биофотоники и наноинженерии,
- Егорова Татьяна Владимировна, к. б. н., зав. молодежной лаб. биофотоники и наноинженерии, МПГУ, Москва, Россия. Scopus ID: 56868341400, ORCID: 0000-0002-7554-5246, ResearcherID: P-9982-2017.
- Магарян Константин Арутюнович, к. ф.-м.н., МПГУ, каф. теор. физики им. Э. В. Шпольского, с.н.с., лаб. физики перспективных материалов и наноструктур.
- РИНЦ ID: 723988, ResearcherID: А-4208-2014, ORCID: 0000-0003-4754-4657. Наумов Андрей Витальевич, член-корр. РАН, д.ф-м.н., Руководитель Троицкого филиала ФИАН им. П. Н. Лебедева, зав. каф. теор. физики
- проидкого филиала фили им. п. п. леоедева, зав. каф. теор. физик им. Э. В. Шпольского, МПГУ, доцент, Москва, Россия. РИНЦ ID: 35867, Scopus ID: 7201349036, ResearcherID: E-8905-2010. ORCID: 0000-0001-7938-9802.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов. Все авторы приняли участие в написании статьи и дополнили рукопись в части своей работы.

ВКЛАД ЧЛЕНОВ АВТОРСКОГО КОЛЛЕКТИВА

Статья подготовлена на основе работы всех членов авторского коллектива.

CONCLUSION

DNA origami is a method of controlled bottom-up molecular assembly of geometric nanostructures, which provides an ability to target each element of the nanostructure for attaching almost any chemical agent: from small dye molecules to the proteins and metal nanoparticles. The nanometer precision in the arrangement of nano-objects and high reproducibility of this method open the door to many prospective applications in various research fields. We are planning to develop this thesis some more and talk about DNA origami practice as well as its importance for a number of applied and theoretical problems in photonics in the second part of the article.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was carried out with financial support from the Ministry of Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the Moscow Pedagogical State University "Physics of nanostructured materials and highly sensitive sensors: synthesis, fundamental research and applications in photonics, life sciences, quantum and nanotechnologies".

AUTHORS

- Stepanov Maksim Evgenievich, junior researcher, Moscow Pedagogical State University (MPGU), Shpolskiy Department of Theoretical Physics, junior researcher at the Laboratory of Physics of Advanced Materials and Nanostructures, Moscow, Russia. RSCI ID: 334465, Scopus ID: 57195265809, ResearcherID: AAB-6181-2022, ORCID: 0000-0002-0332-1235.
- Khokhryakova Uliana Aleksandrovna Bachelor in fundamental physics of Moscow Pedagogical State University, research assistant at the Youth Laboratory of Biophotonics and Nanoengineering, Moscow, Russia.
- Egorova Tatiana Vladimirovna, Cand. of Sc. (Biolog.), head of the Youth Laboratory of Biophotonics and Nanoengineering< MPGU, Moscow, Russia. Scopus ID: 56868341400, ORCID: 0000-0002-7554-5246, ResearcherID: P-9982-2017.
- Magaryan Konstantin Arutyunovich, Cand. of Sc.(Phys.&Math.), MPSU, Shpolskiy Department of Theor.Physics, senior researcher, Lab. of Physics of Advanced Materials and Nanostructures.

RSCI ID: 723988, ResearcherID: A-4208-2014, ORCID: 0000-0003-4754-4657. Naumov Andrey Vitalievich, corresponding member of the RAS, Dr. of Sc.

(Phys.&Math.), head of the Troitsk branch of the Lebedev Physical Institute, head of the Shpol'skii theor. physics chair, MPGU, associate prof., Moscow, Russia. RSCI ID: 35867, Scopus ID: 7201349036, ResearcherID: E-8905-2010, ORCID: 0000-0001-7938-9802.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that they have no conflict of interests. All authors took part in preparation of the article and supplemented the manuscript in terms of their scope of work.

CONTRIBUTION OF THE COMPOSITE AUTHORS

The article has been prepared based on the work of all composite authors.