



ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

ფიზიკის დეპარტამენტი

ლაშა ლალიაშვილი

ელექტრონების კოჰერენტული გადასვლები L-ცისტეინით და სპილენძის
იონებით დაფარულ ოქროს ელექტროდებზე

ფიზიკის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარმოდგენილი დისერტაცია

ხელმძღვანელი: დიმიტრი ხოშტარია
მეცნიერებათა დოქტორი,
თსუ ზსმფ ბიოფიზიკის ლაბორატორიის,
ასევე საფაკულტეტო ინსტიტუტის გამგე

თბილისი

2025



Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Faculty of Exact and Natural Sciences

Department of Physics

Lasha Laliashvili

**Coherent Electron Transfers on Gold Electrodes Modified with L-cysteine and
Copper Ions**

The thesis work is performed to obtain a PhD academic degree in Physics

**Scientific supervisor: Dimitri Khoshtariya,
Doctor of physical chemistry
Research professor**

Tbilisi

2025

ანოტაცია

ჩვენი სამეცნიერო ჯგუფის თემატიკის ფარგლებში, რომლის ძირითად მიზანს წარმოადგენს ზოგადად ბიომოლეკულებში და მოდელოვ (ბიომიმეტიკურ) სისტემებში მიმდინარე პროცესების მექანიზმების ატომისტურ დონეზე კვლევა, ჩვენ შევისწავლეთ ოქროს (Au) ელექტროდებზე დაფენილ L-ცისტეინის ფირებში იმობილიზებული სპილენძის (Cu^{2+}) იონების მონაწილეობით მიმდინარე ელექტრონული გადასვლების მექანიზმები. დასახელებული, ნანომეტრის სისქის (ფაქტობრივად, 2D განზომილების მქონე), კომპოზიტური სისტემები შესაძლებელია განხილული იყოს, როგორც სპილენძის იონის შემცველი, ჟანგვა-აღდგენითი ფუნქციის მქონე (“რედოქს-აქტური”) გლობულური ცილების (მაგ., აზურინი, ლაკაზა, ცერულოპლაზმინი და სხვა) მოდელები. სხვადასხვა ავტორების მიერ ციკლური ვოლტამპერომეტრიის მეთოდის გამოყენებით ადრე მიღებული მონაცემების თანახმად, L-ცისტეინის ფირებში იმობილიზებული Cu^{2+} იონების Au ელექტროდებთან ელექტრონების მიმოცვლა როგორც წესი, ხორციელდება ე.წ. სტატისტიკურად “იზოლირებული” ერთელექტრონიანი ($n = 1$) გადასვლების მექანიზმის საშუალებით, სადაც „მოდრავ“ ელექტრონებს შორის არ არსებობს კორელაცია (საერთო პროცესში ისინი სტატისტიკურად დამოუკიდებლად მონაწილეობენ).

ჩვენი კვლევების შედეგად გაირკვა, რომ L-ცისტეინის ფირებში იმობილიზებული Cu^{2+} იონების მაღალი ზედაპირული კონცენტრაციის პირობებში, სპილენძის იონებს შორის შესაძლებელია გაჩნდეს გარკვეული (სავარაუდოდ, ანტიფერომაგნიტური) ურთიერთქმედება, რაც განაპირობებს 2D განზომილების ფირებში ნანომეტრის ზომის „ახალი ტიპის“ (კოოპერატიულად აქტიური) კლასტერების თანდათან ჩამოყალიბებას, რის შედეგადაც შესაძლებელი ხდება შესაბამისი რაოდენობის ($n = 4, 6, 10$, ან მეტი) ელექტრონის ერთდროული, კოჰერენტული გადასვლები (მამასადამე, ორმხრივი მიმოცვლაც). ექსპერიმენტულად ეს მოვლენა გამოიხატება ტიპური „ერთელექტრონიანი“ ვოლტამეტრული სიგნალის (განიერი პიკები) სავარაუდოდ „მრავალელექტრონიან“ სიგნალად (ბევრად უფრო ვიწრო და კარგად გამოკვეთილი პიკები) თანდათანობით გარდაქმნაში. შესაბამისად, ვინაიდან იმობილიზებული Cu^{2+}

იონების საერთო რაოდენობა არ იცვლება, ექსპერიმენტული მრუდებიდან გამოთვლილი “აქტიური“ მრავალელექტრონიანი კლასტერების კონცენტრაცია უკუპროპორციულია სინქრონულად გადასული ელექტრონების რიცხვისა (n).

ორგანოზომილებიან სპინტრონიკაში ერთერთი მნიშვნელოვანი საკითხი არის ფენათა შორის წარმოქმნილი კვაზიექსიტონური, ბოზე-აინშტაინის ტიპის კონდენსატი, რომელიც შესაძლებელია თანაარსებობდეს უშუალოდ ერთ ფენაში წარმოქმნილ ბოზე-აინშტაინის მსგავს კონდენსატთან ერთად. ბოლო ორ ათწლეულში მიღებულ ექსპერიმენტული აღმოჩენების შედეგად, ნათელი ხდება, რომ „შეპირაპირების ეფექტის (proximity effect)“ შედეგად ყალიბდება თითოეულ ფენაზე არსებულ სტრუქტურებს შორის ორ კვანტურ მდგომარეობას შორის ურთიერთქმედება, რომლის შედეგად მიიღება კვაზი ექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატი, ან უფრო ხშირ შემთხვევაში, სავარაუდოდ ყალიბდება კონდენსატის ფრაგმენტები ოთახის ტემპერატურის მახლობლად. ამგვარი კვანტური მდგომარეობების არსებობის შედეგად, გარეშე მაგნიტური და/ან ელექტრული ველის ცვლილებით, შესაძლებელია მივიღოთ ატომური გარჩევითობისა და მგრძნობიარობის მქონე ფენა. თანამედროვე ორგანოზომილებიანი სპინტრონიკისა და მისი მომიჯნავე მიმართულებებისათვის მნიშვნელოვანია მიიღებოდეს ისეთი თანამედროვე ორგანული/არაორგანული ტიპის ნივთიერებები, რომლებზეც შესაძლებელი იქნება კვაზი ექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის მიღება. სპინტრონული მოვლენების შესწავლა და კვლევა (მათი დამოკიდებულება ისეთ ფაქტორებზე როგორებიცაა ფენათაშორის პოტენციალი, ტემპერატურა, წნევა, და ა.შ) ხორციელდება ძირითადად ე.წ „მშრალი“, (ელექტრული წრედი) ტექნიკის გამოყენებით, სადაც დენისა და ძაბვის გასაზომად გამოიყენება ორი ან რამდენიმე ელექტროდის კონფიგურაცია (ელექტროდები პირდაპირაა დაკავშირებული შესაბამის ფენებთან). განსხვავებით მშრალი სისტემისგან, ე.წ „სველი“ სისტემა შედგება ელექტროლიტში მოთავსებული სამელექტროდიანი სქემისაგან და იგი (რამდენიმე შემთხვევის გამოკლებით) იშვიათად გამოიყენება სპინური მაგნიტური მოვლენების კვლევისათვის და სავარაუდოდ არასდროს გამოყენებულა მუხტების კოჰერენტული გადასვლის, ან მიმოცვლის შესასწავლად. სამელექტროდიანი სისტემისა და არაინვაზიური

ელექტროლიტის გამოყენებამ, შესაბამისად კარგად დამუშავებული, მრავალმხრივი თეორიული მხარდაჭერით შესაძლებელია მოგვცეს დიდი უპირატესობა აღნიშნული საკითხის კვლევაში. აქ აუცილებლად აღსანიშნავია, რომ მოცემული სამუშაოს მიზანი არ და ვერ წარმოადგენს ზემოთ ჩამოთვლილი ორი მიმართულების ურთიერთშერწყმის მცდელობას, არამედ ეს არის ამ ორ მიმართულებას შორის ხიდის გადების მცდელობა მათი შემდგომი სინთეზისათვის.

ჩვენ განვიხილავთ ძაბვით განპირობებული ორგანოზომილებიან სპინტრონიკის ორი ურთიერთდაკავშირებული ქვემიმართულებას რომელიც მოიცავს: 1) ორფაზიანი პროცედურის შედეგად ახალი, ატომარული გარჩევითობის მქონე უნიკალურად მომუშავე, ჰიბრიდული ბიოორგანული/არაორგანული ნანომეტრის ზომის ფირის აწყობას, რომელსაც შეეძლება მრავალელექტრონიანი გადასვლების ფუნქციის შესრულება და 2) ინოვაციური, სპინტრონიკისათვის ნაკლებად ტრადიციული, ელექტროლიტის შემცველი, ე.წ „სველი“, სამელექტროდიანი ელექტროქიმიური მოწყობილობას, რომელსაც შეუძლია სწრაფი სკანირების ვოლტამეტრული სიგნალის მიღება, ელექტროდზე ადსორბირებული ელექტროაქტიური სახეობების, ერთ ელემენტარულ აქტში კოჰერენტულად გადასული ელექტრონების რიცხვის დათვლა და ა.შ. ჩვენ აგრეთვე ვცდილობთ სიღრმისეულად გამოვიკვლიოთ მარკუსის თეორიაზე დაყრდნობით, მრავალი ელექტრონის კოჰერენტულად გადასვლის ფიზიკური მექანიზმი. ყოველივე ზემოთ ჩამოთვლილი საშუალებას გვაძლევს ფუნდამენტურად შევისწავლოთ სპინური მაგნიტურ-ელექტრული მოვლენები და შევქმნათ ახალი, ჰიბრიდული, ორგანული/არაორგანული, ორგანოზომილებიანი, ორშრიანი კავშირები, რომელიც მოგვცემს ინფორმაციის, ენერგიის შესანახვისა და ნანონაწილაკების გადატანის ახალ შესაძლებლობებს.

Abstract

Our scientific group's aim is to study the mechanism of processes that take place in the biological and model (biomimetic) systems at the atomistic level. This presentation describes experimental disclosure of an unusual electron exchange phenomenon occurring between the Cu^{2+} ions immobilized within the gold deposited L-cysteine self-assembled monolayers (SAMs), on the one hand, and the supporting gold electrode itself, on another. The current nanometer-thick composite systems may be considered as the models of the redox-active globular proteins containing single or several copper ions such as laccase, azurin, ceruloplasmin etc. According to the experimental data published by various authors, which were obtained, in particular, by the cyclic voltammetric method, electron exchange involving the Cu^{2+} ions and gold electrode occurs usually through the single, statistically isolated electron transfer ($n = 1$) mechanism, in which there is no electronic correlation among the Cu^{2+} ions, hence they participate in a statistically independent manner throughout the whole process.

Our studies revealed, that among the L-cysteine immobilized copper ions some interaction may emerge at the high surface concentration of the Cu^{2+} ions, presumably leading to the formation of two-dimensional nanometer-thick clusters of Cu^{2+} centers acting as a single entity. Hence, numerous electrons (e.g., $n = 4, 6, 10$, etc.) may be transferred synchronously. The overall phenomenon shows up as a transformation of the single electron voltammetric signal (broad peaks) into multi electron voltammetric signal (narrow peaks). Furthermore, as the overall number of the immobilized redox-active Cu^{2+} ions does not change, the concentration of the active multi electron clusters are inversely proportional to the number of the synchronously transferred electrons.

Perhaps the most substantial and robust, therefore, impressive physical issue encountered throughout of 2D spintronic field is the inter-layer quasi-excitonic BE condensation which may coexist with the intralayer BE condensation phenomenon as well. In light of all the experimental

findings of past two decades, it becomes rather obvious that thanks to the above- listed several interfacial quantum phenomena, and essential satisfaction of minimal topological requirements, the resulting “proximity effect” eventually leads to the formation and possible subsequent interplays (between different quantum phases) of counterpart layered structures harboring the BE condensate ideally as a whole, or in most practical cases, just the condensate islands/fragments (domains), latter - even around the room-temperature conditions. Thanks to the emergence of this kind of quantum states, further tuning/switching of atomically defined layered structures regarding their magnetic properties, e.g., through the variation of external fields may become readily possible. However, in light of abovementioned universal character of physical ability to emerge in very different kinds of layered combinations, the search of new materials, novel type organic/inorganic hybrids that may harbor electron/hole BE condensate, seems to be the most important task of a contemporary 2D spintronics and the adjacent fields. As to the methodological aspects of experimental disclosing and scrutiny for spintronic occurrences and testing of their controllability via external gating/tuning or triggering factors (such as circuit voltage, temperature, pressure, electrical and magnetic fields , etc.), traditionally, these were massively tackled by exploiting through the “dry” cell/circuit techniques, in which the current-voltage measurements using two or multiple-electrode configurations (with all the electrodes kept in a direct contact with the sample layers), were and still are among the basic experimental routines. Quite in contrary, the “wet” cell technique operating with three-electrode configuration scheme (along with practicing of the electrolyte component – working as an electric field carrier,), traditionally overwhelmingly relies on the current-voltage recordings, however except few cases, rarely was involved in detection of spin-related magnetism issues and probably never for coherent spin transport or exchange. Yet, involvement of the three-electrode configuration along with the non-invasive electrolytic milieu (forming the ion-enriched liquid or solidified glassy environmental conditions), along with the involvement of well-elaborated, versatile theoretical support, may offer several doubtlessly advantageous conditions. It should be mentioned, that the aim of this work is not to unify these two branches of science, but to lay bridge between them for further synthesis.

we report on the unprecedented extension of a voltage-gated 2D spintronics, in two interrelated directions, encompassing: 1) Design of a novel, uniquely functioning, atomically well-defined hybrid bioorganic/inorganic bilayered sub-nanometer thick films, accomplishable through the two-stage self-assembling procedure, predisposed to the further thermally-induced soft-tuning to the voltage-gate-switchable coherent multi-electron/hole redox exchange functionality and 2) Innovative application of a less traditional (for spintronics) electrolyte-based (“wet”) electrochemical device (operating with a cell of the three-electrode configuration), capable of the fast-scan cyclic voltammetry (CV) signal recording, furnished with the adequate signal processing technique capable of counting the amount of redox sites on the electrode, concentration of electro-active species adsorbed on the electrode, number of electrons/holes coherently transported (exchanged) in a single elementary step. We also offer an attempt of the further in-depth, yet tentative cross-analysis of the intrinsic physical mechanism of a coherent inter-layer multi e/h exchange through the combined model based on the extended/generalized Marcus charge-transport theories. We believe that this tentative effort opens new prospects for both, the fundamental understanding of collective spin-implicated (spintronic) magnetoelectrical phenomena, as well as the design of novel hybrid organic/inorganic bilayered 2D junctions, opening new opportunities for the information and energy storage and transport nanotechnologies

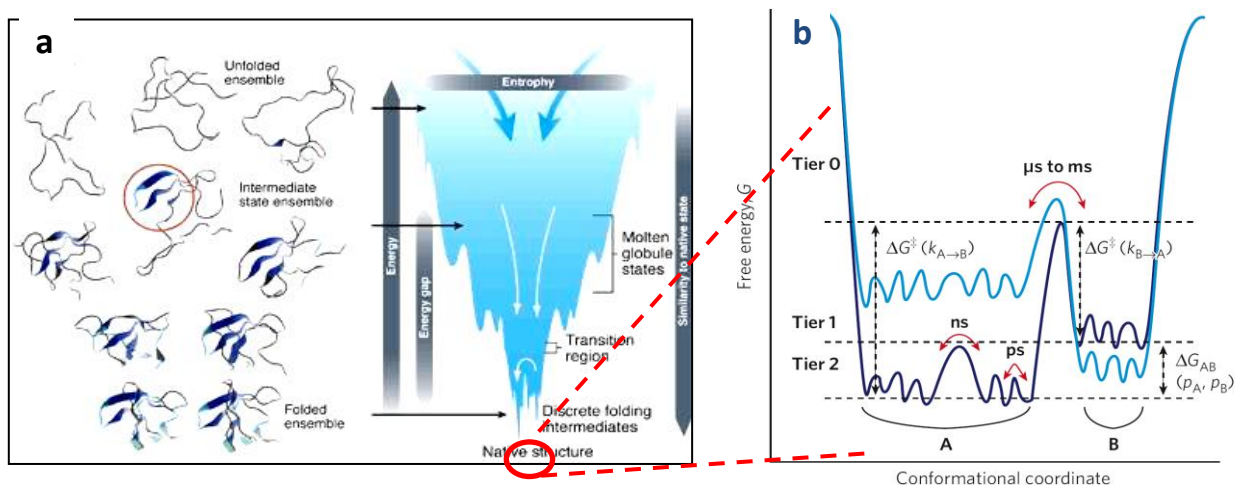
შინაარსი

ანოტაცია.....	3
Abstract.....	6
1.შესავალ.....	11
2. ლტერატურის მიმოხილვა.....	21
2.1. თეორიული წარმოდგენები ბიომოლეკულური და ბიომიმეტიკური ფაზათაშორისი ელექტრონის გადასვლების ფიზიკური მექანიზმების შესახებ.	21
2.1.1. ძირითადი ცნებები და ფორმულები.	21
2.1.2 ტემპერატურის, სიბლანტისა და წნევის გავლენა.	26
2.2. ციკლური ვოლტამეტრიის მეთოდი, როგორც ინტერფაზური ელექტრონული გადასვლების ფიზიკური მექანიზმების შესწავლის საშუალება; ადრე მიღებული შედეგების მიმოხილვა.	28
2.2.1. ციკლური ვოლტამეტრია და თვითაწყობადი მონოშრეები (SAM) - ზოგადი აღწერა ...	28
2.2.2. ელექტრონის გადასვლები (მიმოცვლა) თავისუფლად დიფუნდირებადი რედოქს-აქტიური რეაგენტების შემთხვევაში (დაუფარავ და SAM-ით მოდიფიცირებულ ელექტროდებზე). ციტოქრომ C-ს მაგალითი.....	33
2.2.3. ელექტრონის გადასვლები SAM-ით მოდიფიცირებულ ელექტროდებზე იმობილიზებული რედოქს-აქტიური რეაგენტების შემთხვევაში. აზურინის მაგალითი.....	38
3. მიღებულ შედეგები და მათ განხილვა.....	41
3.1. ექსპერიმენტის ჩატარების ტექნიკური დეტალები.	41
3.2. სპილენძის იონების დაბალი ზედაპირული კონცენტრაციის დანაფარების მიღების მეთოდი; ადრე მიღებული შედეგები.....	42
3.3. Au/L-Cys/Cu ^{2+/+} ის ორფენოვანი სისტემის ელექტრონების მიმოცვლის უჩვეულოდ ვიწრო კონფიგურაციული ვოლტამეტრული სიგნალის მიღება.	45
3.4. უჩვეულოდ ვიწრო კონფიგურაციული სიგნალის ანალიზი და მისი დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე.	50
3.5 რეკონსტრუირებული გლობულარული ცილის ფიზიკური თვისებები. ხარის შრატის ალბუმინის შემთხვევა.....	63
3.5.1 ექსპერიმენტის ჩატარების დეტალები.....	65

3.5.2 შედეგები და მათი ანალიზი.....	65
4.შედეგები და დისკვანები.....	69
5.გამოყენებულ ლიტერატურა.....	71
სადსერტაციონაშრომის ფრგლებში გამოყვეყნებულ სამეცნიერონაშრომების ჩამონაფალ:.....	78

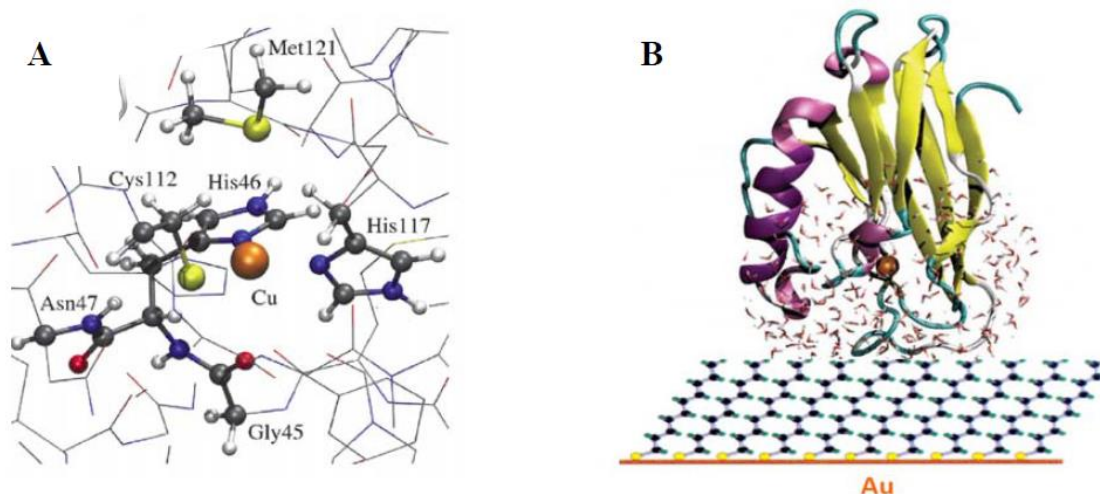
1. შესავალი

ბიომოლეკულური პროცესების, მათ შორის კვანტური ნაწილაკების (ელექტრონის, პროტონის) გამოკვეთილი მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციათა მექანიზმები, გამოირჩევა განსაკუთრებული მრავალფეროვნებით. ამ მექანიზმების ფიზიკური ბუნების შესწავლას მოლეკულურ დონეზე კაცობრიობისთვის უდიდესი მნიშვნელობა აქვს, როგორც ცოცხალი ბუნების ზოგადი შემეცნების, ისე პრაქტიკული (თანამედროვე მედიცინისა და ნანო-ბიოტექნოლოგიების შემდგომი განვითარების) თვალსაზრისით. უკანასკნელი ოთხი ათწლეულის განმავლობაში ჩატარებულმა გამოკვლევებმა ცხადყო, რომ ბიომოლეკულური პროცესები, რომლებიც ცოცხალ ორგანიზმებში იმართება მაკრომოლეკულური მანქანების – კატალიზურად აქტიური ცილების მიერ, როგორც წესი, ხორციელდება ამ უკანასკნელთა კონფორმაციული თავისუფლების ხარისხების მნიშვნელოვან ფლუქტუაციურ ტრანსფორმაციათა მონაწილეობით, რომლებიც, თავის მხრივ, არსებით კორელაციაში იმყოფებიან ამ მაკრომოლეკულების თერმოდინამიკურ სტაბილობასთან (იხ. სურ. 1). მიუხედავად იმისა, რომ აქ უკვე გამოვლენილია ბევრი მნიშვნელოვანი კანონზომიერება, ამ ფუნდამენტური მიმართულების მრავალი ასპექტი ბუნდოვანი რჩება და სრულყოფილი გაგებისთვის მოითხოვს ახალ დიდ ძალისხმევას. ამასთან ერთად, მოცემული პრობლემა არსებითად ინტერდისციპლინურია როგორც დარგობრივ, ისე ქვედარგობრივ დონეზე.



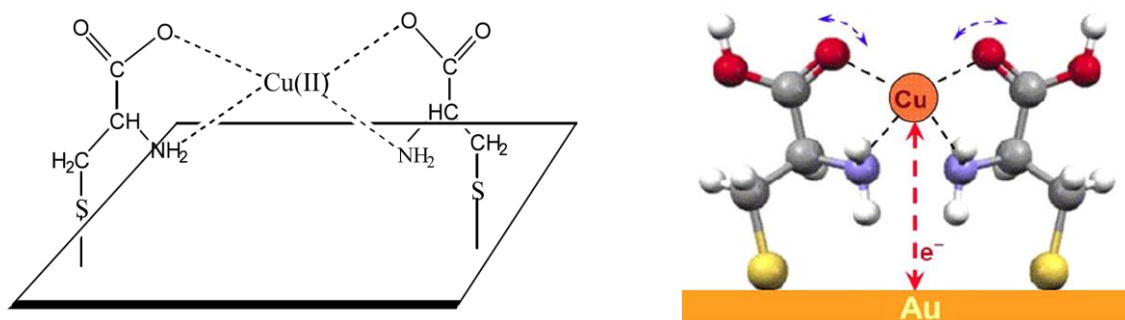
სურ. 1. (a) ბიომოლეკულათა (გლობულური ცილების) კონფორმაციული მდგომარეობების და ფლუქტუაციური დინამიკის იერარქიული მოწყობის სქემატური გამოსახულება; (b) ბიომოლეკულის ფუნქციური აქტივობის რელევანტური ფლუქტუაციური დინამიკის გადიდებული სურათი შესაბამისი მახასიათებელი დროს მითითებით.

დაწყებული 2000 წლიდან, ფიზიკა-ქიმიის მეცნ. დოქტ. დიმიტრი ხოშტარიას თაოსნობით დაიგეგმა და მისი სამეცნიერო ჯგუფის უშუალო მონაწილეობით, ამერიკელ, გერმანელ და იტალიელ კოლეგებთან ერთობლივად, განხორციელდა ინოვაციური ვოლტამპერული კინეტიკური კვლევები კომპლექსური ნანოკომპოზიტური სისტემების გამოყენებით, რომლებშიც ჟანგვა-აღდგენითი ფუნქციის მქონე მოდელური კომპლექსნაერთები (რკინის ჰექსაციანიდი, რუთენიუმის ჰექსამინი, ფეროცენი და გლობულური ცილები (ციტოქრომი *C*, აზურინი, მიოგლობინი) სხვადასხვა რეჟიმში (აბსორბირებული მდგომარეობა, თავისუფალი დიფუზია) რეაგირებდნენ თვითორგანიზებადი ორგანული (ალკანთიოლური) ელექტრო-გაუმტარი ფირებით (ე.წ. SAM-ებით) დაფარულ მეტალის ელექტროდთან იხ. **სურ. 2**. ამ მიდგომის გამოყენებით, პირველად მსგავსი კვლევების ისტორიაში, წინასწარ გაკეთებული პროგნოზის თანახმად, ექსპერიმენტულად იქნა გამოვლინილი არსებითად უწყვეტი გადასვლა ელექტრონის მიმოცვლის კვანტურ და სტოქასტურ მექანიზმებს შორის (იხ. ქვევით). პირველ რიგში, ამ შრომების მიზანს წარმოადგენდა კინეტიკური მექანიზმების იდენტიფიკაციის და მათ შორის ურთიერთგარდასახვის პრობლემების გაშუქება.



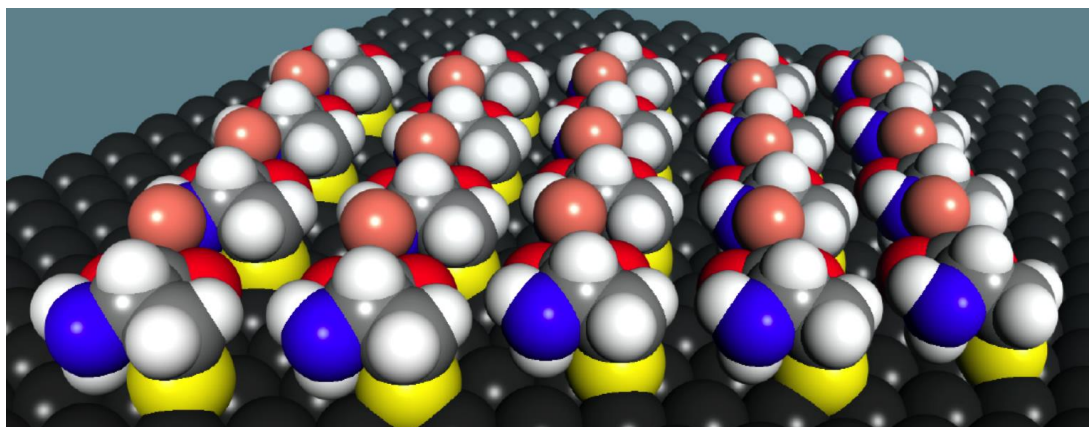
სურ. 2. (A) ჟანგვა-აღდგენითი ფუნქციის მქონე ცილის – აზურინის აქტიური ცენტრის აგებულება. რედოქს-აქტიური სპილენძის იონი აღნიშნულია ღია ყავისფერი სფეროთი; ასევე ნაჩვენებია მისი უახლოესი გარემოცვა - ცილის Met121, Cys112, His117 და His46 ამინომჟავების ნაშთები და შესაბამისი ჯგუფების გოგირდის (ორი) და აზოტის (ორი) უშუალოდ მაკოორდინირებელი ატომები. (B) SAM-ით დაფარულ ოქროს ელექტროდზე აბსორბირებული აზურინისა და სპილენძის იონის მოდელი.

ჩვენი სამეცნიერო ჯგუფის ფუნდამენტური კვლევების ძირითადი სტრატეგიული მიზანია სიღრმისეულად გავერკვეთ ბიოლოგიურ პროცესების ფიზიკურ მექანიზმებში ატომარულ დონეზე. რიგ შემთხვევებში, დაუფარავ ან სხვადასხვა ტიპის SAM-ებით დაფარულ ელექტროდზე მიმდინარე ბიოლოგიურ პროცესთან “მიმსგავსებული” (ბიომიმეტიკური) ელექტროდული პროცესები შეიძლება მივიჩნიოთ ბიოლოგიური ელექტრონის გადასვლების (ანუ, უფრო მეტად კომპლექსური) პროცესების შედარებით უფრო გამარტივებულ მოდელებად, მაგრამ ტიპური რედოქს-აქტიური კომპლექსები (როგორებიცაა, მაგალითად, რკინის ჰექსაციანიდი ან რუთენიუმის ჰექსამინი), რომლებიც ხასიათდებიან აქტიურ მეტალთან “ხისტად” დაკავშირებული მაკოორდინირებელი სფეროს არსებობით, შესაძლებელია არ იყოს მართებული გზა ადექვატური მოდელირების მოსახდენად. რედოქს ცილისთვის, კერძოდ, აზურინისთვის (იხ. **სურ. 2**), ადექვატური მოდელის შერჩევის მიზნით, დ. ხოშტარიამ და თანამშრომლებმა გამოიყენეს სისტემა, რომელშიც Cu^{2+} იონი, როგორც ელექტრონის მიმოცვლაში მონაწილე ბირთვი, პირადაპირ იყო დაკავშირებული ოქროს ელექტროდზე დაფენილ L-ცისტეინის (L-Cyst) ამინომჟავის მოლეკულებისგან თვითაწყობილი SAM-ის აქტიურ (ლიგანდურ) ჯგუფებთან, (Khostariya et al., 2015). **სურ. 3.**



სურ. 3. ოქროს ელექტროდზე დაფენილ L-ცისტეინის (L-Cyst, $C_3H_7NO_2S$.) ამინომჟავის ცვიტერ-იონური მოლეკულებისგან თვითაწყობილ ფირებში “ჩაჭერილი” Cu^{2+} იონის ორი განსხვავებული სქემატური გამოსახულება.

SAM-ების შექმნის ტექნოლოგიის განვითარებამ საშუალება მოგვცა შევისწავლოთ ბიომოლეკულურ და ბიომიმეტიკურ სისტემებში ელექტრონის გადასვლების თეორიული თუ პრაქტიკული საკითხები და დავსახოთ შესაძლებლობები რედოქს-აქტიური „ბიოინსპირირებული“ კომპოზიტების პრაქტიკულად შეუზღუდავი მრავალფეროვნების შექმნისათვის, როგორც SAM-ების შემადგენლობის (შუალედური და დამაბოლოებელი ჯგუფების), ასევე მათი სისქისა და მომიჯნავე ელექტროლიტის ფაზის შემადგენლობის ვარირების გზით. თანამედროვე სამეცნიერო მიღწევების მიმოხილვა ნათელს ხდის, თუ როგორ შეუძლია თანამედროვე ვოლტამპერულ მეთოდოლოგიებს, სხვა ექსპერიმენტულ მიდგომების გამოყენების პარალელურად, შეიტანოს წვლილი ინოვაციური ნანოტექნოლოგიების განვითარებაში.



სურ. 4. ოქროს ელექტროდზე დაფენილ L-ცისტეინის ამინომჟავის ცვიტერ-იონური მოლეკულებისგან თვითაწყობილ ფირებში “ჩაჭერილი“ Cu^{2+} იონებისგან შემდგარი ნანოსტრუქტურის, 15-იონის მონაწილეობით წარმოშობილი კლასტერი. ოქროს პლატფორმა გამოსახულია შავი ბურთულებით, გოგირდის ატომები - ყვითელი, წყალბადის ატომები - თეთრი, აზოტის ატომები - ლურჯი, ჟანგბადის ატომები - წითელი, ხოლო თვით სპილენძის იონი - ღია ყავისფერი ბურთულებით.

მკვლევარებმა, რომელებიც შეისწავლიდნენ ელექტრონის გადასვლის სიჩქარის დამოკიდებულებას SAM-ის სისტეზე, დაადგინეს, რომ არაადიაბატური მექანიზმი, ანუ ელექტრონის ტუნელირება, არის მაკონტროლებელი მექანიზმი ელექტრონის გადასვლისა დიდ მანძილებზე. ზღვრულ შემთხვევაში, თეორიული გამოთვლები გვიჩვენებს, რომ გადასვლის სიჩქარის მუდმივა $k_{ET(NA)}$ ექსპონენციურად ეცემა ელექტრონის გადასვლის მანძილის ზრდასთან ერთად (Waldeck et al., 2011):

$$k_{ET(NA)} \propto \exp \left[-\beta(R_e - R_o) \right] \quad (1)$$

სადაც R_e არის ელექტრონის გადასვლის მანძილი, R_o არის რედოქს აქტიურ წყვილისა და ელექტროდის მაქსიმალური ურთიერთდაახლოების მანძილი. β არის სისტემის მახასიათებელი პარამეტრი, რომელიც უმრავლეს განხილულ შემთხვევებში არის ერთი ანგსტრემის რიგის.

რაც შეეხება მოკლე მანძილებზე ელექტრონის გადასვლის მექანიზმების პრობლემას (დაუფარავ და/ან თხელი ფირებით დაფარულ ელექტროდებზე), ეს დიდი ხნის განმავლობაში წარმოადგენდა საკმაოდ საკამათო საკითხს. თანამედროვე ინტერპრეტაცია ეყრდნობა ელექტრონის გადასვლის თეორიის განზოგადოებულ ვერსიას, რომლის თანახმად რეაქციის მექანიზმის ცვლილება დაკავშირებულია ელექტროდისა და მორეაგირე ნაწილაკს შორის მანძილის ცვლილებით. გარკვეული მოდელური სისტემები საშუალებას იძლევა შევქმნათ SAM ის სისტეის ცვალებადობის ხარჯზე, კერძოდ სქელი და თხელი ფირების გამოყენებით (შესაბამისად სუსტი და ძლიერი ურთიერთქმედების განხორციელებით) და არსებითად მსგავსი სისტემების თანამიმდევრობის გამოყენებით,

აღმოვაჩინოთ ორი, შინაგანად განსხვავებული ფიზიკური მექანიზმი. თუ ჩავთვლით, რომ ელექტრონის გადასვლის პროცესი არის მხოლოდ ერთი ბარიერის გადალახვის მოვლენა, მაშინ ელექტრონის გადასვლის კინეტიკას შეუძლია გვაჩვენოს დამოკიდებულება გარემოს დინამიკასა და ხახუნს შორის, რომელთაგან ერთერთი ხდება სიჩქარის განმსაზღვრელი მოვლენა. ამ ზღვარში სიჩქარის მუდმივა გამოისახება, როგორც:

$$k_{ET(DC)} \propto v_{eff} \quad (2)$$

სადაც v_{eff} არის გარემოს რელაქსაციის ეფექტური სიხშირე, ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვისას. ნებისმიერ შემთხვევაში ბარიერის გადალახვისას “ხახუნის” კონტროლი გარემოს მიერ მოქნილ მატერიის შემთხვევაში, პირდაპირ ნიშნავს სიბლანტის კონტროლს, რადგან იგივე რელაქსაციური პროცესი პასუხისმგებელია როგორც ელექტრონის გადასვლის მოვლენაზე, ასევე ბლანტ დინებაზე. ეს გარემოება აღიწერება როგორც:

$$k_{ET(DC)} \propto \eta^{-\delta} \quad (3)$$

სადაც η არის დინამიკური სიბლანტე, ხოლო δ არის მოცემული სისტემისათვის დამახასიათებელი ემპირიული პარამეტრი, რომელიც იღებს მნიშვნელობებს 0 დან 1 მდე. ეს დამოკიდებულება მიუთითებს ელექტრონის გადასვლების “ხახუნით” კონტროლის მექანიზმზე, ოღონდ იმ შემთხვევაში თუ მექანიზმი არ არის გართულებული დიფუზიური სტადიით, კონფორმაციული გარდაქმნებით ან პროტონის გადატანასთან შეუღლებით (Waldeck et al., 2011).

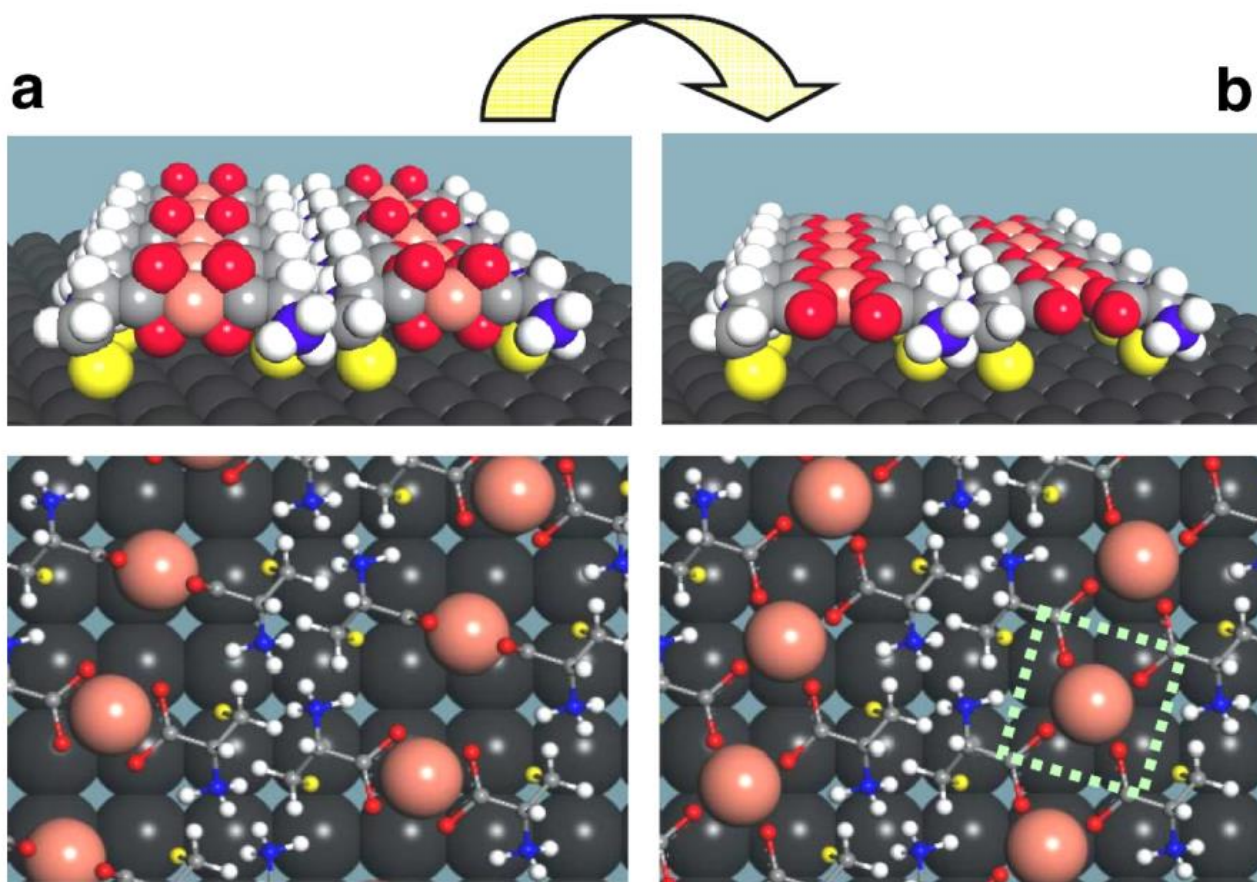
თანამედროვე ორგანოზომილებიანი სპინტრონიკა (სპინური ელექტრონიკა) ინტერდისციპლინური მეცნიერების დარგია, რომელიც ძირითადად შეისწავლის „სველ“ და „მშრალ“ ქიმიურ უჯრედში არსებულ ატომური გარჩევითობის მქონე ნანოკავშირების ფუნქციონირებას (Bader et al., 2010; Bisri et al., 2017; Fiebig et al., 2005., Wang et al., 2019; Weisheit et al., 2007). მეცნიერული თვალსაზრისით მნიშვნელოვანი და საინტერესო

საკითხი არის კოჰერენტული, სპინური ელექტრულ-მაგნიტური მოვლენების კვლევა დაკავშირებული ფენათაშორისი, შიდაფენოვან ბოზე-აინშტაინის მსგავს კონდენსატის ჩამოყალიბებისთან. (Eisenstein et al., 2004; 2014; Snoke et al., 2002; 2011; Moon et.al 1995). კოჰერენტული, მრავალელექტრონიანი გადასვლების მოვლენის კვლევა დაწვრილებითაა შესწავლილი ე.წ „მშრალ“ სისტემებში (კვაზი ჯოზეფსონის ფენათაშორისი მიმოცვლა (Chaves et al., 2019; Tartakovski., 2020; Demokritov et al., 2006; Demidov et al., 2008; Borisenko et al., 2020). „სველი“ სისტემები, რომლებიც ერთგვარად პრივილეგირებულ მდომარეობაშია, რადგან შესაძლებელია უამრავი მეთოდი გამოვიყენოთ მათი თვითაწყობისათვის, ძირითადად ფოკუსირდებიან სპინთან დაკავშირებულ მოვლენებზე, (ბატარეების შექმნა, ენანტიომერული სელექცია და ხირალობა) და არ განიხილავენ მასში ფენათაშორის ბოზე-აინშტაინის მსგავს კონდენსატის ჩამოყალიბებასა და ელექტრონების კოჰერენტულ გადასვლებს (Carmeli et al., 2003; Vager et al., 2004; Vericat et al., 2010). აღნიშნულ ნაშრომში წარმოდგენილია სველ სისტემებში ოქროს თვითაწყობადი კავშირების მაგნიტური ურთიერთქმედებების შესასწავლად ჩატარებული პირველი კვლევები. ზემოთაღნიშნული მრავალელექტრონული გადასვლის მოვლენა გამომდინარეობს ჯოზეფსონის ტუნელირების ეფექტიდან, რომელიც პირველად აღმოაჩინეს გაცილებით სქელ კავშირებში, ელექტროდების გამოყენებით, რომელთაც ჰქონდათ ზეგამტარობის თვისებები (მეტალები კრიოგენულ ტემპერატურაზე (Josephson.,1974). უკანასკნელი რამდენიმე ათწლეულის განმავლობაში ტექნოლოგიური და თეორიული პროგრესის შედეგად შესაძლებელი გახდა ფენათაშორისი დიელექტრიკული ფენის სუბნანომეტრის, ატომარულ ზომამდე შემცირება, რამაც გამოიწვია ტემპერატურული დიაპაზონის ზრდა და შესაბამისად აღნიშნული მოვლენის კვლევა ოთახის ტემპერატურაზე. კოლექტიური სპინური ურთიერთქმედებების შესწავლა ძირითადად ხორციელდებოდა მშრალი ელექტროქიმიური უჯრედის გამოყენებით, ელექტრულ წრედში ძაბვის ცვლილების მეშვეობით (Eisenstein et al., 2019). თუმცა ადრეული დაკვირვებები შეზღუდული იყო, რადგან ორფენოვან სისტემებში ფენათაშორისი მანძილი მერყეობდა რამდენიმე ათეულიდან რამდენიმე ასეულ ნმ მდე. 2000 იანი წლების დასაწყისში ორფენოვან

კავშირებში ფენათაშორისი დიპოლური კვაზიექსიტონური ბოზე აინშტაინის მსგავსი კონდენსატის ჩამოყალიბების მოვლენის შესახებ უკვე არსებობდა ნათელი წარმოდგენა და ხედვა მომავალი სპინტრონული აღმოჩენებისა, ოთახის ტემპერატურაზე, ატომური გარჩევითობის მქონე ორფენოვან მოწყობილობებში, რომლებიც ერთმანეთისაგან დაშორებული იყო 1-2 ნმ სისქის დიელექტრიკით (Min et al., 2008). რამდენიმე ატომის ზომის სისქის ფენოვანი ნივთიერებები განხილული იყო როგორც კვაზი ექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის მატარებელი ორგანოზომილებიანი ნივთიერებები როგორებიცაა მეტალის ფირები, გრაფენი, მეტალის ოქსიდები (კუპრატების ჩათვლით, რომლებიც მაღალტემპერატურული ზეგამტარის ძირითადი შემადგენელი), გარდამავალი მეტალების ჰალკოგენიდები, კარბიდები, ნიტრიდები, ზოგიერთი ჰიბრიდული ორგანული და არაორგანული ფირები. ეს მრავალფეროვნება მიუთითებს საკმაოდ ზოგად, ორგანოზომილებიანი სისტემისათვის დამახასიათებელ მოვლენაზე, რომელიც თავის მხრივ შედგება ისეთ ფიზიკური კომპონენტებისაგან, როგორებიცაა შეპირაპირების ეფექტი, შიდაფენოვანი და ფენათაშორისი სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედება (inter/ intra-layer spin – orbit coupling), ორბიტალების ჰიბრიდიზაცია და რეჰიბრიდიზაცია. ორგანოზომილებიან სისტემებში კვაზი ექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის წარმოქმნა კარგად აღიწერება კოსტერლიც-ტაულუსის გადასვლის თეორიით. ამ შემთხვევაში ნაწილაკთა ფაზური კოჰერენტულობა ჩნდება, თუმცა უსასრულო მანძილზე არ ნარჩუნდება. კვაზიექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის ჩამოყალიბებისა და კოსტერლიც-ტაულუსის ფაზური გადასვლის ფიზიკური საფუძველი ერთიდაიგივეა: ბოზონები არიან ერთიდაიგივე კვანტურ მდგომარეობაში, რაც იწვევს სპონტანურ ფაზურ კორელაციას (კოჰერენტულობას).

ამ მოვლენის სველ ელექტროქიმიური უჯრედში ციკლური ვოლტამეტრიის გამოყენებით (სამელქტროდიანი სისტემა, თვითაწყობადი ფირი, ძაბვის კონტროლი) კვლევა არის არაინვაზიური და ეკონომიური მეთოდი. სველ ქიმიურ უჯრედში თვითაწყობად სისტემებს შორის შეგვიძლია გამოვყოთ Au/L-Cys/Cu^{2+/+}, რომელსაც გააჩნია ჟანგვა-აღდგენითი თვისებები. ამ სისტემის სტანდარტული, არაკოჰერენტული, ერთელექტრონიანი გადასვლების ვოლტამეტრული მახასიათებლები სისტემატიურად

იყო შესწავლილი, რომლის შედეგებიც მიუთითებდა ფენებზე მუხტის გადამტანთა ფერმის განაწილებასა და ელექტრონების სტატისტიკურად დამოუკიდებელ გადასვლებზე (Khostariya et al., 2003; 2006; 2009; 2010; 2013). Au/L-Cys/ Cu^{2+} ის კომპიუტერული ანალიზის შედეგები წამოდგენილია სურათზე №5. სპინტრონული თვალსაზრისით, შეგვიძლია ვთქვათ, რომ გვაქვს ორი ფენა Au-S და $\text{Cu}[\text{O}]^{6-}_4$, რომლებს შორისაც არის მოთავსებული 3 Å ის სისქის L-Cys ის CH_2 - ფრაგმენტებისგან დამზადებული დიელექტრიკი. აღსანიშნავია, რომ ორივე ფენას აქვს საკმაოდ რთული ბუნება და მათი ინდივიდუალური მაგნიტური თვისებები შესაძლებელია იყოს იერარქიულად უფრო დაბალ საფეხურზე მდგომი კომპონენტების სინთეზის შედეგი. Au-S- ფენის ფრაგმენტებს, ანუ ცალკე ოქროსა და ცალკე გოგირდის ატომებისაგან შემდგარ ფენებს არ ახასიათებთ მაგნიტური თვისებები, თუმცა ორგანოზომილებიან თვითაწყობად ორფენოვან სისტემებს აქვთ ფერომაგნიტური თვისებები (Carmeli et al., 2003; Vager et al., 2004; Vericat et al., 2010). ფერომაგნიტური მდგომარეობიდან ძლიერი „შეპირაპირების“ ეფექტით შესაძლებელია მივიღოთ ანტიფერომაგნიტური მდგომარეობა ფენებს შორის არსებული ძლიერი მაგნიტური სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედების გავლენით (Jensen et al., 2005). $\text{Cu}^{2+} - [\text{O}^{6-}]_4$ ის ფენა შესაძლებელია მოდელირებული იქნეს, როგორც ორგანოზომილებიანი კვაზიკრისტალური, მკვირავად ჩალაგებული ზოლები (სურ 5 a) ამ სისტემის შემდგომმა მოდელირებებმა საშუალება მოგვცა გვევარაუდა აღნიშნულ ქვეფენაში კარბოქსილის ჯგუფის ორბიტალების რეპიბრიდიზაციის (ფაზური გადასვლა) შედეგად გაჩენილ ანტიფერომაგნიტურ თვისებებზე, რომელიც კვაზი ექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის ჩამოყალიბების სამომავლო შესაძლებლობას აჩენს.



სურ.5 Au/L-Cys/Cu^{2+/+} ის კონფიგურაციული (ფაზური გადასვლა) a – b, რომელიც მოიცავს $3d_{x^2-y^2}$ და $2p_{xy}$ ორბიტალების რეჰიბრიდიზაციასა და სპინ-ორბიტალურ ურთიერთქმედებას, რომელიც ბრტყელი, ტეტრაგონალური დომენების - პლაკეტების ფორმირებას იწვევს. სურათზე იგი ღია მწვანე კვადრატითაა გამოყოფილი. შავი ფერით აღნიშნულია ოქრო, ვარდისფრად სპილენძი, ყვითლად გოგირდი, ნაცრისფრად ნახშირბადი, წითლად ჟანგბადი, ლურჯად აზოტი და თეთრად წყალბადი.

2. ლიტერატურის მიმოხილვა

2.1. თეორიული წარმოდგენები ბიომოლეკულური და ბიომიმეტიკური ფაზათაშორისი ელექტრონის გადასვლების ფიზიკური მექანიზმების შესახებ.

2.1.1. ძირითადი ცნებები და ფორმულები.

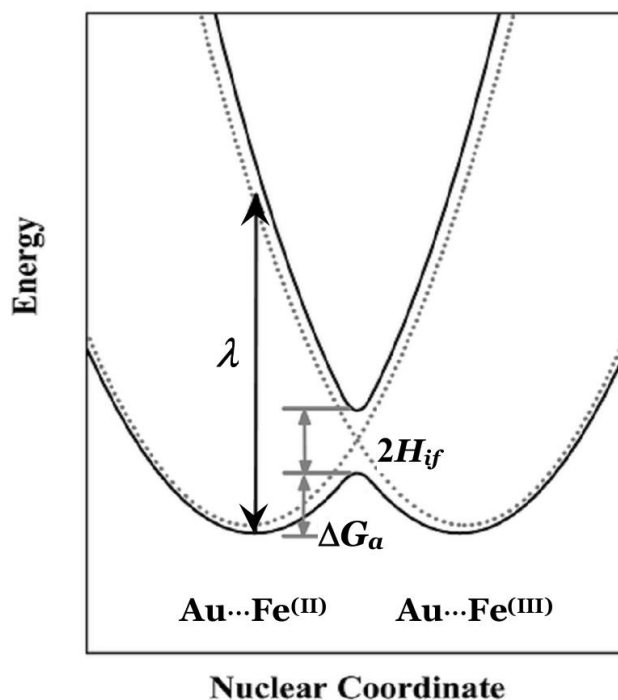
ზოგადად, თერმული პროცესებისათვის, ელექტრონის გადასვლის მუდმივა არაბიოლოგიურ და ბიოლოგიურ სისტემებში ჩვეულებრივ ტემპერატურულ დიაპაზონში, აღიწერება არენიუსის ტიპის განტოლებით :

$$k_{ET} = A \exp(-\Delta G_a(Exp)/RT) \quad (4)$$

სადაც, ΔG_a არის აქტივაციის ემპირიულად განსაზღვრული ჰიბსის თავისუფალი ენერგია, A არის ექსპონენტის წინა კოეფიციენტი, რომელიც ელექტრონის გადატანის სხვადასხვა მექანიზმებისათვის იღებს განსხვავებულ სახეს, R არის უნივერსალური მუდმივაა (8,3145 ჯ/(მოლი·K), ხოლო T - აბსოლუტური ტემპერატურა. ელექტრონის ფაზათაშორისი გადასვლების სიჩქარის პირველი წარმატებული თეორიული გამოთვლებისას იყენებდნენ პოტენციალური ენერგიის ზედაპირების ან მდგომარეობათა სიმკვრივის მიახლოებებს. ორივე შემთხვევაში ასევე გამოიყენება კონდონის მიახლოება და გადასვლის მუდმივა შეიცავს ექსპონენტის წინა კოეფიციენტს, რომელიც შეიძლება წარმოვადგინოთ, როგორც გარემოს ეფექტური სიხშირისა და ელექტრონული გადასვლების ფაქტორის (ასოცირებულს ელექტრონის შეუღლების სიდიდე) ნამრავლს.

ზოგიერთმა ბოლო შრომამ განავრცო ელექტრონის ფაზათაშორისი გადასვლის თეორია კრამერის სტოქასტიკური მიახლოების გამოყენებით, რათა დაედგინათ

რეაგენტსა და გარემოს შორის დისიპატიური ურთიერთქმედების და ასევე ორ ზღვრულ მექანიზმს შორის ურთიერთგარდასახვის კანონზომიერებები.ამჟამად, მიღებულია, რომ ელექტრონის გადასვლის მექანიზმები შეიძლება იყოს 2 ტიპის: ადიაბატური, (გარემოსთან დისიპატიური ხახუნით კონტროლირებადი) და არაადიაბატური (კვანტური ტუნელირებით კონტროლირებადი). არსებობს თეორიული გამოსახულება, რომელიც თავის თავში პოტენციურად მოიცავს ზემოთ ხსენებული ორივე მექანიზმის ფიზიკურ არსს.



სურ 6. ელექტრონის გადასვლის სქემატური აღწერა. ენერგეტიკული დიაგრამა გვიჩვენებს საკვანძო ფიზიკური პარამეტრების მნიშვნელობას $\Delta G_0 = 0$ პირობებში.

$$k_{ET}^o = \frac{(H_{if})^2}{\hbar} \frac{\rho_m}{1+g} \left(\frac{\pi^3 RT}{\lambda} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (5)$$

სადაც k_{ET}^o ელექტრონის გადასვლის სიჩქარის მუდმივაა, H_{if} არის ელექტრონის საწყის და საბოლოო მდგომარეობას შორის ურთიერთქმედების მატრიცული ელემენტი, λ არის რეორგანიზაციის ჰიბსის თავისუფალი ენერგია, ρ_m ელექტრონების მდგომარეობათა სიმკვრივე მეტალში (ელექტროდზე), R არის უნივერსალური მუდმივაა, $\hbar$ დაყვანილი

პლანკის მუდმივა ($1.054 \cdot 10^{-34}$ ჯ.წმ), $\pi \approx 3,14$, ხოლო T - აბსოლუტური ტემპერატურა. აქტივაციის ჰიბსის თავისუფალი ენერგია ΔG_a შეიძლება გამოვსახოთ როგორც:

$$\Delta G_a^* = \frac{(\lambda - \Delta G_o)^2}{4\lambda} - H_{if} \quad (6)$$

სადაც ΔG_o არის რეაქციის თავისუფალი ენერგია. ადიაბატურობის პარამეტრი g მოცემულია როგორც:

$$g = \frac{\pi^3 RT (H_{if})^2 \rho_m}{\hbar \nu_{eff} \lambda} \quad (7)$$

სადაც ν_{eff} არის ელექტრონის გადასვლასთან სარეაქციო ზონაში შეუღლებული გარემოს რელაქსაციის ეფექტური სიხშირე. არაადიაბატურ ზღვარში, $g \ll 1$ და გვექნება:

$$k_{ET(NA)}^o = \frac{(H_{if})^2}{\hbar} \rho_m \left(\frac{\pi^3 RT}{\lambda} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (8)$$

$$H_{if} = H_{if}^o \exp\left[-\frac{\beta}{2}(R_e - R_o)\right]$$

სადაც, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, R_e არის ელექტრონის გადასვლის მანძილი, R_o არის რედოქს აქტიურ წყვილისა და ელექტროდის მაქსიმალური ურთიერთდაახლოების მანძილი. ადიაბატური მექანიზმის (დინამიური კონტროლის) შემთხვევაში $g \gg 1$, გვექნება:

$$k_{ET(DC)}^o = \nu_{eff} \left(\frac{\lambda}{\pi^3 RT} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\nu_{eff} = \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \right) \frac{RT}{3\eta V_m} \quad (10)$$

სადაც η არის გამხსნელის სიბლანტე, ε_s არის სტატიკური დიელექტრიკული მუდმივა, ε_∞ არის მაღალსიხშირული დიელექტრიკული მუდმივა და V_m არის მოლური მოცულობა.

რეორგანიზაციის თავისუფალი ენერგია λ არის თანამედროვე ელექტრონული გადასვლების (მუხტის გადატანის) თეორიის ძირითადი პარამეტრი. ის შედგება რეაქტანტის უშუალო გარემოცვის, $\lambda_{(IS)}$, და გარესფერული, $\lambda_{(OS)}$, რეორგანიზაციის კომპონენტებისაგან. ჰარმონიულ მიახლოებაში $\lambda_{(IS)}$ შეიძლება ჩავწეროთ როგორც:

$$\lambda_{(IS)} = \sum_j \frac{f_j^r f_j^p}{f_j^r + f_j^p} (\Delta q_j) \quad (11)$$

სადაც, f^r და f^p არის, შესაბამისად, რეაქტანტისა და პროდუქტის j -ური შიდასფერული თავისუფლების ხარისხის ძალური მუდმივა, ხოლო Δq არის j -ური შიდასფერული თავისუფლების ხარისხის გასწვრივ ნორმალური კოორდინატის გადანაცვლება. გარესფერული, $\lambda_{(OS)}$ კომპონენტი დაკავშირებულია გარემოს პოლარიზაციასთან და იგი შეიძლება ჩაიწეროს როგორც:

$$\lambda_{(OS)} \propto (\Delta e)^2 F[\varepsilon_{op(i)}, \varepsilon_{s(i)}] \int (D_R - D_P)^2 dV \quad (12)$$

სადაც Δe არის ელემენტარული აქტის დროს გადასული მუხტის რაოდენობა. $\varepsilon_{op(i)}$ და $\varepsilon_{s(i)}$ არის გარემოს ოპტიკური და დიელექტრული მუდმივების i -ური კომპონენტები. D_R და D_P არის რეაქტანტისა და პროდუქტის დიელექტრული წანაცვლების ვექტორი. dV არის რეაქტანტის/პროდუქტის მოცულობის დიფერენციალი.

ჰეტეროგენური სისტემებისათვის, რომლებშიც მუხტის გადასვლის პროცესები მიმდინარეობს ელექტროგამტარი ელექტროდების მონაწილეობით, მარკუსმა შემოგვთავაზა მარტივი მოდელი, რომელშიც მორეაგირე იონები/მოლეკულები წარმოდგენილნი არიან როგორც სფერული ნაწილაკები დიელექტრიკულ გარემოში. ამ შემთხვევაში, გარესფერული რეორგანიზაციის ენერგიას ექნება სახე:

$$\lambda_{(OS)} = \frac{(\Delta e)^2 N_A}{4\pi \varepsilon_o} \left(\frac{1}{\varepsilon_{op}} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4R_e} \right) \quad (13)$$

N_A არის ავოგადროს მუდმივა, Δe არის გადასული მუხტის რაოდენობა. a არის მორეაგირე ნაწილაკის ეფექტური რადიუსი. იმ შემთხვევისათვის, როდესაც ელექტროგამტარი ელექტროდი დაფარულია არაგამტარი, თხელი, ორგანული ფირით, ლიუმ და ნიუტონმა: წარმოადგინეს სარეაქციო სისტემის მნიშვნელოვნად დაზუსტებული, სამფაზიანი მოდელი (ელექტროდი/SAM/ელექტროლიტი), რომელიც გვაძლევს შემდეგ განტოლებას:

$$\eta_{i,j} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{\varepsilon_i + \varepsilon_j} \quad (14)$$

$$\lambda_{(OS)} = \left(\frac{1}{\varepsilon_I^{op}} - \frac{1}{\varepsilon_I^{st}} \right) \frac{(\Delta e)^2}{2a} - \left(\frac{\eta_{II,I}^{op}}{\varepsilon_I^{op}} - \frac{\eta_{II,I}^{st}}{\varepsilon_I^{st}} \right) \frac{(\Delta q)^2}{4d} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\varepsilon_{II}^{op} (\eta_{II,I}^{op})^{n-1} (\eta_{II,III}^{op})^n}{(\varepsilon_{II}^{op} + \varepsilon_I^{op})^2} - \frac{\varepsilon_{II}^{st} (\eta_{II,I}^{st})^{n-1} (\eta_{II,III}^{st})^n}{(\varepsilon_{II}^{st} + \varepsilon_I^{st})^2} \right\} \frac{(\Delta q)^2}{d + nL} \quad (15)$$

სადაც:

განტ. 15-ში d არის რედოქს ნაწილაკსა და SAM-ს შორის მანძილი. L არის SAM-ის ფირის სისქე და ε დიელექტრიკული შეღწევადობა. ინდექსები “op” და “st” გვიჩვენებს ოპტიკურსა და სტატიკურ დიელექტრიკულ შეღწევადობას, ხოლო ინდექსები I, II და III აღნიშნავს ხსნარის, ფირისა და ელექტროდის დიელექტრიკულ შეღწევადობას. გარესფერული რეორგანიზაციის ენერგიის $\lambda_{(OS)}$ ის გამოთვლა და ტემპერატურისა და წნევის გავლენა მასზე უკვე განსაზღვრადია გლობულარული ცილებისათვის წყლის გარემოში. სამფაზიანი სისტემებისათვის, გარესფერული რეორგანიზაციის ენერგიისთვის, ზოგადად სამართლიანია გამოსახულება:

$$\lambda_{(OS)} = \sum_k C_k \left(\frac{1}{\varepsilon_{o(k)}} - \frac{1}{\varepsilon_{s(k)}} \right) \quad (16)$$

სადაც, k შეესაბამება სხვადასხვა კომპონენტს (ხსნარი, ცილა, SAM). თითოეული კომპონენტი აღიწერება მისთვის დამახასიათებელი კონფიგურაციული C_k ფაქტორებით და შესაბამისი დიელექტრიკული მუდმივებით: $\varepsilon_{o(k)}$, $\varepsilon_{s(k)}$. ჯამურად შეგვიძლია დავწეროთ რომ:

$$\lambda_{(OS)} = \lambda_{Protein} + \lambda_{Solvent} + \lambda_{SAM}, \quad (17)$$

სადაც გარესფერულ რეორგანიზაციის ენერგიაში წვლილი შეაქვს ცილას ($\lambda_{Protein}$), ხსნარს ($\lambda_{Solvent}$) და თვითაწყობად ფირს (λ_{SAM}).

2.1.2 ტემპერატურის, სიბლანტისა და წნევის გავლენა.

ზოგადად, ელექტრონის გადასვლის სიჩქარის გარემოს დინამიკურ მახასიათებლებზე, მაგალითად, სიბლანტეზე დამოკიდებულების შესწავლა გვეხმარება, რომ განვასხვავოთ არაადიაბატური (ტუნელირებით კონტროლირებადი) და ადიაბატური (დინამიკურად კონტროლირებადი) მექანიზმები. გარემოს მიკროსკოპული სიბლანტის შესაცვლელად შეიძლება ვცვალოთ ტემპერატურა ან წნევა, ან დავუმატოთ ბლანტი ნივთიერებები როგორებიცაა გლიცერინი, გლუკოზა და ა.შ. ცილის შინაგანი დინამიურ თვისებები, როგორიცაა მაგალითად რელაქსაციის დრო, შეიძლება შეიცვალოს ამ ფაქტორების გავლენით. მათ დიდი გავლენა აქვთ პროცესის მახასიათებელ ექსპერიმენტულ სიდიდეებზე $k_{ET(DC)}$ და $\Delta H_{A(EXP)}$ ზე, და გვაძლევენ მნიშვნელოვან ინფორმაციას ელექტრონის გადასვლის სხვადასხვა მექანიზმის დასადგენად.

იმ შემთხვევაში, როდესაც გვაქვს არაადიაბატური მექანიზმი, ექსპონენტისწინა პარამეტრის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, სუსტია და ექსპონენტურ წევრთან

შედარებით შეიძლება უგულებელვყოთ. ზემოთთქმულისა და არენიუსის განტოლების შეთავსებით შეიძლება დავწეროთ რომ:

$$\Delta H_{a(EXP)} = -R \left[\frac{\partial(\ln k_{ET})}{\partial(1/T)} \right]_P \quad (18)$$

სადაც, R აირის უნივერსალური მუდმივაა, k_{ET} ელექტრონის გადასვლის სიჩქარის მუდმივა, $\Delta H_{a(EXP)}$ არის ექსპერიმენტულად დადგენილი აქტივაციის ენტალპია. ამ შემთხვევაში შეიძლება დავწეროთ: $\Delta H_{a(EXP)} = \Delta H_{a(NA)}$, სადაც ეს უკანასკნელი დაკავშირებულია ΔG_a -სთან ამ განტოლებით $\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$ და ასევე λ სთან. თეორიული გამოთვლები და ექსპერიმენტული შედეგები გვიჩვენებს, რომ, $\lambda_{(OS)}$ სუსტადაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე. ამავე დროს, ადიაბატურ (ხახუნით კონტროლირებად) ზღვარში ექსპონენტისწინა წევრი შეიცავს ν_{eff} -ს, რომელიც დამოკიდებულია ხსნარის ან ცილის მიკროსკოპულ რელაქსაციის დროზე. ამ შემთხვევაში: $\Delta H_{a(EXP)} = \Delta H_{a(DC)} + \Delta H_{a(\eta)}$, სადაც $\Delta H_{a(\eta)}$ -ს შეაქვს აქტივაციის ენტალპიაში წვლილი ν_{eff} -ის საშუალებით.

რაც შეეხება წნევის გავლენას, ზოგადად აქტივაციის მოცულობის ექსპერიმენტული სიდიდე გამოიხატება შემდეგი ფორმულით:

$$\Delta V_{a(EXP)} = -RT \left[\frac{\partial(\ln k_{ET})}{\partial P} \right]_T \quad (19)$$

მათ შორის არაადიაბატურ რეჟიმში მიკროსკოპული ბარიერის გადალახვის პროცესის აქტივაციის მოცულობა არის:

$$\Delta V_{a(NA)} = \beta RT \left(\frac{\partial R_e}{\partial P} \right)_T + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P} \right)_T \quad (20)$$

ხოლო ადიაბატურ რეჟიმში:

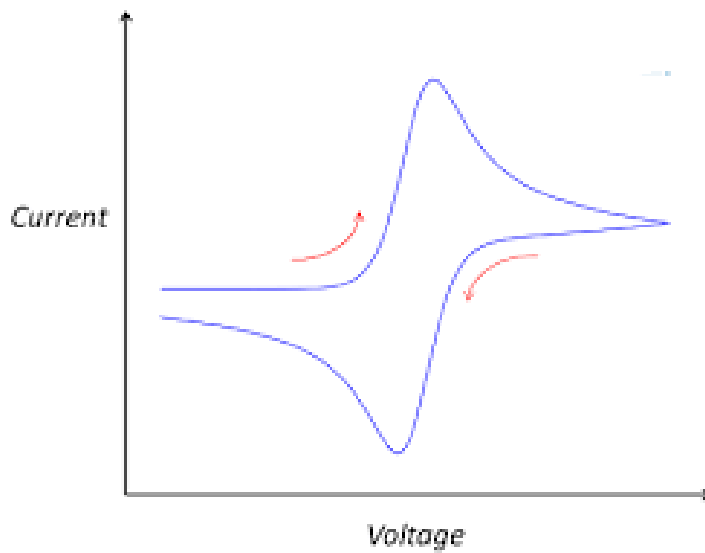
$$\Delta V_{a(DC)} = RT \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial P} \right)_T + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P} \right)_T \quad (21)$$

სადაც უმნიშვნელო წევრები უგულებელყოფილია.

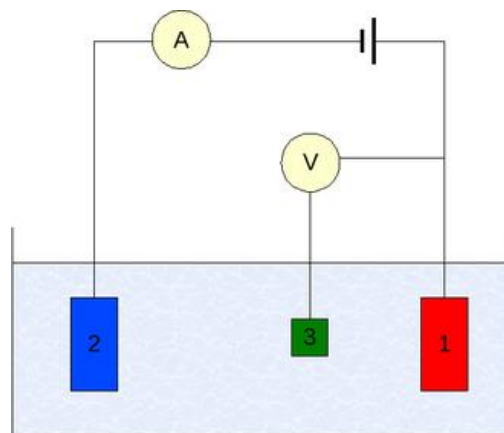
2.2. ციკლური ვოლტამეტრიის მეთოდი, როგორც ინტერფაზური ელექტრონული გადასვლების ფიზიკური მექანიზმების შესწავლის საშუალება; ადრე მიღებული შედეგების მიმოხილვა.

2.2.1. ციკლური ვოლტამეტრია და თვითაწყობადი მონოშრები (SAM) - ზოგადი აღწერა

ვოლტამეტრია არის ერთერთი ფიზიკო-ქიმიური (ელექტროანალიზური მეთოდი), რომელიც ფართოდ გამოიყენება ფიზიკის, ქიმიისა და ბიოლოგიის სხვადასხვა ინტერდისციპლინური, მათ შორის ბიოფიზიკის და სხვა მომიჯნავე ქვე-მიმართულებების ფარგლებში, ასევე სხვადასხვა ინდუსტრიულ, მათ შორის, (ბიო)ნანოტექნოლოგიურ სფეროებში. ვოლტამეტრიაში საანალიზო ნივთიერების შესახებ ინფორმაციას ვიღებთ ელექტრული დენის გაზომვით პოტენციალის ცვლილებისას. ვოლტამეტრული ექსპერიმენტები იკვლევს გამოსაკვლევ ნივთიერების ნახევარელემენტთან აქტივობას. ვოლტამეტრია სწავლობს დენის ძალის დამოკიდებულებას პოტენციალზე. $I=f(E)$ -ზე დამოკიდებულების მრუდებს ვოლტამოგრამები ეწოდება. პოტენციალი შეიძლება შეიცვალოს ნაბიჯ-ნაბიჯ, ან უწყვეტად და ამის შედეგად დენის სიდიდე იზომება როგორც დამოუკიდებელი ცვლადი. მრუდების ფორმები დამოკიდებულია პოტენციალის ცვლილების სიჩქარეზე.



სურ 6. ვოლტამპერული მეთოდის საშუალებით მიღებული მრუდის - ციკლური ვოლტამოგრამის მაგალითი თავისუფლად დიფუნდირებადი რედოქს-აქტიური ნაწილაკის შემთხვევაში. ორდინატა ღერძზე გადაზომილია დენის ძალა, აბსცისაზე - პოტენციალი.

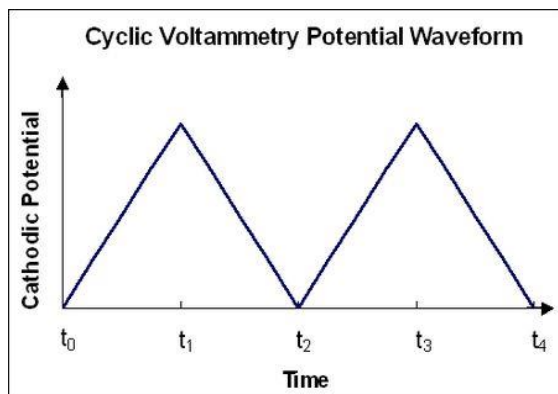


სურ 7. სამელექტროდიანი ვოლტამპერული უჯრედის სისტემის სქემატური გამოსახულება. მუშა ელექტროდი (1), დამხმარე ელექტროდი (2) და შესადარებელი ელექტროდი (3).

ექსპერიმენტების უმრავლესობაში აკონტროლებენ ელექტროდის პოტენციალს, რომელიც კონტაქტშია საანალიზო ნივთიერებასთან და ამავდროულად ზომავენ აღძრულ ელექტრულ დენს. ასეთი ექსპერიმენტის ჩატარებისას აუცილებელია მინიმუმ

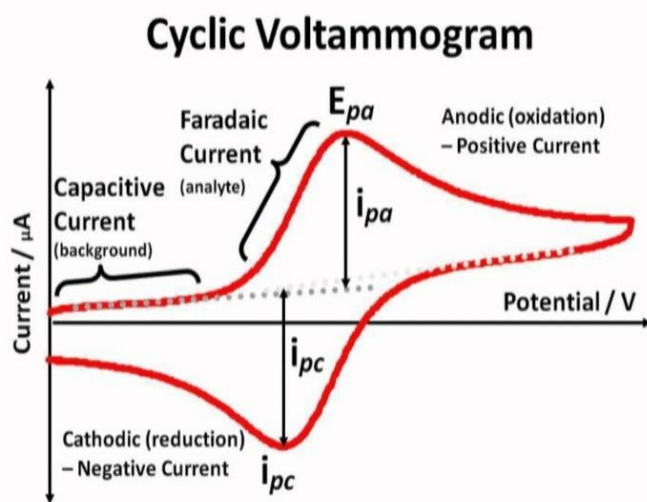
ორი ელექტოდი. მუშა ელექტროდმა, რომელიც კონტაქტშია საანალიზო ნივთიერებასთან, უნდა გამოიყენოს სასურველი პოტენციალი და უზრუნველყოს მუხტის გადასვლა საანალიზო ნივთიერებიდან ელექტროდზე და პირიქით. მეორე ელექტროდი მოქმედებს, როგორც ელემენტის მეორე ნახევარი. ამ მეორე ელექტროდს უნდა ჰქონდეს გარკვეული ცნობილი პოტენციალი, რომლითაც გაზომავს მუშა ელექტროდის პოტენციალს და დააბალანსებს იმ მუხტს, რომელიც ემატება ან აკლდება მუშა ელექტროდს. საკმაოდ რთულია ელექტროდისათვის, რომ მან შეინარჩუნოს მუდმივი პოტენციალი, როდესაც მუშა ელექტროდზე გაივლის რედოქს მოვლენის საწინააღმდეგო მიმართულების დენი. ამისათვის იყენებენ შესადარებელ ელექტროდს, რომელიც არის ნახევარი ელემენტი, ცნობილი აღდგენითი პოტენციალით. მისი ერთადერთი ამოცანა მდგომარეობს იმაში რომ, აკონტროლოს და შეადაროს მუშა ელექტროდის პოტენციალი და არ გაატაროს დენი. დამხმარე ელექტროდი ატარებს მთელ დენს, რომელიც საჭიროა, რომ დავაბალანსოთ დენი, რომელიც დაიმზირება მუშა ელექტროდზე.

ციკლური ვოლტამეტრია არის ელექტროქიმიური გაზომვის ერთერთი მეთოდი. ციკლურ ვოლტამეტრიაში მუშა ელექტროდის პოტენციალი წრფივად იცვლება დროში. როგორც კი პოტენციალი მიიღებს იმ მაქსიმალურ მნიშვნელობას რასაც ჩვენ მივუთითებთ ექსპერიმენტში, მუშა ელექტროდის პოტენციალი დაიწყებს შემცირებას საპირისპიროდ, თავდაპირველ პოტენციალამდე. ეს პოტენციალის ცვლილების ციკლი შეგვიძლია გავიმეოროთ მრავალჯერ, რამდენჯერაც საჭიროა. ციკლური ვოლტამეტრიაც სწავლობს ხსნარში გახსნილ საანალიზო ნივთიერებას.



სურ 8. პოტენციალის სკანირების სიჩქარეზე დამოკიდებულება ციკლური ვოლტამეტრიის მეთოდის გამოყენების პირობებში.

სურ 8 ის მიხედვით ჩანს რომ ციკლურ ვოლტამეტრიაში ელექტროდის პოტენციალი წრფივად იცვლება ციკლურ ფაზებში. ძაბვის ცვლილებას დროში თითოეული ფაზის დროს, ეწოდება სკანირების (პოტენციალის ცვლილების) სიჩქარე (ვ/წმ). პოტენციალთა სხვაობა იზომება მუშა და შესადარებელ ელექტროდს შორის, ხოლო დენი იზომება მუშა ელექტროდსა და დამხმარე ელექტროდს შორის. მონაცემებს გვაძლევს დენის დამოკიდებულება პოტენციალზე. t_0 დან t_1 მდე პერიოდის განმავლობაში გვაქვს მზარდი აღმდგენი პოტენციალი და ამის შედეგად გაიზრდება კათოდური დენი, რადგან ხსნარში გვაქვს აღსადგენი ნივთიერებები. როდესაც საანალიზო ნივთიერების აღმდგენი პოტენციალი მიიღწევა, კათოდური დენი დაიწყებს შემცირებას, რადგან აღმდგენი ნივთიერების კონცენტრაცია შემცირდება. თუ ჟანგვა-აღდგენითი რეაქცია შექცევადია, მაშინ საპირისპირო პროცესში t_1 დან t_2 პერიოდში აღდგენილი ნივთიერება დაიჟანგება, რაც გამოიწვევს, საწინააღმდეგო პოლარობის დენის (ანოდური დენის) ზრდას. რაც უფრო შექცევადია ეს წყვილი, მით უფრო მსგავსი იქნება სიდიდით დაჟანგვის პიკი აღდგენის პიკთან.



სურ 9. ციკლური ვოლტამოგრამის დეტალური აღწერილობა.

უნდა აღინიშნოს, რომ საზოგადოდ, ლოკალიზებული ცენტრების მონაწილეობით მიმდინარე თერმულად აქტივირებული ელექტრონული გადასვლები წარმოადგენენ გავრცელებულ მოვლენას, რომელიც გვხვდება როგორც ელექტროგაუმტარ (ინსულატორულ) კრისტალურ მყარ სხეულებში, ასევე ამორფულ მინისებრ სხეულებში, ბლანტ სითხეებსა და ბიომოლეკულებში. ეს უმარტივესი კინეტიკური პროცესი წარმოადგენს მრავალი მნიშვნელოვანი ბიოლოგიური და ტექნოლოგიური პროცესების ძირითად შემადგენელ ნაწილს. ელექტროანალიტიკური მეთოდის ახალ მიმართულებებს, დიდი წვლილი შეაქვთ ელექტრონის გადასვლის მოვლენის როგორც ექსპერიმენტულ, ისე თეორიულ აღწერაში, ისინი საშუალებას გვაძლევენ, რათა გამოვავლინოთ ელექტრონის გადასვლის მნიშვნელოვანი ასპექტები ბიომოლეკულურ რედოქს ჯაჭვებში. ეს ახალი ნაბიჯი ელექტროქიმიაში, რომელიც ბოლო ორი ათწლეულის განმავლობაში განვითარდა, იყენებს ქიმიურად ტუნელირებად, ნანოსკოპურ ელექტროდებს. იმისათვის, რომ გადაიჭრას ფუნდამენტური ელექტროქიმიური საკითხი (ინტერფაზური ელექტრონის მიმოცვლა), ეს მიდგომა გვთავაზობს რამდენიმე აშკარა უპირატესობას, ე.წ. „ჰომოგენურ“ (ერთფაზიან) მიდგომებთან შედარებით, რათა ავხსნათ მუხტის გადასვლის პროცესები. ეს უპირატესობებია:

- 1) შესაძლებლობა შევისწავლოთ ერთი რედოქს-აქტიური ცენტრი, ელექტროდის გამოყენებით, რომელიც მოქმედებს როგორც სხვა რეაქტანტი.
- 2) შესაძლებლობა, რომ თანდათანობით ვცვალოთ ელექტროდის პოტენციალი. ეს გვაძლევს საშუალებას რეაქციის თავისუფალი ΔG_0 ენერგიის ნელი ცვლილებისა.

კლასიკურ ჰეტეროგენურ მიახლოებებს აქვთ რამდენიმე ნაკლოვანება:

- 1) ძლიერი გავლენა ელექტროდისა და ხსნარის ზედაპირებს შორის პოტენციალის ვარდნაზე ელექტრონის გადასვლის პროცესში, განსაკუთრებით თავისუფალ დიფუზიურ რეჟიმში, რომელიც ართულებს მთლიან კინეტიკურ ანალიზს.

- 2) შესაძლო ცვლილებები რედოქს აქტიური ცილების ელექტროდთან აბსორბციაზე. ბიომაკრომოლეკულების ადსორბციამ, როგორებიცაა მაგალითად ცილები, შეიძლება გამოიწვიოს მათი დენატურაცია/ინაქტივაცია.

ზემოთ ჩამოთვლილი ნაკლოვანებები შეიძლება მარტივად აღმოვფხვრათ თვითაწყობადი ტექნიკის გამოყენებით, რომელიც შემოეკვრება გარსს ელექტროდს როგორც ბიო ზედაპირი. ერთერთი ხშირად გამოყენებადია თიო ჯგუფები, რომლებიც ქმნიან სუსტ კოვალენტურ ბმებს მეტალის ელექტროდის ატომებთან, როგორებიცაა Au, Ag, Hg და ა.შ, რის შედეგადაც ყალიბდება თითქმის იდეალური (უდეფექტო) კვაზი კრისტალური თვითაწყობადი მონოშრეები ე.წ SAM ები. ამათ ფიზიკურ და ქიმიურ თვისებების ცვლილება შეიძლება, რათა მოვახდინოთ დამატებითი კონტროლი ელექტრონის გადასვლის პროცესში.

2.2.2. ელექტრონის გადასვლები (მიმოცვლა) თავისუფლად დიფუნდირებადი რედოქს-აქტიური რეაგენტების შემთხვევაში (დაუფარავ და SAM-ით მოდიფიცირებულ ელექტროდებზე). ციტოქრომ C-ს მაგალითი.

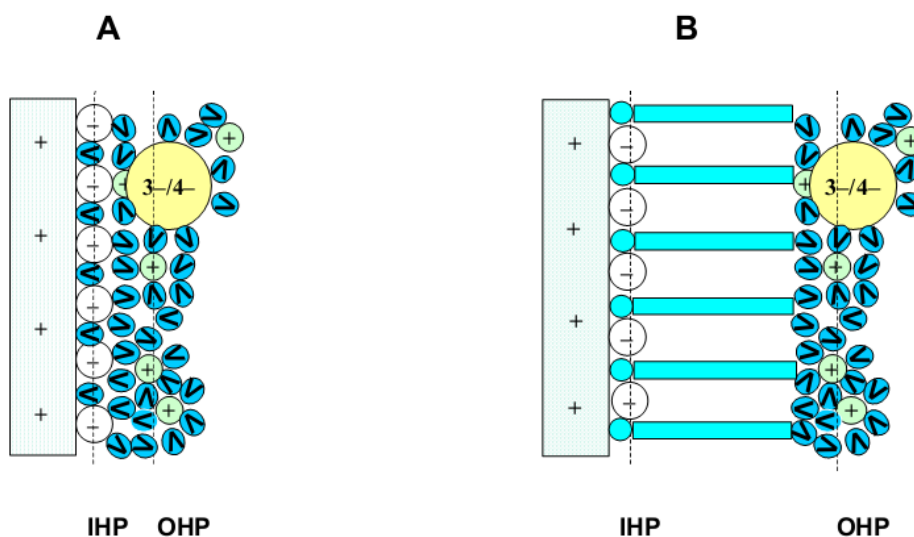
თავისუფლად დიფუნდირებადი რედოქს-აქტიური (ელექტროდთან მორეაგირე) ნაწილაკების (ცილები ან მათი მოდელები), შემთხვევაში, ექსპერიმენტულად განსაზღვრადი, სტანდარტული, ჰეტეროგენული გადასვლის მუდმივა ჩაიწერება როგორც:

$$k_{het}^o = k_{ET}^o K_A = k_{ET}^o \delta R_e \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{RT}\right) = k_{ET}^o \delta R_e \exp\left(\frac{-Z_{eff} F \Phi_r}{RT}\right) \quad (22)$$

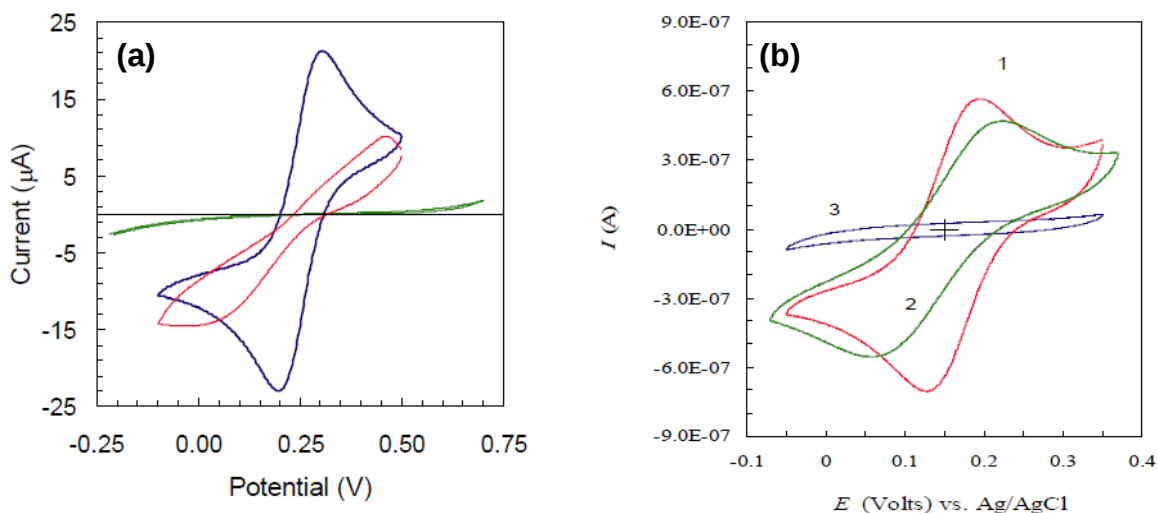
სადაც k_{ET}^o არის გადასვლის მუდმივა ფიქსირებული მანძილიდან (ოპტიმალური რეაქციის ზონიდან ელექტროდის მახლობლობაში Waldeck et al., 2011; Bard et al., 2001). K_A არის რეაქტანტის რეაქციულ ზონაში მოხვედრის წონასწორობის კონსტანტა

(ალბათობა), δR_e არის სარეაქციო ზონის ეფექტური სისქე. Z_{eff} არის რეაქტანტი იონის ეფექტური მუხტი, R არის აირის უნივერსალური მუდმივა, T აბსოლიუტური ტემპერატურა, F არის ფარადეის მუდმივა (96 485 კ/მოლი) და Φ_r არის სარეაქციო ზონაში ჯამური (ეფექტური) ელექტრული პოტენციალი. გარკვეულ კერძო შემთხვევებში K_A შესაძლოა მუდმივი იყოს SAM ის სისქის ცვლილების მიუხედავად.

მრავალ შემთხვევაში, ჰეტეროგენურ სისტემებში კინეტიკური კვლევებისათვის გამოიყენება SAM -ებით მოდიფიცირებული (დაფარული), ელექტროგამტარი მეტალის (მაგ., ოქროს) ელექტროდები. მუშა ელექტროდები არის ძირითადად სფერული ან დისკისმაგვარი, რომელიც მინის და ტეფლონის ბუდეშია მოთავსებული. ჩვენ კვლევებში, დამხმარე ელექტროდი გამოვიყენეთ პლატინის მავთული, ხოლო შესადარებელი ელექტროდი კი ვერცხლის ღერო, ან ვერცხლის ქლორიდით დაფარული ელექტროდი. ხსნარის სამუშაო მოცულობა არის 5 მლ. ტემპერატურის კონტროლი (25 - 60°C) ხდებოდა U1 თერმოსტატისა და წყლის ცირკულაციის მეშვეობით. ცდების სტანდარტული ტემპერატურა იყო $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.



სურ 10. გვიჩვენებს ინტერფაზურ ზონას დაუფარავ (A) და SAM ით დაფარულ (B) ოქროს ელექტროდებს $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ით როგორც თავისუფლად დიფუნდირებადი რედოქს წყვილით. (B): $\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ის ტიპის n ალკანთიოლის SAM ით, დაფარული ოქროს ელექტროდის სქემატურ გამოსახულებას.



სურ 11. თავისუფლად დიფუნდირებადი რეაგენტების ელექტრონის მიმოცვლის ვოლტამოგრამის მაგალითები: **(a)** $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ ის ელექტრონული მიმოცვლა $-\text{CH}_3$ ჯგუფებით დაბოლოებული SAM-მოდირებული ოქროს ელექტროდებზე (როდესაც $n = 2; 4; 8$). **(b)** ციტოქრომ c-ს ელექტრონული მიმოცვლა OH^- ჯგუფებით დაბოლოებული SAM-მოდირებული ოქროს ელექტროდებზე (როდესაც $n = 3; 6; 11$ Koshtariya et al., 2001; Koshtariya et al., 2006).

თავისუფლად დიფუნდირებადი რეაგენტების შემთხვევაში, პოტენციალის სწრაფი სკანირების ექსპერიმენტი და მონაცემთა დამუშავების ნიკოლსონის მეთოდი გამოიყენება ელექტრონის გადასვლის სიჩქარის კონსტანტის საკმარისად დიდი სიზუსტით გამოსათვლელად. ერთსაფეხურიანი ელექტრონის გადასვლის რეაქციებისათვის, ვოლტამეტრული ($i - E$) მრუდები, სრულად გამოავლენენ პროცესის კინეტიკურ და მექანიკურ თავისებურებებს, კერძოდ სკანირების სიჩქარის ზრდასთან ერთად კათოდურ და ანოდურ პიკებს შორის მანძილის ზრდა (ΔE_p) შეიძლება დავუკავშიროთ ელექტრონის გადასვლის სტანდარტულ კონსტანტას (k^0_{het}). საბოლოოდ ვიღებთ დამოკიდებულებას ΔE_p -სა და ე.წ. Ψ (უგანზომილებო კინეტიკური მახასიათებელი) ფუნქციას შორის:

$$\Psi = \frac{(D_O / D_R)^{\alpha/2} (RT)^{1/2} k_{het}^o}{(\pi n F D_O \nu)^{1/2}} \quad (23)$$

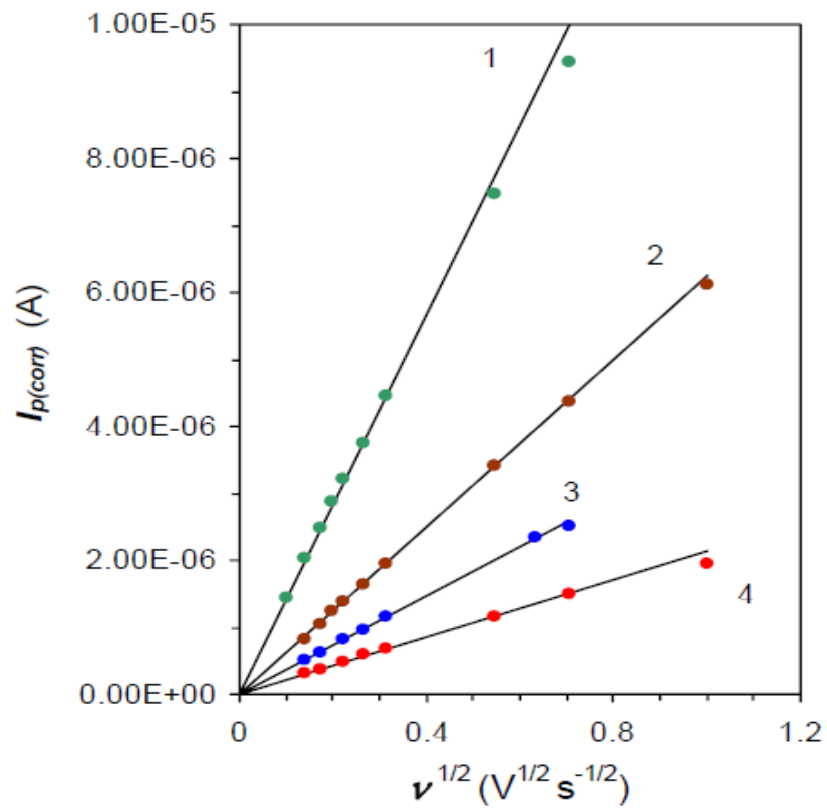
სადაც α გადასვლის კოეფიციენტი, D_O და D_R არის რეაგენტის დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების დიფუზიის კოეფიციენტები, ν სკანირების სიჩქარე, T აბსოლუტური ტემპერატურა, F ფარადეის მუდმივა და n გადასული ელექტრონების რაოდენობა, k_{het} ელექტროდზე რეაქციის სიჩქარის მუდმივა (Weber et al., 1997). აღდგენილი ფორმის D_R დიფუზიის კოეფიციენტის გამოთვლა შეიძლება ვოლტამეტრული პიკის სიდიდის ($I_{p(CORR)}$) სადაც “corr” აღნიშნავს ფარადეის დენს) $\nu^{1/2}$ -ზე წრფივი დამოკიდებულების გრაფიკის დახრილობიდან:

$$I_{p(CORR)} = -0.446nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (24)$$

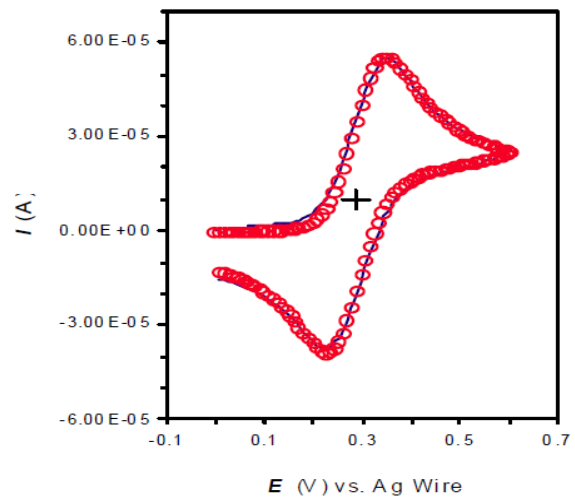
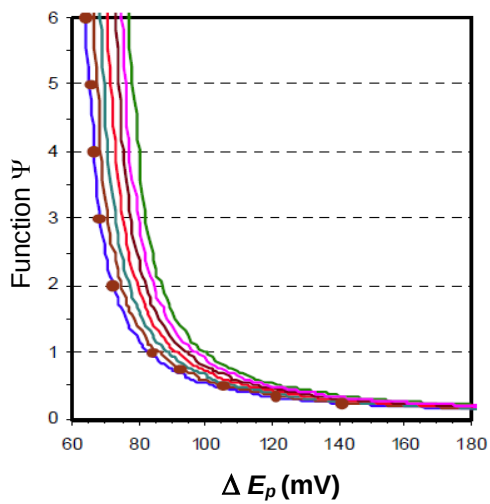
სადაც D დიფუზიის კოეფიციენტი, C_o ხსნარის კონცენტრაციაა. იმის გამო, რომ $I_{P(red)}$ და $I_{P(Ox)}$ ის მნიშვნელობები ახლოსაა ერთმანეთთან, განსაკუთრებით თუ რეაგენტი წარმოადგენს ცილას, უკეთესი იქნება თუ სიმარტივისათვის დავუშვებთ, რომ $D_O \approx D_R$.

ნიკოლსონის მეთოდი განზოგადოებული იყო ყველა ტემპერატურისათვის, სადაც თავისუფალი დიფუზიის რეჟიმი მოქმედებს. Ψ vs ΔE_p დამოკიდებულების გამარტივებული ფორმა (ანალიზური ფორმულა) შემოთავაზებული იყო სვოდლის მიერ რიცხვობრივი მონაცემების მიღების გასაადვილებლად. ფორმულა (25) ვარგისია 25 °C ზე (სხვა ტემპერატურებისათვის შესაბამისად საჭიროა ფორმულა (23) ის მოდიფიკაცია)

$$\ln \Psi = 3.69 - 1.16 \ln (\Delta E_p - 59) \quad (25)$$



სურ 12. გვიჩვენებს ანოდური დენის დამოკიდებულებას $v^{1/2}$ ზე თავისუფლად დიფუნდირებადი რეაგენტებისათვის, რომელიც გვაძლევს საშუალებას განვსაზღვროთ დიფუზიის კოეფიციენტი D განტ. 24-დან.



სურ 13. (მარცხნივ) ნიკოლსონის მეთოდის ფარგლებში (განტ. 23) Ψ ფუნქციის დამოკიდებულება ციკლური ვოლტამოგრამის პიკის პოტენციალების სხვაობაზე სხვადასხვა ტემპერატურის პირობებში. (მარჯვნივ) ციკლური ვოლტამეტრიის მრუდის მთლიანი კომპიუტერული მოდელირების მაგალითი.

ეს პროცედურა გვაძლევს საშუალებას განვსაზღვროთ k_{het}^0 სხვადასხვა ტემპერატურებზე, როდესაც D განსაზღვრულია 24-ე განტოლებიდან. აუცილებელია გავიაზროთ რომ, ნიკოლსონის სტანდარტული მოდელი, დაფუძნებულია ბატლერ-ვოლმერის მოდელზე, რომელიც წარმოადგენს უფრო ზოგადი მარკუსის თეორიის ზღვრული შემთხვევას. იმ შემთხვევაში, როდესაც საქმე გვაქვს მცირე პიკებს შორის მანძილებთან, ანუ როდესაც $\Delta E_p/2 \ll \lambda$, თანამედროვე მოდელი გვაძლევს ანალოგიურ შედეგებს.

2.2.3. ელექტრონის გადასვლები SAM-ით მოდიფიცირებულ ელექტროდებზე იმობილიზებული რედოქს-აქტიური რეაგენტების შემთხვევაში. აზურინის მაგალითი.

იმობილიზებული რედოქს-აქტიური რეაგენტებისათვის, რომლებიც იმობილიზებულნი არიან დაუფარავ ან SAM-ით დაფარულ ელექტროდზე, ლავირონის თანახმად, ელექტრონის გადასვლის სიჩქარე გამოითვლება შემდეგი ფორმულით (იგულისხმება, რომ პიკების დაცილება არ აღემატება 200 მილივოლტს)

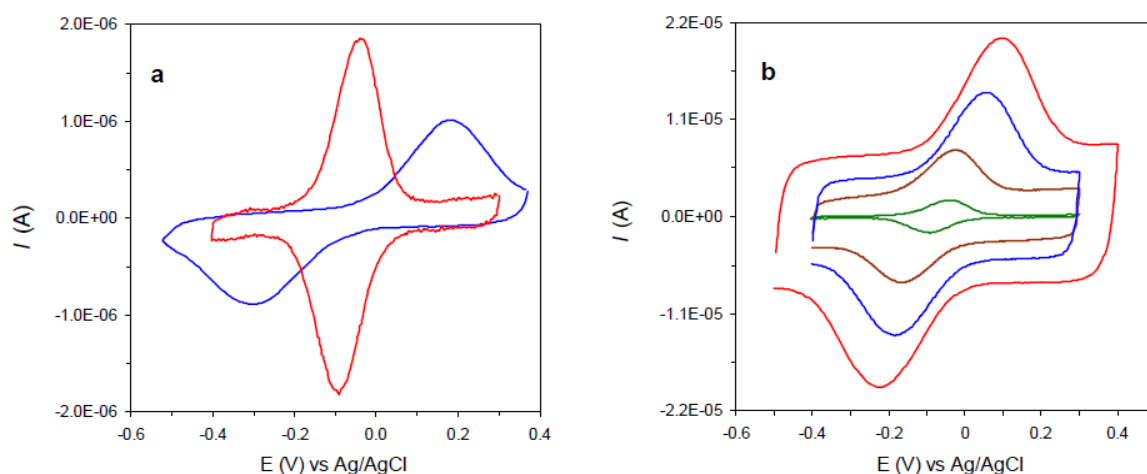
$$\log k_{ET}^0 = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \left(\frac{RT}{n_a F v} \right) - \frac{\alpha(1 - \alpha)n_a F \Delta E_p}{2.3RT} \quad (26)$$

სადაც n_a გადასული ელექტრონების რაოდენობაა, ΔE_p არის მანძილი კათოდურ და ანოდურ პიკებს შორის. ჰეტერონური სიჩქარის კონსტანტისათვის მარკუსის თეორიაზე დაყრდნობით, შესაძლებელია ბევრად უფრო ზუსტი გამოსახულების გამოყვანა, რომელიც შეიცავს პროცესის რეორგანიზაციის ენერგიას და აგრეთვე ითვალისწინებს

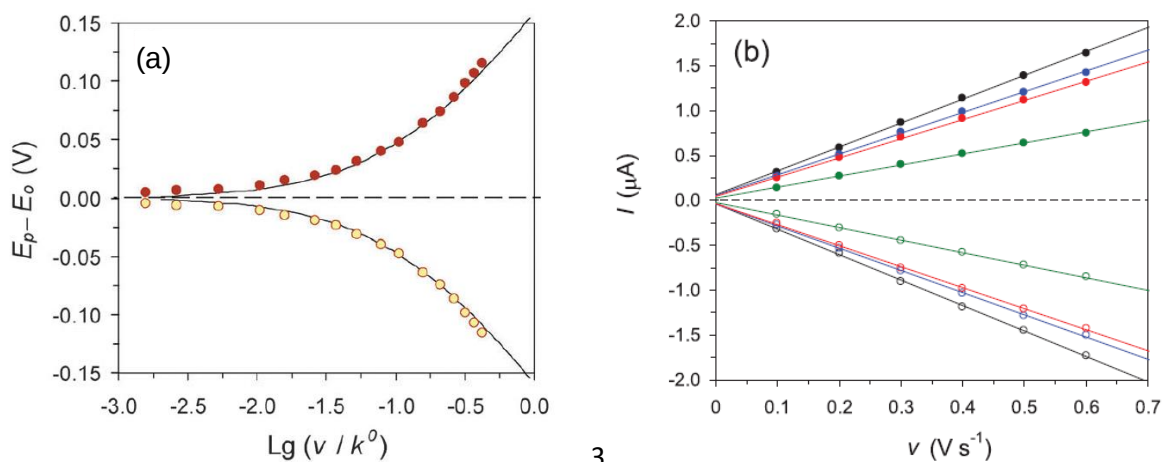
ელექტრონების განთავსების ალბათობას მეტალის ელექტროდში მისი ფერმის დონესთან მიმართებაში.

$$k_{ET} \propto \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon) \exp\left[-\frac{(e\xi + \epsilon_F - \epsilon \pm \lambda)^2}{4\lambda RT}\right] d\epsilon \quad (27)$$

ამ გამოსახულებაში $f(\epsilon)$ არის ფერმი-დირაკის განაწილების ფუნქცია ϵ_F არის ფერმის ენერგია ელექტროდში (Bard et al., 1997). $\xi = E - E_0$, ხოლო $e\xi = \Delta G_0$. E - ფაქტობრივი, ხოლო E_0 - წონასწორული პოტენციალი. E_0 კათოდური და ანოდური პიკების პოტენციალების საშუალო არითმეტიკულია.

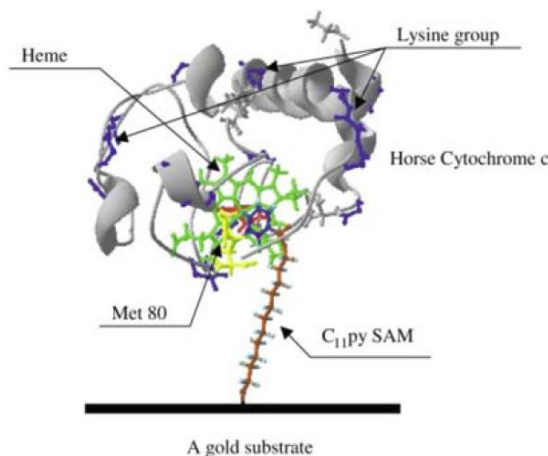
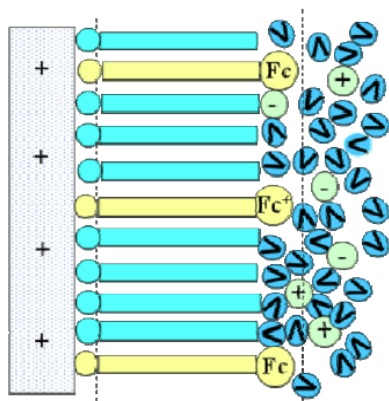


სურ 14. SAM – ით მოდიფიცირებულ ოქროს ელექტროდებზე აზურინის მიერ ელექტრონის მიმოცვლის ციკლური ვოლტამოგრამები. **a)** სხვადასხვა სიხის SAM-ის პირობებში. **b)** პოტენციალის სკანირების სხვადასხვა სიჩქარის პირობებში (Khoshtariya et al., 2003; Khoshtariya et al., 2010).



სურ 15. (a) SAM-იან ელექტროდზე იმობილიზებული რეაგენტის, რედოქს-აქტიური ცილის (აზურინის) შემთხვევაში ექსპერიმენტული მრუდების დამუშავების მაგალითი მარკუსის მოდელის ფარგლებში (განტ. 27). (b) პიკის დენის წრფივი დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე SAM იან ელექტროდზე იმობილიზებული რეაგენტის (L-ცისტეინის ფირებში ჩაჭერილი არა-კლასტერული (სტატისტიკურად დამოუკიდებელი) Cu^{2+} იონების შემთხვევაში.

თავისუფლი დიფუზიის რეჟიმისაგან განსხვავებით, SAM -იან ელექტროდზე, იმობილიზებული რედოქს რეაგენტების შემთხვევაში, დაბალი სკანირების სიჩქარეების გამოყენებისას, ვოლტამოგრამები გვიჩვენებს სიმეტრიულად კარგად გამოკვეთილ ანოდურ და კათოდურ პიკებს, რომელთა ინტენსივობა იზრდება სკანირების სიჩქარესთან ერთად (იხ. ქვევით), ხოლო ფართი განისაზღვრება ფორმულით (28). SAM -ის სისტემის და/ან პოტენციალის სკანირების სიჩქარის ცვალებადობა იწვევს კათოდურ და ანოდურ პიკებს შორის მანძილის ცვლილებას. წრფივი დამოკიდებულება წარმოადგენს მიუთითებს, რომ რედოქს-აქტიური რეაქტანტი SAM-ზე შეუქცევლად არის იმობილიზებული.



სურ 16. (მარცხნივ)

გვიჩვენებს Au მეტალ/SAM/ელექტროლიტის სისტემას ასევე რედოქს აქტიურ კომპონენტის, $\text{Fe}(\text{cp}_2)^+$, მონაწილეობას, რომელიც კოვალენტურად არის დაკავშირებული SAM ის-დამაბოლოებელ ჯგუფთან. “V”- თი აღნიშნული ოვალური ნაწილაკები გამოხატავს წყლის მოლეკულებს, ხოლო „+“ და „-“ ით აღნიშნული რგოლები აღნიშნავს ელექტროლიტის ხსნარის იონებს (მაგ: K^+ და Cl^-). (მარჯვნივ) პირიდინის ჯგუფებით (Py) დაბოლოებულ SAM-ებზე სპეციფიკურად იმობილიზებული ციტოქრომი c.

3. მიღებული შედეგები და მათი განხილვა

3.1. ექსპერიმენტის ჩატარების ტექნიკური დეტალები.

ლაბორატორიულ ცდებში გამოვიყენეთ L-ცისტეინი (L-Cyst, 99% სისუფთავის), “Sigma-Aldrich“-ის ფირმის, CuCl_2 იყო “ქიმიურად სუფთა“ მარკის რეაგენტი (ფირმა “Reakhim“), ხოლო „განსაკუთრებული სისუფთავის“ ბუფერის კომპონენტი K_2HPO_4 , (თავისუფალი Cu^{2+} იონებისაგან) მოწოდებული იყო ფირმისგან „Merck“.

ციკლური ვოლტამეტრიის ექსპერიმენტების ვატარებდით Autolab Electrochemical Analyzer (PGSTAT) ის გამოყენებით, რომელიც იმართებოდა GPES-პროგრამული უზრუნველყოფის პაკეტით. ვიყენებდით სამ-ელექტროდიან სისტემას და 5 მლ მოცულობის ელექტროქიმიურ უჯრედს: მუშა ელექტროდი (1.6 მმ დიამეტრის ოქროს დისკი), დამხმარე ელექტროდი (პლატინის ღერო) და შესადარებელი ელექტროდი (ვერცხლის ღერო). აწყობილი უჯრედი მოთავსებული იყო თერმოსტატირებულ პერანგში; ექსპერიმენტის სტანდარტული ტემპერატურა იყო 25°C . მუშა ელექტროდის დამუშავება ხდებოდა 0.5 და 0.05 მიკრომეტრი ალუმინის ნაწილაკების სუსპენზიის გამოყენებით.

L-Cyst-ით მოდიფიცირებული Au ელექტროდის დაფარვის ხარისხი (ზედაპირული კონცენტრაცია, Γ) გამოითვლება ფორმულით (Bard et al., 2001):

$$\Gamma = \frac{Q}{n F S \nu} = \frac{4 R T i_p}{n^2 F^2 S \nu} \quad (28)$$

სადაც n – არის ერთდროულად (ერთ ელემენტარულ ფიზიკურ აქტში) გადასული ელექტრონების რიცხვი, F არის ფარადეის მუდმივა, Q არის ვოლტამპერული სიგნალის პიკის ფართი, i_p არის ვოლტამპერული სიგნალის პიკის დენის სიდიდე, S არის მუშა ელექტროდის ფართობი, R აირის უნივერსალური მუდმივა, T - აბსოლუტური ტემპერატურა, ხოლო ν არის პოტენციალის სკანირების სიჩქარე.

თვით ერთდროულად (ერთ ელემენტარულ ფიზიკურ აქტში) გადასული ელექტრონების რიცხვი, n , გამოითვლება შემდეგი განტოლების საშუალებით (Bard et al., 2001):

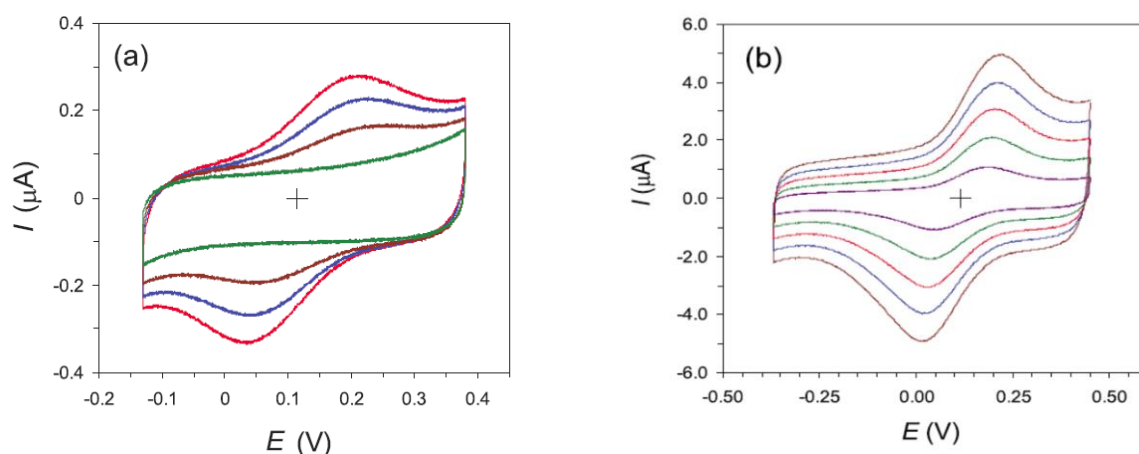
$$\Delta E_{p(1/2)} = 2.44 \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \quad (29)$$

სადაც α არის ე.წ. სიმეტრიის კოეფიციენტი, ანუ ელექტრონის გადასვლის საწყის და საბოლოო მდგომარეობებში ჰიბსის ენერგიის ზედაპირების ურთიერთგანლაგების სიმეტრიის ხარისხი (კერძოდ, როდესაც $\Delta G^\circ = 0$, $\alpha = 0.5$).

3.2. სპილენძის იონების დაბალი ზედაპირული კონცენტრაციის დანაფარების მიღების მეთოდი; ადრე მიღებული შედეგები.

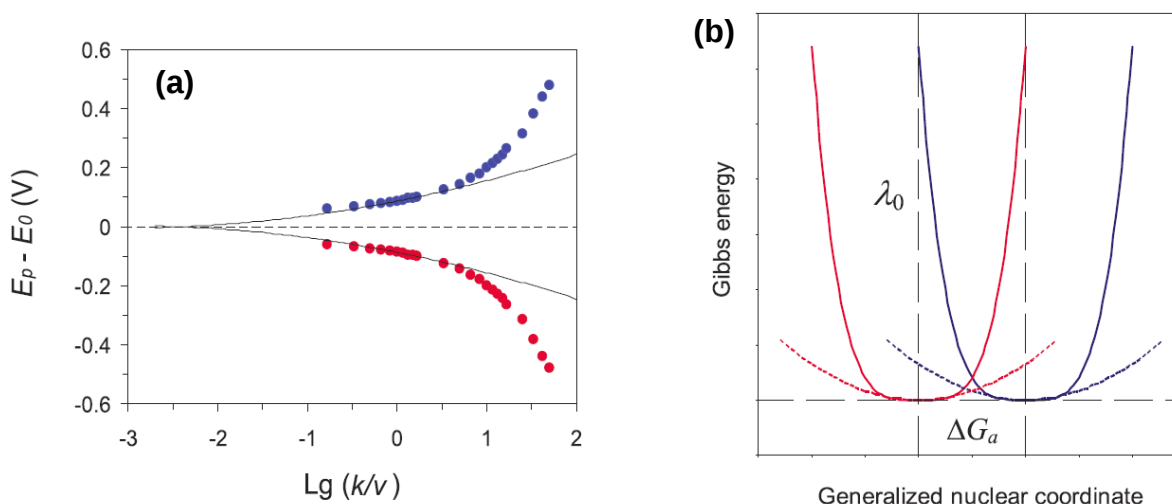
L-ცისტეინის ფირებით დაფარულ ოქროს ელექტროდები საკმაოდ დიდი ხანია სამეცნიერო ლიტერატურაში განიხილება, როგორც პოტენციურად მოსახერხებელი პლატფორმები რედოქს-აქტიური ცილების იმობილიზაციისა და ფუნქციონალიზებისთვის (Khoshtariya et al., 2015). მოგვიანებით აღმოჩნდა, რომ ამ ტიპის დანაფარებს უნარი შესწევთ, რათა “აღმოაჩინონ” და “ჩაიჭირონ” ვოლტამპერულ უჯრედში მოთავსებულ ელექტროლიტის (მაგალითად, ბუფერის) ხსნარში არსებული სპილენძის იონების სულ მცირედი რაოდენობის (1×10^{-9} მოლ/ლ კონცენტრაციის) მინარევებიც კი. უფრო სწორედ, L-ცისტეინის “თავისუფალ” (ანუ, მანამდე მხოლოდ ერთმანეთთან წყალბადური ბმებით დაკავშირებულ) კარბოქსილის ($-\text{COOH}^-$) და ამინო ($-\text{NH}_3^+$) ჯგუფების, შესაბამისად, ჟანგბადის და აზოტის ატომებს გააჩნიათ უნარი მოახდინონ სპილენძის Cu^{2+} იონების იმდენად ეფექტური (ძლიერი) კოორდინაცია (ხელატირება), რომ ქიმიური წონასწორობა ელექტროლიტში გახსნილ და ცისტეინში ჩაჭერილ მდგომარეობებს შორის უადრესად ძლიერად არის წანაცვლებული ამ უკანასკნელის სასარგებლოდ. სურ. 17 (a) ასახავს 1×10^{-9} მოლ/ლ მინარევული სპილენძის Cu^{2+} შემცველი სამუშაო ხსნარიდან (ბუფერული ელექტროლიტიდან) ოქროს

ელექტროდზე დაფენილ L-ცისტეინის ფირებში Cu^{2+} იონების თანდათან შესვლას და შედეგად, რედოქს-გააქტიურებას. მწვანე ფერით გამოხატული სიგნალი შეესაბამება საწყის მდგომარეობას, სადაც Cu^{2+} იონები პრაქტიკულად იმყოფებიან მხოლოდ L-ცისტეინის ფირების გარეთ, ხოლო ფირის ინტერიერში შესვლის და შიდა კოორდინაციის პროცესი იწვევს ელექტრონული მიმოცვლის პროცესის თანდათანობით ტრიგერირებას, რაც გამოხატება ვოლტამპერული სიგნალის ასევე თანდათანობით აღმოცენებაში და შემდგომ ზრდაში. ზრდა გრძელდება სანამ არ დამყარდება კვაზი-ქიმიური წონასწორობა ხსნარში მყოფი და L-ცისტეინის ფირებში ჩაჭერილ Cu^{2+} იონებს შორის. **სურ. 17, (b)** კი ასახავს უკვე კონცენტრაციული გაჯერების (წონასწორობის) მდგომარეობაში მყოფი სისტემის პირობებში ვოლტამპერული სიგნალის შემდგომ ტრანსფორმაციას პოტენციალის სკანირების სიჩქარის ზრდასთან ერთად.



სურ 17 (a) ოქროს ელექტროდზე დაფენილ L-ცისტეინის ფირებში სპილენძის იონების თანდათან შესვლის შედეგად, რედოქს-აქტიური Cu^{2+} იონების მონაწილეობით მიმდინარე ელექტრონის მიმოცვლის ვოლტამპერული სიგნალის აღმოცენება. ცდის პირობები: 0.1 მოლ/ლ ფოსფატის ბუფერი (pH 6.4), ტემპერატურა 20 °C, სკანირების სიჩქარე 0.1 ვ/წმ (სერიაში უცვლელია). **(b)** გაჯერებული (წონასწორობული) სიგნალის ცვლილება პოტენციალის სკანირების სიჩქარის ცვლილებასთან ერთად. სკანირების სიჩქარე (იზრდება პიკის დენის ზრდასთან ერთად): 0.1 დან 1.0 ვ/წმ-დე .

სურ 18 (a) ზე გამოსახულია **სურ. 17 (b)**-ზე მოცემული პირველადი ექსპერიმენტული მონაცემების დამუშავების შედეგები. როგორც უკვე იყო არნიშნული, განტ. 27 ანალიზურად არ იხსნება, მაგრამ საშუალებას იძლევა, რათა მისი ციფრული ამონახსნები (საკალიბრო მრუდები (შავი ფერის უწყვეტი მრუდები) შევადაროთ ექსპერიმენტულ მონაცემებს ანოდური და კათოდური ვოლტამეტრული პიკების პოტენციალების გადახრების (აღნიშნულია ლურჯი და წითელი სიმბოლოებით) სკანირების სიჩქარეზე დამოკიდებულებისთვის. როგორც ამ სურათის განხილვიდან გამომდინარეობს, უკეთეს შემთხვევაში, ექსპერიმენტული მონაცემების მხოლოდ ნაწილი შეიძლება აღიწეროს თეორიული (საკალიბრო) მრუდით. და ეს მაშინ, როდესაც სხვა მრავალი სისტემის (ბიომოლეკულის) შემთხვევაში შესაძლებელი იყო სრული დამთხვევის მიღწევა. ადრინდელ ნაშრომში მარკუსის თეორიული მოდელიდან ეს აშკარა გადახრა ახსნილი იყო ელექტრონის გადასვლის საწყის და საბოლოო მდგომარეობის შესაბამისი ჰიბსის ენერგიის ზედაპირების ჰარმონიული (პარაბოლური) ფორმისგან განსხვავებული ფორმით, იხ. **სურ. 18 (b)**. განტ. 27 იმთავითვე გამოყვანილია მარკუსის პარაბოლური მოდელის გამოყენებით, ხოლო ექსპერიმენტული მონაცემები მიუთითებენ გადახრაზე ამ მოდელიდან. **სურ. 18 (b)** დან ჩანს, რომ თუ მაგალითად ზედაპირების რეალური ფორმა მეოთხე ხარისხის ფუნქციაა, პარაბოლური (კვადრატული) ფუნქცია დაახლოებით აღწერს მის მხოლოდ მის მცირედ მონაკვეთს, მაგალითად, ზედაპირების მინიმუმებთან მდებარე უბნებს, ხოლო მინიმუმებიდან დაცილების კვალობაზე სხვაობა ჰიპოთეტურად “რეალურ“ და იდეალურ მრუდებს შორის სულ უფრო მეტად იზრდება. გამოთქმული მოსაზრება ბლანტი მინისებური გარემოს არასტანდარტულ როლზე თანხვედრაშია უფრო ადრე მიღებულ შედეგებთან და მათ ინტერპრეტაციასთან რედოქს-აქტიურ ცილებში შესაბამისი მინისებრი ზებლანტი გარემოს ელექტრონების გადასვლებზე ანალოგიური გავლენის შესაძლებლობის არსებობის შესახებ.



სურ 18. (a) პირველადი ექსპერიმენტული მონაცემების დამუშავების შედეგი. პიკების გადახრის რეალური მნიშვნელობების თეორიულ მოდელთან შედარება (“ფიტინგი”) მონაცემების შეზღუდულ დიაპაზონში იძლევა შემდეგ მნიშვნელობებს: $k^0 = 0.3 \text{ წმ}^{-1}$, და $\lambda_0 = 0.01$ ელექტრონვოლტს. **(b)** დიაგრამა აღწერს მიღებული შედეგის თეორიული მოდელიდან გადახრას.

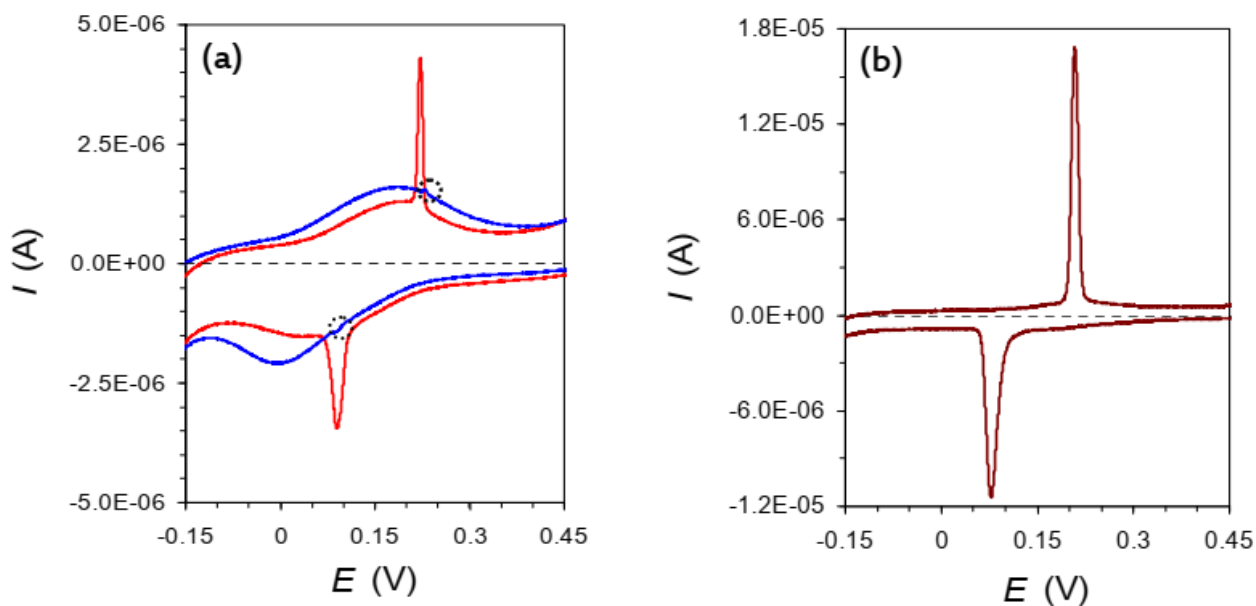
ამავე დროს, უნდა აღინიშნოს, რომ სურ. 17 (b) მოყვანილი ექსპერიმენტული მონაცემებიდან განტ. 28 და 29 საშუალებით გამოთვლილი სიდიდეები, კერძოდ კი $n = 1$ და $\Gamma = (1.5 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ მოლ/სმ², საკვებით შეესაბამება მოსაზრებას ცისტეინის ფირზე იმობილიზებული Cu^{2+} იონების შედარებით დაბალი ზედაპირული კონცენტრაციის არსებობის თაობაზე. შედარებისთვის, თვით ცისტეინის ზედაპირული კონცენტრაცია მოცემულ სისტემებში, ერთი რიგით მეტია და შეადგენს დაახლოებით $(1 - 2) \times 10^{-9}$ მოლ/სმ².

3.3. Au/L-Cys/ $\text{Cu}^{2+}/+$ ის ორფენოვანი სისტემის ელექტრონების მიმოცვლის უჩვეულოდ ვიწრო კონფიგურაციული ვოლტამეტრული სიგნალის მიღება.

2017 წლის პირველივე სემესტრიდან მეცნ. დოქტ. დ. ხომტარიას სამეცნიერო ჯგუფში წამოწყებული უახლესი ექსპერიმენტული პროექტის ფარგლებში, დაგეგმილი იყო ოქროს ელექტროდებზე დაფენილ L-ცისტეინის ფირებში ჩაჭერილ Cu^{2+} იონების მაქსიმალურად მაღალი ზედაპირული კონცენტრაციის მიღება. ოქროს ელექტროდის 0,02 მოლ/ლ კონცენტრაციის L-ცისტეინის ხსნარში 30 წთ ის განმავლობაში ინკუბაციამ, ხოლო შემდეგ

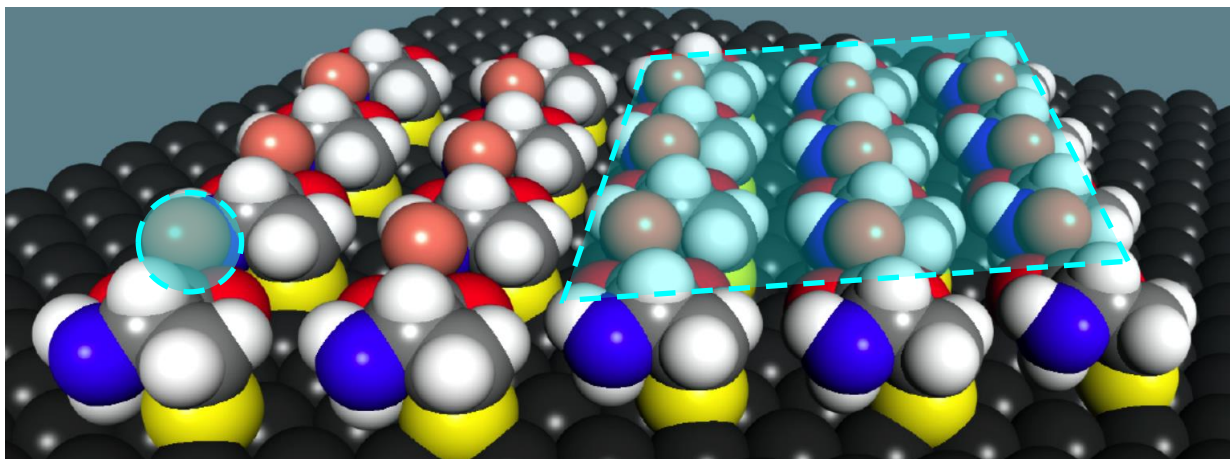
ცისტეინის დანაფარებიანი ელექტროდის 0,1 მოლ/ლ კონცენტრაციის CuCl_2 ხსნარში 30 წუთის განმავლობაში ინკუბაციის შედეგად ჩვენ მივიღეთ სურ. 17 (b)-ზე გამოსახული სიგნალის მსგავსი, მაგრამ გაცილებით უფრო მაღალი ინტენსივობის ვოლტამეტრული სიგნალი, რომლიდანაც განტოლებებით 28 და 29 გამოთვლილი რედოქს-აქტიური სპილენძის კონცენტრაცია საშუალოდ აღწევდა დაახლოებით 8×10^{-10} მოლ/სმ²-ს, ხოლო ერთდროულად გადატანილი ელექტრონების რიცხვი კვლავ იყო პრაქტიკულად 1-ის ტოლი. ხსნარის ტემპერატურის მომატებამ (55°C-მდე) გამოავლინა მანამდე უპრეცედენტო მოვლენა: კერძოდ, უკვე კარგად გამოვლენილმა და შესწავლილმა ვოლტამეტრულმა “განიერმა” კათოდურმა და ანოდურმა პიკებმა დაიწყეს “გარდაქმნა”, რაც გამოიხატა “განიერი” პიკების ჯამური ინტენსივობის (მათი ფართობის) კლებაში და, იმავდროულად, მათ ფონზე, ბევრად უფრო “ვიწრო” და მაღალი მაქსიმალური დენის მქონე პიკების აღმოცენებაში, იხ. სურ. 19 (a). საბოლოოდ, ხსნარის ტემპერატურის კვლავ 25°C - მდე შემცირებამ მოგვცა სურ. 19 (b) ზე გამოსახული უჩვეულოდ ვიწრო კონფიგურაციის ვოლტამეტრული სიგნალი.

მოცემულ შემთხვევაში განტოლებების 28 და 29 გამოყენება იძლევა უაღრესად საინტერესო შედეგს (იხ. ცხრილი 1). კერძოდ, ცალკეული კათოდური და ანოდური პიკების ჯამური ფართი (Q) ერთმანეთს უტოლდება (რაც კანონზომიერია თუ Au ელექტროდიდან Cu^{2+} იონზე და პირიქით გადატანილი ელექტრონების რაოდენობა ერთი და იგივეა), და უცვლელია პიკების მთელი აღწერილი მეტამორფოზების შემთხვევაში (რაც მიაწინებს იმაზე, რომ რედოქს აქტიური სპილენძის იონების საერთო რაოდენობა უცვლელია სერიაში, მიუხედავად იმისა, ჩართული არიან იონები კლასტერებში თუ მოქმედებენ დამოუკიდებლად), მაგრამ ეს პირობა სრულდება მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ პიკის ნახევარსიგანიდან გამოთვლილი ერთდროულად გადასული ელექტრონების რაოდენობა (n) გამოითვლება ფორმულით 29, ანუ, გათვალისწინებული უნდა იყოს ის ცხადი გარემოება, რომ Cu^{2+} -ის შემცველი ცისტეინის ფირის სტრუქტურა არსებითად ორგანოზომილებიანია.



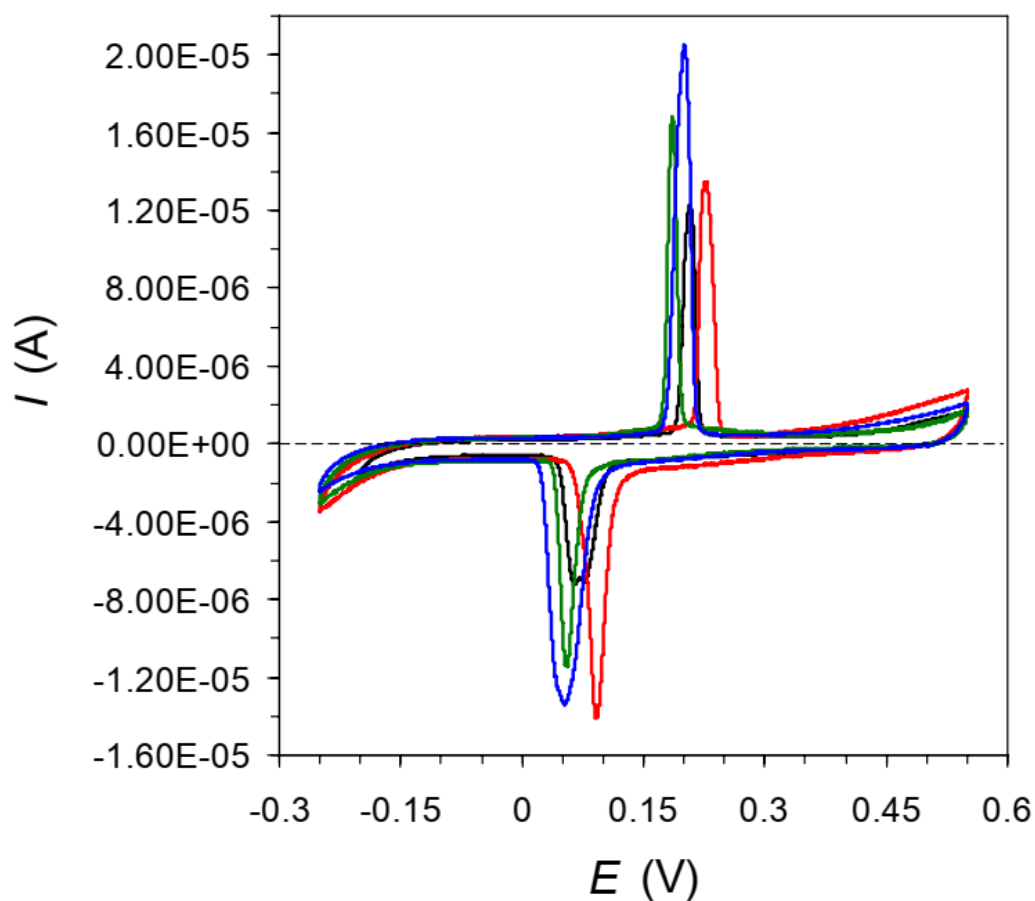
სურათი 19. (a) გამოსახავს Au/L-Cys/Cu^{2+/+} ის „ფართო“ ვოლტამეტრულ სიგნალს (ღურჯი სიგნალი), რომელიც შეესაბამება ერთელექტრონიან გადასვლებს. წრეწირებით აღნიშნულია პატარა „კუზები“, რომლებიც არის ვიწრო სიგნალის ჩანასახები. წითელი, ვიწრო სიგნალი გვიჩვენებს სისტემის ერთელექტრონიანიდან მრავალელექტრონიან მექანიზმზე გადასვლას (55°C ზე). (b) ზე გამოსახულია სრულად ჩამოყალიბებული ვიწრო კონფიგურაციის მქონე სიგნალი (25°C ზე). წითელი სიგნალის მიღებიდან გასული დრო შეადგენდა 35 წთ-ს, ხოლო სკანირების სიჩქარე იყო 0,1 ვ/წმ. მიღებული ვიწრო კონფიგურაციის სიგნალის მიზეზი არის Cu²⁺/Cu⁺ იონების სხვადასხვა ზომის კლასტერებად გაერთიანება და შედეგად ელექტრონების კოჰერენტული მიმოცვლა. იხ სურ.20 და ცხრილი 1.

სურათი 20. (სურ. 4-ის მოდიფიკაცია). სქემატურად ასახავს ოქროს ელექტროდზე დაფენილ L-ცისტეინის ფირში ჩაჭერილი Cu^{2+} იონების მაქსიმალურად მაღალი ზედაპირული კონცენტრაციის პირობებში, განცალკევებული ერთი Cu^{2+} იონის მონაწილებას ელექტრონულ მიმოცვლაში (იხ ცისფერი პუნქტირით აღნიშნული სფერო მარცხნივ), და Cu^{2+} იონების, პირობითად, 9 ერთეულისგან შექმნილი კლასტერის მონაწილეობით ერთდროულად 9 ელექტრონის გადატანის შესაძლებლობას. (იხ, ცისფერი პუნქტირით შემოსაზღვრული მართკუთხედი მარჯვნივ).



ცხრილი 1. ციკლური ვოლტამოგრაფიდან სურ.19 (a) და (b) მიღებული მახასიათებელი პარამეტრები (პიკის სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე $\Delta E_{1/2}$, დენის ძალის პიკური მნიშვნელობა (I_p), ვოლტამოგრაფის ფართობი (Q), ერთ ელემენტარულ აქტში გადასული ელექტრონების რაოდენობა (n), კლასტერების ზედაპირული კონცენტრაცია (Γ) კლასტერების ზედაპირული კონცენტრაციისა და კოჰერენტულად გადასულ ელექტრონების რაოდენობის ნამრავლი ($\Gamma \times n$). (ელექტროდის ფართობია 0,02 სმ², სკანირების სიჩქარეა 0,1 ვ/წმ). ბოლო ორი რიგის (მწვანე ფერი) მონაცემები შეესაბამება უკვე სრულიად ჩამოყალიბებულ ვიწრო კონფიგურაციულ სიგნალს: სურ.19 (b).

ვოლტამეტრული სიგნალის ტიპი	$\Delta E_{(1/2)}$ (ვ)	I_p (ა)	Q (ა x ვ)	n ($\alpha \approx 0,5$)	Γ (მოლი/სმ ²)	$\Gamma \times n$ (მოლი/სმ ²)
ფართო, ერთელექტრონიანი 55 °C (კათოდური)	0.154	9.38×10^{-7}	1.60×10^{-7}	0.9	7.8×10^{-10}	8.25×10^{-10}
ფართო, ერთელექტრონიანი 55 °C (ანოდური)	0.183	9.14×10^{-7}	1.68×10^{-7}	0.8	8.1×10^{-10}	8.69×10^{-10}
ფართო, ერთელექტრონიანი 55 °C (კათოდური)	0.150	7.88×10^{-7}	1.18×10^{-7}	0.9	6.68×10^{-10}	თანაარსებადი 6.09×10^{-10}
ფართო, ერთელექტრონიანი 55 °C (ანოდური)	0.175	7.79×10^{-7}	1.36×10^{-7}	0.8	8.79×10^{-10}	თანაარსებადი 7.03×10^{-10}
ვინრო, მრავალელექტრონიანი 55 °C (კათოდური)	0.016	2.01×10^{-6}	3.20×10^{-8}	8.5	1.94×10^{-11}	თანაარსებადი 1.65×10^{-10}
ვინრო, მრავალელექტრონიანი 55 °C (ანოდური)	0.009	3.11×10^{-6}	2.89×10^{-8}	16.2	9.25×10^{-12}	თანაარსებადი 1.49×10^{-10}
ვინრო, მრავალელექტრონიანი 25 °C (კათოდური)	0.019	1.0×10^{-5}	2.1×10^{-7}	6.6	1.66×10^{-10}	1.08×10^{-9}
ვინრო, მრავალელექტრონიანი 25 °C (ანოდური)	0.012	1.58×10^{-5}	2.2×10^{-7}	10.1	1.13×10^{-10}	1.13×10^{-9}



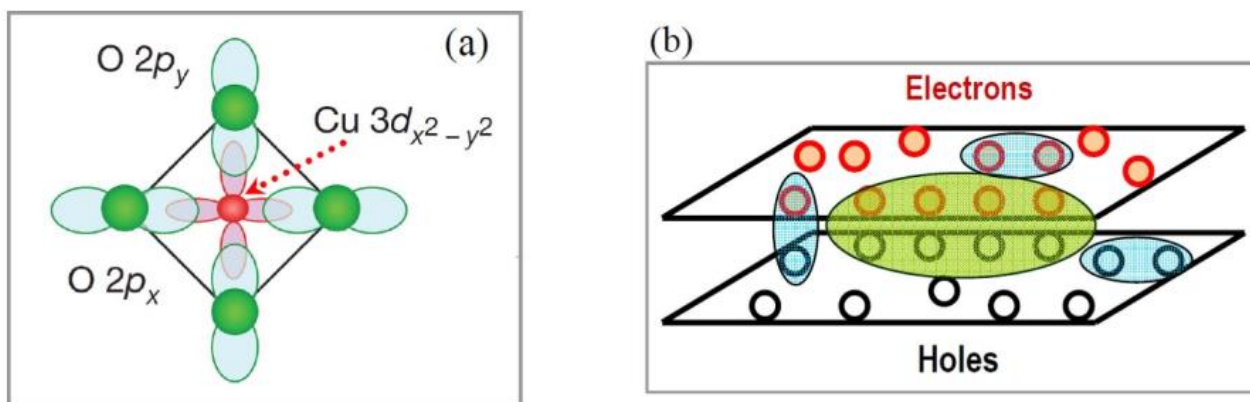
სურ.21 აღსანიშნავია, რომ აღნიშნული ექსპერიმენტის იმავე პირობებში მრავალჯერ ჩატარებამ მოგვცა თვისობრივად იგივე შედეგი. სურათზე წარმოდგენილია Au/L-Cys/Cu^{2+/+} ორფენოვან სისტემაში კოჰერენტულად გადასული ელექტრონების შედეგად მიღებული ვიწრო კონფიგურაციის ვოლტამეტრული სიგნალები (4 ექსპერიმენტის შედეგი).

3.4. უჩვეულოდ ვიწრო კონფიგურაციული სიგნალის ანალიზი და მისი დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე.

თვისობრივად ახალი, ტიპის, ვიწრო კონფიგურაციული სიგნალის მიღებამ საშუალება მოგვცა გვევარაუდა, რომ Au/L-Cys/Cu^{2+/+} ის ორფენოვანმა სისტემამ განიცადა გარკვეული

ფაზური გადასვლა, კერძოდ ერთის მხრივ გვაქვს მაგნიტურად აქტიური, Au – S-მონომრე, ხოლო მეორეს მხრივ $\text{Cu}^{2+}\text{--}[\text{O}\delta\text{--}]_4$ ის, ორგანოზომილებიანი კვაზი ბრტყელი ფენა (სურ.5).

იმისათვის, რომ სისტემას გაუჩნდეს ახალი მაგნიტური თვისებები, სავარაუდოდ ანტიფერომაგნიტური, რაც თავის მხრივ კვაზიექსიტონური ბოზე-აინშტაინის წყვილებისა და კონდენსატის წარმოქმნას გამოიწვევს, მისმა სტრუქტურამ უნდა შეიცვალოს ურთიერთგანლაგება, კერძოდ საჭიროა სპილენძის $3d_{x^2-y^2}$ და მის გარშემო მყოფი 4 ჟანგბადის $2p_{xy}$ ორბიტალების რეკიბრიდიზაცია.

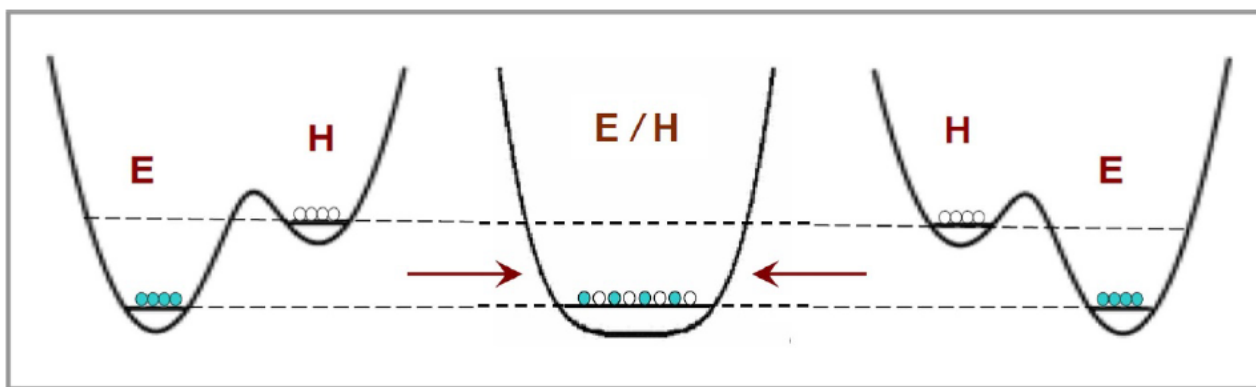


სურ. 22 (a) ტეტრაგონალური ბრტყელი დომენის ერთეულის-პლაკეტის სქემატური გამოსახულება, რომელიც შედგება სპილენძის იონის ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$) ის ელექტროაქტიური ცენტრისაგან (წითელი ფერი) და ოთხი ჟანგბადის ატომისაგან (მწვანე ფერი), რომლებსაც შეუძლიათ როგორც უკვე არსებული ხვრელის, ისე ელექტრონის ჰიბრიდიზაცია და დელოკალიზაცია. (b) გამარტივებული, თუმცა კომბინირებული (ჰიპოთეტური) სქემა ორშრიანი (ელექტრონ/ხვრელი) კავშირი ერთი ან მრავალი ელექტრონის მიმოცვლის შემდგომ.

ჩჟანგმა და რაისმა პირველებმა შემოიღეს ტერმინი - „პლაკეტი“, ორგანოზომილებიანი მაღალტემპერატურული ზეგამტარული ნივთიერებების, - კუპრატების შემადგენელი სხვადასხვა სახეობის დომენის ტეტრაგონალური ერთეული, რომელსაც აქვს ძლიერი ანტიფერომაგნიტური თვისებები, სურ 22 (a) (Zhang et al., 1988). ჩჟანგისა და რაისის პლაკეტების ტიპის დომენურ სტრუქტურებს შეუძლიათ უზრუნველყონ როგორც ხვრელების d-p დელოკალიზაცია, (რომელიც შეესაბამება Au/L-Cys/Cu^{2+} -ს დაჟანგულ კონფიგურაციას), ასევე ელექტრონების დელოკალიზაცია (რომელიც შეესაბამება Au/L-Cys/Cu^+ -ის მდგომარეობას). ექსპერიმენტზე მიღებული ვოლტამეტრული სიგნალის

კვაზისიმეტრიულობა მიგვანიშნებს მოპირდაპირე ფენების ანტიფერომაგნიტურ დომენად გარდაქმნაზე, ძლიერი შეპირაპირების ეფექტის გამო (Jensel et al., 2005)

ჩვენ ვცდილობთ გავაფართოვოთ თანამედროვე ორგანოზომილებიანი სპინტრონიკის საზღვრები ახალი ჰიბრიდული ორგანოზომილებიანი ნივთიერებების ძებნითა და ე.წ „სველი“ თვითაწყობადი ტექნიკის გამოყენებით. ამ მხრივ ლოგიკურია, თუ ამ მოვლენას აღვწერთ თანამედროვე ორგანოზომილებიანი მყარი სხეულის („მშრალი“) სპინტრონული ფიზიკის თანამედროვე მიღწევებით. ფენათაშორისი დიპოლარული, კომბინირებული კვაზიექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატი შესაძლებელია ჩამოყალიბდეს ოთახის ტემპერატურაზე შესაბამის პირობებში, როგორებიცაა მანძილი ფენებს შორის, მაგნიტური და ელექტრული ველის ზემოქმედება, ძაბვის ცვლილება და ა.შ. **სურ.22(b)** ზე სქემატურად გამოსახულია ელექტრონებით/ხვრელებით „მდიდარ“ ორფენოვან სისტემაში ე.წ „თავისუფალი“ რედოქს-ცენტრები, ფენათაშორის დაწყვილებული (კვაზი ექსიტონური, ერთი დიპოლი) რედოქს ცენტრები და კოლექტიურად დაწყვილებული ფრაგმენტები, რომლებსაც შეუძლიათ ელექტონების/ხვრელების კოჰერენტული მიმოცვლა.



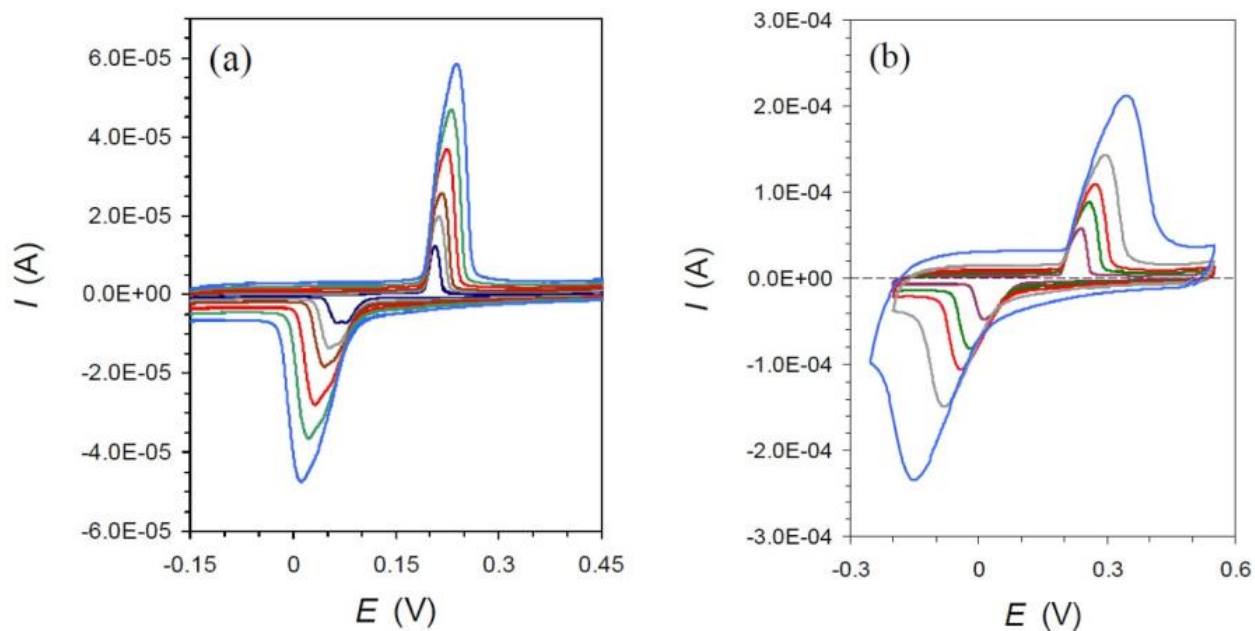
სურ.23 ორფენოვანი სისტემის ენერგეტიკული დიაგრამის ცვლილების სქემატური გამოსახულება, ფენათაშორისი ელექტრონების/ხვრელების კოჰერენტულად მიმოცვლის დროს. სურათის მარცხენა, ცენტრალური და მარჯვენა ნაწილი შეესაბამება საწყის, გარდამავალ და საბოლოო მდგომარეობას.

სურ.23 ზე წარმოდგენილია ფენათაშორისი კოჰერენტული მრვალელექტრონიანი მიმოცვლის მოდელი. ერთ ელემენტარულ აქტში გადასული ელექტრონების რაოდენობა მერყეობს 4 დან 16 მდე, რომელიც გამოთვლილია ლავრონის ფორმულის (28) მიხედვით

(ცხრილი №1 და №3). ეს დამოკიდებულია ფირის თვითაწყობადობაზე, სკანირების სიჩქარეზე და ა.შ. ყველა თანმდევი პროცესი, როგორებიცაა ფენების თვითაწყობა, ელექტრონების/ხვრელების მიმოცვლის კოჰერენტულობა, საკმაოდ მდგრადი და განმეორებადი მოვლენაა, რომელიც მრავალი სხეულის სტატისტიკური ფიზიკის კანონებით აღიწერება (Eisenshtein et al., 2014; Snoke et al., 2011). **სურ.23** ზე უპირველეს ყოვლისა გამოსახულია თავისუფალი ენერგიის ორმოების, როგორც ფენათა შორის მანძილზე დამოკიდებულების ფუნქცია. აღსანიშნავია, რომ ეს თავისუფლების ხარისხები დაკავშირებულია კვაზი ექსიტონურ ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის ჩამოყალიბებასთან და არაფერი აქვს საერთო თავდაპირველი ნაწილაკების თავისუფლების ხარისხებთან, რომლებიც ფერმის განაწილებას ემორჩილებიან. მეორე აღსანიშნავი ფაქტი არის **სურ.23** ზე გამოსახული დიაგრამის სიმეტრიული ხასიათი, რომელიც კოჰერენტული პროცესის საწყისი და საბოლოო მდგომარეობას შეესაბამება, მაშინ როცა ორფენოვანი სისტემის ორივე ფენა ტიპოლოგიურად (გეომეტრიულად) განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ეს არაა გასაკვირი, თუ ვნახავთ, **სურ. 19 (b)** ზე გამოსახულ ვოლტამეტრულ სიგნალს, რომლის კათოდურ და ანოდურ პიკებს აქვთ სიმეტრიული ფორმა და განლაგება. ვოლტამეტრული პიკების შუა წერტილს ეწოდება წონასწორული პოტენციალი, რომელიც მნიშვნელოვანი თერმოდინამიკული მახასიათებელია. ამ წერტილს შეესაბამება მდგომარეობა, რომელიც გამოსახულია **სურ.23** ის შუა ნაწილში, როდესაც ელექტრონებისა და ხვრელების განაწილება თანაბარია. მესამე მნიშვნელოვანი საკითხია ანოდურ და კათოდურ პიკებს შორის სასრული მანძილის არსებობა, რომელიც თავის მხრივ სკანირების სიჩქარეზეა დამოკიდებული. ამრიგად მნიშვნელოვანია განვსაზღვროთ ვოლტამეტრული სიგნალის დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე (**სურ.24**). ლავირონის თეორიის თანახმად, სტანდარტულ შემთხვევაში, როდესაც სკანირების სიჩქარე $v \rightarrow 0$, პიკებს შორის მანძილიც ნულისკენ მიისწავის (Laviron, 1974; 1979; 1979; Al'ev'eque, 2010; 2015; 2016). ლავირონის ფორმალიზმის მიხედვით, ერთ ელემენტარულ აქტში გადასული ელექტრონების/ხვრელების რაოდენობა არაა შეზღუდული, რაც თავის მხრივ კვაზი ექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატთან დაკავშირებულ მრავალელექტრონიანი გადასვლებისა შესაძლებლობას აჩენს. თავდაპირველი ექსპერიმენტული მონაცემების

ანალიზის შედეგად შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ ვოლტამეტრული სიგნალების კვაზისიმეტრიულობა დაკავშირებულია ზემოთაშორისი და შიდაფენოვანი სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედებით, ორგანოზომილებიანი ჰიბრიდიზაციითა და „შეპირაპირების ეფექტით“, რომლებიც კარგადაა დოკუმენტირებული ორგანოზომილებიან ე.წ. „მშრალ“ სპინტრონის თხელ, ატომური გარჩევითობის მქონე ორფენოვანი სისტემებისათვის.

ამრიგად, ორი, ჟანგვა-აღდგენის უნარის მქონე ურთიერთმიახლოებულ სუბსტრუქტურას (ატომური გარჩევითობის მქონე Au-S- და $\text{Cu}^{2+}/+ - [\text{O}^{2-}]_4$ ის გან შემდგარ ფენებს) შეუძლია მონაწილეობა მიიღოს ფენათაშორის კვაზი ექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის ჩამოყალიბებასა და მრავალელექტრონიან მიმოცვლაში. ეს ყველაფერი კი ძაბვითაა განპირობებული. გადასული ელექტრონების/ხვრელების რაოდენობა კათოდური და ანოდური პროცესებისათვის



სურ 24. პოტენციალის სკანირების სიჩქარის ზრდით გამოწვეული კათოდური და ანოდური პიკების ურთიერთ-განზიდვის ტენდენცია და მათი ინტენსივობის ზრდა (შემდგომ ექსპერიმენტებში მიღებული მონაცემები) **(a)** სკანირების სიჩქარე: 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 და 1.0 V s^{-1} . **(b)** სკანირების სიჩქარე: 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, და 10.0 V s^{-1} . იხ. ცხრილი 2.

არაა თანაბარი, თუმცა ვოლტამოგრამის ფართობი - Q სკანირების ნებისმიერი სიჩქარისათვის ორივე პროცესში ერთნაირია (იხ.ცხრილი 2).

ამიტომ, ისეთი ექსპერიმენტული მახასიათებლები, როგორებიცაა ერთდროულად გადასული ელექტრონების/ხვრელების რაოდენობა n , ზედაპირული კონცენტრაცია - Γ უნდა მივიჩნიოთ როგორც „ეფექტური“ სიდიდე. ცხადია დაისმება ლოგიკური შეკითხვა თუ როგორ შეუძლია კვაზიექსიტონურ ბოზე აინშტაინის დომენებს მსგავსი ვიწრო კონფიგურაციის ვოლტმეტრული სიგნალის მიღება?

ძლიერი, ე.წ. „შეპირაპირების ეფექტის“ წყალობით, ელექტრონებმა ან ხვრელებმა უნდა შექმნან ერთიანი, კვაზიექსიტონური კონდენსატი, რომელიც იმოქმედებს როგორც ერთი კვაზინაწილაკი და თუ იქ არ გვხვდება მარკუსის ბარიერი, რომელსაც შეუძლია ხელი შეუშალოს ძაბვით გამოწვეულ მუხტის გადასვლებს, წერტილში, როდესაც $E=E_0$ (წონასწორობის პოტენციალი) მთელი სისტემა არის თითქმის სიმეტრიული, დელოკალიზებული და სხვა ხელსაყრელი ფაქტორების ზემოქმედებით, როგორებიცაა დაბალი ტემპერატურა და მაღალი წნევა, შეიძლება ჩამოყალიბდეს ფენათაშორისი ორგანზომილებიანი ზეგამტარის წინამორბედი, რომლის აღმოჩენა შესაძლებელია შედაფენოვანი ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულების დენების მეშვეობით Eisenstein et al., 2004; Eisenstein et al., 2014). როდესაც $E=E_0$, ზედნს შეუძლია გავიდეს ფენების გასწვრივ, რადგან ფენათაშორის გადასვლებისათვის საჭიროა სასრული, „არანულოვანი“ სკანირების სიჩქარე, რაც თავის მხრივ, „უსასრულო“ კლასტერების ნაწილობრივ დაშლას გამოიწვევს.

როგორც ცნობილია, მარკუსისა და მისი შემდგომი თეორიული მოდელები ფაზათაშორისი მუხტის გადასვლის პროცესების შინაგანი ფიზიკური მექანიზმების აღწერის საფუძველს წარმოადგენს (Marcus, 1964; Dogonadze et al., 1975; Gosavi et al., 2000; Matushov, 2007; 2018). თუ განვიხილავთ მაღალორგანიზებულ კვაზიკრისტალურ, ატომური გარჩევითობის მქონე ერთმანეთისაგან ნანომეტრის რიგის მანძილით დაშორებულ, იზოლირებულ ფენებს, ელექტრონის/ხვრელის თერმულად აქტივირებული გადასვლისათვის შეიძლება გამოვიყენოთ არენიუსის ტიპის განტოლება

$$k_{ET(AD)} \propto \nu_{eff} \exp(-\Delta G_a^*/RT) \quad (30)$$

სადაც $k_{ET(AD)}$ ელექტრონის გადასვლის სიჩქარის მუდმივა. ინდექსი AD აღნიშნავს, რომ პროცესი ადიაბატურია, ν_{eff} გარემოს ეფექტური სიხშირეა, ხოლო ΔG_a^* აქტივაციის ენერგია (Khoshtariya et al 2001).

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a(is)}^* + \Delta G_{a(os)}^* \quad (31)$$

ინდექსები (is) და (os) მუხტის გადასვლის პროცესის შიდასფერულ და გარესფერულ აქტივაციის ენერგიებს შეესაბამება. $\Delta G_{a(is)}^*$ ჟანგვა-აღდგენითი პროცესის თანმდევი უახლოესი ქიმიური ზმების რეორგანიზაციის ენერგიაა, ხოლო გარესფერული აქტივაციის ენერგია განისაზღვრება როგორც:

$$\Delta G_{a(os)}^* \propto (\Delta e)^2 (1/\epsilon_0 - 1/\epsilon_s) F(r) \quad (32)$$

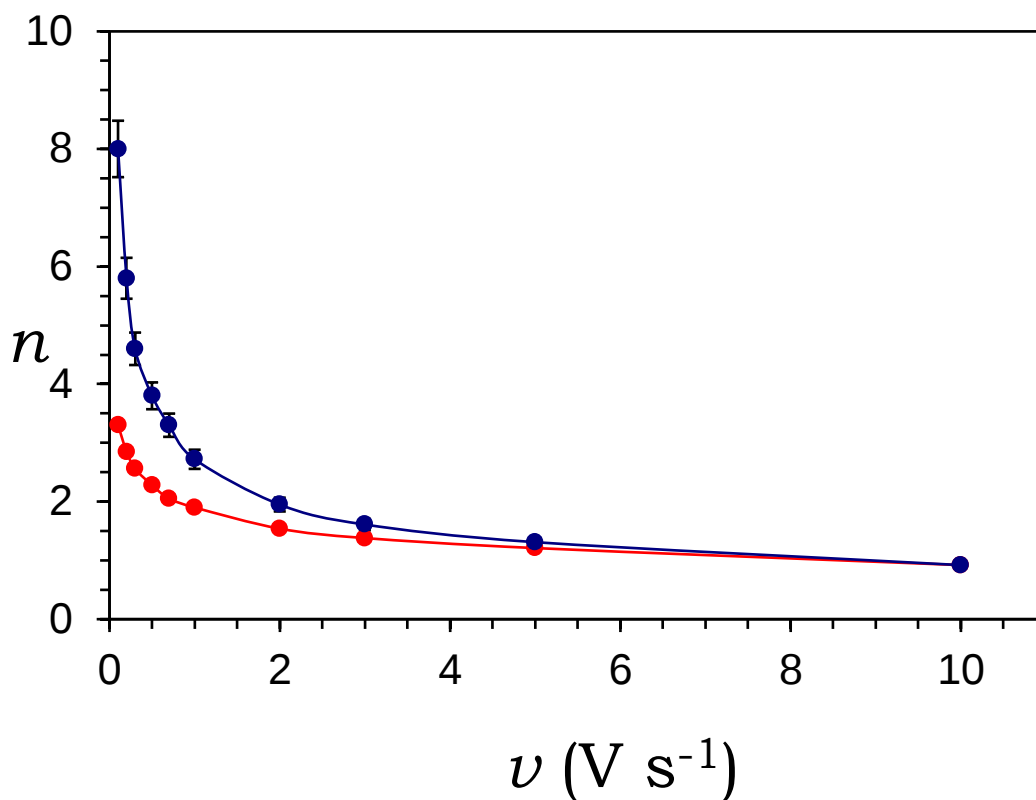
სადაც Δe ერთ ელემენტარულ აქტში გადასული მუხტის სიდიდეა, ϵ_0 და ϵ_s შესაბამისად, გარემოს (ფენათაშორისი გარემო) ოპტიკური და სტატიკური დიელექტრიკული მუდმივებია, ხოლო F სივრცითი ფუნქცია კი დამოკიდებულია გარემოს გეომეტრიულ მაჩვენებლებზე, როგორიცაა მაგალითად ფენათაშორისი მანძილი r . ერთი შეხედვით კოჰერენტული მრავალელექტრონიანი გადასვლები სრულიად აკრძალულია მარკუსის თეორიის მიხედვით, რადგან განტ.32-ის მიხედვით, გარესფერული აქტივაციის ენერგია გადასული მუხტის კვადრატის პირდაპირპროპორციულია. ეს იმას ნიშნავს, რომ პირობითად 10 ელექტრონის კოჰერენტულად გადასვლის შემთხვევაში, გარესფერული აქტივაციის ენერგიის 100 ჯერ გაზრდა იქნებოდა საჭირო, რაც მსგავსი პროცესის ალბათობას პრაქტიკულად ნულს გაუტოლებდა. თუმცა ფაზათაშორისი

პროცესებისათვის, რომელიც მიმდინარეობს კარგად ორგანიზებულ თვითაწყობად (თხევადკრისტალურ, მინისწარმოქმნელ) ორფენოვან კავშირებში, ორივე დიელექტრიკული მუდმივა იღებს პრაქტიკულად ერთიდაიგივე მნიშვნელობას $\epsilon_0 \approx \epsilon_s$, რაც $(\Delta e)^2$ თან დაკავშირებულ პოტენციურ აკრძალვას აქრობს.

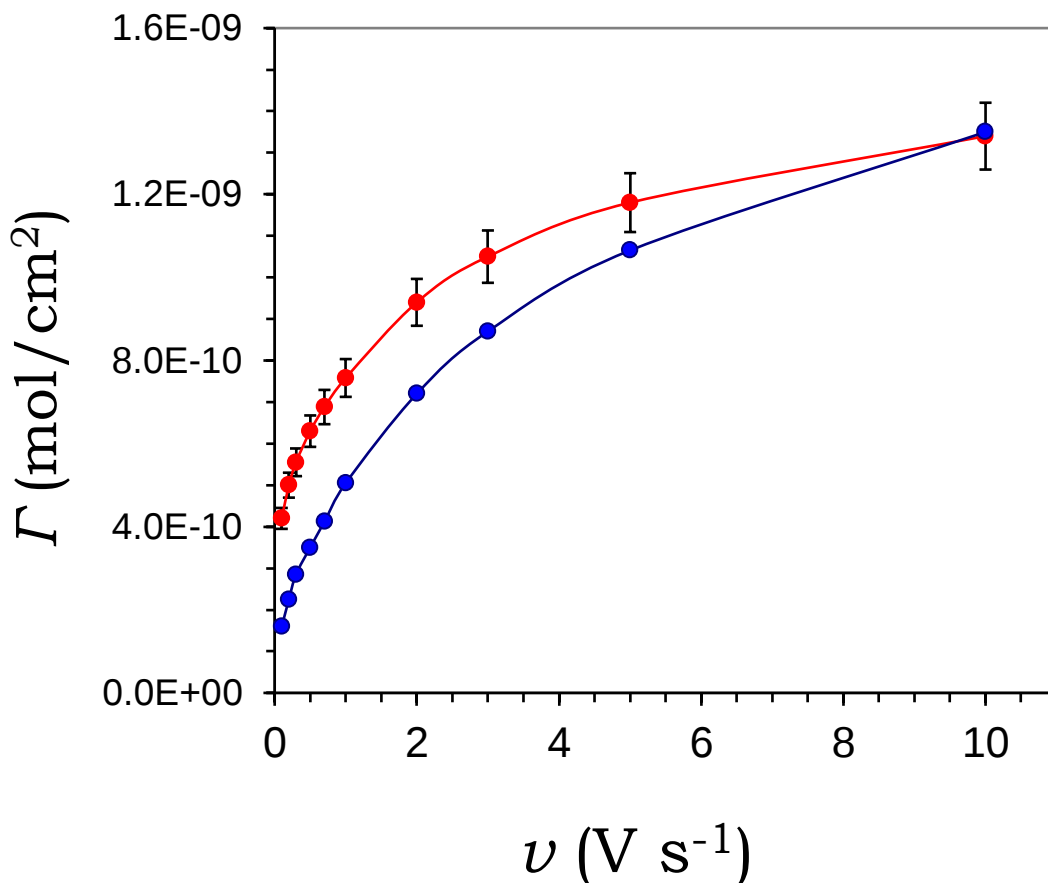
ამრიგად მარკუსის მოდელთან დაკავშირებული აკრძალვები 2 ზე მეტ ელექტრონიანი გადასვლების გამო სრულიად ქრება ამ შემთხვევებში. მინისწარმოქმნელ გარემოში მიმდინარე მუხტის გადასვლის ნელი პროცესი შესაძლებელია მარტივად აიხსნას გარემოს ნელი რელაქსაციით (დაბალი ეფექტრი სიხშირე v_{eff}). პროცესის ასეთი სინელე კვაზი კრისტალური გარემოსათვის არცაა გასაკვირი, რადგან ეს არის შერეული ორგანულ-არაორგანული კომპლექსური სისტემა, რომელიც შედგება სპილენძის შემცველი ხისტი ჟანგვა-აღდგენის უნარის მქონე დომენებისაგან (პლაკეტებისაგან) და ერთმანეთთან დაკავშირებულია დრეკადი ორგანული ქსელით და დამაგრებულია უხეშად გაპრიალებულ პოლიკრისტალური ოქროს ზედაპირზე.

სურ.25 სა და **სურ.26** ზე გამოსახულია n ისა და Γ ს სკანირების სიჩქარეზე დამოკიდებულების გრაფიკები. ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ სკანირების ზრდის შედეგად იცვლება ვოლტამოგრამის ფორმა და მისი სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე - $\Delta E_{1/2}$ პირდაპირ კორელაციაშია სკანირების სიჩქარესთან - v სთან, რადგან სკანირების სიჩქარის ზრდასთან ერთად სიგნალი ფართოვდება. ამრიგად, ორფენოვანი $Au/L-Cys/Cu^{2+/+}$ სისტემას შეგვიძლია მოვარგოთ ე.წ „ცვალებადი“ კლასტერის მოდელი. ლოგიკური იქნება თუ ვიტყვით რომ ერთდოულად გადასული ელექტრონების რაოდენობის - n ის შემცირება სკანირების სიჩქარის ზრდისას გამოწვეულია შედარებით დიდი ელექტროაქტიური კლასტერების დაშლით, უფრო მცირე ზომის კლასტერებად. მონაცემების მიხედვით, (ცხრილი.3), ერთდოულად გადასული ელექტრონების/ხვრელების რიცხვი მერყეობს 4 დან 8 მდე 0,1ვ/წმ სკანირების სიჩქარის დროს, ხოლო 10 ვ/წმ ის დროს გადასულ ელექტრონთა რიცხვი უახლოვდება 1 ს, რაც მიუთითებს ელექტროაქტიურ ცენტრებს შორის კორელაციის სრულ დაკარგვაზე. სხვა სიტყვებით თუ ვიტყვით, როდესაც სკანირების სიჩქარე v ფორმალურად მიისწრაფვის უსასრულობისაკენ, მაშინ n ასიმპტოტურად მიდის 1 ისაკენ, ხოლო როდესაც v

უახლოვდება 0 ს მაშინ n ასიმპტოტურად მიისწრაფვის ∞ ისაკენ, რაც ნიშნავს რომ ფორმალურად კლასტერები ცდილობენ გახდნენ უსასრულოდ დიდები ანუ ერთ ფენაში მიმოცვლის რეჟიმში მყოფი ელექტრონები/ხვრელები ქმნიან 1 კლასტერს. ამისათვის საჭიროა შეიქმნას ორი წინაპირობა, როგორებიცაა $E = E_0$ და $v \rightarrow 0$. საინტერესოა რომ კათოდური და ანოდური



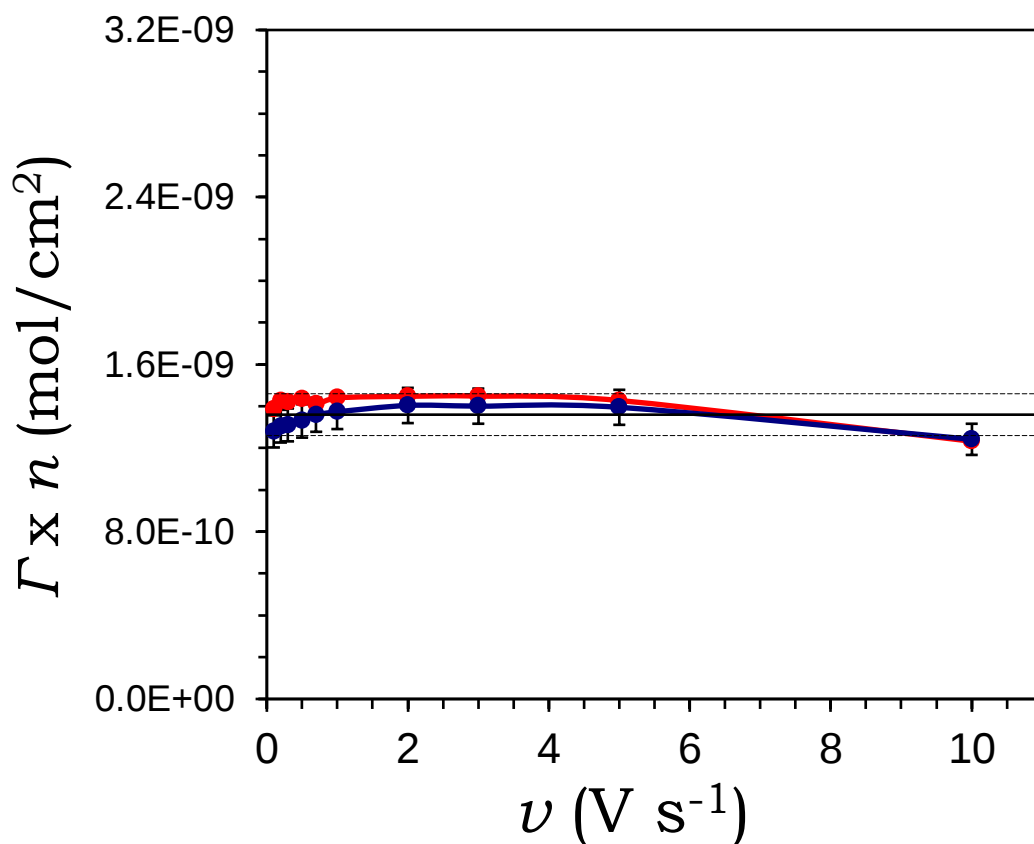
სურ.25 კოჰერენტულად გადასული ელექტრონების რაოდენობის (n) დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე (ν) იხ. ცხრილი 3.



სურ.26. ელექტრონების სინქრულ გადასვლებში მონაწილე კლასტერების ზედაპირული კონცენტრაციის დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე (ν). იხ.ცხრილი 3.

პროცესებისათვის $\Delta E_{1/2}$ (ვოლტამოგრამის სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე) არ ემთხვევა ერთმანეთს სკანირების სიჩქარის არცერთი მნიშვნელობისათვის. ეს ნიშნავს რომ ხელახლა დამზერილი ვიწრო პიკები არაეთვგვაროვნად ფართოვდება, მიუხედავად იმისა რომ, აქვთ გაუსის განაწილების ფორმა. შესაძლებელია ვივარაუდოთ რომ ეს არის რამდენიმე ელემენტარული გაუსიანის ზედდების შედეგად მიღებული შედეგი. ეს თავის მხრივ ნიშნავს, რომ არსებობს მსგავსი, თუმცა მაინც ერთმანეთისაგან განსხვავებული ენერგიის მქონე ცვალებადი კლასტერები.

სურ.27 ზე წარმოდგენილი Γ და n ის ნამრავლის სკანირების სიჩქარეზე დამოკიდებულების გრაფიკი. საიდანაც ჩანს, რომ აღნიშნული ნამრავლი თითქმის მუდმივია სკანირების სიჩქარის ცვლილების მიუხედავად, რაც როგორც ანოდურ, ისე კათოდურ პროცესში გადასულ პრაქტიკულად ერთიდაიგივე მუხტის სიდიდეზე მიუთითებს.



სურ.27 ელექტრონების სინქრულ გადასვლებში მონაწილე კლასტერების ზედაპირული კონცენტრაციისა და ელექტრონთა რიცხვის ნამრავლის დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე .იხ. ცხრილი 3.

ν (ვ/წმ)	$\Delta E_{(1/2)}$ (ვ) კათოდური	$\Delta E_{(1/2)}$ (ვ) ანოდური	I_p (ა) კათოდური	I_p (ა) ანოდური	Q (ა×ვ) კათოდური	Q (ა×ვ) ანოდური
0.1	0.038	0.017	6.57×10^{-6}	1.90×10^{-5}	2.65×10^{-7}	2.15×10^{-7}
0.2	0.044	0.023	1.22×10^{-5}	1.88×10^{-5}	5.63×10^{-7}	4.45×10^{-7}
0.3	0.049	0.028	1.63×10^{-5}	2.44×10^{-5}	8.20×10^{-7}	6.74×10^{-7}
0.5	0.055	0.034	2.48×10^{-5}	3.50×10^{-5}	1.39×10^{-6}	1.19×10^{-6}
0.7	0.061	0.039	3.27×10^{-5}	4.44×10^{-5}	2.13×10^{-6}	1.72×10^{-6}
1	0.066	0.046	4.15×10^{-5}	5.50×10^{-5}	2.78×10^{-6}	2.48×10^{-6}
2	0.079	0.064	6.98×10^{-5}	8.20×10^{-5}	5.79×10^{-6}	5.17×10^{-6}
3	0.089	0.077	8.90×10^{-5}	9.98×10^{-5}	7.80×10^{-6}	7.50×10^{-6}
5	0.104	0.096	1.18×10^{-4}	1.28×10^{-4}	1.32×10^{-5}	1.21×10^{-5}
10	0.137	0.137	1.50×10^{-4}	1.70×10^{-4}	2.17×10^{-5}	2.41×10^{-5}

ცხრილი 2. კათოდური და ანოდური პიკის პარამეტრების (პიკის სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე ($\Delta E_{1/2}$), დენის ძალის პიკური მნიშვნელობები (I_p), ვოლტამოგრამის ფართობის(Q) დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე.

ν (ვ/წმ)	n ($\alpha \approx 0.5$) კათოდური	n ($\alpha \approx 0.5$) ანოდური	Γ (მოლი/სმ ²) კათოდური	Γ (მოლი/სმ ²) ანოდური	$(\Gamma \times n)$ (მოლი/სმ ²) კათოდური	$(\Gamma \times n)$ (მოლი/სმ ²) ანოდური
0.1	3.30	7.37	4.42×10^{-10}	1.52×10^{-10}	1.37×10^{-9}	1.12×10^{-9}
0.2	2.85	5.45	5.12×10^{-10}	2.11×10^{-10}	1.46×10^{-9}	1.15×10^{-9}
0.3	2.56	4.48	5.55×10^{-10}	2.59×10^{-10}	1.42×10^{-9}	1.16×10^{-9}
0.5	2.28	3.69	6.32×10^{-10}	3.33×10^{-10}	1.44×10^{-9}	1.23×10^{-9}
0.7	2.05	2.21	7.66×10^{-10}	5.75×10^{-10}	1.57×10^{-9}	1.27×10^{-9}
1	1.90	2.72	7.58×10^{-10}	4.71×10^{-10}	1.44×10^{-9}	1.28×10^{-9}
2	1.59	1.95	9.44×10^{-10}	7.33×10^{-10}	1.50×10^{-9}	1.43×10^{-9}
3	1.41	1.63	1.23×10^{-9}	7.98×10^{-10}	1.35×10^{-9}	1.30×10^{-9}
5	1.21	1.31	1.13×10^{-9}	9.54×10^{-10}	1.36×10^{-9}	1.25×10^{-9}
10	0.92	0.92	1.23×10^{-9}	1.22×10^{-9}	1.13×10^{-9}	1.12×10^{-9}

ცხრილი 3. კათოდური და ანოდური პიკის პარამეტრების (კოჰერენტულად გადასული ელექტრონების რაოდენობა (n), კლასტერების ზედაპირული კონცენტრაცია (Γ) კლასტერების ზედაპირული კონცენტრაციისა და კოჰერენტულად გადასულ ელექტრონების რაოდენობის ნამრავლი ($\Gamma \times n$) დამოკიდებულება სკანირების სიჩქარეზე.

3.5 რეკონსტრუირებული გლობულარული ცილის ფიზიკური თვისებები. ხარის შრატის ალბუმინის შემთხვევა

გლობულარული ცილების მეტალებთან ურთიერთქმედება ბიოფიზიკის ერთერთი მთავარი საკითხია. მეტალის იონები გლობულარულ ცილებს შეიძლება დაუკავშირდნენ სხვადასხვა კოვალენტური, ან კოორდინაციული ურთიერთქმედების შედეგად. ამას განსაზღვრავს ჰიბსის თავისუფალი ენერგია (ΔG).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (33)$$

სადაც ΔH ენთალპიის ცვლილებაა, რომელიც ბმის სიმტკიცეს განსაზღვრავს, ხოლო ΔS - ენტროპიის ცვლილება. აქ წარმოდგენილია სპილენძისა და ალბუმინის დაკავშირების ფიზიკური მექანიზმი, განხილული თერმოდინამიკური და მუხტის გადასვლის პროცესებით. თერმოდინამიკური პარამეტრების შესაფასებლად ვიყენებთ დიფერენციული სკანირებადი კალორიმეტრიის (DSC) გამოკვლევებს სამიზნე ცილაზე მასში Cu^{2+} იონების არსებობისა და არარსებობის პირობებში. თერმული ლღობის კალორიმეტრული ენთალპია, ΔH_{cal} (რომელიც განისაზღვრება კალორიმეტრული მრუდის ქვეშ არსებული ფართობით), გამოითვლება ფორმულით (Tretyakova et al., 2013):

$$\Delta H_{cal} = \int_{T_1}^{T_2} C_{P(prot)} dT \quad (34)$$

სადაც T აბსოლიუტური ტემპერატურაა, ხოლო T_1 და T_2 სითბოს შთანქმის პროცესის საწყისი და საბოლოო ტემპერატურები, T_m კი ლღობის ტემპერატურაა ($T_1 < T_m < T_2$) $C_{P(prot)}$ - ცილის კუთრისითბოტევადობაა. ლღობის ენთალპია კი განისაზღვრება როგორც:

$$\Delta S_{cal} = \Delta H_{cal} / T_m \quad (35)$$

ამ კვლევაში ორი დამოუკიდებელი ფიზიკური მეთოდი — ციკლური ვოლტამეტრია (CV) და დიფერენციული სკანირებადი კალორიმეტრია (DSC) — გამოყენებულია სპილენძის იონების (Cu^{2+}) და ხარის შრატის ალბუმინის ურთიერთქმედების შესასწავლად. სპილენძ-

ალბუმინის სისტემა მნიშვნელოვანი ფიზიოლოგიური მაგალითია მეტალისა და ცილის ურთიერთქმედების, განსაკუთრებით იმიტომ, რომ ალბუმინი (ადამიანის შრატის ალბუმინი, HSA) მნიშვნელოვან როლს ასრულებს სპილენძის ტრანსპორტირებასა და ბუფერირებაში სისხლის პლაზმაში.

ძუბუმწოვართა ალბუმინებს შორის, მათ შორის ხარის შრატის ალბუმინმა (BSA) (მოლეკულური მასა დაახლოებით 66 500 დალტონი), მკვლევართა დიდი ყურადღება მიიქცია, რადგან იგი არის ყველაზე გავრცელებული და მრავალფუნქციური, წყალში ხსნადი მონომერული გლობულარული ცილა შრატის პლაზმაში (Singh et al., 2018) ხოლო მისი ძირითადი თვისება ოსმოსური წნევის შენარჩუნება, ამინომჟავებისა და მეტალის იონების (მათ შორის სპილენძის) გადატანა და ასევე ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების დროს წარმოქმნილი ნივთიერებების განეიტრალებაა. სხვა საკითხებთან ერთად, სპილენძის (II) შრატის ალბუმინთან ურთიერთქმედების მექანიზმის კვლევა დიდ ინტერესს იწვევს მათი ფართო გამოყენების გამო ბიომედიცინასა და ბიოანალიტიკაში, ასევე მეტალზე დაფუძნებული მედიკამენტების შექმნაში (Topala et al., 2014).



სურ. 28 წარმოდგენილი სპილენძის იონისა და ხარის შრატის ალბუმინის ურთიერთქმედება

როგორც ზევით აღვნიშნეთ ვოლტამეტრული და თერმოდინამიკური მეთოდების საშუალებით შევისწავლეთ სპილენძის იონისა და ხარის შრატის ალბუმინის ურთიერთქმედება. ვოლტამეტრული კვლევები საშუალებას გვაძლევს გავზომოთ

სპილენძსა და ელექტროდს შორის ელექტრონის მიმოცვლის შედეგად მიღებული დენის ძალა (Khoshtariya et al., 2010) . კომბინირებული, ვოლტამეტრული და თერმოდინამიკული მეთოდების გამოყენება საშუალებას გვაძლევს გამოვიკვლიოთ სხვადასხვა ფაქტორების ზეგავლენა ხარის/ადამიანის შრატის ალბუმინის სტაბილურობასა და მასში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგნით პროცესებზე, რაც მნიშვნელოვანია როგორც მისი დინამიკური თვისებების დასადგენად, ასევე ბიოფიზიკური და ფიზიოლოგიური თვალთახედვითაც.

3.5.1 ექსპერიმენტის ჩატარების დეტალები

ხარის შრატის ალბუმინი (BSA), სპილენძის ქლორიდი ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) და კალიუმის ქლორიდი (KCl) შეძენილ იქნა Sigma-სგან და გამოყენებულ იქნა დამატებითი გაწმენდის გარეშე. ყველა ხსნარი მზადდებოდა მრავალჯერ გაფილტრული (Milli-Q) წყლის გამოყენებით. ელექტროქიმიური ექსპერიმენტი ჩატარდა სამელექტროდიანი სისტემით. მუშა ელექტროდს წარმოადგენდა 2მმ რადიუსის ტეფლონის ცილინდრში ჩასმულ ნახშირბადის დისკს, პლატინის მავთული და Ag/AgCl წარმოადგენდა შესაბამისად საწინააღმდეგო და შესადარებელ ელექტროდებს. მუშა ელექტროდის დამუშავება ხდებოდა 0.5 და 0.05 მიკრომეტრი ალუმინის ნაწილაკების სუსპენზიის გამოყენებით. ელექტროქიმიური გაზომვები შესრულდა Metrohm Autolab B.V.-ის აპარატით Autolab PGSTAT12SN, რომელიც აღჭურვილია Windows-ისთვის განკუთვნილი პროგრამული უზრუნველყოფით (NOVA 1.11). მიკროკალორიმეტრიული გაზომვები ჩატარდა DSC მოწყობილობით DASM-4A, რომელიც კომპიუტერს მიერთებული იყო ინტერფეისის ბლოკით PCI-DASM 4-A.

3.5.2 შედეგები და მათი ანალიზი

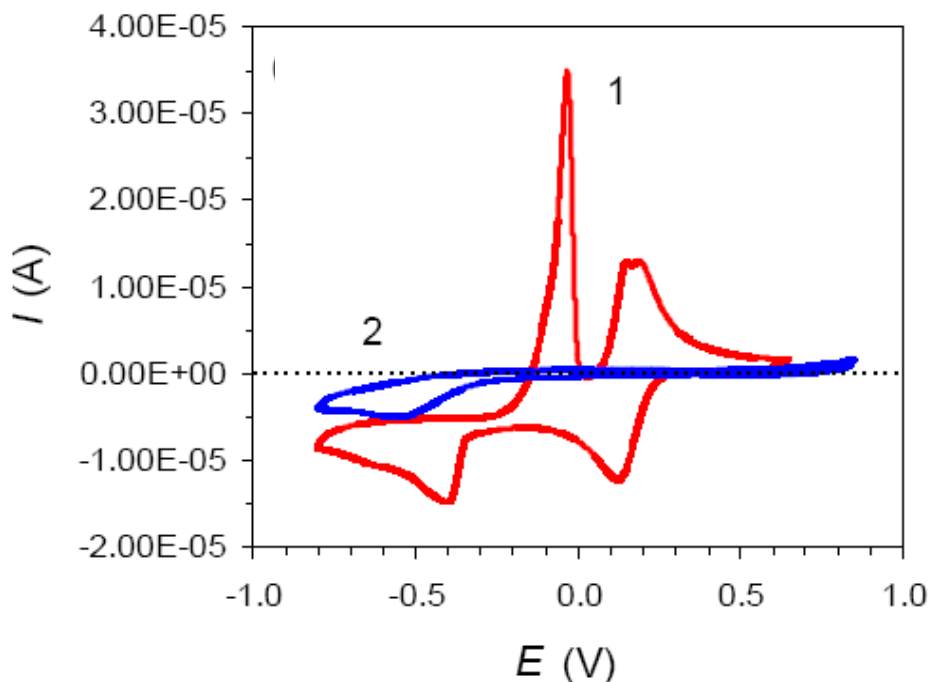
სურ.29 ზე წარმოდგენილია სპილენძის ორვალენტიათა იონის ჟანგვისა და აღდგენის მონაცემები (1.8×10^{-3}) მოლ/ლ CuCl_2 და 0.2 მოლ/ლ KCl ბუფერის პირობებში. პირველი მრუდი ნათლად გვიჩვენებს $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ დაჟანგვის პიკებს $E_0 = 0.16$ ვ ($E_{pk} = 0.12$ ვ; $E_{pa} = 0.2$ ვ) და

Cu^+/Cu^0 , როდესაც $E_0 = -0.23$ ($E_{pk} = -0.37\text{ვ}$; $E_{pa} = -0.035\text{ვ}$). ვოლტამეტრული პიკის სიდიდე დაითვლება (24) ფორმულით. 25°C ტემპერატურაზე (24) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$I_p = - (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} \nu^{-1/2} \quad (36)$$

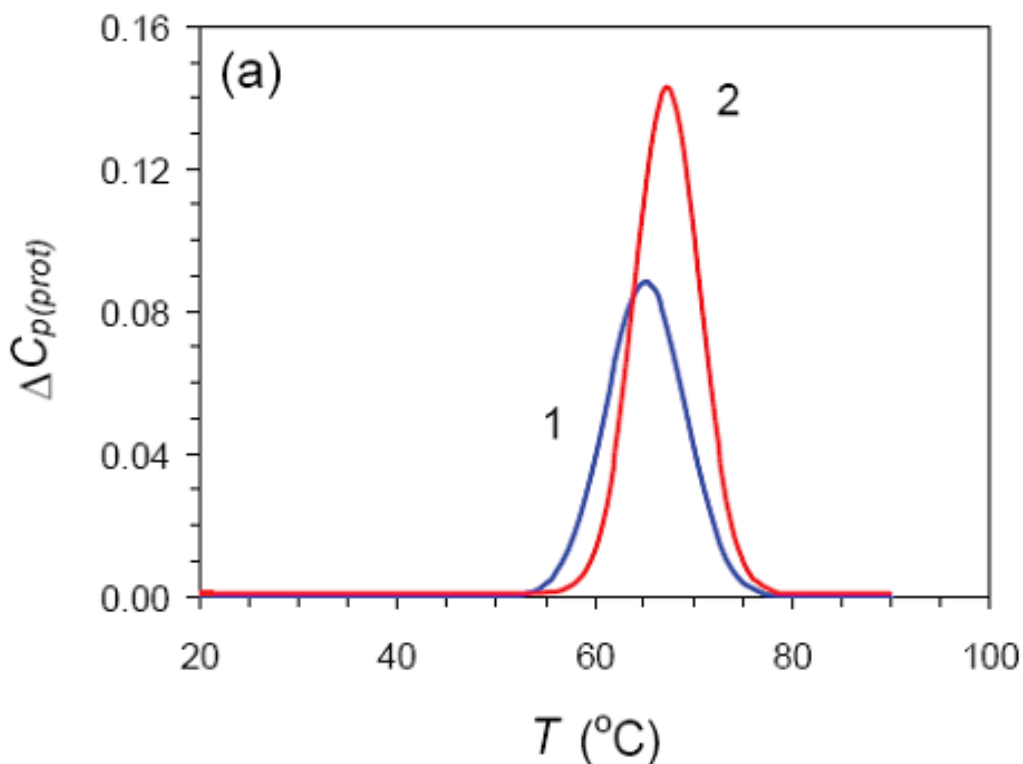
ერთნაირი რაოდენობის (1.8×10^{-3}) მოლი/ლ კონცენტრაციის ხარის შრატის ალბუმინის (1.8×10^{-3}) მოლი/ლ კონცენტრაციის CuCl_2 ის ხსნარში დამატების შემდეგ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E_0 = 0.16$ ვ) და Cu^+/Cu^0 ($E_0 = -0.2$ ვ) რედოქს რეაქციების შესაბამისი დენის პიკები ქრება და მათ მაგივრად ბევრად უფრო უარყოფით პოტენციალზე ($E_{pk} = -0.55$ ვ) აღმოცენდება სუსტად გამოხატული ვოლტამეტრული პიკი, რომელიც სავარაუდოდ მიეკუთვნება $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ გადასვლას.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ შრატის ალბუმინის Cu^{2+} თან კომპლექსაციის დროს, სავარაუდოდ, „N ტერმინალის“ Asp-Thr-His გარემოცვის პირობებში და ხელსაყრელ პოზიციაზე განლაგებულ Cys-34 ჯგუფის გოგირდის ატომის უშუალო ჩართულობით ხდება სპილენძის იონების „ნაწილობრივი“ აღდგენა, ანუ მისი ნორმალური ჟანგვა-აღდგენითი აქტივობის „ბლოკირება“, რის გამოც Cu^{2+} ის იონების აღდგენის პოტენციალი, როგორც ჩანს ბევრად უფრო მაღალი უარყოფითი მნიშვნელობებისაკენ გადაინაცვლებს



სურ.29 ვოლტამეტრული სიგნალი, რომელიც გვიჩვენებს ორ ჟანგვა-აღდგენით პიკს (1 სიგნალი), რომელიც მიეკუთვნება $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ და Cu^+/Cu^0 გარდაქმნებს. 2 სიგნალი კი გვიჩვენებს ხარის შრატის ალბუმინის იმავე რაოდენობის CuCl_2 ხსნარში დამატებისას მიღებულ მდგომარეობას.

სურ.30ზე წარმოდგენილია BSA-Cu^{2+} ისა (ხარის შრატის ალბუმინისა და სპილენძი იონის კომპლექსი) და CuCl_2 ის სკანირების მონაცემები (ორივე ნივთიერება აღებული იყო ტოლი - 1.8×10^{-3} მოლი/ლ კონცენტრაციის ხსნარში). აქ ნათლად ჩანს, რომ გვაქვს, შედარებით მცირე, თუმცა მკაფიოდ გამოხატული სტაბილური ლღობის ტემპერატურა, $T_m = 67,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ BSA-Cu^{2+} სთვის (2 მრუდი), ხოლო მარტო BSA თვის $T_m = 65,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$. ლღობის ენთალპია D_{hcal} იზრდება 0,89 დან 1,17 მდე (მოცემულია დამხმარე ერთეულებში). პიკის სიგანე ნახევარ სიმაღლეზე, ΔT მცირდება 8 დან $6,6^\circ\text{C}$ მდე, რაც გადასვლის მეტ კოოპერტიულ ხასიათზე მიუთითებს. შესაძლოა ვივარაუდოთ, რომ თერმოდინამიკული წონასწორობა მიიღწევა ორი მსხვილი დომენის ურთიერთქმედებით. მეორეს მხრივ, შესაძლოა ვთქვათ, რომ ცილის მატრიცაში არსებობს განსაზღვრული კონფორმაციული მოქნილობა, რომელიც ცილის გლობალურ სტაბილურობასთან იგი გამოვლინდება როგორც ექსტენსიურ, ისე ინტენსიურ თერმოდინამიკურ პარამეტრებში, რომლებიც დაკავშირებულია ცილის დენატურაციასთან.



სურ.30 მიკროკალორიმეტრული მონაცემები მხოლოდ BSA სთვის (1 მრუდი) და BSA-Cu²⁺ კომპლექსისათვის (2 მრუდი)

მიღებული შედეგები პირდაპირი მტკიცებულებაა (BSA) და Cu²⁺ შორის მგრადი კომპლექსის ჩამოყალიბებისა წყალხსნარში მათი თანაბარი კონცენტრაციის დროს. ვოლტამეტრულმა გაზომვებმა დამატებითად აჩვენა Cu²⁺ის იონის ჟანგვა-აღდგენითი აქტივობის მნიშვნელოვანი შესუსტება. ელექტროქიმიური და კალორიმეტრიული მეთოდების ეს კომბინაცია წარმოადგენს მყარ საფუძველს მეტალისა და ცილის ურთიერთქმედების მოლეკულურ დონეზე შესწავლისთვის.

4. შედეგები და დასკვნები

1. ჩვენ შევისწავლეთ თვითაწყობად კომპოზიტურ $\text{Au/L-Cyst/Cu}^{2+/+}$ ფირებში მიმდინარე ელექტროდსა და სპილენძის იონებს შორის ელექტრონის მიმოცვლის ფიზიკური მექანიზმები ციკლური ვოლტამეტრიის მეთოდის გამოყენებით.
2. კვლევის შედეგად აღმოჩნდა, რომ ფირების ინტერიერის სპილენძის იონებით მაქსიმალური შევსების პირობებში, 55°C ტემპერატურის ფარგლებში, დაიმზირება „ჩვეულებრივი“ ვოლტამპერული სიგნალის გარდასახვა უჩვეულოდ ვიწრო კონფიგურაციის სიგნალში, რომელიც ამ პროცესის დასრულების შემდეგ სტაბილური რჩება 25°C ტემპერატურის გარემოში.
3. თანამედროვე თეორიულ წარმოდგენებზე დაფუძნებულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ სავარაუდოდ, ადგილი აქვს ტიპური ერთელექტრონიანი გადასვლების თანდათანობით ჩანაცვლებას კოჰერენტული, მრავალელექტრონიანი გადასვლებით, რომლებიც ხორციელდება 4 – 10 ან მეტი სპილენძის იონის „გაერთიანებით“ ნანომეტრის ზომის კლასტერებში.
4. ასევე, ჩატარებულმა კვლევებმა, ადრინდელი კვლევების შედეგებთან ერთობლივად, ცხადყო, რომ ელექტრონების მიმოცვლის შენელებული ხასიათი, მიუხედავად კოჰერენტულად მონაწილე ელექტრონების რიცხვისა, განპირობებულია მინისებრი გარემოს (პირველ რიგში, L-ცისტეინის ფირის ინტერიერის) ზებლანტი ფლუქტუაციური დინამიკის კონტროლის მექანიზმით.
5. შემდგომ ექსპერიმენტებში მოცემული თვითაწყობადი სისტემისთვის ჩვენ გამოვიკვლიეთ პოტენციალის სკანირების სიჩქარის ზრდის გავლენა ვოლტამპერულ სიგნალზე სიჩქარის ვარირების ფართო დიაპაზონში (0.1 დან 10 ვ/წმ). ცდებმა აჩვენა კათოდური და ანოდური პიკების ურთიერთგანზიდვის აშკარა ტენდენცია და, იმავდროულად, პიკების ინტენსივობის ძლიერი ზრდა.
6. სისტემის კოჰერენტულობა: ორგანოზომილებიანი გარდაქმნის შედეგად მიღებული უჩვეულოდ ვიწრო პიკები პირდაპირაა დაკავშირებული მრავალელექტრონიან გადასვლებთან. მართალია ლავირონის ფორმალიზმი არ ითვალისწინებს

კვაზიექსიტონური ბოზე-აინშტაინის კონდენსატის წარმოქმნას, თუმცა ე.წ „მშრალ“ სისტემებში ამ ფაქტის ლოგიკური ახსნა სავსებით არის შესაძლებელი.

5. გამოყენებული ლიტერატურა

- Al'ev^eque, O., Blanchard. P-Y., Gautier. C., Dias. M., Breton. T., Levillain. E., (2010)
Electroactive self-assembled monolayers: Laviron's interaction model extended to non-
random distribution of redox centers. *Electrochemistry Communications*, 12(11), 1462–
1466. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.039>
- Al'ev^eque, O., Levillain, E., (2015) Electroactive self-assembled monolayers: a versatile
function to fit symmetric voltammetric peak. *Electrochemistry Communications*, 51,
137–143. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.12.023>
- Al'ev^eque, O., Levillain, E., (2016) A generalized lateral interactions function to fit
voltammetric peaks of self-assembled monolayers. *Electrochemistry Communications*,
67, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.003>
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd
Edition, John Wiley & Sons.
- Bader, S. D., and Parkin, S. S., P., (2010). Spintronics. *Annual Review of Condensed Matter
Physics*, 1(1), 71–88. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-104123>
- Bisri, S. Z., Shimizu S., Nakano, M., Iwasa, Y., (2017) Endeavor of iontronics: from fundamentals
to applications of ion-controlled electronics. *Advanced Materials*, 29(25).
<https://doi.org/10.1002/adma.201607054>
- Borisenko, I. V., Divinskiy, B., Demidov, V. E., Li, G., Nattermann, T., Demokritov, S. O., (2020)
Direct evidence of spatial stability of Bose-Einstein condensate of magnons. *Nature
Communications*, 11, Article 1691. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15468-6>
- Carmeli, I., Leitus, G., Naaman, R., Reioch, S., and Vager, Z., (2003) Magnetism Induced by the
organization of self-assembled monolayers. *The Journal of Chemical Physics*, 118(23),
10372–10375. <https://doi.org/10.1063/1.1580800>
- Cheong, S-W., Fiebig, M., Wu, W., Chapon, L., and Kiryukhin, V. K., (2020) Seeing is believing:
visualization of antiferromagnetic domains. *npj Quantum Materials*, 5, Article 3.
<https://doi.org/10.1038/s41535-019-0204-x>

- Chaves, A., and Neilson, D., (2019) Exotic state seen at high temperatures. *Nature*, 574(7776), 39–40. <https://doi.org/10.1038/d41586-019-02906-9>
- Demidov, V. E., Dzyapko, O., Demokritov, S. O., Melkov, G. A., Slavin, A. N., (2008) Observation of spontaneous coherence in Bose-Einstein condensate of magnons. *Physical Review Letters*, 100(4), Article 047205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.047205>
- Demokritov, S. O., Demidov, V. E., Dzyapko, O., Melkov, G. A., Serga, A. A., Hillebrands, B., Slavin, A. N., (2006) Bose-Einstein condensation of quasi-equilibrium magnons at room temperature under pumping. *Nature*, 443(7110), 430–433. <https://doi.org/10.1038/nature05117>
- Dogonadze, R. R., Kuznetsov, A. M., (1975) Theory of charge transfer kinetics at solid–liquid interfaces. *Progress in Surface Science*, 5(1), 1–99. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(75\)90008-8](https://doi.org/10.1016/0079-6816(75)90008-8)
- Dolidze, T. D., Khoshtariya, D. E., Illner, P. L., Kulisiewicz, L. A., Delgado, A., van Eldik, R., (2008) High-pressure testing of heterogeneous charge transfer in a room-temperature ionic liquid. Evidence for solvent dynamic control. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(44), 17229–17233. <https://doi.org/10.1021/jp077734>
- Eisenstein, J. P., MacDonald A. H., (2004) Bose-Einstein condensation of excitons in bilayer electron systems. *Nature*, 432(7018), 691–694. <https://doi.org/10.1038/nature03081>
- Eisenstein, J. P., (2014) Exciton condensation in bilayer quantum hall systems. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 5, 159–181. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031113-133832>
- Eisenstein, J. P., Pfeiffer, L. N., West, K. W., (2019) Precursors to exciton condensation in quantum Hall bilayers. *Physical Review Letters*, 123(6), Article 066802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1419>
- Fiebig, M., (2005) Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(8), R123–R152. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.021001>
- Gosavi, S., Marcus, R. A., (2000) Nonadiabatic electron transfer at metal surfaces *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(48), 10273–10277. <https://doi.org/10.1021/jp9933673>

- Honeychurch, M. J., (1999) Effect of electron-transfer rate and reorganization energy on the cyclic voltammetric response of redox adsorbates. *Langmuir*, 15(22), 7591–7596.
<https://doi.org/10.1021/la9901714>
- Hoffmann, A. and Bader S. D., (2015). Opportunities at the frontiers of spintronics. *Physical Review Applied*, 4(4), Article 047001.
DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.4.047001>
- Jensen, P. J., Dreyss 'e, H ., Kiwi. M., (2005) Magnetic reordering in the vicinity of a ferromagnetic/antiferromagnetic interface. *The European Physical Journal B*, 46(4), 447–454. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00287-y>
- Josephson, B. D., (1974). The discovery of tunnelling supercurrents. *Reviews of Modern Physics*, 46(2), 251–254. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.46.251>
- Khoshtariya, D. E., Wei. J., Liu, H., Waldeck, D. H., (2003) The charge-transfer mechanism for cytochrome C adsorbed on nanometer thick films. Distinguishing frictional control from conformational gating. *Journal of the American Chemical Society*, 125(2), 351–358. <https://doi.org/10.1021/ja034719t>
- Khoshtariya, D. E., Dolidze, T. D., Seyfert, S., Sarauli, D., Lee, G., van Eldik, R., (2006) Kinetic, thermodynamic and mechanistic patterns for free (unbound) cytochrome c at Au/SAM junction. Impact of electronic coupling, hydrostatic pressure, and stabilizing/denaturing additives. *Chemistry – A European Journal*, 12(27), 7041–7056.
<https://doi.org/10.1002/chem.200600059>
- Khoshtariya, D. E., Dolidze, T. D., and van Eldik, R., (2009) Unusual Mechanism for the short-range electron transfer within gold–alkanethiol–ionic-liquid films of sub nanometer thickness. *Physical Review E*, 80(6), 065101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.065101>
- Khoshtariya, D. E., Dolidze, T. D., Shushanyan, M., Davis, K. L., Waldeck, D. H., and van Eldik, R., (2010) Fundamental signatures of short and long-range electron transfer for azurin functionalized at Au/alkanethiol SAM junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(7), 2757–2762. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910837107>

- Khoshtariya, D. E., Dolidze, T. D., Tretyakova, T., Waldeck, D. H., van Eldik, R., (2013) Electron transfer with azurin at Au/SAM junctions in contact with a protic ionic melt: impact of glassy dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(39), 16515–16526.
<https://doi.org/10.1039/C3CP51896E>
- Khoshtariya, D. E., Dolidze, T. D., Zusman, L. D., Waldeck, D. H., (2001) Observation of the turnover between the solvent friction(overdamped) and tunneling (nonadiabatic) charge transfer mechanisms for a Au/Fe(CN)₆⁴⁻/3⁻ electrode process and evidence for a freezing out of the Marcus barrier. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(10), 1818–1829.
<https://doi.org/10.1021/jp0041095>
- Khoshtariya, D. E., Dolidze, T. D., van Eldik, R., (2009) Multiple mechanisms for electron transfer at metal/self-assembled monolayer/room-temperature ionic liquid junctions: Dynamical arrest versus frictional control and non-adiabaticity. *Chemistry – A European Journal*, 15(21), 5254–5262.<https://doi.org/10.1002/chem.200802450>
- Khoshtariya, D. E., Dolidze, T. D., Tretyakova, T., van Eldik, R., (2015) Electron transfer with self-assembled copper ions at au-deposited biomimetic films: mechanistic ‘anomalies’ disclosed by temperature- and pressure-assisted fast-scan voltammetry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(25), 255402. DOI 10.1088/0022-3727/48/25/255402
- Laviron, E., (1974). Surface linear potential sweep voltammetry. Equation of the peaks for a reversible reaction when interactions between the adsorbed molecules are taken into account. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 52(3), 355–393. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)
- Laviron, E., (1979) General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 101(1), 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
- Laviron, E., (1979) The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of

- redox modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 101(1), 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80167-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80167-9)
- Liu, Y-P., Newton, M. D., (1994) reorganization energy for electron transfer at film-modified electrode surfaces: A dielectric continuum model. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(50), 12938–12943. <https://doi.org/10.1021/j100080a011>
- Marcus, R., (1964) A chemical and electrochemical electron transfer theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 15, 155–196. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>
- Matyushov, D. V., (2007) Energetics of electron-transfer reactions in soft condensed media. *Accounts of Chemical Research*, 40(4), 294–301. <https://doi.org/10.1021/ar7000167>
- Matyushov, D. V., (2018) Electrode redox reactions with polarizable molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 148(15), 154501. <https://doi.org/10.1063/1.5022709>
- Mishra, A. K., Waldeck, D. H., (2009) A unified model for the electrochemical rate constant that incorporates solvent dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 17904–17914. <https://doi.org/10.1021/jp9052659>
- Min, H., Bistritzer, R., Su -J-J, MacDonald, A. H., (2008) Room-temperature superfluidity in graphene bilayers. *Physical Review B*, 78(12), 121401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.121401>
- Moon, K., Mori, H., Yang, K., Girvin, S. M., MacDonald, A. H., (1995) Spontaneous interlayer coherence in double-layer quantum hall systems: charged vortices and Kosterlitz-Thouless Phase Transitions. *Physical Review B*, 51(8), 5138–5150. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.5138>
- Singh N., Pagariya, D., Jain, S., Naik, S., Kishore, N., (2018) Interaction of copper (II) complexes by bovine serum albumin: spectroscopic and calorimetric insights. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 36(9), 2449–2462. DOI: 10.1080/07391102.2017.1355848
- Snoke, D., (2002) Spontaneous Bose coherence of excitons and polaritons. *Science*, 298(5597), 1368–1372. <https://doi.org/10.1126/science.1078082>

- Snoke D ., (2011) Coherence and optical emission from bilayer exciton condensates. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2011, Article ID 938609.<https://doi.org/10.1155/2011/938609>
- Su -J-J. MacDonald, A. H., (2008) How to make a bilayer exciton condensate flow. *Nature Physics*, 4(11), 799–802.<https://doi.org/10.1038/nphys1055>
- Schmickler, W., (1986) A theory of adiabatic electron transfer reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 204(1), 31–40.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)80505-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)80505-8)
- Tartakovskii, A., (2020) Excitons in 2D heterostructures. *Nature Reviews Physics*, 2(1), 8–9
<https://doi.org/10.1038/s42254-019-0136-1>
- Tretyakova, T., Shushanyan, M., Partskhaladze, T., Makharadze, M., van Eldik, R., Khoshtariya D.E., (2013) Simplicity within the complexity: Bilateral impact of DMSO on the functional and unfolding patterns of α -chymotrypsin. *Biophysical Chemistry*, 175–176, 17–27. DOI: 10.1016/j.bpc.2013.02.006
- Topala, T., Bodoki, A., Oprean, L., Oprean, R., (2014) Bovine Serum Albumin Interactions with Metal Complexes. *Clujul Medical*, 87(4), 215–219.<https://doi.org/10.15386/cjmed-357>
- Vager, Z., Naaman, R., (2004) Bosons as the origin for giant magnetic properties of organic monolayer. *Physical Review Letters*, 92(8), 087205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.087205>
- Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P., Salvarezza ,R. C., (2010) Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews*, 39(5), 1805–1834. <https://doi.org/10.1039/B907301A>
- Waldeck, D.H. , Khoshtariya, D.E., (2011). Fundamental studies of long- and short-range electron exchange mechanisms between electrodes and protein. *Applications of Electrochemistry and Nanotechnology in Biology and Medicine I* (pp.105-238). DOI:10.1007/978-1-4614-0347-0_2
- Wang, Z., Rhodes, D. A., Watanabe, K., Taniguchi, T., Hone, J. C., Shan, J., and Mak. K. F., (2019) Evidence of high-temperature exciton condensation in two-dimensional atomic double layers. *Nature*, 574(7776), 76–80. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1591-7>

- Weisheit, M., Fähler S., Marty, A., Souche, Y., Poinignon, C., and Givord, D., (2007). Electric field-induced modification of magnetism in thin-film ferromagnets. *Science*, 315(5810), 349–351. <https://doi.org/10.1126/science.1136629>
- Weber, K., Hockett, L., Creager, S.E., (1997) Long-Range Electronic Coupling between Ferrocene and Gold in Alkanethiolate-based Monolayers on Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(31), 6132–6136. <https://doi.org/10.1021/jp9717103>
- Zhang, F. C., Rice, T. M., (1988) Effective hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Physical Review B*, 37(7), 3759–3761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.3759>

სადისერტაციო ნაშრომის ფარგლებში გამოქვეყნებული სამეცნიერო ნაშრომების ჩამონათვალი:

1. Khoshtariya, D.E.,Dolidze, T.D., Nioradze,N., **Laliashvili, L.**, Michael Shushanyan, M., van Eldik, R.,(2021). The self-assembled, atomically defined, flexible and highly tunable bilayered Au/L-cysteine/Cu(II/I) junctions capable of voltage-gated coherent multiple electron/hole exchange. Nano Futures. 5(1), Article 015001.
DOI 10.1088/2399-1984/abc2aa
2. Khoshtariya, D.,Dolidze, T., Nioradze,N., **Laliashvili, L.**, (2023) Forty years of theory-inspired experiments on charge-transfer via solutions and electrodes: the Georgian accents. Journal of Solid State Electrochemistry. 27(7), 1593–1625.
<https://doi.org/10.1007/s10008-023-05506-w>
3. **Laliashvili, L.**, Dolidze, T.D., Khoshtariya, D.E., (2025). PHYSICAL PROPERTIES OF THE RECONSTRUCTED GLOBULAR PROTEIN. A CASE OF THE BSA/COPPER ION COMPOSITE. Georgian Electronic Scientific Journals.