

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА НАНОМОЛЕКУЛЯРНОГО СЛОЯ ДНК

В.В. Джелали, А.Ю. Волянский

*Институт микробиологии и иммунологии им. И.И. Мечникова АМН Украины (Харьков)
Украина*

Поступила в редакцию 29.11.2007

Найдены фундаментальные параметры полупроводниковых нанослоев ДНК, адсорбированных на поверхности металлических электродов. Открыты два новых явления – полупроводниковые свойства индифферентных фоновых растворов электролитов в электрическом поле ДЭС высокой напряженности и полупроводниковый характер фарадеевской емкости, обусловленный туннелированием электронов через молекулярную структуру ДНК, находящуюся в ДЭС и обладающую полупроводниковой проводимостью. Обнаружен новый класс электрохимических реакций, протекающих в жидкой фазе ДЭС и обусловленных наличием переходов полупроводник $+n\bar{e}$ полупроводник*.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электрохимических свойств нуклеиновых кислот, и, в частности, ДНК человека, животных, растений и микроорганизмов, необходимо для создания быстродействующих нанобиосенсоров с высокой избирательной способностью. Такими свойствами являются импеданс, адмитанс и электронная проводимость ДНК [1 – 3]. Самая простая форма ДНК – односпиральная ДНК используется для множественного присоединения к поверхности электрода с целью создания ДНК-зондов. Целевые ДНК могут быть помечены флуоресцентной меткой, и тогда успешная гибридизация на индивидуальный зонд может быть обнаружена флуоресцентным методом. Однако электрохимическое обнаружение всегда имеет преимущество по сравнению с флуоресцентным методом, так как дает возможность прямого считывания сигнала с поверхности датчика [4, 5]. Регистрацию сигналов осуществляют электрохимическими методами: хроноамперометрией, циклической вольтамперометрией и электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС) [6 – 8].

В качестве окислительно-восстановительных зондов используют добавки металлосодержащих координационных комплексов $Ru(bpy)_3^{2+}/Ru(bpy)_3^{3+}$ [9, 10], $Ru(CN)_6^{4-}/Ru(CN)_6^{3-}$ [11], $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ [12], хинон/бензохин [13] и др., являющиеся маркерами их электрохимического обнару-

жения. Вторым преимуществом электрохимических методов является то, что целевая ДНК не метится заранее (авансом). ЭИС представляет наибольший интерес также и потому, что изменения электронных характеристик поверхности электрода могут быть измерены, а полученные данные промоделированы и представлены в виде эквивалентных схем замещения [14]. О применении ЭИС для исследования мономолекулярных слоев ДНК сообщали авторы работ [15 – 17], но детальный анализ переноса электронов через мономолекулярный слой ДНК ими не проводился.

Нуклеиновые кислоты, основания нуклеиновых кислот, нуклеозиды и нуклеотиды также, как и большинство органических веществ, сильно адсорбируются на металлических электродах [18, 19]. Изменение адсорбции поверхностноактивных органических веществ можно установить, измеряя ЭИС или дифференциальную емкость двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной границе электрод/электролит. Для растворов нуклеиновых кислот такие измерения были впервые осуществлены в 1961 г. Миллером [20]. Им было установлено, что максимальная адсорбция ДНК наблюдается вблизи потенциала электрокапиллярного максимума и выражается в уменьшении величины дифференциальной емкости. Десорбция ДНК происходит как при катодных ($-1,4В$), так и при анодных

потенциалах (0,2 В). Для этих экспериментов V. Vetterl выделял ДНК тимуса теленка, производил ее термическую денатурацию и определял концентрацию ДНК, как описано в работе [21]. Соответствующие процессам адсорбции и десорбции или фарадеевским процессам переноса заряда пики псевдоемкости наблюдаются на кривых зависимостей емкость-потенциал ($C=f(E)$). Частотный отклик адсорбционно-десорбционных или псевдоемкостных пиков зависит как от электронных свойств, так и от конформации адсорбированных нуклеиновых кислот или полинуклеотидов. При низких частотах (22 Гц) емкостной пик для односпиральной ДНК А (рН8, 0,1 М NaCl) выше пика для двух спиральной ДНК А. Как установил V. Vetterl [21], при росте частоты высота указанных емкостных пиков уменьшается. Снижение менее явно выражено для односпиральной ДНК А, чем для двухспиральной ДНК А. Таким образом, в этих двух работах показана возможность использования метода дифференциальной емкости и ртутного электрода в качестве прямого базового сенсорного устройства для определения ДНК. В то же время в этих работах проведен только качественный анализ экспериментальных зависимостей $C=f(E)$ и не определены фундаментальные электрохимические параметры межфазной границы Me/ДНК. Адсорбцию в этой зоне потенциалов можно попытаться описать квазитермодинамической теорией Фрумкина-Дамаскина или более модифицированными представлениями [22]. Однако, этот метод никогда не применялся для расчета экспериментальных данных, содержащих два адсорбционно-десорбционных максимума, а тем более для экспериментальных данных, содержащих два фарадеевских псевдоемкостных максимума. Как станет ясно из последующего изложения, это просто невозможно сделать на базе существующих теорий, так как основные предпосылки, на которых основано квазитермодинамическое рассмотрение, не соблюдаются для межфазной границы Me/ДНК при потенциалах этих максимумов.

Новые прямые измерения указывают на то, что ДНК представляет собой полупроводник с широкой запрещенной зоной [23 – 26]. С

другой стороны, окислительное расщепление, являющееся следствием переноса электронов от 2-амино-6-оксипурина к возбужденным хромофорам, было наблюдаемо в двойных спиральных на расстояниях более 200 Е [27]. Модели, описывающие перенос электронов в ДНК, включают: а – простой перенос между basepairs [27, 28]; б – медленное туннелирование [29]; с – фононный механизм переноса, подобный полярону механизму, в котором катионы, окружающие ДНК, играют центральную роль [27, 30].

Исходя из того, что молекулы ДНК обладают полупроводниковыми свойствами [31 – 34], возникает идея интерпретации этих данных с позиции теории полупроводников [35 – 39]. С этой целью нам представляется более правильным анализировать полученные данные не в исходных координатах $C=f(E)$, а в координатах $C^{s-2}=f(E)$ и использовать теорию Мотта-Шоттки [40 – 48] для описания эмиссии электронов в раствор фонового электролита, содержащего односпиральную (ss) и двухспиральную (ds) ДНК, при условии, что такие зависимости линейны. Последние достижения этого метода и его модификаций в применении к другим межфазным границам изложены в работах [49 – 51].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости $C=f(E)$ для межфазной границы Hg/ДНК в фоновом растворе 0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ при 20 с и рН 8,6, полученные в работе [21]. NaCl

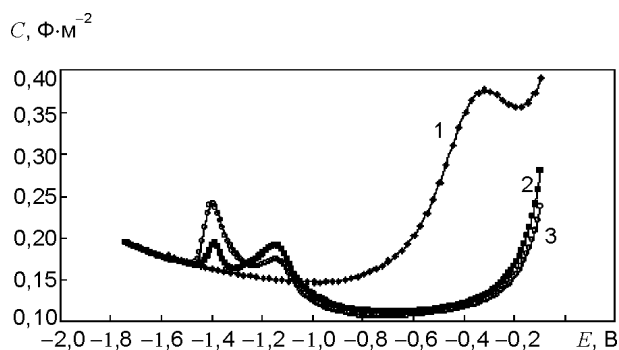


Рис. 1. Кривые зависимости $C=f(E)$ исходной и денатурированной ДНК тимуса теленка в 0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄. Концентрация 180 мкг/мл. Температура 293 К. Частота переменного тока 263 Гц. 1 – фон; 2 – двухспиральная ДНК; 3 – односпиральная ДНК.

и Na_2HPO_4 были аналитически чистыми реактивами. Все измерения проводились в растворах, деаэрированных с помощью 99,5% аргона, приготовленных на трижды дистиллированной воде. Вода перегонялась в стеклянном электродистилляторе, а затем дважды перегонялась в кварцевом дистилляторе.

Преобразовав экспериментальные данные работы [21], представленные на рис. 1, в зависимости $C^{-2} = f(E)$ мы приводим их на рис. 2.

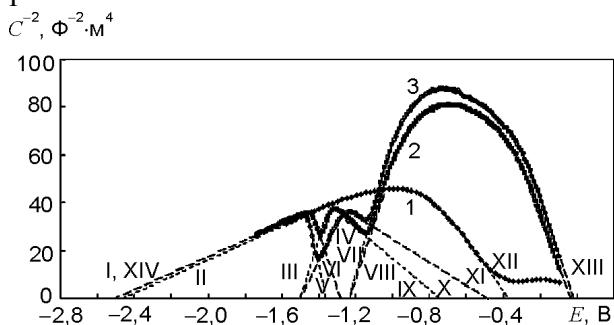


Рис. 2. Кривые зависимости $C^{-2} = f(E)$ исходной двуспиральной и денатурированной ДНК тимуса теленка в 0,3 М NaCl + 0,05 М Na_2HPO_4 . Концентрация 180 мкг/мл. Температура 293 К. Частота переменного тока 263 Гц. 1 – фон; 2 – двуспиральная ДНК; 3 – односпиральная ДНК.

Из рис. 2 сразу же следует сверхважный фундаментальный факт – экспериментальные зависимости $C^{-2} = f(E)$ имеют линейные участки! Оказывается, что как фоновая кривая 1, так и кривые 2 и 3 имеют не один, а несколько линейных участков. В рамках теории Мотта-Шоттки это означает, что в зависимости от приложенного к межфазной границе напряжения происходит изменение ее полупроводниковых свойств и переход от p - к n -проводимости и от n - к p -проводимости соответствующих обратных переходов. В области сильной адсорбируемости ДНК на Hg электроде в двойнослойной области ДЭС зависимости $C^{-2} = f(E)$ не имеют линейных участков, что однозначно указывает на то, что адсорбцию в этой зоне потенциалов можно описать модифицированной квазитермодинамической теорией Фрумкина-Дамаскина [22]. Из экспериментальных данных рис. 2 следуют несколько важных, ранее неизвестных фактов:

1. Зависимости $C^{-2} = f(E)$ в фоновом растворе электролита имеют 1 катодный и 2 анодных прямолинейных участка.

2. Зависимости $C^{-2} = f(E)$ в фоновом растворе электролита и в присутствии ssДНК и dsДНК почти сливаются при потенциалах ниже $-1,5$ В.

3. Зависимости $C^{-2} = f(E)$ в присутствии ssДНК и dsДНК имеют по 6 линейных участков.

4. Катодные линейные участки зависимостей $C^{-2} = f(E)$ в присутствии ssДНК и dsДНК экстраполируются в одни и те же точки на оси потенциалов.

5. Анодные линейные участки зависимостей $C^{-2} = f(E)$ в присутствии ssДНК и dsДНК экстраполируются в разные точки на оси потенциалов.

Из факта 1 следует вывод, что при высоких катодных или анодных перенапряжениях в фоновом растворе электролита ДЭС сжат и к нему применима теория Мотта-Шоттки.

Из второго факта следует, что при самых дальних катодных потенциалах структура ДЭС как в фоновом растворе электролита, так и в фоновом растворе электролита, содержащем ssДНК или dsДНК, определяется в основном фоновым раствором. Отсюда следует вывод, что ssДНК или dsДНК при этих потенциалах практически не принимают участия в транспорте электронов через ДЭС. На поверхности Hg эти молекулы находятся в компактной свернутой (скрученной) форме и их влияние отражается только в дополнительном вкладе (50 мВ) в общий потенциал межфазной границы Me/ДНК. Это указывает на то, что небольшая доля поверхности закрыта ssДНК или dsДНК молекулами. При расчетах мы вносим поправку в суммарный потенциал.

Четвертый факт указывает на то, что независимо от того регистрируем ли мы ssДНК или dsДНК тимуса теленка потенциал экстраполяции сохраняется, т.е. он является фундаментальным свойством межфазной границы Hg/ssДНК или Hg/dsДНК тимуса теленка и свойственен только этой границе раздела фаз.

ДИСКУССИЯ

1. ИМПЕДАНС

Падающая ветвь вольтфарадной характеристики (ВФХ) неоднократно рассматривалась для других систем, как область существ-

воваания обедненного слоя электронного *n*-полупроводника [37]. Восходящие ветви ВФХ также измеряли и анализировали [40] с точки зрения возникновения обедняющего изгиба зон на межфазной границе протонного полупроводника акцепторного типа с раствором электролита – *p*-проводимость. Здесь необходимо подчеркнуть то, что обычно изучали электрохимические межфазные границы с топологической структурой металл/окисел/раствор электролита, как с целью создания радиоэлектронных устройств, так и с целью создания высоко коррозионностойких покрытий. Структура ДЭС в системах Me/Me_xO_y /раствор электролита может быть в большинстве случаев представлена в виде одной из электрических эквивалентных схем замещения, показанных на рис. 3 [52 – 57]. Особенностью при описании таких ВФХ является то, что емкость Гельмгольца C_H и емкость в зоне пространственного заряда C_{SC} включены последовательно. В таком случае, при $C_{SC} > C_{SS}$ и при некоторых дополнительных условиях ($C_{SS} \approx C_A$) измеряемая емкость для них равна:

$$\frac{1}{C_d} \rightarrow \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (1)$$

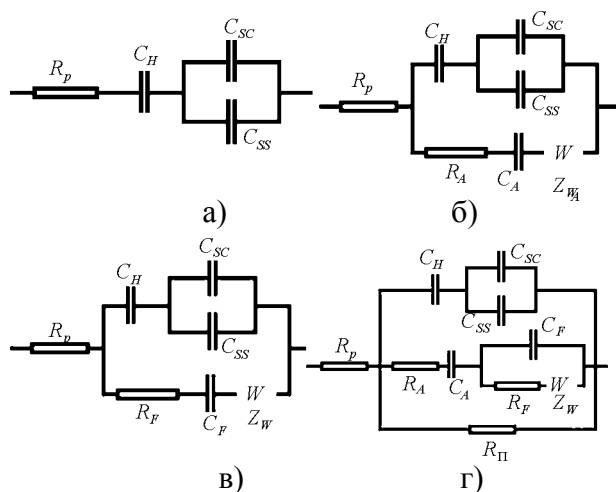


Рис. 3. Различные электрические схемы замещения межфазных границ $Me/полупроводник$: а) – идеально поляризуемый электрод, б) – схема Фрумкина-Мелик-Гайказяна [28], в) – схема Эршлера-Рэндлса [29 – 31], г) – схема Графова-Пекара [32, 33] шунтированная поляризационным сопротивлением.

Структура межфазной границы $Hg/ssДНК$ и $dsДНК$ в области катодных псевдоемкостных максимумов показана на рис. 4.

В области потенциалов, расположенных между падающей и восходящей ветвями во-

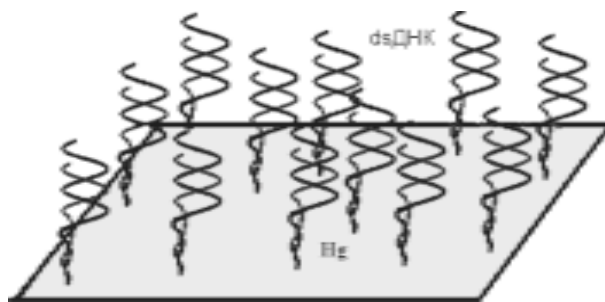


Рис. 4. Структура межфазной границы $Hg/dsДНК$ тельца + фоновый раствор электролита.

льтфарадной характеристики мономолекулярная фаза ДНК истощена носителями заряда (электронами или подвижными протонами). Согласно работе [58], ее можно уподобить собственному полупроводнику.

Наибольший интерес представляет изучение переноса электронов сквозь самособранные алкантиольные слои. В общем случае схема Эршлера-Рэндлса является хорошей моделью для описания проводимости алкантиольных мономолекулярных слоев. Значительный интерес представляют мономолекулярные слои 4'-гидрокси-4-меркаптодифенил, которые содержат сопряженные *p*-связи. Однако, в этом случае экспериментальные данные не могут быть адекватно описаны схемой Эршлера-Рэндлса. Если же эквивалентную схему замещения шунтировать сопротивлением, характеризующим перенос электронов через саму молекулярную структуру ДНК, то тогда авторы утверждают, что полученные экспериментальные спектры импеданса могут быть смоделированы такой цепью [59]. Такой же вывод делается авторами работы [58]. Они получили мономолекулярные слои тиолмеченых двойных спиралей ДНК содержащих 15, 20, и 30 спаренных оснований в результате самосборки на золотых электродах. Полученные спектры импеданса в форме графиков Найквиста были проанализированы с использованием эквивалентной схемы замещения Эршлера-Рэндлса. Последняя дополнительно содержала в параллельной цепи сопротивления переноса заряда R_{Π} , характеризующее перенос заряда сквозь молекулы ДНК. Перенос электронов через насыщенный ионами металла мономолекулярный слой ДНК был более быстр, чем для исходного мономолекулярного слоя ДНК.

Тем самым было показано, что некоторые металлические ионы могут существенно изменять электрохимическую проводимость мономолекулярных слоев ДНК.

Диаметр спектра импеданса (полуокружности в координатах $-\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$) является мерой сопротивления переносу заряда R_F . Для 20-звенной В-ДНК сопротивление переноса заряда R_F возрастает по сравнению с электродом, находящемся в растворе фоновой соли. Вследствие этого, ток переноса электронов через межфазную границу металл/ДНК снижается [58]. При низких частотах на спектре импеданса уже не наблюдается линейной зависимости между $-\text{Im}Z$ и $\text{Re}Z$ компонентами, и полученные данные не могут адекватно соответствовать простой цепи Эршлера – Рендлса. Измерения импеданса В-ДНК (и М-ДНК) в отсутствие редокс-пробы продемонстрировало нелинейное поведение, что не свойственно простому изолятору. Несмотря на это, авторы работы [58] описали зависимости $-\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$ с использованием простой цепи Эршлера-Рендлса, шунтированной сопротивлением R_n (рис. 5). Авторы [58] утверждают, что такая модифицированная цепь позволяет добиться исключительного соответствия экспериментальным данным как для областей низких, так и для высоких частот.

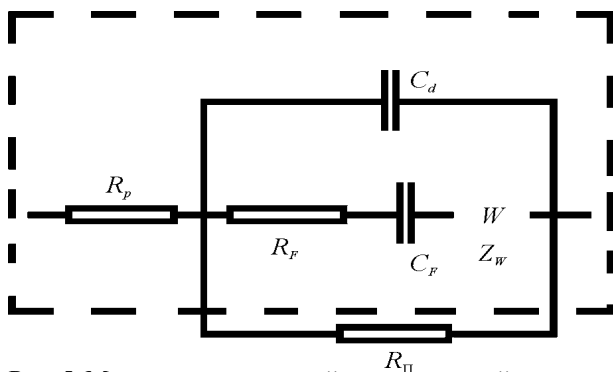


Рис. 5. Модель электрической эквивалентной цепи для В-ДНК и М-ДНК. Цепь внутри штрихового контура является стандартной цепью Эршлера-Рендлса. R_p – сопротивление раствора, R_n – сопротивление переноса электронов через молекулярную структуру ДНК; R_F – сопротивление переносу зарядов; C_d – емкость двойного электрического слоя; Z_w – импеданс Варбурга.

Однако, эквивалентная схема замещения, показанная на рис. 5, может описать спектр импеданса, имеющий только 2 емкостные полуокружности, в то время как из экспериментальных данных (рис. 6) следует, что их – 3.

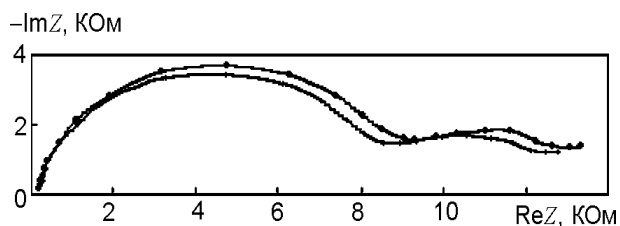


Рис. 6. Графики Найквиста [34] (зависимость $-\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$ в системе $\text{Au}/4 \text{ mM Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ в смеси (1:1) в качестве редокс-пробы в растворе 20 mM Tris- ClO_4 и 20 mM NaClO_4 , заданный потенциал 250 мВ по отношению к электроду Ag/AgCl . Дуплекс В-ДНК из 20 звеньев-пар, осажденный на золотом электроде в присутствии 0,4 mM Zn^{2+} при pH 7,0 (●) или с 0,4 mM Mg^{2+} при pH 8,6 (•).

2. ЭЛЕКТРОННАЯ ЭММИСИЯ – ЗАКОН МОТТА-ШОТТКИ

Сопоставление зависимости $C^{-2} = f(E)$ в фоновом растворе электролита (рис. 2, кривая 1) и аналогичных зависимостей при введении в него ssДНК и dsДНК (рис. 2, кривые 2, 3) показывает, что линейность участка кривой $C^{-2} = f(E)$ в фоновом электролите сохраняется в области потенциалов, где наблюдаются два адсорбционно-десорбционных или фарадеевских псевдоемкостных максимума на зависимостях (рис. 1) дифференциальной емкости от потенциала. Рост отклонения от линейности на ней наблюдаются только при потенциалах выше $-1,16 \text{ В}$. Это дает основание считать, что емкость ДЭС – C_d и емкость C_F , обусловленная фарадеевскими процессами разряда молекул ДНК, включены в эквивалентную электрическую схему замещения параллельно, в отличие от случая последовательного включения емкости плотной части ДЭС C_H и емкости пространственного заряда C_{SC} в двойнослойной области электрокапиллярного максимума для твердых полупроводников. В то же время, емкость C_F обладает всеми свойствами C_{SC} . Следовательно, эта емкость, обусловленная полупроводниковыми свойствами ДНК, расположена в жидкой обкладке ДЭС и шунтирована емкостью раствора фоновой электролита. Поэтому, из экспериментального материала однозначно следует, что $C_{SC} = C_F$. В соответствии с теорией Мота-Шоттки, мы можем для емкости пространственного заряда C_{SC} , согласно Gryse и Gomes [38], записать при $kT > \eta v$ уравнения для катодных и анодных носителей заряда:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right), \quad (2)$$

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right). \quad (3)$$

В случае $\eta\nu > kT$, согласно Грилихесу и Сухотину [37], эта же емкость для катодных и анодных носителей заряда описываются уравнениями:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{2}{5} \frac{E_F}{e} \right), \quad (4)$$

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{2}{5} \frac{E_F}{e} \right). \quad (5)$$

где e – заряд электрона, ϵ_0 , ϵ – диэлектрические проницаемости вакуума и полупроводникового слоя ДНК, N_D , N_A – количество носителей заряда (доноры и акцепторы электронов), E – потенциал межфазной границы Ме/ДНК, E_{FB} – потенциал плоских зон, E_F – энергия Ферми, k – постоянная Больцмана, T – температура.

По угловому коэффициенту линейных отрезков зависимостей $C_{SC}^{-2} = f(E)$ находили концентрацию катодных и анодных носителей заряда, а по свободному члену – потенциал плоских зон E_{FB} .

$$E_{FB} = E_{C_{SC}^{-2}=0} - \frac{kT}{e}, \quad (6)$$

$$E_{FB} = E_{C_{SC}^{-2}=0} - \frac{2}{5} \frac{E_F}{e}. \quad (7)$$

Энергию Ферми – E_F можно рассчитать по уравнению [33]

$$E_F = h^2(3\pi^2 N)^{2/3} / 4\pi m^*, \quad (8)$$

где m^* – масса электрона в зоне проводимости, по уравнению [34]

$$E_F = (3\rho_e / 8\pi)^{2/3} h^2 / 2m_e, \quad (9)$$

где h – постоянная Планка, m_e – масса электрона, ρ_e – плотность свободных электронов в металле и по уравнению [35]

$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m = 50,1 / (r_e / a_0)^2 \text{ эВ}, \quad (10)$$

где k_F – волновой вектор Ферми (сфера с радиусом k_F , содержащая заполненные одноэлектронные уровни), $\hbar = h/2\pi$, r_a – радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости), $a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см – радиус атома водо-

рода в основном состоянии, который используется в качестве масштаба при измерении атомных расстояний.

Мы отдали предпочтение в применении уравнению (8), так как в него входит масса электронов в зоне проводимости, которую мы рассчитывали, учитывая их квантовые s , p или d уровни в соответствии с работой [33] и которое с нашей точки зрения наиболее приемлемо при описания полупроводниковых свойств ДНК.

Существенным моментом при анализе экспериментальных данных, показанных на рис. 1 оказалось то, что все емкости в области емкостных пиков, когда в системе содержится ssДНК или dsДНК лежат выше, чем емкости в фоновом электролите. Тем не менее, зависимости $C^{-2} = f(E)$ как в фоновом растворе электролита, так и в фоновом растворе электролита, содержащем ДНК имеют линейные участки, которые, оказалось, можно интерпретировать в соответствии с уравнениями (4), (5), (7), (8) в рамках теории Мота-Шоттки несмотря на то, что они обусловлены фарадеевскими емкостями C_F , эквивалентными емкостям C_{SC} , характеризующим искривление плоских зон самой электронной структуры ДНК. Весьма показательным является то, что межфазная граница Нг/фоновый раствор электролита при высоких катодной и анодной поляризациях характеризуется также линейными участками в координатах $C^{-2} = f(E)$ и может быть интерпретирована при этих потенциалах как полупроводник. Это означает, что жидкая обкладка ДЭС в фоновом растворе электролита при высоких катодных или анодных потенциалах может быть интерпретирована в рамках полупроводниковой теории Мота-Шоттки.

В зависимости от рассчитанной степени вырождения по уравнениям (6) или (7) определяли потенциал E_{FB} и величину изгиба зон полупроводника V как разность $E - E_{FB}$. Расчеты во всех случаях выполняли по уравнениям (4), (5), (7), (8). Отношение E_F/kT для всех рассмотренных случаев было больше 5 и, поэтому, в соответствии с уравнением, приведенным в [37], вырождение считали сильным. Затем находили длину обедненного слоя – L_{SC}

Таблица 3

$$L_{SC} = L_{SC} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0|V|}{eN}} \quad (11)$$

и минимальную толщину пленки – $\delta_{\text{мин}}$

$$\delta_{\text{мин}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(kT + E_F)}{e^2 N}} \quad (12)$$

Полученные фундаментальные параметры межфазных границ Hg/dsДНК и Hg/ssДНК представлены в табл. 1 – 3 как для акцепторов, так и для доноров электронов.

В табл. 1 приведены расчетные параметры ДЭС для фонового раствора электролита в системе Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄.

Таблица 1

Электрохимические параметры в системе Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ при 293 К

Индекс	Тип	N_A , ат	N_D , ат	E_{FB} , В	$\delta_{\text{мин}}^*$, нм	E_F , эВ
II	<i>n</i>	–	$6,59 \cdot 10^{27}$	–3,72	2,25	8,06
XI	<i>p</i>	$2,26 \cdot 10^{27}$	–	–1,26	2,69	3,95

В табл. 2 приведены расчетные параметры для двуспиральной ДНК тимуса теленка в системе Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ + dsДНК.

Таблица 2

Электрохимические параметры в системе Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ + dsДНК при 293 К

Индекс	Тип	N_A , ат	N_D , ат	E_{FB} , В	$\delta_{\text{мин}}^*$, нм	E_F , эВ
XIV	<i>n</i>	–	$6,66 \cdot 10^{27}$	–3,78	2,25	8,12
III	<i>n</i>	–	$9,42 \cdot 10^{26}$	–2,10	3,12	2,20
VI	<i>p</i>	$1,18 \cdot 10^{27}$	–	–1,94	3,00	2,56
VII	<i>n</i>	–	$8,28 \cdot 10^{26}$	–1,80	3,18	2,02
X	<i>p</i>	$4,84 \cdot 10^{27}$	–	–1,66	2,37	6,56
XII	<i>p</i>	$1,04 \cdot 10^{27}$	–	–0,685	3,07	2,35

В табл. 3 приведены расчетные параметры для односпиральной ДНК тимуса теленка в системе Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ + ssДНК.

Из расчетных данных, представленных в табл. 1, 2 и 3 следует, что количество доноров и акцепторов близко к числу Авогадро N_0 . Скорее всего, различие в N_0 , N_A , N_D связано с количеством зарядов, переносимых на каж-

Электрохимические параметры в системе Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ + ssДНК при 293 К

Индекс	Тип	N_A , ат	N_D , ат	E_{FB} , В	$\delta_{\text{мин}}^*$, нм	E_F , эВ
I	<i>n</i>	–	$6,42 \cdot 10^{27}$	–3,78	2,26	7,92
IV	<i>n</i>	–	$1,41 \cdot 10^{27}$	–2,23	2,91	2,88
V	<i>p</i>	$4,04 \cdot 10^{26}$	–	–1,78	3,59	1,25
VIII	<i>n</i>	–	$9,36 \cdot 10^{26}$	–1,84	3,12	2,19
IX	<i>p</i>	$3,22 \cdot 10^{27}$	–	–1,77	2,54	5,00
XIII	<i>p</i>	$9,1 \cdot 10^{26}$	–	–0,623	3,13	2,15

дой из стадий электродного процесса или с фактором *g*, учитывающим *s*, *p* или *d* электроны. Так как зависимость $C^{-2} = f(E)$ представляет собой суперпозицию вкладов отдельных стадий в электродный процесс, то и величины минимальной толщины нанофазы $\delta_{\text{мин}}$ хотя и различаются между собой, но истинные значения $\delta_{\text{мин}}$ и их различие между минимальными толщинами должны быть намного больше. Наиболее сильные отличия наблюдаются между фоновым электролитом и межфазовыми границами, содержащими dsДНК или ssДНК для потенциалов плоских зон (см. табл. 1 – 3) и между их энергиями Ферми.

В табл. 4 приведены потенциалы катодных и анодных экстраполяций линейных участков зависимостей $C^{-2} = f(E)$. Установлено, что значения потенциалов, куда сходятся катодные экстраполяции подобных линейных участков как для dsДНК, так и для ssДНК одни и те же, а значения потенциалов, куда сходятся анодные экстраполяции подобных линейных участков зависимостей $C^{-2} = f(E)$ разные.

Наибольший интерес представляют параметры самих макромолекул dsДНК или ssДНК. Чтобы выделить параметры этих ДНК или их фрагментов, находящихся в ДЭС и обладающих свойствами полупроводимос-

Таблица 4

Потенциалы экстраполяции линейных участков зависимостей $C^{-2} = f(E)$

E_I , В	E_{II} , В	E_{III} , В	E_{IV} , В	E_V , В	E_{VI} , В	E_{VII} , В
–2,50	–2,44	–1,49	–1,49	–1,40	–1,26	–1,24
E_{VIII} , В	E_{IX} , В	E_X , В	E_{XI} , В	E_{XII} , В	E_{XIII} , В	E_{XIV} , В
–1,24	–0,72	–0,46	–0,35	–0,05	–0,03	–2,50

ти, рассчитывали разностные кривые зависимости $C^{-2} = f(E)$ исходной и денатурированной ДНК тимуса теленка за вычетом $C^{-2} = f(E)$ в растворе фонового электролита 0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ и затем пересчитывали в зависимости $C^{-2} = f(E)$. Эти данные представлены на рис. 7 – рис. 9.

На этих графиках также имеются линейные участки. Они были проанализированы в соответствии с вышеописанным формализмом. Результаты этого анализа представлены в табл. 5 – 6.

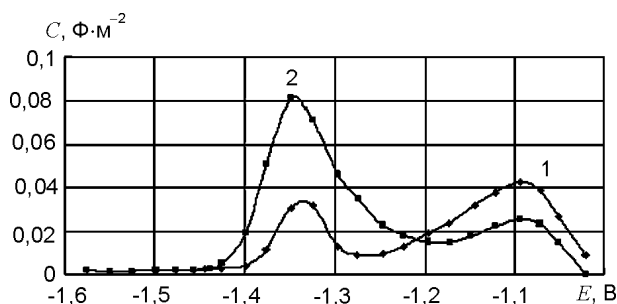


Рис. 7. Разностные кривые зависимости $C = f(E)$ исходной и денатурированной ДНК тимуса теленка за вычетом $C = f(E)$ в 0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄. Концентрация 180 мкг/мл. Температура 293 К. Частота переменного тока 263 Гц. 1 – ds ДНК; 2 – ssДНК.

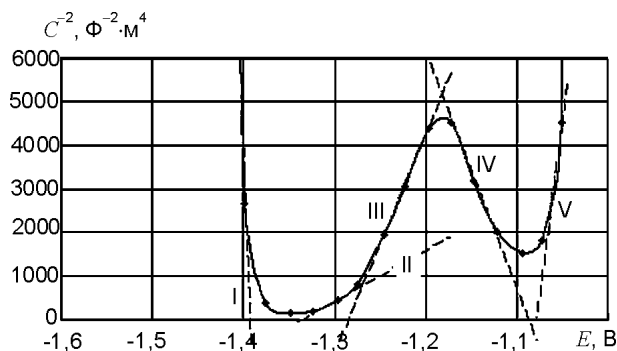


Рис. 8. Разностная кривая зависимости $C^{-2} = f(E)$ dsДНК тимуса теленка за вычетом $C^{-2} = f(E)$ в фоновом растворе электролита 0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄. Концентрация 180 мкг/мл.

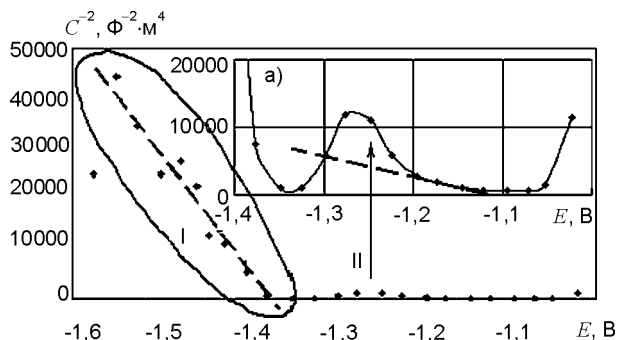


Рис. 9. Разностная кривая зависимости $C^{-2} = f(E)$ ssДНК тимуса теленка за вычетом $C^{-2} = f(E)$ в 0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄. Концентрация 180 мкг/мл. На вставке а) – в увеличенном масштабе.

Таблица 5

Электрохимические параметры в системе Hg/dsДНК при 293 К

Индекс	Тип	N_A , ат	N_D , ат	E_{FB} , В	$\delta_{\text{мин}}^{\text{нм}}$	E_F , эВ
I	<i>n</i>	–	$5,89 \cdot 10^{23}$	-1,37	10,7	0,0161
II	<i>p</i>	$2,21 \cdot 10^{25}$	–	-1,43	5,82	0,180
III	<i>p</i>	$4,38 \cdot 10^{24}$	–	-1,39	7,62	0,0614
IV	<i>n</i>	–	$1,59 \cdot 10^{25}$	-1,42	6,15	0,145
V	<i>p</i>	$5,89 \cdot 10^{23}$	–	-1,37	10,7	0,0161

Таблица 6

Электрохимические параметры в системе Hg/ssДНК при 293 К

Индекс	Тип	N_A , ат	N_D , ат	E_{FB} , В	$\delta_{\text{мин}}^{\text{нм}}$	E_F , эВ
I	<i>p</i>	$1,02 \cdot 10^{23}$	–	-1,37	14,3	0,0050
II	<i>p</i>	$6,67 \cdot 10^{24}$	–	-1,40	7,11	0,081

Из табл. 5 – 6 следует, что истинные потенциалы плоских зон dsДНК и ssДНК расположены в узком энергетическом диапазоне, в отличие от наблюдаемых экспериментальных потенциалов плоских зон, что характеризует dsДНК и ssДНК как единые полупроводниковые объекты. Интересным является то, что истинные величины минимальной толщины полупроводникового слоя для dsДНК и ssДНК составляют 10,7 и 14,3 нм. Это указывает на то, что мы выделили детали электронного транспорта на сверхдальних расстояниях порядка (100 – 143 Å) через молекулярную структуру dsДНК и ssДНК. Обращают на себя внимания малые значения расчетных истинных энергий Ферми $-E_F/e$ dsДНК и ssДНК, сравнимые с энергией теплового движения молекул растворителя $kT = 0,025$ эВ, в отличие от наблюдаемых экспериментально значений.

С целью проверки полученных результатов и правильности расчета минимальной толщины пленки, образованной молекулами dsДНК и ssДНК на поверхности рабочего зонда, мы рассчитали и толщину обедненного слоя при некоторых выбранных значениях электродных потенциалов.

В случае межфазной границы Hg/ssДНК при -1,40 В толщина обедненного слоя составляет 13,5 нм, в то время как расчетная минимальная толщина ($\delta_{\text{мин}}$) этого слоя состав-

ляет 14,3 нм. Для Hg/dsДНК при $-1,8$ В L_{SC} составила 21,3 нм, в то время как δ_{\min} оказалась равной 10,7 нм. Эти результаты показывают, что предположения положенные в обоснование предложенного нами подхода при описании экспериментальных зависимостей $C^{-2} = f(E)$, оказываются справедливыми. Полученные значения L_{SC} и δ_{\min} коррелируют с данными работ Р.Т. Henderson (200 Å), А. Rikitin (500 Å), В. Giese (200 Å) для сверхдальнего электронного переноса [60 – 62].

Из изложенного следует, что квазитермодинамическая теория, развитая Фрумкинским и расширенная Дамаскиным, не в состоянии описать процессы в области двух фарадеевских максимумов на зависимостях $C^{-2} = f(E)$, измеренных на границах раздела фаз Hg/dsДНК и Hg/ssДНК. При этом теряют силу некоторые предпосылки, положенные в ее основу. Предложенный в работе кинетический подход позволяет удовлетворительно описать всю полученную совокупность экспериментальных данных и фактов при потенциалах фарадеевских псевдоемкостных максимумов на межфазных границах Hg/dsДНК и Hg/ssДНК.

3. ЗАВИСИМОСТЬ МНИМОЙ КОМПОНЕНТЫ ИМПЕДАНСА ОТ ПОТЕНЦИАЛА

Рассмотрим теперь, как ведет себя зависимость $C^{-1} = f(E)$, эквивалентная зависимости мнимой компоненты импеданса при фиксированной частоте $\omega = \text{const}$ от потенциала $E = -\text{Im}Z_{\omega} = f(E)$. На рис. 10 мы приводим такие зависимости для систем Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ + ssДНК и Hg/0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ + dsДНК, для которых зависимости $C^{-2} = f(E)$ и их анализ мы уже рассмотрели выше.

Рассматриваемые зависимости $-\text{Im}Z_{\omega} = f(E)$ имеют несколько линейных участков. Поскольку при последовательном соединении активная составляющая импеданса $\text{Re}Z$, разряда или ионизации ДНК связана с его реактивной составляющей $-\text{Im}Z_{\omega}$ в точке максимума годографа импеданса соотношением (рис. 11.)

$$\text{Re} Z_{\omega_{\max}} = -\text{Im} Z_{\omega_{\max}} = 1/\omega_{\max} C, \quad (13)$$

то в некотором диапазоне частот ω , не сильно отличающихся от ω_{\max} , между активной и реак-

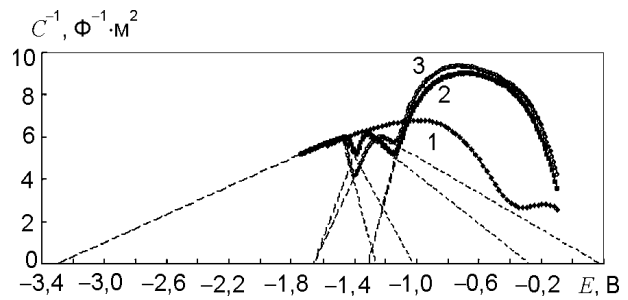


Рис. 10. Кривые зависимости $C^{-1} = f(E)$ исходной двуспиральной (2) и односпиральной (3) ДНК тимуса теленка в 0,3 М NaCl + 0,05 М Na₂HPO₄ – 1. Концентрация 180 мкг/мл. Температура 20 °С. Частота переменного тока 263 Гц.

тивной составляющими импеданса существует связь $-\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$. Так как экспериментальные зависимости $-\text{Im}Z_{\omega} = f(E)$ в некотором диапазоне частот линейны

$$-\text{Im}Z_a = f(\eta_a) = f(E - E^0), \quad (14)$$

то следует ожидать и для активных составляющих импеданса зависимость:

$$\text{Re}Z_a = f'(\eta_a) = f'(E - E^0), \quad (15)$$

что ранее показано нами в [63] для межфазных границ сталь/окисел/электролит.

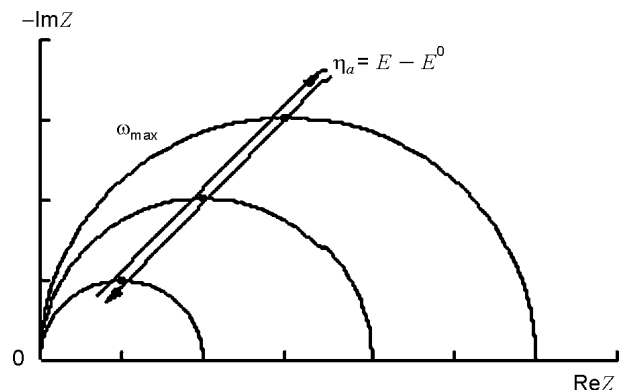


Рис. 11. Комплексная диаграмма Арганда $-\text{Im}Z/\omega = f(\text{Re}Z)$, демонстрирующая связь $\omega_{\max} = (C \text{Re} Z)^{-1}$ в точке максимума годографа импеданса и зависимость его компонент от перенапряжения η_a .

Реактивные компоненты импеданса $-\text{Im}Z$ или эквивалентные им зависимости величины C^{-1} от потенциала (рис. 10)

$$C^{-1} = \epsilon_0^{-1} \epsilon_r^{-1} d/s, \quad (16)$$

где ϵ_0 и ϵ_r – диэлектрические проницаемости вакуума и полупроводникового слоя ДНК, d – толщина полупроводящего слоя, s – площадь рабочего электрода с достаточной степенью точности экстраполируются в определенные точки на оси потенциалов. В работе [63] показано, что эти потенциалы являются стандартными потенциалами электрохими-

ческих реакций и определяются этими замедленными реакциями.

Линейное поведение составляющих импеданса в координатах $C^{-1} = f(E)$ было рассмотрено Овчаренко и Вьет-Ба [64], а до этого и другими авторами [65], для анодноокисленных циркония, титана, ниобия и железа в 1M H_2SO_4 при анодных потенциалах в области их пассивности. Однако, эти авторы не связали факт наличия линейных участков с протеканием различных электродных стадий. Эта связь обоснована в работе [63].

Запишем для парциальной плотности тока такой границы закон Ома в виде:

$$j_0 = \eta_a / ReZ_a = \Delta(E - E') / \Delta(ReZ - ReZ'), \quad (17)$$

где перенапряжение η_a отсчитано от стандартного потенциала этой же электрохимической реакции. При расчете парциальной плотности тока j_a оказывается, что эта величина не зависит от приложенного к межфазной границе анодного перенапряжения и является константой. Отсюда следует, что скорость разряда или ионизации полупроводниковой структуры ДНК при катодных потенциалах является постоянной для каждого из прямолинейных участков. Выше мы показали, что, когда в системе содержится ДНК, перенос заряда осуществляется как ионными составляющими фонового электролита, так и переносом электрона через полупроводниковую структуру ДНК.

На рис. 12 и 13 показаны зависимости $C^{-2} = f(E)$ и $C^{-1} = f(E)$ для этой же системы, полученные при разных частотах переменного тока. Из них следует, что при уменьшении частоты переменного тока на этих зависимостях проявляются новые минимумы, которые указывают на протекание новых стадий превращения ДНК.

Вследствие этого мы можем, на основании экспериментальных данных работы [21], записать по аналогии с окислительно – восстановительными реакциями четыре электрохимические реакции разряда молекул ДНК

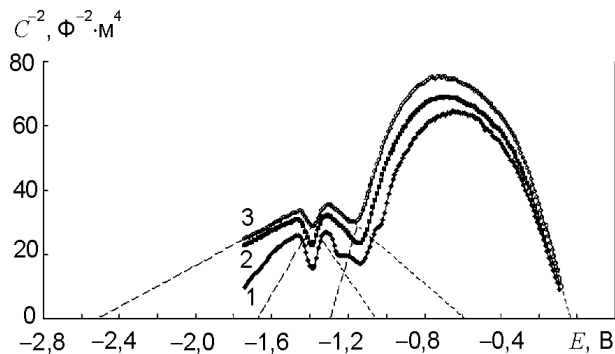


Рис. 12. Зависимости $C^{-2} = f(E)$ для dsДНК в 0,3 М NaCl + 0,05 М Na_2HPO_4 . Концентрация 180 мкг/мл. Температура 20 °С. Частота переменного тока: 1 – 5 Гц; 2 – 263 Гц; 3 – 2100 Гц.

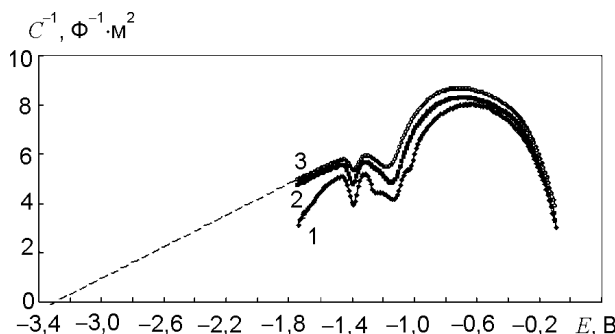


Рис. 13. Зависимости $C^{-1} = f(E)$ dsДНК в 0,3 М NaCl + 0,05 М Na_2HPO_4 . Концентрация 180 мкг/мл. Температура 20 °С. Частота переменного тока: 1 – 5 Гц; 2 – 263 Гц; 3 – 2100 Гц.



Так как суммарные реакции (18 – 21) являются электрохимическими, то они характеризуется при стандартном потенциале стандартными токами обмена. В рассматриваемом нами случае оказывается, что ток обмена j_0 равен парциальной анодной плотности тока j_a для соответствующих ниспадающих катодных линейных участков зависимостей $C^{-1} = f(E)$. Аналогичный подход справедлив и для ниспадающих линейных анодных участков зависимостей $C^{-1} = f(E)$.

Значения C , полученные из измерений импеданса можно применять как меру толщины полупроводниковой нанопленки. Действительно, уравнения (14) и (15) показывают, что как сопротивление R , так и величина C^{-1} пропорциональны толщине барьерной пленки d

$$R = \rho_{el} \frac{d}{s} \quad \text{и} \quad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{s}{d}, \quad (22)$$

где ρ_{el} – сопротивление пленки, а ϵ_r – проницаемость фонового раствора электролита или

этого же фонового раствора электролита +ДНК. Экспериментальные данные электрохимической импедансной спектроскопии, полученные на Hg электродах в растворах, содержащих ДНК, обнаруживают наличие постоянного фазового элемента. Он ведет себя аналогично емкости C , но имеет сдвиг по фазе менее 90° , который можно выразить как экспоненту, с показателем $n < 1$ [66].

Не исключено, что понижение частоты переменного тока, на которой производятся измерения импеданса, позволит обнаружить новые электрохимические стадии разряда – ионизации ионных и молекулярных форм ДНК.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТЫ

Таким образом, открыты два новых явления – полупроводниковые свойства индифферентных фоновых растворов электролитов в электрическом поле ДЭС высокой напряженности и полупроводниковый характер фарадеевской емкости, обусловленный транспортом электронов через молекулярную структуру ДНК, находящуюся в ДЭС и обладающую полупроводниковой проводимостью. Открыт новый класс электрохимических реакций, соответствующий переходам полупроводник + n полупроводник* в жидкой обкладке ДЭС.

Предлагаемый метод дает возможность разработать новые типы биосенсоров, реагирующих на генерируемые разными штаммами бактерий и микроорганизмов макромолекулы ДНК. Сфера применения – быстрая и однозначная идентификация наркотических, патогенных, отравляющих и взрывчатых веществ, аналитический контроль промежуточных продуктов в органическом электролизе и биоэлектролизе, идентификация болезнетворных микроорганизмов.

ВЫВОДЫ

1. Жидкая обкладка ДЭС межфазной границы Hg/сильный раствор электролита $0,3 \text{ M NaCl} + 0,05 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ при больших катодных или анодных перенапряжениях, а, следовательно, и высоких напряженностях электрического поля в нем, превращается в упорядоченную

диэлектрическую структуру с линейными размерами $2,2 - 2,7 \text{ нм}$.

2. Катодные линейные участки зависимостей $C^{-2} = f(E)$ в присутствии ssДНК и dsДНК экстраполируются в одни и те же точки на оси потенциалов.

3. Концентрация n и p носителей зарядов полупроводниковых структур ДНК близка к числу Авогадро.

4. Переходы от одного к другому линейным участкам на зависимостях $C^{-2} = f(E)$ в присутствии ssДНК и dsДНК, обусловленных n - p и p - n -переходами Red-Ox форм ДНК.

5. В случае межфазной границы Hg/ssДНК при $-1,40 \text{ В}$ толщина обедненного слоя составляет $13,5 \text{ нм}$, в то время как расчетная минимальная толщина ($\delta_{\text{мин}}$) этого слоя составляет $14,3 \text{ нм}$. Для Hg/sdДНК при $-1,8 \text{ В}$ L_{SC} составила $21,3 \text{ нм}$, в то время как $\delta_{\text{мин}}$ оказалась равной $10,7 \text{ нм}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bixon M., Giese B., Wessely S., Langenbacher T., Michel-Beyerle M.E., and Jortner J. Long-range charge hopping in DNA//Proc. Natl. Acad. Sci. – 1999. – Vol. 96. – P. 11713-11716.
2. Schena M., Shalon D., Heller R., Chai A., Brown P.O., and Davis R.W. Parallel human genome analysis: microarray-based expression monitoring of 1000 genes//Proc. Natl. Acad. Sci. – 1996. – Vol. 93. – P. 10614-10619.
3. Fodor S.P.A., Rava R.P., Huang X.H.C., Pease A.C., and Holmes C.P. Multiplexed biochemical assays with biological chips//Nature. – 1993. – Vol. 364. – P. 555-556.
4. Takagi M. Threading intercalation to double-stranded DNA and the application to DNA sensing. Electrochemistry array technique//Pure Appl. Chem. – 2001. – Vol. 73. – P. 1573-1577.
5. Kelley S.O., Barton J.K., Jackson N.M., and Hill M.G. Electrochemistry of methylene blue bound to a DNA-modified electrode//Bioconjugate Chem. – 1997. – Vol. 8. – P. 31-37.
6. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 278 с.
7. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
8. Christopher M.A. Brett, Ana Maria Oliveira Brett and Silvia H.P. Serrano. An EIS study of DNA-modified electrodes//Electrochimica Acta. – 1999. – Vol. 44, No. 24. – P. 4233-4239.

9. Carter, M.T., and Bard A.J. Voltammetric studies of the interaction of tris(1, 10-phenanthroline)cobalt(III) with DNA//*J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109. – P. 7528-7530.
10. Millan K.M., Saraullo A., and Mikkelsen S.R. Diagnosis of cystic fibrosis in PCR-amplified human DNA using voltammetric DNA sensors//*Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 66. – P. 2943-2948.
11. Хейнеман У.Р., Селискар К.Дж., Ричардсон Дж.Т. Разработка новых тонкослойных спектроэлектрохимических сенсоров, избирательность которых реализуется тремя способами, и их применение//*Электрохимия.* – 2003. – Т. 39, Вып. 8. – С. 982-993.
12. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
13. Kertesz V., Whitemore N.A., Chambers J.Q., McKinney M.S., and Baker D.C. Surface titration of DNA-modified gold electrodes with a thiol-tethered anthraquinone//*J. Electroanal. Chem.* – 2000. – Vol. 493. – P. 28-36.
14. Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy//*John Wiley & Sons, New York.* 1987.
15. Christopher M.A. Brett, Ana Maria Oliveira Brett and Silvia H.P. Serrano An EIS study of DNA-modified electrodes//*Electrochimica Acta.* – 1999. – Vol. 44, No. 24. – P. 4233-4239.
16. Oliveira Brett A.M., Chiorcea Paquim A.-M., Diclescu V. and Oretskaya T.S. Synthetic oligonucleotides: AFM characterisation and electroanalytical studies//*Bioelectrochemistry.* – 2005. – Vol. 67, No. 2. – P. 181-190.
17. Ye Y.K., Zhao J.H., Yan F., Zhu Y.L. and Ju H.X. Electrochemical behavior and detection of hepatitis B virus DNA PCR production at gold electrode//*Biosensors and Bioelectronics.* – 2003. – Vol. 18, No. 12. – P. 1501-1508.
18. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Баграков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 334 с.
19. Takahashi K. Application of the Cole – Cole Plot to the Study of Adsorption Kinetics at the Mercury/Electrolyte – Solution Interface//*Electrochim. Acta.* – 1968. – Vol. 13. – P. 1609-1621.
20. Miller I.R.//*J. Mol. Biol.* – 1961. – Vol. 3. – P. 357.
21. Vetterl V., Papadopoulos N., Drazan V., Straszak L., Hason S., Dvorak J. Nucleic acid sensing by impedance measurements//*Electrochimica Acta.* – 2000. – Vol. 45. – P. 2961-2971.
22. Damaskin B.B., Baturina O.A., Stenina E.V. Co-adsorption of ions and organic molecules//*Electrochim. Acta.* – 2001. – Vol. 46. – P. 3091-3101.
23. Storm, A.J., J. van Noort, S. de Vries, and Dekker C. Insulating behavior for DNA molecules between nanoelectrodes at the 100 nm length scale//*Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 3881-3883.
24. Rakitin, A., Aich P., Papaopoulos C., Kobzar Y., Vedeneev A.S., Lee J.S., and Xu J.M. Metallic conduction through engineered DNA: DNA nanoelectronic building blocks//*Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86. – P. 3670-3673.
25. Porath D., Bezryadin A., de Vries S., and Dekker C. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules//*Nature.* – 2000. – Vol. 403. – P. 635-638.
26. Murphy C.J., Arkin M.R., Enkins Y., Ghatlia N.D., Bossmann S.H, Turro N.J., and Barton J.K. Long-range photoinduced electron-transfer through a DNA helix//*Science.* – 1993. – Vol. 262. – P. 1025-1029.
27. Henderson, P., Jones D., Hampikian G., Kan Y., and Schuster G.B. Long-distance charge transport in duplex DNA: the phonon assisted polaron-like hopping mechanism//*Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1999. – Vol. 96. – P. 8353-8358.
28. Jortner J., Bixon M., Langenbacher T., and Michel-Beyerle M.E. Charge transfer and transport in DNA//*Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1998. – Vol. 95. – P. 12759-12765.
29. Giese B., Amaudrut J., Kohler A., Spormann M., and Wessely S. Direct observation of hole transport between adenine bases and by tunnelling//*Nature.* – 2001. – Vol. 412. – P. 318-320.
30. Barnett R., Cleveland C.L., Joy A., Landman U., and Schuster G.B. Charge migration in DNA: ion-gated transport//*Science.* – 2001. – Vol. 294. – P. 567-571.
31. Иоффе А.Ф. Полупроводники в современной физике. – Изд. АН СССР. М.Л., 1954. – 355 с.
32. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. – Изд. АН СССР. М.Л., 1957. – 491 с.
33. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. – М.: Наука. Глав. ред. Физ.мат.лит., 1978. – 615 с.
34. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. I. – М.: Мир, 1979.
35. Мотт Н., Снеддон И. Волновая механика и ее применение. – М.: Наука. Физ.-матлит., 1966. – 428 с.
36. Сухотин А.М., Грилихес М.С., Витнягова Т.Д. Импеданс пассивного железного электрода в кислых сульфатных, нитратных и перхлоратных растворах//*Электрохимия.* – 1991. – Т. 27, Вып. 11. – С. 1424-1431.
37. Грилихес М.С., Сухотин А.М., Шик А.Я. О применимости уравнения Мотта-Шоттки в случае высоколегированных полупроводниковых электродов//*Электрохимия.* – 1987. – Т. 23, Вып. 11. – С. 1529-1533.

38. De Gruse R., Gomes W.P., Cardon F., Vennik J. On the Interpretation of Mott-Schottky Plots Determined at Semiconductor-Electrolyte Systems//*J. Electrochem. Soc.* – 1975. – Vol. 122. – P. 711-712.
39. Джелали В.В., Нестеренко С.В. Импедансная спектроскопия межфазной границы полупроводник-электролит//*Вестник НТУ “ХПИ”*. – 2005. – № 15. – С. 47-50.
40. Сухотин А.М., Грилихес М.С., Витнягова Т.Д. Концентрация легирующих примесей и потенциалы плоских зон пассивирующих пленок на железе в кислых сульфатных и нитратных растворах//*Электрохимия*. – 1991. – Т. 27. – Вып. 3. – С. 360-366.
41. Sukhotin A.M., Grilikhes M.S., Lisovaya E.V. The influence of passivation on the kinetics of the dissolution of iron-1. Outer layer of the passivating film as a heavy doped thin semiconductor and Mott-Schottky equation// *Electrochim. Acta.* – 1989. – Vol. 34, № 2. – P. 109-112.
42. Унтила Г.Г., Бартенев В.Я., Рубин Л.Б. Определение потенциала плоских зон поликристаллического SnO₂-электрода из графиков Мотта-Шоттки//*Электрохимия*. – 1985. – Т. 21. – Вып. 2. – С. 281-284.
43. Cooper G., Turner J.A., Nozik A.J. Mott-Schottky plot and flat band potential for single crystal rutile electrodes//*J. Electrochem. Soc.* – 1982. – Vol. 129. – P. 1973-1976.
44. Позняк С.К., Кулак А.И. Электрохимические свойства анодных пленок оксида висмута. Емкостные измерения//*Электрохимия*. – 1984. – Т. 20, Вып. 10. – С. 1393-1395.
45. Di Quatro F., Piazza S., Sunseri C. Amorphous semiconductor-electrolyte junction. Impedance study on the a-Nb₂O₅-electrolyte junction//*Electrochim. Acta.* – 1990. – Vol. 35, № 1. – P. 99-107.
46. Di Quatro F., Aimiwu V., Piazza S., Sunseri C. Amorphous semiconductor-electrolyte junction. Energetics at the WO₃-electrolyte junction// *Electrochim. Acta.* – 1991. – Vol. 36, № 11/12. – P. 1817-1822.
47. Крайцберг А.М., Плесков Ю.В., Мардашев Ю.С. Фотоэлектрохимическое поведение CrNbO₄-электрода// *Электрохимия*. – 1983. – Т. 19, Вып. 4. – С. 435-439.
48. Di Paola A. Semiconducting properties of passive films on stainless steels//*Electrochim. Acta.* – 1989. – Vol. 34. – P. 203-210.
49. Di Quatro F., La Mantia F., Santamaria M. Physicochemical characterization of passive films on niobium by admittance and electrochemical impedance spectroscopy studies//*Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50. – P. 5090-5102.
50. Li N., Li Y., Wang S. and Wang F. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystallized bulk 304 stainless steel//*Electrochimica Acta.* – 2006. – Vol. 52. – P. 760-765.
51. Chemla M., Dufkche J., Darolles I., Rouelle F., Devilliers D., Petitdidier S. and Lйvy D. Bias voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of p- and n-type silicon substrates //*Electrochimica Acta.* – 2005. – Vol. 51. – P. 665-676.
52. Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.И. Определение кинетики адсорбции органических веществ по измерениям емкости и проводимости границы электрод – раствор переменным током//*ДАН СССР*. 1951. – Т. 77, № 5. – С. 855-858.
53. Эршлер Б.В. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов//*ЖФХ*. – 1948. – Т. 22, Вып. 6. – С. 683-695.
54. Randles J.E.B. Kinetics of rapid electrode reactions//*Discuss. Faraday Soc.* – 1947. – Vol. 1. – P. 11-19.
55. Randles J.E., Somerton K.W. Kinetics of rapid electrode reactions. III. Electron exchange reactions//*Trans. Farad. Soc.* – 1952. – Vol. 48. – P. 937-950.
56. Графов Б.М., Пекар Э.В. Метод эквивалентного многополюсника в теории электродного импеданса //*Электрохимия*. – 1970. – Т. 6, Вып. 4. – С. 547-556.
57. Графов Б.М., Пекар Э.В. Метод эквивалентного многополюсника в теории электродного импеданса. II. Электрохимическая реакция с адсорбцией промежуточного продукта//*Электрохимия*. 1972. – Т. 8, Вып. 1. – С. 8-13.
58. Yi-Tao Long, Zhong Li, Heinz-Bernhard Kraatz and Jeremy S. Lee//*Biophysical Journal*. – 2003. – Vol. 84. – P. 3218-3225.
59. Janek R.P., Fawcett W.R., and Ulman A. Impedance spectroscopy of self-assembled monolayers on Au(111): sodium ferrocyanide charge transfer at modified electrodes//*Langmuir*. – 1998. – Vol. 14. – P. 3011-3018.
60. Henderson, P., Jones D., Hampikian G., Kan Y., and Schuster G.B. Long-distance charge transport in duplex DNA: the phonon assisted polaron-like hopping mechanism//*Proc. Natl. Acad. Sci.* – 1999. – Vol. 96. – P. 8353-8358.
61. Rakitin, A., Aich P., Papaopoulos C., Kobzar Y., Vedenev A.S., Lee J.S., and Xu J.M. Metallic conduction through engineered DNA: DNA na-

- noelectronic building blocks//Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86. – P. 3670-3673.
62. Giese B., Amaudrut J., Kohler A., Spormann M., and Wessely S. Direct observation of hole transport between adenine bases and by tunnelling// Nature. – 2001. – Vol. 412. – P. 318-320.
63. Джелали В.В., Нестеренко С.В. Механизм аномального растворения сталей//Укр. хим. журн. – 2007. – Т.73. – № 5-6. – С. 85-88.
64. Овчаренко В.И., Ле Вьет-Ба. Изучение импедансным методом анодного окисления циркония, титана, ниобия, железа//Электрохимия. 1973. – Т. 9, № 11. – С. 1618-1623.
65. Юнг Л. Анодные окисные пленки. – Л.: Энергия, 1967.
66. Potucek R.K, Reteick R.G., Jr., and Birss V.I. Impedance Characterization of Anodic Barrier Al Oxide Film Beneath Porous Oxide Layer//J. Electrochem. Soc.– 2006.– Vol. 153 (8). – P. 304-310.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ШАРУ ДНК

В.В. Джелалі, А.Ю. Волянський

Знайдено фундаментальні параметри напівпровідникових наночарів ДНК, адсорбованих на поверхні металевих електродів. Відкрито два нових явища – напівпровідникові властивості індиферентних фонових розчинів електролітів в електричному полі ДЕС високої напруженості і напівпровідниковий характер фарадеевської ємності зумовлений тунелюванням електронів через молекулярну структуру ДНК, яка знаходиться в ДЕС яка має напівпровідникову провідність. Виявлено новий клас електрохімічних реакцій, що протікають у рідкій фазі ДЕС і зумовлених наявністю переходів напівпровідник

$+n\bar{e}$ напівпровідник*.

SEMICONDUCTOR PROPERTIES OF NANOMOLEKULAR LAYER OF DNA

V.V. Jelali, A.Yu. Volyansky

The fundamental parameters of semiconductor nanolayers of DNA, adsorbed on-the-spot metallic electrodes are found. Two new phenomena are discovered: are semiconductor properties of indifferent base-line solutions of electrolytes in the electric field of high tension double layer (DEL) and semiconductor character of Faraday capacity conditioned of electrons through the molecular structure of DNA being in DEL and possessing semiconductor conductivity. Found out the new class of electrochemical reactions in the DEL – liquid phase and based on transitions conditioned between semiconductor

$+n\bar{e}$ semiconductor*.