

УДК 538.931

А. И. Мамыкин, М. Н. Шишкина

Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

## Исследование гетерогенного адсорбционного слоя на энергетически неоднородной поверхности биологического и полупроводникового сенсоров

*Рассмотрены особенности формирования адсорбционных слоев на энергетически неоднородной поверхности биологических мембран и пористых кристаллов полупроводника. Показано, что изначально гидрофобная поверхность сенсора приобретает гидрофильные свойства за счет активных центров, имеющих различную физическую природу на плазмалемме и пористом кристалле. На поверхности сенсоров формируется гетерогенный адсорбционный слой: координационно насыщенная пленка и двумерный газ молекул, совершающих трансляционную диффузию. Фрактальная структура координационно насыщенного слоя формируется в результате разрыва водородных связей на изоэнергетической линии, разделяющей соседние кластеры. Увеличение концентрации активных центров на поверхности сенсора способствует формированию фрактальной сети изоэнергетических линий, которая может служить зоной протонной проводимости для диссоциировавших протонов. Процессы адсорбции на обеих структурах изоморфны в области чувствительности сенсора и происходят по типу фазового перехода в гетерогенной структуре в изобарно-изотермических условиях поверхностного давления. Показано, что фрактальные структуры, формирующиеся на поверхности сенсора, обладают памятью, при этом память полупроводникового сенсора вырабатывается в условиях обработки, тогда как память биологического сенсора формируется, как реакция на внешние воздействия.*

### **Адсорбция, биологический сенсор, пористый кристалл, энергетически неоднородная поверхность, гетерогенный адсорбционный слой, координационно-насыщенная пленка, двумерный газ трансляционной диффузии**

Механизмы адсорбции на энергетически неоднородной поверхности полупроводникового или биологического сенсора имеют ряд особенностей, которые обусловлены свойствами активных центров адсорбции. По сути, основная поверхность сенсора, билипидный слой плазмалеммы или поверхность пористого кристалла кремния с высокой диэлектрической проницаемостью гидрофобны, поэтому адсорбционные свойства материала зависят от концентрации активных центров на поверхности и энергии активного центра. Как правило, на поверхности сенсора наблюдается по меньшей мере два типа активных центров, энергетика которых существенно различна.

Высокоэнергетические активные центры, т. е., заряженные третичные белковые структуры в

биосенсорах [1] или наноразмерные поры в полупроводниковых пористых кристаллах [2] играют роль центров адсорбции, вокруг которых образуются поверхностные кластеры аквакомплексов с малой внутренней подвижностью молекул. На пористом кристалле полупроводника формируются аквакомплексы с осью симметрии 6-го порядка [3], интегрированные, в свою очередь, в билипидный слой белки с большей вероятностью формируют пентагональные аквакомплексы. Координация адсорбционного монослоя осуществляется водородными связями как внутри аквакомплекса, так и между комплексами в кластере. Молекула воды, как известно [4], способна сформировать четыре водородных связи – две с протонами и две с неподеленными электронными па-

рами кислорода, формируя, например, в кристаллогидратах и льдах тетраэдрическую ячейку. В поверхностных структурах задействованы три связи, четвертая направлена нормально к поверхности и формирует многослойную адсорбцию. Как в гексагоне, так и в пентагоне водородные связи напряжены слабо (почти прямолинейны), поскольку у пентагона внутренний угол ( $109^\circ$ ) практически равен углу между протонами в молекуле воды, а поверхностный гексагон формируется в виде гребенчатой структуры с соответствующими углами. Таким образом, на поверхности сенсора формируется ячеистая поверхностная структура, водородные связи которой насыщены (координационно насыщенный монослой). Кластер, насыщенный по водородным связям, обладает малой внутренней подвижностью и на изомере ЯМР (ядерного магнитного резонанса) отображается широкой линией [1], [5].

Координационно насыщенный слой формируется независимо от того, работает ли сенсор в газовой среде или в жидкости. В газовой фазе с ростом парциального давления водяного пара происходит рост площади кластера вокруг активного центра до критических значений, определяемых энергией трансляционной диффузии. Если сенсор работает в жидкости, адсорбция происходит из диффузионного слоя вблизи поверхности сенсора [6], а площадь кластера аквакомплексов остается постоянной вблизи равновесного ее значения, также определяемого порогом трансляционной диффузии. При достаточно высокой концентрации поверхностных активных центров кластеры смыкаются, образуя на поверхности сеть (также фрактальную) изоэнергетических линий, которая может служить зоной проводимости диссоциировавших протонов.

Существование динамически координированной адсорбции тесно связано с наличием на поверхности точечных центров адсорбции с относительно слабой энергетикой. На поверхности полупроводникового кристалла такими центрами служат силановые и силоксановые группы [7], Si–H, Si–OH, а также мостиковые структуры, включающие кислород. В биологическом сенсоре к точечным активным центрам на плазмалемме могут быть отнесены, например, дефекты билипидного слоя в местах выхода на поверхность гидрофильных головок липидов [8], а также поры, возникшие в

результате перекисного окисления липидов при воздействии отрицательно заряженных анион-радикалов кислорода из жидкостей организма на поверхность клеточной мембраны [9].

И в том и в другом случае эти точечные адсорбционные центры – протонно-донорные, а следовательно, адсорбированная молекула воды на поверхности существует в форме удерживаемого водородной связью иона гидроксония ( $H_3O^+$ ). Молекула, присоединенная к точечному центру, сохраняет высокую подвижность в широком температурном диапазоне, поскольку единственная водородная связь точечного центра адсорбции сохраняет, во-первых, изотропное вращение сорбированной молекулы вокруг связи, и, во-вторых, протонный обмен водородных связей сорбированной молекулы, эквивалентный вращению вокруг оси второго порядка. Оба эффекта отчетливо наблюдаются в пористом полупроводниковом кристалле [3], [5] в спектре ЯМР и присутствуют также в плазмалемме, что подтверждается ИК-спектрами образцов крови линейных мышечных [10] в опытах по моделированию экзотальма и полимиозита.

На поверхности сенсора формируется гетерогенный адсорбционный слой [2], общая структура которого обладает пониженной размерностью. При этом общее равновесие поверхностной фазы поддерживается минимумом свободной энергии линии раздела координационно насыщенной и динамически координированной фаз [2]. Уравнение детального баланса для динамически координированного монослоя при работе сенсора в газовой среде формулируется следующим образом:

$$\frac{d\Theta_{dc}}{dt} = \omega_d \frac{p_0 \langle v_T \rangle}{6kT} (1 - \Theta_{dc}) - \frac{\Theta_{dc}}{\tau_{tr}},$$

где  $\Theta_{dc}$  – относительное заполнение точечных активных центров;  $p_0$  – парциальное давление водяного пара над плоской поверхностью;  $v_T$  – средняя тепловая скорость молекулы;  $\omega_d$  – частота захвата сорбированной молекулы точечным центром;  $\tau_{tr}$  – время корреляции сорбированной молекулы в состоянии трансляционной диффузии;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура. Существенно, что формирование динамически координированного слоя на точечных центрах завершается уже при малых давле-

ниях в соответствии с изотермой Ленгмюра, которая в рассматриваемом случае принимает вид

$$\Theta_{dc} = \frac{p_0}{p_0 + \frac{3}{\omega_d \tau_{tr}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \mu RT},$$

где  $\mu$  – молярная масса воды;  $R$  – универсальная газовая постоянная. В условиях жидкой среды динамически координированная фаза насыщена, и общее равновесие гетерогенного монослоя поддерживается конкуренцией координационно насыщенной и динамически координированной адсорбций до достижения минимума поверхностного изобарно-изотермического потенциала. Поверхностный фазовый переход между двумя структурами – координационно насыщенной  $\{\omega\}$  и динамически координированной  $\{\varepsilon\}$  фазами, идет по линии их раздела. Линия раздела фаз имеет конечную ширину  $\lambda$ , соответствующую длине пробега трансляционной диффузии

$$\lambda = \sqrt{D_{tr} \tau_{tr}},$$

где  $D_{tr}$  – коэффициент трансляционной диффузии. Таким образом, уравнение для линии раздела фаз в переменных динамически координированной фазы в данном случае имеет следующий вид:

$$l d\chi = -a_{\omega}^{(\chi)} d\sigma_{\omega} - \left( a_{\varepsilon\chi} - a_{\omega}^{(\chi)} \right) d\sigma_{\varepsilon},$$

$$l d\chi = \left( a_{\omega} - a_{\omega}^{(\chi)} \right) d\sigma_{\omega} + \left( a_{\varepsilon\omega} - a_{\varepsilon\chi} + a_{\omega}^{(\chi)} - a_{\omega} \right) d\sigma_{\varepsilon},$$

где  $l$  – молярная длина линии разрыва;  $\chi$  – натяжение линии раздела фаз;  $a_{\omega}^{(\chi)}$  – площадь разделительной линии, прилегающая к динамически координированной фазе;  $a_{\varepsilon\chi}$  – площадь динамически координированной фазы, включенная в линию раздела;  $a_{\omega}$  – площадь координационно насыщенной фазы;  $a_{\varepsilon\omega}$  – эффект изменения площади динамически координированной фазы в результате захвата молекул координационно насыщенной фазой;  $\sigma_{\omega}$ ,  $\sigma_{\varepsilon}$  – натяжения соответствующих фаз. Кривизна линии раздела фаз определяется разностью поверхностных натяжений и описывается уравнением, дифференциальная форма которого имеет вид

$$d\sigma_{\varepsilon} = d\sigma_{\omega} + \frac{d\chi}{r} - \frac{\chi}{r^2} dr, \quad (2)$$

где  $r$  – радиус кривизны линии раздела фаз, который может в явном виде присутствовать во всех уравнениях, выражающих энергетику линии раздела. Поверхностный фазовый переход идет в сторону формирования координационно насыщенной фазы, которая в идеальных условиях образует гомогенный монослой; собственно фрактальная фаза формируется на изоэнергетических линиях, проходящих между соседними кластерами.

По мере роста координационно насыщенных кластеров линия раздела будет формироваться по следу линии равной энергии, проходящей между соседними кластерами. Если рассмотреть изобарно-изотермическую ( $p$ ,  $T$ ) зависимость линейного натяжения от кривизны линии раздела, из вышеприведенных уравнений получим зависимость вида

$$\left( \frac{d\chi}{dr} \right)_{p,T} = \frac{\chi \left( a_{\varepsilon}^{(\chi)} - \frac{a_{\omega\chi}}{a_{\omega\varepsilon}} a_{\varepsilon} \right)}{r^2 \left[ l + \frac{1}{r} \left( a_{\varepsilon}^{(\chi)} - \frac{a_{\omega\chi}}{a_{\omega\varepsilon}} a_{\varepsilon} \right) \right]}, \quad (3)$$

из которой следует, что при малых радиусах кривизны линии раздела натяжение последней стремится к нулю. Это означает, что любой случайный дефект на линии раздела с малой кривизной служит активным зародышем динамически координированной фазы, рост которой как раз и обеспечивает устойчивость фрактальной структуры. Не останавливаясь подробно на описании указанных процессов, отметим, что координационно насыщенная адсорбция формируется в виде кластеров пониженной размерности с экспериментально измеренным показателем Хаусдорфа  $1.56 \pm 0.24$  [3], [5], [9], [10].

Рассмотрим подробно, какую роль играет пористая структура в работе полупроводникового и биологического сенсоров. Для полупроводникового сенсора характерно формирование тонкой структуры пор на этапе обработки полупроводникового кристалла. Энергетическая неоднородность пористой структуры и точечных дефектов проявляется в полупроводниковом сенсоре после завершения капиллярной конденсации, при этом давление пара  $p_c$  над вогнутым мениском в капилляре существенно меньше давления над плоской поверхностью,

$$p_c = p_0 e^{-\frac{2\sigma_0 V_m}{r_c RT}},$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение свободной жидкости;  $V_m$  – молярный объем жидкости;  $r_c$  – радиус капилляра. Таким образом, особенность работы полупроводникового сенсора в газовой среде состоит в том, что до момента заполнения капилляров точечные активные центры насыщены связанными ионами гидроксония, обладающими высокой вращательной подвижностью. При этом сохраняется тетрагональная симметрия активных центров, что позволяет ионам гидроксония встраиваться в координационно насыщенную фазу с минимальной напряженностью водородных связей.

Тонкая структура пор полупроводникового сенсора насыщается достаточно медленно, экспериментально измеренное время насыщения [10] составляет около  $10^5$  с, после чего вокруг менисков начинает формироваться координационно насыщенный слой, источником которого служат нелокализованные молекулы поверхностного двумерного газа, энергия активации трансляционной диффузии которых составляет  $E_a = 28$  кДж/моль [4]. Вблизи сферического мениска заполненного капилляра энергия водородной связи составляет около 22 кДж/моль, мениск, т. е. зародыш координационно насыщенного слоя, структурно подобен ячейке льда  $1h$  (гексагональная структура). Таким образом, элементарной ячейкой координационно насыщенного монослоя и, одновременно, его строительным элементом является шестиугольная структура, формирующая покрытие по типу кластер-кластерной агрегации, что подтверждается значением экспериментально измеренной размерности Хаусдорфа [10].

Точечные центры адсорбции полупроводникового сенсора также принимают участие в формировании координационно насыщенного слоя, служа своего рода связующими элементами с поверхностью сенсора, что позволяет гексагональной сети распространяться на всю поверхность полупроводникового сенсора. При этом внутренняя подвижность ионов гидроксония и связанных с ним кластеров существенно ограничивается, что наблюдается экспериментально как перераспределение масс между координационно насыщенной и динамически координированной фазами [5].

Работа полупроводникового сенсора в жидкой среде характеризуется полностью сформировавшимся слоем координационно насыщенной адсорбции, образующим двойной электрический слой по всей поверхности сенсора. На изоэнергетических линиях, расположенных между адсорб-

ционными центрами, при выполнении условия (3) формируются цепочки зародышей динамически координированной фазы. Равновесие сформировавшейся при этом пленки описывается уравнением, в которое необходимо включается энергия диффузионного слоя жидкости над пленкой. С учетом того что подложка  $\{\alpha\}$  гидрофобна, пленка двойного электрического слоя  $\{\omega\}$  представляет большую часть поверхностной фазы с вкраплениями кластеров динамически координированной фазы  $\{\varepsilon\}$ , а толщина диффузионного слоя жидкости над пленкой  $\{\beta\}$  не превышает толщины нескольких слоев полимолекулярной адсорбции, уравнения (1) дополняются свободной энергией верхнего слоя линии раздела, также в переменных динамически координированной фазы

$$ld\chi = -a_{\omega}^{(\chi)} d\sigma_{\omega} - [a_{\varepsilon\chi} - a_{\omega}^{(\chi)} + a_{\varepsilon\beta}] d\sigma_{\varepsilon} + a_{\beta\varepsilon} d\sigma_{\beta};$$

$$ld\chi = -[a_{\omega} - a_{\omega}^{(\chi)}] d\sigma_{\omega} + [a_{\varepsilon\omega} - a_{\varepsilon\chi} - a_{\varepsilon\beta} + a_{\omega}^{(\chi)}] d\sigma_{\varepsilon} + a_{\beta\varepsilon} d\sigma_{\beta},$$
(4)

где  $\sigma_{\beta}$  – поверхностное натяжение жидкой фазы;  $a_{\beta\varepsilon}$  и  $a_{\varepsilon\beta}$  – эффекты изменения площади динамически координированной фазы в результате перехода молекул из диффузионного слоя в динамически координированный кластер и обратно. Совместное преобразование (4) и (2) дает для динамически координированной фазы уравнение

$$\frac{a_{\omega}}{r} d\chi - \frac{a_{\omega}}{r^2} dr + (a_{\varepsilon\omega} - 2a_{\omega}) d\sigma_{\varepsilon} = 0,$$

из решения которого следует, что дальнейшее развитие динамически координированной фазы при постоянстве поверхностного давления идет по пути слияния кластеров динамически координированной фазы в сеть узких каналов, распространяющуюся в координационно насыщенной фазе. Глубина и крутизна склонов образующегося при этом потенциального рельефа определяется взаимным расположением центров адсорбции и их энергетикой. Возникшая таким образом на двойном электрическом слое структура потенциального рельефа обладает памятью, по крайней мере в том смысле, что размерность сформировавшейся структуры сохраняется даже с учетом возможного гистерезиса в цикле адсорбция–десорбция.

Образовавшаяся система потенциальных каналов в определенной ситуации, например при полимолекулярной адсорбции в газовой фазе, может создавать квантовое ограничение в попе-

речном направлении. Находящиеся на границе фаз ионы гидроксония, будучи по сути протонно-донорными центрами, способны при разрыве водородных связей отдавать протоны, превращая таким образом сорбционную пленку в протонный полупроводник. Существенно, что, с одной стороны, гексагональная структура пленки подобна структуре графена, а с другой стороны, протонная проводимость сорбированной пленки осуществляется по каналам потенциального рельефа, вдоль системы водородных связей [11], скорее всего, по эстафетному механизму.

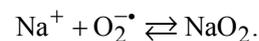
Биологический сенсор по своей природе предполагает работу в жидкой среде, подвергаясь при этом воздействию свободных радикалов из жидкостей организма. Среди прочих наиболее активными представляются радикалы кислорода, отрицательно заряженный анион-радикал кислорода (супероксид) и нейтральный радикал – синглетный кислород. Биологический сенсор также представляет собой активную среду, для которой характерны неравновесные состояния, например генерация потенциала действия, происходящая при деполяризации мембраны сенсора.

Существенным отличием биологического сенсора (по сути, клетки биосистемы) служит наличие заряда у интегрированных в плазмалемму третичных белков [1], т.е. своеобразного регулятора энергетики центра адсорбции при взаимодействии с анион-радикалом кислорода. На наружной части мембраны третичный белок закрыт аквакомплексами противоионов  $\text{Na}^+$ , окруженных молекулами воды, к которым через водородные связи могут присоединяться сорбированные молекулы. Т.е. аквакомплексы противоионов – это протонно-донорные центры, вокруг которых формируются кластеры адсорбционной пленки.

Изменение энергетики белковых центров определяется, в основном, интенсивностью потока анион-радикалов кислорода на поверхность мембраны биологического сенсора, количественной оценкой энергетики может служить значение электрического момента белкового центра [1], которое изменяется под влиянием потока отрицательно заряженных анион-радикалов кислорода, или связанное с электрическим моментом значение потенциала на поверхности мембраны сенсора.

Не касаясь подробно механизмов возникновения потенциала действия, отметим, что изменение электрического дипольного момента ад-

сорбционного центра, связанного с интегрированным белком, происходит ступенчато по механизму одноэлектронного переноса. Перенос электрона осуществляется образующимся на противоионном аквакомплексе диоксидом натрия [9] при взаимодействии сольватирующего иона с анион-радикалом кислорода по реакции



Происходящее при этом разрушение сольватного аквакомплекса приводит к уменьшению количества протонно-донорных центров на интегрированном белке и выходу на его поверхность центров, содержащих двухэлектронные орбитали кислорода, способные отдавать электрон сорбированной молекуле. Возможен также распад молекулы диоксида натрия с отдачей электрона внутриклеточному иону калия и образованием встречных потоков натрия и калия в отношении 3:2. Во всех случаях происходит изменение заряда интегрированного белка, ведущее к деполяризации мембраны биологического сенсора.

Взаимодействие анион-радикала кислорода с интегрированным белком происходит, как правило, обратимо – после деполяризации мембраны состояние белка и структура двойного электрического слоя поверхностных молекул восстанавливаются. Иной механизм присущ взаимодействию точечных центров адсорбции с активными формами кислорода. Основным фактором взаимодействия собственно плазмалеммы непосредственно с анион-радикалом кислорода, например, служит перекисное окисление липидов, особенно активно этот процесс идет в местах дефектов билипидного слоя.

Динамику взаимодействия активных форм кислорода с поверхностью биологического сенсора опишем следующими уравнениями, ограничившись рассмотрением двух типов адсорбционных центров на поверхности.

Для белковых центров

$$\begin{aligned} \frac{d(Pt_0 - Pt_{\text{ox}})}{dt} &= -\alpha J (Pt_0 - Pt_{\text{ox}}) + \frac{Pt_{\text{ox}}}{\tau_{\text{ox}}}; \\ \frac{dPt_{\text{ox}}}{dt} &= -\frac{Pt_{\text{ox}}}{\tau_{\text{ox}}} + \alpha J (Pt_0 - Pt_{\text{ox}}), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $Pt_0$  – поверхностная плотность белковых центров;  $Pt_{\text{ox}}$  – поверхностная плотность белковых центров, инактивированных потоком активных форм кислорода,  $\alpha$  – вероятностный коэффициент

контакта супероксида и белкового центра;  $J$  – плотность потока активных форм кислорода на поверхность сенсора;  $\tau_{ox}$  – время жизни инактивированного белкового центра.

Для дефектов билипидного слоя процесс перекисного окисления липидов идет необратимо, соответствующие уравнения имеют вид

$$\frac{d(Lp_0 - Lp_{pol})}{dt} = -\beta_{(J)}J(Lp_0 - Lp_{pol}) + g_{(J)}Lp_{perox};$$

$$\frac{dLp_{pol}}{dt} = g_{(J)}Lp_{perox},$$
(6)

где  $Lp_0$  – поверхностная плотность дефектов билипидного слоя;  $Lp_{pol}$  – поверхностная плотность центров, пероксилированных потоком активных форм кислорода;  $\beta_{(J)}$  – вероятностный коэффициент пероксилирования;  $g_{(J)}$  – скорость возникновения новых дефектов билипидного слоя ( $Lp_{perox}$ ) вблизи ранее окисленного дефекта. Уравнения (5) и (6) удобны для моделирования процессов формирования двойного электрического слоя на поверхности мембраны биологического сенсора.

Перекисное окисление липидов с большей вероятностью происходит в области дефектов билипидного слоя, в местах выходов гидрофильных головок липидов на поверхность мембраны сенсора. Происходящее при этом расширение дефекта может приводить к образованию пористой структуры поверхности [9], что можно рассматривать не только как патологическое явление, сокращающее время жизни сенсора, но также и как изменение характера

адсорбции на поверхности сенсора с увеличением энергетики активного центра.

Процессы формирования потенциала действия и перекисное окисление липидов происходят в разных временных промежутках, более того, усиление энергетики пероксилированных активных центров приводит к тому, что деполаризация мембраны сенсора не достигает мест расположения пероксилированных центров, стабилизируя тем самым потенциальный рельеф двойного электрического слоя вокруг липидных центров. Таким образом, в состоянии покоя плазмалемма биологического сенсора обладает уникальным потенциальным рельефом двойного электрического слоя, который в конечном итоге обеспечивает также и уникальность параметров потенциала действия.

Как полупроводниковый сенсор, так и биологический его аналог с точки зрения адсорбционных свойств – это двухфазные активные среды. В таких средах развитие и взаимодействие компонентов определяется динамикой самой системы, т. е. обе структуры способны к самоорганизации. В данном случае самоорганизация заключается в том, что обе системы выходят на уровень формирования диссипативных фрактальных структур с памятью, что может открывать широкие перспективы в области разработки интеллектуальных сенсоров. При этом полупроводниковый сенсор обладает памятью на этапе формирования тонкой структуры пор, тогда как биологический сенсор следует отнести к обучающимся системам, память которых формируется в результате внешних воздействий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамыкин А. И., Листов М. В., Рассадина А. А. Спектроскопия особенностей переноса электрона свободными радикалами в норме и патологии // *Вестн. новых мед. технологий.* 2017. Т. 11, № 2. С. 259–266.
2. Мамыкин А. И., Шишкина М. Н. Формирование структур пониженной размерности на энергетически неоднородной поверхности полупроницаемых мембран // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ».* 2020. № 2. С. 46–51.
3. Исследование поверхностных аквакомплексов в пористых кристаллах методом ядерного магнитного резонанса / В. Н. Малышев, А. И. Мамыкин, В. И. Марголин, А. И. Тупик // *Нанотехника.* 2009. № 1 (17). С. 99–103.
4. Макатун В. Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника. 1985.
5. Мамыкин А. И., Мошников В. А., Ильин А. Ю. Магнитно-резонансная спектроскопия пористых

- квантово-размерных структур // *ФТП.* 1998. Т. 29, № 10. С. 356–358.

6. Листов М. В., Мамыкин А. И. Концентрация свободных радикалов в организме млекопитающих в условиях изменения активности супероксид-генерирующей и антиоксидантной систем / *Вестн. Воен.-мед. акад.* 2014. Вып. 1 (45). С. 121–126.

7. Oxidation of porous silicon under water vapor environment / Y. Ogata, N. Hiroyuki, T. Sakka, M. Iwasaki // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, № 5. P. 1595–1601.

8. Геннис Р. Биомембраны: Молекулярная структура и функции. М.: Мир. 1997.

9. Листов М. В., Мамыкин А. И. Формирование пористой структуры в жидкокристаллической матрице клеточной оболочки в процессе одноэлектронного переноса свободными радикалами / *Клин. патофизиол.* 2014. № 1. С. 74–76.

---

10. Мамыкин А. И. Фрактальная структура гетерогенного сорбированного монослоя в пористых кристаллах // Температууроустойчивые функциональные покрытия. Ч. 1. Тула: Изд-во ТГПУ, 2001. С. 178–182.

11. Paddison S. J., Paul R., Kreuer K. D. Theoretically computed proton diffusion coefficients in hydrated PEEKK membranes // Phys. Chem. Physics. 2013. Vol. 4. P. 1151–1157.

---

A. I. Mamykin, M. N. Shishkina  
Saint Petersburg Electrotechnical University

#### INVESTIGATION OF A HETEROGENEOUS ADSORPTION LAYER ON AN ENERGETICALLY INHOMOGENEOUS SURFACE BIOLOGICAL AND SEMICONDUCTOR SENSORS

*The features of the formation of adsorption layers on the energetically inhomogeneous surface of biological membranes or porous semiconductor crystals are considered. It is shown that the initially hydrophobic surface of the sensor acquires hydrophilic properties due to the active centers having different physical nature on the plasmalemma and the porous crystal. A heterogeneous adsorption layer is formed on the surface of the sensors: a coordination-saturated film and a two-dimensional gas of molecules performing translational diffusion. The fractal structure of the coordination-saturated layer is formed as a result of the breaking of hydrogen bonds on the isoenergetic line separating neighboring clusters. An increase in the concentration of active centers on the sensor surface contributes to the formation of a fractal network of isoenergetic lines, which can serve as a proton conduction zone for dissociated protons. Adsorption processes on both structures are isomorphic in the sensor sensitivity region and occur as a phase transition in a heterogeneous structure under isobaric-isothermal conditions of surface pressure. It is shown that fractal structures formed on the surface of sensors have memory, while the memory of a semiconductor sensor is generated under processing conditions, while the memory of a biological sensor is formed as a reaction to external impacts.*

**Adsorption, biological sensor, porous crystal, energetically inhomogeneous surface, heterogeneous adsorption layer, coordination-saturated film, two-dimensional translational diffusion gas**

---