

13,18

## К теории адгезии органических макромолекул на однослойном графене: модель оборванных связей

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 августа 2022 г.

В окончательной редакции 3 августа 2022 г.

Принята к публикации 9 августа 2022 г.

Предложена модель, в которой взаимодействие макромолекулы с однослойным графеном осуществляется оборванными пограничными молекулярными связями. Для оценки энергии сшивок макромолекул с однослойным графеном или энергии адсорбции  $E_i^{ads}$  (индекс  $i$  нумерует оборванные связи) использована простая теоретическая схема, позволяющая получить аналитические результаты. Энергия адгезии определяется как сумма слагаемых  $E_i^{ads} N_i$ , где  $N_i$  — концентрация оборванных связей. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по адгезии для различных гетероструктур.

**Ключевые слова:** макромолекула, графен, переход заряда, адсорбция, адгезия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53661.452

### 1. Введение

Среди разнообразных уникальных свойств графена его способность в недопированном состоянии детектировать адсорбцию одиночной молекулы газа, впервые продемонстрированная в работе [1], привлекла, по видимому, наибольший интерес исследователей. Этот интерес вызвал теоретические предложения (с последующей технологической реализацией) различных вариантов химических газовых сенсоров [2–7]. Дальнейшими шагами в этом направлении стали биосенсоры [2,8–18]. С теоретической точки зрения, для описания работы сенсора необходимо знать величину перехода заряда между адсорбированным объектом и подложкой; с технологической точки зрения — энергию связи изучаемого объекта с подложкой (энергию адсорбции). Что касается газовых молекул (равно как и других микрообъектов), то для ответов на эти вопросы разработаны как многочисленные варианты расчетов из первых принципов (в основном, основанные на теории функционала плотности (DFT)), так и модельные подходы [19–21]. В случае биообъектов, представляющих собой макромолекулы (ММ), DFT-методы чрезвычайно трудоемки. Действительно (см. [22]), характерные структуры ММ представляют собой бляшки (plaques), образованные, например бета-амилоидным пептидом ( $A\beta$ ), имеющим молекулярную массу  $4 \cdot 10^3$  водородных масс и линейные размеры около 40 аминокислотных остатков (один неструктурированный аминокислотный остаток имеет длину 0.36 nm). Более того, и геометрия такой бляшки, и площадь ее контакта с подложкой не только неизвестны, но и не являются сколь-либо фиксированными, а скорее представляют собой случайные величины. Поэтому даже для модельного описания си-

стемы макромолекула–подложка требуются радикально упрощенные схемы. (Отметим, что подобная ситуация имела место при рассмотрении термодинамики свободных макромолекул [23]). В настоящей работе, насколько известно автору, предпринята первая попытка в рамках простой модели описать на микроскопическом уровне связь ММ с твердотельной подложкой (здесь — с графеном).

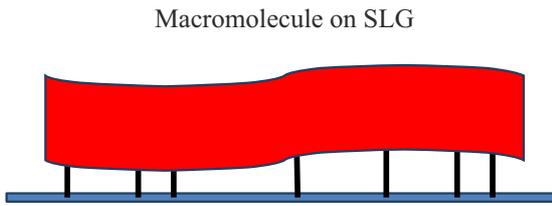
В представленной ниже модели оборванных связей предполагается, что взаимодействие ММ с однослойным графеном (SLG — single layer graphene) осуществляется сшивками этих интерфейсных орбиталей с атомами графена [24,25] (рис. 1, 2). О такой многоцентровой адсорбции логичнее говорить как об адгезии ММ на SLG.

### 2. Модель

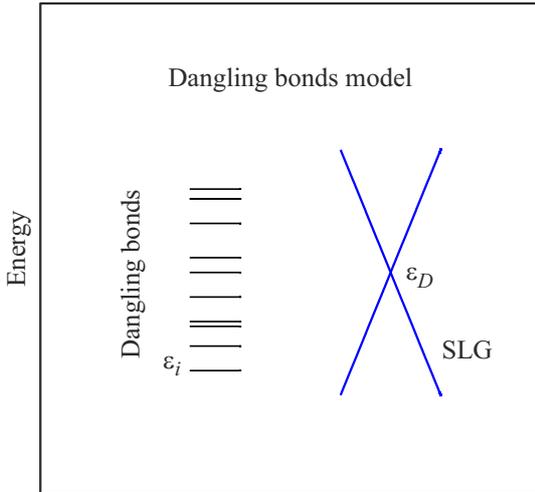
Представим гамильтониан системы ММ–SLG в виде

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\text{SLG}}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_i \varepsilon_i a_i^{\dagger} a_i + \sum_{i,\mathbf{k}} \frac{V_i^2 (c_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_i + a_i^{\dagger} c_{\mathbf{k}})}{\omega - \varepsilon_{\text{SLG}}(\mathbf{k}) + i0^+}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\varepsilon_{\text{SLG}}(\mathbf{k})$  — закон дисперсии SLG,  $\varepsilon_i$  — энергия  $i$ -ой оборванной связи ММ ( $p$ -орбитали, до взаимодействия с графеном содержащей один электрон),  $V_i$  — энергия взаимодействия  $i$ -ой связи ММ с электронным спектром SLG,  $c_{\mathbf{k}}^{\dagger}(c_{\mathbf{k}})$  — оператор рождения (уничтожения) электрона SLG в состоянии  $|\mathbf{k}\rangle$ ,  $a_i^{\dagger}(a_i)$  — аналогичные операторы для  $i$ -ой оборванной связи ММ. Легко показать [20,21,26], что вследствие адсорбции плотность состояний (DOS)



**Рис. 1.** Схема контакта макромолекулы с однослойным графеном. Вертикальными линиями изображены сшивки ММ с SLG.



**Рис. 2.** Энергетическая диаграмма адгезии ММ на SLG ( $\epsilon_i$  — энергия оборванной связи,  $\epsilon_D$  — энергия точки Дирака).

электрона на  $i$ -ой связи (на одну проекцию спина) равна

$$\rho_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_i(\omega)}{(\omega - \epsilon_i - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma_i^2(\omega)}, \quad (2)$$

где функции уширения и сдвига  $i$ -го квазиуровня равны соответственно

$$\Gamma_i(\omega) = \pi V_i^2 \rho_{\text{SLG}}(\omega), \quad \Lambda_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_i(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} \quad (3)$$

и  $\rho_{\text{SLG}}(\omega)$  — плотность состояний SLG. В рамках низкоэнергетического приближения спектр SLG имеет вид  $\epsilon_{\text{SLG}}^{\pm}(\mathbf{k}) = \pm(3t/2)|\mathbf{k}|a$ , [27], где  $t \sim 2.7 \text{ eV}$  — энергия перескока электрона между ближайшими соседями в SLG, находящимися на расстоянии  $a$ ,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, отсчитываемый от волнового вектора точки Дирака, которой приписывается энергия  $\epsilon_D = 0$  [27]. Такому спектру в низкоэнергетической области (т.е. вблизи точки Дирака) соответствует DOS вида

$$\rho_{\text{SLG}}(\omega) = |\omega|/\xi^2, \quad |\omega| < \xi, \quad (4)$$

где  $\xi = \sqrt{\pi\sqrt{3}/4t} \sim t \sim 3 \text{ eV}$  [27]. Тогда функции полуширины и сдвига квазиуровней ММ можно представить

в следующем виде [28]:

$$\Gamma_i(\omega) = \pi V_i^2 \rho_{\text{SLG}}(\omega),$$

$$\Lambda_i(\omega) = \frac{V_i^2 \omega}{\xi^2} \ln[\omega^2/(\xi^2 - \omega^2)]. \quad (5)$$

Используя приближение, часто применяемое в теории адсорбции [21], и полагая  $V_i^2/\xi^2 \ll 1$ , представим DOS (2) в виде

$$\rho_i(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\bar{\Gamma}_i}{(\omega - \bar{\epsilon}_i)^2 + \bar{\Gamma}_i^2}, \quad (6)$$

где  $\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i + \Lambda_i(\epsilon_i)$ ,  $\bar{\Gamma}_i = \pi V_i^2 \rho_{\text{SLG}}(\epsilon_i)$ . Так как при нулевой температуре число заполнения  $i$ -ой (изначально оборванной) связи есть

$$n_i = 2 \int_{-\infty}^0 \rho_i(\omega) d\omega, \quad (7)$$

где уровень Ферми недопированного графена  $E_F = \epsilon_D = 0$ , заряд этой связи  $Z_i = 1 - n_i$  приближенно равен

$$Z_i \approx \frac{2}{\pi} \arctan \frac{\bar{\epsilon}_i}{\bar{\Gamma}_i}. \quad (8)$$

Суммарный заряд, переходящий с ММ на SLG, равен  $Z_{\text{SLG}} = -\sum_i Z_i$ , так что в изначально недопированном графене возникают носители тока с концентрацией  $n_{\text{SLG}} = |Z_{\text{SLG}}|/S$ , где  $S = 3\sqrt{3}a^2/2$  — площадь элементарной ячейки графена ( $a = 1.42 \text{ \AA}$  — расстояние между ближайшими соседями в графене). Таким образом, проводимость SLG становится равной

$$\sigma_{\text{SLG}} = en_{\text{SLG}}\mu_{\text{SLG}}, \quad (9)$$

где  $\mu_{\text{SLG}}$  — подвижность носителей. При  $Z_{\text{SLG}} < 0$  носителями тока являются электроны, при  $Z_{\text{SLG}} > 0$  — дырки. При записи соотношения (9) мы полагали, что подвижность носителей слабо зависит от адсорбции (см. [29] и ссылки, приведенные там).

По аналогии с энергией адсорбции [21,26], энергию адгезии представим в виде суммы ионной  $E_{adh}^{ion}$  и металлической  $E_{ads}^{met}$  составляющих. Величину  $E_{adh}^{ion}$  можно оценить как электростатическую энергию вида

$$E_{adh}^{ion} = \sum_i E_i^{ion} N_i, \quad E_i^{ion} = e^2 Z_i^2 / 4\epsilon_{st} d_i, \quad (10)$$

где  $e$  — элементарный заряд,  $d_i$  — длина адсорбционной связи,  $\epsilon_{st}$  — статическая диэлектрическая проницаемость SLG,  $N_i = m_i/S$  — концентрация оборванных связей числом  $m_i$ , приходящихся на элементарную ячейку графена.

Металлическую составляющую  $E_{ads}^{met}$  оценим исходя из соотношения неопределенностей. В отсутствие контакта с SLG неопределенность положения электрона  $\Delta r_{ai}^i$ , локализованного на связи  $i$ , порядка радиуса  $r_{ai}$  того

атома, через который осуществляется связь с графеном. При этом кинетическая энергия электрона  $E_{kin}^i$  — величина порядка  $\hbar/2m_0r_{ai}^2$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка. Если считать, что переходя со связи  $i$  в SLG электрон полностью делокализуется, вклад таких электронов в энергию адгезии, равный понижению кинетической энергии, есть

$$E_{i1}^{met} = |Z_i|(\hbar^2/2m_0r_{ai}^2). \quad (11)$$

Для оставшейся части электронов  $1-|Z_i|$  неопределенность координаты  $\Delta r_a^i$  порядка  $d_i$ , так что выигрыш в кинетической энергии равен

$$E_{i2}^{met} = 2(1-|Z_i|)(\hbar^2/m_0d_i^2)(1-r_{ai}^2/d_i^2). \quad (12)$$

Таким образом, суммарная энергия адсорбции для  $i$ -ой связи есть  $E_i^{ads} = E_i^{ion} + E_i^{met}$ , где  $E_i^{met} = E_{i1}^{met} + E_{i2}^{met}$ . Энергия адгезии ММ на SLG равна

$$E_{adh} = \sum_i E_i^{ads} N_i. \quad (13)$$

В отсутствие перехода заряда  $E_{ads} = (\hbar^2/m_0d^2)M/a^2\sqrt{3}$ , где  $M = \sum_i m_i$ . Отметим, что введенная нами пропорциональность энергии адгезии  $N_i$  справедлива при  $m_i \ll 1$ , когда можно не учитывать взаимодействие оборванных связей.

Случаи адгезии ММ на допированном графене и графене со щелью в электронном спектре обсуждаются в Приложении.

### 3. Численные оценки

ММ состоит из различных молекулярных комбинаций атомов Н, С, N и О. Оборванные связи атомов С, N и О граничащих с SLG молекул мы и рассматриваем как  $i$ -связи. Для оценки энергии  $\varepsilon_i$ , отсчитываемой от точки Дирака графена, положим  $\varepsilon_i = \phi_{SLG} - (I_i + A_i)/2$  ( $\phi_{SLG}$  — работа выхода SLG,  $I_i$  и  $A_i$  — энергии ионизации и сродства к электрону молекулы). При этом учтено, что внутриатомное кулоновское отталкивание электронов с противоположными спинами  $U_i = I_i - A_i$ . Работа выхода  $\phi_{SLG} = 4.50$  eV [30,31], величины  $I_i$  и  $A_i$  для ряда молекул газа взяты из [32]. Полученные значения  $\varepsilon_i$  приведены в таблице.

Отметим одно дополнительное обстоятельство: реальные энергии  $\varepsilon_i$  оборванных связей для одной и той же молекулы зависят от того, с каким фрагментом ММ эта молекула связана. Действительно, представим димер, состоящий из „атома“ с энергией орбитали  $\varepsilon_*$ , моделирующего фрагмент ММ, и „атома“ с энергией орбитали  $\varepsilon_i$ , моделирующего молекулу. Если связь состояний  $\varepsilon_*$  и  $\varepsilon_i$  осуществляется матричным элементом  $t_*$ , получаем связывающее (знак минус) и антисвязывающее (знак

Энергии оборванных связей  $\varepsilon_i$ , значения зарядов  $Z_i$  и энергий  $E_i^{ion}$ ,  $E_{i1}^{met}$ ,  $E_{i2}^{met}$ ,  $E_i^{ads}$

Фрагмент ММ	$\varepsilon_i$ , eV	$Z_i$	$E_i^{ion}$ , eV	$E_{i1}^{met}$ , eV	$E_{i2}^{met}$ , eV	$E_i^{ads}$ , eV
O <sub>2</sub>	-1.78	-0.12	0.01	0.29	1.61	1.91
NO	-0.47	0.67	0.43	1.64	0.60	2.67
NH	-0.32	0.53	0.27	1.15	0.85	2.27
CH <sub>2</sub>	-1.02	0.20	0.04	0.49	1.46	1.99
NH <sub>2</sub>	-0.96	0.23	0.05	0.56	1.42	2.03
CH <sub>3</sub>	-0.96	0.23	0.05	0.56	1.42	2.03

плюс) состояния

$$\varepsilon_{\pm} = \left[ \varepsilon_* + \varepsilon_i \pm \sqrt{(\varepsilon_* - \varepsilon_i)^2 + 4t_*^2} \right] / 2.$$

Таким образом, энергии оборванных связей одной и той же контактирующей с графеном молекулы будут различаться.

Согласно численным расчетам [33–35], значения  $d_i$  для молекул газа С, N и О лежат в интервале  $\sim 2-3$  Å. Для  $\sigma$ -связи оборванных  $p$ -орбиталей ММ с  $p_z$ -орбиталью SLG имеем  $V_i = V_{pp\sigma} = 2.22(\hbar^2/m_0d_i^2)$  [36], что для среднего значения длины связи  $d \approx 2.5$  Å дает среднюю энергию  $V \approx 3$  eV. Таким образом,  $V^2/\xi^2 \sim 1$ . Отметим, что возможность такого усреднения основана на близости атомных радиусов  $r_{ai}$  атомов С, N и О, равных соответственно 0.77, 0.71 и 0.74 Å [32].

Значения  $\bar{\varepsilon}_i$ , найденные из уравнения  $\bar{\varepsilon}_i = \varepsilon_i + \Lambda(\varepsilon_i)$ , и  $Z_i$  приведены в таблице. Полученные нами величины зарядов значительно превосходят результаты в численных расчетах [37,38], но того же порядка, что в [39] (в [37,38] длины адсорбционных связей значительно больше, чем в нашей работе). Отметим, что знаки даже для одной и той же молекулы в зависимости от ее ориентации относительно листа графена могут различаться [37]. Как следствие, значения  $Z_{SLG} = -\sum_i Z_i$  и  $\sigma_{SLG}$  могут быть близки к нулю, несмотря на то, что  $Z_i \neq 0$ .

При оценках составляющих энергии адгезии (8)–(10) положим для простоты  $r_{ai} = d_i/2 = d/2$ , откуда  $E_i^{ion} = (eZ_i)^2/2\varepsilon_{st}d$ ,  $E_{i1}^{met} = 2|Z_i|(\hbar^2/m_0d^2)$ ,  $E_{i2}^{met} = (3/2)(1-|Z_i|)(\hbar^2/m_0d^2)$ , так что

$$E_{adh}^{ion} = (e^2/2\varepsilon_{st}d) \sum_i Z_i^2 N_i,$$

$$E_{adh}^{met} = (3\hbar^2/2m_0d^2) \sum_i [1 + |Z_i|] N_i. \quad (14)$$

Результаты оценок приведены в таблице; при расчете  $E_i^{ion}$  мы положили  $\varepsilon_{st} = 3$  [40,41].

При оценках составляющих энергии адгезии (10)–(12) положим для простоты  $r_{ai} = d_i/2 = d/2$ , откуда  $E_i^{ion} = (eZ_i)^2/2\epsilon_{st}d$ ,  $E_{i1}^{met} = 2|Z_i|(\hbar^2/m_0d^2)$ ,  $E_{i2}^{met} = (3/2)(1 - |Z_i|)(\hbar^2/m_0d^2)$  и  $E_i^{met} = (3\hbar/2m_0d^2) \times \sum_i(1 + |Z_i|)$ . Результаты оценок приведены в таблице (при расчете  $E_i^{ion}$  мы положили  $\epsilon_{st} = 3$  [40,41]).

В отсутствие перехода заряда

$$E_{adh}(Z_i = 0)/M = (\hbar^2/m_0d^2)/a^2\sqrt{3} = 0.35 \text{ eV/\AA}^2 = 5.6 \text{ J/m}^2, \quad (15)$$

где  $M = \sum_i m_i$ . Экспериментальные значения энергии межплоскостной адгезии в слоистых структурах графита и гексагонального нитрида бора составляют  $0.33 \text{ J/m}^2$ , в структурах, построенных из слоев  $\text{MoS}_2$  —  $0.48 \text{ J/m}^2$  [42]. Следует отметить значительный разброс экспериментальных данных: для графита, например,  $E_{adh}$  лежит в пределах  $0.15\text{--}0.72 \text{ J/m}^2$ ; для гетероструктур, образованных SLG и  $\text{MoS}_2$  на подложке  $\text{SiO}_x$   $E_{adh}$  оценивается как  $0.14\text{--}0.90 \text{ J/m}^2$  и  $0.17\text{--}0.48 \text{ J/m}^2$  соответственно [42]. Для слюды имеем  $E_{adh} \approx 0.22 \text{ J/m}^2$  [43]. В случае ряда ван-дер-ваальсовых вертикальных гетероструктур в работе [44] приводятся значения от нескольких единиц до  $\sim 20 \text{ meV/\AA}^2$ . Энергии адгезии жидких растворителей на Pt(111) и Ni(111) варьируются от  $0.15$  до  $0.60 \text{ J/m}^2$ , увеличиваясь в направлении  $\text{CH}_3\text{OH} < \text{HCOOH} < \text{H}_2\text{O} < \text{бензол} \approx \text{фенол}$  [45]. Для адгезии различных полимеров на поверхности полимера с жесткой цепью  $E_{adh}$  имеет величину  $40\text{--}70 \text{ mJ/m}^2$  [46]. Чисто формально применяя к приведенным экспериментальным результатам формулу (15), приходим к выводу, что величина множителя  $M$  не должна превышать  $0.01\text{--}0.1$ .

#### 4. Заключение

В настоящей работе предложена модель, в которой контакт ММ с SLG обусловлен оборванными связями, и представлена простая теоретическая схема для оценки соответствующих энергий связи. Такой подход позволил получить аналитические выражения для энергии адгезии. Результаты расчетов сопоставлялись с имеющимися экспериментальными данными.

Обращаясь к биологическим системам, следует отметить, что информация о межклеточной и межклеточно-матричной адгезии является крайне важной и имеет решающее значение не только для фундаментальных исследований, но и для технологических применений [47–49]. Отметим, однако, что количественных исследований адгезии явно недостаточно, хотя подобного рода работы начинают появляться [10,50]. Более того, в работах по биосенсорам [2,8–18] вопросы адгезии вообще не рассматриваются.

Предложенная модель адгезии значительно упрощена, но даже в этом случае для адекватной оценки параметров нужна дополнительная информация. Поэтому для развития теории адгезии макромолекул на графене требуются экспериментальные исследования.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-12-00134.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### Приложение

1. До сих пор мы рассматривали недопированный графен. Выясним, как допирование изменяет адгезию ММ на SLG, для чего в выражении (7) верхний предел интегрирования  $E_F = 0$  заменим на  $E_F = \delta E_F$ . Тогда числитель уравнения (8) равен  $\bar{\epsilon}_i - \delta E_F$ . Полагая для простоты  $|\delta E_F| \ll \bar{\Gamma}_i$ , вместо (8) получим

$$\tilde{Z}_i = Z_i - \pi\rho_i(\bar{\epsilon}_i)\delta E_F, \quad (P1)$$

где DOS  $\rho_i(\bar{\epsilon}_i)$  определяется выражением (6). Тогда при сдвиге уровня Ферми вверх от точки Дирака SLG величины отрицательных зарядов на оборванных связях возрастают, а положительных зарядов уменьшаются. Таким образом, для рассмотренных нами случаев при  $\delta E_F > -0$  величина заряда оборванной связи  $O_2$  возрастает, а остальных молекул убывает (см. таблицу). При сдвиге уровня Ферми вниз от точки Дирака имеет место обратная картина. Суммарный эффект допирования зависит от конкретных значений положительных и отрицательных зарядов и их концентраций, т.е. коэффициентов  $m_i$ . Отметим, что, согласно (14), ионная и металлическая составляющие энергии адгезии с ростом  $|Z_i|$  возрастают.

2. Рассмотрим теперь, как влияет наличие в электронном спектре SLG щели шириной  $2\Delta$  на адгезию. В этом случае вблизи щели DOS SLG можно представить в виде

$$\rho_{\text{SLG}}(\omega) = \begin{cases} |\omega|/\xi^2, & |\omega| > \Delta, \\ 0, & |\omega| \leq \Delta, \end{cases} \quad (P2)$$

полагая, что центр щели совпадает с точкой Дирака  $\epsilon_D = 0$ . Тогда вместо функции сдвига (5) получим следующее выражение [27]:

$$\Lambda_i(\omega) = \frac{V_i^2\omega}{\xi^2} \ln \left| \frac{\Delta^2 - \omega^2}{\xi^2 + \Delta^2 - \omega^2} \right|. \quad (P3)$$

Когда уровень оборванной связи  $\epsilon_i$  перекрывается со сплошным спектром щелевого графена, имеем ситуацию, изученную выше для бесщелевого графена. Поэтому обратимся к случаю, когда уровень  $\epsilon_i$  попадает в щель. Как показано в [27], число заполнения такого уровня равно

$$n_i^{loc} = \left| 1 - \frac{\partial \Lambda_i(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\bar{\epsilon}_i^{loc}} \right|^{-1}, \quad (P4)$$

где  $\bar{\epsilon}_i^{loc} = \epsilon_i + \Lambda_i(\epsilon_i)$  — энергия локального уровня, лежащего в щели ( $|\bar{\epsilon}_i^{loc}| < \Delta$ ). Аналитическое выражение для  $\partial \Lambda_i(\omega)/\partial \omega$  приведено в [27]. Определив значение  $\bar{\epsilon}_i^{loc}$  и вычислив  $n_i^{loc}$ , найдем заряд локального

уровня  $Z_i^{loc} = 1 - n_i^{loc}$ , который и подставим в уравнения (11)–(13).

Отметим следующее обстоятельство. В настоящей работе для определения DOS (4) и (П2) мы оперировали параметром  $\xi = \sqrt{\pi\sqrt{3}/4t}$ , адекватно описывающим производную  $\partial\rho_{SLG}(\omega)/\partial\omega \propto \xi^{-2}$  при  $|\omega| \ll \xi$ . С другой стороны, при расчете чисел заполнения графена вместо  $\xi^2$  используют величину  $\xi^2/2$ , где  $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t} \sim 3t$  [51]. Именно поэтому в работе [27] фигурирует параметр  $\xi$ . Здесь же мы не вычисляем заряд SLG непосредственно, а, исходя из сохранения числа электронов, принимаем его равным  $-\sum_i Z_i$ , тогда как при расчете заряда  $Z_i$  для оценок входящих в формулу (8) значений  $\bar{\epsilon}_i$  и  $\bar{\Gamma}_i$  правильнее использовать параметр  $\xi$ .

## Список литературы

- [1] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 652 (2007).
- [2] C.I. Justino, A.R. Gomes, A.C. Freitas, A.C. Duarte, T.A. Rocha-Santos. *Trends Anal. Chem.* **91**, 53 (2017).
- [3] L. Ge, X. Mu, G. Tian, Q. Huang, J. Ahmed, Z. Hu. *Front. Chem.* **7**, 839 (2019).
- [4] D.J. Buckley, N.C.G. Black, E.G. Castanon, C. Melios, M. Hardman, O. Kazakova. *2D Mater.* **7**, 032002 (2020).
- [5] S.Z.N. Demon, A.I. Kamisan, N. Abdullah, S.A.M. Noor, O.K. Khim, N.A.M. Kasim, M.Z.A. Yahya, N.A.A. Manaf, A.F.M. Azmi, N.A. Halim. *Sens. Mater.* **32**, 759 (2020).
- [6] U. Yaqoob, M.I. Younis. *Sensors* **21**, 2877 (2021).
- [7] S. Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, K. Sood. *Sensors Int.* **2**, 100116 (2021).
- [8] J. Pena-Bahamonde, H.N. Nguyen, S.K. Fanourakis, D.F. Rodrigues. *J. Nanobiotechnology* **16**, 75 (2018).
- [9] S. Szunerits, R. Boukherroub. *Interface Focus* **8**, 20160132 (2018).
- [10] A.F. Behbahani, G.H. Motlagh, S.M.V. Allaci, V.A. Harmandaris. *Macromolecules* **52**, 3825 (2019).
- [11] S.K. Krishnan, E. Singh, P. Singh, M. Meyyappan, H.S. Nalwa. *RSC Adv.* **9**, 8778 (2019).
- [12] Y. Bai, T. Xu, X. Zhang. *Micromachines* **11**, 60 (2020).
- [13] M. Coros, S. Pruneanu, R.-I. Stefan-van Staden. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 037528 (2020).
- [14] A.A. Lebedev, S.Yu. Davydov, I.A. Eliseyev, A.D. Roenkov, O. Avdeev, S.P. Lebedev, Y. Makarov, M. Puzyk, S. Klotchenko, A.S. Usikov. *Materials* **14**, 590 (2021).
- [15] V. Naresh, N. Lee. *Sensors* **21**, 1109 (2021).
- [16] S. Shahriari, M. Sastry, S. Panjkar, R.K. Singh Raman. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **14**, 197 (2021).
- [17] Laxmi, B. Mahapatra, R.V. Krishna, P.K. Patel. *AIP Conf. Proc.* **2327**, 020011 (2021).
- [18] S. Wang, X. Qi, D. Hao, R. Moro, Y. Ma, L. Ma. *J. Electrochem. Soc.* **169**, 027509 (2022).
- [19] О.М. Браун, В.К. Медведев. *УФН* **157**, 631 (1989).
- [20] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **49**, 1508 (2007).
- [21] С.Ю. Давыдов. Теория адсорбции: метод модельных гамма-мультитонянов. Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб (2013). 235 с. twirpx.com/file/1596114/.
- [22] О.Г. Татарникова, М.А. Орлов, Н.В. Бобкова. *Успехи биологической химии* **55**, 351 (2015).
- [23] Дж. Займан. *Модели беспорядка*. Мир, М. (1982). Гл. 7.
- [24] H. Ji, P.-G. de Gemnes. *Macromolecules* **26**, 52M25 (1993).
- [25] C.-A. Palma, P. Samorí. *Nature Chem.* **3**, 431 (2011).
- [26] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. *Элементарное введение в теорию наносистем*. Изд-во „Лань“, СПб (2014). Гл. 9.
- [27] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [28] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **51**, 226 (2017).
- [29] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ЖТФ* **87**, 4, 635 (2017).
- [30] J.-H. Kim, J.H. Hwang, J. Suh, S. Tongay, S. Kwon, C.C. Hwang, J. Wu, J.Y. Park. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 171604 (2013).
- [31] D. Niesner, T. Fauster. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 393001 (2014).
- [32] *Физические величины*. Справочник. Под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [33] J. Ni, N. Yang, Q. Liang, J. Jiang, X. Chen. 16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT) — Changsha, China (2015). DOI: 1109/ICEPT.2015.7236745.
- [34] T.Y. Mi, D.M. Triet, N.T. Tien. *Phys. Open* **2**, 100014 (2020).
- [35] T. Xie, P. Wang, C. Tian, G. Zhao, J. Jia, C. He, C. Zhao, H. Wu. *Molecules* **27**, 2315 (2022).
- [36] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 3592 (1983).
- [37] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B* **77**, 125416 (2008).
- [38] S. Kumar, M. Malhotra, H. Sharma. *Mater. Res. Express* **5**, 105007 (2018).
- [39] B. Huang, Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duan. *J. Phys. Chem. C* **112**, 13442 (2008).
- [40] D.C. Elias, R.V. Gorbachev, A.S. Mayorov, S.V. Morozov, A.A. Zhukov, P. Blake, L.A. Ponomarenko, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, F. Guinea, A.K. Geim. *Nature Phys.* **7**, 701 (2011).
- [41] E.J.G. Santos, E. Kaxiras. *Nano Lett.* **13**, 898 (2013).
- [42] H. Rokni, W. Lu. *Nature Commun.* **11**, 5607 (2020).
- [43] B. Yu, L. Hou, S. Wang, H. Huang. *Adv. Mater. Interfaces* **6**, 1801552 (2018).
- [44] E. Blundo, T. Yildirim, G. Pettinari, A. Polimeni. *Phys. Rev. Lett.* **127**, 046101 (2021).
- [45] J.R. Rumpitz, C.T. Campbell. *ACS Catal.* **9**, 11819 (2019).
- [46] A.E. Chalykh, V.Yu. Stepanenko, A.D. Aliev. *Polymers* **12**, 2956 (2020).
- [47] R. Ungai-Salánki, B. Peter, T. Gerecsei, N. Orgovan, R. Horvath, B. Szabó. *Adv. Colloid Interface Sci.* **269**, 309 (2019).
- [48] S. Cai, C. Wu, W. Yang, W. Liang, H. Yu, L. Liu. *Nanotechnol. Rev.* **9**, 971 (2020).
- [49] D. El Arawi, C. Vezy, R. Déturche, M. Lehmann, H. Kessler, M. Dontenwill, R. Jaffiol. *Biophys. Rep.* **1**, 100021 (2021).
- [50] C. Meng, K. Gao, S. Tang, L. Zhou, W. Lai, L. Luo, X. Wang, Y. Liu, K. Wang, Y. Chen, X. Liu. *J. Colloid Interface Sci.* **599**, 12 (2021).
- [51] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. B* **73**, 125411 (2006).

Редактор Е.Ю. Флегонтова