

**Гагкаева Зарина Владимировна**

**Широкополосная спектроскопия самоорганизующихся  
биоорганических соединений и полимеров с ароматическими  
группами**

**Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Работа выполнена в лаборатории терагерцовой спектроскопии Центра фотоники и двумерных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:** Мотовилов Константин Александрович, к.х.н.

**Научный консультант:** Горшунов Борис Петрович – д.ф.м.н.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»**

Защита состоится 16 сентября 2022 в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ЛФИ.01.04.07.014, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ, Физтех)

**по адресу:** 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ, Физтех и на сайте организации <https://mipt.ru>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

**Ученый секретарь  
диссертационного совета**

**Кузьмичев Павел Константинович**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Вопросы исследования живых организмов беспокоят человечество со времен возникновения естествознания - науки как таковой, причем прикладной интерес к функционированию живого всегда сочетался с фундаментальным, а диапазон масштабов изучаемых объектов распростерся от молекул и клеток до организмов и экосистем. С одной стороны, долгая история исследований биологических организмов способствовала возникновению множества научных подходов и методов: биологических, химических, физических. С другой стороны, множество вызовов в разных областях изучения биообъектов не уменьшается, а скорее только меняет свои очертания. Один из объемных вопросов, который во многом определяет облик нового междисциплинарного научного направления, биоэлектроники [1]–[5], посвящен динамике зарядов в биоорганических системах [5]–[9]. Термин “биоорганические системы”, безусловно, описывает очень обширный класс объектов, однако основной исследовательский интерес, особенно в контексте биоэлектроники, представляют разного рода биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты) и пигменты, а также сложные электропроводящие структуры на их основе, как, например, нанофиламенты электрогенных бактерий [3], [10]–[13]. Биополимеры с ароматическими группами типа пигмента меланина предположительно могут обладать довольно высокой проводимостью [5], [14], [15], подобно, например, широко используемому в промышленности синтетическому полимеру нафйону [16], и использоваться в качестве компонентов органических электрохимических транзисторов и прочих биоэлектронных устройств [14], [17]–[20]. Потребность во всестороннем изучении зарядовой динамики в таких материалах диктуется как индустриальной потребностью в эффективных интерфейсах между электронными устройствами и живыми тканями [14], [21], так и присущим научному миру стремлением заполнять теоретические пробелы в картине мира.

Однако практически все пути исследования транспортных и зарядово-релаксационных свойств биообъектов изобилуют техническими и методологическими трудностями. Проблема традиционных для физики твердого тела контактных методов, использующихся для изучения зарядового транспорта в конденсированных средах, состоит в подведении контактов к биообъектам и разделении сигнала от образца и подложки [22]. Отсутствие у большинства исследуемых биоматериалов дальнего порядка создает препятствия для использования таких методов, как рентгеновская дифракция, для определения молекулярной структуры и построения дальнейших спекуляций о механизмах зарядового транспорта. Хотя задача кристаллизации белков во многих случаях поддается решению; большие перспективы сулят активно разрабатываемые алгоритмы глубокого обучения [23].

Учитывая вышесказанное, перспективными на этой арене исследований структурных и динамических свойств подобных биологических систем являются бесконтактные методы, такие как неупругое нейтронное рассеяние и мюонная спиновая релаксация [24]–[26], а также более распространенная диэлектрическая спектроскопия. Однако имеющиеся результаты исследований, посвященных белкам или электрогенным бактериям, ограничены в частотных и температурных диапазонах и не предоставляют достаточную информацию по релаксационным и транспортным свойствам материалов. Так, большая часть существующих работ по спектроскопии белков посвящена анализу материалов в инфракрасном и терагерцовом диапазонах частот, где часто детектируют коллективные колебания белковых молекул [27]–[30]. Помимо расширения температурного и частотного диапазонов, многие существующие эмпирические данные нуждаются в теоретических обобщениях. Дополнительную сложность, независимую от методов и объектов исследования динамики зарядов в биологических системах, создает наличие в них воды. Вода, как связанная, так и свободная, обеспечивает функционирование биологических молекул в живых организмах, а уровень гидратации существенно влияет на многие их свойства, начиная от структуры и заканчивая проводимостью [31]–[33]. Многим спектроскопическим и калориметрическим исследованиям не достаёт данных о поведении образцов в зависимости от их увлажнённости.

### **Цель и задачи исследования**

Цель диссертационной работы состояла в проведении первых детальных и систематических исследований механизмов зарядового транспорта и диэлектрического отклика ряда биологических объектов, а именно: внеклеточного матрикса и филаментов бактерий *Shewanella oneidensis* MR-1, белков цитохрома *c* и бычьего сывороточного альбумина и синтетического эумеланина, с применением методов широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии и измерений теплоемкости.

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Характеризация образцов белков, филаментов бактерий и эумеланина с применением методов термогравиметрии для измерения уровня влажности и элементного анализа для оценки количества примесных ионов металлов.
2. Контроль влажности образцов до и во время экспериментальных измерений с помощью солевых гигростатов.
3. Измерение и анализ радиочастотных, терагерцовых и инфракрасных спектров комплексной диэлектрической проницаемости и динамической проводимости образцов с разными уровнями влажности в широких температурных и частотных диапазонах; получение и анализ температурных зависимостей теплоемкости образцов.
4. Анализ полученных данных с целью выяснения механизмов проводимости и природы релаксационных и резонансных возбуждений.

## **Основные методы исследования**

Для получения широкодиапазонных (1 Гц – 600 ТГц) спектров комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых объектов в работе использовались контактная радиочастотная импеданс-спектроскопия, терагерцовая импульсная спектроскопия с временным разрешением, инфракрасная Фурье-спектроскопия, в том числе с применением инфракрасной микроскопии. В качестве дополнительного метода исследования применялся релаксационный метод измерения теплоемкости материалов. Для получения информации о релаксационных свойствах объектов при низких температурах применялись проточные гелиевые криостаты. Для характеристики образцов применялись метод динамической термогравиметрии и элементный анализ с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных по спектрам диэлектрического отклика проводились с помощью метода наименьших квадратов с применением Лорентцианов для моделирования резонансных возбуждений и релаксационной модели Дебая для моделирования релаксационных возбуждений.

## **Научная новизна диссертационной работы**

В рамках работы проведены первые детальные исследования широкодиапазонных (1 Гц – 600 ТГц) спектров действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости ряда биологических объектов с различной степенью влажности: внеклеточного матрикса и филаментов бактерий *S. oneidensis* MR-1, белков цитохрома *c* и бычьего сывороточного альбумина и биополимера эумеланина; исследования выполнены в широком интервале температур – от комнатных до гелиевых. В исследованных объектах обнаружены и проанализированы четыре диэлектрические универсальности, известные в физике конденсированного состояния: универсальный диэлектрический отклик Йоншера, температурно-частотный скейлинг, режим почти постоянных диэлектрических потерь, бозонный пик. Выявлена корреляция между содержанием в образцах катионов гидроксония, степенью связанности биологической воды и электропроводностью.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы состоит в том, что полученные при её выполнении результаты позволяют расширить знания о природе резонансных и релаксационных возбуждениях в биологических материалах и об их взаимосвязи с концентрацией связанной воды и с зарядовым транспортом. В практическом плане, в работе продемонстрирована перспективность применения при исследованиях биологических и полимерных систем подходов и моделей, используемых при изучении разупорядоченных конденсированных сред в физике твердого тела. В работе получены результаты по взаимосвязи динамики связанной воды и зарядового транспорта в ряде различных по свойствам и структуре биологических объектов, что важно как в

фундаментальном отношении, так и для развития применения подобных материалов в приложениях биоэлектронной индустрии.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Наличие в исследованных материалах (внеклеточном матриксе и филаментах бактерий *S.oneidensis*, цитохроме *c* и синтетическом биополимере эумеланине) связанной биологической воды проявляется в виде переторможенного отклика на субтерагерцовых частотах и в виде трансляционных и либрационных возбуждений в инфракрасном диапазоне частот. Субтерагерцовый отклик связанной воды описывается релаксационной моделью Дебая, а трансляционные и либрационные возбуждения - Лорентцианами.
2. В сетках слабо связанной воды во внеклеточном матриксе и филаментах бактерий *S.oneidensis* и в цитохроме *c* образуются водородные катионы Эйгена (гидроксоний,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и Цунделя ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ). Спектральными признаками катионов являются линии поглощения, обнаруженные в инфракрасном диапазоне частот.
3. Внеклеточный матрикс и филаменты бактерий *S.oneidensis* и цитохром *c* проявляют электропроводность по делокализованным носителям заряда, которая может быть описана в рамках модели проводимости Друде. В синтетическом эумеланине, внеклеточном матриксе и филаментах бактерий и цитохроме *c* выявлены признаки прыжковой проводимости, описываемой в рамках концепции Мотта. Возникновение электропереноса во всех материалах коррелирует с наличием в них слабо связанной воды и катионов гидроксония.
4. Исследованные биологические системы демонстрируют закономерности, широко известные в физике конденсированного состояния: универсальный диэлектрический отклик Йоншера, температурно-частотный скейлинг, режим почти постоянных диэлектрических потерь, бозонный пик.

### **Достоверность экспериментальных результатов**

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается согласием спектроскопических данных, полученных с помощью разных приборов и установок в разных частотных и температурных диапазонах, а также согласием экспериментальных данных с результатами моделирования и с экспериментальными данными, приводимыми в работах других авторов.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на семинарах лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ, а также на четырех всероссийских и

восемнадцати международных конференциях, список которых приводится в конце автореферата.

### **Публикации по тематике работы**

По материалам диссертации опубликовано 7 работ, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах и 2 тезиса в сборниках международных конференций. Список приводится в конце автореферата.

### **Личный вклад автора**

Все экспериментальные результаты получены лично автором или при его участии. Обработка, интерпретация и апробация результатов проводились лично автором либо при его непосредственном участии.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, благодарностей, списка публикаций и докладов автора, списка сокращений, списка литературы и приложений. Объем работы составляет 120 страниц, включая 27 рисунков, 3 таблицы и 263 наименований процитированной литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** описана актуальность темы диссертации, научная новизна и практическая значимость исследования, а также сформулированы цель исследования, основные задачи и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор современного состояния исследований транспортных и диэлектрических свойств биоорганических систем с ароматическими группами. В первом параграфе описываются существующие представления о механизмах зарядового транспорта в биологических системах с ароматическими группами, приводятся описания экспериментальных методов их изучения. Во втором параграфе представлен обзор результатов спектроскопических исследований

биополимеров, спектральных откликов свободной и связанной воды в биосистемах. Третий параграф посвящен описанию диэлектрических универсальностей, известных из исследований конденсированных разупорядоченных материалов.

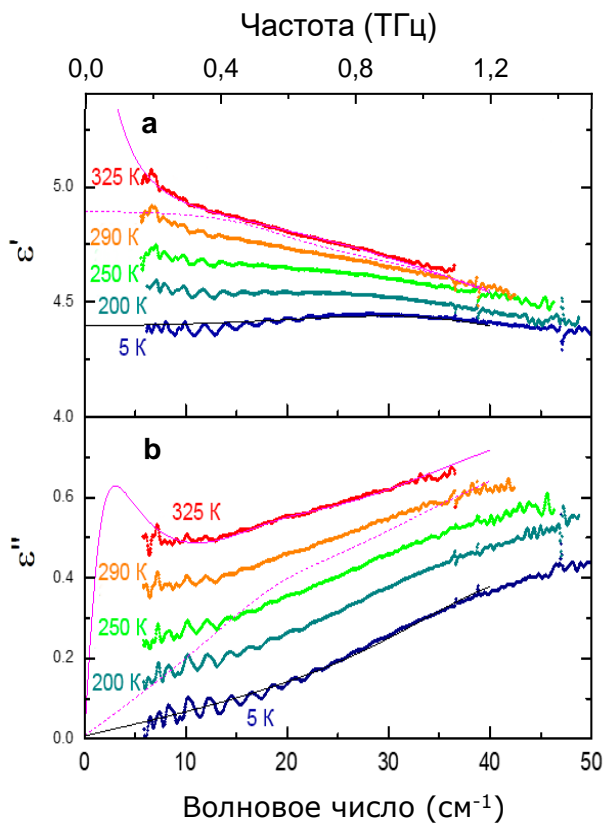


Рисунок 3.1 Терагерцовые спектры а) действительной и б) мнимой частей диэлектрической проницаемости эумеланина, измеренные при температурах от 5 К до 325 К. При высоких температурах на фоне низкочастотного склона от инфракрасных линий поглощения (см. рис.3.3) наблюдается вклад, описываемый релаксационной моделью Дебая (сплошная линия для  $T=325$  К). Пунктиром показано описание спектра при 325 К без учета дебаевского вклада. [46]

бактерий *Shewanella oneidensis* MR-1 (ВКМФ), цитохрома *c*, бычьего сывороточного альбумина (БСА) и синтетического эумеланина [34].

Признаки связанной воды в исследованных материалах детектировались на основе измерений терагерцовых и инфракрасных спектров в диапазоне температур от 5 К до 300 К. Были получены и проанализированы спектры комплексной диэлектрической проницаемости и динамической проводимости ВКМФ, цитохрома *c* и БСА, выдержанных при относительных влажностях (RH) 100%, 32%, 11%, а также полностью обезвоженных (0% RH), и эумеланина, выдержанного при относительной влажности 48% и обезвоженного, 0%. В низкочастотной области терагерцовых спектров диэлектрической проницаемости увлажненных образцов ВКМФ, цитохрома *c* и

Во второй главе приводится описание использованных в работе экспериментальных и теоретических методов, а также дается характеристика исследованных образцов. Первый параграф посвящен описанию принципов и реализации импульсной терагерцовой спектроскопии с временным разрешением. Во втором параграфе описывается метод инфракрасной Фурье-спектроскопии. Третий параграф посвящен описанию основ контактной импедансной радиочастотной спектроскопии и сканирующей дифференциальной калориметрии. В последнем, четвертом параграфе приводятся методы приготовления и характеристики исследованных образцов, а также использованные в рамках работы методы контроля температуры и влажности биологических образцов.

Третья глава посвящена результатам исследования взаимосвязи наличия связанной биологической воды и водных катионов с транспортными характеристиками материалов: внеклеточного матрикса и филаментов



эумеланина были обнаружены признаки релаксационных возбуждений с характерными частотами в районе 0.1 ТГц (рис. 3.1 – 3.3). Установлено, что возбуждения описываются релаксационной моделью Дебая. Природа возбуждений проинтерпретирована как результат отклика слабо связанной воды – второго и последующего гидратирующих слоев, окружающих биополимер (после слоя сильно связанной воды, напрямую контактирующей с его поверхностью посредством водородных связей).

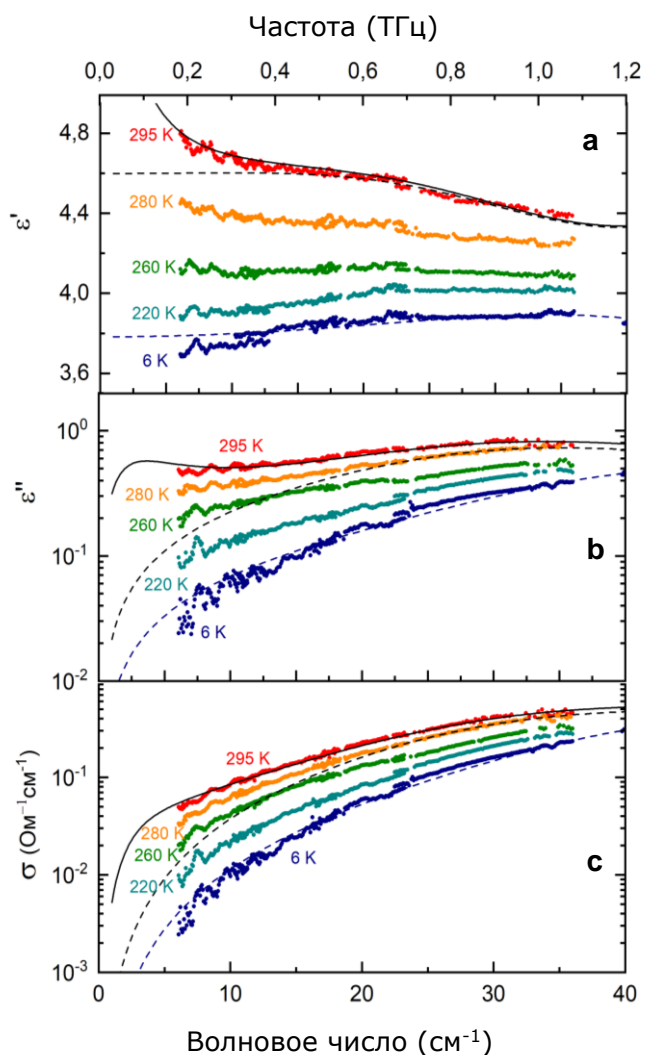


Рисунок 3.2 Терагерцовые спектры а) действительной, б) мнимой частей диэлектрической проницаемости и в) динамической проводимости ВКМФ, измеренные при температурах от 6 до 295 К. Сплошные линии – результат моделирования спектров Т=295 К с применением релаксационной модели Дебая с учетом низкочастотного склона от инфракрасных линий поглощения (см. рис. 3.3). Пунктиром показано описание спектра при 295 К без учета дебаевского вклада. С понижением температуры дебаевская релаксация пропадает, как демонстрирует пунктир для Т=6 К. [47]

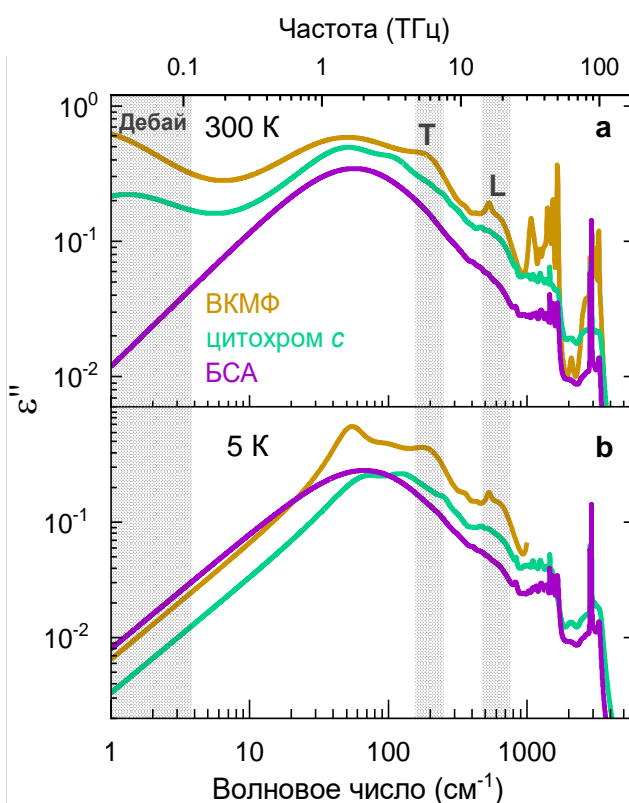


Рисунок 3.3 Терагерцовые-инфракрасные спектры мнимой части диэлектрической проницаемости (поглощения) ВКМФ, цитохрома с и БСА, измеренные при температурах а) 300 К и б) 5 К. В низкочастотной части спектров ВКМФ и цитохрома с при температуре 300 К наблюдается вклад, описываемый релаксационной моделью Дебая (частоты ниже 0.1 ТГц). В спектрах БСА дебаевский вклад не обнаружен. Т и L – линии, соответственно, трансляционных и либрационных колебаний молекул воды.

В терагерцовых спектрах образцов БСА при относительной влажности 0%, 11% и 32% признаков указанной релаксации обнаружено не было, несмотря на одинаковое с цитохромом *c* содержание воды, установленное термогравиметрическими измерениями. В работе выдвинуто предположение, что отсутствие признаков диэлектрического отклика воды в БСА объясняется тем, что в данном материале молекулы воды находятся в более связанном с молекулярным окружением состоянии, из-за чего дебаевская релаксация пропадает либо теряет в интенсивности, смещается по частоте вниз в гигагерцовую область и не детектируется методами терагерцовой спектроскопии.

Установлено, что во всех образцах интенсивность терагерцовой дебаевской релаксации падает как с понижением влажности, так и с понижением температуры, обращаясь в нуль при температурах около 240 К в случае ВКМФ и цитохрома *c* и в районе 200 К в случае эумеланина. В температурных зависимостях теплоемкости ВКМФ и увлажненного эумеланина при соответствующих температурах были также обнаружены резкие особенности. Описанное поведение терагерцовых релаксационных возбуждений и теплоемкости проинтерпретировано как результат замерзания в образцах слабо связанной воды.

Установлено, что наличие в ВКМФ, в цитохроме *c* и в БСА связанной воды проявляется также в виде трансляционных и либрационных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствующих в спектрах жидкой воды и водяного льда. Колебания наблюдаются в районе частот, соответственно,  $\nu = 200 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 600 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.3) при температурах в интервале от 300 К до 5 К. Интенсивность трансляционных и либрационных колебаний в спектрах ВКМФ и цитохрома *c* значительно превышает их интенсивность в спектрах БСА, что полностью согласуется с отсутствием в спектрах БСА релаксационного дебаевского терагерцового отклика. Таким образом, динамика инфракрасных линий также свидетельствует в пользу более связанного характера молекул воды в альбумине.

Для исследования зарядового транспорта в ВКМФ, цитохроме *c*, в БСА и в эумеланине и выяснения его механизмов были получены и проанализированы радиочастотные (диапазон частот  $1 - 10^6 \text{ Гц}$ ) спектры динамической проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости образцов в диапазоне температур  $5 - 300 \text{ К}$  (рис. 3.4, 4.2). В низкочастотной части (ниже  $100 \text{ кГц}$ ) спектров увлажненных образцов ВКМФ и цитохрома *c*, измеренных при комнатной температуре, были обнаружены признаки делокализованных носителей заряда, выражающиеся в отсутствии частотной зависимости проводимости и действительной части диэлектрической проницаемости, в согласии с моделью проводимости Друде. Для моделирования радиочастотных спектров проводимости увлажненного меланина, измеренных при комнатной температуре, оказалось необходимо внести в рассмотрение дополнительный вклад, описывающий прыжковый моттовский тип электрического транспорта:

$$\sigma_1(\nu) = A\nu^s \quad (1),$$

где  $\sigma_1$  – динамическая проводимость,  $\nu$  – частота,  $A$  – константа,  $s$  – показатель степени, часто приблизительно равный  $s=0.8$  [35]. Указанные друдевский и моттовский спектральные признаки электропереноса пропадали с высушиванием образцов и/или при их охлаждении ниже 240 К в случае ВКМФ и цитохрома  $c$  и ниже 200 К в случае эумеланина, что согласуется с данными по дебаевской релаксации в терагерцовой области частот и является свидетельством корреляции между зарядовым транспортом и наличием связанной воды в исследуемых биологических материалах.

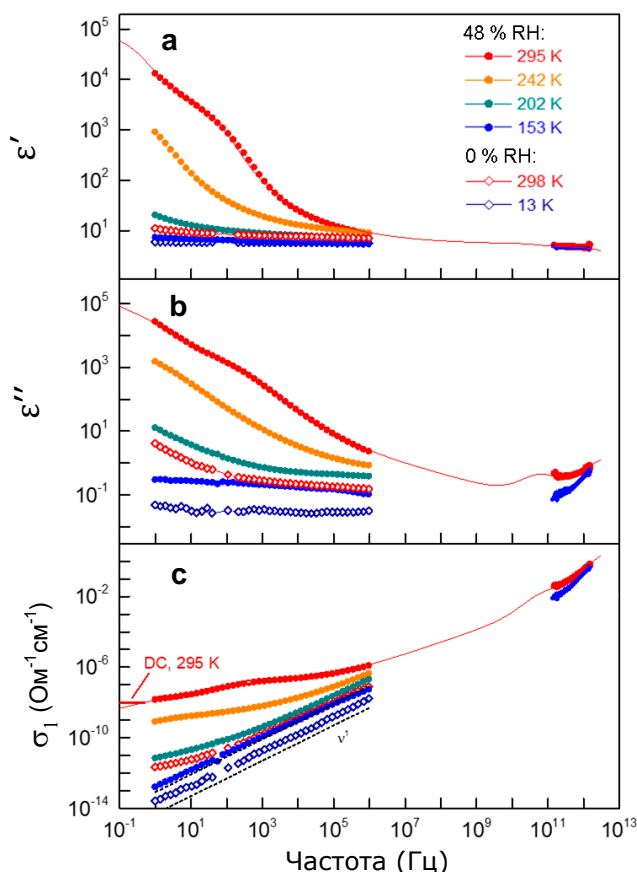


Рисунок 3.4 Радиочастотные и терагерцовые спектры а) действительной, б) мнимой частей диэлектрической проницаемости и в) динамической проводимости эумеланина (сухого, 0% RH, и увлажненного, 48% RH) в диапазоне температур от 13 К до 295 К. При комнатной температуре в спектрах увлажненного образца обнаружен вклад от прыжковой проводимости, исчезающий с охлаждением или высушиванием образца, что совпадает с эволюцией дебаевской релаксации в терагерцовых спектрах. [46]

При анализе радиочастотных спектров динамической проводимости образцов БСА всех уровней влажности и во всем диапазоне температур признаков как друдевской (на делокализованных носителях тока), так и моттовской (прыжковый тип) проводимости выявлено не было. Это, а также отсутствие признаков наличия связанной воды в широкодиапазонных спектрах альбумина можно считать дополнительным аргументом, подтверждающим зависимость в исследованных материалах зарядового транспорта от наличия в них связанной воды.

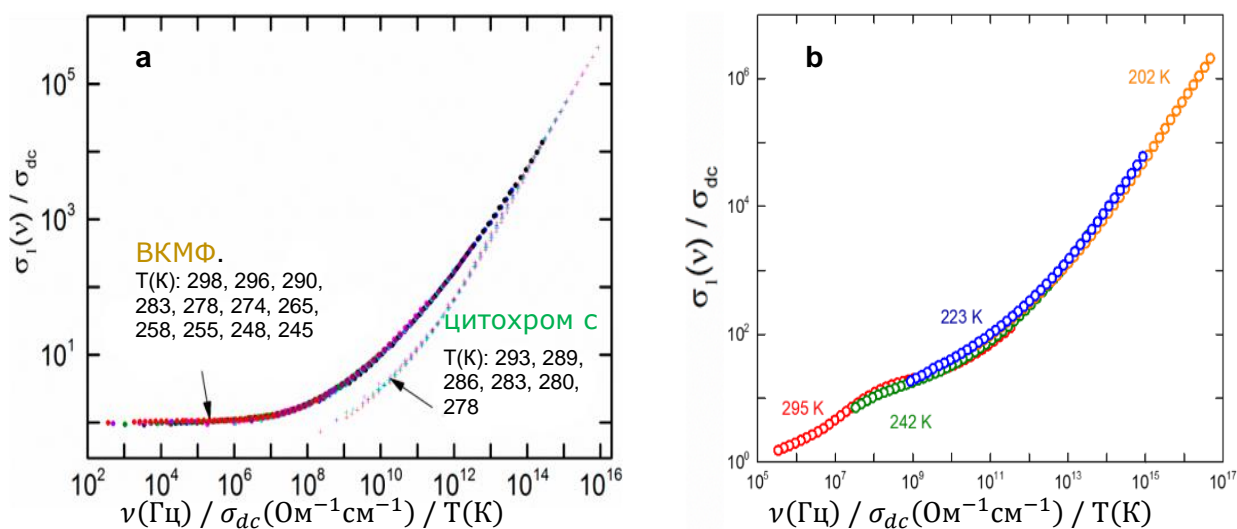


Рисунок 3.5 Температурно-частотный скейлинг проводимости а) в ВКМФ и цитохроме *c* [47], б) в эумеланине [46]. Для каждого из образцов перечислены температуры ( $T(\text{К})$ ), для которых выполнялся скейлинг.

Известно, что связанная вода в белковых системах образует так называемые протонированные гидратные сетки, по которым при преодолении порога перколяции посредством механизма Гротгуса могут передаваться протоны. В работе предполагается, что такой механизм электропереноса является основным в исследованных системах. При прыжке протона от одной молекулы воды к другой образуются водородные катионы, такие как ион Эйгена  $\text{H}_3\text{O}^+$  и ион Цунделя  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  [36]. В работе предполагается, что в ВКМФ и цитохроме *c*, как и во многих неорганических протонных проводниках, именно ион Эйгена (гидроксоний) отвечает за транспорт протонов [37]. Спектральными признаками присутствия гидроксония послужили обнаруженные при анализе инфракрасных спектров ВКМФ и цитохрома *c* линии поглощения с частотами  $524 \text{ см}^{-1}$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$ , характерные для симметричной (зонтичной) и ассиметричной деформационных колебательных мод гидроксония [38], [39]. Линия  $1660 \text{ см}^{-1}$  наблюдалась также и в спектрах БСА, однако ее интенсивность была на порядок меньшей по сравнению с линией в ВКМФ, где, в отличие от БСА, были выявлены признаки электропроводности. Линии, зафиксированные около  $1020 \text{ см}^{-1}$ ,  $1310 \text{ см}^{-1}$  и  $1460 \text{ см}^{-1}$  и соответствующие поглощению на  $\text{O}-\text{H}^+-\text{O}$  связи катиона Цунделя, во всех материалах оказались значительно менее интенсивными по сравнению с линиями гидроксония, что свидетельствует о более низкой концентрации катиона Цунделя в образцах и подтверждает превалирование вклада иона гидроксония в проводимость.

Связь зарядового электрического транспорта в исследованных материалах с наличием связанной воды также подтверждается выявленными для случая ВКМФ, цитохрома *c* и эумеланина соотношениями температурно-временного скейлинга:

$$\frac{\sigma(\nu)}{\sigma_{DC}} = F\left(\frac{\nu}{\sigma_{DC}T}\right) \quad (2).$$

Здесь  $\sigma$  и  $\sigma_{DC}$  – динамическая и статическая проводимость, соответственно,  $\nu$  – частота,  $T$  – температура,  $F$  – некоторая мастер-функция. Наличие скейлинга проводимости в определенных частотно-температурных диапазонах указывает на сохранение (неизменность) в этих диапазонах типа механизма проводимости [40]. Для каждого из образцов ВКМФ, цитохрома  $c$  и эумеланина скейлинговые соотношения выполняются при тех же температурах, при которых наблюдались релаксационные возбуждения связанной воды (рис. 3.5).

**Четвертая глава** посвящена описанию и анализу выявленных в спектрах образцов универсальностей, широко известных в физике разупорядоченных сред. В первом параграфе рассматриваются инфракрасные спектры коэффициентов пропускания и отражения образцов ВКМФ, цитохрома  $c$  и БСА, измеренные в диапазоне частот 1 – 300 ТГц и в интервале температур от комнатных до гелиевых. Инфракрасные спектры коэффициентов отражения и пропускания были обработаны методом наименьших квадратов с использованием стандартных лорентцевских выражений для моделирования обнаруженных линий поглощения, а также с одновременным учетом измеренных терагерцовых спектров диэлектрической проницаемости и динамической проводимости. В результате были получены терагерцовые-инфракрасные спектры комплексных диэлектрической проницаемости и динамической проводимости (рис. 4.1). Самой выраженной общей особенностью, обнаруженной в спектрах указанных биосистем, является широкая полоса поглощения, расположенная на частоте 1 – 2 ТГц. В работе предполагается, что природа обнаруженной полосы связана с так называемыми

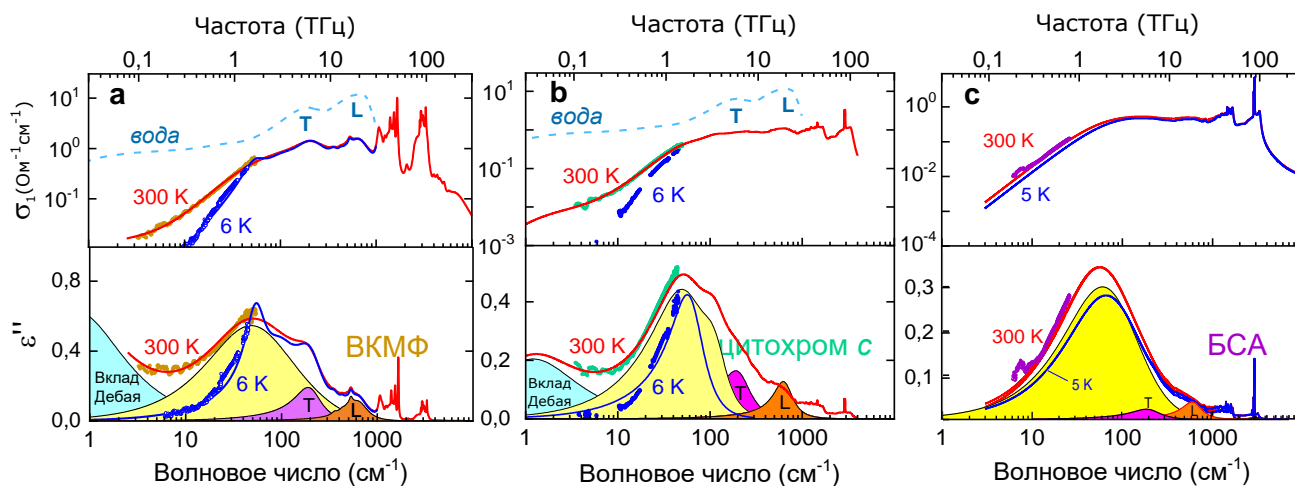


Рисунок 4.1 Терагерцовые-инфракрасные спектры действительной части динамической проводимости и мнимой части диэлектрической проницаемости а) ВКМФ, б) цитохрома  $c$  и в) БСА, измеренные при комнатных и гелиевых температурах. Природа широкой линии поглощения с резонансной частотой в районе  $50 \text{ см}^{-1}$  (желтый пик в спектрах мнимой части диэлектрической проницаемости) связывается с коллективными белковыми колебаниями. Линии с частотами около  $200 \text{ см}^{-1}$  и  $600 \text{ см}^{-1}$  – с трансляционными (Т) и либрационными (L) колебаниями молекул воды, соответственно. Спектр воды [48]–[50] приведен для сравнения на графиках проводимости ВКМФ и цитохрома  $c$  (голубые пунктирные линии). [51]

белковыми коллективными модами – протяженными колебательными движениями молекул с участием динамических сетей, распространяющихся по всему белку, отвечающими за структурные изменения в белках и важными для их функционирования [27], а также с изгибными колебаниями водородных связей внутри белка и между белками и водой в полигональных водных структурах первого гидратирующего слоя [41].

Анализ радиочастотных спектров проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости исследованных биологических материалов позволил выявить характерные для разупорядоченных сред так называемые «диэлектрические универсальности». Во втором параграфе освещается выявленный при моделировании и анализе комнатнотемпературных спектров ВКМФ и цитохрома *c* универсальный диэлектрический отклик Йоншера (Jonscher's universal dielectric response) [42]:

$$\sigma_1(\nu) = \sigma_{DC} \left[ 1 + \left( \frac{\nu}{\nu_{cr}} \right)^s \right] \quad (3),$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_{DC}$  – динамическая и статическая проводимости, соответственно,  $\nu$  – частота,  $s$  – константа прыжковой проводимости. Данное выражение описывает на феноменологическом уровне режимы проводимости в разупорядоченных средах: на низких частотах (от единиц герц до единиц мегагерц) преобладает друдевская проводимость на делокализованных носителях заряда [ $\sigma_1(\nu) \approx \sigma_{DC}$ ], а на терагерцовых частотах и выше основной вклад связан с моттовской прыжковой проводимостью ( $\sigma \sim \nu^s$ , где  $s \approx 0.8$ , выражение 1), при этом с понижением температуры друдевский вклад вымерзает, и моттовский режим распространяется на весь частотный диапазон.

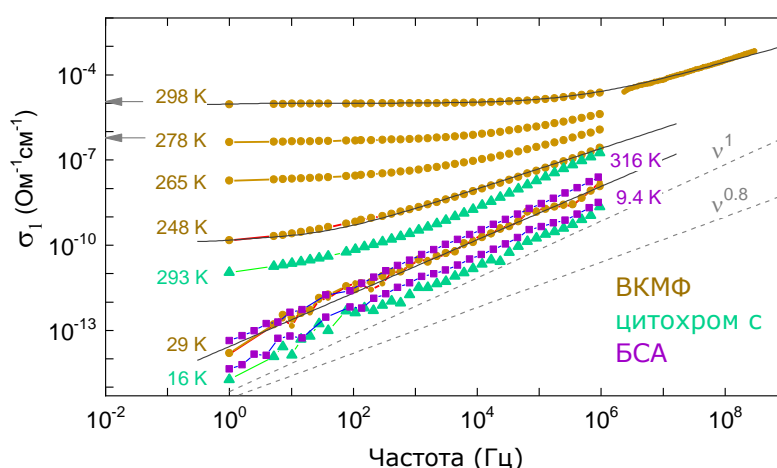


Рисунок 4.2 Радиочастотные и терагерцовые спектры динамической проводимости ВКМФ, цитохрома *c* и БСА, измеренные при различных температурах. Стрелками указаны значения статической проводимости ВКМФ, измеренные при температурах 298 К и 278 К [47]. Сплошные линии – результат обработки с применением выражения (3). Пунктирные линии отвечают режимам прыжковой проводимости ( $\nu^{0.8}$ ), почти постоянных диэлектрических потерь ( $\nu^1$ ) и низкочастотного поглощения инфракрасного фонов.



С понижением температуры ниже 240 К для увлажненных ВКМФ и ниже 270 К для увлажненного цитохрома *c* в спектрах указанных образцов наблюдался переход от режима универсального диэлектрического отклика Йоншера к режиму почти постоянных потерь (nearly constant losses, NCL) [43]. Данный тип диэлектрического отклика ассоциируется в биологических материалах с динамикой молекул воды, локализованных в белковых полостях [33], и характеризуется бездисперсионной мнимой частью диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon''(\nu) \approx \text{const} \quad (4)$$

и, соответственно,

$$\sigma_1(\nu) \sim \nu^1 \quad (5).$$

Режим почти постоянных потерь наблюдался в увлажненном БСА и в высушенном эумеланине во всем использовавшемся интервале температур,  $T = 5 - 300$  К.

В третьем параграфе описываются результаты наблюдения в ВКМФ, в цитохроме *c*, в БСА и в эумеланине бозонного пика. Бозонный пик представляет собой дополнительный по отношению к дебаевскому вклад в плотность фононных состояний, возникающий в разупорядоченных конденсированных средах и связанный с неоднородностью упругих констант. Вклад проявляется в виде пика плотности состояний, скоррелированного по частоте и интенсивности с жесткостью структуры. В работе бозонный пик был обнаружен в температурных зависимостях теплоемкости всех исследованных материалов при температуре около 5 К (рис. 4.3). Бозонный пик наблюдается в экспериментах по комбинационному рассеянию света, однако в настоящей работе он слабо проявился и в терагерцовых спектрах диэлектрической проницаемости ВКМФ, что интерпретируется как результат нарушения правил отбора по дипольному моменту. Частотные положения (0.5 – 0.7 ТГц) и относительные

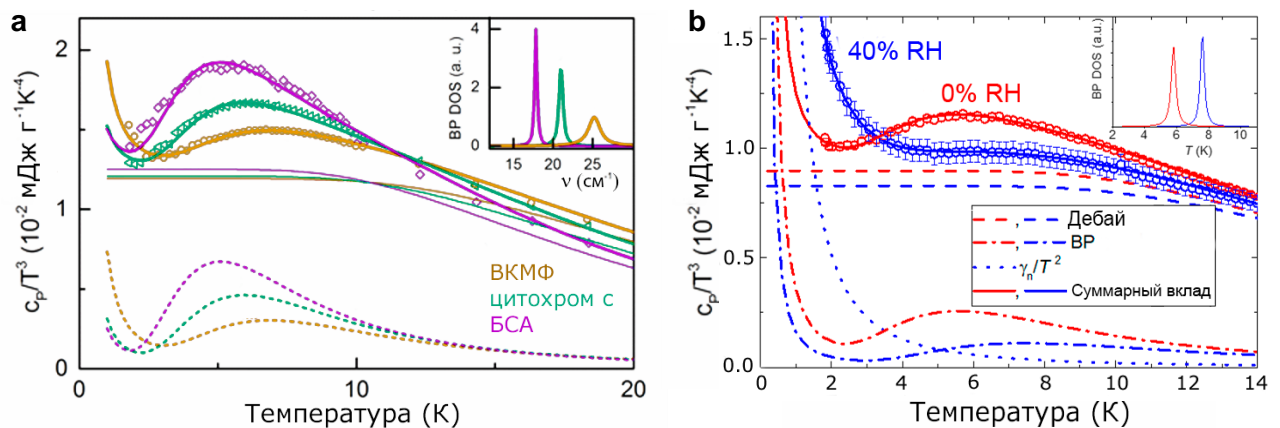


Рисунок 4.3 Бозонный пик в температурных зависимостях теплоемкости образцов а) ВКМФ, цитохрома *c* и БСА [35], б) сухого (0% RH) и увлажненного (40% RH) эумеланина. Пунктиром обозначен дебаевский вклад в теплоемкость. [36] На вставках показан вклад в теплоемкость, обусловленный бозонным пиком.

интенсивности детектированных бозонных пиков находятся в согласии с представлениями о жесткости структуры каждого из исследуемых биоматериалов [44]. Так, понижение частоты бозонного пика в цитохроме *c* по сравнению с БСА согласуется с наличием в структуре цитохрома гема; в свою очередь, белки цитохромы, входящие в состав ВКМФ, заключены в бета-цилиндры [45], что делает структуру ВКМФ более жесткой, чем у цитохрома *c*, и «сдвигает» пик в ВКМФ в сторону низких частот.

Особенности всех исследованных биологических материалов, обнаруженные в широкодиапазонных спектрах комплексной диэлектрической проницаемости и динамической проводимости, а также в температурных зависимостях теплоемкости, сведены в общую таблицу (Таблица 1).

Таблица 1 Явления, обнаруженные в диэлектрических спектрах и температурных зависимостях теплоемкости исследованных материалов. Плюс – наличие, минус – отсутствие.

	ВКМФ	Cyt C	BSA	Меланин
<i>Отклик Йоншера</i>	+	+	–	–
<i>Дебаевская релаксация</i>	+	+	–	+
<i>Скейлинг</i>	+	+	–	+
<i>T&amp;L воды</i>	+	+	–	+
<i>NCL</i>	+	+	+	+
<i>Бозонный пик</i>	+	+	+	+
<i>Полоса 1-2 ТГц</i>	+	+	+	+

**В заключении** представлены основные результаты диссертации:

1. Методами радиочастотной, терагерцовой и инфракрасной спектроскопии в интервале температур 5 – 300 К получены широкополосные (частоты  $\nu = 1 \text{ Гц} - 600 \text{ ТГц}$ ) спектры диэлектрического отклика – диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) + i\epsilon''(\nu)$  и динамической проводимости  $\sigma^*(\nu) = \sigma_1(\nu) + i\sigma_2(\nu)$  – ряда биоматериалов с ароматическими системами, отвечающими за зарядовый перенос: внеклеточного матрикса и филаментов электрогенных бактерий *Shewanella oneidensis* MR-1 (ВКМФ), белка цитохрома *c*, синтетического эумеланина; а также, в качестве референсного, белка бычьего сывороточного альбумина (БСА). Спектроскопические данные дополнены измерениями температурной зависимости теплоемкости.
2. На частотах ниже 0.3 – 0.4 ТГц в спектрах цитохрома *c* и ВКМФ при температурах выше 240 К, а также в спектрах эумеланина при температурах выше 200 К обнаружены релаксационные возбуждения, которые могут быть описаны с применением релаксационной модели Дебая. Установлено, что природа возбуждений связана с наличием в образцах связанной воды, о чем свидетельствуют рост их интенсивности с повышением влажности образцов и их исчезновение при охлаждении ниже температур замерзания связанной воды, около 240 К для цитохрома *c* и ВКМФ и около 200 К для эумеланина.



3. В спектрах ВКМФ, цитохрома *c* и БСА обнаружены линии поглощения в терагерцовой (в интервале 50 – 60 см<sup>-1</sup>) и в инфракрасной (около 200 см<sup>-1</sup>, 524 см<sup>-1</sup>, 600 см<sup>-1</sup> и 1660 см<sup>-1</sup>) областях. Предполагается, что линии в терагерцовом диапазоне имеют общую природу и могут быть ассоциированы с коллективными колебательными модами, характерными для белков и крупных биомолекул, а также с изгибными колебаниями водородных связей внутри белка и между белками и водой в полигональных водных структурах первого гидратирующего слоя. Природа инфракрасных линий связывается с трансляционными (частоты в районе 200 см<sup>-1</sup>) и либрационными (частоты в районе 600 см<sup>-1</sup>) колебаниями молекул связанной воды и с деформационными колебаниями катионов гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (524 см<sup>-1</sup> и 1660 см<sup>-1</sup>).
4. В цитохроме *c*, ВКМФ и в эумеланине обнаружены признаки токопереноса делокализованными носителями заряда, проявляющиеся в виде частотно-независимых радиочастотных спектров динамической проводимости, в соответствии с моделью проводимости Друде.
5. Установлено, что электропроводящие свойства исследованных биоорганических материалов коррелируют с наличием в них слабо связанных молекул воды и катионов гидроксония, о чем свидетельствуют:
  - а. рост проводимости при увеличении как влажности образцов, так и интенсивности терагерцовых релаксационных возбуждений;
  - б. появление в спектрах электропроводящих образцов признаков катиона гидроксония и значительный рост их интенсивности при увеличении значений проводимости.
6. В радиочастотных спектрах диэлектрической проницаемости и динамической проводимости и в температурных зависимостях теплоемкости всех исследованных в данной работе биоорганических материалов обнаружен ряд явлений, типичных для разупорядоченных неорганических сред, а именно: бозонный пик, режим почти постоянных диэлектрических потерь (nearly constant losses,  $\epsilon'' \approx \text{const}$ ) и режим универсального диэлектрического отклика Йоншера (Jonscher)  $\sigma_1(\nu) = \sigma_{dc} \left[ 1 + \left( \frac{\nu}{\nu_{cr}} \right)^s \right]$  ( $\sigma_{dc}$ -статическая проводимость,  $0 < s < 1$ ). Кроме того, в верхней части использованного температурного интервала (выше 245 К для ВКМФ, выше 280 К для цитохрома *c* и выше 200 К для эумеланина) выявлены температурно-частотные скейлинговые соотношения для диэлектрической проницаемости и динамической проводимости. Наблюдение универсальностей, которые на протяжении десятилетий используются при исследованиях объектов физики конденсированного состояния, демонстрирует эффективность соответствующих технических, методических и теоретических подходов для изучения биологических явлений и материалов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. K.A. Motovilov, M. Savinov, E.S. Zhukova, A.A. Pronin, **Z.V. Gagkaeva**, V. Grinenko, K. V. Sidoruk, T. A. Voeikova, P. Yu. Barzilovich, A. K. Grebenko, S. V. Lisovskii, V. I. Torgashev, P. Bednyakov, J. Pokorný, M. Dressel & B. P. Gorshunov. Observation of dielectric universalities in albumin, cytochrome C and *Shewanella oneidensis* MR-1 extracellular matrix. *Scientific Reports* 7, 15731 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15693-y>. IF=4.259.
2. Artem Grebenko, Vyacheslav Dremov, Petr Barzilovich, Anton Bubis, Konstantin Sidoruk, Tatiyana Voeikova, **Zarina Gagkaeva**, Timur Chernov, Evgeny Korostylev, Boris Gorshunov, Konstantin Motovilov. Impedance spectroscopy of single bacterial nanofilament reveals water-mediated charge transfer. *PLoS ONE* 13(1), e0191289. (2018). DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191289>. IF 2.802.
3. **Z.V. Gagkaeva**, E.S. Zhukova, V. Grinenko, A. K. Grebenko, K. V. Sidoruk, T. A. Voeikova, M. Dressel, B. P. Gorshunov. Terahertz-infrared spectroscopy of *Shewanella oneidensis* MR-1 extracellular matrix. *Journal of Biological Physics*. (2018). Vol. 44, Issue 3, pp. 401-417. <https://doi.org/10.1007/s10867-018-9497-4>. IF 1.0.
4. K.A. Motovilov, V. Grinenko, M. Savinov, **Z.V. Gagkaeva**, L. S. Kadyrov, A. A. Pronin, Z. V. Bedran, E. S. Zhukova, A. B. Mostert and B. P. Gorshunov. Redox chemistry in the pigment eumelanin as a function of temperature using broadband dielectric spectroscopy. *RSC Advances*, 9, 3857 – 3867 (2019). IF 3.049.
5. K.A. Motovilov, V. Grinenko, M. Savinov, **Z.V. Gagkaeva**, L. S. Kadyrov, A. A. Pronin, Z. V. Bedran, E. S. Zhukova, A. B. Mostert, and B. P. Gorshunov. Redox chemistry in eumelanin. *44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. Paris, France 1-6 September 2019. Proceedings*. 2019. DOI: 10.1109/IRMMW-THz.2019.8874551.
6. **Z.V. Gagkaeva**, K. V. Sidoruk, B. P. Gorshunov, K. A. Motovilov. Aqueous cations and excess of translational vibrations as the evidences of charge transport in biomaterials. B: Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S. (eds) *5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2021. IFMBE Proceedings*, 87, 595-601. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0\\_76](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_76). (2022)
7. **Z.V. Gagkaeva**, B. P. Gorshunov, A. Ye. Kachesov, K. A. Motovilov. Infrared fingerprints of water collective dynamics indicate proton transport in biological systems. *Physical Review E*, 105, 044409 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevE.105.044409

## ДОКЛАДЫ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ

1. Z.V. Gagkaeva, K. V. Sidoruk, B. P. Gorshunov, K. A. Motovilov. Aqueous cations and excess of translational vibrations as the evidences of charge transport in biomaterials. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). November 3-5, 2021, Chisinau, Moldova.
2. K.A. Motovilov, M. Savinov, S. Zhukov, V. Grinenko, I. O. Tyurenkov, **Z.V. Gagkaeva**, B. Mostert, B. P. Gorshunov. The comparative study of the transport properties and structural organization of peptides enriched with aromatic groups and the pigment eumelanin. *SPb-POEM*. 2020, Saint-Petersburg, Russia.

3. K.A. Motovilov, **Z.V. Gagkaeva**, M. Savinov, V. Grinenko, S.S. Zhukov, A.B. Mostert, B.P. Gorshunov. Transport characteristics of synthetic eumelanin. *62 All-Russia scientific conference in MIPT*. November 18-23, 2019, Dolgoprudny, Russia.
4. **Z.V. Gagkaeva**, K.A. Motovilov, V. Grinenko, M. Savinov, Z.V. Bedran, A.B. Mostert, B.P. Gorshunov. Transport properties and dielectric relaxations in eumelanin. *Organic Bioelectronics Italy*. October 21-23, 2019, Naples, Italy.
5. **Z.V. Gagkaeva**, K.A. Motovilov, V. Grinenko, M. Savinov, L.S. Kadyrov, A.A. Pronin, Z.V. Bedran, E.S. Zhukova, A.B. Mostert, B.P. Gorshunov. On the Nature of Terahertz and Radiofrequency Relaxations in Eumelanin. *International Congress on Graphene, 2D Materials and Applications*. 30 September — 4 October, 2019, Sochi, Russia.
6. **Z.V. Gagkaeva**, K.A. Motovilov, V. Grinenko, M. Savinov, L.S. Kadyrov, A.A. Pronin, Z.V. Bedran, E.S. Zhukova, A.B. Mostert, B.P. Gorshunov. Redox chemistry in eumelanin. *44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. Paris, France 1-6 September 2019.
7. K.A. Motovilov, M. Savinov, **Z.V. Gagkaeva**, B.P. Gorshunov. Peptide self-assembling and Lys/His exchange features in BDS. *44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. Paris, France 1-6 September 2019.
8. **Z.V. Gagkaeva**, K.A. Motovilov, V. Grinenko, M. Savinov, L.S. Kadyrov, A.A. Pronin, Z.V. Bedran, E.S. Zhukova, A.B. Mostert, B.P. Gorshunov. Broadband dielectric spectroscopy of eumelanin. *8th Russia-Japan-USA-Europe Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies (RJUSE)*. July 08–11, 2019, Nizhny Novgorod, Russia.
9. **Z. Gagkaeva**, K. Motovilov, M. Savinov, V. Grinenko, Z. Bedran, L. Kadyrov, E. Zhukova, B. Mostert, B. Gorshunov. Charge transport and water relaxation in different biosystems. *Biomembranes-2018*, October 01-05, 2018, Dolgoprudny, Russia
10. K. Motovilov, **Z. Gagkaeva**, A. Grebenko, M. Savinov, V. Grinenko, A. Pronin, V. Dremov, A. Bubis, P. Barzilovich, E. Zhukova, Z. Bedran, L. Kadyrov, B. Mostert, B. Gorshunov. Water and conductivity in bioorganic materials: complicated interplay. *The 3-rd International Conference "Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications" (TERA-2018)* October 22-25, 2018, Nizhny Novgorod, Russia
11. **Z.V. Gagkaeva**, K.A. Motovilov, M. Savinov, E.S. Zhukova, A.A. Pronin, V. Grinenko, K.V. Sidoruk, T.A. Voeikova, P. Yu. Barzilovich, A.K. Grebenko, S.V. Lisovskii, V.I. Torgashev, P. Bednyakov, J. Pokorny, M. Dressel, B.P. Gorshunov. Terahertz and Infrared Spectroscopy of Water in Protein Systems. *VI Symposium: Optics & Biophotonics. Saratov Fall Meeting-2018*. September 25-29, 2018, Saratov State University, Saratov, Russia
12. K.A. Motovilov, M. Savinov, E. S. Zhukova, A. A. Pronin, **Z. V. Gagkaeva**, V. Grinenko, K. V. Sidoruk, T. A. Voeikova, P. Yu. Barzilovich, A. K. Grebenko, S. V. Lisovskii, V. I. Torgashev, P. Bednyakov, M. Dressel, B.P. Gorshunov. Dielectric universalities and transport phenomena in various bioorganic materials. *VI Symposium: Optics & Biophotonics. Saratov Fall Meeting-2018*. September 25-29, 2018, Saratov State University, Saratov, Russia
13. **З.В. Гагкаева**, К.А. Мотовилов, Е.С. Жукова, К.В. Сидорук, В.Гриненко, Т.А. Воейкова, Б.П. Горшунов. Терагерцовая и инфракрасная спектроскопия воды в белковых системах. *XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-18)*. 16-23 ноября 2017 г. Екатеринбург. Россия.
14. Мотовилов К.А., Жукова Е.С., **Гагкаева З.В.**, Савинов М., Барзилович П.Ю., Пронин А.А., Гребенко А.К., Горшунов Б.П. Связь проводимости на свободных зарядах в

белках с терагерцовым откликом воды. 60-я научная конференция МФТИ. 20-25 ноября 2017 года, г. Долгопрудный. Россия.

15. K.A.Motovilov, E.S.Zhukova, M.Savinov, A.A.Pronin, P.Bednyakov, A.S.Prokhorov, **Z.V.Gagkaeva**, K.V.Sidoruk, A.S.Tobokhova, A.K.Grebenko, L.S.Kadyrov, P.Yu.Brazilovich, V.Grinenko, V.I.Torgashev, M.Dressel, and B.P.Gorshunov. Universalities of dielectric response in biological materials. *International conference on Low-energy electrodynamics of solids. LEES 2016*, May 29-June 3, 2016, Moriyama, Shiga 524-0101, Japan.
16. Motovilov K.A., Zhukova E.S., Savinov M., Pronin A.A., Bednyakov P., Prokhorov A.S., **Gagkaeva Z.V.**, Sidoruk K.V., Grebenko A.K., Kadyrov L.S., Barzilovich P.Yu., Grinenko V., Torgashev V., Dressel M., Gorshunov B.P. Universal dielectric responses in proteins. *Вторая международная конференция «Плазменные, лазерные исследования и технологии»*. Национальный Исследовательский Ядерный Университет "МИФИ". 25-27 января 2016 г., Москва, Россия.
17. K.A. Motovilov, M.Savinov, A.A.Pronin, V.Grinenko, E.S.Zhukova, **Z.Gagkaeva**, K.V. Sidoruk, T.A. Voeikova, P.Yu. Brazilovich, A.K. Grebenko, V.I.Torgashev, P.Bednyakov, M.Dressel, B.P.Gorshunov. Dielectric Spectroscopy of Biological Materials. *9th International Conference on Broad-band Dielectric Spectroscopy and its applications*. September 11-16, 2016, Pisa, Italy.
18. Motovilov K.A., Pronin A.A., Zhukova E.S., **Gagkaeva Z.V.**, Torgashev V.I., Savinov M., Grinenko V., Belyanchikov M.A., Grebenko A.K., Sidoruk K.V., Dressel M., Gorshunov B.P. On the Issue of Universal Dielectric Responses in Proteins. *41st international conference on infrared, millimeter and terahertz waves*. 25-30 September 2016, Copenhagen, Denmark.
19. K.A. Motovilov, A.A. Pronin, E.S. Zhukova, **Z.V. Gagkaeva**, V.I. Torgashev, M. Savinov, V. Grinenko, M.A. Belyanchikov, A.K. Grebenko, M.A. Letarova, K.V. Sidoruk, T.N. Murugova, O.I. Ivankov, M. Dressel, B.P. Gorshunov. Composition of the extracellular filaments produced by electrogenic bacteria *Shewanella oneidensis* and studied by means of SANS. *III International Conference on Small Angle Neutron Scattering dedicated to the 80 anniversary of Yu.M. Ostanevich*. June 6-9, 2016. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia.
20. K.A. Motovilov, A.A. Pronin, E.S. Zhukova, **Z.V. Gagkaeva**, V.I. Torgashev, M. Savinov, V. Grinenko, M.A. Belyanchikov, A.K. Grebenko, M.A. Letarova, K.V. Sidoruk, T.N. Murugova, O.I. Ivankov, M. Dressel, B.P. Gorshunov. Dielectric Universalities and Charge Transport in Bacterial Filaments: Structural Data from SANS. *III International Conference on Small Angle Neutron Scattering Dedicated to the 80th Anniversary of Yu.M.Ostanevich*, June 6-9, 2016. Dubna, Russia.
21. Motovilov K.A., Zhukova E.S., Savinov M., Pronin A.A., Bednyakov P., Prokhorov A.S., **Gagkaeva Z.V.**, Sidoruk K.V., Tobokhova A.S., Grebenko A.K., Kadyrov L.S., Brazilovich P.Yu., Grinenko V., Torgashev V.I., Dressel M., Gorshunov B.P. Dielectric spectroscopy of biological materials. *International Conference "BIOMEMBRANES 2016: Mechanisms of Aging and Age-Related Diseases"*. September 26-30, 2016. MIPT, Dolgoprudny, Russia.
22. **Gagkaeva Z.V.**, Motovilov K.A., Zhukova E.S., Belyanchikov M.A., Grinenko V., Sidoruk K.V., Dressel M., Gorshunov B.P. Far Infrared and Terahertz Spectroscopy of electrogenic bacteria extracellular matrix. *International Conference "BIOMEMBRANES 2016: Mechanisms of Aging and Age-Related Diseases"*. September 26-30, 2016. MIPT, Dolgoprudny, Russia.
23. Motovilov K.A., Zhukova E.S., Savinov M., Pronin A.A., Bednyakov P., Prokhorov A.S., **Gagkaeva Z.V.**, Sidoruk K.V., Tobokhova A.S., Grebenko A.K., Kadyrov L.S., Barzilovich

- P.Yu., Grinenko V., Torgashev V.I., Dressel M., Gorshunov B.P. On the Issue of Universal Dielectric Responses in Proteins. *Международные семинары с элементами научной школы для молодых ученых «Комплексная (пылевая) плазма: Междисциплинарные исследования»*, 14–18 ноября 2016 г., МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия.
24. Мотовилов К.А., Жукова Е.С., Савинов М., Пронин А.А., Бедняков П., Прохоров А.С., **Гэгкаева З.В.**, Сидорук К.В., Гребенко А.К., Кадыров Л.С., Барзилович П.Ю., Гриненко В., Торгашев В.И., Дрессель М., Горшунов Б.П. Универсальный диэлектрический отклик в биологических материалах. *59-я научная конференция МФТИ*. 21 - 26 ноября 2016 г., МФТИ, Долгопрудный, Россия.
25. **Гэгкаева З.В.**, Жукова Е.С., Мотовилов К.А., Сидорук К.В., Тобохова А.С., Гребенко А.К., Кадыров Л.С., Барзилович П.Ю., Гриненко В., Дрессель М., Торгашев В.И., Горшунов Б.П. Терагерцовая-инфракрасная динамика бактериальных нанофиламентов. *IV международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий»*, 17-22 марта 2015 г., НИЯУ МИФИ, Москва, Россия.
26. K.A.Motovilov, A.S. Tobokhova, A.K. Grebenko, **Z.V.Gagkaeva**, E.S.Zhukova, L.S.Kadyrov, K.V. Sidoruk, M.Savinov, D.Efremov, V.Grinenko, A.S.Prokhorov, M.Dressel, B.P.Gorshunov. Terahertz spectroscopy of bound water in pili of electrogenic bacteria *Shewanella oneidensis* MR-1. *The 4th Russia-Japan-USA Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies*. June 9-12, 2015 IMT, ISSP, Chernogolovka, Russia.
27. K. A. Motovilov, **Z. V. Gagkaeva**, L. S. Kadyrov, E. S. Zhukova, A. S. Tobokhova, V. I. Torgashev, M. Savinov, V. Grinenko, M. A. Belyanchikov, K. V. Sidoruk, M. Dressel, B. P. Gorshunov. Terahertz and Infrared Spectroscopy of Bacterial Nanofilaments. *40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, IRMMW 2015*, August 23rd - 28th, 2015, Hong Kong, China.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. T. Simon, E. O. Gabrielsson, K. Tybrandt, and M. Berggren, “Organic Bioelectronics: Bridging the Signaling Gap between Biology and Technology,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 21. American Chemical Society, pp. 13009–13041, Nov. 09, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00146.
- [2] M. Muskovich and C. J. Bettinger, “Biomaterials-Based Electronics: Polymers and Interfaces for Biology and Medicine,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 248–266, May 2012, doi: 10.1002/adhm.201200071.
- [3] R. Bradley, “Bio-electrical engineering: A promising frontier for synthetic biology,” *Biochem. (Lond.)*, vol. 41, no. 3, pp. 10–13, Jun. 2019, doi: 10.1042/bio04103010.
- [4] J. Rivnay, R. M. Owens, and G. G. Malliaras, “The rise of organic bioelectronics,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 1. pp. 679–685, Jan. 14, 2014, doi: 10.1021/cm4022003.
- [5] A. Bernardus Mostert, B. J. Powell, I. R. Gentle, and P. Meredith, “On the origin of electrical conductivity in the bio-electronic material melanin,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 9, p. 093701, Feb. 2012, doi: 10.1063/1.3688491.
- [6] A. B. Mostert *et al.*, “Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 23, pp. 8943–8947, Jun. 2012, doi: 10.1073/pnas.1119948109.
- [7] R. C. G. Creasey, A. B. Mostert, T. A. H. Nguyen, B. Viridis, S. Freguia, and B. Laycock,

- “Microbial nanowires – Electron transport and the role of synthetic analogues,” *Acta Biomaterialia*, vol. 69. Acta Materialia Inc, pp. 1–30, Mar. 15, 2018, doi: 10.1016/j.actbio.2018.01.007.
- [8] P. Meredith, C. J. Bettinger, M. Irimia-Vladu, A. B. Mostert, and P. E. Schwenn, “Electronic and optoelectronic materials and devices inspired by nature,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 76, no. 3, p. 034501, Mar. 2013, doi: 10.1088/0034-4885/76/3/034501.
  - [9] N. Amdursky *et al.*, “Electron Hopping Across Hemin-Doped Serum Albumin Mats on Centimeter-Length Scales,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 27, p. 1700810, Jul. 2017, doi: 10.1002/adma.201700810.
  - [10] R. Y. Adhikari, N. S. Malvankar, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, “Conductivity of individual *Geobacter pili*,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 10, pp. 8354–8357, 2016, doi: 10.1039/C5RA28092C.
  - [11] S. Pirbadian *et al.*, “*Shewanella oneidensis* MR-1 nanowires are outer membrane and periplasmic extensions of the extracellular electron transport components,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 111, no. 35, pp. 12883–8, Sep. 2014, doi: 10.1073/pnas.1410551111.
  - [12] K. M. Leung *et al.*, “*Shewanella oneidensis* MR-1 bacterial nanowires exhibit p-type, tunable electronic behavior,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2407–2411, 2013, doi: 10.1021/nl400237p.
  - [13] M. Y. El-Naggar, Y. a Gorby, W. Xia, and K. H. Nealson, “The molecular density of states in bacterial nanowires,” *Biophys. J.*, vol. 95, no. 1, pp. L10–L12, 2008, doi: 10.1529/biophysj.108.134411.
  - [14] M. Sheliakina, A. B. Mostert, and P. Meredith, “An all-solid-state biocompatible ion-to-electron transducer for bioelectronics,” *Mater. Horizons*, vol. 5, no. 2, pp. 256–263, Mar. 2018, doi: 10.1039/c7mh00831g.
  - [15] A. B. Mostert, “Melanin, the What, the Why and the How: An Introductory Review for Materials Scientists Interested in Flexible and Versatile Polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 10, p. 1670, May 2021, doi: 10.3390/polym13101670.
  - [16] A. Kusoglu and A. Z. Weber, “New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, Feb. 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.6B00159/ASSET/IMAGES/ACS.CHEMREV.6B00159.SOCIAL.JPEG\_V03.
  - [17] J. P. Bothma, J. De Boor, U. Divakar, P. E. Schwenn, and P. Meredith, “Device-quality electrically conducting melanin thin films,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 3539–3542, Sep. 2008, doi: 10.1002/adma.200703141.
  - [18] Y. J. Kim, W. Wu, S. E. Chun, J. F. Whitacre, and C. J. Bettinger, “Biologically derived melanin electrodes in aqueous sodium-ion energy storage devices,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 110, no. 52, pp. 20912–20917, Dec. 2013, doi: 10.1073/pnas.1314345110.
  - [19] P. Kumar *et al.*, “Melanin-based flexible supercapacitors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 40, pp. 9516–9525, Oct. 2016, doi: 10.1039/c6tc03739a.
  - [20] F. Solano, “Melanin and melanin-related polymers as materials with biomedical and biotechnological applications— Cuttlefish ink and mussel foot proteins as inspired biomolecules,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 18, no. 7. MDPI AG, p. 1561, Jul. 18, 2017, doi: 10.3390/ijms18071561.
  - [21] R. M. Owens and G. G. Malliaras, “Organic electronics at the interface with biology,” *MRS Bull.*, vol. 35, no. 6, pp. 449–456, 2010, doi: 10.1557/mrs2010.583.

- [22] A. Grebenko *et al.*, “Impedance spectroscopy of single bacterial nanofilament reveals water-mediated charge transfer,” *PLoS One*, vol. 13, no. 1, pp. 1–17, 2018, doi: 10.1371/journal.pone.0191289.
- [23] J. Jumper and et al., “High Accuracy Protein Structure Prediction Using Deep Learning,” in *Fourteenth Critical Assessment of Techniques for Protein Structure Prediction*, 2020, pp. 22–24.
- [24] J. Smith, S. Cusack, B. Tidor, and M. Karplus, “Inelastic neutron scattering analysis of low-frequency motions in proteins: Harmonic and damped harmonic models of bovine pancreatic trypsin inhibitor,” *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 5, pp. 2974–2991, Aug. 1990, doi: 10.1063/1.458885.
- [25] J. Riesz, “The spectroscopic properties of melanin,” *Tese - Univ. Queensl.*, 2007.
- [26] A. B. Mostert, “Charge Transport Properties in Eumelanin: Probing the Effect of Hydration on the Ubiquitous Biomacromolecular Pigment via Conductivity,  $\mu$ SR and EPR Experiments.,” University of Queensland, 2010.
- [27] G. Acbas, K. a Niessen, E. H. Snell, and a G. Markelz, “Optical measurements of long-range protein vibrations,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3076, Jan. 2014, doi: 10.1038/ncomms4076.
- [28] A. Markelz, S. Whitmire, J. Hillebrecht, and R. Birge, “THz time domain spectroscopy of biomolecular conformational modes,” *Phys. Med. Biol.*, vol. 47, no. 21, pp. 3797–3805, Nov. 2002, doi: 10.1088/0031-9155/47/21/318.
- [29] Y. He, J.-Y. Chen, J. R. Knab, W. Zheng, and a G. Markelz, “Evidence of protein collective motions on the picosecond timescale.,” *Biophys. J.*, vol. 100, no. 4, pp. 1058–65, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.bpj.2010.12.3731.
- [30] R. J. Falconer and A. G. Markelz, “Terahertz Spectroscopic Analysis of Peptides and Proteins,” *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, vol. 33, no. 10, pp. 973–988, Jun. 2012, doi: 10.1007/s10762-012-9915-9.
- [31] T. Miyake and M. Rolandi, “Grotthuss mechanisms: From proton transport in proton wires to bioprotonic devices,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 28, no. 2. Institute of Physics Publishing, Jan. 20, 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/2/023001.
- [32] S. Khodadadi, S. Pawlus, and A. P. Sokolov, “Influence of hydration on protein dynamics: combining dielectric and neutron scattering spectroscopy data.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 45, pp. 14273–80, Nov. 2008, doi: 10.1021/jp8059807.
- [33] K. L. Ngai, S. Capaccioli, and A. Paciaroni, “Dynamics of hydrated proteins and bio-protectants: Caged dynamics,  $\beta$ -relaxation, and  $\alpha$ -relaxation.,” *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1861, pp. 3553–3563, May 2016, doi: 10.1016/j.bbagen.2016.04.027.
- [34] I. Popov, P. Ben Ishai, A. Khamzin, and Y. Feldman, “The mechanism of the dielectric relaxation in water,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 20, pp. 13941–13953, May 2016, doi: 10.1039/c6cp02195f.
- [35] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1979.
- [36] F. Garczarek, L. S. Brown, J. K. Lanyi, and K. Gerwert, “Proton binding within a membrane protein by a protonated water cluster,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 10, pp. 3633–3638, Mar. 2005, doi: 10.1073/pnas.0500421102.
- [37] D. I. Kolokolov, M. S. Kazantsev, M. V. Luzgin, H. Jobic, and A. G. Stepanov, “Characterization and dynamics of the different protonic species in hydrated 12-

- tungstophosphoric acid studied by  $^2\text{H}$  NMR,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 30023–30033, Dec. 2014, doi: 10.1021/jp510410k.
- [38] D. J. Liu, N. N. Haese, and T. Oka, “Infrared spectrum of the  $\nu_2$  vibration-inversion band of  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,” *J. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 12, pp. 5368–5372, 1984, doi: 10.1063/1.448620.
  - [39] E. S. Stoyanov, K. C. Kim, and C. A. Reed, “The nature of the  $\text{H}_3\text{O}^+$  hydronium ion in benzene and chlorinated hydrocarbon solvents. Conditions of existence and reinterpretation of infrared data,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 6, pp. 1948–1958, Feb. 2006, doi: 10.1021/ja0551335.
  - [40] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, and D. L. Sidebottom, “Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, no. 4, p. 046501, Apr. 2009, doi: 10.1088/0034-4885/72/4/046501.
  - [41] J. Lee and S.-H. Kim, “Water polygons in high-resolution protein crystal structures,” *PNAS*, vol. 18, no. 7, pp. 1370–1376, 2009, doi: 10.1002/pro.162.
  - [42] A. K. Jonscher, *Universal relaxation law*, Chelsea Di. London: Chelsea Dielectrics Press Ltd, 1995.
  - [43] B. Roling, C. Martiny, and S. Murugavel, “Ionic conduction in glass: new information on the interrelation between the ‘Jonscher behavior’ and the ‘nearly constant-loss behavior’ from broadband conductivity spectra,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 8, p. 085901, Aug. 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.085901.
  - [44] S. Perticaroli, J. D. Nickels, G. Ehlers, and A. P. Sokolov, “Rigidity, secondary structure, and the universality of the boson peak in proteins,” *Biophys. J.*, vol. 106, no. 12, pp. 2667–74, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.bpj.2014.05.009.
  - [45] D. J. Richardson *et al.*, “The ‘porin-cytochrome’ model for microbe-to-mineral electron transfer,” *Mol. Microbiol.*, vol. 85, no. 2, pp. 201–212, 2012, doi: 10.1111/j.1365-2958.2012.08088.x.
  - [46] K. A. Motovilov *et al.*, “Redox chemistry in the pigment eumelanin as a function of temperature using broadband dielectric spectroscopy,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 7, pp. 3857–3867, 2019, doi: 10.1039/C8RA09093A.
  - [47] K. A. Motovilov *et al.*, “Observation of dielectric universalities in albumin, cytochrome C and *Shewanella oneidensis* MR-1 extracellular matrix,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-15693-y.
  - [48] H. R. Zelsmann, “Temperature dependence of the optical constants for liquid  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  in the far IR region,” *J. Mol. Struct.*, vol. 350, no. 2, pp. 95–114, May 1995, doi: 10.1016/0022-2860(94)08471-S.
  - [49] H. J. Liebe, G. A. Hufford, and T. Manabe, “A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 THz,” *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, vol. 12, no. 7, pp. 659–675, Jul. 1991, doi: 10.1007/BF01008897.
  - [50] H. D. Downing and D. Williams, “Optical constants of water in the infrared,” *J. Geophys. Res.*, vol. 80, no. 12, pp. 1656–1661, Apr. 1975, doi: 10.1029/JC080i012p01656.
  - [51] Z. Gagkaeva *et al.*, “Infrared and Terahertz spectroscopy of conductive filaments produced by *Shewanella oneidensis* MR-1,” *J Biol Phys*, 2018, doi: 10.1007/s10867-018-9497-4.