

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Гришина Н. В., Тихонравов А. В. // Опт. и спектр. 1985. 58, № 1. С. 192.

Поступила в редакцию
25.04.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 1

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 547.962:538.955

ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ТРЕНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

В. П. Денисов, В. В. Мигулин, Ю. М. Петрусевич, О. П. Ревокатов

(кафедра физики низких температур)

Экспериментально обнаружено сильное влияние электростатических взаимодействий белок — вода на вязкость растворов биополимеров и время корреляции вращательного движения макромолекул. Исследована связь между этими параметрами.

Введение. Исследование динамики макромолекул биополимеров в растворе имеет большое значение для определения механизмов их взаимодействия с растворителем [1]. Такое взаимодействие во многом определяет кинетические характеристики растворов макромолекул. В связи с этим представляет интерес изучение влияния свойств биополимеров, определяющих степень их взаимодействия со средой, на их молекулярную подвижность.

Важным свойством биополимеров в водных растворах является наличие у них большого электрического заряда, энергия взаимодействия которого с дипольным моментом молекул воды может превышать тепловую. Это взаимодействие можно изучать, измеряя зависимость вязкости раствора и времен ЯМР-релаксации макромолекул при различных концентрациях ионов водорода (рН) в растворе, что позволяет определять связь макроскопических и молекулярных параметров между собой, а также их зависимость от заряда белка.

Методика эксперимента. В работе измерялись времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 ЯМР-релаксации протонов белков в растворе D_2O неселективным методом. Релаксационная кривая протонов белка, измеренная таким способом, состоит из трех компонент с интенсивностями 40%, 30 и 30%, которые соответствуют вкладам от протонов CH_2 -, CH - и CH_3 -групп белка. Известно [1, 2], что время релаксации большинства этих протонов (по крайней мере CH_2 - и CH -групп) определяется вращением макромолекулы как целого.

Для связи времен релаксации с временем вращательной корреляции макромолекул τ в данном случае можно взять соотношения Соломона—Бломбергена [3], в которых величина второго момента усреднена по всем протонам белка. При этом отношение T_1/T_2 зависит только от $x = (\omega\tau)^2$, где ω — частота ЯМР, и равно

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{12x^2 + 37x + 10}{2(8x + 5)}. \quad (1)$$

В области $\omega\tau \gg 1$ уравнение (1) позволяет однозначно определять τ по экспериментально измеренным T_1 и T_2 .

Скорость переориентации белковой макромолекулы в растворе определяется внутренним трением, которое она испытывает при вращении в вязкой среде. При этом время вращательной корреляции связано с коэффициентом вращательного трения ζ соотношением Дебая—Эйнштейна

$$\tau = \zeta / (6 kT). \quad (2)$$

В свою очередь величина ζ определяет увеличение макроскопической вязкости растворов η по отношению к вязкости чистой воды η_0 [4]:

$$\eta = \eta_0 + \zeta \nu N_A c / (6 M), \quad (3)$$

где ν — коэффициент, учитывающий форму макромолекулы, N_A — число Авогадро,

c — концентрация раствора (в г/см³), M — молекулярная масса белка. Таким образом, измерение макроскопической вязкости также дает возможность оценить величину τ для белков в растворе:

$$\tau = \frac{\eta_0 [\eta] \cdot M}{v k T N_A}, \quad (4)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c \eta_0}.$$

Для проведения измерений нами использовались растворы белка БСА фирмы «Serva» в D₂O и дистиллированной H₂O. Методика приготовления образцов с различными значениями pH описана в работе [5]. Растворы обладали малой ионной силой, при этом экранирование зарядов белка ионами не существенно.

Измерение времен релаксации проводилось на ЯМР-релаксметре «Minispec PC-20» фирмы «Bruker» на частоте резонанса протонов 20 МГц при $T=40^\circ\text{C}$. Для измерения T_1 использовался метод «инверсия—восстановление», для T_2 — метод Карра—Парселла—Мейбума—Гилла [6]. Времена релаксации, определяемые вращением макромолекулы как целого, находились из релаксационных кривых по методу работы [1]. Точность определения T_1 и T_2 составляла при этом $\sim 5\%$.

Измерения макроскопической вязкости растворов проводились при помощи разработанного авторами вибрационного резонансного вискозиметра, позволяющего измерять η в диапазоне (0,5—3) сП с точностью 0,01 сП. Значение характеристической вязкости находилось по наклону зависимости $\eta = \eta(c)$ в пределе $c \rightarrow 0$.

Результаты эксперимента и обсуждение. На рис. 1 приведена зависимость времени корреляции, определенного с помощью (1) по данным измерений ЯМР-релаксации T_1 и T_2 , от параметра pH раствора. Полученная pH-зависимость характеристической вязкости приведена на рис. 2. Измеренная ранее [4] величина $[\eta]$ равна 3,7 см³/г, что близко к значению $[\eta]$ в точке минимума нашей кривой.

Рис. 1. Зависимость времени вращательной корреляции макромолекул белка по данным ЯМР-релаксации (формула (1)) от параметра pH для 5%-го раствора БСА в D₂O при $T=40^\circ\text{C}$

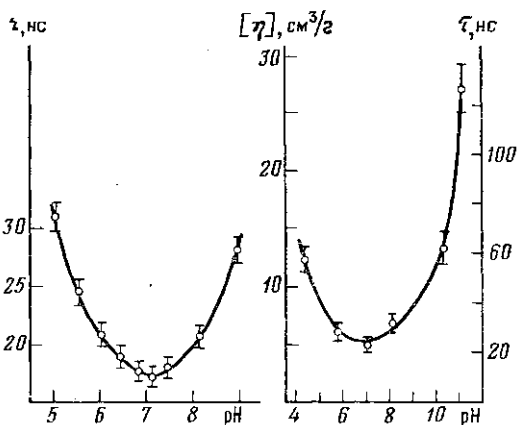


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ белка БСА в H₂O при $T=25^\circ\text{C}$ от параметра pH. На правой оси отложено время вращательной корреляции, соответствующее $[\eta]$ согласно формуле (4), где принято $v=6$

Из рис. 1 и 2 следует, что отношение $\tau/[\eta]$ практически постоянно во всем измеренном диапазоне pH, что подтверждает справедливость формулы (2). Следует отметить, что минимумы на рис. 1 и 2 не совпадают с изоэлектрической точкой исследуемого белка (pH 4,8) в отличие от времени трансляционной корреляции этих макромолекул, которое имеет минимум в изоэлектрической точке [7].

Полученную сильную зависимость τ и $[\eta]$ от pH можно объяснить, если предположить, что взаимодействие зарядов белка с водой приводит к уменьшению подвижности близлежащих к поверхности белка слоев воды в результате ее электрической поляризации. Это вызывает увеличение коэффициента вращательного трения макромолекулы ζ , а следовательно, и величин τ и $[\eta]$ в соответствии с формулами (2) и (3).

Таким образом, особенностью вращательного молекулярного трения в растворах биополимеров является его сильная зависимость от электростатических взаимодействий макромолекул с растворителем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Аксенов С. И. Связанная вода в дисперсных системах. М., 1980. [2] Федотов В. Д. // Молекулярная биология. 1983. 17. С. 493. [3] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. [4] Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. [5] Вострикова Н. Г., Денисов В. П., Петрусевиц Ю. М., Ревокатов О. П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1986. 27, № 5. С. 76. [6] Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М., 1986. [7] Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965.

Поступила в редакцию
06.06.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 1

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 621.315.592

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК α -Si:H С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА

И. А. Курова, Е. Н. Понарина

(кафедра физики полупроводников)

Излагаются результаты исследования закономерностей обнаруженного в пленках α -Si:H увеличения проводимости в электрических полях $E > 20$ В/см. Предложена модель эффекта.

Ранее нами сообщалось о наблюдении повышения проводимости пленки α -Si:H с большим содержанием водорода и планарным расположением контактов в слабых электрических полях [1]. Было сделано предположение о том, что эффект обусловлен монополярной инжекцией, возникающей вследствие образования двойного слоя у катода в результате дрейфа ионов водорода. В настоящей работе приводятся результаты дополнительных исследований и модель этого эффекта.

Исследовались пленки α -Si:H толщиной 0,5—0,7 мкм, выращенные на стеклянных подложках в ВЧ тлеющем разряде и содержащие 20—30 ат. % водорода. Концентрация водорода рассчитывалась по поглощению пленки в ИК области спектра [2]. Ширина запрещенной зоны определялась экстраполяцией до пересечения с осью абсцисс линейного участка зависимости величины $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от энергии фотонов $\hbar\omega$ и составляла для исследованных пленок 1,8—1,9 эВ. Измерения проводились в вакууме порядка 10^{-6} мм рт. ст. на образцах с планарным расположением контактов из Al на расстоянии $L=0,5$ —0,8 мм.

На рис. 1 показаны температурные зависимости темнового тока $j_T(T)$ одной из исследованных пленок после отжига при 440 К и после предварительного освещения белым светом в течение разного времени. Кривые 1, 2, 3 соответствуют среднему электрическому полю в пленке $E = v/L \leq 20$ В/см (состояние I). Для отожженных пленок энергия активации E_a составляла около 0,67 эВ (кривая 1), т. е. была близка к обычным значениям энергии активации проводимости нелегированных пленок α -Si:H после отжига. Видно, что темновой ток пленок уменьшается, а E_a возрастает до 0,87 эВ после предварительного освещения по мере увеличения его длительности (кривые 2, 3). Таким образом, наблюдается обычный эффект Стеблера—Вронского. При средней напряженности поля $E > 20$ В/см пленка переходит в стационарное состояние (II), соответствующее большему значению тока. Время перехода зависит от температуры пленки. Поскольку при низких температурах времена перехода в состояние II очень велики, то измерение температурных зависимостей стационарного темнового тока при разных напряженностях поля проводилось после перевода пленки в состояние II при высоких температурах (кривые 4—6). Все приведенные зависимости $j_T(T)$ воспроизводятся при многократном последующем нагревании и охлаждении пленки при постоянном напряжении. Это указывает на воспроизводимость и обратимость эффекта. Из рис. 1 видно, что в состоянии II ток тоже экспоненциально зависит от температуры. При этом энергия активации E_a , соответствующая данному напряжению, уменьшается до 0,3 эВ по мере его увеличения. При уменьшении напряжения до $E \leq 20$ В/см малая проводимость восстанавливается (переход в состояние I).