

OD FOTOCHÉMIE V KLASTRECH K OZONOVÉ DÍŘE

Výzkum ve skupině Dynamiky molekul a klastrů Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR se snaží studiem volných klastrů a nanočástic v molekulových paprscích odpovědět na některé základní otázky – ať již jde o praktické otázky související s chemií atmosféry, fotostabilitou biomolekul nebo o porozumění přírodě a dějům v ní na molekulární úrovni. Dlužno podotknout, že součástí experimentů je i teoretická interpretace výsledků, s níž nám pomáhají spolupracující skupiny v Česku i ve světě; v této souvislosti je třeba zdůraznit součinnost se skupinou Petra Slavička z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, jež realizuje teoretické výpočty k většině našich experimentů a náš výzkum stimuluje teoretickými předpověďmi.

Experimentální zařízení využívané ke studiu klastrů v molekulových paprscích, které je nejen jediné svého druhu u nás, ale poměrně ojedinělé i ve světovém měřítku, jsme do Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského přivezli v roce 2005 z Institutu Maxe Plancka v Göttingenu (viz AB 11/2005). Za téměř osm let od mého návratu ze zahraničí se laboratoř rozrostla o další přístroje i nové spolupracovníky a studenty, čímž vznikla skupina Dynamiky molekul a klastrů. Základním nástrojem výzkumu však nadále zůstává jedinečný, velice náročný a nákladný experiment postavený v Göttingenu. V laboratoři pracujeme na několika experimentech.

Molekulové paprsky, klastry a nanočástice

Jde o experiment s tzv. molekulovými paprsky: pomocí zařízení lze ve vakuu připravit paprsek jednotlivých molekul či klastrů, s nimiž provádíme různé experimenty (viz dále). Nejdříve ale ke klastrům – jde o soubory molekul, jež jsou vázány slabšími interakcemi, než jsou typické vazby v molekulách. O klastrech hovoříme již od dvojic vázaných molekul až po soubory desítek, tisíců i většího počtu částic. Větší klastry, které se skládají z několika desítek molekul, mají fyzické rozměry nanometrů – jde tedy o *nanočástice*. Z fundamentálního hlediska pro nás klastry představují nástroj, pomocí něhož

*Pohled
na experimentální
zařízení
pro výzkum
klastrů
a nanočástic
v molekulových
paprscích CLUB*



FOTO: STANISLAVA KYSELOVÁ - AKADEMICKÝ BULLETIN

můžeme studovat, jak se některé vlastnosti a procesy vyvíjejí od jednotlivých izolovaných molekul k makroskopickému materiálu. Jinými slovy, klastry nám umožňují pochopit makroskopické vlastnosti a procesy na molekulové úrovni.

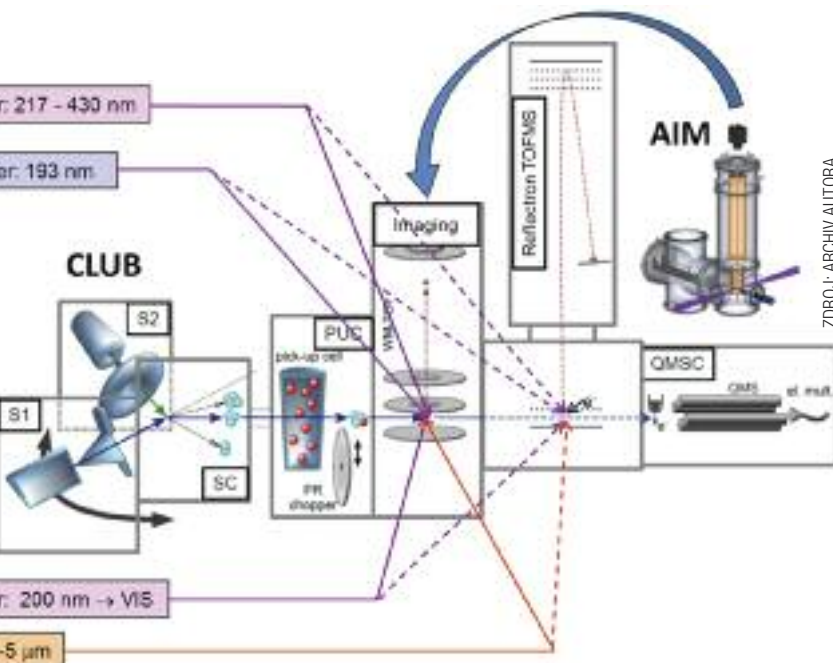
Jako příklad můžeme uvést fotochemii, kterou pomocí klastrů studujeme. Fotochemické procesy jsou v přírodě v makroskopických systémech silně ovlivněny či přímo řízeny okolními molekulami. Jaká je ale přesně úloha molekul solventu v daném procesu např. při stabilizaci biomolekul ozářených ultrafialovými (UV) fotony? Jaké jednotlivé elementární kroky po ozáření molekuly následují? Jakým způsobem se molekula rozpadá či zbavuje přebytečné energie a stabilizuje? Úlohu solventu v těchto procesech lze na molekulové úrovni studovat právě v klastrech, v nichž můžeme k fotochemickému systému přidávat molekuly solventu v principu jednu po druhé a pozorovat, jak se dané procesy mění. „Přidávání jednotlivých molekul“ je samozřejmě v experimentu dosti složité.

Povězte si ale něco o obecných vlastnostech klastrů. Jak jsme již zmínili, jde v pravém smyslu o nanočástice a sub-nanočástice; o těch je všeobecně známo, že mají nejrůznější jedinečné vlastnosti, jimiž se odlišují jak od jednotlivých molekul, tak i od makroskopických materiálů. Není třeba podrobně zmiňovat, kde lze tyto vlastnosti nanočástic využít v praxi: od materiálové chemie přes elektroniku až po farmakologii či kosmetiku – to se však týká nanočástic v makroskopických vzorcích. Co ale nanočástice, které letí izolované ve vakuu vstříc svému zániku v nějakém detektoru či vakuové vývěvě? Můžeme tyto částice k něčemu využít? Jistě – opět v základním výzkumu. Jeden příklad za všechny: velké heliové klastry, tzv. heliové nanokapíčky, si v molekulovém paprsku udržují konstantní velice nízkou teplotu asi 0,4 K. Když do nich vložíme jinou molekulu, odpařením He atomů se nanokapíčka a v ní i studovaná molekula zchladí opět na 0,4 K. V heliových klastrech tedy můžeme studovat molekuly a procesy při takto nízkých teplotách. Volné klastry a nanočástice tak kvůli unikátním vlastnostem mohou sloužit jako jakési „létající nanolaboratoře“, jak o nich někdy hovoříme.

Velice důležitý je i praktický význam klastrů. Systémy, jimž se věnujeme níže, jsou takové klastry a nanočástice, které se vyskytují v atmosféře a hrají primární roli v klíčových procesech, jako je např. vznik ozonové díry. Právě tyto systémy můžeme zkoumat v molekulových paprscích v naší laboratoři.

Experiment s molekulovými a laserovými paprsky

Než se rozepíšeme o konkrétních systémech, charakterizujme si naši aparaturu a některé experimenty, které na ní lze dělat. Přípravou klastrů se nebudeme blíže zabývat, uvedme jen, že je vyrábíme expanzí molekul plynu do vakua. Při tomto procesu se molekuly vzájemně



ZDROJ: ARCHIV AUTORA

srážejí, chladí na velmi nízké teploty řádu desítek Kelvínů a spojují se v klastry. Podmínkami expanze můžeme do určité míry řídit velikosti vznikajících klastrů. V další vakuové komoře lze klastry srážet s jinými molekulami či atomy. Například pružných srážek klastrů s atomy helia lze využít k výběru klastrů o určité velikosti. Naše aparatura, v současnosti asi jako jediná na světě, umožňuje výběr malých neutrálních klastrů v rozptylovém experimentu, který je ovšem náročný; většinou pracujeme spíše s většími klastry a nanočásticemi, pro něž nelze tuto metodu použít. Do klastrů, jež připravujeme, můžeme přidávat jiné molekuly: charakteristickým příkladem jsou velké klastry molekul vody (ledové nanočástice) s typickými atmosférickými polutanty, jako jsou molekuly chlorovodíku HCl. Takové „dopování“ klastrů lze provádět buď přímo při expanzi nebo zachycením molekul na klastř prolétávající komůrkou naplněnou daným plynem (např. HCl). Důležitým nástrojem na aparatuře je možnost měřit rychlost klastrů v paprsku.

Různorodé experimenty s klastry děláme v posledních třech vakuových komorách. V první lze molekuly v klastrech rozbít (disociovat) UV zářením. Pomocí nedávno zavedené metody tzv. iontového zobrazování získáme veškerou informaci o rychlostech fragmentů molekul po fotodisociaci a z ní se dozvíme, jak se fotodisociace v klastrech uskutečňuje. V další vakuové komoře analyzujeme složení klastrů prostřednictvím hmotnostního spektrometru podle doby průletu. Jde o známé zařízení, ale jedinečnými rysy našeho spektrometru je velmi vysoká rozlišovací schopnost spojená s možností měřit obrovské hmoty až po klastry složené z desítek tisíc molekul. Unikátní spektrometr, který jsme instalovali letos, navíc umožňuje ionizovat klastry jak fotony, tak elektrony s laditelnou energií. V poslední komoře aparatury se nachází kvadrupólový hmotnostní spektrometr, který opět slouží k detekci a analýze částic např. při měření rychlostí klastrů.

Kromě hlavní vakuové aparatury CLUB (z anglického CLUstr Beam) máme k dispozici i mnohem menší paprskovou aparaturu AIM (Apparatus for IMaging), kterou jsme postavili v naší pražské laboratoři. Původně sloužila k vývoji metody iontového zobrazování; v současnosti

Komplexní schéma vakuových aparatur CLUB a AIM a laserových systémů, které jsou k dispozici v laboratoři skupiny Dynamiky molekul a klastrů.

na ní touto metodou studujeme fotodisociaci molekul i malých klastrů.

Téměř celou zbývající část laboratoře vyplňuje několik laserových systémů: tři systémy v UV a viditelné oblasti záření a jeden laditelný v infračervené oblasti (IR); všechny lasery jsou pulzní s velmi vysokými výkony v pulzu. Disponujeme tedy arzenálem nástrojů, jimiž lze disociovat molekuly (UV), budít vibrace v molekulách (IR), disociovat vzbuzené molekuly (IR/UV), ionizovat molekuly multifotonovými rezonančními či neresonančními procesy (UV). Uvedené experimenty provádíme ve vakuových aparaturách CLUB a AIM, kde křížíme obvykle několik laserových paprsků s paprsky molekul a klastrů.

Atmosféricky relevantní systémy: klastry a ozonová díra

Časopis *The Journal of Chemical Physics* (2012, vol. 134, p. 034304) nedávno zveřejnil článek, v němž popisujeme, jak jsme v laboratorním experimentu měřili velikosti ledových nanočástic. Ve studii zmiňujeme možný dopad našich výsledků na atmosférické modely, což zřejmě redakci zaujalo a článek zařadila mezi tzv. „Research highlights“. Následovala krátká zpráva v tisku (*American Institute of Physics – AIP*) a zároveň se náš článek ocitl mezi dvaceti nejčtenějšími příspěvky zmíněného časopisu v měsících červenci a srpnu. Zpráva v AIP výsledky popularizovala a uvedla je do souvislosti s ozonovou dírou; přeložená a upravená do češtiny se objevila i na webových stránkách AV ČR – následně se jí chopila některá česká média a my se dozvěděli, že tým českých vědců změnil pohled na vznik ozonových děr. Podívejme se ve stručnosti, jak to ve skutečnosti s naším „objevem“ a ozonovou dírou vlastně je.

Stručně a zjednodušeně si řekněme, jak vzniká ozonová díra: stratosférický ozon je zásadní pro život na Zemi, protože pohlcuje sluneční UV záření, které může rozbít vazby v molekulách, z nichž se skládají živé organismy. Volné radikály – jako například atomy chloru – ničí ve stratosféře ozon řetězovou reakcí, kde Cl reaguje se dvěma molekulami ozonu O_3 a vytvoří molekulový kyslík O_2 ; z reakce opět vyjde Cl atom připravený ničit další molekuly ozonu. Tyto reakce se uskutečňují, dokud chlorový radikál nezreaguje s nějakou jinou molekulou. Chlor se do stratosféry dostává v podobě známých freonů, jimiž se plnily plechovky se spreji či agregáty ledniček a které mají

dobu života v atmosféře 50 až 100 let. Za tak dlouhý čas se mohou kvůli malé reaktivitě a nerozpustnosti dostat až do stratosféry, kde se uskuteční mnoho chemických a fotochemických procesů, jejichž výsledkem je onen chlorový atom ničící ozon. Ne všechny tyto procesy se dějí mezi molekulami v plynu; důležité jsou i reakce na povrchu ledových částic v takzvaných polárních stratosférických mracích (PSC). To je důvod, proč ozonová díra vzniká nad póly. Stratosféra je obecně velice „suchá“, neobsahuje mnoho molekul vody, a tak může voda kondenzovat a vytvořit mraky pouze v extrémně chladných oblastech stratosféry, tj. nad póly, zejména nad studenějším jižním. Na ledových částicích v těchto stratosférických mracích poté nastávají chemické procesy, v jejichž důsledku se do stratosféry uvolňují molekuly chloru, které UV fotony ze slunečního záření disociují (rozbíjejí) na Cl atomy, a řetězec ničení ozonu začíná. Dlužno podotknout, že jsme představili zjednodušený nástin nespočtu chemických procesů, k nimž ve stratosféře dochází a které ozon ničí.

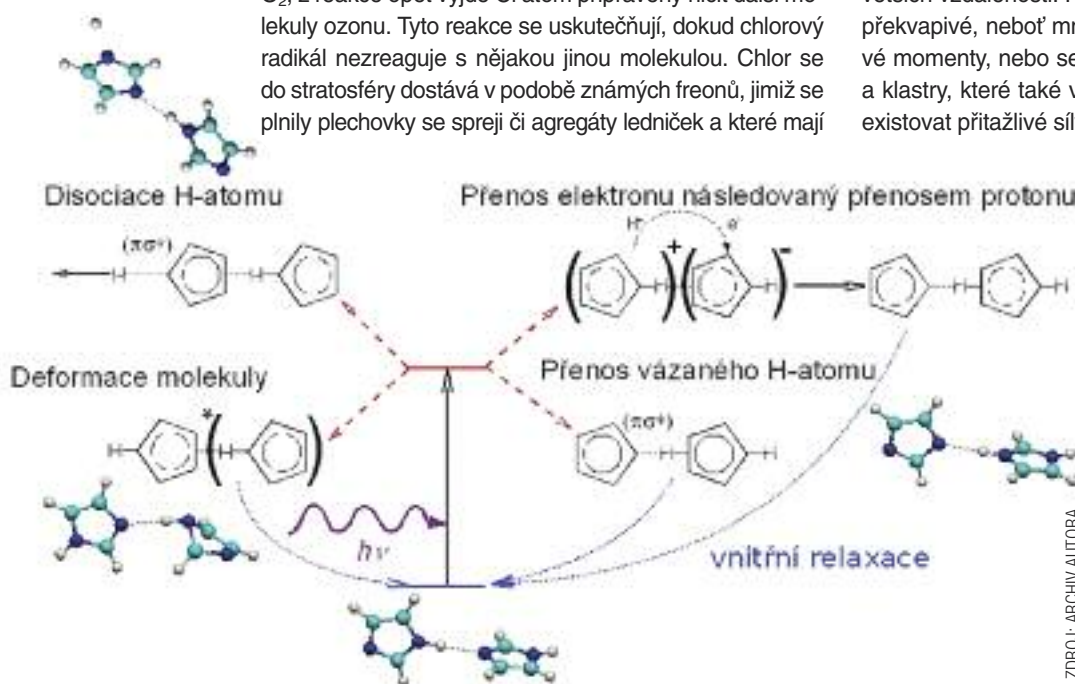
Ale zpět ze stratosféry do naší laboratoře. V experimentu jsme připravili klastry sestávající z několika set molekul vody, nechali jsme v paprsku srážet s molekulami různých plynů a měřili jejich rychlosti po srážkách. Ta se mění tím, jak na sebe klastry nabalují další a další molekuly plynu. Z měření rychlosti klastrů jsme byli schopni určit, jak „velké“ je zaznamenávají okolní molekuly. Jinými slovy, z jak velké části okolního prostoru jsou tyto klastry schopny „pochytat“ molekuly plynu.

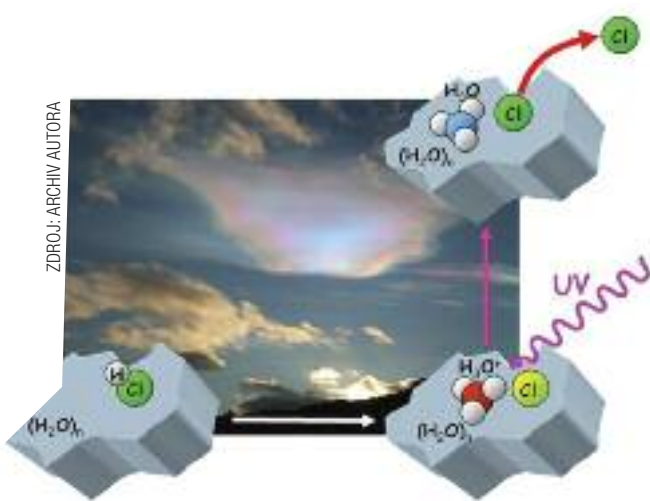
K tvorbě ozonové díry jsou zapotřebí ledové částice, jež v počátečním stadiu vznikají a rostou tak, že se molekuly vody (a další stratosférické molekuly) spojují a vytvářejí malé klastry, na něž se „nabalují“ další molekuly. Obdobné procesy vedou nejen ke vzniku stratosférických mraků, ale i k nukleaci běžných mraků v troposféře apod. Vědci takové procesy studují různými matematickými modely, v nichž jako parametry používají velikosti klastrů, aby simulovali proces růstu klastrů záchytem dalších molekul. Naše měření ukázala, že z pohledu molekul jsou klastry mnohem větší, než odpovídá jejich fyzické velikosti – zkrátka jsou ke klustru přitahovány z mnohem větších vzdáleností. Pro fyziky a chemiky to není zas tak překvapivé, neboť mnohé molekuly mají obecně dipólové momenty, nebo se dají polarizovat, a tudíž mezi nimi a klastry, které také vykazují dipólové momenty, mohou existovat přitažlivé síly. Tyto efekty se však v atmosférických modelech zanedbávají

v důsledku značné geometrické velikosti klastrů. Naše měření i teoretické simulace ovšem ukázaly, že efekty mohou být obrovské a mohly by měnit např. rychlost nukleace až řádově.

Takový je náš nejnovější výsledek, jemuž se dostalo trochu větší pozornosti vědecké komunity. Elementárními procesy souvisejícími s chemií

Fotochemické procesy studované v diméru molekul imidazolu





atmosféry se ovšem v naší laboratoři zabýváme od jejího založení. Jednu z prvních prací, kterou jsme uveřejnili, představovalo studium laserem vzbuzené fotodisociace molekul halogenvodíků na ledových nanočásticích. Rovněž v tomto případě jde o proces relevantní pro vznik ozonové díry, neboť se ledové částice s molekulami halogenvodíků (zejména HCl a v menší míře i HBr) vyskytují v polárních stratosférických mracích a k fotodisociaci adsorbovaných molekul dochází slunečním UV zářením. Jde o jeden z mnoha elementárních procesů ve stratosféře. V poslední době zkoumáme též fotochemii obávaných freonů v molekulové podobě i na ledových nanočásticích a další důležité stratosférické nanočástice, jež jsou směsí kyseliny dusičné a vody.

Fotostabilita základních stavebních jednotek biomolekul v klastrech

Další významnou oblastí výzkumu, která je od atmosférické chemie velmi vzdálená, a přesto ji můžeme studovat stejnými nástroji, je fotostabilita základních stavebních jednotek biomolekul.

Pohlížíme-li na život na úrovni jednotlivých molekul, může se jevit na první pohled nekonečně komplexní. Při bližším prozkoumání ale zjistíme, že se skládá z hrstky základních stavebních jednotek, jimiž jsou nepřilíš složité organické molekuly: např. veškerá genetická informace živých organismů je ukryta v DNA, která se skládá z posloupnosti pouhých čtyř bází nukleových kyselin; nesmírně různorodý svět proteinů tvoří jen asi 20 aminokyselin apod.

Lze si položit několik logických otázek... Proč si příroda vybrala právě těchto několik organických molekul, z nichž složila veškerý život na zemi? Co bylo evolučním mechanismem, který vyloučil všechny ostatní molekuly ze stavebnice, z níž byly poskládány živé organismy? Jedna z hypotéz nabízí jako řešení této hádanky stabilitu zvolených molekul vůči UV záření – tzv. fotostabilitu biomolekul.

Co však tento pojem znamená? Absorbací dopadajícího UV záření se biomolekula dostane do vzbuzeného stavu, v němž se může měnit její struktura, nebo se může rozpadat, případně chemicky reagovat s okolními molekulami. Kterýkoli z těchto procesů změni danou molekulu, tudíž i její funkci v biologickém organismu a molekula tak přestává fungovat jak má, což může poškodit celý organismus. Ze Slunce dopadá na Zemi značné množství UV záření, z nějž je naštěstí většina pohlcena v ozonové vrstvě ve stratosféře. V dobách,

kdy vznikl život, ale ještě ochranná vrstva ozonu ve stratosféře neexistovala a téměř veškeré UV záření dopadalo na povrch Země. Příroda si tedy při budování života musela vystačit s těmi nej(foto)stabilnějšími molekulami.

Jak lze tedy fotostabilitu molekul zajistit? Předně, excitovaný stav vzniklý absorpcí UV fotonu nesmí dlouho trvat. Čím déle molekula v tomto stavu setrvává, tím větší je pravděpodobnost jejího rozpadu nebo chemické reakce. Fotostabilní je tedy jen ta, pro niž existuje velmi rychlý mechanismus, který ji „zháší“ zpět do základního elektronického stavu. Molekula navíc musí být schopna se zbavit přebytečné energie, ať už svým přerozdělením v rámci různých stupňů volnosti jí samé, nebo předáním energie sousedním molekulám solventu.

Jaký je tedy mechanismus zhášení molekuly ze vzbuzeného stavu do elektronicky základního stavu? A jak dochází k disipaci energie? Na tyto důležité otázky se snažíme najít odpověď na molekulové úrovni i našimi experimenty. Velice detailní pohled na dynamiku vzbuzené molekuly na molekulové úrovni lze však zatím získat pouze pro relativně malé systémy – ještě menší než základní biomolekuly. Příkladem mohou být relativně jednoduché heteroaromatické molekuly, jako jsou pyrol, imidazol či pyrazol, které jsou si velice podobné. Řetězec čtyř takových modifikovaných pyrolových molekul uspořádaných do kruhu tvoří porfirin, který je základem mnoha biomolekul jako např. hemoglobin, chlorofyl atd. Detailní porozumění fotofyzice pyrolu a jemu podobných molekul v klastrech proto může napomoci najít odpovědi na obecné otázky fotostability biomolekul. ■

MICHAL FÁRNÍK,

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i.



FOTO: STANISLAVA KYSELOVÁ, AKADEMICKÝ BULLETIN

Poté, co získal doktorát v ÚFCH JH, pracoval současný vedoucí skupiny Dynamiky molekul a klastrů Michal Fárník v Institutu Maxe-Plancka v německém Göttingenu (1995–1998), pak tři roky v Joint Institute for Laboratory Astrophysics and Colorado University v Boulderu, USA; v roce 2002 se opět vrátil do Německa. V roce 2005 obdržel návratové stipendium AV ČR Fellowship J. E. Purkyně a začal působit ve svém domovském ústavu. Letos v červnu převzal od předsedy AV ČR Jiřího Drahoše vědecký titul DSc.