



Warszawa, 30 września 2015

Światło nie musi być (szybkim) zabójcą cząsteczek chemicznych

Cząsteczki chemiczne silnie oddziałujące ze światłem na ogół rozpadają się bardzo szybko. W Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie ustalono główny mechanizm sprzyjający tej destrukcji. Zdobyta wiedza pozwala wielokrotnie wydłużać fotostabilność cząsteczek, co ma znaczenie nie tylko dla metod pomiarowych stosowanych w badaniach laboratoryjnych, ale także dla producentów przedmiotów użytkowych, zwłaszcza wytwarzanych z barwionych polimerów.

Żywe kolory niedawno malowanej ściany blakną błyskawicznie. Plastikowy zraszacz do trawy nie nadaje się do użytku po zaledwie kilku miesiącach pracy. A w labie kolejny zły dzień: pomiary się nie udają, bo oświetlone laserem cząsteczki chemiczne rozpadają się za szybko. We wszystkich tych przypadkach czynnikiem odpowiedzialnym za rozpad cząsteczek jest światło. Czas tego rozpadu można będzie teraz znacząco wydłużyć – dzięki badaniom grupy naukowców z Instytutu Chemii Fizycznej PAN (IChF PAN) w Warszawie, kierowanej przez prof. dr. hab. Jacka Waluka. Badaczom udało się zidentyfikować główny mechanizm przyspieszający fotodestrukcję cząsteczek chemicznych.

„W naszym laboratorium obserwujemy pojedyncze cząsteczki chemiczne. Robimy to pod mikroskopem fluorescencyjnym, badając emitowane przez nie światło. Podstawowym problemem jest tu czas życia cząsteczek: nawet te uznawane za trwałe rozpadają się po paru, parunastu sekundach. Postanowiliśmy więc wydłużyć czas ich życia. Pierwszym krokiem ku temu celowi musiało być, naturalnie, zrozumienie głównego zjawiska odpowiedzialnego za destrukcję cząsteczek”, mówi prof. Waluk, jeden z autorów publikacji zamieszczonej w czasopiśmie „Journal of Physical Chemistry Letters”.

Aby pomiary były wiarygodne, należy zaobserwować od kilku do kilkudziesięciu tysięcy fotonów emitowanych przez cząsteczkę w procesie fluorescencji. Cząsteczka emituje fotony we wszystkich kierunkach, lecz rejestrowane są tylko te lecące ku detektorom. Oznacza to, że w czasie, w którym aparatura zarejestrowała kilkadziesiąt tysięcy fotonów, cząsteczka musiała wyemitować ich mniej więcej milion. W przypadku badanych w IChF PAN cząsteczek TDI (diimidu terylenu) wydajność kwantowa fluorescencji wynosi ok. 70%. Wynika stąd, że w trakcie pomiaru każda cząsteczka musiała pochłonąć prawie dwa miliony fotonów.

„Każda absorpcja fotonu powoduje, że cząsteczka przechodzi do stanu wzbudzonego, który na ogół zwiększa jej reaktywność, czyli zdolność do wchodzenia w reakcje chemiczne. Zatem każdy

pochłonięty foton przybliży cząsteczkę do jej własnej śmierci. Na ogół przyjmuje się, że cząsteczka jest fotostabilna, jeśli ma 50% szans na przeżycie po zaabsorbowaniu miliona fotonów. W naszych warunkach oznacza to, że możemy ją obserwować przez kilka sekund”, tłumaczy prof. Waluk.

Kluczem do wydłużenia fotostabilności cząsteczek okazała się analiza sposobu ich preparowania do obserwacji pod mikroskopem fluorescencyjnym. Procedura zaczyna się od przygotowania bardzo rozcieńczonego roztworu cząsteczek w rozpuszczonym polimerze. Kropelkę roztworu umieszcza się następnie na szkiełku mikroskopowym znajdującym się na wirującej tarczy. Wskutek rozwirowywania kropelka rozlewa się po powierzchni, a rozpuszczalnik odparowuje. Na szkiełku pozostaje cienka warstwa polimeru, grubości zaledwie 30 nanometrów, z uwięzionymi pojedynczymi cząsteczkami badanej substancji, które są rozmiaru około nanometra. Jeśli stężenie cząsteczek w początkowym roztworze zostało umiejętnie dobrane, pojedyncze cząsteczki do badań będą się znajdowały w warstewce polimeru w stosunkowo dużych odległościach od siebie, rzędu mikronów (gdyby ludzie byli rozmieszczeni z podobną gęstością, każdego dzieliłoby od sąsiada kilka kilometrów). Tak przygotowane szkiełko jest umieszczane pod mikroskopem, gdzie warstwę polimerową przemiata się wąską wiązką laserową o energii fali świetlnej dobranej w taki sposób, aby wzbudzała badane cząsteczki. Jeśli w oświetlonym miejscu pojawi się fluorescencja, najprawdopodobniej będzie pochodziła od pojedynczej cząsteczki analizowanego związku.

Z czym może wchodzić w reakcje pobudzona cząsteczka? Głównym podejrzanym od początku był tlen, który może się rozpuszczać w roztworach polimerów. Badacze przeanalizowali więc wpływ siedmiu polimerów na czas życia cząsteczek TDI, jednak nie wykryli powiązania między zdolnością do lepszego rozpuszczania tlenu a przyspieszoną fotodestrukcją TDI. Korelacja pojawiła się dopiero wtedy, gdy przyjrzano się, jaki wpływ na badane cząsteczki ma szybkość przenikania tlenu przez warstwę polimeru. Tu różnice były znaczące: polimery, przez które tlen przenikał wolno, wyraźnie wydłużały fotostabilność cząsteczek. Rekordowy polimer – okazał się nim popularny polichlorek winylu – potrafił zwiększyć czas życia cząsteczek nawet stukrotnie. Zaobserwowano także wydłużanie się tego czasu wraz z wiekiem polimeru. Był to kolejny argument przemawiający za kluczową rolą tlenu, wiadomo bowiem, że przez starsze polimery tlen przenika wolniej.

„Jesteśmy przekonani, że za przyspieszoną fotodestrukcję naszych cząsteczek odpowiada nie samo oddziaływanie cząsteczki ze światłem, a jej reakcje z tlenem. Cząsteczka po wzbudzeniu przechodzi do stanu fachowo określanego jako trypletowy. W tym stanie może przyłączyć trypletowy tlen, w stanie podstawowym. Tlen ulega wzbudzeniu, przechodzi do stanu singletowego, a singletowy tlen to wyjątkowo żarłoczne chemiczne indywiduum, błyskawicznie wchodzące w reakcje ze wszystkim w pobliżu”, wyjaśnia prof. Waluk.

Wyniki grupy z IChF PAN, otrzymane dzięki finansowaniu z grantu Narodowego Centrum Nauki, mają szerokie znaczenie praktyczne. Zastosowane w laboratoriach, pozwolą zwiększyć możliwości badania pojedynczych cząsteczek chemicznych metodami fluorescencyjnymi, co było istotnym wyzwaniem od ponad 20 lat. Zrozumienie mechanizmu fotodestrukcji cząsteczek przyda się też wszędzie tam, gdzie obiekty użytkowe są wytwarzane z udziałem polimerów i barwników. Dobór odpowiednich polimerów, utrudniających migrację tlenu, może bowiem znacząco wydłużyć żywotność barwników i czas eksploatacji przedmiotu.

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

KONTAKT:

prof. dr hab. **Jacek Waluk**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel. +48 22 3433332
email: jwaluk@ichf.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

„In Search for the Best Environment for Single Molecule Studies: Photostability of Single Terrylenediimide Molecules in Various Polymer Matrices”; H. Piwoński, A. Sokołowski, J. Waluk; Journal of Physical Chemistry Letters 2015, 6 (13), pp 2477–2482;
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01060

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ichf.edu.pl/>

Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>

Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

ICHF150930b_fot01s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2015/09/ICHF150930b_fot01.jpg

Fotostabilność cząsteczek chemicznych zawieszonych w polimerze można wydłużyć ograniczając ich kontakt z tlenem, odkryli naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (ICHF PAN) w Warszawie. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)