

Abstract: Polish

Niniejsza rozprawa dotyczy czynników kontrolujących absorpcję dwufotonową (2PA) w protonowanych zasadach Schiffa retinalu oraz w rodopsynie bydlęcej. W badaniach wykorzystano metody chemii kwantowej oraz podejście mechaniki kwantowej/mechaniki molekularnej (QM/MM).

W pierwszej części obliczenia przybliżoną metodą sprzężonych klastrow trzeciego rzędu (CC3) wykorzystano do wyznaczenia referencyjnych energii wzbudzenia, sił przejść dwufotonowych oraz przekrojów czynnych 2PA dla zredukowanych modeli retinalu. Następnie względem tych wyników oceniono metody sprzężonych klastrow niższego rzędu oraz teorię funkcjonału gęstości zależną od czasu (TD-DFT). Przybliżona metoda sprzężonych klastrow drugiego rzędu (CC2) odtwarzała główne trendy dla niższych stanów wzbudzonych przy znacznie niższym koszcie obliczeniowym, jednak była mniej wiarygodna dla blisko położonych wyższych stanów. Spośród badanych funkcjonałów CAM-B3LYP i BHandHLYP zapewniały najlepszy ogólny opis niskoenergetycznych właściwości elektronowych i optycznych. Opis wyższych stanów wzbudzonych był trudniejszy, ponieważ ich wartości 2PA silnie zależały od kolejności stanów oraz efektów bliskorezonansowych.

Wpływ struktury retinalu zbadano następnie dla siedmiu modeli protonowanej zasady Schiffa 11-cis-retinalu, różniących się wzorem metylacji wzdłuż łańcucha polienowego. Niewielkie zmiany liczby i położenia grup metylowych wyraźnie wpływały na odpowiedź dwufotonową stanu S_1 . Zmiany te powiązano głównie z energiami wzbudzenia, momentami dipolowymi przejść oraz redystrybucją ładunku wywołaną wzbudzeniem. Model dwustanowy poprawnie odtwarzał względne trendy uzyskane z pełnych obliczeń odpowiedzi kwadratowej, lecz zawyżał bezwzględne wartości 2PA.

W ostatniej części rodopsynę bydlęcą zbadano za pomocą obliczeń QM/MM z osadzeniem polaryzacyjnym. Przeanalizowano dziesięć struktur z trajektorii dynamiki molekularnej oraz cztery wielkości obszaru QM. Wzbudzenie S_1 i jego właściwości jednofotonowe były stosunkowo mało wrażliwe na próbkowanie konfiguracyjne i wielkość obszaru QM. Wyższe stany wzbudzone oraz ich właściwości 2PA silniej zależały od środowiska białkowego, konfiguracji układu, zagęszczenia poziomów energetycznych oraz efektów bliskorezonansowych.

Praca dostarcza danych referencyjnych CC3 dla modeli retinalu, ocenia mniej kosztowne metody struktury elektronowej, pokazuje wpływ metylacji wzdłuż łańcucha polienowego na 2PA oraz analizuje wpływ środowiska białkowego za pomocą metod QM/MM z osadzeniem polaryzacyjnym. Wyniki dostarczają również praktycznych wskazówek dla przyszłych badań, wskazując, które mniej kosztowne metody mogą odtwarzać główne trendy

jakościowe oraz w których przypadkach konieczne jest zastosowanie dokładniejszych metod.