

Tytuł rozprawy: Computer-aided design of two-photon-absorbing organic chromophores

Autor: Lizaveta Petrusevich

Promotorzy: Dr Robert Zaleśny, Dr Josep M. Luis

Dziedzina nauki: Dziedzina nauk ścisłych i przyrodniczych

Dyscyplina naukowa: Nauki chemiczne

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska poświęcona jest projektowaniu, z wykorzystaniem metod obliczeniowych, sond fluorescencyjnych o właściwościach dwufotonowych odpowiednich do zastosowań w bioobrazowaniu. Powszechne wykorzystanie bioobrazowania w diagnostyce medycznej pociąga za sobą konieczność projektowania i syntezy nowych sond fluorescencyjnych, co stanowiło motywację dla badań, których wyniki znalazły się w rozprawie kandydatki. Badania przedstawione w rozprawie dotyczyły dwóch głównych wątków: *i*) projektowania nowych sond o znaczących wartościach przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową oraz *ii*) rozwoju w pełni nieempirycznego protokołu wydajnych symulacji absorpcyjnych widm elektronowych z uwzględnieniem struktury oscylacyjnej pasm. Do badań zostały wybrane tetrakoordynacyjne kompleksy organoboronowe, które cechują się znakomitymi właściwościami fotofizycznymi, niską cytotoksycznością i dobrą rozpuszczalnością, tj. spełniają kryteria do przyszłych zastosowań w bioobrazowaniu. Znajomość relacji pomiędzy właściwościami optycznymi, a strukturą molekularną stanowi solidną podstawę racjonalnego projektowania nowych barwników o pożądanym właściwościach.

Rozprawa doktorska wnosi wkład w badania relacji “struktura–aktywność” dzięki wnikliwej analizie przeprowadzonej dla czterech grup tetrakoordynacyjnych kompleksów organoboronowych. Badania o których mowa zostały przeprowadzone we współpracy z grupami doświadczalnymi i pomogły wyjaśnić zaobserwowane różnice w wydajności procesu absorpcji dwufotonowej dla analizowanych związków. Obliczenia intensywności przejść dwufotonowych zostały wykonane w oparciu o teorię sprzężonych klastrów (wykorzystując model CC2), a efekty rozpuszczalnikowe zostały ujęte za pomocą osadzania elektrostatycznego. W celu analizy źródeł nieliniowej optycznej aktywności wykorzystany został uogólniony model wielostanowy, który pozwolił na dekompozycję intensywności przejść dwufotonowych na przyczynki pochodzące od parametrów określających strukturę elektronową. Całość przeprowadzonych badań przyczyniła się do zrozumienia relacji pomiędzy strukturą chemiczną badanych związków a strukturą absorpcyjnych widm dwufotonowych.

Pasma w doświadczalnie rejestrowanych jedno- oraz dwufotonowych elektronowych widmach absorpcyjnych wykazują często bogatą strukturę. Ich poprawna interpretacja wymaga w licznych przypadkach uwzględnienia struktury oscylacyjnej podczas symulacji. Niemniej jednak gruntowna ocena wiarygodności metod opisu struktury oscylacyjnej pasm w elektronowych widmach absorpcyjnych nie została przeprowadzona dla wystarczająco dużego zbioru cząsteczek o rozmiarach odpowiadających badanym w pracy barwnikom fluorescencyjnym. W celu uzupełnienia tej luki w pracy wykonano analizę dokładności przewidywań struktury oscylacyjnej pasm wysymulowanych w oparciu o kilka najpopularniejszych metod. Symulacje o których mowa wykonano dla ponad dwudziestu kompleksów organoboronowych. Porównanie wyników symulacji z danymi doświadczalnymi pozwoliło sformułować wniosek, że tzw. metody “wertykalne” są bardziej wiarygodne niż metody “adiabatyczne”. Ponadto w pracy wykonano analizę porównawczą funkcjonałów korelacyjno-wymiennych stosowanych w obrębie teorii funkcjonału gęstości zależnej od czasu i wskazano te najbardziej wiarygodne dla symulacji struktury oscylacyjnej pasm w absorpcyjnych widmach elektronowych. Rozprawa doktorska zawiera również pionierską analizę wpływu anharmoniczności mechanicznej na strukturę pasm w widmach elektronowych kompleksów organoboronowych, która pokazała, że poprawki anharmoniczne do czynników Francka-Condon mogą poprawić zgodność teorii z eksperymentem. W rozprawie porównano również modele wyznaczania poszerzenia niejednorodnego dla przejść elektronowych dla cząsteczek w roztworach. Wykorzystanie metod uczenia maszynowego i propozycja nowej postaci macierzy kulombowskiej (tzw. “odcisku molekularnego”) pozwoliły obniżyć koszt obliczeniowy 50-krotnie przy zachowaniu znaczącej dokładności (błąd poniżej 5% dla poszerzenia niejednorodnego).

Całość przedstawionych w rozprawie doktorskiej rezultatów stanowi znaczący krok w stronę rozwoju protokołów obliczeniowych pozwalających na wiarygodne i wydajne przewidywania właściwości fotofizycznych barwników organicznych.