

A. Cel badawczy projektu

Właściwość chemicznych, w tym tych powszechnie używanych przez człowieka jako leki, materiały, barwniki, tworzywa sztuczne itp. wynika z ich struktury chemicznej danej cząsteczki. Zależność struktura-właściwość nie jest oczywista, a jej badanie stanowi trzon wielu gałęzi nauk ścisłych i przyrodniczych. Wymiernym efektem tego typu badań są np. nowe materiały i leki zaprojektowane w oparciu o metody modelowania molekularnego. Jednym z przykładów praktycznego zastosowania tego podejścia jest Kaptopril, lek stosowany przy nadciśnieniu i niewydolności serca. Innym przykładem jest modelowanie struktur złożonych: tworzenia się kryształów z pojedynczych cząsteczek, zachowania się molekuł na powierzchni metali, czy też związania się łańcucha aminokwasów do konkretnej postaci – struktury trzeciorzędowej białka pełniąc go rolę w organizmie. Tego typu sukcesy nauki pozwalają nam wierzyć, że sprzyjone ze sobą rozwój metod badawczych chemii obliczeniowej i wzrost mocy komputerów HPC (High-Performance Computers) w przyczynieniu do inwencji badaczy doprowadzą do nowego, szerszego spojrzenia na procesy biegnące na poziomie molekularnym. Przedstawiony projekt jest spójną propozycją stworzenia i przetestowania nowej metodologii i zastosowania jej do opisu wybranych jedno-, dwu- i trójpierniczych związków aromatycznych z wiązaniem wodorowymi. Bezpośrednim celem badawczym projektu jest rozwinięcie metodologii umożliwiającej opis wpływu kwantowych efektów jądrowych na właściwości molekularne w stanach wzbudzonych, a następnie zastosowanie tej i innych metod do uzyskania szczegółowego opisu właściwości molekularnych spójnego zbioru molekuł posiadających dwa lub trzy skondensowane pierścienie aromatyczne. Wśród badanych cząsteczek znalazły się: (i) pochodne jedno- i dwupierścieniowe zawierające wewnątrz cząsteczki wiązania wodorowe o ciekawych cechach dynamiki protonu w mostku (np. hydroksychinony i N-tlenki), (ii) pochodne dwupierścieniowe z wiązaniem wodorowym, w tym „gabryki protonowe”, czyli cząsteczki o bardzo dużym powinowactwie do protonów, „wyłapujące” jony H^+ z otoczenia, (iii) pochodne trójpiernicze głównie, ale nie wyłącznie z wiązaniem wodorowym, np. fenantroliny i benzo[h]chinoliny, wśród których znajdują się związki o możliwych zastosowaniach praktycznych: barwniki, luminofory stosowane w diodach OLED itp. Jeśli to będzie wskazane, po przebadaniu podstawowego zbioru wybranych związków, badania poszerzone zostaną również o ich analogi, tak aby otrzymane wyniki pozwoliły na wyliczenie jak najbardziej szczegółowych wniosków, użytecznych przy projektowaniu nowych związków

o potencjalnym praktycznym zastosowaniu w chemii materiałowej i biomedycznej. Analogi związków proponowane będą zgodnie ze znanymi w fizykochemii organicznej regułami dotyczącymi działania (wpływu) podstawników na właściwość cząsteczki, np. efekty indukcyjne, rezonansowe i steryczne (do ilościowego opisu takich efektów służą specjalne parametry, np. stała Hammetta czy Tafta). Badane układy należą do grupy związków aromatycznych, czyli takich, w których główną rolę odgrywa delokalizacja elektronów typu π w obszarze pierścienia i spełnianie reguł Hückla. Badanie aromatyczności tych układów za pomocą odpowiednich kryteriów (indeksy geometryczne – np. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA), elektrony – np. Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) czy wynikające z delokalizacji elektronów w ramach metody Atoms in Molecules) jest cząstkowym celem projektu. Ważnym celem badawczym jest zbadanie dynamiki cząsteczek w pikosekundowej skali czasu za pomocą metod dynamiki molekularnej *ab initio*, tj. opartej na mechanice kwantowej. Trajektorie („historie życia” cząsteczki) pozwolą nam na określenie, jak zachowuje się dana molekula w stanie podstawowym oraz w stanach wzbudzonych, wynikających z absorpcji energii promienistej (fotonu) przez układ. Kolejnym celem badawczym jest poznanie, w jaki sposób stan skupienia i wynikające z otoczenia cząsteczki wpływają na jej właściwość. Realizacja tego celu wymaga zatem przeprowadzenia symulacji w fazie gazowej (izolowana cząsteczka), w rozpuszczalniku i w ciele stałym.

B. Badania w ramach projektu

Badania nad zbiorem cząsteczek opisanym w poprzednim akapicie będą prowadzone w elektronowym stanie podstawowym i stanach wzbudzonych, z wykorzystaniem znanych schematów statycznych i dynamiki molekularnej *ab initio* – dwóch grup metod chemii obliczeniowej dających komplementarne, wzajemnie się uzupełniające opisy zjawisk zachodzących na poziomie molekularnym. Badania zostaną wzbogacone o element deweloperski: rozwinięcie metody uwzględniania efektów kwantowych dla wybranych drgań cząsteczki w elektronowym stanie wzbudzonym. Oprócz tego, nacisk zostanie położony na aplikacje już znanych, ale stosunkowo nowych metod obliczeniowych, takich jak np. metadynamika, kwantyzacja ruchów jądrowych (PIMD, metoda *snapshot-envelope*), dynamika stanów wzbudzonych (*surface hopping* oraz TDDFT-BOMD), które pozwolą na dokładniejszy opis nie tylko parametrów metrycznych, ale także spektroskopowych i energetycznych. Analizowane będzie zjawisko przeniesienia protonu i związane z nim konsekwencje na poziomie molekularnym, przede wszystkim przeniesienie protonu indukowane wzbudzeniem elektronowym (ESIPT). Badania będą również fotodynamika - ewolucja parametrów metrycznych pod wpływem wzbudzenia elektronowego.

Obliczenia kwantowo-chemiczne zostaną podzielone na kilka etapów. Etap pierwszy to testowanie protokołów obliczeniowych i rozwinięcie metodologii opisu wpływu kwantowych efektów jądrowych na właściwości molekularne w stanach wzbudzonych – rozszerzenie metody *snapshot-envelope*, nad którą autorzy grantu wcześniej pracowali. W części rozwojowej tego etapu użyte zostaną wybrane cząsteczki, prostsze w budowie od pozostałych, spełniające rolę „wzorców” – będą to cząsteczki znane wnioskodawcom z ich wcześniejszych prac. Etap drugi to opis parametrów metrycznych, energetycznych i struktury elektronowej w oparciu o metody statyczne. Etap trzeci to zastosowanie metod dynamiki molekularnej (*ab initio*) w różnych formalizmach. Dwa ostatnie etapy obejmują całość planowanego zbioru cząsteczek.

Statyczny kwantowo-chemiczny opis parametrów metrycznych i struktury elektronowej w stanie podstawowym, oparty zostanie na metodach korelacyjnych *post-Hartree-Fock*, tj. MP2 i referencyjna, bardzo dokładna, ale wymagająca znacznego nakładu mocy obliczeniowych, metoda CCSD(T), oraz na teorii funkcjonału gęstości (DFT) w wersji tradycyjnej i z poprawkami dyspersyjnymi. Obliczenia stanów wzbudzonych zostaną wykonane stosując metody CC2 i TDDFT. Do opisu zarówno topologii molekuł, jak również ich struktury elektronowej zostaną zastosowane teorie *Natural Bond Orbitals* (NBO) i *Atoms in Molecules* (AIM).

Schematy dynamiki molekularnej *ab initio* (CPMD, BOMD) pozwolą na dokładną analizę zachowania parametrów metrycznych, struktury elektronowej (orbitale Wanniera) i sygnatur spektroskopowych w stanie podstawowym. Dynamika molekularna z całkowaniem po trajektoriach (PIMD) pozwoli opisać kwantyzację ruchów jądrowych. Schemat *snapshot-envelope* oparty na trajektorii dynamiki molekularnej *ab initio* posłuży do opisu efektów kwantowych w wybranym drganiu normalnym i wylączenia potencjału efektywnej siły (Pmf) odpowiadającej cęgie energii swobodnej, natomiast metoda metadynamiki umożliwi efektywne

przeszukanie przestrzeni fazowej układu. Przeszukania powierzchni energii swobodnej zarówno metod *snapshot-envelope* jak i metadynamik pozwol na skonstruowanie dwuwymiarowych powierzchni energii (2D Pmf) z uwzgl dnieniem minimów lokalnych i ró norodno ci zmian konformacyjnych w cz steczkach. Własno ci dynamiczne w stanie wzbudzonym zostaną przeanalizowane metod *surface hopping*, TDDFT-BOMD oraz *now metod zaproponowan w ramach projektu*.

C. Powody podj cia tematyki badawczej

Tematyka, nad któr pracujemy przez ostatnich kilka lat dotyczy cz steczek, które oprócz posiadania takich charakterystycznych cech jak obecno skondensowanych pier cieni i wewn trzcz steczkowych wi za wodorowych, wykazuj łatwo modulowania położenia protonu w mostku wodorowym i fotoaktywno . Cechy te pozwalaj widzie w tych zwi zkach podstawowe elementy składowe układów stosowanych w „urz dzeniach molekularnych” o szerokim zastosowaniu zarówno w medycynie, jak i chemii materiałowej. Dlatego rezultaty otrzymane w ramach obecnego projektu dostarcz narz dzi do dalszych bada obliczeniowych fotodynamiki złożonych układów molekularnych, w tym barwników, przeł czników wzbudzanych światłem, zwi zków stosowanych w terapiach fotodynamicznych. Oprócz tej motywacji, autorom przy wieca te ciekawo badawcza zwi zana z niewyja nionymi właciwościami aromatycznych połączeń wielopier cieniowych (wszak samo połączenie aromatyczne ci jest przedmiotem dysput naukowych). Wi zanie wodorowe stanowi za główn siłę napędową tworzenia si krysztalów molekularnych i dopiero od niedawna jest przez badaczy racjonalnie wykorzystywane do tworzenia samoorganizuj cych si struktur. Badane układy stwarzaj mo liwo obserwacji całej gamy różnego rodzaju oddziaływań, od silnych wi za wodorowych do słabych sił dyspersyjnych, a wszystkie one wpływaj na stabilizację struktur tworzonych w krysztalach molekularnych. Na koniec warto wspomnieć o motywacji „warsztatowej”: testowanie i przesuwanie granic dokładno ci i wiarygodno ci stosowanych metod i procedur jest nieodzownym elementem pracy badacza, zwłaszcza gdy – jak w niniejszym projekcie – jednym z celów jest wyprowadzenie stosownych algorytmów tworz cych now metod badawczych (opis kwantowych efektów j drowych w elektronowym stanie wzbudzonym cz steczki).