

Popularnonaukowe streszczenie projektu

W ostatnich latach dał się zaobserwować znaczący wzrost zainteresowania poszukiwaniem nowych materiałów o dużych przekrojach czynnych na absorpcję wielofotonową. Badania w tym obszarze skupiają się głównie na analizie procesu absorpcji dwufotonowej, który jest również przedmiotem niniejszego projektu. Zjawisko absorpcji dwufotonowej zostało przewidziane w oparciu o rozważania teoretyczne w latach 30-tych ubiegłego wieku przez Marię Göppert-Mayer i potrzebnych było trzech dekad na eksperymentalne potwierdzenie, które stało się możliwe dzięki wynalezieniu laserów. Od tego czasu pojawiły się niezwykle interesujące zastosowania tego zjawiska, obejmujące m.in.: i/ analizę przejść wzbronionych w układach centrosymetrycznych, ii/ rejestrację widm z dużą rozdzielczością, dzięki wyeliminowaniu poszerzenia dopplerowskiego, iii/ trójwymiarowy zapis informacji, iv/ mikrofabrykację czy też v/ bioobrazowanie. Szeroka paleta potencjalnych zastosowań zachęciła liczne zespoły doświadczalne do syntezy nowych związków chemicznych i gruntownej charakterystyki ich właściwości fotofizycznych. Wysiłkom tym towarzyszył rozwój teorii i metod obliczeniowych, umożliwiając w ten sposób badania metodami chemii kwantowej zjawiska absorpcji dwufotonowej dla układów molekularnych. W rezultacie, w ostatniej dekadzie powstała znacząca liczba publikacji poświęcona racjonalnemu projektowaniu nowych wydajnych dwufotonowych absorberów z wykorzystaniem symulacji komputerowych, a narzędzia teoretyczne stanowią dziś nieodłączny element badań. Pomimo licznych sukcesów obliczeniowych metod chemii kwantowej w analizie relacji *struktura chemiczna–nieliniowa absorpcja*, standardowe protokoły obliczeniowe wykorzystywane w symulacjach widm dwukwantowych mają kilka ograniczeń: i/ efekty wibracyjne są w znakomitej większości przypadków zaniechane, ii/ wciąż brak metod wyznaczania poprawek anharmonicznych, iii/ poszerzenia pasm absorpcyjnych dla cząsteczek w roztworach lub otoczeniach białkowych są dobierane empirycznie, iv/ najczęstszy wybór metody do obliczeń – teoria funkcjonałów gęstości – niesie ze sobą znaczące błędy wyznaczania intensywności przejść dwukwantowych i/lub położenia pasm. Powyższe ograniczenia utrudniają dogłębną analizę zjawiska absorpcji dwukwantowej i analizę subtelnych efektów mających wpływ na pozycję i kształt pasm w rejestrowanych widmach.

Niniejszy projekt ma na celu usunięcie większości z powyższych ograniczeń poprzez rozwój złożonego protokołu komputerowych symulacji absorpcyjnych elektronowych widm dwukwantowych z uwzględnieniem struktury oscylacyjnej pasm dla cząsteczek w roztworach i otoczeniach białkowych. W celu poprawienia dokładności i rozszerzenia możliwości dostępnych obecnie podejść o analizę nowych efektów, w trakcie realizacji projektu zostanie zaproponowana nowa metoda wyznaczania struktury oscylacyjnej pasm z uwzględnieniem anharmoniczności elektrycznej i mechanicznej oraz nowe podejście do dokładnego wyznaczania poszerzenia niejednorodnego dla cząsteczek w roztworach i otoczeniach białkowych. Potencjał nowej metody zostanie zaprezentowany poprzez jej zastosowanie do symulacji jedno- i dwukwantowych widm absorpcyjnych dla barwników fluorescencyjnych o potencjalnych zastosowaniach w bioobrazowaniu.