dr hab. Michał Andrzej Kochman

Hybrydowe symulacje widm absorpcji czasowo-rozdzielczej

Reakcje fotochemiczne, czyli reakcje chemiczne wywoływane przez działanie światła, zachodzą na Ziemi wszędzie tam, gdzie dociera promieniowanie słoneczne, począwszy od atmosfery, aż po kilkaset metrów wgłąb wód oceanicznych. Jedną z najważniejszych metod badania tych procesów w warunkach laboratoryjnych jest spektroskopia absorpcji czasowo-rozdzielczej (ang. transient absorption, TA). W metodzie tej pierwszy puls laserowy (tzw. pompa) zapoczątkowuje w próbce reakcję fotochemiczną, a drugi puls (sonda) bada jej przebieg. Widma TA są z reguły trudne w interpretacji, co stwarza konieczność wykorzystania w ich analizie danych zaczerpniętych z symulacji komputerowych. Przewidywanie widm TA dużych cząsteczek chemicznych stanowi jednak wielkie wyzwanie dla chemików-teoretyków.

W zgłoszonym projekcie podejmę powyższy problem poprzez opracowanie nowego, hybrydowego algorytmu modelowania komputerowego widm TA w duchu metod ab initio, tzn. bez posiłkowania się danymi doświadczalnymi. Innowacją w moim algorytmie jest to, że dwa główne etapy symulacji będą wykonywane różnymi metodami kwantowomechanicznymi. Rozwiązanie to stanowi optymalny kompromis między kosztem wykonania symulacji w sensie zużycia czasu komputerowego, a jej dokładnością (realizmem). Zaprojektowana przeze mnie metoda zostanie zaimplementowana w programie komputerowym, który udostępnię innym badaczom na zasadzie wolnego i otwartego oprogramowania.

Ponadto, w ramach projektu zastosuję rozwiniętą przeze mnie metodę, aby znaleźć odpowiedzi na pewne nierozwiązane dotąd zagadnienia w fotochemii. Pierwszym z nich jest fotofizyka sond fluorescencyjnych opartych o połączenie dwóch pierścieni aromatycznych “mostem” acetylenowym. Związki te mają potencjalne zastosowanie jako sondy fluorescencyjne do oznaczania blaszek beta-amyloidowych – złogów białka, których odkładanie się w mózgu związane jest z chorobą Alzheimera. Niestety, niewiele wiadomo o własnościach stanów wzbudzonych tych sond fluorescencyjnych. We ramach wnioskowanego projektu, zastosuję metodę hybrydową, aby powiązać dostępne dane doświadczalne z wynikami obliczeń. W ten sposób wyjaśnię mechanizm, w jaki związki te oddziałują z blaszkami beta-amyloidowymi.

Drugim problemem, który wezmę na warsztat, jest fotochemia nitronaftalenów. Związki te występują w środowisku naturalnym jako produkty spalania, i są silnie szkodliwe dla zdrowia człowieka (mają działanie rakotwórcze i mutagenne). Zainteresowanie ich fotochemią bierze się stąd, że za ich usuwanie ze środowiska odpowiada głównie promieniowanie słoneczne. Pomimo tego, że proces ten stanowi od dawna przedmiot badań, jego przebieg do tej pory nie został zadowalająco wyjaśniony. We wnioskowanym projekcie będę modelował widma TA tych związków przy użyciu metody hybrydowej. Na tej podstawie wyjaśnię kontrowersje dotyczące ich reakcji fotochemicznych.