

Symulacje nieadiabatycznej dynamiki molekularnej dla modelowych fotoprzełączników z rodziny diaryletenów

Mikołaj Martyka

Kierownik: **dr Joanna Jankowska**

Diaryleteny (DAE) to rodzina fotoprzełączników molekularnych o doskonałych właściwościach fotofizycznych, czemu zawdzięczają swoją popularność jako jednostki sterujące w nowych technologiach i urządzeniach molekularnych [1]. Mimo wielu badań zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych, pewne fundamentalne pytania dotyczące ich mechanizmu działania pozostają bez odpowiedzi od wielu lat.

W tej pracy, po raz pierwszy, przeprowadzono symulacje nieadiabatycznej dynamiki molekularnej (NAMD) dla dwóch pełnowymiarowych pochodnych diaryletenowych: **BT** oraz **DMP2**, różniących się diametralnie wydajnością kwantową foto-cyklorewersji (otwierania pierścienia). Zastosowana do opisu struktury elektronowej pół-empiryczna metoda ODM2/MRCI [2] pozwoliła na dokładny opis stanów wzbudzonych tak dużego i złożonego układu, jakim są cząsteczki DAE.

W przypadku **BT** [3] otrzymane wydajności kwantowe wykazują bardzo dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi [4]. Przeprowadzone symulacje pozwoliły także na wyciągnięcie szeregu innych mechanistycznych wniosków dotyczących tego fotoprzełącznika oraz potwierdziły nasze hipotezy postawione na podstawie obliczeń statycznych [5]. Rozbieżność pomiędzy wynikami eksperymentalnymi a symulowanymi wydajnościami kwantowymi dla **DMP2** zainspirowała nas do poszukiwania nieuwzględnionych w symulacjach NAMD procesów mogących obniżyć wydajność kwantową procesu cyklorewersji. W tym kontekście rozważono proces *intersystem crossing* do stanu trypletowego T_1 , jako alternatywny kanał deaktywacji **DMP2-CF**. Obliczono sprzężenie spin-orbita dla prawdopodobnych konformacji w tym fotoprociesie, uwzględniając w sposób dynamiczny efekty wibronowe, a także oceniono szybkość procesu ISC na podstawie teorii Marcusa-Husha.

Literatura:

- [1] Irie M., Fukaminato T., Matsuda K., Kobatake S., Chem. Rev., 2014, 114, 12174.
- [2] Dral P. O., Xin W., Thiel W., J. Chem. Theory Comput., 15, 1743.
- [3] Martyka M., Jankowska J., J. Photochem. Photobiol. A, 438, 114513
- [4] Honick C. R., Gavin P., Young J., Tovar J., Bragg A., Phys. Chem. Chem. Phys., 22, 3314
- [5] Jankowska J., Martyka M., Michalski M., J. Chem. Phys., 154, 204305