

Závěrečná zpráva projektu specifického výzkumu na r. 2012 – zakázka 2131.

Název projektu: Emisní a absorpční spektra prstencových molekulárních systémů

Specifikace řešitelského týmu:

Odpovědný řešitel: Mgr. Milan Horák, IČ: 27408, K-DR-TFY

Studenti doktorského studia na PdF UHK: Mgr. Milan Horák, IČ: 27408, K-DR-TFY

Školitel doktoranda: Doc. RNDr. Pavel Heřman, Dr.

Celková částka přidělené dotace: 59000 Kč

Stručný popis postupu při řešení projektu:

Okruh problémů řešených v tomto projektu náleží k základnímu teoretickému výzkumu optických vlastností molekulárních nanoagregátů, které hrají důležitou roli v biologických procesech a při vývoji zařízení na molekulární úrovni. K nejstudovanějším systémům tohoto typu patří pro svou relativní jednoduchost a symetrii fotosyntetické anténní systémy purpurových bakterií. Pochopení principů, kterými se řídí fotosyntetické systémy, může přispět k vývoji velmi efektivních zařízení k zachycování a přeměně světelné energie [1-3].

Některé z problémů diskutovaných v poslední době (viz návrh projektu):

a) vliv dynamického nepořádku – koherentní a nekoherentní režim přenosu excitonu

K popisu vlivu interakce excitonu s fononovou lázní (dynamický nepořádek) na fyzikální vlastnosti je nutno celý systém rozdělit na dvě části – relevantní subsystém a zbytek (lázeň). Síla interakce mezi excitonem a fonony rozhoduje o tom, která část celého systému tvoří relevantní subsystém. Mimo případu čistě nekoherentního přenosu, ve kterém je možno pro popis časového vývoje pravděpodobnosti obsazení jednotlivých míst použít Pauliho řídicí rovnice (PME), je nutno používat velmi komplikované rovnice pro excitonovou matici hustoty (popř. jiné ekvivalentní metody), aby bylo možno zahrnout nejen pravděpodobnosti obsazení, ale i fázové vztahy dané nediagonálními maticovými elementy.

b) vliv diagonálního a nediagonálního statického nepořádku na lokalizaci (delokalizaci) elektronových stavů

Interakce s prostředím probíhá na různých časových škálách. Pokud tato interakce probíhá na časové škále řádově mnohem delší, než odpovídá časovému vývoji relevantního subsystému, můžeme tuto interakci modelovat pomocí statického nepořádku. Existuje několik modelů statického nepořádku (nekorelovaný a korelovaný nepořádek v lok. excitačních energiích, nekorelovaný a korelovaný nepořádek v transfer integrálech související s fluktuacemi poloh jednotlivých pigmentů a orientací dipólových momentů). Přítomnost statického nepořádku má podstatný vliv na lokalizaci elektronových stavů, a tím i na optické vlastnosti.

c) optické vlastnosti individuálních nanosystémů – single molecule spectroscopy (SMS)

Nepořádek v molekulárních agregátech často maskuje detaily ve stacionárních optických spektrech, zvláště při nízkých teplotách. Jedna z cest, jak eliminovat tuto komplikaci, je aplikace techniky SMS, při které jsou měřena fluorescenční excitační spektra individuálních komplexů při velice nízké teplotě.

d) jiné typy molekulárních agregátů

Přítomnost silné intramolekulární interakce v dendrimerech a jiných větvičích se makromolekulách iniciovala výzkum přenosu energie v těchto systémech a pokusy o vývoj nových optických materiálů.

Geometrická struktura komplexu LH2 z anténního systému purpurové bakterie *Rhodospseudomonas acidophila* je známa do velkých detailů (např. [4]). Jsou známy struktury dalších bakteriálních komplexů (LH1, LH3, LH4). Tyto prstence se liší počtem pigmentů, symetrií, uspořádáním dipólových momentů, silou vazby mezi jednotlivými pigmenty atd. (např.[5]).

Cíle projektu:

Projekt, který navázal na projekty specifického výzkumu z předchozích let 2006 – 2011, si kladl za cíl pokračovat ve studiu anténních systémů a zaměřit se především na světlosběrný komplex LH4 z purpurové bakterie *Rhodobacter sphaeroides* s osmičetnou symetrií a jiným uspořádáním (téměř radiálním) dipólových momentů a studovat stacionární fluorescenční a absorpční spektra za přítomnosti jak statického, tak dynamického nepořádku.

Výstupem z projektu měly být příspěvky na dvou z následujících mezinárodních konferencí (popř. na jiné vhodné konferenci):

- 14th WSEAS International Conference on MATHEMATICAL & COMPUTATIONAL METHODS in SCIENCE & ENGINEERING (MACMESE '12), Malta, September 7-9, 2012
- European Conference of Computer Science (ECCS '12), Paris, France, December 2-4, 2012
- The 6th EUROPEAN COMPUTING CONFERENCE (ECC '12), Prague, Czech Republic, September 24-26, 2012
- Conference on Computational Physics (CCP2012), October 14-18, 2012, Kobe, Japan
- The 10th International Conference on Excitonic processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials, July 1-6, 2012, Groningen, the Netherlands
- The 2nd International Conference on Advanced Communications and Computation - INFOCOMP 2012, October 21 - 26, 2012, Venice, Italy

Postup práce:

Za spolupráce doktoranda M. Horáka a bývalého doktoranda D. Zapletala byly provedeny výpočty fluorescenčních a absorpčních spekter pro prstencový systém LH4 (osmičetná symetrie, radiální uspořádání dipólových momentů), a to za přítomnosti jak dynamického, tak i statického nepořádku (publikační výstup [i]). Dále jsme se zabývali lokalizací a delokalizací excitonových stavů a souvislostí s tvarem a polohou spektra (publikační výstupy [ii,iii]). Výsledky získané v roce 2012 pro komplex LH4 jsme porovnali s našimi výsledky pro komplex LH2 získanými v předchozích letech.

Pro výpočty byl užit model, který užívá hamiltonián, omezující se v transferintegrálech (interakčních energiích mezi molekulami) na nejbližší sousedy. Dynamický nepořádek (interakce s fononovou lázní) byl předpokládán lokální (tj. pouze v lokálních excitačních energiích) a zcela nekorelovaný (každý pigment má svoji vlastní fononovou lázeň nezávislou na ostatních a tyto lázně mají pro všechny pigmenty stejné vlastnosti).

V našich výpočtech jsme uvažovali Kühnův model spektrální hustoty fononů. Dále byly uvažovány dva typy nekorelovaného statického nepořádku:

- a) Gaussovský nepořádek v lokálních excitačních energiích,

b) Gaussovský nepořádek v transfer integrálech (interakčních energiích molekul),

Pro výpočet fluorescence byla použita Mukamelova metoda [6,7].

Pro charakterizaci lokalizace (delokalizace) jednotlivých excitonových stavů a stacionárního stavu byla použita veličina

$$PR_k = \sum_{i=1}^n (c_i^k)^4, \quad \langle PR \rangle = \frac{\sum_{k=1}^n PR_k \exp\left(\frac{\varepsilon_k}{kT}\right)}{\sum_{k=1}^n \exp\left(\frac{\varepsilon_k}{kT}\right)},$$

kde c_i^k jsou koeficienty v rozvoji excitonové vlnové funkce do lokální báze a ε_k jsou excitační energie a T teplota.

[1] R. van Grondelle, and V. I. Novoderezhkin, Phys.Chem. Chem. Phys., 8 (2006) 793.

[2] R. J. Cogdell, A. Gall, J. Koehler, Quartely Reviews of Biophysics 39 (2006) 227.

[3] H. van Amerongen, L. Valkunas, and R. van Grondelle, Photosynthetic excitons, World Scientific (2000).

[4] G. McDermott, S.M. Prince, A.A. Freer, A.M. Hawthornthwaite-Lawless, M.Z. Papiz, R.J. Cogdell, N.W. Issacs, Nature 374 (1995) 517.

[5] N. Hartigan, H.A. Tharia, F. Sweeney, A.M. Lawless, M.Z. Papiz, Biophys. J. 82 (2002) 963.

[6] S. Mukamel, Principles of nonlinear optical spectroscopy, Oxford University Press, New York, 1995.

[7] W. M. Zhang, T. Meier, V. Chernyak, S. Mukamel, J. Chem. Phys. 108 (1998) 7763.

Splnění kontrolovatelných výsledků řešení:

V projektu byly plánovány jako výstupy 2 články ve sbornících z konferencí uvedených výše. Reálně vznikly na základě řešení projektu 3 publikace. Článek v časopise (Scopus) [i] již prošel recenzním řízením a bude publikován pravděpodobně na začátku roku 2013. Článek ve sborníku z konference MACMESE 2012 [ii] i článek v časopise IJMCS (Scopus) [iii] jsou již vydány a zadány v OBD.

[i] HORÁK, M.; HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D. Modeling of Emission Spectra for Molecular Rings - LH2 and LH4 Complexes. *Physics Procedia*, prošlo recenzním řízením, v tisku.
ISSN: 1875-3892.

[ii] HORÁK, M.; HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D. Computer simulation of spectra for molecular ring: LH4 – localization of exciton states. In: *Advances in Mathematical and Computational Methods, Proceedings of the 14th WSEAS International Conference on Mathematical and Computational Methods in Science and Engineering (MACMESE'12)*, Sliema, Malta, September 7-9, 2012. WSEAS Press, 2012, p. 97 - 102.
ISBN: 978-1-61804-117-3.

[iii] HORÁK, M.; HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D. Simulation of molecular ring emission spectra - LH4 complex: localization of exciton states and dynamics. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulations*, Vol. 7(1), 2013, p. 85-93.
ISSN: 1998-0159.

Hospodaření:

	Plán:	Skutečnost:
Osobní náklady	6000	7615,-
Materiálové náklady	3000	10459,-
Další náklady	27000	23909,26
Cestovné	22000	17060,-
Navýšení rozpočtu	1000	
Celkem	59000	59043,26

Rozpočet projektu byl přečerpán o 43,26 Kč.

Podrobný rozpočet výdajů:

a) osobní náklady a jejich stručné zdůvodnění

odměna pro řešitele - studenta (dohoda o provedení práce) s odvody	5000,-	Kč
symbolická odměna pro školitele s odvody	1000,-	Kč
<u>Zákonné odvody</u>	<u>1615,-</u>	<u>Kč</u>
	7615,-	Kč

Odměna byla vyplacena řešiteli a školiteli.

b) stipendia a jejich stručné zdůvodnění - nebyla plánována ani vyplácena

c) materiálové náklady a jejich stručné zdůvodnění

kancelářský materiál	6144,-	Kč
inkoustové náplně do tiskárny	2924,-	Kč
<u>externí disk</u>	<u>1391,-</u>	<u>Kč</u>
Materiálové náklady celkem	10459,-	Kč

Materiálové náklady zahrnují inkoustové náplně do barevné inkoustové tiskárny, další kancelářský materiál a externí disk na ukládání dat.

d) další náklady a jejich stručné zdůvodnění

konferenční poplatek SSC2012	9691,90	Kč
konferenční poplatek MACMESE2012	13736,25	Kč
kurzové ztráty	480,91	Kč
<u>haléřové vyrovnání</u>	<u>0,20</u>	<u>Kč</u>
Další náklady celkem	23909,26	Kč

Další náklady souvisejí s účastí na dvou konferencích, SSC2012 a MACMESE2012 (konferenční poplatky), zahrnují také kurzové ztráty a haléřové vyrovnání.

e) náklady nebo výdaje na služby a jejich stručné zdůvodnění – nebyly plánovány ani čerpány

f) doplňkové (režijní) náklady nebo výdaje v souladu s příslušným řídicím aktem UHK - nebyly plánovány ani čerpány

g) cestovné a jeho stručné zdůvodnění

Cestovné zahraniční:

letenka MACMESE2012 Malta	6220,-	Kč
<u>další cestovní náklady MACMESE2012</u>	<u>10107,-</u>	<u>Kč</u>
Cestovné zahraniční celkem	16327,-	Kč

Cestovné domácí

<u>2x Pardubice a zpět (vlastní auto)</u>	<u>733,-</u>	<u>Kč</u>
Cestovné celkem	17060,-	Kč

Výdaje na cestovné souvisejí s účastí na konferenci MACMESE2012 (letenky, ubytování, diety atd.) a s cestami řešitele ke konzultacím s D. Zapletalem (Univerzita Pardubice).

Další konference – SSC2012-se konala v Pardubicích, takže cestovní náklady na tuto konferenci nebyly účtovány.

Přílohy:

- a) kopie publikačních výstupů [i – iii]
- b) výpis z OBD
- c) Výsledovka z ekonomického informačního systému Magion – vyúčtování dotace

2.1.2013
