

Závěrečná zpráva projektu specifického výzkumu

zakázka č. 2104

Název projektu: Modelování optických vlastností molekulárních systémů

Odpovědný řešitel: doc. RNDr. Pavel Heřman, Dr.

Studenti doktorského studia na UHK: Mgr. Dominik Miškář

Studenti magisterského studia na PŘF UHK: Andrea Svitáková (Hladíková)

Další výzkumní pracovníci: doc. RNDr. Jan Kříž, Ph.D., školitel doktoranda

Celková částka přidělené dotace: 35010 Kč

Stručný popis postupu při řešení projektu (max. 2 strany).

Okruh problémů náleží k základnímu teoretickému výzkumu optických vlastností molekulárních nanoagregátů, které hrají důležitou roli v biologických procesech a při vývoji zařízení na molekulární úrovni, projekt je pokračováním projektů z let 2007–2018. K nejstudovanějším systémům tohoto typu patří fotosyntetické anténní systémy purpurových bakterií, a to z důvodů relativní jednoduchosti těchto antén a jejich pravidelné geometrické struktury. Studium těchto systémů může pomoci k objasnění principů efektivního přenosu energie v těchto systémech a k lepšimu pochopení celého procesu fotosyntézy. Mohlo by též v budoucnosti přispět k vývoji syntetických anténních zařízení použitelných k efektivnímu zachycování a přenosu světelné energie.

Nejlépe prostudovanými systémy jsou periferní světlosběrné komplexy LH2 z anténního systému purpurové bakterie *Rhodoblastus (Rbl.) acidophilus* (původní označení *Rhodopseudomonas (Rps.) acidophila*) a komplex LH4 z bakterie *Rhodobacter (Rbc.) sphaeroides*. Jsou známy i struktury dalších bakteriálních komplexů (LH1 – *Rbl. acidophilus*, LH3 – *Rbc. sphaeroides*, atd.). Jednotlivé typy komplexů se liší počtem bakteriochlorofylů, symetrií (např. LH2 – devíticetná symetrie, LH4 – osmičetná symetrie), uspořádáním dipólových momentů (LH2 – tečné uspořádání vzhledem k prstenci, LH4 – radiální uspořádání), atd. Na přenos energie v těchto systémech má velký vliv prostředí (proteiny, na které jsou bakteriochlorofyly navázány atd.). Fluktuace, které probíhají na mnohem delší časové škále než přenos energie, je možno modelovat pomocí tzv. statického nepořádku, rychlé fluktuace pomocí dynamického nepořádku – interakce s fononovou lázní. Fluktuace prostředí se velice výrazně projevují i v optických vlastnostech těchto systémů.

V posledních letech byly řešeny tyto důležité problémy:

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 se pro popis časového vývoje pravděpodobnosti obsazení jednotlivých míst používají Pauliho řídicí rovnice (PME), je

nutno používat velmi komplikované rovnice pro excitonovou matici hustoty (popř. jiné ekvivalentní metody), neboť na časový vývoj systému mají vliv nejen pravděpodobnosti obsazení (diagonální maticové elementy matice hustoty), ale i fázové vztahy dané nediagonálními maticovými elementy. Dosavadní publikované výsledky zahrnují diagonální exciton-fononovou vazbu.

b) vliv diagonálního a různých typů 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, a to buď korelovaného (např. eliptická deformace prstence), nebo nekorelovaného. Existuje několik modelů nekorelovaného statického nepořádku, např. gaussovský nepořádek v lokálních excitačních energiích, gaussovský nepořádek ve výměnných integrálech, nepořádek v geometrii prstence - fluktuace poloh jednotlivých pigmentů a orientací dipólových momentů (to je opět nepořádek ve výměnných integrálech, ale pro různé typy geometrického nepořádku mají fluktuace výměnných integrálů různá (negaussovská) rozdělení), atd. Některé typy nepořádku již byly použity v simulacích z předchozích let. Přítomnost statického nepořádku má podstatný vliv na lokalizaci elektronových stavů, a tím i na optické vlastnosti.

c) přenos energie v jiných typech molekulárních agregátů

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

V letošním roce jsme pokračovali v modelování optických spekter prstencových molekulárních světlosběrných systémů purpurových bakterií, a to systémů s několika prstenci, a ve zkoumání statistických vlastností příslušných hamiltoniánů. Diplomantka dále počítala v rámci projektu spektra jednoduchých molekulárních systémů. Výsledky svých výpočtů pak použila v diplomové práci.

1. modelovali jsme absorpční a stacionární fluorescenční spektra kompletního komplexu LH4, který v našem modelu obsahuje všechny tři prstence (hlavní prstenec B_{α} - B_{β} a prstence B800-1, B800-1), tj. celkem 32 molekul. Jako vstupní údaj pro výpočet spekter je nutno znát geometrické uspořádání celého systému, tj. polohy jednotlivých bakteriochlorofylů a orientace jejich dipólových momentů. To bylo spočteno ze známých hodnot interakčních energií mezi nejbližšími sousedy. Výsledky jsme porovnali s našimi předchozími výsledky pro samostatný prstenec B_{α} - B_{β} . Bylo zjištěno, že u systému bez nepořádku významně přispívá ke spektru pouze čtvrtina vlastních stavů systému (u kompletního LH4 je to 8 stavů z 32, u samotného prstence B_{α} - B_{β} jsou to 4 stavy ze 16). Každý z těchto stavů je dvakrát degenerovaný. Za přítomnosti statického nepořádku začínají ke spektru přispívat i ostatní vlastní stavy v závislosti na síle nepořádku.
2. Diplomantka počítala v rámci projektu spektra lineárních a cirkulárních systémů, které sestávají z malého počtu molekul (2-5).

Splnění cílů řešení a přínos projektu.

Byla namodelována absorpční a stacionární fluorescenční spektra komplexu LH4 při použití modelu obsahujícího všechny tři prstence. Na výpočtech a přípravě článku se podílel doktorand. Článek obsahující výsledky byl odeslán do časopisu International Journal of Modern Physics B (J_{imp}).

Diplomantka dále spočetla absorpční a stacionární fluorescenční spektra jednoduchých lineárních a cirkulárních molekulárních systémů obsahujících 2 až 5 molekul. Výsledky jejich výpočtů jsou obsaženy v diplomové práci, která byla úspěšně obhájena v červnu 2019. Cíle projektu tedy byly splněny a výsledky mohou být použity pro další výzkum v této oblasti.

Splnění kontrolovatelných výsledků řešení.

1. Byl plánován jeden článek J_{imp} . Skutečnost je taková, že do časopisu International Journal of Modern Physics B (J_{imp}) byl zaslán následující článek:

[1] Heřman, P.; Zapletal, D: Modelling of Spectral Profiles of Molecular Systems - Light Harvesting Complex LH4. International Journal of Modern Physics B.

Článek byl bohužel z časopisu vrácen s komentářem, že za velice dlouhou dobu redakce nedostala od recenzentů ani jeden posudek. Předpokládáme, že článek bude uplatněn v jiném časopise a publikován v roce 2021.

2. Byla naplánována 1 obhájená diplomová práce. Diplomantka Andrea Svitáková obhájila v rámci projektu diplomovou práci:

[2] Svitáková, A.: Modelování optických vlastností jednoduchých molekulárních systémů. Diplomová práce, 2019.

Po publikování článku [1] bude skutečnost souhlasit s plánem.

Tab. 1 Sumář výstupů řešení projektu

Typ výstupu	1. rok	2. rok	3. rok	Poznámka
Hodnocené výstupy projektu				
Jimp (databáze WoS)	1			článek bude uplatněn v jiném časopise
Jsc (databáze Scopus)				
B (recenzovaná odborná kniha) ^{1*}				
C (kapitola v recenzované odborné knize)*				
D (článek ve sborníku ve WoS, Scopus)				
P (patent)				
Počet výsledků	1			
Nehodnocené výstupy projektu				
Počet obhájených dizertačních prací				
Počet obhájených diplomových prací	1			
Počet výsledků	1			

Datum: 30.11.2020

Podpis odpovědného řešitele:

* Pouze renomovaná nakladatelství Elsevier, Springer, Bentham apod.