

Závěrečná zpráva projektu specifického výzkumu – zakázka 2116.

Název projektu: Optické vlastnosti a transport energie v prstencových molekulárních systémech

Specifikace řešitelského týmu:

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

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: 90000 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 – 2010, si kladl za cíl pokračovat ve studiu anténních systémů LH2 s devítičetnou symetrií a téměř tečným uspořádáním dipólových momentů a studovat stacionární fluorescenční spektrum za přítomnosti jak statického, tak dynamického nepořádku.

Výstupem z projektu měly být příspěvky na dvou z následujících mezinárodních konferencí:

- The 11th WSEAS International Conference on SYSTEMS THEORY AND SCIENTIFIC COMPUTATION (ISTASC '11),
- The 9th International Conference on Computational Methods in Science and Engineering ICCMSE 2011,
- The 13th WSEAS International Conference on MATHEMATICAL and COMPUTATIONAL METHODS in SCIENCE and ENGINEERING (MACMESE '11), popřípadě na jiné vhodné konferenci, pokud se taková objeví.

Postup práce:

Za spolupráce doktoranda M. Horáka a bývalého doktoranda D. Zapletala byly provedeny výpočty fluorescenčních spekter pro prstencový systém LH2 (devítičetná symetrie, tangenciální uspořádání dipólových momentů), a to za přítomnosti jak dynamického, tak statického nepořádku (publikační výstup [i]). 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. Dále byly uvažovány tři typy nekorelovaného statického nepořádku:

- a) Gausovský nepořádek v lokálních excitačních energiích,
- b) Gausovský nepořádek v transfer integrálech (interakčních energiích molekul),
- c) Gausovský nepořádek v radiálních pozicích molekul v prstenci.

Pro výpočet fluorescence byla použita Mukamelova metoda [6,7]. Nafitováním výsledků našich simulací na experimentálně získané spektrum (pro pokojovou teplotu) jsme získali hodnoty parametru J (síla interakce mezi pigmenty) a velikosti excitační energie a upřesnili jsme tím výsledky získané v loňském roce.

Dále jsme se zabývali lokalizací a delokalizací excitonových stavů a souvislostí s tvarem a polohou spektra (publikační výstupy [iii,iv]). Pro charakterizaci lokalizace (delokalizace) jednotlivých excitonových stavů a stacionárního stavu jsme použili veličiny

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

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

Poslední oblastí našeho zájmu byly různé typy excitonové dynamiky a jejich souvislost s fluorescenčním spektrem (publikační výstupy [ii,iv]).

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

[2] R. J. Cogdell, A. Gall, J. Koehler, Quarterly 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. Isaacs, 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 výstup dva články ve sbornících z konferencí. Reálně vznikly na základě řešení projektu 4 publikace (první dva články jsou již vydány a zadány v OBD, třetí a čtvrtý článek je v recenzním řízení). Doktorand M. Horák bohužel v průběhu roku velmi vážně onemocněl, takže se v druhé polovině roku nemohl práce na projektu zúčastnit. Z tohoto důvodu je spoluautorem pouze jednoho článku.

[i] HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D.; HORÁK, M. Computer Simulation of Steady State Emission and Absorption Spectra for Molecular Ring. In *ADVCOMP 2011, The Fifth International Conference on Advanced Engineering Computing and Applications in Sciences*. Lisbon, Portugal, November 20 - 25, 2011. Xpert Publishing Services, 2011, p. 1 - 6.

ISBN: 978-1-61208-172-4.

[ii] ZAPLETAL, D.; HEŘMAN P. Computer simulation of fluorescence spectra for molecular ring: exciton dynamics. In *Mathematical Methods and Techniques in Engineering and Environmental Science, Proceedings of 13th WSEAS International Conference on Mathematical and Computational Methods in Science and Engineering (MACMESE'11)*, Catania, Sicily, Italy , November 3-5, 2011. WSEAS Press, 2011, p. 182 - 187.

ISBN: 978-1-61804-046-6.

[iii] HEŘMAN, P.; ZAPLETAL D. Computer simulation of fluorescence spectra for molecular ring: Localization of exciton states. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, zasláno, v recenzním řízení.

ISSN: 1742-6588 (Print), 1742-6596 (Online).

[iv] ZAPLETAL, D.; HEŘMAN P. Simulation of molecular ring emission spectra: localization of exciton states and dynamics. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulations*, 2012, zasláno, v recenzním řízení.

ISSN: 1998-0159.

Hospodaření:

	Plán:	Skutečnost:
Osobní náklady	5000	5000,-
Materiálové náklady	8000	4202,-
Další náklady	27000	26384,84
Cestovné	50000	54666,22
Celkem	90000	90253,06

Rozpočet projektu byl přečerpán o 253,06 Kč, což bylo způsobeno nepřesným odhadem ceny kancelářských potřeb nakupovaných na konci kalendářního roku.

Podrobný rozpočet očekávaných výdajů:

a) osobní náklady a jejich stručné zdůvodnění

odměna pro studenta (dohoda o provedení práce) s odvody 5000,- Kč

Odměna byla vyplacena studentovi, podílejícímu se na projektu – M. Horákovi.

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

c) materiálové náklady a jejich stručné zdůvodnění

kancelářský materiál	3139,- Kč
toner do laserové tiskárny	828,- Kč
poster	235,- Kč
Materiálové náklady celkem	4202,- Kč

Materiálové náklady zahrnují toner do laserové tiskárny, inkoustové náplně do barevné inkoustové tiskárny, další drobný kancelářský materiál a poster.

d) další náklady a jejich stručné zdůvodnění

konferenční poplatek ADVCOMP 2011	15178,60 Kč
konferenční poplatek CCP 2011	10949,75 Kč
kurzové ztráty	256,14 Kč
haléřové vyrovnání	0,35 Kč
Další náklady celkem	26384,84 Kč

Další náklady souvisejí s účastí na dvou konferencích, CCP 2011 a ADVCOMP 2011 (konferenční poplatky), zahrnují také kurzové ztráty a haléřové vyrovnání.

Třetí konference se zúčastnil D. Zapletal a náklady na ni nebyly hrazeny z prostředků UHK.

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 Gatlinburg (CCP 2011)	16500,- Kč
cestovné CCP 2011 (ubytování, diety a další výdaje)	14915,- Kč
letenka Lisabon (ADVCOMP 2011)	4319,- Kč
ubytování ADVCOMP 2011	7139,22 Kč
<u>cestovné ADVCOMP 2011 (diety a další výdaje)</u>	<u>9387,- Kč</u>
Cestovné zahraniční celkem	52260,22 Kč

Cestovné domácí

<u>6x Pardubice a zpět (vlastní auto)</u>	<u>2406,- Kč</u>
---	------------------

Cestovné celkem 54666,22 Kč

Výdaje na cestovné souvisejí s účastí na dvou konferencích, CCP 2011 a ADVCOMP 2011 (letenky, ubytování, diety atd.) a s cestami řešitele ke konzultacím s D. Zapletalem (Univerzita Pardubice). Konzultace se konaly střídavě v Hradci Králové a v Pardubicích.

Přílohy:

- kopie publikačních výstupů [i – iv]
- výpis z OBD – výsledky publikační činnosti podpořené projektem
- Výsledovka z ekonomického informačního systému Magion – vyúčtování dotace