

## Závěrečná zpráva projektu specifického výzkumu – zakázka 2112.

**Název projektu:** Optické vlastnosti a transport energie v prstencových molekulárních systémech – vliv statického a dynamického nepořádku

### **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:** 65000 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 větvcích 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 2007 – 2012, si kladl za cíl pokračovat ve studiu světloměrného komplexu LH2 z purpurové bakterie *Rhodospseudomonas acidophila* a světlosběrného komplexu 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 měl být příspěvek na mezinárodní konferenci 18th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, DPC'13, August 4-9, Fuzhou, China, popř. na další mezinárodní konferenci (hrazené z jiných zdrojů) a článek v impaktovaném časopise.

### **Postup práce:**

První část se týkala rovnic pro časový vývoj excitonové matice hustoty pro systém interagující s fononovou lázní. Za spolupráce doktoranda M. Horáka a bývalého doktoranda D. Zapletala byly odvozeny tyto rovnice pro nediagonální exciton-fononovou vazbu v markovovském přiblížení. Výsledky pak byly porovnány pro jednoduchý modelový systém – symetrický dimer – s předchozími výsledky odvozenými pro případ diagonální exciton-fononové vazby. Tato část práce byla prezentována na konferenci 18th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, DPC'13, August 4-9, Fuzhou, China (publ. výstup [i]). Bohužel se ukázalo, že v případě markovovského přiblížení jsou rozdíly mezi diagonální a nediagonální exciton-fononovou vazbou minimální. Aby byly výsledky publikovatelné v impaktovaném časopise, bude nutné ve výzkumu pokračovat a pokusit se odvodit rovnice bez markovovského přiblížení.

Druhá část se týkala modelování optických spekter prstencových molekulárních systémů - světlosběrných systémů purpurových bakterií (absorpce, fluorescence). Byly provedeny výpočty fluorescenčních a absorpčních spekter pro prstencový systém LH2, a to za přítomnosti jak dynamického, tak statického nepořádku (publ. výstup [ii] a [iii]). Pro výpočty použit „plný“ hamiltonián (jsou v něm obsaženy interakce mezi všemi molekulami) a výsledky byly porovnány s našimi výsledky z předchozích let, kde byl použit zjednodušený model s interakcemi pouze mezi nejbližšími 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. Statický nepořádek byl (na rozdíl od předchozích výpočtů pro „plný“ hamiltonián z předchozího roku) uvažován nelokální, tj. Gausovský nepořádek v transferintegrálech (interakčních energiích), a zcela nekorelovaný. Pro výpočet fluorescence a absorpce byla použita Mukamelova metoda [6,7].

Dále byla spočtena fluorescenční a absorpční spektra pro prstencový systém LH4 (osmičetná symetrie, radiální uspořádání dipólových momentů), opět pro případ „plného“ hamiltoniánu a se zahrnutím jak dynamického, tak statického nepořádku (publikační výstup [iv] a [v], konference byla placena z jiných zdrojů). Zabývali lokalizací a delokalizací excitonových stavů a souvislostí s tvarem a polohou spektra.

V těchto výpočtech byly použity dva typy nekorelovaného statického nepořádku:

- a) Gausovský nepořádek v lokálních excitačních energiích,
- b) Gausovský nepořádek v transfer integrálech (interakčních energiích).

- [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. 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 byl plánován jako výstup článek v impaktovaném časopise, v případě nepřijetí článek ve sborníku z některé z dalších konferencí. Reálně vzniklo na základě řešení projektu 5 publikací (článek v impaktovaném časopise *Energy* [iv] je v recenzním řízení, článek v časopise *IJMCS* (Scopus) [ii] a články ve sbornících z konferencí [iii] a [iv] jsou již publikovány a zadány v OBD. Další článek do časopisu *IJMCS* [v] bude zaslán redakci na začátku ledna.

[i] HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D.; HORÁK, M. Exciton Transfer and Relaxation Problem - Off-diagonal Exciton-phonon Coupling. In *18th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, DPC'13*, Abstract Book. Fuzhou, China, August 4-9, 2013, p. 217.

[ii] ZAPLETAL, D.; HEŘMAN, P. Photosynthetic Complex LH2 - Absorption and Steady State Fluorescence Spectra. In *6th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection, Conference Proceedings*. Maribor, Slovenia, August 20–23, 2013, p. 284-290. ISBN: 978-961-248-379-1.

[iii] ZAPLETAL, D.; HEŘMAN, P. Photosynthetic Complex LH2 - Absorption and Steady State Fluorescence Spectra. *Energy*, zasláno, v recenzním řízení. ISSN: 0360-5442.

[iv] HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D. Emission Spectra of LH4 Complex: Full Hamiltonian Model. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulations*, Vol. 7, Iss. 6, 2013, p. 448-455. ISSN: 1998-0159.

[v] HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D. Intermolecular Coupling Fluctuation Effect on Absorption and Emission Spectra for LH4 Ring - Full Hamiltonian Model. In *Recent Advances in Applied and Theoretical Mathematics, Proceedings of the 18th WSEAS International Conference on Applied Mathematics (AMATH '13)*, Budapest, Hungary, December 10-12, 2013, p. 244-249. ISSN: 2227-4588, ISBN: 978-960-474-351-3.

[vi] HEŘMAN, P.; ZAPLETAL, D. Simulation of Emission Spectra for LH4 Ring: Intermolecular Coupling Fluctuation Effect. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulations*, bude odesláno redakci na začátku roku 2014.

Typ výstupu	Plán	Skutečnost	Poznámka (např. vyšlo, přijato, v redakčním řízení apod.)
Počet členů řešitelského týmu čerpajících mzdové prostředky	1	1	
Z toho studenti	1	1	
Počet dizertačních prací	0	0	

Počet diplomových prací	0	0	
Zařazeno do kategorie excelence			
Jimp - výstup v impaktovaném časopisu	1	1	[iii] v recenzním řízení
J – ostatní odborná periodika	0	2	(Scopus), [iv] vyšel, [vi] bude zaslán redakci na počátku r. 2014
B – odborná kniha	0	0	
C – kapitola v odborné knize	0	0	
D – článek ve sborníku	0	2	[ii], [v] vyšly
F – užitný vzor aj.	0	0	

### Hospodaření:

Položka	Plán	Skutečnost
Stipendia	0	0
Odměny a DPP, DPČ	6000	6000
Zákonné zdravotní a sociální pojištění	350	339,97
<b>Celkem osobní náklady</b>	<b>6350</b>	<b>6339,97</b>
Spotřeba materiálu celkem	<b>5650</b>	<b>6887</b>
Drobný hmotný a nehmotný majetek	0	0
Služby celkem	<b>10000</b>	<b>7981,20</b>
Cestovné celkem	<b>43000</b>	<b>42793</b>
Další náklady celkem	<b>0</b>	<b>1076,97</b>
Pojištění prac. cesty		846
Kurzové ztráty a zisky, haléřové vyrovnání		230,97
<b>Celkové náklady</b>	<b>65000</b>	<b>65078,14</b>

Rozpočet projektu byl přečerpan o 78,14 Kč.

### Podrobný rozpočet výdajů:

#### a) osobní náklady a jejich stručné zdůvodnění

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

odměna pro školitele 1000,- Kč

zák. sociální a zdravotní pojištění 339,97 Kč

Osobní náklady celkem 6339,97 Kč

Odměny byly vyplaceny jak studentovi, podílejícímu se na projektu – M. Horákovi, tak školiteli – P. Heřmanovi.

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

#### c) materiálové náklady a jejich stručné zdůvodnění

tonery k barevné laserové tiskárně 6887,- Kč

Materiálové náklady celkem 6887,- Kč

Materiálové náklady zahrnují tonery do barevné laserové tiskárny.

#### d) další náklady a jejich stručné zdůvodnění

konferenční poplatek DPC2013	7981,20 Kč
pojištění pracovní cesty	846,- Kč
<u>kurzové ztráty, zisky a haléřové vyrovnání</u>	<u>230,97 Kč</u>
Další náklady celkem	1076,97 Kč

Další náklady souvisejí s účastí na konferenci DPC2013 – pojištění prac. cesty a zahrnují také kurzové ztráty a haléřové vyrovnání.

Náklady na další konferenci, které se řešitel zúčastnil byly hrazeny z jiných prostředků.

e) náklady nebo výdaje na služby a jejich stručné zdůvodnění

konf. poplatek DPC2013	7981,20 Kč
Služby celkem	7981,20 Kč

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 Fuzhou (DPC2013)	25454,- Kč
vízum	2229,- Kč
<u>ubytování, diety a další výdaje</u>	<u>13949,- Kč</u>
Cestovné zahraniční celkem	41632,- Kč

Cestovné domácí

<u>3x Pardubice a zpět (vlastní auto)</u>	<u>1161,- Kč</u>
Cestovné celkem	42793,- Kč

Výdaje na cestovné souvisejí s účastí na konferenci DPC2013 (letenky, vízum, 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 [ii – v] (výstup [i] je pouze abstrakt, [vi] bude zaslán redakci na počátku roku 2014)
- výpis z OBD – výsledky publikační činnosti podpořené projektem [ii – v] (výstup [i] nebyl zadáván do OBD, neboť abstrakty se nezasílají do RIV, výstup [vi] zatím není možné zadat, bude teprve zaslán redakci).
- Výsledovka z ekonomického informačního systému Magion – vyúčtování dotace

3.1.2014

---