

Závěrečná zpráva projektu specifického výzkumu 2016 zakázka č. 2105

Název projektu: Modelování emisních a absorpčních spekter prstencových molekulárních systémů

Specifikace řešitelského týmu:

Odpovědný řešitel: **Mgr. Pavel Kabrhel**

Studenti doktorského studia na UHK: **Mgr. Pavel Kabrhel** (K-DR-FY, ID - S1319)

Studenti magisterského studia na PřF UHK: **Jaroslav Charvát** (ID: S15FY019NP, student NMGr. studia, obor Učitelství fyziky a matematiky pro střední školy)

Další výzkumní pracovníci: **Doc. RNDr. Pavel Heřman, Dr.**, Katedra fyziky PřF UHK, **doc. RNDr. Jan Kříž, Ph.D.** (školitel doktoranda)

Celková částka přidělené dotace: 117750,- Kč

Datum zahájení řešení projektu: 1. 3. 2016

Datum ukončení řešení projektu: 30. 11. 2017

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

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 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 nediagonálního statického nepořádku na lokalizaci (delokalizaci) elektronových stavů

Interakce s prostředím probíhá na různých časových škálách. Pokud 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 lokálních 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 za velice nízké teploty.

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]).

Splnění cílů řešení a přínos projektu.

Projekt, který navazuje na projekty specifického výzkumu z předchozích let 2007 – 2015, si kládí za cíl pokračovat ve studiu světloběrného komplexu LH2 z purpurové bakterie *Rhodospseudomonas acidophila* a světloběrného komplexu LH4 z purpurové bakterie *Rhodobacter sphaeroides* s osmičetnou symetrií a jiným uspořádáním dipólových momentů (téměř radiálním) a studovat stacionární fluorescenční a absorpční spektra za přítomnosti jak statického, tak dynamického nepořádku.

Výstupem z projektu měly být příspěvky na dvou mezinárodních konferencích, články ve sbornících z těchto konferencí a dva články v časopisech zařazených v databázi Scopus - J_{sc} (popř. jeden článek J_{sc} a jeden článek v impaktovaném časopise - J_{imp}).

Postup práce:

Byly provedeny výpočty stacionárních fluorescenčních a absorpčních spekter pro prstence B- α /B- β ze světloběrného komplexu za použití modelu plného hamiltoniánu a dipól-dipólové interakce. Současně byl zahrnut vliv dynamického nepořádku a statického nepořádku v radiálních pozicích molekul v rovině prstence (publ. výstup [i] a [iii]). Výsledky byly porovnány s našimi výsledky z předchozích let, které byly spočteny za použití modelu interakce 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. Pro výpočet fluorescence a absorpce byla použita Mukamelova metoda [6,7]. Dále byly zkoumány statistické vlastnosti hamiltoniánu pro modelový systém, konkrétně vlastnosti distribucí transferintegrálů mezi nejbližšími sousedy v prstenci B850 ze světloběrného komplexu LH2 pro různé typy statického nepořádku svázané s fluktuacemi geometrie prstence (publikační výstupy [ii], [iv], [v]).

Nejdůležitějším závěrem plynoucím z nových výsledků je to, že rozštěpení fluorescenčního spektra má různé příčiny pro různé typy LH komplexů. V prstenci B850 z LH2 vznikne rozštěpení nahrazením modelu interakce mezi nejbližšími sousedy modelem plného hamiltoniánu a téměř nezávisí na typu statického nepořádku. V B- α /B- β prstenci z LH4 naproti tomu rozštěpení fluorescenčního spektra silně závisí na typu statického nepořádku a objevuje se jak pro NN model, tak pro FH model.

V příštím roce by bylo dobré pokračovat ve výzkumu a zabývat se statistickými vlastnostmi hamiltoniánu podrobněji, a to při zahrnutí různých typů statického nepořádku.

[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.

Na základě řešení projektu vznikly tyto publikace:

a) Publikováno (zadáno do OBD s vazbou na RIV)

- [i] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D., KABRHEL, P. Simulation of Absorption and Steady State Fluorescence Spectra, B- α /B- β Ring from Photosynthetic Complex LH4. *International Journal of Biochemistry Research*, Vol. 1, 2016, pp. 17-26.
(ISSN: 1790-5109, místo sborníku z konference organizátoři publikovali příspěvky z konference v časopise – časopis však zatím není zařazen ani v databázi WoS, ani v databázi Scopus)
- [ii] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D., CHARVÁT, J. B850 Ring from Photosynthetic Complex LH2 – Influence of Static Disorder. *International Journal of Biochemistry Research*, Vol. 1, 2016, pp. 27-34.
(ISSN: 1790-5109, místo sborníku z konference organizátoři publikovali příspěvky z konference v časopise – časopis však zatím není zařazen ani v databázi WoS, ani v databázi Scopus)
- [iii] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D. B- α /B- β Ring from Photosynthetic Complex LH4, Modeling of Absorption and Fluorescence Spectra. *International Journal Of Mathematics and Computers in Simulation*, Vol. 10, 2016, p. 332-344.
(ISSN: 1998-0159, článek v časopise J_{SC})
- [iv] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D., B850 Ring from Photosynthetic Complex LH2 – Comparison of Different Static Disorder Types. *International Journal Of Mathematics and Computers in Simulation*, Vol. 10, 2016, p. 361-369.
(ISSN: 1998-0159, článek v časopise J_{SC})
- [v] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D. Fluctuations of Bacteriochlorophyll's Positions in B850 Ring from Photosynthetic Complex LH2. *International Journal Of Mathematics and Computers in Simulation*, Vol. 10, 2016, p. 381-389.
(ISSN: 1998-0159, článek v časopise J_{SC}, v době odevzdání výroční zprávy ještě nebyl zveřejněn)

Tab. 1 Sumář výstupů řešení projektu¹

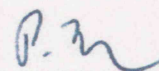
Typ výstupu	Plán	Skutečnost	Poznámka (např. vyšlo, přijato, v redakčním řízení apod.)
Počet obhájených dizertačních prací	0	0	
Počet obhájených diplomových prací	0	0	
Počet Jimp (databáze WoS)	0(1)	0	
Počet Jsc (databáze SCOPUS)	2(1)	3	vyšlo
Počet Jneimp (databáze ERIH PLUS)	0	0	
Počet Jrec (seznam českých rec. čas.)	0	0	
Počet B (odborná kniha)	0	0	
Počet C (kapitola v odborné knize)	0	0	
Počet D (článek ve sborníku)	2	0	
článek v odb. časopise (zatím není v databázi Scopus ani WOS)	0	2	vyšlo
Počet výsledků celkem	4	5	

Přílohy:

- a) kopie publikačního výstupu, který byl v ve výroční zprávě uveden jako „přijatý“,
- b) výpis z OBD – výstupy podpořené tímto projektem,

Datum: 27.11.2017

Podpis odpovědného řešitele:



¹ V případě, že vznikly typy výsledků neuvedené v tabulce, přidejte si do ní řádky. Definice jednotlivých typů výsledků viz Metodika hodnocení VaVaI