

## **Závěrečná zpráva projektu specifického výzkumu zakázka č. 2106**

### **Název projektu:**

Modelování emisních a absorpčních spekter prstencových molekulárních systémů – vliv statického a dynamického nepořádku

### **Specifikace řešitelského týmu**

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

Studenti doktorského studia na PŘF UHK: Mgr. Pavel Kabrhel, K-DR-FY, ID- 14974

Studenti magisterského studia na PŘF UHK: Mgr. Jan Šlégr, Ph.D., 1. r. K-NFM, ID-15304

Další výzkumní pracovníci: Mgr. David Zapletal, PhD., Univerzita Pardubice

**Celková částka přidělené dotace: 57000,- Kč**

### **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 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 větvících 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, jejich splnění a přínos.**

Projekt, který navázal na projekty specifického výzkumu z předchozích let 2007 – 2013, si kladl za cíl pokračovat ve studiu světlosběrného 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 (např. „The 2014 International Conference on Mathematical Models and Methods in Applied Sciences (MMAS '14)“, September 23-25, 2014, Saint Peterburg, Russia), článek ve sborníku z této konference, popř. článek ve sborníku z další mezinárodní konference (hrazené z jiných zdrojů) a 2 články v časopise zařazeném v databázi Scopus - J<sub>sc</sub>.

#### Postup práce:

Byly provedeny výpočty stacionárních fluorescenčních a absorpčních spekter pro prstencový systém LH2, a to při současném zahrnutí dynamického nepořádku a statického nepořádku v radiálních pozicích bakteriochlorofylových molekul (publ. výstup [i] a [iv]). Pro výpočty byl použit model „plného“ hamiltoniánu (jsou v něm obsaženy interakce mezi všemi dvojicemi molekul) a výsledky byly porovnány s našimi výsledky z předchozích let, tj. jednak s výsledky výpočtů se stejným typem statického nepořádku, kde byl použit zjednodušený model s interakcemi pouze mezi nejbližšími sousedy, ale i s výsledky výpočtů pro odlišné typy statického nepořádku. 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 byla spočtena stacionární fluorescenční a absorpční spektra pro prstencový systém LH4 (osmičetná symetrie, radiální uspořádání dipólových momentů), opět pro případ „plného“ hamiltoniánu a se zahrnutím jak dynamického nepořádku, tak statického nepořádku v radiálních pozicích molekul (publikační výstupy [ii], [iii], [v], [vi]). Konference ASM'14, které se účastnil odpovědný řešitel, byla hrazena z jiných zdrojů UHK, konference SEEP2014 se účastnil D. Zapletal a byla hrazena Univerzitou Pardubice). Zabývali jsme se též lokalizací a delokalizací excitonových stavů a souvislostí s tvarem a polohou spektra.

Nejdůležitějším závěrem plynoucím z výsledků výpočtů je to, že pro prsteneček LH2 se v případě nízké teploty objevuje při použití modelu plného hamiltoniánu rozštěpení fluorescenční spektrální čáry pro všechny zatím použité typy statického nepořádku (tedy i nepořádek v radiálních pozicích molekul), kdežto pro prsteneček LH4 se na rozdíl od předchozích typů statického nepořádku v případě nepořádku v radiálních pozicích molekul žádné rozštěpení fluorescenční spektrální čáry neobjeví. Pokud budou k dispozici odpovídající experimentální data, bude možno z porovnání posoudit, jaký typ statického nepořádku je v LH4 přítomen, popř. alespoň některý typ nepořádku

vyloučit jako nepravděpodobný. V příštím roce by bylo dobré ve výzkumu pokračovat a prověřit ještě další možné typy 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 (vzniknou) tyto publikace:

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

- [i] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D., KABRHEL, P. Simulation of emission spectra for LH2 ring: Fluctuations in radial positions of molecules. In *Recent Advances in Mathematical Methods in Applied Sciences, Proceedings of the 2014 International Conference on Mathematical Models and Methods in Applied Sciences (MMAS '14)*, Saint Petersburg, Russia, September 23-25, 2014, Saint Petersburg State Polytechnical University, 2014, pp. 96-101. (ISSN: 2227-4588, ISBN: 978-1-61804-251-4)
- [ii] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D., ŠLÉGR, J. Simulations of Absorption and Emission Spectra for LH4 Ring - Full Hamiltonian Model. In *Recent Advances in Applied Mathematics, Modelling and Simulation, Proceedings of the 8th International Conference on Applied Mathematics, Simulation, Modelling (ASM '14)*, Florence, Italy, November 22-24, 2014, WSEAS Press, pp. 286-294. (ISSN: 2227-4588, ISBN: 978-960-474-398-8)
- [iii] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D. Photosynthetic Complex LH4 - Absorption and Steady State Fluorescence Spectra. In *19th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection SEEP2014, Conference Proceedings*, The British University in Dubai, Dubai, November 23-25, 2014, Art. No. 67. (ISBN: 978-1-903978-49-8)

#### **b) v recenzním řízení**

- [iv] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D. Computer Simulation of Emission and Absorption Spectra for LH2 Ring. In *Lecture Notes in Electrical Engineering* 2015. (ISSN: 1876-1100, ISBN: zatím není známo, článek ve sborníku)
- [v] HEŘMAN, P., ZAPLETAL, D. Simulations of Emission Spectra for LH4 Ring - Fluctuations in Radial Positions of Molecules. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. (ISSN: 1998-0159, článek v časopise  $J_{sc}$ )

#### **d) bude zaslán v první čtvrtině r. 2015**

- [vi] ZAPLETAL, D., HEŘMAN, P. Photosynthetic Complex LH4 - Absorption and Steady State Fluorescence Spectra. *Energy*. (ISSN: 0360-5442, článek v časopise  $J_{imp}$ )

**Tab. 1 Sumář výstupů řešení projektu**

Typ výstupu	Plán	Skutečnost	Poznámka (např. vyšlo, přijato, v redakčním řízení apod.)
Počet dizertačních prací			
Počet diplomových prací			
Zařazeno do kategorie excelence			
Jimp - výstup v impaktovaném časopisu	0	1	bude odeslán na začátku r. 2015 [vi]
Jsc – výstup v databázi Scopus	2	1	v recenzním řízení [v]
Jneimp – výstup v databázích Scopus a WOS			
Jrec – výstup v recenzovaném časopisu			
B – odborná kniha			
C – kapitola v odborné knize			
D – článek ve sborníku	1	4	3 vyšly, 1 v rec. řízení [i-iv]
Počet výsledků celkem	3	6	[i-iii] vyšly, [iv,v] v rec. řízení, [iv] bude zaslán na začátku r. 2015

**Podrobné zdůvodnění výdajů a doložení dodatečných žádostí o změnu rozpočtu:****a) osobní náklady**

Dohody o provedení práce – byly plánovány 2 DPP pro studenty v kombinované formě studia. Vyplaceny byly v plánované výši 8000 Kč.

Odměny – byla plánována odměna pro odpovědného řešitele projektu. Vyplacena byla v plánované výši 2500 Kč.

Odvody na zdravotní, sociální a úrazové pojištění – V návrhu projektu byly bohužel tyto odvody naplánovány pouze z odměny pro řešitele (bylo předpokládáno, že studenti z DPP odvody neplatí). Skutečnost je taková, že odvody přesáhly naplánovanou částku o 1006,30 Kč. Tento rozdíl byl uhrazen z položky „cestovné“, kde byly skutečné náklady o něco nižší než plánované.

**b) stipendia a jejich stručné zdůvodnění:**

Stipendia nebyla plánována ani vyplacena.

**c) spotřební materiál** (výdaje na pořízení kancelářských potřeb a ostatního spotřebního materiálu) a jejich stručné zdůvodnění:

Na spotřební materiál, hlavně náplně do tiskárny byla plánována částka 4629 Kč. V závěrečné fázi řešení projektu byly do této položky přesunuty zbývající prostředky z položek „cestovné“ a „služby“ a byly zakoupeny náhradní náplně do tiskárny za 6230 Kč.

**d) drobný hmotný majetek** a jejich stručné zdůvodnění:

Nebyl plánován ani pořízen žádný drobný hmotný majetek.

**e) další náklady** a jejich stručné zdůvodnění:

Další náklady nebyly plánovány. Skutečné další náklady sestávají z cestovního pojištění, bankovních poplatků a rozdílu kurzových ztrát a zisků (1046,03 Kč). Cestovní pojištění bylo plánováno v částce na cestovné, bankovní poplatky v částce na konferenční poplatek (služby).

f) **náklady nebo výdaje na služby** a jejich stručné zdůvodnění:

Náklady na služby zahrnují konferenční poplatek (13631,80 Kč). V plánované částce byl zahrnut též bankovní poplatek, který ve vyúčtování tvoří část položky „další náklady“ (240 Kč). Tato položka byla tedy nedočerpaná o 128,20 Kč.

g) **doplňkové (režijní) náklady** nebo výdaje v souladu s příslušným řídicím aktem UHK:

Nebyly plánovány ani čerpány.

h) **cestovné** a jeho stručné zdůvodnění:

Cestovné zahrnuje cestu na konferenci „The 2014 International Conference on Mathematical Models and Methods in Applied Sciences (MMAS '14)“ v Petrohradě (Rusko) a několik domácích cest do Pardubic (viz žádost o změnu z 1.6.2014) ke konzultacím s bývalým doktorandem D. Zapletalem, který spolupracuje s řešitelem na tomto výzkumu. Plánovaná částka zahrnovala i cestovní pojištění a případný rozdíl kurzových ztrát a kurzových zisků. Tyto položky jsou vyúčtovány v „dalších nákladech“ (510 Kč a 295,78 Kč). Skutečně čerpaná částka byla tedy oproti plánovaným nákladům o něco nižší, plánovaná částka na cestovné byla nedočerpaná o 2326,22 Kč. Z tohoto zbytku byly uhrazeny větší zákonné odvody a zbytek byl v závěru roku použit na spotřební materiál.

**Tab. 2 Čerpání finančních prostředků v Kč**

Položka	Plán	Žádost o změnu rozpočtu	Skutečnost
Počet členů řešitelského týmu čerpajících mzdové prostředky	3		3
Počet studentů čerpajících mzdové prostředky	2		2
Stipendia	0		0
DPP, DPČ – studenti	8000		8000
Odměny, DPP, DPČ – ostatní	2500		2500
Zákonné zdravotní a sociální pojištění	871		1877,30
<b>Celkem osobní náklady</b>	<b>11371</b>		<b>12377,30</b>
Spotřební materiál	4629		6230
Drobný hmotný majetek			
<b>Materiálové náklady celkem</b>	<b>4629</b>		<b>6230</b>
<b>Služby celkem</b>	<b>14000</b>		<b>13631,80</b>
<b>Cestovné celkem</b>	<b>27000</b>		<b>23868</b>
<b>Další náklady</b>	<b>0</b>		<b>1055,03</b>
<b>Celkové náklady</b>	<b>57000</b>		<b>57162,13</b>

**Přílohy:**

- kopie publikačních výstupů,
- výpis z OBD – výsledky publikační činnosti podpořené projektem,
- výsledovky z ekonomického informačního systému Magion – vyúčtování dotace,
- žádost o změnu – domácí cestovné

Datum: 30.12.2014

Podpis odpovědného řešitele