

Univerzita Hradec Králové
Přírodovědecká fakulta

Molekulární systémy - počítačové modelování optických vlastností

Diplomová práce

Autor práce: Michal Herčík
Studijní program: N 1701 Fyzika
Studijní obor: NFM - Fyzikální měření a modelování
Školitel: Doc. RNDr. Pavel Heřman, Dr.

Hradec Králové

2019 - 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Hradec Králové má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Hradci Králové dne 1. 6. 2020

Michal Herčík

Anotace

HERČÍK, Michal. *Molekulární systémy - počítačové modelování optických vlastností*. Hradec Králové: Přírodovědecká fakulta, Univerzita Hradec Králové, 2020, 60 stran. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Pavel Heřman, Dr.

Diplomová práce je zaměřena na modelování optických vlastností jednoduchých molekulárních systémů, a to především absorpčních a stacionárních fluorescenčních spekter. Toto je rozpracováno v rámci uvedeného fyzikálního modelu, který je odvozen z úplného hamiltoniánu pro exciton ve fononové lázni. Snahou bylo analyzovat a případně optimalizovat poskytnutý stávající program na numerický výpočet absorpčních a stacionárních fluorescenčních spekter konkrétních jednoduchých systémů. Získané výsledky jsou v textu diskutovány.

Klíčová slova:

fotosyntéza, molekulární systémy, optické vlastnosti, FRET, rezonanční přenos energie, Frenkelův exciton, relaxace, lokalizace, absorpční spektrum, stacionární fluorescenční spektrum, statický šum, dynamický šum.

Annotation

HERČÍK, Michal. *Molecular systems - computer modelling of optical properties*. Hradec Králové: Faculty of Science, University of Hradec Králové, 2020, 60 pages. The supervisor of this diploma thesis was doc. RNDr. Pavel Heřman, Dr.

The diploma thesis is focused on the study of modelling of optical properties related to simple molecular systems, mainly on the absorption and steady fluorescence spectre. The spectra are calculated within full hamiltonian model which is derived from the hamiltonian of an exciton in the ideal ring coupled to a bath of harmonic oscillators (phonon bath). Next the analysis and possibly the optimization of the provided fortran code for numerical calculation of absorption and steady fluorescence spectre of simple systems is performed. The results are discussed and compared inside this text.

Keywords:

photosynthesis, molecular systems, optical properties, FRET, resonance energy transfer, Frenkel exciton, relaxation, localization, absorption spectrum, steady state fluorescence spectrum, static disorder, dynamic disorder.

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval především doc. RNDr. Pavlu Heřmanovi, Dr. za velkou trpělivost, laskavost a pomoc při vypracování této práce. Velký dík patří samozřejmě i všem ostatním, kteří mi byli při zrodu a realizaci této práce nápomocni.

Obsah

Přehled značení	7
Úvod	9
1 Část teoretická	11
1.1 Fotosyntéza	11
1.1.1 Fotosyntéza v rostlinách	12
1.1.2 Bakteriální fotosyntéza	13
1.1.3 Světlosběrné antény, přenos energie a reakční centrum	13
1.2 Fluorescence	16
1.2.1 Jablonskeho diagram	16
1.2.2 Typy spekter	18
1.2.3 Vlastnosti spekter	20
1.3 Matematický model pro numerický výpočet	21
2 Program pro výpočet spekter	27
2.1 Popis programu pro numerický výpočet spekter	27
2.1.1 Použité jednotky energie a teploty	28
2.1.2 Vlnová délka a frekvence	28
2.2 Optimalizace numerického výpočtu	29
2.2.1 Trapézové a Simpsonovo pravidlo	30
2.2.2 Aproximace nevlastních integrálů integrálem s pevnou horní mezí	30
2.2.3 Integrace velmi rychle oscilujících funkcí	32
2.2.4 Implementace do fortranovského kódu <i>FLUORABS</i>	36
3 Část praktická	38
3.1 Konfigurace 4 molekul	39
3.2 Konfigurace 10 molekul	45
3.2.1 Aplikace metody Filonova typu	47
3.3 Konfigurace 13 molekul	49
3.3.1 Lokalizace excitonových stavů, distribuce PR hodnot	51
3.4 Konfigurace 19 molekul	52
3.5 Diskuze výsledků	54
Závěr	57

Přehled značení důležitých veličin

\hat{a}_m, \hat{b}_n - Anihilační operátory

$\hat{a}_m^\dagger, \hat{b}_n^\dagger$ - Kreační operátory

$|\alpha\rangle$ - Vlastní stavy hamiltoniánu

$|n\rangle$ - Lokální stavy

$A(\omega)$ - Absorbance

$C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega), C(\omega)$ - Spektrální hustota

$OD(\omega)$ - Absorpční spektrum

$FL(\omega)$ - Fluorescenční spektrum

c - Rychlost světla

\vec{r} - Polohový vektor

\vec{d} - Dipólový moment

δ_{nm} - Kroneckerovo delta

δ - Směrodatná odchylka

$\delta(\omega)$ - Delta funkce

Δ - Statický nepořádek

ϵ - Přesnost

ϵ_0 - Permittivita vakua

f - Frekvence

$g_{\alpha\beta\gamma\delta}$ - g -funkce

I, I_0 - Intenzita elektromagnetického záření

i - Imaginární jednotka

λ - Vlnová délka

$\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta}$ - λ -funkce

ω, Ω - Úhlová frekvence

$\Re\{f\}, \Im\{f\}$ - Reálná a imaginární část funkce

j_0 - Síla dynamického nepořádku

J_0 - Excitační energie

$\delta\mathcal{E}$ - Fluktuace lokální excitační energie
 J_{mn} - Transfer-integrál mezi lokacemi m a n
 k, k_B - Boltzmannova konstanta
 N - Počet entit, zpravidla molekul
 h - Planckova konstanta
 \hbar - Redukovaná Planckova konstanta
 E, W - Energie
 \hat{H} - Operátor energie, hamiltonián
 $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ - Redfieldův tenzor
 T - Termodynamická teplota
 t - Čas
 Θ - Heavisideova skoková funkce

Úvod

Řecké slovo *energeia* (*ενεργεια*) znamená vůle, resp. síla nebo schopnost k činům. Jedna z definic charakterizuje energii jako schopnost konat práci. Tato veličina, mimo jiné, splňuje princip, který se může zdát logický, nicméně je ve skutečnosti velice neintuitivní. Richard Feynman o něm ve své knize [1] píše: *"Existuje skutečnost, chcete-li zákon, kterým se řídí všechny přírodní jevy. Tento zákon je přesný a neexistuje z něho žádná výjimka. Je to zákon zachování energie, energie tedy nevzniká, energie nemizí, energie se pouze přeměňuje z jedné formy na druhou"*.

Hovoříme-li o formách energie, potom hovoříme např. o polohové nebo potenciální energii silového pole (gravitačního, elektrického nebo magnetického pole apod.). Dále rozlišujeme kinetickou energii pohybujícího se tělesa, k zahřátí tělesa musíme tělesu dodat tepelnou energii, studujeme jadernou energii, chemickou energii, energii záření, sluneční energii . . . Na počátku 20. století Albert Einstein formuloval možná nejznámější fyzikální vztah, který lze interpretovat jako ekvivalenci hmoty a energie. Tím otevřel možnost k získání energie jaderných interakcí (jaderné štěpení a fúze).¹ V průběhu času jsme se naučili měnit některé formy energie na jinou, naučili jsme se též energii uchovávat, resp. skladovat. Lidstvo dnes zřejmě nezná všechny možné druhy nebo formy energie. Předpokládá se, že většina vesmíru je tvořena zcela neznámou hmotou, která nese přes 70% veškeré energie. Této hmotě se prozatím říká temná energie.

Od nepaměti je naše planeta příjemcem ohromného množství energie, které pochází ze Slunce. Stáří Slunce se odhaduje asi na 4,6 miliardy let a očekává se, že bude svítit zhruba dalších 5 – 7 miliard let. Jeho celkový zářivý výkon je zhruba $3,9 \cdot 10^{26} W$, přičemž na Zemi dopadá pouze jeho část, zhruba $1,7 \cdot 10^{17} W$.² Miliardy let probíhá v přírodě proces, kterému říkáme *fotosyntéza*. Proces, který transformuje energii Slunce na energii chemických vazeb. Využívá slunečního záření k tvorbě (syntéze) energeticky bohatých sloučenin, tzv. cukrů, z oxidu uhličitého a vody. Fotosyntéza měla (a stále má) skutečně zásadní význam pro formování života na Zemi, pro život, jak ho známe dnes. A právě fotosyntéza by se také mohla v budoucnosti stát základem pro téměř ideální zdroj energie. To bude ale možné pouze tehdy, pokud důkladně porozumíme jejímu složitému vnitřnímu mechanismu [2].

Jednou z otázek, která se nabízí, je, zda lze v budoucnosti usilovat o konstrukci fotovoltaických článků, které budou založeny na principu uměle (synteticky) vytvořené fotosyntézy. Tyto by potom představovaly konkurenci dnešním křemí-

¹A také otevřel cestu k atomové bombě, projekt Manhattan v USA v letech 1942-1946.

²Pro srovnání, čínské Tři soutěsky mají výkon $2,2 \cdot 10^{10} W$.

kovým fotovoltaickým článkům. Výhodou by mohly být například nižší výrobní náklady bez nutnosti čerpat omezené zásoby drahých kovů. V neposlední řadě ale může být také velkou předností pravděpodobně méně problematická následná recyklace. Právě recyklace může představovat pro dnes používané technologie v příštích letech obrovský problém, který může zatěžovat celou planetu a celé příští generace.

Není v možnostech této práce popsat do detailu celý fotosyntetický proces. Nicméně jedním z kroků, které vedou k pochopení tohoto procesu, je studium fotosyntetických komplexů živých organismů. Při posuzování účinnosti fotosyntetického procesu hrají velkou roli optické vlastnosti tzv. světlosběrných komplexů. Součástí těchto systémů je chlorofyl - barvivo, které absorbuje energii (fotony) slunečního záření. Pohlcená energie je posléze využita k procesu fotosyntézy. Z vody a oxidu uhličitého se vytvářejí složité organické látky, cukry, přičemž vedlejším produktem může být kyslík. Energie pohlcená chlorofylem se ale ne vždy bezzbytku spotřebuje na energii chemických přeměn. Aby nedošlo k přehřátí rostliny (organismu), dochází k fotoluminiscenci chlorofylu, tzn. přebytečná energie je vyzářena z rostliny ven. Právě absorpční a stacionární fluorescenční spektra molekul, resp. simulovaná absorpce a fluorescence pro jednoduché molekulární systémy, jsou předmětem této práce.

Předkládaná práce obsahuje tři hlavní kapitoly. Po tomto úvodu následuje první kapitola, která nejprve stručně popisuje jev fotosyntézy. Následuje stručný popis fluorescence, typů spekter a matematický model popisující tyto jevy. Ve druhé kapitole je stručně popsán poskytnutý program pro numerickou simulaci a výpočet absorpčních a stacionárních fluorescenčních spekter. Je diskutován použitý způsob integrace a jsou naznačeny alternativní metody pro numerickou integraci rychle oscilujících funkcích. Ve snaze optimalizovat výpočet pomocí poskytnutého fortranovského kódu je implementována jedna z uvedených alternativních metod integrace. Konečně ve třetí části jsou uvedeny výsledky získané při použití kódu pro výpočet spekter pro konkrétní jednoduché molekulární systémy. V závěrečné kapitole jsou získané výsledky shrnuty a stručně diskutovány.

Na začátku tohoto úvodu bylo krátké zamyšlení nad pojmem energie. Závěrem tohoto úvodu bych chtěl ještě jednou citovat z už výše zmíněné Feynmanovy knihy [1]: *"Je důležité si uvědomit, že současná fyzika vlastně neví, co to energie vlastně je."*

Kapitola 1

Část teoretická

1.1 Fotosyntéza

Fotosyntéza (z řeckého fós, fótos–světlo a synthesis–shrnutí, skládání) je též někdy nazývána fotosyntetická asimilace. Existuje mnoho definic tohoto procesu. Podle jedné z nich se jedná např. o **děj, při němž je živým organismem vázána světelná energie, která je posléze zpracována a využita k chodu potřebných buněčných procesů**. Podle jiné z nich hovoříme o **mechanismu, transformujícím anorganický oxid uhličitý na energeticky bohaté organické sloučeniny**. Lze říci, že každá z definic popisuje jiný aspekt studovaného problému. Proces fotosyntézy je velice komplikovaný a obsáhlý. Není v možnostech této práce tento proces detailně popsat, není to ale ani jejím cílem. Omezíme se úvodem pouze na velmi stručný popis.

Zatímco samotný jev fotosyntézy je spojen s počátkem života na Zemi¹, děje spojené s fotosyntézou začaly být studovány ve druhé polovině 18. století² a její studium se zintenzívnilo ve 20. století a pokračuje samozřejmě dodnes. Z dnešního pohledu hovoříme často o čtyřech fázích fotosyntézy:

1. Absorpce světla a přenos energie v tzv. *anténních soustavách*
2. Primární rozdělení, separace, el. nábojů a přenos elektronů v tzv. *reakčních centrech*
3. Stabilizace energie v sekundárních procesech
4. Syntéza a export stabilních produktů

V případě 1 – 3 hovoříme o *primární*, resp. *světelné fázi* fotosyntézy. Poslední, čtvrtá část, se nazývá *sekundární* nebo také *temnostní fáze*. Světelná fáze probíhá řádově mnohem rychleji než fáze temnostní a je závislá na dopadajícím světelném záření. Temnostní fáze na dopadajícím světle přímo závislá není. Je ale třeba mít na paměti, že temnostní fáze bez světelné nemůže začít. Temnostní fáze totiž potřebuje produkty z fáze světelné.

¹Dle současného poznání došlo ke vzniku života na Zemi zhruba před více než 4 miliardami let.

²J. Priestly objevil, že rostliny produkují něco, co podporuje hoření.

Jakmile je v reakčním centru po absorpci světla separován elektrický náboj (body 1 – 2), je tento stav zužitkován (bod 3) v podobě tvorby molekul ATP (adenosintrifosfát). Tyto molekuly, často nazývané energetické balíky, jsou použity k pohánění reakcí, spadajících do bodu 4. Po proběhnutí posloupnosti těchto dějů se reakční centrum vrací do původního stavu a celý proces se cyklicky znovu a znovu opakuje. Výsledkem tohoto procesu, resp. cyklu, jsou složité organické sloučeniny, produkty. U rostlin hovoříme o tzv. *Calvinově cyklu* [3].

Případné využití této práce lze hledat ve světelné fázi, zejména v bodě 1 výše, tzn. při studiu, resp. modelování LH komplexů a jejich optických vlastností (viz. podkapitola 1.1).

1.1.1 Fotosyntéza v rostlinách

Lze s určitostí konstatovat, že každá zelená živá rostlina je schopna za dostatečného osvětlení fotosyntézy na libovolném místě na Zemi. Kde v rostlině se fotosyntéza konkrétně odehrává? Součástí každé buňky je tzv. *chloroplast*. V dávných dobách na počátku existence života na Zemi existovaly chloroplasty jako samostatné bakteriální druhy (sinice). Evolucí se postupem času tyto bakterie začlenily do buněčného prostředí rostlin a staly se jejich součástí. Z tohoto důvodu lze u chloroplastů nalézt vlastní, typicky bakteriální, DNA. V jednom listu rostliny lze nalézt přibližně $7 \cdot 10^7$ buněk a každá buňka v sobě obsahuje cca 30 chloroplastů. Chloroplast je tvořen vnější dvojitou membránou na povrchu a kaskádou vnitřních membrán uvnitř. Tyto membránové struktury se nazývají *tylakoidy* a právě tyto jsou arénou pro primární, světelnou část fotosyntézy. Sekundární procesy, kdy dochází ke tvorbě organických sloučenin, se odehrávají uvnitř chloroplastu, v prostředí, které nese název *stroma*.

V jednom chloroplastu lze nalézt přibližně $7 \cdot 10^8$ molekul *chlorofylu*. Jedná se o pro fotosyntézu typické barvivo, charakteristické svou zelenou barvou. Je známo několik druhů chlorofylu, chlorofyl typu *a, b, c, ...* V rostlinách tvoří základ hlavně chlorofyl typu *a*, který zde hraje zásadní roli. Pouze jeho molekuly tvoří speciální pár reakčního centra (viz. podkapitola 1.1). Reakční centrum hraje v celém procesu velmi důležitou roli a je do něho za pomoci tzv. anténních pigmentů přiváděna absorbovaná sluneční energie. Anténní pigmenty mohou, na rozdíl od reakčního centra, obsahovat i jiné molekuly než chlorofyl typu *a*. Zde je jistá rozmanitost dokonce žádoucí, protože potom může docházet k absorbování světla různých vlnových délek. Jedná se o např. červený fykoerytrin, modrý fykocyanin, oranžový karoten, dále chlorofyl typu *b ...*

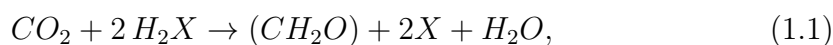
U rostlin hovoříme o dvou fotosystémech, zde rozlišujeme mezi *fotosystémem I* a *fotosystémem II*. Každý z nich má svoje reakční centrum a každý má absorpční maximum v trochu jiné oblasti vlnových délek. *Fotosystém I* má absorpční maximum okolo vlnové délky *700 nm*, *fotosystém II* potom okolo vlnové délky *680 nm*. Oba fotosystémy fungují na stejném, výše popsaném, principu. Liší se v podstatě pouze uspořádáním a obsahem různých typů chlorofylů.

1.1.2 Bakteriální fotosyntéza

Princip fotosyntézy v bakteriích je v podstatě stejný, nicméně výkonné jednotky zde nejsou tylakoidní membrány chloroplastů. V bakteriích jsou barviva (pigmenty) rozmístěny přímo v tzv. *cytoplasmické membráně*. Tyto se liší od pigmentů popsaných v kapitole výše pouze v drobných strukturních detailech. Hovoříme zde o *bakteriochlorofylech*.

Jedním z rozdílů mezi bakteriální a běžnou rostlinou fotosyntézou je skutečnost, že zatímco u rostlin dochází k produkci kyslíku (hovoříme o *oxygenní fotosyntéze*), tak u bakterií může být a zpravidla je produktem jiný prvek, např. síra. Potom hovoříme o tzv. *anoxygenní fotosyntéze*. Zde lze najít souvislost s rolí vody³ u rostlinné a např. s rolí sirovodíku u bakteriální fotosyntézy.

Výše uvedené lze formálně shrnout v jedné rovnici fotosyntézy:



kde za X lze formálně dosadit kyslík nebo síru.

Zelené rostliny, řasy, ale také sinice (jediný zástupce bakterií v této skupině), jsou tzv. *oxygenní organismy*. Ostatní bakterie řadíme mezi tzv. *anoxygenní organismy*, příkladem může být *purpurová bakterie*. Všechny bakterie mají tzv. *prokaryotní buňku*, jedná se o jednobuněčné organismy, které netvoří tkáň. Narozdíl od *eukaryotní buňky*, která je složitější. Jedná se o buňku s diferencovaným jádrem a s biomembránovými strukturami, jež existuje sice také jako samostatné a jednobuněčné organismy (prvoci apod.), ale hlavně jako součásti tkání mnohobuněčných organismů, tzn. rostlin, živočichů včetně člověka. . . Detailní popis této problematiky lze nalézt v literatuře, např. [3], [4].

1.1.3 Světlosběrné antény, přenos energie a reakční centrum

Jak už bylo uvedeno, reakční centrum tvoří jednu ze zásadních částí fotosyntetického systému. Ve třicátých letech minulého století probíhaly experimenty, které ukázaly, že na jednu vzniklou molekulu kyslíku je třeba asi 2.500 molekul chlorofylu. To bylo však v rozporu s tehdejší představou, že každá molekula chlorofylu přispívá k fotosyntéze stejnou měrou. V roce 1936 navrhl Grafton a Wohl velice efektivní a ekonomický systém, podle kterého se na reakcích nepodílí všechny molekuly chlorofylu, nýbrž pouze ty, které jsou schopny vytvořit tzv. *reakční centrum*. Výpočty lze ukázat, že i při nejvyšší intenzitě dopadajícího elektromagnetického záření dopadají na plochu o velikosti jednoho čtverečního Angstromu čtverečního⁴ pouze jednotky fotonů za jednu desetinu sekundy [5]. To je ovšem v molekulárních měřítkách velice dlouhá doba. Pokud by každá molekula chlorofylu fungovala individuálně, byla by po většinu času v nečinnosti.

Toto vedlo k myšlence tzv. *světlosběrných antén*⁵ a *reakčního centra*. Centrum tvoří pigment-proteinová struktura, která je u rostlin lokalizována v tylakoid-

³Veškerý kyslík při fotosyntéze pochází z vody a ne z oxidu uhličitého, jak se lidé domnívali dříve, Cornelius van Niel, 30. léta 20. století.

⁴Jednotka 1Å odpovídá $10^{-10}m$, tzn. cca průměru atomu.

⁵The light-harvesting complex, resp. LH system.

ních membránách uvnitř chloroplastu. V jednodušších prokaryotních organismech (např. u většiny bakterií) se tyto struktury nenalézají. Zde dochází k syntéze na speciálních membránách k tomu způsobilých, které mají svůj původ v buněčné cytoplasmické membráně. V širším kontextu mají reakční centra (ať už v tykaloidních nebo cytoplasmických membránách) periferní oblasti, které obsahují barviva (pigmenty) a které mají za úkol přivádět do centra veškerou absorbovanou světelnou energii. Hovoříme o tzv. *světlosběrných anténách*, které zprostředkovávají absorpci a transport energie k reakčním centrům. Anténní komplex si lze do jisté míry představit jako trychtýř, který se od středu rozšiřuje a zvětšuje takto svůj záběr. Cílem je zachytit co největší interval vlnových délek dopadajícího světla. V největších vzdálenostech od reakčního centra jsou příjemci (receptory) nejkratších vlnových délek (tzn. největších energií). Tak, jak se přibližujeme k centru, roste absorbovaná vlnová délka světla. Energie se snižuje směrem k reakčnímu centru. Představa je, že všechna barviva v anténách mohou předat svou excitační energii svým bezprostředním sousedům, jsou schopny tzv. *excitonového přenosu*.

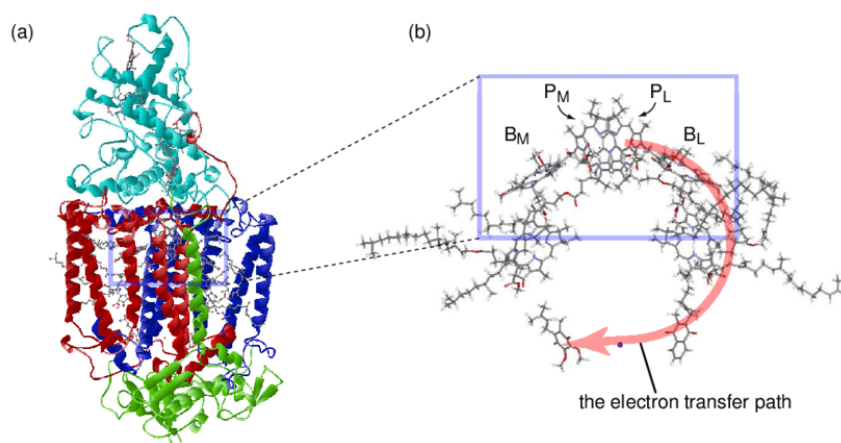
Dopadající foton excituje chlorofyl, vzniklý excitovaný stav lze popsat pomocí pojmu *exciton* (viz. podkapitola 1.3). Obecně lze říci, že po excitaci může dojít k návratu do základního stavu nebo do jiného elektronového stavu. Pokud má ale excitovaná molekula (tzv. *donor*) blízko sousední molekulu (*akceptor*), potom může dojít k přenosu excitovaného stavu (excitonu) od jedné molekuly ke druhé. Roli zde hraje symetrické postavení pigmentů a vzdálenost mezi nimi. Tento proces se nazývá *excitonový přenos energie*, *EET* nebo také *Försterův rezonanční přenos energie* (*FRET*⁶). Jedná se o nezářivý přenos energie mezi dvěma molekulami prostřednictvím dipól dipólové interakce a hraje velmi důležitou roli ve světlosběrných systémech. Pohyb excitonu (transport energie) lze popsat jako náhodnou procházku skrze periferie tvořené anténními systémy (LH komplexy) do reakčního centra [6].

Intenzita přenosu silně závisí na vzdálenosti mezi molekulami. LH komplexy mají molekuly zpravidla uspořádány tak, že účinnost přenosu je maximální. Z intenzity *FRET*, kterou je možno určit metodami analýzy fluorescence vzorku, lze získat informace o interakci mezi donorem a akceptorem. Toto má např. velmi velký význam při studiu živých buněk.

LH komplexy jsou zpravidla uspořádány v sousedních prstencích okolo centra (viz. předchozí odstavec), hovoříme o např. o komplexech *LH4*, *LH3*, *LH2*, *LH1*. Jejich struktura je dnes detailně známa především díky prostředkům rentgenové krystalografie. Např. bakterie *Rhodospseudomonas acidophila* má *LH2* komplex, který je tvořen dvěma sousedními prstenci s označením *B800* a *B850* (číslo opět značí vlnovou délku) [2]. Pokud je exciton zachycen reakčním centrem, pak důsledkem je koncentrace energie v této centrální struktuře. To je okamžik, kdy startuje elektronový proces s cílem separovat el. náboj a dochází k chemickým změnám. Shrnutí - startuje proces, který je v důsledku poháněn energií z excitační energie, získané absorpcí dopadajícího elektromagnetického záření.

Pokud je excitační centrum "zavřené", tzn. exciton není zachycen, potom může být energie disipována ve formě fluorescenční emise chlorofylu zpět do okolí. Další část absorbované energie se může ztratit ve formě tepla. Nicméně podstatná část

⁶Někdy nesprávně Fluorescenční rezonanční přenos energie



Obrázek 1.1: Reakční centrum purpurové bakterie *Rhodospseudomonas viridis*, vlevo (a) je pohled na centrum, vpravo (b) je znázorněn elektronový transfer. Převzato z <https://www.researchgate.net/figure/Photosynthetic-reaction-center-of-Rhodospseudomonas-viridis-a-Overall-picture-and-b-fig2-220782451/download>

absorbovaného záření bývá využita procesem fotosyntézy. Protože fotosyntéza i fluorescenční emise mají stejný zdroj energie, lze do jisté míry říci, že čím více energie se podílí na fotosyntéze, tím méně je k dispozici na fluorescenci.

Detailní a přesná struktura reakčního centra byla dlouho velkou neznámou⁷. Dodnes je stupeň poznání rozdílný, nejlépe jsou popsány bakteriální reakční centra, o trochu méně centra fotosystému II a poté fotosystému I. Stručně řečeno lze konstatovat následující vlastnosti:

1. Reakční centra jsou pseudosymetrické okolo dvoučetné rotační osy.
2. V důsledku předchozího bodu existují dvě reakční cesty pro elektronový přenos.
3. Uspořádání struktur umožňuje průchod elektronů skrze membránovou dvouvrstvu.

Obecně jsou pigmentové složky reakčního centra často vázány pomocí proteinových jednotek. Např. u purpurové bakterie *Rhodospseudomonas viridis* je pigmentová část tvořena čtyřmi bakteriochlorofyly (BChl) a dvěma bakteriofeofytiny (BPhE, molekula podobná chlorofylu). Dva z těchto bakteriochlorofylů jsou umístěny blízko sebe, vzájemně spolu interagují mnohem silněji než s ostatními molekulami a tvoří tzv. *speciální pár*. Zbývající dva bakteriochlorofyly jsou doplňkové. Molekuly tohoto speciálního páru se někdy značí *P870*, označení v sobě nese informaci o vlnové délce, kterou absorbují. Pár *P870* nalézneme i v jiných bakteriích s bakteriochlorofyly *a*. Proteinovou část tvoří proteiny s označením *L*, *M*, *H*, *C*. Nadto obsahuje toto reakční centrum kovový iont Fe^{2+} , jeden karotenoid a dva

⁷J. Deisenhofer, Michel Hartmut a Robert Huber obdrželi Nobelovu cenu za chemii v roce 1988 právě za práci, která vedla k objasnění struktury reakčních center.

chinony [7]. Pro ilustraci je na obrázku 1.1 znázorněno reakční centrum purpurové bakterie *Rhodospseudomonas viridis*.

1.2 Fluorescence

*Luminiscence*⁸ (z latinského slova *lumen*, tzn. světlo; odtud též český výraz světélkování) je obecně kvantový jev, který lze např. pozorovat po ozáření externím zdrojem elektromagnetického záření (zpravidla v ultrafialovém oboru frekvencí). Pokud po odstranění zdroje ozáření luminiscence ihned vymizí (ihned zde ale znamená časový interval dlouhý v řádu nanosekund), hovoříme o tzv. *fluorescenci*. Pokud luminiscence přetrvává delší časový okamžik i po odstranění vnějšího zdroje ozáření, jedná se o tzv. *fosforescenci*. Přesnější vymezení pojmu luminiscence poskytuje následující definice: **luminiscence je záření, představující přebytek nad tepelným rovnovážným zářením tělesa, přičemž toto záření má konečnou dobu trvání, podstatně převyšující periodu světelných kmitů ($\sim 10^{-15}$ s).** Za luminiscenci se ovšem nepovažuje rovnovážné tepelné záření, rozptyly světla, stimulovaná emise, Čerenkovovo a přechodové záření.

Jedná se o jednu z optických vlastností, která úzce souvisí s elektrickými charakteristikami. Tento jev zpravidla vykazují látky, které dobře nevedou elektrický proud, tzn. především polovodiče a izolátory. Je zřejmé, že se jedná o nerovnovážný proces. Přebytek nad tepelným zářením znamená, že se nejedná o záření popsané Planckovým vyzařovacím zákonem. Podnětem pro luminiscenci je excitace molekul do vyššího energetického stavu. Excitace se děje např. v důsledku absorpce ultrafialového nebo viditelného světla, poté následuje spontánní přechod elektronů mezi energetickými hladinami molekuly - luminiscence.

1.2.1 Jablonskeho diagram

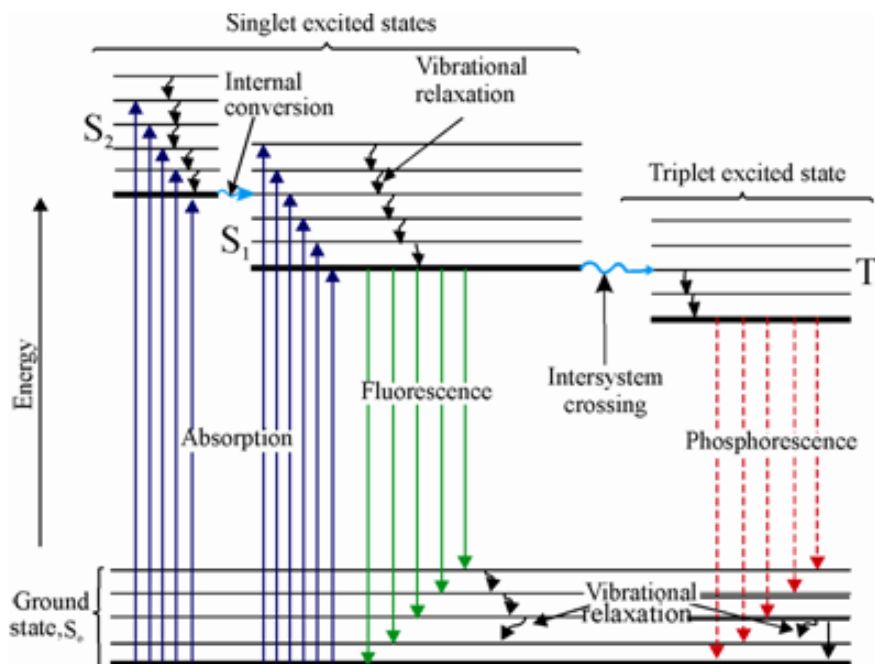
Jev lze charakterizovat a popsat pomocí tzv. *Jablonskeho diagramu*⁹, jedna z jeho variant je na obrázku 1.2. Jedná se o energetický diagram, popisující zářivé a nezářivé přechody luminiscenční molekuly, tzv. *luminoforu* [8].

Energie E je znázorněna ve svislém směru, energie základního stavu molekuly je označena tučnou čarou S_0 , hladiny S_1, S_2, S_3 jsou excitované stavy. Slabší plné vodorovné čáry odpovídají vibračním stavům molekul. Svislé plné šipky odpovídají radiačním přechodům elektronu. Šipka nahoru přirozeně znamená absorpci fotonu látkou, absorbují se samozřejmě pouze ty vlnové délky, které odpovídají rozdílu energii podle Planckova vztahu:

$$\Delta E = hf, \quad (1.2)$$

⁸Sir John Frederick William Herschel (1792-1871), anglický astronom, matematik a chemik, průkopník fotografování, pozoroval tento jev poprvé v roce 1845. Ovšem slovo luminiscence bylo poprvé použito historikem vědy E. Wiedermannem v roce 1888.

⁹Alexander Jablonski (1898-1980), polský fyzik, člen Polské Akademie Věd, který je považován za otce fluorescenční spektroskopie.



Obrázek 1.2: Jablonskeho diagram, převzato z <https://www.quora.com/What-is-the-Jablonski-diagram>

kde ΔE je rozdíl energetických hladin, h je Planckova konstanta a f je frekvence. Proces absorpce je velice rychlý, řádu $10^{-15}s$. Po absorpci fotonu látkou dochází k následujícím procesům.

Přechody (relaxace) mezi vibračními stavy daného konkrétního energetického stavu (VR) jsou znázorněny hnědou klikatou šipkou (klikatá šipka zde obecně značí neradiační přechody). Tyto relaxace nejsou radiačního charakteru, tzn. nedochází při nich k emisi fotonu. Jedná se o jev, při kterém se energetické rozložení elektronů po předchozím vnějším vybuzení vrací k Boltzmannovu rozdělení. Tento proces je doprovázen disipací energie do okolí, nemohl by tedy nastat pro izolované molekuly.

Dalším typem neradiačního přechodu je tzv. vnitřní konverze (IC), nebo také neradiační deexcitace (označeno žlutou klikatou šipkou). K tomuto jevu dochází v důsledku překryvu vibračních hladin různých elektronových stavů, který lze pozorovat u excitovaných stavů. Existuje tedy možnost, že se elektron může stejným mechanismem jako u VR dostat nezářivě z jedné vibrační hladiny jednoho elektronového stavu do jiné vibrační hladiny jiného elektronového stavu. Časová škála pro procesy VR resp. IC je řádově $10^{-14}s$ až $10^{-11}s$. Na tomto místě je třeba zdůraznit, že rozdíl mezi energiemi základního stavu a prvního excitovaného stavu je tak velký, že zde k tomuto překryvu vibračních hladin nedochází a pravděpodobnost tohoto procesu je tak velmi malá.

Návrat elektronu do základního energetického stavu, ze kterého byl excitován, se tak zpravidla děje za současného vyzáření fotonu (opět dle vztahu 1.2), hovoříme o fluorescenci. Tento proces je znázorněn v Jablonskeho diagramu svíslou červenou šipkou s označením FL . Fluorescence je relativně pomalý proces řádu $10^{-9}s - 10^{-7}s$. Je málo pravděpodobné, že by k tomuto procesu docházelo mezi

jinými elektronovými hladinami než S_1 a S_0 . Fluorescenci pozorujeme zpravidla mezi prvním excitovaným a základním stavem. V Jablonského diagramu je toto přirozeně znázorněno plnou svislou šipkou směrem dolů. U vyšších energetických stavů je více pravděpodobné, že energie bude disipována procesy VR a IC . Z uvedeného diagramu je zřejmé, že fluorescenční foton bude mít větší vlnovou délku (menší energii) pokud ho srovnáme s absorbovaným fotonem (viz. dále Stokesovo pravidlo).

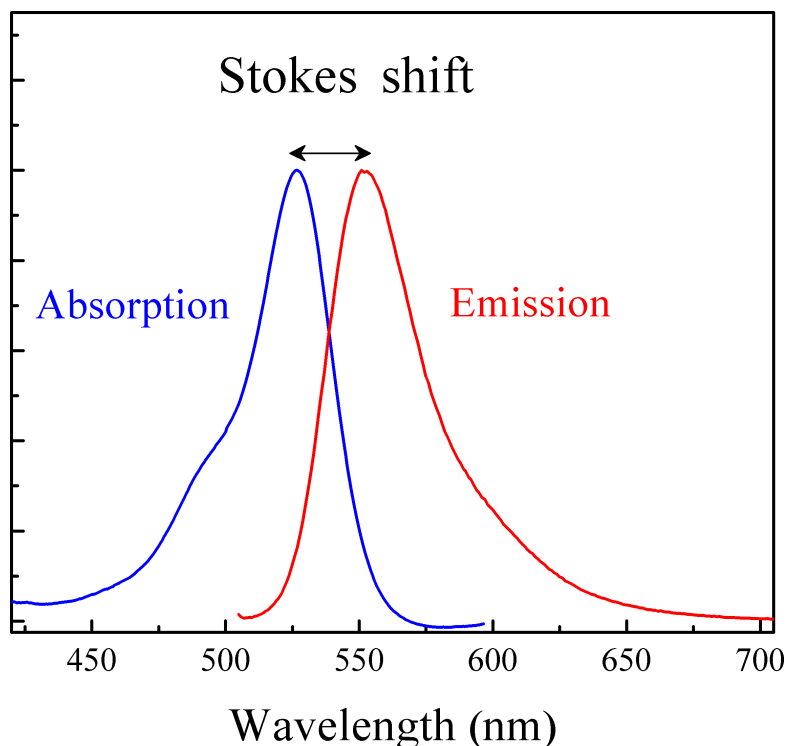
Existují ještě další způsoby, jak může molekula z excitovaného stavu přejít do základního stavu. Excitované elektrony se mohou díky spinové konverzi dostat do tzv. prvního tripletního stavu T_1 , hovoříme o mezisystémové konverzi, ISC . Jedná se o zakázaný proces, ale existence vibračních stavů a jejich superpozice s elektronovými stavy zvětšuje pravděpodobnost pro jeho uskutečnění. Takto vznikají další alternativy pro návrat elektronu do základního stavu. Vyzáření fotonu z tripletního stavu zpět do singletního základního stavu je fosforescence, v Jablonského diagramu označena Ph . Obecně pozorujeme větší vlnovou délku (menší energii) než u fluorescence. I v tomto případě se jedná o zakázaný přechod s malou pravděpodobností. Časová škála tohoto procesu je mnohem větší než 10^{-8} s. Další možností může být např. zpožděná fluorescence, tzn. návrat do prvního excitovaného stavu S_1 a následná emise fotonu. Jsou i další neradiační přechody z excitovaného stavu do základního stavu, které vysvětlují fakt, že ne všechny molekuly vykazují luminiscenci. Jeden z těchto procesů je například tzv. vnější konverze, ozn. EC , popisující přenos energie prostřednictvím srážek s okolními molekulami.

Lze shrnout, že fluorescence je spinově dovolený zářivý přechod zpravidla z rovnovážné vibrační hladiny prvního excitovaného stavu S_1 . V ojedinělých případech může docházet k fluorescenci i z vyšších nerovnovážných vibračních hladin prvního nebo vyššího excitovaného stavu. Většinou však před emisí fluorescenčního fotonu dochází k vibrační relaxaci nebo vnitřní konverzi do základní vibrační hladiny prvního excitovaného stavu. Tento princip se v literatuře nazývá *Kashovo pravidlo* [8].

1.2.2 Typy spekter

Každá fluorescenční látka je charakterizována absorpčním, excitačním a emisním spektrem. Typická spektra jsou uvedena na obrázku 1.3 a lze je charakterizovat takto:

- *Absorpční spektrum*. Pokud ozáříme molekulu širokým rozsahem vlnových délek, dojde v důsledku toho k řadě dovolených přechodů. Výsledkem jsou různé vibrační hladiny excitovaných stavů, některé stavy jsou více pravděpodobné a některé méně. Z tohoto odvozujeme absorpční spektrum molekuly. V podstatě pozorujeme zeslabení intenzity záření v závislosti na vlnové délce (energii), tzv. *absorbanci*.
- *Excitační spektrum* je závislost intenzity emise při jedné konkrétní vlnové délce (resp. frekvenci nebo energii) na vlnové délce (resp. frekvenci nebo energii) excitačních fotonů.



Obrázek 1.3: Příklad absorpčního a fluorescenčního spektra, Stokesův posun, převzato z <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stokes-shift.png>

- *Emisní (spec. fluorescenční) spektrum* je závislost intenzity emise na vlnové délce (resp. frekvenci) při konstantní vlnové délce (resp. frekvenci) excitačních fotonů.

Pro řadu fluoroforů jsou absorpční a excitační spektra rozdílná, nicméně se mohou často překrývat a mohou být nerozlišitelná. Pokud je vzorek, molekula, vystavena konstantnímu ozáření a měříme emisní spektrum, potom hovoříme o tzv. *stacionárním spektru*. Zajímáme-li se o měření doby života excitovaných stavů, pak hovoříme o *časově rozlišených spektrech*.

Zaměříme-li se na absorpční spektrum, potom základní klasická idea je odvozena od tzv. *Lambert-Beerova zákona*. Tento zákon popisuje situaci, kdy ozařujeme vzorek a měříme zeslabení intenzity záření po projití tímto vzorkem. Označme I_0 intenzitu elektromagnetického záření, kterou ozařujeme vzorek. Potom výsledná intenzita I po projití vzdálenosti l ve vzorku bude dána rovnicí:

$$I = I_0 e^{-bl}, \quad (1.3)$$

kde b je tzv. napierovský absorpční koeficient. Bezrozměrný poměr I/I_0 se nazývá transmittance a obvykle se značí T . Dále se zavádí veličina a , tzv. *lineární absorpční koeficient*, jako:

$$\log \frac{I}{I_0} = \log T = -al. \quad (1.4)$$

Konstanta a je přímo úměrná koncentraci látky ve vzorku c . Konstantou úměrnosti je veličina σ , která se nazývá *molární absorpční koeficient*¹⁰, který je závislý na

¹⁰Těž účinný průřez.

frekvenci (vlnové délce, energii). Výše uvedené rovnice lze potom přepsat:

$$-\log T = al = c\sigma(\omega)l \equiv A(\omega). \quad (1.5)$$

To je Lambert Beerův zákon, $A(\omega)$ je *absorbance*. Absorpční spektra jsou v podstatě závislost absorbance na vlnové délce, resp. frekvenci nebo energii. Toto má mimochodem velký význam v praktické spektroskopii, kdy z tvaru absorpčního spektra lze určit např. koncentraci látky c .

Budeme-li vycházet pouze z diskrétních přechodů (jak by tomu bylo spíše u atomových spekter), pak by bylo možné charakterizovat čistě čárové spektrum pomocí delta-funkce:

$$A(\omega) \sim \sum_n |d_n|^2 \delta(\omega - \omega_n), \quad (1.6)$$

kde n značí možné přechody a d_n značí příslušné dipólmomenty (změna dipólového momentu mezi počátečním a koncovým stavem). Nicméně i v případě např. čistě atomových spekter má každá čára nějakou svoji pološířku, která je přinejmenším dána relacemi neurčitosti mezi časem a energií [9]. V případě molekulárních spekter máme nadto velice hustou strukturu (často se překrývající) rotačních a vibračních stavů. To vede k faktické nerozlišitelnosti jednotlivých stavů a spektra jsou vnímána jako spojitá. V prvním přiblížení by bylo možno aproximovat každou čáru Gaussovou křivkou se střední hodnotou ω_n a rozptylem Δ_n^2 :

$$A(\omega) \sim \sum_n |d_n|^2 e^{-\frac{(\omega - \omega_n)^2}{2\Delta_n^2}}. \quad (1.7)$$

1.2.3 Vlastnosti spekter

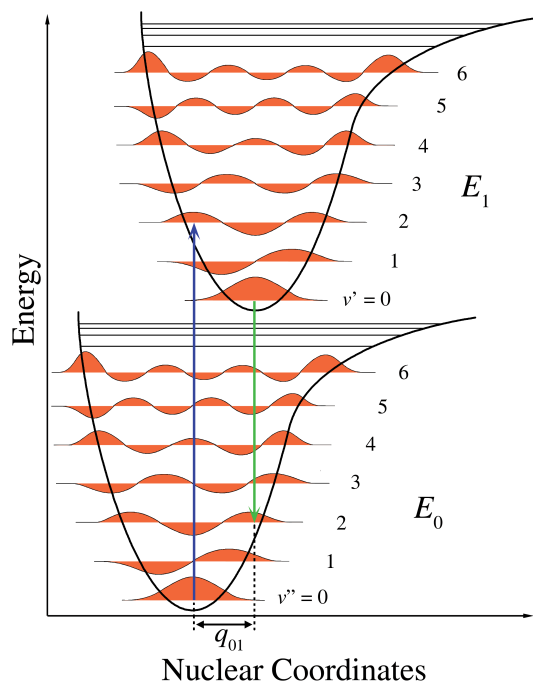
Fluorescenční spektra vykazují některé typické vlastnosti, které zde stručně zmíníme. Detaily lze nalézt v literatuře, lze vybrat např. [8].

Stokesův posun

Energie fluorescenčních fotonů bude vždy menší (tzn. vlnová délka větší) než energie absorbovaného fotonu. Rozdíl je dán právě výše popsanou disipací energie při neradiačních procesech. Hovoříme o tzv. Stokesovu posunu, který je znázorněn na obrázku 1.3. Počet vibračních hladin, které se účastní výše popsaných relaxačních procesů, je velmi velký, proto je měřená emise (resp. její spektrum) často rozprostřena přes větší interval vlnových délek.

Nezávislost tvaru emisního spektra na absorpci

Tvar emisního spektra bude nezávislý na absorbované vlnové délce (v pásmu absorpce). Emisní spektrum se bude lišit pouze intenzitou, tzn. ve směru svíslé osy (obrázek 1.3). Toto obecně rovněž plyne z mechanismu, který je popsán výše. Relaxační procesy do stavu S_1 probíhají mnohem rychleji ve srovnání s emisí fluorescenčního elektronu. Nezáleží tedy tolik na tom, jakou vlnovou délku měl absorbovaný elektron.



Obrázek 1.4: Franck-Condonův princip, převzato z <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck-Condon-diagram.png>

Zrcadlová symetrie

Zrcadlová symetrie mezi absorpčním a emisním spektrem se projevuje u velkého množství látek, ačkoliv lze nalézt odchylky od tohoto principu. Ukazuje se, že u mnoha látek je emisní spektrum zrcadlový obraz absorpčního spektra. Tento jev je důsledkem podobnosti vibračních hladin (energetického rozestupu mezi nimi) elektronu ve stavu S_0 a S_1 a následující úvahy. Elektronů jsou mnohem lehčí, a tím pádem mnohem více mobilnější, než těžká jádra (poměr hmotnosti protonu a elektronu je zhruba $2 \cdot 10^3$). Změní-li se poloha jader, elektrony se dokáží velmi rychle přizpůsobit. Naopak to ale neplatí. Přeskočí-li elektron do jiného stavu molekuly, těžká jádra na toto nestačí reagovat bez zpoždění. Výsledek může potom být, že molekula, která před absorpcí fotonu vibrovala v základním vibračním stavu, se po excitaci elektronu ocitne nejenom ve vzbuzeném elektronovém stavu, ale i ve vzbuzeném vibračním stavu (viz. obrázek 1.4, který odpovídá nejpravděpodobnější situaci, kdy délka vazby elektronu v excitovaném stavu je delší než v základním stavu). Toto je idea tzv. Franck-Condonova¹¹ principu [8], [10].

1.3 Matematický model pro numerický výpočet

Excitované stavy molekul lze popsat pomocí pojmu *exciton*. Excitonem rozumíme vázaný stav elektronu a kladně nabitě díry, které jsou k sobě přitahovány

¹¹J. Franck (1882-1964), německý fyzik, E. U. Condon (1902-1974), americký nukleární fyzik, podílel se na projektu Manhattan.

elektrostatickou interakcí. Rozlišujeme mezi tzv. *Frenkelovým excitonem*, kdy excitovaný stav s příslušnou dírou rezidují uvnitř jedné molekuly, a *Wannier Mottovým excitonem*, který má větší rádius, je daleko více delokalizován. Excitované stavy molekulárního systému (např. LH komplexu) budeme popisovat Frenkelovým excitonem. Tzv. úplný Frenkelův hamiltonián, který popisuje dynamiku systému, lze napsat ve tvaru [2], [11]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ex}^0 + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{ex-ph} + \hat{H}_s. \quad (1.8)$$

První člen na pravé straně rovnice odpovídá komplexu tvořeného molekulami, přičemž neuvažujeme ani vnitromolekulární ani mezimolekulární vibrace takového systému (tzv. fononovou lázeň). Představa může být, že např. pro N molekul nějakého konkrétního uspořádání popisujeme N dvouhladinových systémů. Pro každou lokaci (označíme např. m) je molekula buď v základním stavu, označíme $|0\rangle$, nebo v prvním excitovaném stavu $|m\rangle$. Tento člen lze popsat následujícím vztahem:

$$\hat{H}_{ex}^0 = \sum_{m,n(m \neq n)} J_{mn} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n, \quad (1.9)$$

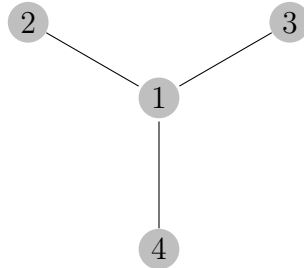
kde kreační operátor \hat{a}_m^\dagger vytváří (čili kreuje) exciton v místě m , anihilační operátor \hat{a}_n nechává exciton zaniknout v místě n (exciton anihiluje). Toto lze vyjádřit vztahy:

$$\hat{a}_m^\dagger |0\rangle = |m\rangle, \hat{a}_m |n\rangle = \delta_{mn} |0\rangle, \quad (1.10)$$

kdy je třeba rozlišovat mezi nulou a základním stavem ($|0\rangle$ značí základní stav). Báze $\{|n\rangle\}$ je báze lokálních stavů¹² popisovaného systému. Hodnotu J_{mn} nazýváme pro $m \neq n$ tzv. *transferintegrál* mezi lokacemi m a n . Omezíme-li se pouze na přechody mezi nejbližšími sousedními místy a budeme-li předpokládat, že transferintegrál je mezi libovolnými místy stejný (homogenita prostředí, kterou lze předpokládat např. u uzavřených řetězců molekul), potom lze J_{mn} vyjádřit ve tvaru:

$$J_{mn} = J_0(\delta_{m,n-1} + \delta_{m,n+1}), \quad (1.11)$$

kde $m, n = 1, 2, \dots$ a J_0 je interakční energie mezi dvěma molekulami. Zde je ale na místě jisté obezřetnosti. V kapitole 3 budeme popisovat a počítat některé konkrétní systémy, například systém tvořený čtyřmi molekulami dle následujícího schématu:



¹²Máme N částic, resp. molekul. Každé molekule odpovídá Hilbertův prostor, výsledný Hilbertův prostor je direktní součin jednočásticových. Stav $|n\rangle$ znamená, že všechny částice jsou v základním stavu, pouze n .tá částice je v excitovaném stavu.

V tomto případě jsou nejbližší sousední molekuly vyznačeny spojnicemi a nelze bezhlavě spoléhat na vztah (1.11). Pro hamiltonián takového systému platí potom rovnice:

$$\hat{H}_{ex}^0 = J_0(\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3 + \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4 + \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_1). \quad (1.12)$$

Matice v bázi lokálních stavů je tvořena elementy $\langle m | \hat{H}_{ex}^0 | n \rangle$. S přihlédnutím k (1.10) dostaneme v maticové reprezentaci matici:

$$\hat{H}_{ex}^0 = J_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

kde šipka směřuje k matici hamiltoniánu, kterou bychom dostali, kdybychom energii vyjádřili v jednotkách energie J_0 . Analogicky lze postupovat pro jiné modely molekulových komplexů, jak bude ukázáno v kapitole 3.

Zůstaneme-li u aproximace, kdy mezi sebou interagují pouze nejbližší molekuly a budeme-li ve studované struktuře předpokládat translační symetrii (např. máme-li uzavřený prstenec molekul, pak uvažujeme translaci podél tohoto prstence), potom lze hamiltonián (1.9) diagonalizovat v bázi delokalizovaných vlastních stavů $|\alpha\rangle$, odvozených z Blochova teorému. Zavedeme operátory $\hat{a}_\alpha^\dagger, \hat{a}_\alpha$, které získáme pomocí Fourierovy transformace [2]:

$$\hat{a}_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \hat{a}_n e^{-i\alpha n}, \quad \hat{a}_\alpha^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \hat{a}_n^\dagger e^{i\alpha n}, \quad (1.14)$$

kde α jako index nabývá právě N hodnot:

$$\alpha = \frac{2\pi}{N} l, \quad -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}. \quad (1.15)$$

Označíme-li $\{|\alpha\rangle\}$ bázi tvořenou těmito stavy, potom lze \hat{H}_{ex}^0 vyjádřit velice jednoduše pomocí energií vlastních stavů E_α :

$$\hat{H}_{ex}^0 = \sum_{\alpha} E_\alpha \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha, \quad (1.16)$$

kde pokud platí (1.11), potom:

$$E_\alpha = -\frac{2J_0}{N} \cos \alpha. \quad (1.17)$$

V dipól-dipólové aproximaci lze J_{mn} , resp. J_0 vyjádřit jako interakční energii mezi dvěma dipóly. Pro tuto interakční energii platí vztah (energie jednoho elektrického dipólu v poli druhého elektrického dipólu):

$$W_{mn} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[3 \frac{(\vec{d}_m \cdot \vec{r})(\vec{d}_n \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{d}_m \cdot \vec{d}_n}{r^3} \right], \quad (1.18)$$

kde \vec{d}_m, \vec{d}_n jsou dipólové momenty jednotlivých molekul a r je vzdálenost mezi nimi.

Další člen úplného hamiltoniánu, \hat{H}_{ph} , popisuje výše zmíněné vibrace (tzv. fononovou lázeň) v harmonické aproximaci:

$$\hat{H}_{ph} = \sum_q \hbar\omega_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q. \quad (1.19)$$

Operátory $\hat{b}_q^\dagger, \hat{b}_q$ jsou zde kreační, resp. anihilační operátory fononů, tzn. módů kmitů krystalové mříže. Samozřejmě zde dochází k interakci mezi každým konkrétním excitonem a těmito vibracemi (fonony). Tato interakce je popsána interakčním hamiltoniánem, tedy třetím členem \hat{H}_{ex-ph} ve vztahu (1.8). Interakční hamiltonián lze vyjádřit následujícím způsobem:

$$\hat{H}_{ex-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \sum_q G_q^m \hbar\omega_q \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_q (\hat{b}_q^\dagger + \hat{b}_q). \quad (1.20)$$

Číslo N označuje počet molekul, resp. rozměr matice hamiltoniánu. Konstanta G_q^m popisuje interakci mezi fononem a excitonem.

Poslední člen, \hat{H}_s , odpovídá tzv. *statickému nepořádku*. Obecně lze vyjádřit jako:

$$\hat{H}_s = \sum_{m,n} \delta J_{mn} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n. \quad (1.21)$$

Vliv statického nepořádku zde budeme modelovat Gaussovským rozdělením pro nekorelované fluktuace pouze v lokálních excitačních energiích. Budeme tedy uvažovat pouze fluktuace u diagonálních prvků matice hamiltoniánu \hat{H}_{ex}^0 , které označíme $\delta\mathcal{E}$. Směrodatnou odchylku těchto fluktuací budeme značit Δ_J nebo pouze Δ . Tvar členu \hat{H}_s se potom zjednoduší následujícím způsobem: mimodiagonální členy (narozdíl od [2], kde je popsán model, kdy statický nepořádek ovlivňuje hodnoty transferintegrálů J_{mn}) vymizí a objeví se členy pouze na diagonále:

$$\hat{H}_s = \sum_n \delta\mathcal{E} \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n. \quad (1.22)$$

Spektrální odezvy výše popsaného systému s hamiltoniánem (1.8) v případě absorpčního ($OD(\omega)$) a stacionárního fluorescenčního spektra ($FL(\omega)$) jsou popsány následujícími vztahy [12]:

$$OD(\omega) = \omega \sum_\alpha d_\alpha^2 \Re \left\{ \int_0^{+\infty} dt e^{i(\omega-\omega_\alpha)t - g_{\alpha\alpha\alpha}(t) - R_{\alpha\alpha\alpha}t} \right\}, \quad (1.23)$$

$$FL(\omega) = \omega \sum_\alpha P_\alpha d_\alpha^2 \Re \left\{ \int_0^{+\infty} dt e^{i(\omega-\omega_\alpha)t + i\lambda_{\alpha\alpha\alpha}t - g_{\alpha\alpha\alpha}^*(t) - R_{\alpha\alpha\alpha}t} \right\}, \quad (1.24)$$

kde α nabývá n hodnot. Vektor \vec{d}_α , který vystupuje v těchto rovnicích, je dán vztahem:

$$\vec{d}_\alpha = \sum_n c_n^\alpha \vec{d}_n, \quad (1.25)$$

kde $n = 1, \dots, N$. Jsou to vektory dipólových momentů molekul vyjádřené v bázi vlastních stavů hamiltoniánu \hat{H}_{ex}^0 , c_n^α jsou potom koeficienty rozvoje vlastních

stavů v bázi lokálních stavů. Jedná se vlastně o prvky matice přechodu mezi těmito bázemi. P_α je zde rovnovážná populace vlastního stavu $|\alpha\rangle$ s energií E_α popsaná Boltzmannovým rozdělením:

$$P_\alpha = \frac{e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}}{\sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}}. \quad (1.26)$$

Veličina označená jako $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ je Redfieldův tenzor. Inverzní doba života excitovaného stavu $|\alpha\rangle$ je potom $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ a platí rovnice:

$$R_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = - \sum_{\beta \neq \alpha} R_{\beta\beta\alpha\alpha}. \quad (1.27)$$

Na pravé straně je součet relaxačních rychlostí mezi excitonovými stavy [13].

Vztahy (1.23), (1.24) pro výpočet spekter obsahují dále g -funkce a λ -funkce, které lze vyjádřit následujícími vztahy:

$$g_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi\omega^2} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega) [\coth \frac{\omega}{2kT} (\cos \omega t - 1) - i(\sin \omega t - \omega t)] \quad (1.28)$$

a

$$\lambda_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \Im \{g_{\alpha\beta\gamma\delta}\} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi\omega} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega), \quad (1.29)$$

kde $C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega)$ je tzv. matice spektrální hustoty v bázi vlastních stavů. Budeme předpokládat, že každá molekula, každá lokalizace, má svoji vlastní (a pro všechny molekuly stejnou) fononovou lázeň, nezávislou na ostatních lokalizacích. Za předpokladu tohoto zjednodušení:

$$C_{mnm'n}(\omega) = \delta_{mn} \delta_{mm'} \delta_{nn'} C(\omega). \quad (1.30)$$

Transformujeme-li veličinu $C_{mnm'n}(\omega)$ do báze, kterou tvoří vlastními stavy hamiltoniánu, pak dostaneme tvar:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega) = \sum_n c_n^\alpha c_n^\beta c_n^\gamma c_n^\delta C(\omega). \quad (1.31)$$

Existuje několik přístupů k výpočtu spektrální hustoty fononové lázně $C(\omega)$. Není úplně zřejmé, jaký přístup poskytuje nejlepší výsledky. V tomto textu a následujících výpočtech je použit model [14]:

$$C(\omega) = \theta(\omega) j_0 \frac{\omega^2}{2\omega_c^3} \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_c}\right). \quad (1.32)$$

θ je Heavisideova skoková funkce, j_0 charakterizuje tzv. sílu dynamického nepořádku (interakce excitonu a fononové lázně), ω_c je mezní (cut off) frekvence. Lze jednoduše ukázat, že $C(\omega)$ má maximum pro $\omega = 2\omega_c$.

Lokalizaci excitonových stavů, přispívajících ke stacionárnímu fluorescenčnímu spektru $FL(\omega)$, lze charakterizovat pomocí veličiny $\langle PR \rangle$:

$$\langle PR \rangle = \frac{\sum_\alpha PR_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}}{\sum_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}}, \quad (1.33)$$

kde pro PR_α platí:

$$PR_\alpha = \sum_n |c_n^\alpha|^4, \quad (1.34)$$

což dává informaci o lokalizaci vlastního stavu $|\alpha\rangle$. Vyšší hodnoty PR_α znamenají ostřejší lokalizaci stavu $|\alpha\rangle$ a podobně vyšší hodnoty $\langle PR \rangle$ znamenají ostřejší lokalizaci daného excitonového stavu.

Kapitola 2

Program pro výpočet spekter

2.1 Popis programu pro numerický výpočet spekter

Pro výpočet je použit program *FLUORABS*. Tento program simuluje absorpci a následnou stacionární fluorescenci pro první generaci větvičího se systému se statickým a dynamickým nepořádkem a je napsán v programovacím jazyce fortran. Vychází z matematického modelu, popsaném v kapitole 1.3. Jedna z verzí tohoto kódu byla poskytnuta vedoucím této práce, doc. RNDr. Pavlem Heřmanem, Dr. V následujícím odstavci jsou popsány jeho základní charakteristiky.

Program čte vstupní data potřebná pro výpočet spekter ze třech textových souborů: *ham0.txt*, *dipmomenty0.txt*, *delta.txt*, které definují konfiguraci počítačného systému. První z těchto konfiguračních souborů musí obsahovat excitonový hamiltonián, tzn. hamiltonián bez vlivu statického nebo dynamického nepořádku. Hamiltonián je zadán jako matice, např. (1.13). Velikost této matice musí být v programu nastavena jako pevný parametr v proměnné **maxham**. V souboru *dipmomenty0.txt* jsou zadány vektory dipólových momentů molekul. Konfigurační soubor *delta.txt* musí obsahovat následující údaje:

1. Hodnotu statického nepořádku, proměnná **delta**. Je to standardní odchylka generovaného Gaussovského statického nepořádku se střední hodnotou 0. Typické hodnoty jsou malé celé násobky čísla 0,1.
2. Teplotu pomocí jednotek energie J_0 , proměnná **temp**. Lze volit mezi tzv. nízkou teplotou, hodnota 0,1 nebo vysokou teplotou 0,5. Toto je detailněji popsáno v podkapitole 2.1.1.
3. Číslo první realizace a číslo poslední realizace, které jsou uloženy v proměnných **preal**, **kreal**. Typicky zde voleno v rozmezí od 1 do 4000.

Mezi dalšími parametry, které musí být v sekci PARAMETER nastaveny, je třeba zmínit **pocetbodugrafu**. Tento parametr je standardně nastaven na hodnotu 400, nicméně lze volit.

Tělo programu je tvořeno dvěma do sebe vnořenými cykly. Vnější cyklus je přes všechny realizace (od **preal** do **kreal**).

Vnitřní cyklus (pro každou konkrétní realizaci) je přes počet bodů grafu, tzn. cyklus od jedné do hodnoty parametru **pocetbodugrafu**. V rámci jedné realizace je generován Gaussovský nepořádek a vytvořen odpovídající hamiltonián, jsou vypočteny vlastní čísla a vlastní vektory tohoto hamiltoniánu (subroutine RS). Dále jsou vypočteny kvadráty dipólových sil, Redfieldův tenzor a další hodnoty veličin dle výše popsaného matematického modelu. Poté jsou v rámci vnitřního cyklu přes počet bodů grafu vypočteny pro každou konkrétní hodnotu vlnové délky (bod grafu) integrály (1.23), (1.24). Získané intenzity absorpčních, resp. fluorescenčních spekter jsou pro konkrétní vlnové délky sčítány přes všechny realizace (pole **sumarni1**, **sumarni2**).

Vypočtené hodnoty se ukládají do textových souborů. Např. absorpční spektrum v souboru *abssum.txt* a stacionární fluorescenční spektrum v souboru *fluorsum.txt*. Textové soubory byly v této práci načítány do programu MATLAB, který poskytuje grafické rozhraní pro vytváření grafů.

2.1.1 Použité jednotky energie a teploty

Jednotky energie zde používané jsou násobky hodnoty J_0 . Jedná se o interakční energii mezi sousedními bakteriochlorofyly v prstenci B850 světlosběrného komplexu LH2 bakterie *Rhodospseudomonas acidophila*. V literatuře se uvádí hodnota mezi 250 cm^{-1} a 400 cm^{-1} [2]. Zde byla použita hodnota $J_0 = 350\text{ cm}^{-1}$. Odpovídající parametr nese v programu *FLUORABS* označení **jj0**. Jednotka 1 cm^{-1} odpovídá energii fotonu s vlnovou délkou $\lambda = 1\text{ cm}$ dle Planckova vztahu:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.1)$$

Přepočtení na jiné obvykle používané jednotky energie plyne z následujícího vztahu:

$$1\text{ cm}^{-1} \doteq 1,99 \cdot 10^{-23} J \doteq 1,24 \cdot 10^{-4} eV. \quad (2.2)$$

Energie vlastních stavů jsou počítány relativně k excitační energii molekuly bakteriochlorofylu v prstenci B850. Hodnota této excitační energie, kterou označíme E_0 , je $1,22 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ a odpovídá parametru **e0** v programu *FLUORABS*.

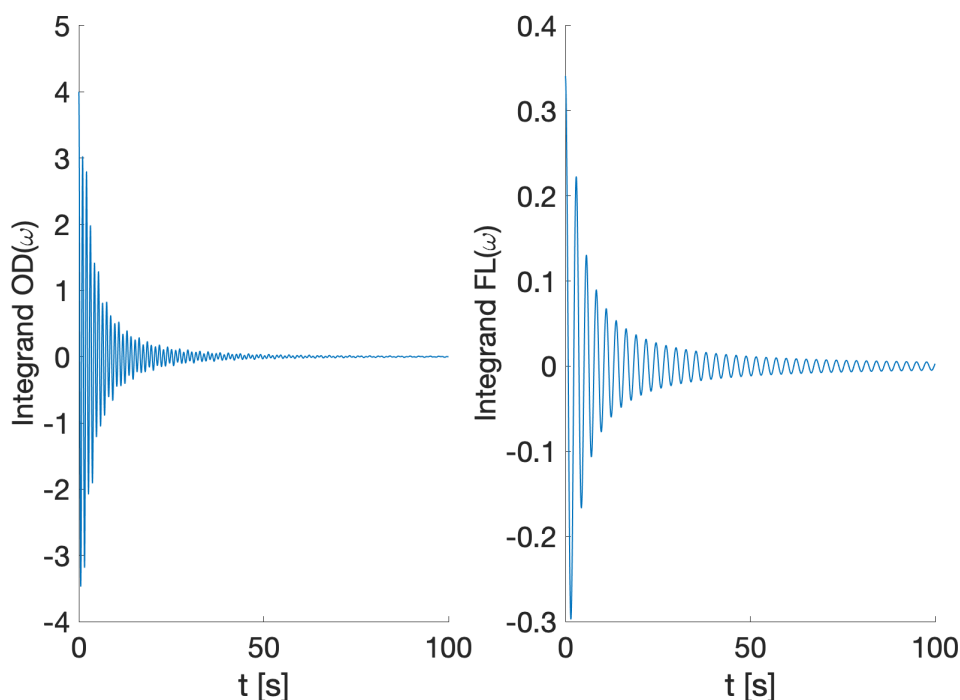
Teplota je v těchto jednotkách s ohledem na bod dva předchozí kapitoly zadána prostřednictvím vztahu:

$$kT = \mathbf{temp} \cdot J_0. \quad (2.3)$$

Po výpočtu dle (2.3) odpovídá hodnotě **temp** = 0,1 teplota $T \doteq 50\text{ K}$ a hodnotě **temp** = 0,5 odpovídá teplota $T \doteq 250\text{ K}$. Požadavek výpočtu pro jiné teploty než zde uvedené by byl podmíněn drobným zásahem do poskytnutého kódu. Rovněž úpravy popsané v dalším textu byly provedeny pouze pro tyto teploty.

2.1.2 Vlnová délka a frekvence

Rozsah vlnových délek pro výpočet spekter je odvozen od excitační energie E_0 a interakční energie J_0 . Vlnové délky jsou odvozeny od energetického intervalu $[E_0 - 5J_0, E_0 + 5J_0]$, což po přepočtu odpovídá intervalu vlnových délek



Obrázek 2.1: Tvary integrandu při výpočtu $OD(\omega)$, resp. $FL(\omega)$, pro 4 stejné molekuly v rozestavení dle (1.13). Realizaci č.100, $\omega = 30$, teplota $kT = 0,1J_0$ a hodnota nepořádku 0,1.

zhruba $[717 \text{ nm}, 957 \text{ nm}]$. Tento interval vlnových délek je uložen v poli označeném **on**, jehož délka je stanovena parametrem **pocetbodugrafu**. Výše popsaný vnitřní cyklus pracuje v každém jednotlivém cyklu s jednou konkrétní hodnotou vlnové délky, resp. odpovídající frekvence. Programem vypočtené hodnoty vlnových délek (pole **on**) jsou uloženy v souboru *omega.txt*. Úhlová frekvence ω je úměrná převrácené hodnotě vlnové délky.

2.2 Optimalizace numerického výpočtu

Jedním z aspektů při použití výše uvedeného kódu je poměrně velká časová náročnost výpočtu (v řádu desítek hodin). Pro každou realizaci (zde např. 4000) je třeba generovat nepořádek, vypočítat vlastní hodnoty a vektory hamiltoniánu, Redfieldův tenzor apod. Dále pro každou realizaci a každý bod grafu (zde např. 400) je nutno vypočítat integrál od nuly do nekonečna z rychle oscilujících funkcí, které jsou v integrandech vztahů (1.23), (1.24). Typický průběh těchto integrandů (rychle oscilujících funkcí) lze vidět na obrázku 2.1. Pomocí časových značek lze měřit potřebný čas pro běh konkrétní části programu. Jakkoliv tyto časové údaje měly pouze informativní charakter, poskytly cenné informace. Tyto časové značky jsou realizovány podprogramy, které byly doplněny do kódu programu:

subroutine duration(par1,par2,desc,tmStart)

subroutine getCurrentTimeInMs(tm)

Aplikací těchto procedur lze ověřit, že výpočet vlastních hodnot a vektorů apod. trvá řádově jednu milisekundu. Naproti tomu výpočet integrálu pro jeden bod konkrétní realizace trvá několik desítek milisekund. Z tohoto důvodu je zřejmě účelné se při případné optimalizaci zaměřit právě na výpočet integrálů z rychle oscilujících funkcí.

K integraci je v programu *FLUORABS* použita obdélníková metoda (obdélníkové pravidlo). Pro každou realizaci a každou uvažovanou vlnovou délku (resp. frekvenci) jsou vypočteny integrály (1.23), (1.24). Místo výpočtu integrálu od nuly do nekonečna jsou počítány postupně určité integrály vždy po čtyřech průchodech nulou. K výpočtu každého určitého integrálu je použito obdélníkové pravidlo (**subroutine midpnt(func,a,b,s,n)**). Tato procedura pro zadanou funkci **func** (funkce **absorption(t)** resp. **fluor(t)**), dolní mez **a**, horní mez **b** a počet podintervalů **n** vrací vypočtenou hodnotu integrálu **s**.

V průběhu výpočtu každého dílčího integrálu je zjemňováno dělení intervalu integrace a jsou porovnávány dvě po sobě jdoucí získané hodnoty. Liší-li se od sebe dostatečně málo (lze nastavit, např. 1‰), začne se počítat integrál v dalším úseku. Tzn. zjišťují se další čtyři průchody nulou a počítá se další určitý integrál . . . Takto vypočtené integrály se načítají do proměnné **in1** v případě absorpce a **in2** v případě fluorescence. Relativní přírůstky do těchto proměnných jsou porovnávány. Liší-li se dostatečně málo od nastavené hodnoty (lze opět přednastavit), pak je výpočet integrálu od nuly do nekonečna ukončen a je takto získanou hodnotou aproximován¹.

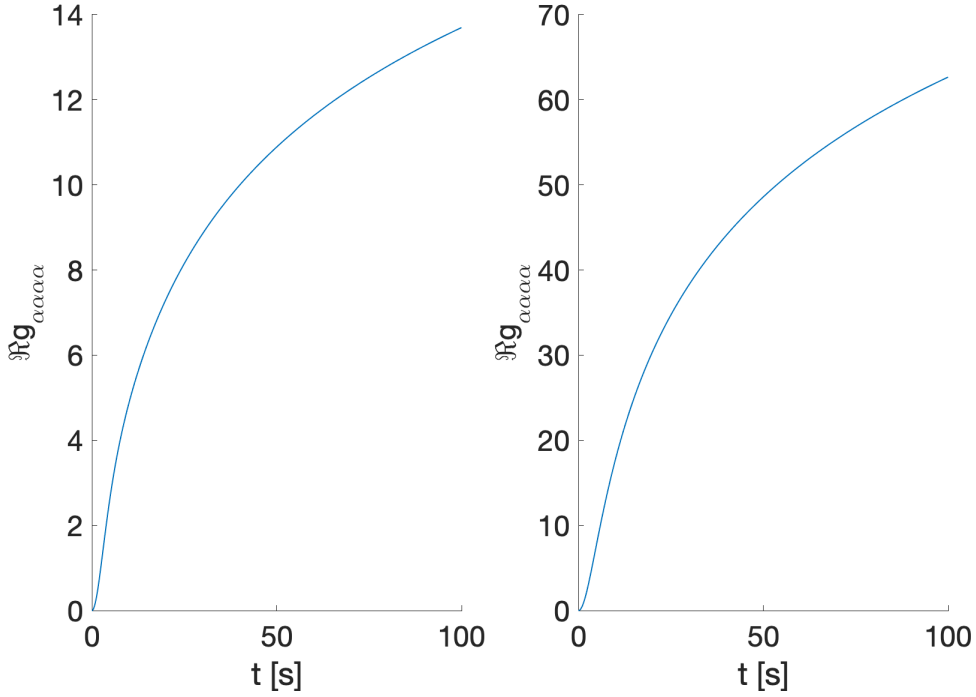
2.2.1 Trapézové a Simpsonovo pravidlo

Obdélníkové pravidlo je jedna z metod numerické integrace. Patří do třídy metod, která se nazývá Newton-Cotesovy vzorce. Stručně řečeno se interval integrace rozdělí na zpravidla ekvidistantní podintervaly a v každém z těchto podintervalů aproximujeme integrovanou funkci polynomem. V případě obdélníkové metody volíme polynom stupně nula (konstantní funkce). Pokud budeme ale v každém podintervalu aproximovat polynomem stupně jedna (přímka), resp. dva (parabola), dostaneme trapézové (lichoběžníkové), resp. Simpsonovo pravidlo. Při zachování výše popsaného postupu při integraci lze po krátké úpravě kódu nahradit proceduru **subroutine midpnt(func,a,b,s,n)** procedurou **subroutine trapzd(func,a,b,s,n)**, resp. **subroutine simpson(func,a,b,s,n)**. Význam symbolů v závorkách je stejný jak je popsán výše.

2.2.2 Aproximace nevlastních integrálů integrálem s pevnou horní mezí

Idea následujícího textu je aproximovat s předem danou přesností vztahy pro výpočet absorpčních a fluorescenčních spekter (1.23), (1.24), [15]. Motivace (a zároveň otázka) je, zda lze nahradit neurčitou horní mez v daných integrálech

¹V kódu jsou obsaženy ještě další mechanismy, kdy je výpočet integrálu ukončen a je pokračováno pro další bod, resp. další realizaci.



Obrázek 2.2: Tvar funkce $\Re\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t)\}$. Vypočteno pro 4 molekuly pro nižší teplotu ($kT = 0,1J_0$) vlevo a vyšší teplotu ($kT = 0,5J_0$) vpravo.

konečnou hodnotou (ozn. t_0) tak, že budou platit přibližné rovnosti:

$$OD(\omega) \approx \omega \sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 \Re\left\{ \int_0^{t_0} dt e^{i(\omega-\omega_{\alpha})t - g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t) - R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} \right\}, \quad (2.4)$$

respektive:

$$FL(\omega) \approx \omega \sum_{\alpha} P_{\alpha} d_{\alpha}^2 \Re\left\{ \int_0^{t_0} dt e^{i(\omega-\omega_{\alpha})t + i\lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t - g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}^*(t) - R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} \right\} \quad (2.5)$$

a zároveň budeme požadovat, aby pro libovolně (malé) zvolené $\epsilon > 0$ platily nerovnosti:

$$\left| \omega \sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 \Re\left\{ \int_0^{+\infty} (\dots) \right\} - \omega \sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 \Re\left\{ \int_0^{t_0} (\dots) \right\} \right| < \epsilon \quad (2.6)$$

a

$$\left| \omega \sum_{\alpha} P_{\alpha} d_{\alpha}^2 \Re\left\{ \int_0^{+\infty} (\dots) \right\} - \omega \sum_{\alpha} P_{\alpha} d_{\alpha}^2 \Re\left\{ \int_0^{t_0} (\dots) \right\} \right| < \epsilon. \quad (2.7)$$

K vyřešení tohoto problému lze použít následující odhady:

$$\left| \Re\left\{ e^{i(\omega-\omega_{\alpha})t - g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t) - R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} \right\} \right| \leq e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} \quad (2.8)$$

a

$$\left| \Re\left\{ e^{i(\omega-\omega_{\alpha})t + i\lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t - g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}^*(t) - R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} \right\} \right| \leq e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t}. \quad (2.9)$$

Zde jsme přihlédlí k faktu, že funkce $\Re\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t)\}$ je nezáporná, což plyne ze vztahu (1.28). Je to vidět i z tvaru funkce na obrázku 2.2, který byl získán pomocí úpravy programu FLUORABS. Přímým důsledkem těchto nerovností jsou vztahy:

$$OD(\omega) \leq \omega \sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 \int_0^{+\infty} dt e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t}, \quad (2.10)$$

$$FL(\omega) \leq \omega \sum_{\alpha} P_{\alpha} d_{\alpha}^2 \int_0^{+\infty} dt e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} \leq \omega \sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 \int_0^{+\infty} dt e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t}. \quad (2.11)$$

Označíme-li N počet vlastních stavů hamiltoniánu (počet hodnot α), potom nerovnosti (2.6), (2.7) budou určitě splněny, nalezneme-li pro každý vlastní stav charakterizovaný indexem α hodnotu t_{α} tak, aby platilo:

$$\omega d_{\alpha}^2 \int_{t_{\alpha}}^{+\infty} e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} < \frac{\epsilon}{N} \quad (2.12)$$

a hledané t_0 bude největší z nalezených t_{α} . Integrál výše lze snadno vypočítat (pro $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha} > 0, t_{\alpha} \geq 0$):

$$\int_{t_{\alpha}}^{+\infty} dt e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t} = \frac{1}{R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}} e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t_{\alpha}}. \quad (2.13)$$

Dokázali jsme vlastně tímto následující tvrzení :

Theorem 1. *Pokud pro každou hodnotu $\alpha \in \{1, \dots, N\}$ nalezneme hodnotu t_{α} tak, aby platila nerovnost:*

$$d_{\alpha}^2 \frac{1}{R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}} e^{-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}t_{\alpha}} < \frac{\epsilon}{\omega N}, \quad (2.14)$$

potom pro t_0 , které vyhovuje nerovnosti:

$$t_0 \geq \max\{t_{\alpha}\}, \quad (2.15)$$

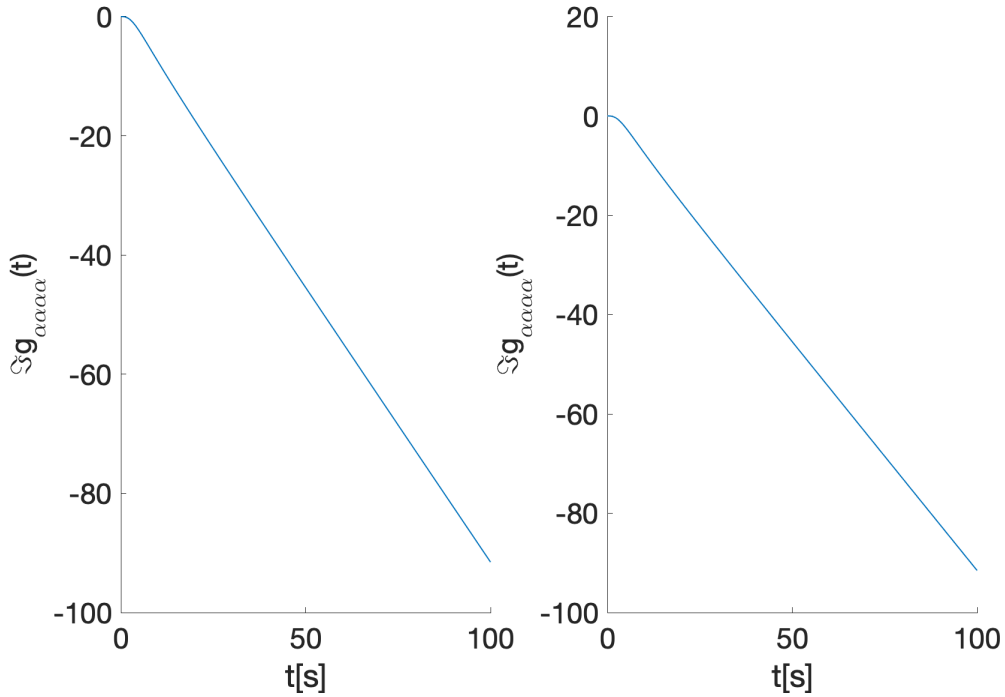
platí nerovnosti (2.6), (2.7).

Řešením nerovnosti (2.14) pro t_{α} je:

$$t_{\alpha} > \frac{1}{R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}} \ln \frac{\omega N d_{\alpha}^2}{\epsilon R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}}. \quad (2.16)$$

2.2.3 Integrace velmi rychle oscilujících funkcí

S ohledem na potřebu počítat numericky integrály (1.23), (1.24) je třeba zabývat se speciálně metodami výpočtu integrálů velmi rychle oscilujících funkcí (příkladem může být obrázek 2.1). V uvedených integrovaných funkcích lze rozpoznat součin tlumící a oscilující funkce. Pro ilustraci reálná část g -funkce se podílí na tlumení a je uvedena na obrázku 2.2. Imaginární část g -funkce se podílí



Obrázek 2.3: Tvar funkce $\Im\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t)\}$. Vypočteno pro 4 molekuly pro nižší teplotu ($kT = 0,1J_0$) vlevo a vyšší teplotu ($kT = 0,5J_0$) vpravo.

na oscilacích. Její tvar je na obrázku 2.3. Obecně se jedná o integrály typu, který lze popsat takto:

$$I[f; q] = \int_a^b dx f(x) e^{i\Omega q(x)}. \quad (2.17)$$

Ω je frekvence oscilací a $g(x)$ je reálná funkce. Omezíme-li se pouze na reálnou část, potom hledáme právě integrály typu:

$$I[f; q] = \int_a^b dx f(x) \cos(\Omega q(x)), \quad (2.18)$$

které vystupují ve výrazech pro spektrální odezvu.

K porozumění, proč jsou pro integrály tohoto typu nutné speciální metody, je třeba se podívat, kde tradiční metody selhávají. Běžné metody pro numerický výpočet integrálů (kvadrurní vzorce) aproximují integrál váženým součtem funkčních hodnot v n diskretních bodech $\{x_1, \dots, x_n\}$, které nemusí být nutně ekvidistantní, takto:

$$I[f] = \int_a^b dx w(x) f(x) \approx \sum_{k=1}^n w_k f(x_k). \quad (2.19)$$

$w(x)$ je nezáporná, tzv. váhová funkce (lze volit $w(x) = 1$) a $\{w_1, \dots, w_n\}$ je množina vhodných vah. Nezávisle na konkrétní metodě, kterou bychom použili, selhává toto schéma (2.19) pro vysoké frekvence oscilací, jestliže n neroste spolu s Ω . Některé z vhodných postupů pro výpočet jsou stručně naznačeny dále, detaily lze nalézt v literatuře [16], [17], [18], [19].

Asymptotický rozvoj

Pokud funkce $q(x)$ nemá žádný stacionární bod, tzn. na celém oboru integrace platí:

$$\frac{dq(x)}{dx} \neq 0, \quad (2.20)$$

můžeme integrál (2.17) přepsat jako:

$$I[f; q] = \int_a^b dx f(x) e^{i\Omega q(x)} = \frac{1}{i\Omega} \int_a^b dx \frac{f(x)}{g'(x)} \frac{d}{dx} e^{i\Omega q(x)}, \quad (2.21)$$

kde $g'(x)$ značí derivaci funkce $g(x)$. Aplikujeme-li potom metodu per partes, dostaneme:

$$I[f; q] = \frac{1}{i\Omega} \left[\frac{f(b)}{g'(b)} e^{i\Omega q(b)} - \frac{f(a)}{g'(a)} e^{i\Omega q(a)} \right] - \frac{1}{i\Omega} \int_a^b dx \frac{d}{dx} \left[\frac{f(x)}{g'(x)} \right] e^{i\Omega q(x)}. \quad (2.22)$$

Na tento vztah se lze ovšem dívat jako, že výraz:

$$\frac{1}{i\Omega} \left[\frac{f(b)}{g'(b)} e^{i\Omega q(b)} - \frac{f(a)}{g'(a)} e^{i\Omega q(a)} \right] \quad (2.23)$$

aproximuje integrál (2.17) s chybou:

$$-\frac{1}{i\Omega} I \left[\frac{d}{dx} \left[\frac{f(x)}{g'(x)} \right]; q \right] = O(\Omega^{-2}). \quad (2.24)$$

Chyba, resp. integrál, který je v ní obsažen, je opět integrál typu (2.17) a lze následným opakováním této procedury postupovat dále, až dostaneme následující rozvoj:

$$I[f; q] \approx - \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{1}{(i\Omega)^k} [\sigma_k(b) e^{i\Omega q(b)} - \sigma_k(a) e^{i\Omega q(a)}], \quad (2.25)$$

kde:

$$\sigma_1(x) = \frac{f(x)}{q'(x)}, \quad \sigma_{k+1}(x) = \frac{\sigma'_k(x)}{q'(x)}. \quad (2.26)$$

Detailní popis lze nalézt v [19].

Metody Filonova typu

Porovnáním (2.17) a (1.23), (1.24) lze odtušit, jaký tvar má funkce $q(x)$ v integrálech spektrální odezvy. Velkého zjednodušení lze dosáhnout, pokud budeme předpokládat, že tvar funkce $\mathfrak{S}\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t)\}$ bude přímka, procházející počátkem. Na obrázku 2.3 je pro názornost průběh této funkce vykreslen pro typické hodnoty teplot, se kterými pracujeme. V prvním přiblížení by tento předpoklad jistě mohl být oprávněný. Předpokládejme zde tedy:

$$\mathfrak{S}\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}\}(t) \doteq \gamma t. \quad (2.27)$$

Zřejmě $\gamma < 0$ a v této aproximaci je potom tvar funkcí $q(x)$, resp. $q(t)$, pro výpočet absorpčního (1.23) a fluorescenčního (1.24) spektra (pro jednoduchost lze položit $\Omega = 1$ a frekvenci zahrnout do q):

$$q_a(t) = [(\omega - \omega_\alpha) - \gamma - R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}]t \equiv q_a t \quad (2.28)$$

a

$$q_{fl}(t) = [(\omega - \omega_\alpha) + \lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} + \gamma - R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}]t \equiv q_{fl} t. \quad (2.29)$$

Jistě lze zabezpečit, aby platilo $-\infty < a < b < +\infty$ (viz. kapitola 2.2.2) a předpokládejme dále, že obě reálné funkce f, q jsou dostatečně hladké. V této aproximaci (tzn. lineární $\mathfrak{S}\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t)\}$) máme nyní obecný integrál ve tvaru:

$$I[f; q] = \int_a^b dx f(x) e^{iqx}, \quad (2.30)$$

kde q je nyní pevné, reálné číslo (q_a nebo q_{fl}). Pokud budeme počítat pouze reálnou část, potom dostaneme vztah obdobný výrazu (2.18):

$$I[f; q] = \int_a^b dx f(x) \cos(qx). \quad (2.31)$$

K výpočtu právě těchto integrálů lze použít metody *Filonova typu*² [16].

Podstata spočívá v rozdělení intervalu integrace na sudý počet ne nutně ekvidistantních podintervalů. V každém z těchto podintervalů aproximujeme funkci $f(x)$ polynomem stupně dva, tzn. parabolou (viz. popis Simpsonova pravidla, kapitola 2.2.1). V každém podintervalu dostaneme potom součin polynomu a funkce $\cos(qx)$, tzn. integrál typu:

$$\int_{x_{k-1}}^{x_k} dx (ax^2 + bx + c) \cos(qx), \quad (2.32)$$

který je ale známý a lze přesně vypočítat. Metodu lze v principu zobecnit způsobem, že budeme uvažovat polynomy vyššího stupně než dva.

Metody Levinova typu

Lze si povšimnout, že zejména v pravém okolí počátku je výše použitý předpoklad o linearitě $\mathfrak{S}\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t)\}$ zřejmě ne úplně správný. Potom je třeba se vrátit k integrálu typu (2.17). S ohledem na kapitulu 2.2.2 lze bez újmy na obecnosti opět předpokládat $-\infty < a < b < +\infty$. Nechť obě reálné funkce $f(x), q(x)$ jsou opět dostatečně hladké, $\Omega = 1$ a navíc budeme požadovat, aby byla splněna podmínka:

$$\left| \frac{dq(x)}{dx} \right| \gg \frac{1}{b-a}. \quad (2.33)$$

Úvaha je následující. Budeme hledat takovou reálnou funkci $p(x)$, která řeší následující obyčejnou diferenciální rovnici prvního řádu s pravou stranou:

$$\frac{dp(x)}{dx} + i \frac{dq(x)}{dx} p(x) = f(x). \quad (2.34)$$

²Louis Napoleon George Filon zveřejnil v roce 1928

Obecné řešení pro funkci $p(x)$ je ve tvaru:

$$p(x) = e^{-iq(x)} \left[\int_a^x dt f(t) e^{iq(t)} + C \right], \quad (2.35)$$

kde C je integrační konstanta (první sčítanec odpovídá partikulárnímu řešení a druhý odpovídá řešení homogenní rovnice). Toto obecné řešení je také oscilující. Avšak pokud se funkce $f(x)$ a derivace funkce $q(x)$ mění pouze pomalu, pak existuje pomalu se měnící partikulární řešení rovnice (2.34). Toto řešení označíme $p_0(x)$. Dále si lze povšimnout, že integrand v (2.17) lze napsat pomocí $p_0(x)$ jako úplnou derivaci jisté funkce. Jednoduše potom dostaneme:

$$I[f; q] = \int_a^b dx \frac{d}{dx} [p_0(x) e^{iq(x)}] = p_0(b) e^{iq(b)} - p_0(a) e^{iq(a)}. \quad (2.36)$$

Protože nás zajímá pouze reálná část, vezmeme pouze reálnou část pravé strany výše. Lze shrnout, že k vyřešení integrálu (2.17) je třeba vyřešit diferenciální rovnici (2.34) a výsledek dostaneme poté snadno s pomocí (2.36). To je podstata tzv. *Levinovy metody*³ [17], [18].

2.2.4 Implementace do fortranovského kódu *FLUORABS*

Aby bylo možno použít nějaký výše popsaný přístup k výpočtu rychle oscilujících integrálů v programu *FLUORABS*, bylo třeba v předloženém kódu nahradit následující funkce:

function absorption(t)

function fluor(t)

procedurami:

subroutine absorp(n,x,od)

subroutine fluor(n,x,fl)

Tyto procedury jsou uvedeny na konci odevzdaného kódu. Na rozdíl od původních fortranovských funkcí výše, umožňují počítat integrál zvlášť u každého ze sčítanců (tzn. po sčítancích) ve výrazech (1.23), (1.24). V proměnné \mathbf{n} je počet bodů, ve kterých vyčíslujeme integrovanou funkci (musí být liché). Proměnná \mathbf{n} určuje rozměr pole \mathbf{x} . Zároveň jsou procedury napsány tak, aby byly kompatibilní s procedurou s názvem:

subroutine filon_fun_cos (n,f,a,b,q,value)

Význam symbolů v argumentu procedury je stejný jako výše (2.17), n musí být liché přirozené číslo a značí počet bodů, viz. proměnná \mathbf{n} . Je to aplikace Filonovy metody popsané výše (aproximace funkce f polynomem druhého stupně, parabolou), kód je k dispozici v rámci GNU LGPL licence (autor: John Burkardt)

³V roce 1982 zveřejnil David Levin

a vychází ze zdroje [20]. Tuto proceduru lze po drobných nutných úpravách použít k výpočtu integrálů místo procedury **subroutine midpnt(func,a,b,s,n)** v programu *FLUORABS*.

Tímto způsobem lze pozměnit filozofii výpočtu v tom smyslu, že integrály lze potom počítat vcelku najednou. Naproti tomu je ale třeba integrovat každý sčítanec zvlášť (viz. sumace ve vztazích pro spektrální odezvu). Lze zadat přesnost $\epsilon > 0$ u odhadů integrálů (2.6), (2.7) a integrační oblast bude na základě této přesnosti stanovena dle výše uvedeného teorému. Počet bodů nutných k integraci (proměnná **n**) je stanoven způsobem, kdy postupně pro různé hodnoty **n** porovnááme dva po sobě jdoucí výpočty jednoho konkrétního integrálu uvedeného typu a srovnáváme jejich hodnoty. Toto až do okamžiku, kdy se od sebe liší méně, než přednastavená hodnota (resp. jejich poměr se blíží jedné). Použití tohoto přístupu bude dále demonstrováno v praktické části v kapitole 3.

Kapitola 3

Část praktická

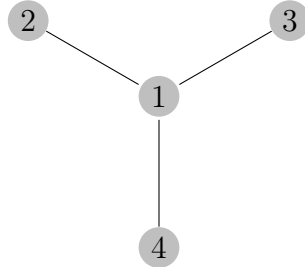
V následujícím textu jsou popsány výsledky, které byly získány aplikací v předešlé kapitole popsaného kódu *FLUORABS* na konkrétní jednoduché molekulární systémy. Nejjednodušší model bude obsahovat čtyři molekuly s jednou centrální a tento systém bude posléze větven, rozšiřován, resp. jeho větve budou uzavírány. Takové systémy mohou do jisté míry představovat molekulové agregáty případných LH komplexů nebo lépe, mohou být jejich primitivním předobrazem. Počítané konfigurace jsou zde vždy tvořeny stejnými molekulami a předpokládáme, že vzdálenosti mezi nimi jsou také stejné. Rovněž velikost všech molekulárních dipólových momentů bude stejná, orientace dipólů bude souhlasná a kolmá k nákrešně (viz. schémata jednotlivých uspořádání dále). Je výhradně použita aproximace popsaná v kapitole 1.3, kdy se interakce děje pouze mezi nejbližšími sousedy, nejbližší umístěnými molekulami. Lze předpokládat, že rozdíly v energiích vlastních stavů v případě tzv. plného hamiltoniánu budou v horní části spektra nižší a v dolní části spektra vyšší ve srovnání se zde použitou aproximací [2].

Vypočtené energie vlastních stavů hamiltoniánu jsou vztaženy k nulové hladině, která je nastavena tak, že odpovídá excitační energii každé molekuly. Jednotky a hodnoty energií, resp. teplot byly použity tak, jak je popsáno v kapitole 2.1.1. Model je nastaven tak, že se vesměs jedná o hodnoty, které odpovídají molekulám bakteriochlorofylu v prstenci *B850* světlosběrného komplexu LH2 bakterie *Rhodospseudomonas acidophila* a vychází z hodnot uvedených v [2]. Počet realizací, ze kterých jsou spektra načítána, bude zpravidla nastaven od jedné do čtyř tisíc. Vliv statického nepořádku je zadáván v násobcích hodnoty J_0 a zpravidla používané hodnoty jsou v rozmezí $0,1 - 0,6$ vždy po jedné desetinně. Výpočet lze provést pro dvě teploty. Hodnota **temp** = 0,1 odpovídá teplotě $T \doteq 50 K$ a **temp** = 0,5 odpovídá teplotě $T \doteq 250 K$.

Na prvním popsaném systému je podrobněji rozebrán způsob, v jakém formátu jsou zadávána vstupní data (soubory *dipolmomenty0.txt*, *ham0.txt*), resp. konfigurační soubor *delta.txt*. Aby výpočet fungoval, musí být všechny tyto soubory uloženy ve stejném adresáři jako zkompileovaný kód programu *FLUORABS*.

3.1 Konfigurace 4 molekul

První jednoduchý systém, který budeme počítat, je tvořen čtyřmi molekulami. Schéma je popsáno už v kapitole 1.3. Jedná se rovinné uspořádání s jednou centrální molekulou, dipólmomenty v každé molekule jsou orientovány souhlasně a kolmo k nákresně. Konfigurace je zde pro názornost uvedena ještě jednou:



Vektory dipólmomentů musí být zadány předem v textovém souboru s názvem *dipolmomenty0.txt*. V tomto případě (a u ostatních uspořádání potom analogicky) bude tento soubor obsahovat následující matici dat:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

V textovém souboru *ham0.txt* musí být zadán excitonový hamiltonián \hat{H}_{ex}^0 dle vztahu (1.9). Konstrukce odpovídající matice hamiltoniánu je popsána v kapitole 1.3. Matice, která je v tomto konkrétním případě do *ham0.txt* zadána, je právě výše popsaná matice (1.13) v jednotkách J_0 :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

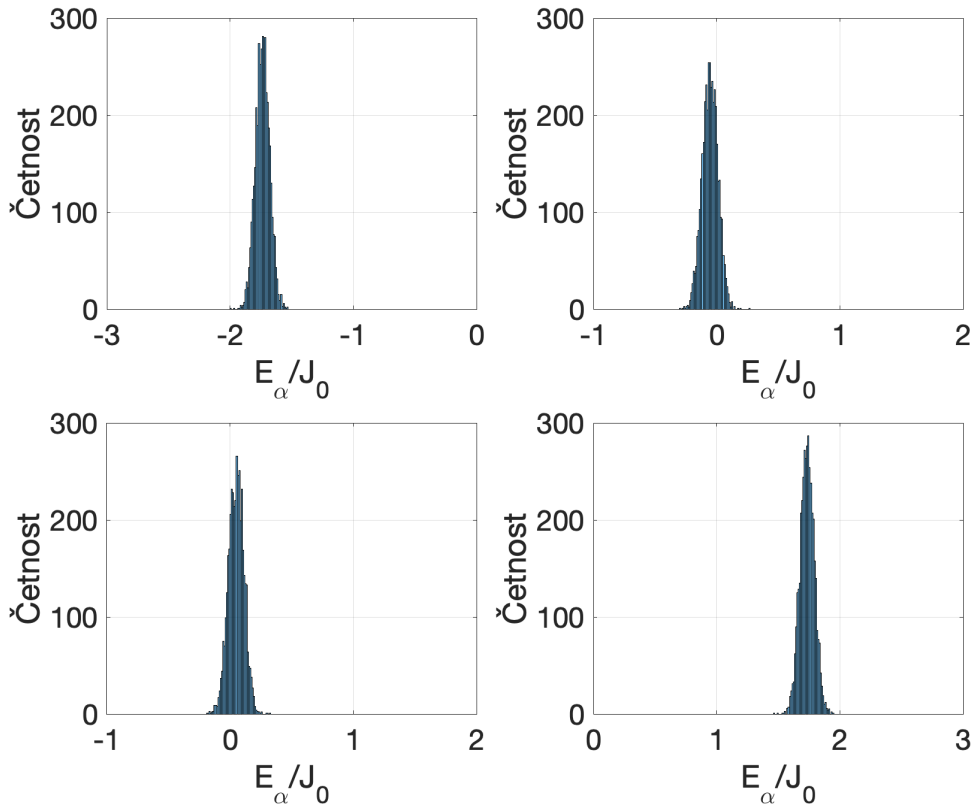
Konfigurační soubor *delta.txt* musí obsahovat (důsledně v tomto pořadí) hodnotu statického nepořádku (načítá se do proměnné **delta**), teplotu (proměnná **temp**) a počet realizací (míněno číslo první a poslední realizace, uloženo v **preal**, **kreal**). Pro první výpočet bude konfigurační soubor tvořen následující sadou dat:

$$\begin{pmatrix} 0.1d0 \\ 0.1d0 \\ 1 \\ 4000 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Statický nepořádek je v programu *FLUORABS* generován pomocí vestavěné fortranovské funkce **GASDEV**, která vrací náhodnou, normálně rozdělenou veličinu se střední hodnotou 0 a variancí 1, tzn. $N(0,1)$. Pokud toto násobíme hodnotou statického nepořádku Δ (proměnná **delta** ve fortranovském kódu), dostaneme

náhodnou veličinu rozdělenou jako $N(0, \Delta^2)$ ¹. Matice hamiltoniánu, které vzniknou poté, co na diagonální členy matice (3.2) jsou dosazeny náhodně generované hodnoty statického nepořádku, jsou načítány do souboru *hamiltonian1.txt*. Vypočtené vlastní hodnoty, spolu s vlastními vektory, jsou kódem generovány do souboru *eigensystem1.txt*.

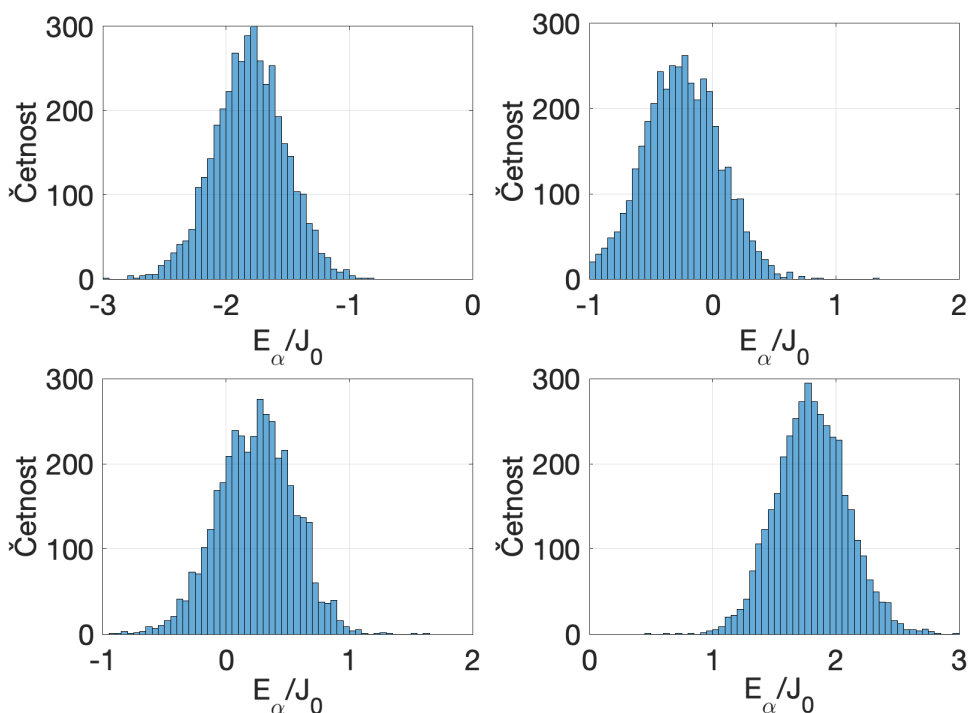
Vlastní hodnoty hamiltoniánu bez vlivu statického nepořádku (3.2), tzn. energie vlastních stavů E_α , lze v tomto případě získat ještě analyticky řešením příslušné charakteristické rovnice. Vypočtené hodnoty v jednotkách J_0 jsou $(0, 0, \pm\sqrt{3})$. Vlivem statického nepořádku se tyto hodnoty v každé realizaci rozostří, nicméně lze očekávat, že budou fluktuovat kolem těchto vypočtených hodnot. Míra fluktuace (rozptyl nebo standardní odchylka) bude zřejmě záviset na hodnotě statického nepořádku.



Obrázek 3.1: Četnosti hodnot vlastních energií pro sílu statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0$ při výpočtu 4000 realizací. Vlastní hodnoty pro $\Delta = 0$ jsou popořadě $(-1.67J_0, 0, 0, +1.67J_0)$.

Pro hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0$ a $\Delta = 0,5J_0$ jsou na obrázku 3.1 a 3.2 vyneseny četnosti vlastních energií ve formě histogramu, vypočtené vždy ze všech provedených realizací (tzn. celkem 4 000). Vliv velikosti statického nepořádku na rozostření vlastních stavů oproti původním hodnotám je evidentní. Do jisté míry lze z obrázků zpětně odhadnout jeho hodnotu.

¹Normální náhodná proměnná se střední hodnotou 0 a standardní odchylkou Δ



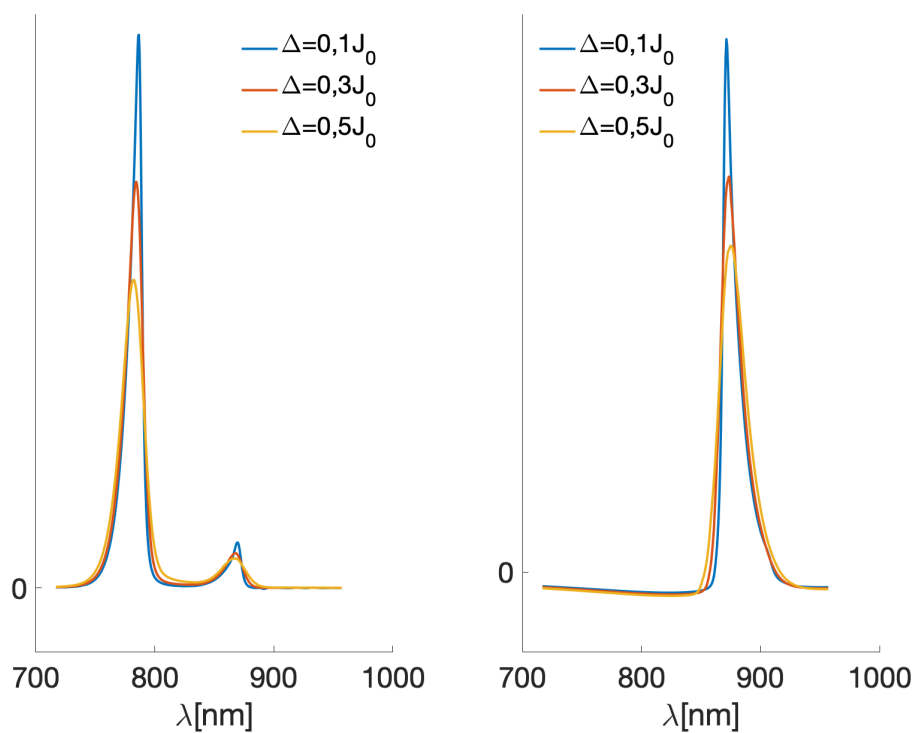
Obrázek 3.2: Četnosti hodnot vlastních energií pro sílu statického nepořádku $\Delta = 0,5J_0$ při výpočtu 4000 realizací. Vlastní hodnoty pro $\Delta = 0$ jsou popořadě $(-1.67J_0, 0, 0, +1.67J_0)$.

Jak už bylo uvedeno, spektra jsou načítána do textových souborů *abssum.txt*, *fluorsum.txt*. Na obrázku 3.3 jsou vykreslena absorpční ($OD(\omega)$) a fluorescenční ($FL(\omega)$) spektra popisované konfigurace pro různé hodnoty statického nepořádku pro nižší teplotu. Svislá osa spekter není popsána. V literatuře se někdy uvádí jednotky *arbitrary unit*², zde budou osy ponechány bez popisu, někde je ponechána pouze nulová hodnota z důvodu, který bude vysvětlen později.

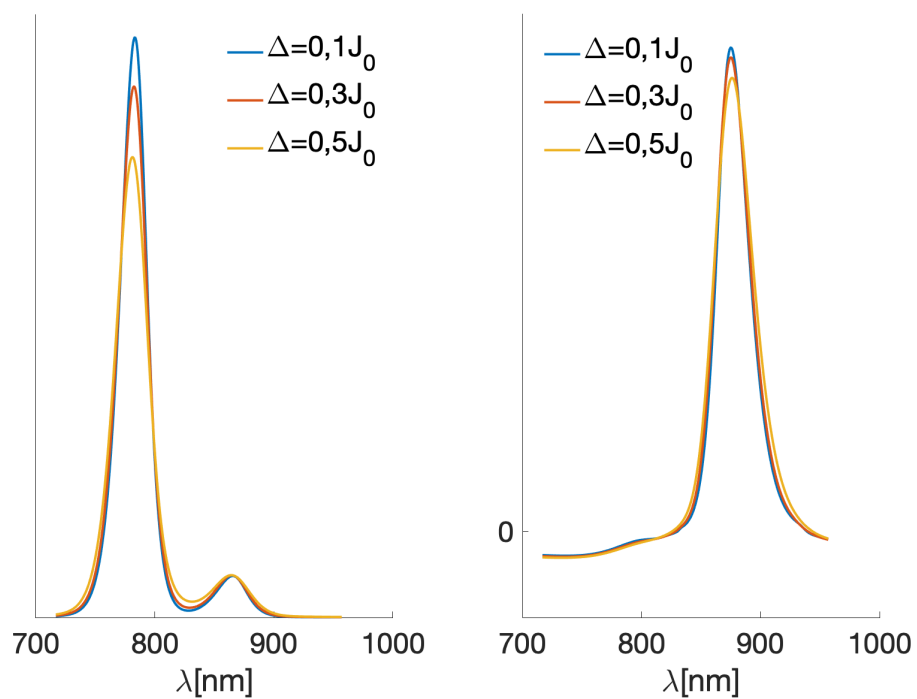
Pro stejné hodnoty statického nepořádku byly vypočteny absorpční a fluorescenční spektra pro vyšší teplotu, $kT = 0,5J_0$. Tyto spektra jsou ve stejném formátu na obrázku 3.4. Na spektrech pro obě teploty je patrný Stokesův posun, který je popsán výše. Rovněž lze říci, že spektra jsou zrcadlově symetrická. Pro obě teploty je na absorpčních spektrech patrný druhý menší peak, který se objevuje v oblasti vlnových délek, které odpovídají fluorescenčnímu peaku. Vliv vzrůstajícího statického nepořádku se projevuje odstupňovaně menší intenzitou.

Na obrázku 3.5 je zobrazeno rozdělení veličiny $P_\alpha d_\alpha^2$ v závislosti na vlnové délce pro teplotu $kT = 0,1J_0$. Tato veličina se vyskytuje ve vztahu pro výpočet fluorescenčního spektra (1.24). Hodnota P_α popisuje rovnovážnou populaci vlastního stavu $|\alpha\rangle$ s energií E_α , viz. vztah (1.26). Vektory \vec{d}_α jsou vektory dipólových momentů molekul vyjádřené v bázi vlastních stavů a jsou určeny vztahem (1.25).

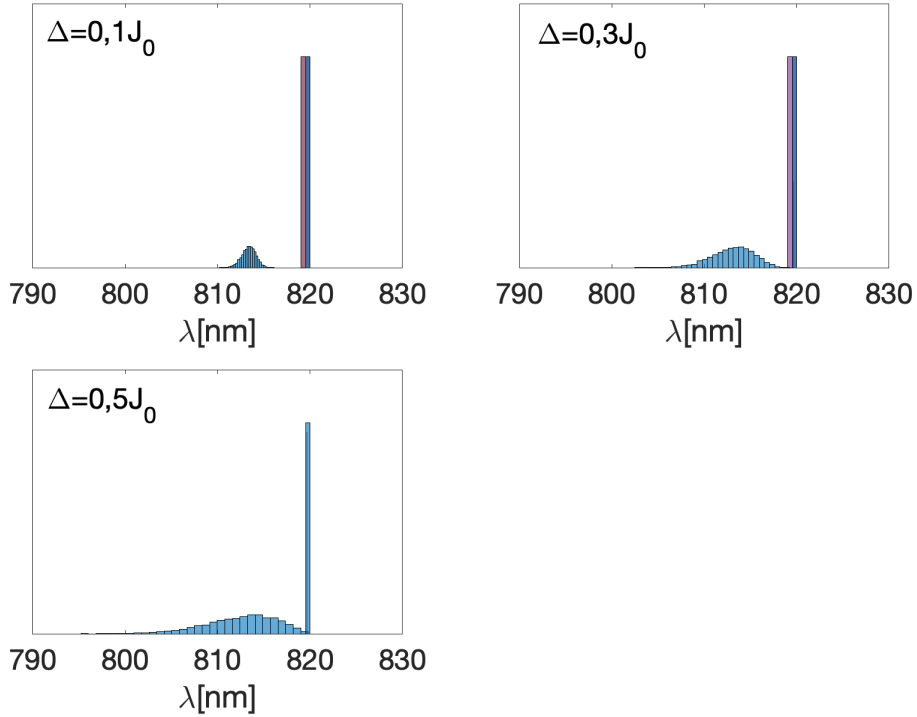
²Hodnoty ve svislé ose jsou úměrné intenzitě. V našem modelu jsou zde vlastně načítány intenzity ze všech realizací. Intenzity absorpčních a fluorescenčních spekter nejsou stejné, i když to na obrázku tak může vypadat.



Obrázek 3.3: Absorpční/OD a fluorescenční/FL spektra vypočtené pro čtyři molekuly a pro teplotu odpovídající $kT = 0,1J_0$. Hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$.



Obrázek 3.4: Absorpční/OD a fluorescenční/FL spektra pro 4 molekuly vypočtené pro teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$.



Obrázek 3.5: Rozdělení veličiny $P_\alpha d_\alpha^2$ pro čtyři molekuly a pro teplotu odpovídající $kT = 0,1J_0$. Hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$.

Obrázek je konstruovaný jako histogram, kdy je počítána četnost koincidence v malém intervalu vlnových délek. Dobře je patrný vliv statického nepořádku na distribuci této veličiny.

Veškerá zde doposud znázorněná spektra byla vypočtena pomocí původního poskytnutého kódu, bez veškerých úprav. Je na místě podotknout, že výpočet byl časově velice náročný. V případě nízké teploty trval jeden výpočet (tzn. 4000 realizací pro jednu hodnotu statického nepořádku) cca 2–3 dny. V případě vysoké teploty došlo k velkému zrychlení a výpočet se zkrátil zhruba na jednu polovinu nebo třetinu, nicméně trval řádově jeden den. Příčinu tohoto zrychlení výpočtu je třeba především hledat v podstatně silnějším tlumení, které je způsobeno reálnou částí g -funkce, tzn. funkcí $\Re\{g_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(t)\}$. Zásadní je tvar jejího průběhu a hlavně její hodnoty pokud je porovnáme s nízkou teplotou. Tvar této funkce je ukázán na obrázku 2.2 a její podíl na tlumení je patrný z výše uvedených vztahů (1.23), (1.24) pro výpočet spekter.

Snaha nahradit výpočet nevlastního integrálu v uvedených vztazích integrálem v konečných mezích dle (2.15) a (2.16) s nějakou předem definovanou přesností ϵ (viz. kapitola 2.2.2) ztroskotala na velmi malých hodnotách veličiny $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ (element Redfieldova tenzoru), která je ve jmenovateli vztahu (2.16). Pro ilustraci lze uvést pro tuto konfiguraci jeden výpočet pro nízkou teplotu a hodnotu statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0$. Element Redfieldova tenzoru $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ nabývá potom následujících hodnot³:

³Odpovídá realizaci č. 100

5.754387925362147E-009

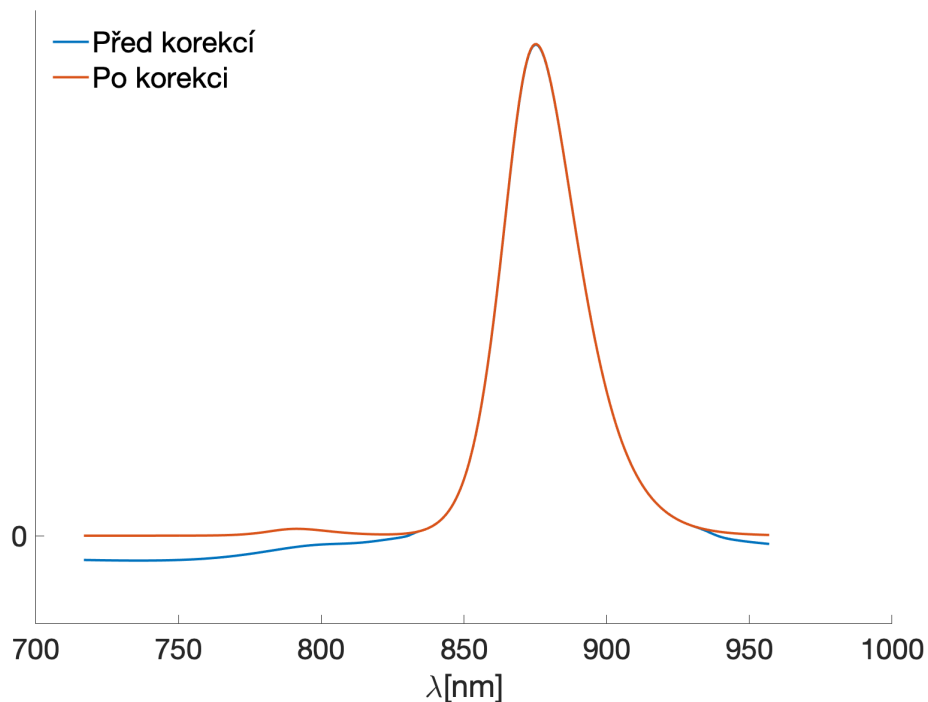
8.828018859358355E-002

0.109306809985364

2.176734081667963E-002

Právě reciproká hodnota první hodnoty je příčinou, proč horní mez integrace pro zadanou přesnost vychází velmi vysoká a nepodařilo se nalézt uspokojivý (co do výsledku a času výpočtu) alternativní postup. Řešením by mohla být výše popsaná Levinova metoda (2.2.3), která ovšem nebyla realizována. Pro úplnost je třeba uvést, že v programu *FLUORAB* je Redfieldův tenzor, resp. jeho element $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, uschován v poli s názvem **r**. Toto pole je indexováno rozměrem hamiltoniánu⁴.

Lze si dále povšimnout, že v případě fluorescenčních spekter jsou patrné i záporné hodnoty (v oblastech nižších vlnových délek), které zřejmě neodpovídají fyzikální realitě. Po následném podrobném prozkoumání kódu a příslušné pasáže pro výpočet fluorescenčních spekter bylo třeba tuto část mírně poopravit. Výsledek provedené úpravy kódu je dobře vidět na obrázku 3.6, kde jsou porovnány výpočty pro dvě fluorescenční spektra před a po provedené korekci.

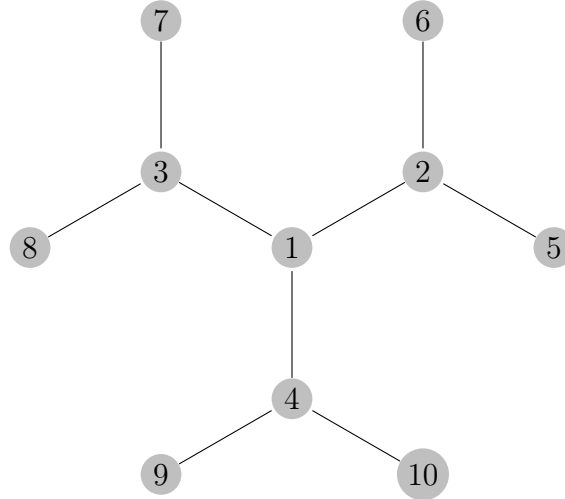


Obrázek 3.6: Vliv popisované korekce na fluorescenční/FL spektra. Vypočteno pro 4 molekuly, teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnotu statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0$.

⁴Přesněji toto pole obsahuje jeho záporně vzatou hodnotu

3.2 Konfigurace 10 molekul

Pokud ke každé ze tří molekul na periferii z předchozího uspořádání připojíme další dvě (molekuly č. 5, 6, 7, 8, 9 a 10), vznikne další ještě více rozvětvená struktura. Budou-li navíc také zachovány úhly mezi spojnicemi a vzdálenosti mezi molekulami, dostaneme následující schéma:



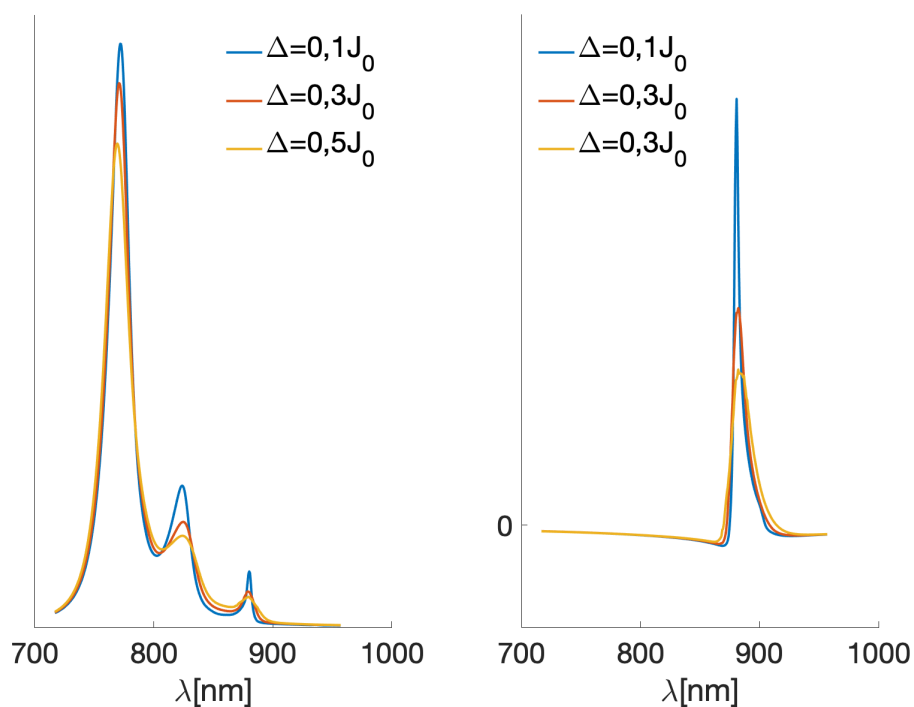
Dipólové momenty budou v každé molekule opět kolmé k nákrešně a stejně orientované. Vstupní data budou nastavena analogicky jako v kapitole 3.1, pouze rozšířena na deset molekul.

Tomuto uspořádání odpovídající excitonový hamiltonián v jednotkách J_0 v předpokládané aproximaci interakce pouze mezi nejbližšími sousedy je dle rovnice (1.9) ve tvaru:

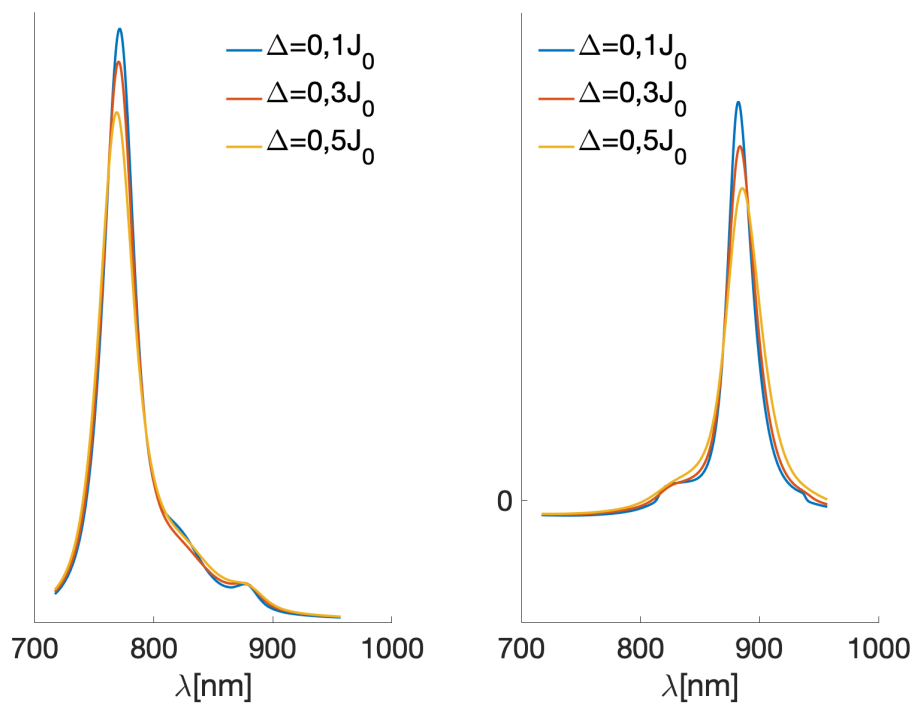
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Lze si povšimnout, že tato matice vznikla pouhým rozšířením předchozí matice směrem doprava a dolů. To je důsledek zvoleného konzistentního způsobu číslování jednotlivých molekul. Lze předpokládat, že vliv statického nepořádku na vlastní energie, resp. na jejich fluktuace kolem vlastních hodnot statickým nepořádkem "neporušeného" hamiltoniánu, bude obdobný jako u předchozí konfigurace.

Na následujících obrázcích 3.7, 3.8 jsou uvedena vypočtená spektra pro uvedené hodnoty statického nepořádku pro nízkou a vysokou teplotu.

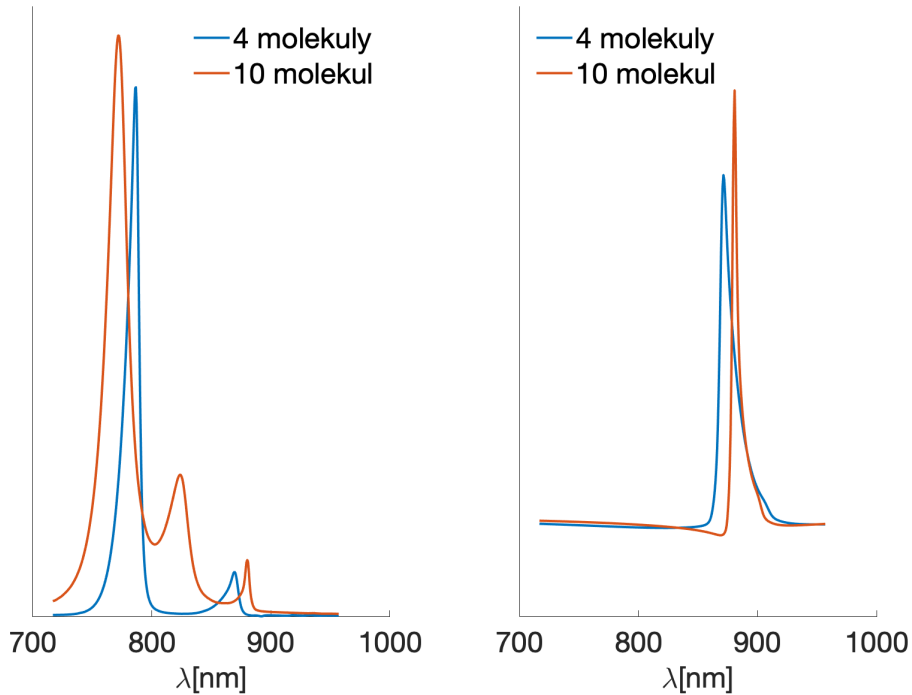


Obrázek 3.7: Absorpční/OD a fluorescenční/FL spektra pro konfiguraci deseti molekul. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,1J_0$ a hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$.



Obrázek 3.8: Absorpční/OD a fluorescenční/FL spektra pro konfiguraci deseti molekul. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$.

Všechna zde uvedená spektra byla vypočtena dle původního kódu. Tzn., že u fluorescenčních spekter opět vidíme anomálii ohledně záporných hodnot v oblasti nižších vlnových délek, jak bylo popsáno dříve. Doba výpočtu byla pro toto uspořádání mnohem delší než u předchozí konfigurace. Mimo jiné je to dáno i rozměrem (řádem) matice hamiltoniánu a z toho plynoucí větší délkou všech počítaných cyklů přes tuto hodnotu, tzn přes parametr **maxham**.



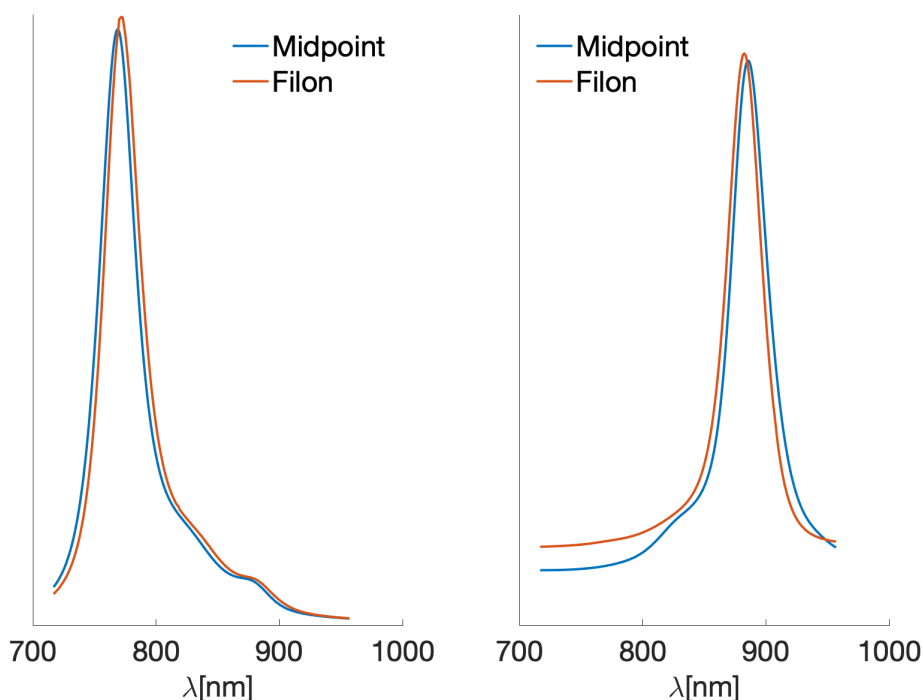
Obrázek 3.9: Srovnání absorpčních/OD a fluorescenčních/FL spekter pro konfiguraci čtyř a deseti molekul. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,1J_0$ a hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0$.

Pozorujeme, že u absorpčního spektra pro teplotu $kT = 0,1J_0$ se objevuje další peak menší intenzity. Srovnání se spektry pro konfiguraci čtyř molekul pro tuto teplotu a jednu konkrétní hodnotu statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0$ je na obrázku 3.9. Absorpční maximum pro 10 molekul je posunuto směrem k menším vlnovým délkám, tzn. větším energiím. Chování menšího peaku u absorpčního spektra je přesně opačné. U fluorescence dochází k malému posunu maxima doprava, tedy k menším energiím.

Oba menší peaky ale při teplotě $kT = 0,5J_0$ téměř vymizí a pozorujeme zrcadlově symetrická spektra.

3.2.1 Aplikace metody Filonova typu

V tomto uspořádání bylo možno aplikovat jednu z metod popsaných v kapitole 2.2.2, totiž metodu Filonova typu. S ohledem na výše uvedené hodnoty $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ pro předchozí systém, jsou pro srovnání a orientaci uvedeny vypočtené hodnoty



Obrázek 3.10: Srovnání absorpčního (OD) a fluorescenčního (FL) spektra pro konfiguraci deseti molekul vypočtených vždy jinou metodou integrace. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,5J_0$. Pro výpočet Filonovou metodou bylo použito $\epsilon = 0,02$.

$R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ v této konfiguraci deseti molekul. Počítáno pro nízkou teplotu a hodnotu statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0$ (realizace č. 100):

1.861345781212090E-004

0.124772057700032

0.147783464334855

...

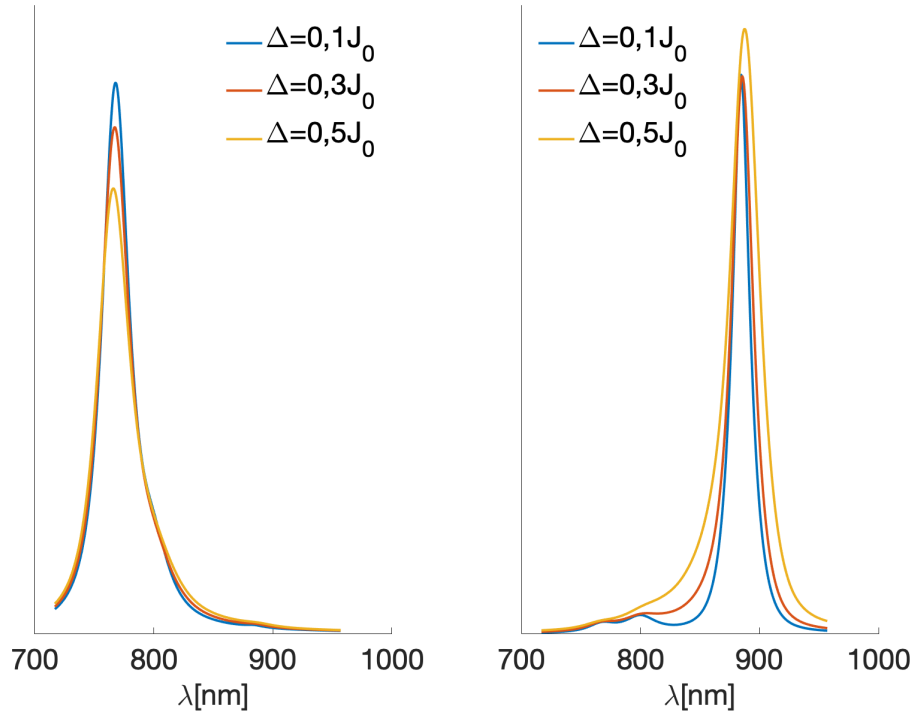
Další hodnoty na seznamu (celkem deset hodnot) už jsou jenom vyšší. Na obrázku 3.10 jsou srovnána spektra vypočtená dle původního kódu (kde byla použita obdélníková metoda integrace, tzv. *midpoint rule*) a spektra vypočtená v případě, kdy je integrace Filonovou metodou. Rozdíl v čase výpočtu byl markantní (čas výpočtu se podařilo zkrátit zhruba na 5 hodin). Disproporce u FL spektra v oblasti nižších vlnových délek je způsobena efektem popsáným výše. Pozorujeme nicméně, že vrcholy spekter jsou drobně posunuty vůči sobě směrem "dovnitř". Obrázek 3.11 shrnuje všechna fluorescenční spektra daného uspořádání, které byly získány pomocí této metody.

vídající hamiltonián pro takové uspořádání je v aproximaci interakce pouze mezi nejbližšími sousedy vyjádřen v jednotkách J_0 dle vztahu (1.9) následující maticí:

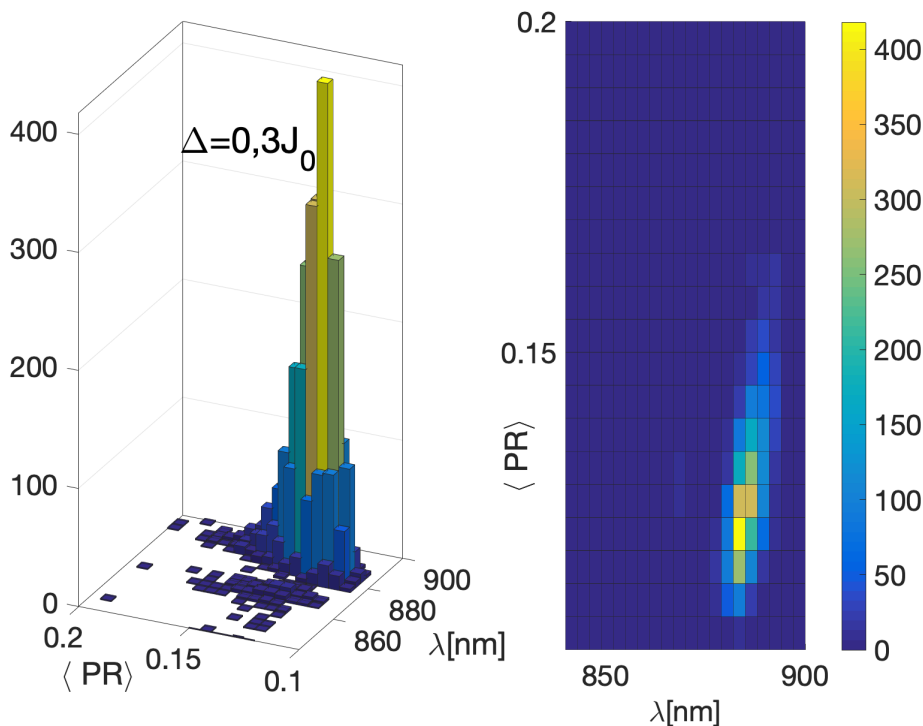
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

která v levé horní části o velikosti 10×10 obsahuje samozřejmě opět matici předchozího systému, jako tomu bylo u předchozího schématu.

Na obrázku 3.12 jsou uvedena vypočtená spektra pro hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$ pro vysokou teplotu. Všechna zde uvedená spektra byla vypočtena podle upraveného kódu s integrací dle Filonovy metody. Časová náročnost dle původního kódu by byla běžným procesorem velmi vysoká.



Obrázek 3.12: Absorpční/OD a fluorescenční/FL spektra pro konfiguraci třinácti molekul. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$.



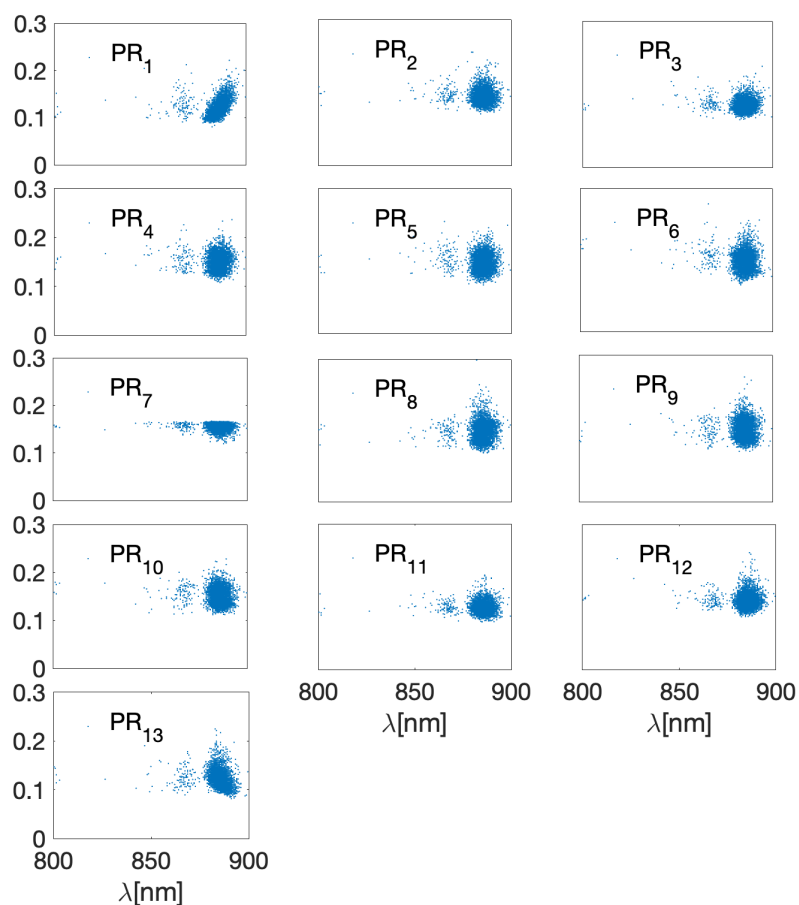
Obrázek 3.13: Rozdělení hodnot $\langle PR \rangle$ jako funkce vlnové délky peaku každého jednotlivého fluorescenčního $FL(\omega)$ spektra. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnotu statického nepořádku $\Delta = 0,3J_0$.

Obdrželi jsme symetrická spektra. U fluorescenčního spektra pro hodnotu nepořádku $\Delta = 0,5J_0$ pozorujeme ale velmi odlišné chování než u předchozích konfigurací. Intenzita peaku se v porovnání s nižšími hodnotami statického nepořádku zvýšila. Tento jev neodpovídá trendu, který byl doposud v tomto ohledu vykazován.

3.3.1 Lokalizace excitonových stavů, distribuce PR hodnot

Lokalizaci excitonových stavů, které přispívají ke stacionárnímu fluorescenčnímu spektru, lze vyjádřit veličinou $\langle PR \rangle$. Ta je dána vztahem (1.33). Ve fortranovském kódu odpovídá tato veličina proměnné **pr0** a je pro každou realizaci (tzn. i hodnotu statického nepořádku) načítána do datového souboru *pr1.txt*.

Pro každou realizaci generujeme statický nepořádek a vypočteme vlastní α stavy, veličinu $\langle PR \rangle$, $FL(\omega)$. Pro každé takto získané $FL(\omega)$ určíme vlnovou délku maxima, tzn. polohu peaku. Tyto hodnoty lze získat analýzou dat z datového souboru *out1.txt* anebo úpravou programu tak, aby byla přímo generována vlnová délka peaku v každé realizaci. Zde byl zvolen druhý způsob. Rozsah takto získaných vlnových délek a hodnot $\langle PR \rangle$ rozdělíme na malé podintervaly a počítáme kolik realizací se právě trefí do těchto malých dvourozměrných intervalů. Jedná se v podstatě o 3D graf, který ukazuje četnost koincidence konkrétního $\langle PR \rangle$ a polohy maxima $FL(\omega)$. Toto lze také zobrazit dvourozměrným histogramem, kde



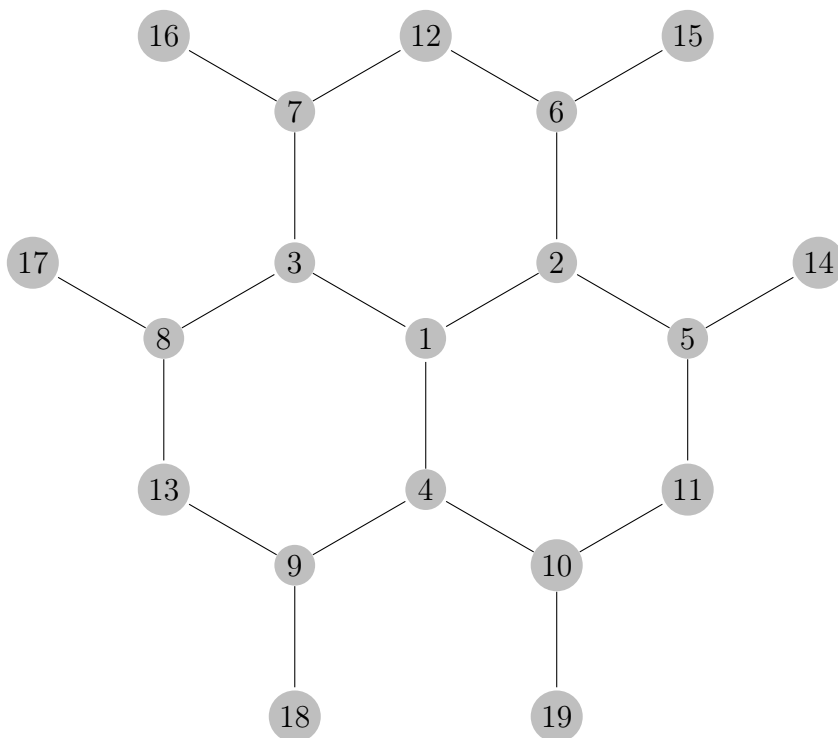
Obrázek 3.14: Rozdělení hodnot PR_α (pro $\alpha = 1, \dots, 13$) jako funkce vlnové délky peaku jednotlivého fluorescenčního $FL(\omega)$ spektra. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnotu statického nepořádku $\Delta = 0,3J_0$.

na svislé ose budeme odečítat četnost výskytu (z celkem 4.000 realizací). Výsledek tohoto procesu je zobrazen na obrázku 3.13.

Podobným způsobem lze znázornit lokalizaci vlastních stavů PR_α , viz. vztah (1.34). Tyto hodnoty jsou uloženy v poli **pr** a jsou pro každou realizaci načítány do datového souboru *pr1.txt* spolu s **pr0**. Na obrázku 3.14 je uvedeno 2D zobrazení pro každý vlastní stav, znázorňující výskyt vlastních stavů $|\alpha\rangle$, kde ($\alpha = 1, \dots, 13$), v daném dvourozměrném podintervalu, jehož konstrukce je popsána výše.

3.4 Konfigurace 19 molekul

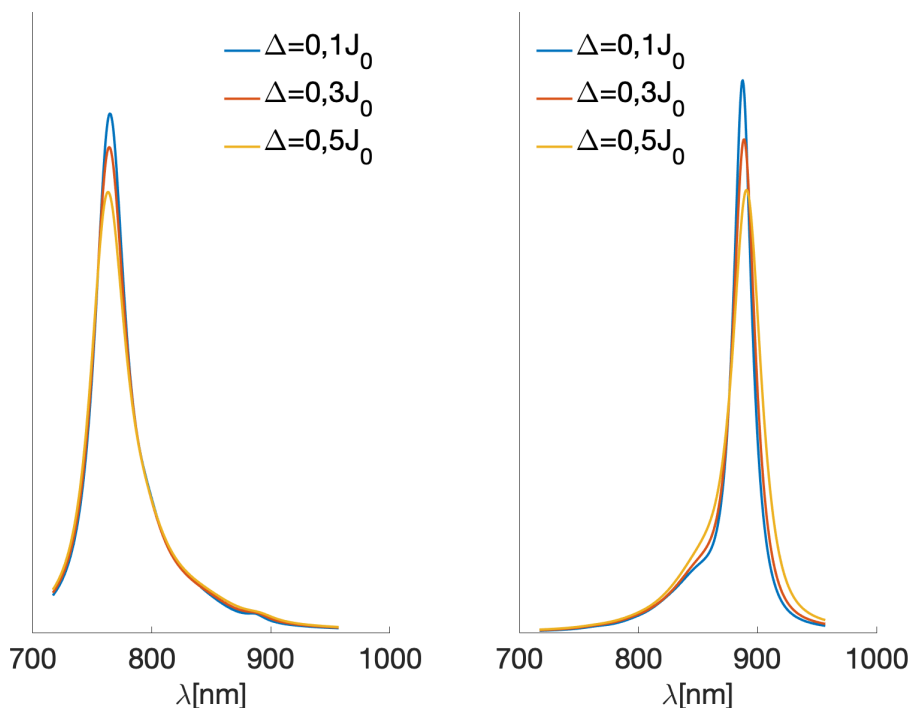
Zde je záměrem pouze naznačit, kam bychom se mohli ubírat dále a vytvářet větší a větší struktury, komplexy v podstatě podobné pláštím. Výpočet se bude stávat zřejmě opět numericky náročnějším. Příkladem může být následující konfigurace, kterou dostaneme postupným větvením z vrcholů 5, 6, 7, 8, 9, 10:



Matice hamiltoniánu pro tuto konfiguraci pro model interakcí pouze mezi nejbližšími molekulami se dostane obvyklým způsobem jako výše. Opět lze vysledovat, jak roste matice z předchozího schématu.

$$\hat{H}_{ex}^0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Tvary vypočtených spekter pro alespoň vyšší teplotu $kT = 0,5J_0$ jsou uvedeny na obrázku 3.15. Pozorujeme dobře symetrická spektra. Trend snižování intenzity se zvyšující se hodnotou statického nepořádku je zde opět nastaven.



Obrázek 3.15: Absorpční/OD a fluorescenční/FL spektra pro konfiguraci 19-ti molekul. Vypočteno pro teplotu odpovídající $kT = 0,5J_0$ a hodnoty statického nepořádku $\Delta = 0,1J_0 / 0,3J_0 / 0,5J_0$.

3.5 Diskuze výsledků

Pokusíme se shrnout a srovnat vypočtené hodnoty pro studované systémy, které byly vypočteny pomocí programu *FLUORABS*, resp. jeho modifikací. Dříve než k tomu přistoupíme, je třeba ještě jednou zmínit výše popsanou volbu konstant. Hodnoty excitačních a interakčních energií byly odvozeny od bakteriochlorofylů v prstenci *B850* ve světloběrném komplexu LH2. Zde počítané struktury nicméně tomuto prstenci neodpovídají. Jeden prstenec *B850* obsahuje 18 blízko sebe umístěných *BChl* molekul. Co do počtu molekul se tedy tomuto prstenci nejvíce podobá náš poslední model, jeho struktura je ale úplně odlišná. Na rozdíl od uzavřeného prstence jsou naše modely zpravidla (krom schématu 13–ti molekul) rozvětvené.

V případě rozvětveného systému čtyř molekul jsme nejprve ověřili vliv statického nepořádku, aplikovaného dle původního předpokladu pouze na lokální excitační energie molekul formou nekorelovaných Gaussovských náhodných veličin se střední hodnotou nula. Statický nepořádek koresponduje se směrodatnou odchylkou této Gaussovské veličiny, což je jasně ukázáno na obrázku 3.1 a 3.2.

U všech vypočtených spekter, která byla v tomto textu zobrazena, lze pozorovat vliv statického nepořádku, a to dvojího charakteru. Zprvce lze konstatovat, že se s jednou výjimkou (model třinácti molekul při vyšší teplotě) výška peaku (intenzita) snižuje s rostoucím statickým nepořádkem. Zmíněná výjimka je pozorovaná u fluorescenčního spektra 13–ti molekul pro teplotu $kT = 0,5J_0$.

A zadruhé lze u fluorescenčních spektrálních čar pozorovat velmi lehký posuv doprava, tedy do oblasti nižších energií. Tento posuv je ovšem velice malý, lze ho ovšem pozorovat i v případě výše zmíněné konfigurace třinácti molekul při vyšší teplotě pro statický nepořádek $\Delta = 0,5J_0$. Naproti tomu lze naopak u absorpční čáry pozorovat zpravidla s rostoucím statickým nepořádkem lehký odklon na druhou stranu, tedy doleva.

Tvary absorpčních a fluorescenčních spekter (jejich šířka) by měly být ovlivněny dynamickým nepořádkem, tzn. v důsledku fononové lázně, která je dle předpokladu pro všechny molekuly daného komplexu stejná. Vlivem vyšší teploty bychom měli pozorovat rozšiřování spekter. Tento efekt je u modelu čtyř molekul z obrázků 3.3, 3.4 a u modelu deseti molekul z obrázků 3.7, 3.8 patrný. Tímto způsobem bychom mohli také vysvětlit, proč v modelu deseti molekul při vyšší teplotě vymizí u absorpční čáry dva malé peaky pozorované při teplotě $kT = 0,1J_0$. Jisté rozplývání těchto peaků lze pozorovat též pro model čtyř molekul. Ostatní konfigurace byly počítány pouze pro vyšší teplotu, nicméně tyto nízké peaky zde nejsou pozorovány. Už zmíněný případ 13-ti molekul při vyšší teplotě tuto zákonitost splňuje také, jak je vidět na obrázku 3.12.

Na obrázku 3.5 je pro čtyři molekuly zobrazena distribuce veličiny $P_\alpha d_\alpha^2$, která se vyskytuje ve vztahu pro výpočet fluorescenčního spektra (1.24). Jsou patrné dvě maxima, která jsou blízko sebe. Lze očekávat, že pokud by byla maxima od sebe více vzdálena, odpovídalo by to větší separaci opticky aktivních stavů a fluorescenční čára by mohla být rozštěpena. V průběhu výpočtů bylo vyzkoušeno několik způsobů integrace. Původně použitá obdélníková metoda byla nejprve jenom prostě nahrazena trapézovým nebo Simpsonovým pravidlem. V některých momentech se zdálo, že lze pozorovat jisté drobné rozštěpení fluorescenční spektrální čáry, nicméně pokud byly přenastaveny parametry ovlivňující přesnost výpočtu, tyto jevy posléze vymizely (a čas výpočtu se někdy neúměrně prodloužil). Lze konstatovat, že tento jev u tohoto modelu není v aproximaci, kdy na sebe působí pouze sousední molekuly, pozorován. Zajímavé by mohlo být srovnání s modelem plného hamiltoniánu, jak je učiněno v [2].

V případě konfigurace 13-ti molekul jsme se provedli jistou analýzu ohledně lokalizace excitonových stavů a vlastních stavů α . Nositelem této informace jsou veličiny $\langle PR \rangle$ a PR_α . Vyšší hodnoty této veličiny znamenají ostřejší lokalizaci vlastního stavu. Na obrázku 3.14 je ukázáno rozdělení PR_{alpha} hodnot v závislosti na vlnové délce peaku jednotlivého fluorescenčního spektra. Podobná statistika alespoň informativně pro $\langle PR \rangle$ je na obrázku 3.13, a to jak formou 3D obrázku a formou 2D histogramu, kdy barevný sloupec vpravo dává informaci o četnosti hodnot. Zde by se opět nabízelo případné srovnání s modelem plného hamiltoniánu (jak je např. uvedeno v [2]), které ale nebylo v této práci realizováno.

Na systémech pro deset a více molekul byla vyzkoušena a porovnána výše popsaná Filonova metoda integrace, kdy byl celý integrál počítán v principu najednou a ne postupně po malých úsecích, které jsou vzájemně porovnávány. Lze vidět malý posun peaku absorpční čáry směrem k větším vlnovým délkám a naopak u čáry fluorescenční (obrázek 3.10). Parametr určující přesnost odhadu integrálů jsme zpravidla volili $\epsilon = 0,01$, viz. vztahy (2.6) a (2.7). Zde je třeba ale podotknout, že se zde nejedná očividně o absolutní přesnost ve výpočtu daných

integrálů. Při aplikaci metody jsme např. připustili aproximaci funkce $\Im\{g_{\alpha\alpha\alpha}(t)\}$ přímkou. Toto ale zejména při nízkých hodnotách proměnné t , kdy jsou ale oscilace největší (jak je vidět z průběhu integrovaných funkcí na obr. 2.1) určitě neplatí. Přesto bylo porovnání s tradiční metodou obdélníkového pravidla a postupnými iteracemi poměrně příznivé, zejména u složitějších systémů při vyšších teplotách. Na druhou stranu tento přístup prakticky selhával u nejjednoduššího modelu čtyř molekul, především z důvodu velmi vysoké reciproké hodnoty elementu Redfieldova tenzoru $R_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$, který nám udává rychlost relaxace z vlastního stavu α .

Závěr

V předkládané práci je prezentován náhled do problematiky molekulárních systémů a jejich optických vlastností s akcentem na jejich absorpční a rovnovážná fluorescenční spektra. Stručně je vysvětlen jev fotosyntézy, a to jak fotosyntézy v rostlinách, tak bakteriální fotosyntézy. Na pozadí fotosyntézy je popsána fluorescence jako průvodní jev, který doprovází přenos energie v tzv. LH komplexech. Právě tyto světlosběrné komplexy jsou tvořeny (velmi rozsáhlými) molekulárními systémy. Stručným způsobem jsou popsány základní typy a některé vlastnosti spekter. Je popsán a uveden matematický model pro simulaci a výpočet spekter, který vychází z tzv. úplného Frenkelova hamiltoniánu. Bylo vycházeno z aproximace interakce pouze mezi nejbližšími molekulami v daném uspořádání, statický nepořádek byl modelován Gaussovským rozdělením nekorelovaných fluktuací pouze u diagonálních prvků hamiltoniánu, tzn. lokálních excitačních energií.

V dalším textu byl popsán program *FLUORABS* v jazyce fortran spolu s jeho hlavními funkcemi. Důraz byl kladen zejména na tu část kódu, která počítá integrály z rychle oscilujících funkcí, které jsou klíčem k simulaci absorpčních a rovnovážných fluorescenčních spekter. Tedy část, která je zároveň velice náročná na čas výpočtu. Výpočet integrálů byl analyzován pomocí časových značek, zakomponovaných do programu. Bylo provedeno odvození teorému, který s předem zadanou přesností nahrazuje výpočet nevlastního integrálu výpočtem integrálu v konečných mezích pro danou třídu funkcí.

V textu jsou dále stručně popsány některé matematické numerické metody pro výpočet integrálů tohoto typu, které lze použít a případně dále rozvíjet. Jedna z prezentovaných metod, konkrétně metoda Filonova typu, byla zabudována do poskytnutého kódu (spolu s výpočtem v konečných mezích) a aplikována na konkrétní systémy. Je třeba ale konstatovat, že tato metoda se neukázala jako univerzální a v podstatě selhávala, resp. neposkytovala rychlejší výpočet u nejjednoduššího systému. U některých složitějších systémů byla nicméně dobře aplikovatelná.

V praktické části byla popsány nástroji vypočtena a v podstatě fenomenologicky popsána spektra jednoduchých systémů molekul. Molekuly mohou hrát například roli pigmentů, chromoforů. V popsané aproximaci je každý takový chromofor obklopen svojí vlastní fononovou lázní. Kromě samotných spekter byly pro tyto systémy dále simulovány, resp. vypočteny některé další charakteristiky, které byly popsány v teorii. Zde máme na mysli např. fluktuaci vlastních energií v důsledku statického nepořádku, rozdělení veličiny $P_\alpha d_\alpha^2$ v závislosti na vlnové délce, lokalizaci excitonových stavů. Získané výsledky byly porovnány a diskutovány.

Na závěr je určitě namístě otázka, kam dále? Určitě lze modifikovat zde popsané systémy co do geometrie uspořádání. Lze měnit úhly mezi molekulárními

vazbami, lze měnit jejich energii (transferintegrál). Lze experimentovat se statickým nepořádkem, tedy nejenom v diagonálních členech, ale i (anebo jenom) mimodiagonálně. Lze natáčet dipólmomenty molekul, resp. též přejít od rovinného modelu k prostorovému uspořádání. Je možno opustit aproximaci interakce pouze mezi nejbližšími sousedy a počítat s tzv. plným hamiltoniánem. Ohledně optimalizace výpočtu je určitě namístě aplikace popsané Levinovy metody ... Řada z těchto témat jsou samozřejmě už popsána v literatuře, např. v [2], [15].

Seznam použité literatury

- [1] R. P. Feynman, B. R. Leighton, and Sands M. *Feynmanovy přednášky z fyziky 1*. První vydání. Nakladatelství Fragment, 2010.
- [2] P. Heřman and D. Zapletal. Photosynthetic complex LH2 - Absorption and steady state fluorescence spectra. *Energy, The international journal*, 77:212–219, 2014.
- [3] Y. Govindjee and J. Whitmarsh. Revised and modified version of Photosynthesis published in Encyclopedia of Applied physics. <http://www.life.ollinois.edu/govindjee/>, 1995.
- [4] Alexandrina Stirbet, Dušan Lazár, Ya Guo, and Govindjee Govindjee. Photosynthesis: basics, history and modelling. *Annals of Botany*, 12 2019. mcz171.
- [5] E. R. Blankenship. *Molecular Mechanism of Photosynthesis*. 2. Edition. Willey-Blackwell, UK, 2014.
- [6] Syed Arshad Hussain. An introduction to fluorescence resonance energy transfer (fret), 2009.
- [7] J. Deisenhofer and H. Michel. Nobel lecture. The photosynthetic reaction centre from the purple bacterium rhodospseudomonas viridis. *The Embo Journal*, 8:2149–2170, 1989.
- [8] Joseph R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. I. Title. Plenum Press, New York, 1983.
- [9] P. Cejnar. *A Condensed Course of Quantum Mechanics*. First edition. Karolinum Press, Praha, 2013.
- [10] Joel Tellinghuisen. The franck-condon principle in diatomic bound-free transitions. *Colloques Internationaux du CNRS No. 273*, pages 317–332, 06 1977.
- [11] Pavel Heřman, David Zapletal, and Jan Slegř. Comparison of emission spectra of single lh2 complex for different types of disorder. *Physics Procedia*, 13:14–17, 12 2011.
- [12] Mukamel S. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1995.

- [13] A. G. Redfield. The Theory of Relaxation Process. *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, 1:1–32, 1965.
- [14] V. May and O. KÜHN. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. Third Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2011.
- [15] Pavel Heřman, David Zapletal, and Jaroslav Charvat. B850 ring from photosynthetic complex lh2-influence of static disorder. *International Journal of Biochemistry Research*, 1:27–34, 2016.
- [16] E. A. Flinn. A modification of filon’s method of numerical integration. *J. ACM*, 7(2):181–184, April 1960.
- [17] David Levin. Procedures for computing one- and two-dimensional integrals of function with rapid irregular oscillations. *Mathematics of Computation*, 38:531–538, 04 1982.
- [18] David Levin. Analysis of a collocation method for integrating rapidly oscillatory functions. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 78:131–138, 1997.
- [19] D. Huybrechs and S. Olver. *Highly oscillatory quadrature*, page 25–50. London Mathematical Society Lecture Note Series. Cambridge University Press, 2009.
- [20] Stephen M. Chase and Lloyd D. Fosdick. An algorithm for filon quadrature. *Commun. ACM*, 12(8):453–457, August 1969.