

# **Studium fluorescenčních spekter substituovaných terthiofenů metodami kvantové chemie**

Bc. Tomáš Kužela

---

Diplomová práce  
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Kužela**  
Osobní číslo: **T18249**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Studium fluorescenčních spekter substituovaných terthiofenů metodami kvantové chemie**

### Zásady pro vypracování

Terthiofenové sloučeniny jsou látky s širokým potenciálem technologického uplatnění, zejména v oblasti elektronických a optoelektronických zařízení. Jejich vlastnosti mohou být do značné míry ovlivněny navázanými substituenty. Tyto mohou měnit jak jejich vztah k rozpouštědlům (hydrofilita vs. hydrofobicita) a tím i schopnost tvořit supramolekulární útvary, tak i vlastnosti spektroskopické. Cílem této práce proto bude:

- metodami kvantové chemie vypočítat hyperplochu potenciální energie různě substituovaných terthiofenových molekul v základním stavu,
- pro vybrané substituenty, zejména oligoethylenoxidy, navrhnout párové potenciály a provést simulace jejich vzájemných interakcí ve vodných (případně nevodných) roztocích metodou molekulové dynamiky,
- na základě výsledků bodu b) provést pro vybrané konfigurace molekul studovaných látek a solventu výpočty energií excitovaných stavů za účelem predikce a interpretace fluorescenčních spekter.

Výpočty budou prováděny na počítačích NGI MetaCentrum pomocí programových balíčků GAMESS, Gaussian, NAMD, GROMACS, případně dalšího standardního software.

---

Forma zpracování diplomové práce: **Tištěná/elektronická**

**Seznam doporučené literatury:**

1. Šolc, R., Lukeš, V., Klein, E., Griesser, M., Kelterer, A.-M. (2008) Theoretical Study of Structure, Electronic Properties, and Photo-physics of Cyano-Substituted Thiophenes and Terthiophenes. *J. Phys. Chem. A* 112, 10931-8.
2. DiCésare, N., Belletete, M., Lederc, M., Durocher, G. (1999) Intermolecular Interactions in Conjugated Oligothiophenes. 2. Quantum Chemical Calculations Performed on Crystalline Structures of Terthiophene and Substituted Terthiophenes. *J. Phys. Chem. A* 103, 803-11.
3. Rubio, M., Merch, M., Ortf, E., Roos, B.O. (1996) A theoretical study of the electronic spectrum of terthiophene. *Chem. Phys. Lett.* 248, 321-8.

Vedoucí diplomové práce: **RNDr. Marek Ingr, Ph.D.**  
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **3. února 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2020

---

## PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Práce je zaměřena na studium spektrálních vlastností terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty s využitím metod kvantové chemie a molekulové dynamiky (MD). Hyperplocha potenciální energie (PES) této molekuly jako funkce dvou dihedrálních úhlů mezi rovinami jednotlivých thiofenových cyklů byla vypočtena metodami HF-SCF pro základní elektronový stav a CIS pro 1. excitovaný stav. Výpočty byly dále zpřesněny metodami DFT, resp. TD-DFT. Dále byly provedeny simulace této molekuly ve vodném prostředí metodou MD v základním i excitovaném stavu. Z nejvíce populovaných oblastí konfiguračního prostoru v obou stavech bylo vybráno několik konfigurací solvatované molekuly, pro něž byly metodou TD-DFT vypočteny energie a intenzity přechodů mezi elektronovými stavy. Z nich byla zkonstruována absorpční a emisní spektra. Vypočtená spektra vykazovala dobrou shodu s experimentálními a jejich srovnání přispělo k vysvětlení některých vlastností pozorovaných struktur tvořených studovanými látkami ve vodném prostředí.

Klíčová slova: Terthiofen, kvantová chemie, molekulová dynamika, spektrum, fluorescence.

## **ABSTRACT**

The work is focused on the study of the spectral properties of terthiophene with oligo(ethylene oxide) substituents by the methods of quantum chemistry and molecular dynamics (MD). Potential-energy surface (PES) of this molecule as a function of two dihedral angles between the planes of the individual thiophene rings was determined by the methods of HF-SCF for the ground state and CIS for the excited state. The calculations were further corrected by the methods of DFT and TD-DFT, respectively. MD simulations of the molecule in aqueous environment in the ground and 1<sup>st</sup> excited states were carried out. Several configurations were selected from the most populated regions of the configuration space in both the states and the energies and intensities of the transitions between the electronic states were calculated for them. Based on these data, absorption and emission spectra were constructed. The calculated spectra showed a good agreement with those obtained experimentally and their comparison contributed to the explanation of some properties of the structures formed by the studied compounds in aqueous environment.

Keywords: Terthiophene, quantum chemistry, molecular dynamics, spectrum, fluorescence.

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce RNDr. Marku Ingrovi, Ph.D. za spoustu odborných rad a projevené aktivity, kterou mně i mé práci věnoval a také paní RNDr. Evě Kutálkové, Ph.D. za pomoc při spouštění molekulové dynamiky.

Také bych zde rád projevili vděk Národní Gridové Infrastruktúře Metacentrum za možnost bezplatného využití výpočetní a úložné kapacity a podpory projektu CESNET (L58848).

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 TERTHIOFENOVÉ SLOUČENINY</b> .....	<b>11</b>
1.1 VÝSKYT TERTHIOFENŮ A JEJICH SYNTÉZA .....	11
1.2 VÝZNAM TERTHIOFENŮ.....	12
1.3 VLASTNOSTI TERTHIOFENŮ .....	13
1.4 APLIKACE.....	14
1.4.1 Polymerní solární články.....	15
1.4.2 Fotokatalyzátory.....	15
<b>2 KVANTOVÁ CHEMIE</b> .....	<b>17</b>
2.1 ZÁKLADNÍ POJMY V KVANTOVÉ CHEMIE .....	19
2.1.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace (BOA) .....	19
2.1.2 Hyperplocha potenciální energie molekul (PES) .....	20
2.1.3 Báze atomových orbitalů.....	22
2.1.4 Jednotky užívané v kvantové chemii .....	26
2.2 POUŽÍVANÉ METODY KVANTOVÉ CHEMIE.....	27
2.2.1 Hartreeho-Fockova metoda (HF) .....	28
2.2.2 Poruchová teorie (MP) .....	30
2.2.3 Metoda konfigurační interakce (CI).....	32
2.2.4 Metoda spřažených klastrů (CC).....	34
2.2.5 Teorie funkcionálu hustoty (DFT) .....	35
2.2.6 Časově závislá teorie funkcionálu hustoty (TD-DFT) .....	38
<b>3 MOLEKULOVÁ DYNAMIKA</b> .....	<b>40</b>
3.1 PRINCIP KLASICKÉ MM/MD .....	41
3.2 SOLVATACE A PERIODICKÉ OKRAJOVÉ PODMÍNKY.....	44
<b>4 INTERAKCE LÁTKY A ZÁŘENÍ</b> .....	<b>48</b>
4.1 JABLONSKIHO DIAGRAM.....	48
4.2 ELEKTRONOVĚ EXCITOVANÉ STAVY.....	53
4.2.1 Absorpční spektroskopie .....	54
4.2.2 Fluorescenční spektroskopie .....	55
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>59</b>
<b>5 CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>60</b>
<b>6 EXPERIMENTÁLNÍ PODKLADY</b> .....	<b>62</b>
<b>7 VÝPOČTY METODAMI TEORETICKÉ CHEMIE</b> .....	<b>64</b>
7.1 STANOVENÍ NEZÁVISLÝCH PROMĚNNÝCH VÝPOČETNÍHO TERTHIOFENU .....	64
7.2 VÝPOČTY PES ZÁKLADNÍHO A 1. EXCITOVANÉHO STAVU METODAMI KVANTOVÉ CHEMIE .....	66

<b>8</b>	<b>VÝPOČTY METODOU MOLEKULOVÉ DYNAMIKY.....</b>	<b>67</b>
8.1	SOLVATAČE A OKRAJOVÉ PODMÍNKY .....	67
8.2	TVORBA ZADÁVACÍHO SOUBORU PRO NAMD.....	68
8.3	VYTVOŘENÍ SILOVÉHO POLE PRO 1. EXCITOVANÝ STAV .....	69
<b>9</b>	<b>VÝPOČTY ABSORPČNÍCH A FLUORESCENČNÍCH SPEKTER VE VODNÉM PROSTŘEDÍ .....</b>	<b>71</b>
9.1	VÝPOČTY ABSORPČNÍCH SPEKTER.....	71
9.2	VÝPOČTY FLUORESCENČNÍCH EMISNÍCH SPEKTER.....	72
<b>10</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>74</b>
10.1	MOLEKULA VE VAKUU .....	74
10.2	MOLEKULA VE VODNÉM PROSTŘEDÍ.....	78
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>94</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>96</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>101</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>105</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>108</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>109</b>



## ÚVOD

Terthiofenové sloučeniny byly v posledních letech rozsáhle studovány zejména díky jejich biologické aktivitě v přítomnosti světla (antibiotická aktivita, fototoxicita, fotosenzitivita, antioxidační účinky a další). Jedná se o organické látky vyskytující se v pigmentech napříč celou rodinou kvetoucích rostlin *Compositae*. Po zvládnutí jejich syntézy a procesu polymerizace se však zjistilo, že polythiofenové sloučeniny mají široký potenciál technologického uplatnění, zejména v oblasti elektronických a optoelektronických zařízení. Jejich vlastnosti mohou být do značné míry ovlivněny navázanými substituenty, které mohou měnit jak jejich vztah k rozpouštědlům (hydrofilita, hydrofobicita) a tím i schopnost tvořit supramolekulární útvary, tak i vlastnosti spektroskopické. U takovýchto struktur pak byla pozorována významná fluorescence po ozáření v oblasti UV a viditelného záření. Ukazuje se, že polythiofenové sloučeniny z důvodu konjugovaného systému volných  $\pi$ -elektronů by se mohly využívat jako polymerní fotovoltaické články, fotokatalyzátory nebo jako biosenzory.

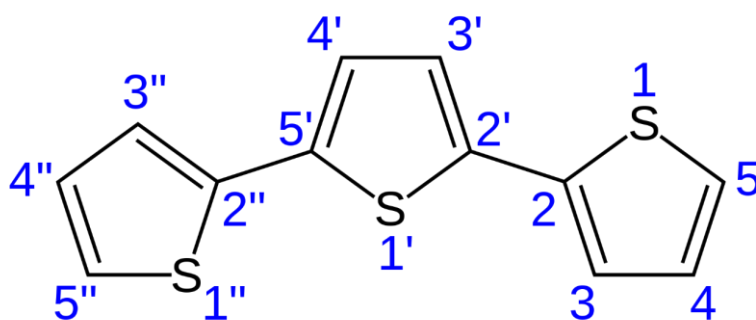
Tato práce se zabývá studiem fluorescenčních projevů terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty, u nichž byla nedávno provedena spektroskopická měření v různých rozpouštědlech. U této látky bylo také provedeno několik experimentálních testů (pokusy v optické pasti, konfokální fluorescenční mikroskopie, rozptyl světla), při kterých se zjistilo neočekávané chování z hlediska spektroskopických vlastností a tvorba kulovitých útvarů (aglomerátů – shluků molekul) majících slupku ve vodném prostředí. Na základě emisního spektra a pozorované tvorby aglomerátů bylo následně zjištěno, že fluorescence slupky je rozdílná od fluorescence vnitřku částice.

Pro účely pochopení příčiny těchto projevů byly využity kvantově-chemické výpočetní metody, pomocí nichž je možné vypočítat hyperplochu potenciální energie a zjistit tak nejstabilnější konfigurace terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty v prostoru. Především nás však zajímala tato látka rozpuštěná v různých rozpouštědlech, k čemuž byl použitý software pro klasickou molekulovou dynamiku, který umožňuje simulovat chování takto solvatovaných látek. Studovaná molekula byla solvatována ve vodném prostředí, kde právě vykazovala tvorbu aglomerátů. Na základě získaných optimalizovaných konfigurací bylo možné vypočítat a interpretovat absorpční a fluorescenční spektra látky ve vodě a přispět tak teoretickými výpočty k porozumění experimentálně pozorovaných jevů.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 TERTHIOFENOVÉ SLOUČENINY

Terthiofen představuje organickou sloučeninu popsanou sumárním vzorcem  $[C_4H_3S]_2C_4H_2S$  a systematickým názvem dle IUPAC 2,2':5',2''-Terthiophene. Jedná se o oligomer heterocyklického thiofenu tvořící základní jednotku polymerního polythiofenu. V nejvíce se vyskytujícím izomeru terthiofenu jsou dvě thienylové skupiny spojeny přes atomy uhlíku na pozicích 2,2' a 5',2'' s centrálním thiofenovým jádrem (Obrázek 1) [1]. Spojení je zajištěno kovalentní vazbou mezi těmito uhlíkovými atomy.



Obrázek 1: Strukturální vzorec terthiofenu [1]

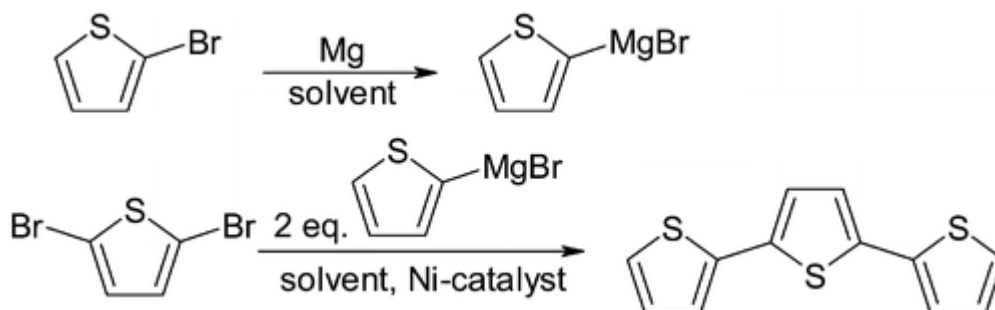
### 1.1 Výskyt terthiofenů a jejich syntéza

Terthiopheny byly izolovány z několika druhů *Compositae* (rodina kvetoucích rostlin). Nejdříve izolovaný  $\alpha$ -terthiophene byl získán z pigmentu africké rostliny *Tagetes minuta* (Aksamitník menší viz obrázek 2), kde tato látka má insekticidní účinky. Po této první identifikaci bylo nalezeno několik různých sloučenin napříč celou rodinou kvetoucích rostlin. Z biogenetického hlediska pochází z metabolismu vyšších mastných kyselin [2].



Obrázek 2: Mexická kvetoucí rostlina *Tagetes minuta* [3]

Syntéza terthiofenů je uskutečněna chemickou reakcí, při které dochází ke sloučení 2,5-dibromthiofenu s Grignardovým činidlem (thienylmagnesiumbromid) získaným z 2-bromthiofenu a hořčíku za přítomnosti niklu nebo palladia jako katalyzátoru (Obrázek 3) [4].



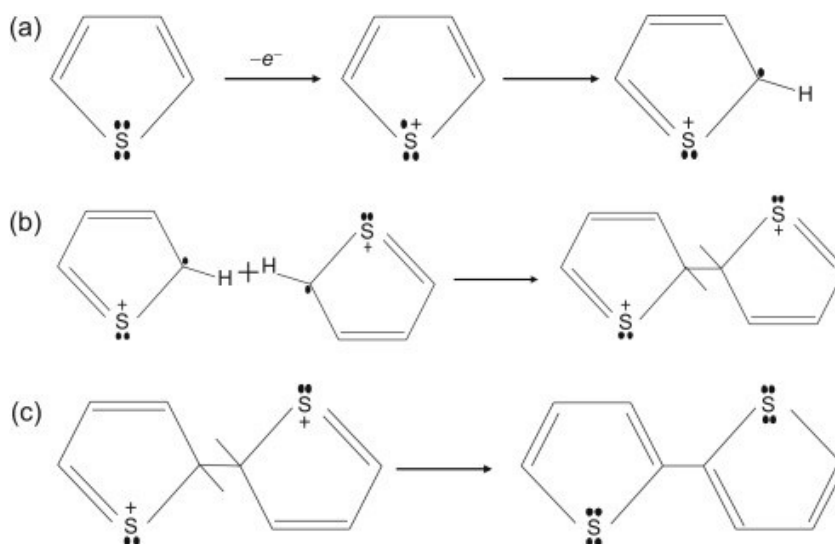
Obrázek 3: Syntéza terthiofenu [4]

## 1.2 Význam terthiofenů

Tyto sloučeniny, zejména  $\alpha$ -terthienyl, byly rozsáhle studovány pro jejich biologické vlastnosti. První studie o biologické aktivitě polythiofenových derivátů byla zveřejněna v roce 1958 Holandskými vědci J. H. Uhlenbroek a J. D. Bijloo, kteří objevili zajímavou nematocidní aktivitu a následně stanovili  $LD_{50}$  [5]. O několik let později v roce 1973 F. Gommers zjistil, že v přítomnosti světla (sluneční záření nebo UV-A) se nematocidní aktivita  $\alpha$ -terthienylu zvýšila [6]. Na základě tohoto výsledku se během několika let objevilo několik studií biologické aktivity v přítomnosti světla (antibiotická aktivita, fototoxicita, fotosenzitivita, antioxidační účinky a další). Vzhledem k těmto vlastnostem je známo, že několik rostlin obsahujících thiofeny se používá v tradičním lékařství z Číny, Indie, Pákistánu, Guyany a Malajsie proti zánětu spojivek, průšnicím, bolesti očí a při léčbě kožních infekcí [2].

Terthiofenové sloučeniny ovšem nemají pouze zajímavé biologické vlastnosti, ale jejich využití lze značně ovlivnit navázanými substituenty na krajních thiofenových jádrech. Ty pak mohou ovlivnit zejména afinitu roztoku (hydrofobicita, hydrofilicita), schopnost vytvářet supramolekulární útvary a upravovat spektroskopické vlastnosti. Taková struktura pak vykazuje významné optické vlastnosti při ozáření (fluorescence). Velkou nevýhodou těchto sloučenin je však malá stabilita při ozáření a jiných přírodních vlivech, a tudíž jejich rychlá degradace.

Tyto nedostatky byly odstraněny pomocí polymerizace (Obrázek 4), čímž se otevřela nová oblast využití a zkoumání thiofenových látek. Polythiofenový polymer získal značnou pozornost ve výzkumných a průmyslových oblastech, protože má vysokou environmentální stabilitu, lepší tepelnou stabilitu a menší šířku zakázaného pásu (rozdíl energií mezi valenčním a vodivostním pásem u polovodičů). Navíc jejich zajímavé vlastnosti zapříčiněné konjugovaným systémem volných  $\pi$ -elektronů, jako jsou polovodičové, elektrické a optické projevy spolu s jejich lepšími mechanickými vlastnostmi a relativně snadným procesem polymerizace, nabízí spoustu možností jejich aplikace [7]. V nedávných studiích byl polythiofen, stejně jako jiné konjugované polymery, použit ve fotokatalytické oblasti k senzibilizaci oxidů kovů a vývoji vysoce výkonných fotokatalytických materiálů na bázi polythiofen/oxid kovu. Kromě čistého polythiofenu přitahoval funkcionalizovaný polythiofen značný zájem převážně kvůli svým zajímavým elektrickým, elektrochemickým a optickým vlastnostem. Jedinečné redoxní elektrické chování, stabilita v dopovaných nebo neutrálních stavech, snadná syntéza a s tím spojené široké spektrum aplikací v mnoha oborech přinesly těmto látkám značnou pozornost [8].



Obrázek 4: Polymerizační proces thiofenových jader. Značení (a) je oxidace thiofenových monomerů, (b) dimerizace thiofenů, (c) deprotonace thiofenových dimerů [9].

### 1.3 Vlastnosti terthiofenů

Jedná se o žlutý až žlutohnědý prášek s molekulovou hmotností 248,39 g/mol. Tato látka je rozpustná v 49 mg/ml DMSO (dimethylsulfoxid) a v 12 mg/ml ethanou (koncentrace při 25 °C), ve vodě vytváří emulzi (nerozpouští se), která je dlouhodobě stabilní [10].

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti terthiofenů [11]

Teplota tání [°C]	93-95
Teplota varu [°C]	160
Hustota kg/m <sup>3</sup>	1460,2
index lomu	1,62

Vlastnosti látky lze snadno modifikovat pomocí substituentů na krajních thiofenových jádrech nebo pomocí polymerizace. Zavedením flexibilních substituentů na hlavní řetězec lze také významně zlepšit rozpustnost a zpracovatelnost polymeru. Poly(3-alkylthiofen) s velkými alkylovými skupinami (např. butyl), je možné snadno zpracovat v tavenině nebo v roztoku na tenké filmy, které po oxidaci mohou vykazovat mimořádně vysokou elektrickou vodivost. Čistý nebo substituovaný polythiofen v kombinaci s kovem, oxidem kovu nebo kombinací obou, vykazuje fotokatalytické vlastnosti přizpůsobitelné na míru dané aplikaci [8]. Deriváty polythiofenu pak představují jednu z nejvíce studovaných skupin vodivých konjugovaných polymerů, které do značné míry přispěly k vývoji optoelektronických zařízení díky jejich vynikajícím elektrickým vlastnostem, co se týče transportu náboje, v kombinaci s přednostmi polymerních materiálů (nízká hustota, snadná zpracovatelnost) a vysokou mírou absorpce záření. Nejvýznamnější vlastnosti těchto materiálů (optická absorpce, elektrická vodivost) je způsobena přemístěním náboje podél hlavního řetězce polymeru na základě překrývání n-orbitalů monomerních jednotek thiofenu, u nichž se vyžaduje, aby byly navzájem koplánární. Na druhé straně, natáčení hlavního řetězce polymeru (změna dihedrálního úhlu mezi dvěma thiofenovými jádry) přerušuje konjugaci a vytváří změny v optoelektronických vlastnostech, jako je barva a vodivost. Jak fotonová absorpce, tak chemický doping produkují nabitě kvazičástice (polarony a bipolarony), které se mohou pohybovat přeskočením uvnitř řetězce a mezi řetězci navzájem a jsou tak zodpovědné za vodivostní mechanismus polythiofenů [12].

## 1.4 Aplikace

Na základě výše zmíněných vlastností vznikla celá řada potenciálních aplikací v oblasti polymerních solárních článků (průhledná polythiofenová vodivá matrice), polymerních bateriích, elektrochromických zařízeních (displeje), biosenzorech a mnoha dalších z nichž některé již byly uvedeny do praxe [7]. Kromě uvedených aplikací v elektronických zařízeních, vykazuje polythiofen slibné aplikace při fotokatalytické degradaci. Výroba katalyzátoru, oxidů kovů s polythiofeny, rozšiřuje absorpční rozsah modifikovaného

kompozitního systému, čímž zvyšuje fotokatalytickou aktivitu v UV záření nebo ve viditelném světle [8].

#### 1.4.1 Polymerní solární články

Organické fotovoltaické články přinášejí řadu výhod oproti dnes rozšířeným anorganickým fotovoltaickým (FV) článkům. Jedná se především o nižší hmotnost a flexibilní tvar. Polymery poskytují rychlé, relativně snadné, levné a velkoobjemové zpracování s širokou variabilitou organických sloučenin. V kombinaci s flexibilitou organických molekul se jeví být potenciálně výhodné pro fotovoltaické aplikace. Optická absorpce je u organických molekul relativně vysoká, takže velké množství záření může být absorbováno malým množstvím materiálu. To nabízí možnost výroby velmi tenkých solárních článků (pod 1 mm), což také snižuje množství použitého materiálu a s tím i cenu [13].

Hlavní nevýhodou organických solárních článků je jejich malá účinnost v porovnání s články anorganickými. Je to zapříčiněno především tím, že organické polovodiče mají mnohem větší zakázané pásy, než tomu je u polovodičů a díky tomu je absorbována pouze malá část spektra dopadajícího slunečního záření (viz kapitola 4: Interakce látky a záření) [13]. Kromě absorpce slunečního světla a tvorby fotogenerovaných nosičů náboje je dalším požadavkem pro FV materiály schopnost tyto nosiče přepravovat. Obě vlastnosti jsou splněny u materiálů, které mají rozsáhlý delokalizovaný systém  $\pi$ -elektronů. Takovými materiály jsou konjugované polymery (např. polythiofeny) [13].

Pro praktické použití není důležitá pouze účinnost přeměny energie, ale také životnost FV článků. Stabilita organických solárních článků je ovlivněna především fotodegradací aktivních materiálů. Zejména při ozáření a současném působení kyslíku nebo vodní páry dochází k rychlé fotooxidaci a rozkladu. Ochrana před povětrnostními vlivy je tedy nezbytná pro dosažení dlouhé životnosti článků. Bylo dokázáno, že fotodegradace konjugovaných polymerů výrazně poklesne po smíchání s fullereny [14].

#### 1.4.2 Fotokatalyzátory

Ve srovnání s jinými vodivými polymery, jako je Pani (polyanilin) nebo PPy (polypyrrol), přitahuje polythiofen menší pozornost a výzkum fotokatalytických vlastností tak lze v této fázi považovat za počátek. Kompozity polythiofenů nebo jeho derivátů mohou být připraveny s různými oxidy kovů pro hodnocení jejich fotokatalytických vlastností při ozáření UV a viditelným světlem. Mezi dosud studovanými oxidy kovů přitahovaly

pozornost v této oblasti především  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ . Materiály na bázi uhlíku, jako je grafen, CNT (uhlíkové nanotrubic) nebo GO (oxid grafenu), mají díky své vodivé povaze také určité výhody a mohou poskytovat vysokou pohyblivost v kompozitech, což je výhodné pro katalytické vlastnosti. Vzhledem k mnohem širší absorpci ve viditelné oblasti kompozitů na bázi polythiofenu a uhlíku bude zapotřebí dalšího výzkumu v oblasti fotokatalýzy ve viditelném světle. Polythiofenové fólie mohou být použity pro imobilizaci oxidů kovů, což může vyřešit problémy se separací a izolací katalyzátoru a výrazně zlepšit reprodukovatelnost kompozitního fotokatalyzátoru. Navíc se ukazuje, že existují další alternativy pro syntézu fotokatalyzátorů na bázi polythiofenu s různými morfologiemi (jádro skořepiny, drát, struktura sítě atd.) pomocí jednoduchých chemických nebo elektrochemických cest. Syntéza katalyzátoru pomocí elektrochemicky aktivních biofilmů, přitahovala v poslední době značný zájem a v blízké budoucnosti by se mohlo jednat o nejběžnější metodu pro syntézu polythiofenů nebo jejich derivátů na bázi fotokatalyzátorů [8].



## 2 KVANTOVÁ CHEMIE

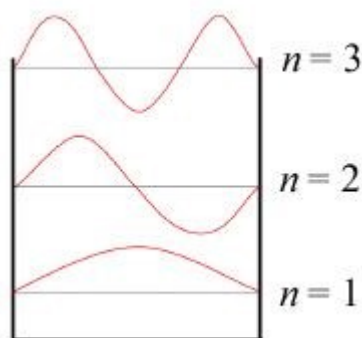
Základní úlohou kvantové chemie je hledání vlnové funkce pro danou molekulu řešením Schrödingerovy rovnice (SR) [15]:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

kde  $\psi$  představuje tzv. vlnovou funkci (Obrázek 5),  $E$  je energie a  $\hat{H}$  je označení pro operátor celkové energie systému tzv. Hamiltonián (Hamiltonův operátor), což je zobrazení, které funkci (vektoru) přiřazuje jinou funkci (vektor) [15]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V. \quad (2)$$

V rovnici (2) je  $m$  hmotnost,  $V$  je potenciální energie a  $\hbar$  představuje tzv. akci, kterou lze vypočítat ze vztahu  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  a značí redukovanou hodnotu Planckovy konstanty ( $h = 6,62607015 \times 10^{-34}$  J.s). Tato veličina se někdy označuje jako Diracova konstanta (Tabulka 3) [16].



Obrázek 5: Vlnové funkce pro částici uzavřenou v nekonečné potenciálové jámě pro  $n = 1, 2$  a  $3$  [15]

Pokud je počítána struktura elektronových obalů molekul používá se tzv. časově nezávislá neboli stacionární SR (dosazení rovnice 2 do rovnice 1):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (3)$$

O časově závislé SR se pojednává v podkapitole 2.2.6: Časově závislá teorie funkcionálu hustoty (TD-DFT) viz níže.

Pomocí nejpoužívanějších metod byly zformulovány obecné způsoby, které umožní systematickým způsobem řešit Schrödingerovu rovnici pro  $N$ -elektronový atom (a obecně  $N$ -elektronovou molekulu) pomocí variačního počtu. Variační princip představuje odvětví matematické analýzy zabývající se minimalizací funkcí příp. funkcionálů [17]. Princip

spočívá v zavedení variačního integrálu s přibližnou vlnovou funkcí a nalezení střední energie přibližné normované vlnové funkce  $\Phi$ , která je větší nebo rovna energii základního stavu systému. Bude-li proveden odhad přibližného řešení Schrödingerovy rovnice dvěma způsoby, lze pomocí variačního principu rozhodnout, který z nich je přesnější (bude mít nižší energii) [15].

Existují v zásadě tři přístupy k řešení kvantově chemických úloh:

- ***Ab initio* metody:**

Schrödingerovu rovnici řešíme pomocí hierarchie sofistikovaných aproximací (obvykle se přitom začíná Hartreeho-Fockovou metodou HF) bez dodatečných parametrů. Tyto metody se nazývají *ab initio* (z lat. „od počátku“), jelikož k výpočtům je nutné dopředu znát pouze základní fyzikální konstanty jako je hmotnost a náboj elektronu nebo Planckovu konstantu [15].

- **Semiempirické metody:**

Tyto metody jsou založeny na principech kvantové mechaniky, některé parametry (typu coulombický či rezonanční integrál) však nejsou přímo počítány, ale nastavují se buď na základě experimentálních dat nebo z přesnějších *ab initio* výpočtů [15].

- **Metody založené na teorii funkcionálu hustoty:**

Teorie funkcionálu hustoty DFT (z angl. Density Functional Theory) představuje zásadně odlišný přístup od obou předchozích. Není založen na hledání vlnové funkce, nýbrž se soustředí na mnohem jednodušší veličinu – elektronovou hustotu. Metody typu DFT jsou často řazeny mezi *ab initio* metody, jelikož v principu vedou k přesnému řešení a praktická přesnost je taktéž na úrovni *ab initio* metod. Na druhou stranu ale většina metod na bázi DFT obsahuje několik empirických parametrů (méně však než semiempirické metody), které se často fitují na experimentální data [15]. Popularita DFT je dána především její přijatelnou výpočetní náročností, která o mnoho nepřevyšuje náročnost HF metody, ale na rozdíl od HF zahrnuje část korelační energie (je důsledkem přímého vzájemného působení dvou elektronů), tudíž jsou výpočty typicky daleko přesnější než u HF metody.

Popis molekul pomocí metod kvantové teorie je tedy hlavním tématem kvantové chemie. Na rozdíl od atomů nejsou molekuly středově symetrické, což výpočty jejich vlastností značně komplikuje. V důsledku menší symetrie se tak například v molekulách při elektronovém pohybu nezachovává moment hybnosti. V případě molekul se kromě pohybu elektronů musí

počítat ještě s pohyby atomových jader. Atomová jádra jsou mnohem těžší než elektrony, tudíž jejich popis na kvantové úrovni není vždy nezbytně nutný. Je však nutno vědět, jaká jsou omezení klasického pohledu na atomová jádra. Díky rozdílné hmotnosti jader a elektronů můžeme pohyb atomových jader a elektronů často oddělit. To je podstatou tzv. Bornovy-Oppenheimerovy aproximace vedoucí k představě hyperplochy potenciální energie (viz podkapitola 2.1: Základní pojmy v kvantové chemii) [15].

## 2.1 Základní pojmy v kvantové chemie

V kvantové chemii se vyskytuje celá řada aproximací zjednodušující popis chování dané molekuly. Tato zjednodušení jsou nezbytná pro snížení výpočetní náročnosti a také času potřebného pro výpočet. Také se zde používají specifické pojmy pro popis potenciální energie a atomové jednotky, které budou v této kapitole vysvětleny.

Pro přehlednost bude nutné zavést notaci užívanou v následujících kapitolách. Celková vlnová funkce bude značena symbolem  $\psi$ , zatímco molekulové spinorbitaly (MO) symbolem  $\phi$ . Každý MO je pak součinem prostorové části  $\varphi$  a spinové části  $\alpha$  nebo  $\beta$ . V rámci metody lineární kombinace atomových orbitalů (MO-LCAO) poté každá prostorová část MO bude rozvinuta do báze atomových orbitalů  $\chi$  (Tabulka 2). Pro zjednodušení zápisu rovnic, budou v následujících kapitolách využívány atomové jednotky. Počet elektronů je značen písmenem N a počet jader písmenem K [15].

Tabulka 2: Symboly využívané v následujících kapitolách [15]

Symbol	Význam	Vlastnosti
$\psi$	Celková elektronová vlnová funkce	$\psi = \det \varphi_1\varphi_2 \dots \varphi_N $
$\varphi$	Spinorbital	$\varphi_i = \phi_i\alpha$
$\phi$	Prostorová část mol. orbitalu	$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_j\chi_j$
$\alpha, \beta$	Spinové funkce	
$\chi$	Atomové orbitaly	$\int  \chi ^2 dr = 1$

### 2.1.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace (BOA)

Přesné řešení Schrödingerovy rovnice s molekulovým hamiltoniánem je značně komplikované. Tuto situaci je možné zjednodušit oddělením pohybu elektronů a atomových jader v rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace [15].

I nejlehčí atomové jádro (proton) je přibližně 1800krát těžší než elektron, a proto se pohybuje mnohem pomaleji. „Kvantový“ elektron tak v každé chvíli vidí v podstatě stojící „klasická“

atomová jádra. Pro každou geometrii jader je tak možné vyřešit elektronovou Schrödingerovu (zapsanou již v atomových jednotkách viz podkapitola 2.1.4: Jednotky užívané v kvantové chemii) rovnici a vypočítat příslušnou energii, se kterou se elektrony v molekule při dané geometrii pohybují dle vztahu [15]:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad (4)$$

kde  $\hat{H}_{el}$  je elektronový hamiltonián [15]:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_r + \hat{V}_{rr} + \hat{V}_{nr} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (5)$$

kde  $\hat{T}_r$  je operátor kinetické energie elektronů,  $\hat{V}_{nr}$  popisuje přitahování mezi jádry a elektrony a  $\hat{V}_{rr}$  popisuje odpuzování mezi elektrony. Veličina  $r$  představuje polohový vektor pro elektron  $i$  a jádro  $A$ ,  $Z_A$  pak značí nábojové číslo jádra  $A$  [18]. Zde byl pro jednoduchost vynechán člen popisující coulombovské odpuzování jader, jenž je stejně v rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace roven konstantě.

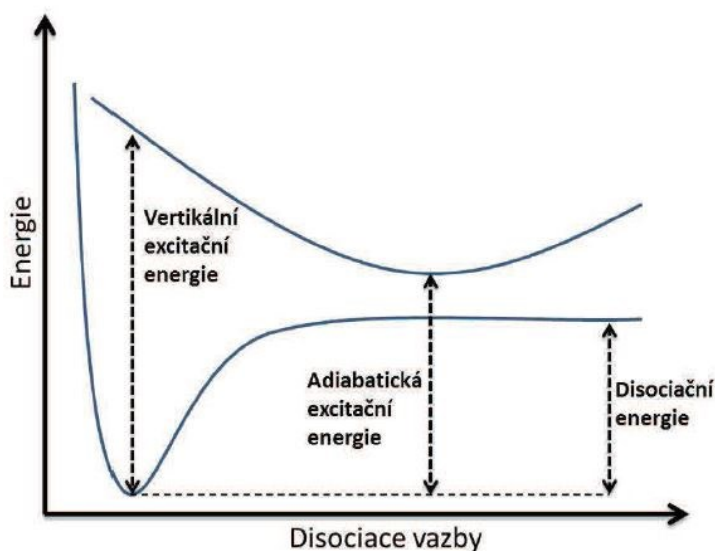
V rovnici (4) pak  $E_{el}$  je elektronová energie (energie, s jakou se v molekule pohybují elektrony, tato energie v sobě většinou zahrnuje i coulombovské odpuzování mezi jádry atomů).  $\psi_{el}$  je pak elektronová vlnová funkce. Ta je funkcí souřadnic elektronů  $r_j$ , parametricky ale závisí i na souřadnicích atomových jader. Pojmem „parametrická závislost“ je myšleno, že elektronová vlnová funkce bude odlišná pro každou geometrii  $R$  a pro každou geometrii bude spočítána také jiná elektronová energie  $E_{el}$  [15].

Závislost elektronové energie na souřadnicích atomových jader se pro dvouatomové molekuly nazývá křivkou potenciální energie a pro víceatomové molekuly hyperplochou potenciální energie.

### 2.1.2 Hyperplocha potenciální energie molekul (PES)

Hyperplocha potenciální energie PES (z angl. Potential Energy Surface) je důležitým pojmem teoretické chemie, pomocí něhož lze získat jasnou představu o struktuře a reaktivitě molekul.

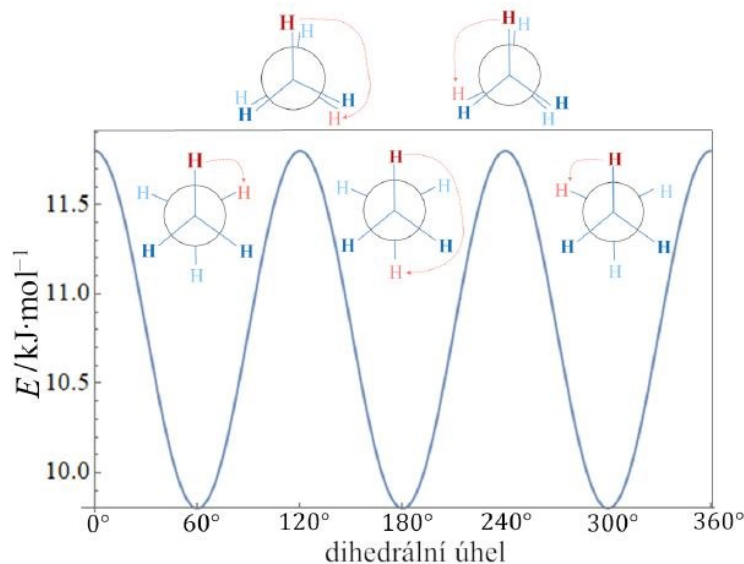
Koncept hyperplochy potenciální energie je možné ukázat na konkrétním příkladě nejjednodušší molekuly vodíku. Obrázek 6 zobrazuje hyperplochy (křivky) potenciálních energií pro obecně dvouatomové molekuly jako je například vodík.



Obrázek 6: Hyperplochy (v tomto případě křivky) potenciální energie dvouatomové molekuly v základním a v excitovaném elektronovém stavu a významné energetické přechody. Dolní křivka zobrazuje základní elektronový stav a horní křivka znázorňuje elektronově excitovaný stav [18].

Hyperplochy potenciální energie poskytují informaci o tom, jak na sebe atomy či molekuly působí. Na ose  $x$  je znázorněna disociace vazby neboli vzdálenost jader v délkových jednotkách „Ångström“ ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) a na ose  $y$  je energie. Energie excitovaného stavu je tím nižší, čím jsou atomy vodíku dál od sebe až do určitého minima, které je zpravidla posunuté od minima základního stavu. Z této křivky lze pozorovat, že molekula  $\text{H}_2$  se v tripletním stavu rozpadá. Na obrázku 6 jsou také vyznačeny důležité přechody mezi jednotlivými stavy. Excitační energie je energie příslušející přechodu mezi danými elektronovými stavy. Při tomto přechodu dochází ke změnám geometrie excitované molekuly. Definují se proto dva typy excitační energie – adiabatická a vertikální. Adiabatická energie je minimální energie, která je potřeba dodat molekule, a tudíž odpovídá přechodu mezi nultou vibrační hladinou základního stavu a nultou vibrační hladinou excitovaného stavu. Vertikální energie pak v souladu s Franckovým-Condonovým principem (viz kapitola 4: Interakce látky a záření) odpovídá přechodu mezi základním stavem a vibračně excitovaným stavem, který odpovídá stejné geometrii jako v základním stavu [15].

Další příklad topologie hyperplochy lze uvést na molekule ethanu, kde je sledována energie spojená s rotací methylové skupiny (Obrázek 7).



Obrázek 7: Energetická závislost otáčení methylové skupiny získaná z kvantově chemických výpočtů [15]

Molekula ethanu obsahuje dvě methylové skupiny, přičemž v důsledku otáčení jedné skupiny, se mění potenciální energie této molekuly. Dva limitní příklady se pak nazývají zákrytová a nezákrytová konformace [15].

Hyperplocha potenciální energie dává smysl pouze pokud je pohyb atomových jader a elektronů nezávislý. Matematicky tuto nezávislost lze formulovat tak, že celková vlnová funkce představuje součin vlnové funkce elektronů  $\psi_{el}$  a vlnové funkce jader  $\chi$  [15]:

$$\psi = \chi(R)\psi_{el}(r; R). \quad (6)$$

Tato teorie však selhává především v místě křížení nebo blízkého přiblížení (ve smyslu tzv. vyhnutého křížení) dvou stavů. To je zjevné už proto, že pro jednu energii a jednu konfiguraci jader existují dvě struktury elektronového obalu, což v klasické představě není možné.

### 2.1.3 Báze atomových orbitalů

Většina kvantově-chemických metod, ať už metoda sobě-odpovídajícího pole (SCF, z angl. Self-Consistent Field), konfigurační interakce, poruchová teorie, metoda spřažených klastrů nebo teorie funkcionálu hustoty, začíná výpočet výběrem sady základních funkcí  $\chi_r$ , které jsou použity k vyjádření molekulových orbitalů (MO)  $\Phi_i$  ve tvaru jejich lineární kombinace [19]:

$$\Phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r, \quad (7)$$

kde sadu základních funkcí  $\chi_r$  nazýváme bází atomových orbitalů (AO).

Metoda DFT používá tzv. Kohn-Sham orbitály  $\Phi_i^{KS}$ , které lze vyjádřit vztahem lišícím se od MO (rovnice 7) [19]:

$$\Phi_i^{KS} = \sum_r c_{ri}^{KS} \chi_r. \quad (8)$$

Použití vhodného souboru základních funkcí je prvním předpokladem pro úspěch výpočtu [19]. Při výpočtu na molekule se každému atomu přiřadí sada jemu odpovídajících atomových orbitalů centrovaných v pozici jeho jádra. Mezi základní typy bázových funkcí patří například:

- Orbitály atomů vodíkového typu

Tyto funkce jsou však pro vyšší hodnoty hlavních kvantových čísel dosti komplikované, a navíc je nutné řadu integrálů, jejichž výpočet je pro řešení SR nezbytný, provádět numericky [15].

- Orbitály tzv. Slaterova typu STO (z angl. Slater Type Orbitals)

Jedná se o exponenciální funkce typu [15]:

$$\chi(r) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} ((2n)!)^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\xi r}, \quad (9)$$

kde  $\xi$  je konstanta vyjadřující efektivní náboj jádra (tzv. orbitální exponent, který předurčuje svou velikostí tvar funkce a vždy je kladný), zohledňující stínění elektronů od jader v mnoha-elektronových systémech,  $n$  je přirozené číslo a  $r$  je vzdálenost elektronu od atomového jádra [20].

Tyto funkce na rozdíl od funkcí vodíkového typu nemají STO radiální uzly. Pro atomy jsou většinou tyto funkce použitelné, pro molekuly ale nejsou všechny typy integrálů analyticky vypočitatelné [15].

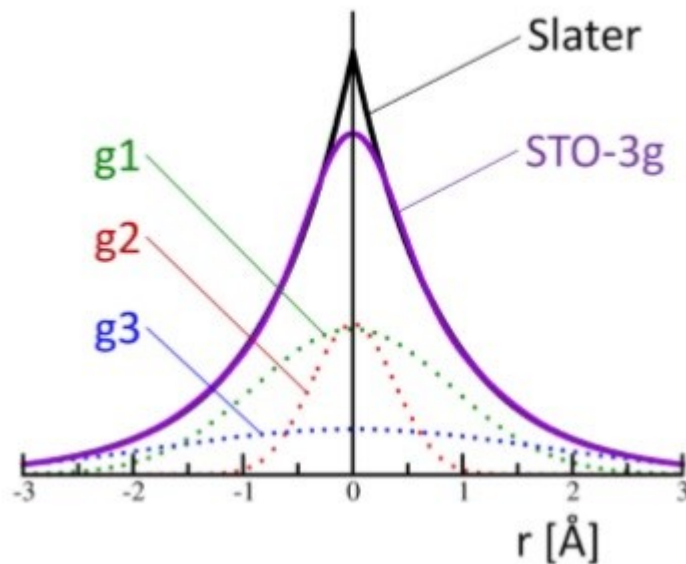
- Gaussovské funkce GTO (z angl. Gaussian Type Orbitals)

GTO mají tvar:

$$\chi(r) = N r^n e^{-a(r-r_A)^2}, \quad (10)$$

kde  $N$  je normalizační konstanta a exponent  $a$  značí orbitální exponent lišící se od  $\xi$  (rozdíl mezi oběma exponenty spočívá v rozdílném tvaru funkce v blízkosti nuly a při velkých vzdálenostech od jádra) [21].

Výhodou gaussovských funkcí je skutečnost, že součin dvou gausiánů dává opět gausián, jenom lokalizovaný na spojnici původních dvou gausiánů. Všechny maticové elementy jsou zde analyticky vypočitatelné. Tyto funkce mají ale jisté nevýhody jako například nesprávné asymptotické chování, a proto se zde používá tzv. lineární kombinace gaussovských funkcí [15]. Velký rozdíl mezi popisem elektronových hustot v blízkosti atomových jader mezi STO a GTO (STO-3g, kde jeden STO orbital je nahrazen lineární kombinací tří gausiánů) orbitaly je znázorněný na obrázku 8 [22].



Obrázek 8: Porovnání 1s orbitalu Slaterova typu s 1s orbitalu STO-3g báze atomu vodíku. Pro přehled jsou také ukázány Gaussovy funkce, ze kterých se 1s orbital STO-3g báze skládá (g1, g2 a g3) [23].

STO má v nule na rozdíl od GTO ostrý zlom při velmi vysoké hodnotě, což neodpovídá reálnému průběhu  $\psi$ . GTO klesá k nule rychleji než STO a špatně popisuje situaci v blízkosti jádra a není vhodná také pro větší vzdálenosti od jádra (Obrázek 8) [22]. Napodobení špičky u STO orbitalů se provádí kombinací jednotlivých gausiánů, pro napodobení reálného průběhu molekulové vlnové funkce.

- Rovinné vlny

Tyto funkce lze zapsat ve tvaru [15]:

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{(iG \cdot r)}, \quad (11)$$

kde  $\Omega$  a  $G$  jsou parametry.



Tento typ báze se používá v oblasti výpočtů periodických systémů, např. krystalů. Pro atomy nebo molekuly to však není příliš vhodná báze, neboť jde o delokalizované funkce [15].

Dále jsou zde uvedeny pojmy, o kterých je dobré mít povědomí z praktického hlediska:

- Minimální báze

V minimální bázi se vyskytují pouze ty funkce, které popisují orbitály obsazené pouze v základním stavu příslušného atomu. Minimální báze pro atom helia tak bude obsahovat pouze funkce popisující 1s orbitály [15].

- Rozšířená báze

Tato báze obsahuje určité funkce přesahující rámec minimální báze. Například tzv. polarizační funkce (funkce s vyšším vedlejším kvantovým číslem  $l$ , než je nejvyšší vedlejší kvantové číslo v základním stavu atomu) nebo difúzní funkce (funkce s velmi malým exponentem). Tyto funkce se využívají pro popis aniontů nebo slabých mezimolekulových interakcí [15].

Značení bází atomových orbitalů není příliš systematické a je ovlivněno historickým vývojem oboru. Z uživatelského pohledu je užitečné mít přehled o zkratkách, které se zde často užívají, jako například STO-3G, 6-31g\*, def2-SVP či aug-cc-pVDZ [15].

Popis je exaktní, pokud použijeme úplný systém bázevých funkcí (nekonečně velkou sadu orthonormálních funkcí). Z praktického (numerického) hlediska je však nutné použít omezený počet bázevých funkcí. Volba bázevých funkcí a jejich počet potom ovlivňuje rychlost výpočtu a přesnost dosažených výsledků [22]. Velmi často se používá kombinovaný přístup, kdy se valenční elektrony popisují pomocí dvou sad funkcí a vnitřní elektrony jsou popsány pouze jednou sadou funkcí (mají malý vliv na chemické vlastnosti). Jako příklad lze uvést bázi 3-21g, kde tři Gaussovy funkce jsou použity k popisu vnitřních orbitalů. Valenční elektrony jsou také reprezentovány třemi funkcemi, a sice kontrahovaná část pomocí lineární kombinace dvou Gaussových funkcí, z nichž jedna je rozvinuta dvěma Gaussovými funkcemi, druhá je tvořena jednou Gaussovou funkcí. Nejčastěji používaná báze tohoto typu je 6-31g.

Distribuce náboje kolem atomu v molekule je většinou narušena v důsledku přitažlivých sil atomů sdílejících vazebné elektrony. Tuto deformaci je možné započíst přidáním charakteru orbitalu typu  $p$  do orbitalu typu  $1s$  izolovaného atomu. Proto se do báze zavádí tzv. polarizační funkce. Polarizační funkce mají vyšší magnetické kvantové číslo

a korespondují s p orbitaly pro vodík a d orbitaly pro prvky s hlavním kvantovým číslem jedna a dva. Použití polarizační funkce se značí hvězdičkou (\*). Báze 6-31g\* tak odpovídá bázi 6-31g s polarizačními funkcemi typu d na atomech těžších než vodík [23].

V našich výpočtech byla použita právě tato tzv. Poplova báze s označení 6-31g\*, kde číslo 6 značí počet primitivních funkcí v kontrakci pro vnitřní atomové orbitaly (AO) a číslo 31 počet primitivních funkcí v kontrakci pro valenční AO [22].

#### 2.1.4 Jednotky užívané v kvantové chemii

V oblasti mezi-molekulových interakcí se setkáváme s rozmanitou škálou jednotek energií, které jsou odlišné od těch standardně používaných v běžných měřítkách. V kvantově-mechanických výpočtech se používají tzv. atomové jednotky energie Hartree a délky Bohr.

Atomová jednotka energie se nazývá Hartree  $E_h$  a je definována vztahem [19]:

$$1 \text{ hartree} = E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 27,211385 \text{ eV} = 4,359744 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad (12)$$

Atomová jednotka délky se nazývá Bohr  $a_0$  a její definice má tvar [19]:

$$1 \text{ bohr} = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,52917721 \text{ \AA}, \quad (13)$$

kde veličiny jsou vysvětleny v tabulce 3.

Atomové jednotky se zde primárně zavedly ze dvou důvodů:

- Zjednodušují zápis molekulového hamiltoniánu

Ve výpočtech nefigurují konstanty jako např. elementární náboj elektronu, hmotnost elektronu a další. Je to dáno tím, že tyto veličiny mají v atomových jednotkách hodnotu rovnou 1 a. u. (z angl. atomic units). Následně ze znalosti hodnoty těchto konstant v soustavě SI (Tabulka 3) lze nalézt převodní vztahy pro další veličiny.

Tabulka 3: Konstanty používané v kvantové chemii [15]

veličina	symbol	a. u.	hodnota v SI jednotkách
elementární náboj	$e$	1	$1,602176565 \times 10^{-19} \text{ C}$
hmotnost elektronu	$m_e$	1	$9,10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$
akce	$\hbar$	1	$1,054571726 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
elektrická konstanta	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	1	$8,9875517873681 \times 10^9 \text{ kg.m}^3.\text{s}^{-2}.\text{C}^{-2}$

- Výhodné pro psaní programů

Odstraní se celá řada konstant s vysokými řádovými úpravami hodnot. Navíc první kódy nebyly psány ve formátu plovoucí desetinné čárky (tzv. floating point přesnosti kde např. číslo 0,00000000925 se ukládá jako  $9,25 \times 10^{-9}$ , takže jeho přesnost se nijak neztrácí) a číslo se uchovávalo na pevný počet desetinných míst. Součty čísel o velkém řádovém rozdílu pak vedly nutně ke ztrátě přesnosti a výpočet s velkými řádovými rozdíly byly značně komplikované [15].

K vyjádření energetických veličin se kromě atomových jednotek často používá hodnota vyjádřená v  $\text{cm}^{-1}$ . Může se to zdát nelogické, vždyť reciproké centimetry nepředstavují jednotku energie, ale vlnočtu  $\tilde{\nu}$ . Mezi vlnočtem a energií platí ale vztah  $E = hc\tilde{\nu}$ . Tato energie tedy říká např. to, jaký musí být vlnočtet fotonu, aby jeho absorpce vyvolala přechod mezi dvěma energetickými stavy, což se často používá právě ve spektroskopii. Stejně tak bývá někdy energie uvedena v jednotkách frekvence (Hz). Každý obor má své vlastní preferované jednotky, většinou volené tak, aby hodnoty energií byly setinové až tisícové [15]. Převodní faktory mezi jednotlivými energetickými jednotkami udává Tabulka 4.

Tabulka 4: Převodní faktory mezi jednotkami využívaných k vyjádření energie [15]

	hartree	eV	$\text{cm}^{-1}$	kcal.mol <sup>-1</sup>	kJ.mol <sup>-1</sup>	J
hartree	1	27,2107	219474,63	627,503	2625,5	$43,60 \times 10^{-19}$
eV	0,0367502	1	8065,73	23,0609	96,4869	$1,602 \times 10^{-19}$
$\text{cm}^{-1}$	$4,55633 \times 10^{-6}$	$1,23981 \times 10^{-4}$	1	0,00285911	0,0119627	$1,986 \times 10^{-23}$
kcal.mol <sup>-1</sup>	0,00159362	0,0433634	349,757	1	4,18400	$6,95 \times 10^{-21}$
kJ.mol <sup>-1</sup>	0,00038088	0,01036410	83,593	0,239001	1	$1,66 \times 10^{-21}$
J	$2,294 \times 10^{17}$	$6,24181 \times 10^{18}$	$5,03445 \times 10^{22}$	$1,44 \times 10^{20}$	$6,02 \times 10^{20}$	1

Atomové jednotky jsou v kvantové chemii ve veliké oblibě, neboť lze po jejich zavedení zapsat, že například elektron v atomu vodíku v základním stavu se v průměru pohybuje 1 a. u. od jádra a jeho energie je -0,5 a. u. [15].

## 2.2 Používané metody kvantové chemie

Nejjednodušší *ab initio* metodu představuje Hartreeho-Fockova metoda, která se dnes v praxi používá spíše méně, ale stále se využívá pro prvotní odhad výpočtů, které jsou následně zlepšeny přesnějšími *ab initio* metodami (poruchová teorie, metoda konfigurační interakce, metoda spřažených klastrů). Zvýšená pozornost bude také věnována metodám založených na teorii funkcionalu hustoty, které v současné době patří mezi nejpoužívanější a byly taktéž použity v praktické části této diplomové práce.

### 2.2.1 Hartreeho-Fockova metoda (HF)

Jedná se o nejjednodušší ab initio metodu metoda představuje výchozí bod pro velkou většinu výpočetních prací na elektronové struktuře atomů a molekul. Základní myšlenkou je, že každý elektron v atomu nebo molekule interaguje s průměrným polem jader a všech dalších elektronů. To vede k souběhu simultánních integro-diferenciálních rovnic pro elektronové spin-orbitaly, které lze řešit iterativně, dokud není dosaženo sobě odpovídajícího pole [15].

HF metoda je variační metoda poskytující vlnovou funkci obecně 3N-rozměrného systému. Celková vlnová funkce  $\Phi$  je konstruována ve tvaru antisymetrického součinu N-jednoelektronových vlnových funkcí  $g_i$  – molekulových orbitalů (MO), který vznikne jejich sestavením do Slaterova determinantu [15]:

$$\Phi = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} g_1(1)\alpha(1) & g_1(2)\alpha(2) & \cdots & g_1(N)\alpha(N) \\ g_2(1)\beta(1) & g_2(2)\beta(2) & \cdots & g_2(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ g_N(1)\beta(1) & g_N(2)\beta(2) & \cdots & g_N(N)\beta(N) \end{vmatrix}, \quad (14)$$

kde  $\alpha$  a  $\beta$  představuje spinovou část orbitalu zajišťující, že se žádné dva elektrony v atomu nebo molekule nebudou nacházet ve stejném kvantovém stavu v souladu s Pauliho vylučovacím principem. Částice s vlnovou funkcí antisymetrickou vůči permutaci částic jsou nazývány Fermiho částice (fermiony) a mají poločíselný spin (zde patří právě elektron). Naproti tomu částice, které mají vlnovou funkci symetrickou vůči permutaci dvou částic, se nazývají Boseho částice (bosony) s celočíselnou hodnotou spinu a pro tyto částice Pauliho vylučovací princip neplatí (např. foton, atom helia a další) [15].

Každý z elektronů se pak pohybuje v efektivním potenciálu  $\tilde{V}_i$  daném náboji všech jader molekuly a elektronovou hustotou ostatních elektronů [15]:

$$\tilde{V}_i(r_i, \theta_i, \Phi_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=2}^N \int \frac{|g_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}, \quad (15)$$

kde první člen popisuje působení elektronového oblaku druhého elektronu a druhý člen přitahování elektronu k jádru.

Pro každý z orbitalů  $g_i$  je pak řešena jednoelektronová Schrödingerova rovnice ve tvaru [15]:

$$\hat{h}_i g_i = \epsilon_i g_i, \quad (16)$$

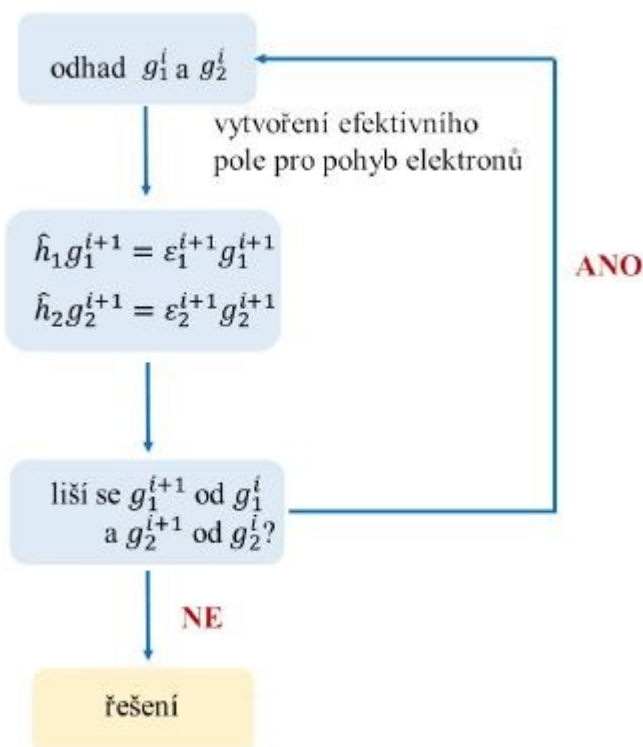
kde  $\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + V_i$ .

Celkovou energii pak lze obecně zapsat ve tvaru [15]:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} K_{ij}), \quad (17)$$

kde první člen značí součet energií jednotlivých elektronů  $\varepsilon_i$  a druhý člen představuje odpuzování mezi dvěma oblaky elektronů, který odečítáme, aby nebyl započítán dvakrát. Coulombovský operátor  $J_{ij}$  a výměnný operátor  $K_{ij}$  popisují elektrostatickou a výměnnou interakci  $j$ -tého elektronu se zprůměrovaným polem ostatních elektronů. Jako argument u Kroneckerovo delta  $\delta_{m_{s_i}, m_{s_j}}$  jsou uvedena magnetická a spinová kvantová čísla elektronů [15].

Řešení probíhá iterativně, to znamená, že z původního odhadu MO je konstruováno průměrné pole, z něhož jsou vypočteny nové MO a celková energie molekuly. Tento postup se opakuje, dokud se energie v po sobě následujících krocích prakticky neliší. To je podstatou metody sobě-odpovídajícího pole SCF (Obrázek 9) [15].



Obrázek 9: Iterativní způsob řešení Hartreeho-Fockových rovnic metodou SCF [15]

Vypočtené energie jsou nadhodnoceny oproti experimentu, metoda však zpravidla poskytuje rozumné trendy některých veličin a realistické optimalizované geometrie.

HF metoda popisuje nezávisle se pohybující elektrony. Skutečné elektrony se však nezávisle nepohybují a jejich pohyb je korelován. Rozdíl mezi vlnovou funkcí vypočtenou HF metodou a vlnovou funkcí skutečnou ale obvykle není příliš výrazný, takže lze použít tzv. post-SCF metody. Existují několik metod, jak řešit post-SCF metody a o některých bude zde pojednáno (poruchová teorie, metoda konfigurační interakce a metoda spřažených klastrů).

### 2.2.2 Poruchová teorie (MP)

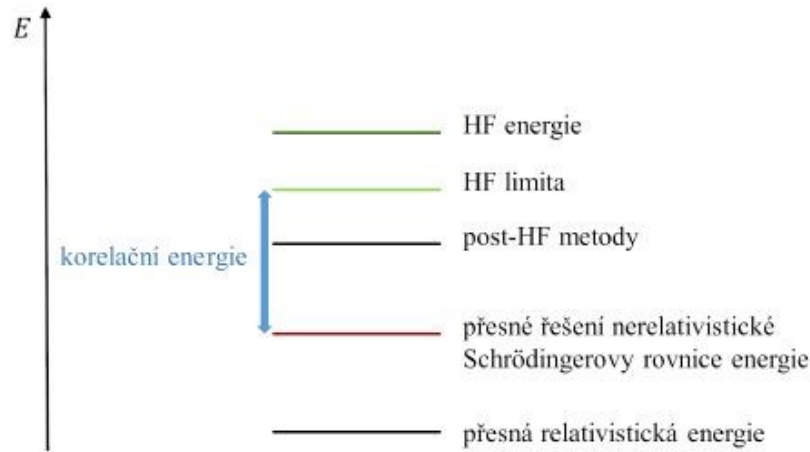
Existují různé způsoby k poruchovému řešení elektronové Schrödingerovy rovnice. Nejčastěji se lze setkat s metodou, publikovanou již v roce 1934 Dánským badatelem Christianem Møllerem a Američanem Miltonem S. Plessetem – odtud Møllero-Plessetova (MP) metoda [15].

Teorie vychází z předpokladu, že při řešení Schrödingerovy rovnice pro nějaký složitý problém je již známé řešení jednoduššího problému, který se od původního problému moc neliší. Od jednoduchého problému se tedy přejde k problému složitějšímu přidáním malé poruchy. K řešení tohoto typu úloh se používá poruchová teorie [15].

Jelikož je metoda HF metoda metodou variační, je energie HF limity (vychází z použití nekonečně velké báze při výpočtu energie HF – ideální tvar MO) vyšší než skutečná energie získaná přesným řešením nerelativistické Schrödingerovy rovnice (Obrázek 10). Rozdíl mezi těmito energiemi se nazývá korelační energie [15]:

$$E_c = E_{el} - E^{HF} \quad (18)$$

a je důsledkem toho, že byla zanedbána okamžitá mezi-elektronová repulze. Korelační energie má vždy záporné znaménko.



Obrázek 10: Schematické zobrazení definice korelační energie [15]

Nejdříve je nutné zavést hamiltonián  $\hat{H}^{(0)}$ , který v poruchové teorii představuje součet jednoelektronových Fockových operátorů  $\hat{F}_i$  [15]:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i. \quad (19)$$

Tento hamiltonián má jako vlastní funkci Slaterův determinant získaný z metody HF, přičemž odpovídající energie je rovna součtu orbitálních energií [15]:

$$E_{HF}^{(0)} = \int \psi^{HF} \hat{H} \psi^{HF} d\tau = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (20)$$

Toto však není HF energie, poněvadž v součtu orbitálních energií jsou mezi-elektronové interakce započteny dvakrát. Poruchu  $\hat{H}_{MP}$  lze definovat odečtením rovnice (19) od elektronového hamiltoniánu. Jednoelektronové členy se vyruší a vyjde [15]:

$$\hat{H}_{MP} = \hat{H}_{el} - \hat{H}^{(0)} = \sum_i^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \left( \sum_i^N \sum_{j=i+1}^N (\hat{J}_j - \delta(s_i, s_j) \hat{K}_j) \right). \quad (21)$$

Porucha je tak dána rozdílem mezi coulombickým členem a efektivním polem elektronů v HF teorii.

Ve snaze vypočítat poruchový příspěvek prvního řádu bez změny vlnové funkce je možné nabyt dojmu, že bude nutné počítat spoustu maticových elementů mezi základním stavem a všemi excitovanými Slaterovými determinanty. Dá se ale ukázat (díky tzv. Brillouinovu teorému a Slaterovým–Condonovým pravidlům), že většina z nich bude nulová a přispívat budou jen dvojité excitované determinanty (Obrázek 11), které jsou značeny  $\psi_{ij}^{ab}$  (řádky pro

orbitaly  $i, j$  v základním Slaterově determinantu jsou nahrazeny řádky pro orbitaly  $a, b$ ). Výsledný vztah má tudíž tvar [15]:

$$E^{MP} = E^{HF} + \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{|\langle \psi_0 | \hat{H}_{MP} | \psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (22)$$

Metoda zahrnující příspěvky do druhého řádu poruchové teorie má zkratku MP2 a je jednou z nejpoužívanějších metod na výpočet korelační energie. Tímto způsobem je možné pokračovat a odvodit vztahy pro vyšší řády kdy bychom dostali metody MP3, MP4 atd. Metoda MP3 však nepřináší výrazné zlepšení oproti MP2, a tudíž se příliš nevyužívá. Metoda MP4 je velmi přesná, ovšem velmi výpočetně náročná a taktéž se v dnešní době příliš nevyužívá, jelikož je výhodnější použít například metody spřažených klastrů (viz níže) [15].

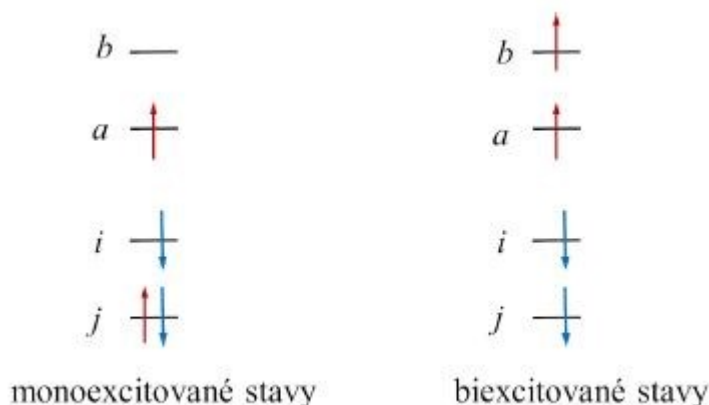
### 2.2.3 Metoda konfigurační interakce (CI)

Tato metoda představuje nejjednodušší nadstavbu na HF metodu, která umožňuje počítat energie a vlnové funkce excitovaných stavů molekuly. Vlnová funkce má tvar rozvoje do obecně všech možných excitovaných Slaterových determinantů získaných tak, že se v determinantu základního stavu z HF metody nahradí vždy několik obsazených orbitalů orbitaly virtuálními (neobsazenými). Dá se ukázat, že množina všech Slaterových determinantů, které lze vytvořit z HF molekulových orbitalů, vytváří úplnou bázi prostoru definovaného zvolenou bází atomových orbitalů. Potom je možné přesnou vlnovou funkci rozvinout do báze Slaterových determinantů [15]:

$$\psi^{CI} = C_0 \psi_0 + \sum_i \sum_a C_i^a \psi_i^a + \sum_a \sum_b \sum_i \sum_j C_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} + \dots, \quad (23)$$

kde první člen je Slaterův determinant základního stavu a další členy odpovídající determinantům, kde byl excitován jeden nebo více elektronů z obsazeného do neobsazeného orbitalu (Obrázek 11). Druhý člen odpovídá jednoduchým excitacím (monoexcitacím, viz obrázek 11 vlevo), třetí člen odpovídá dvojnásobným excitacím (biexcitacím, viz obrázek 11 vpravo) atp.





Obrázek 11: Schématický náčrt monoexcitovaných a biexcitovaných elektronových konfigurací [15]

Jednotlivým Slaterovým determinantům lze také říkat konfigurace, odtud název metody konfigurační interakce CI (z angl. Configuration Interaction) [15].

V této práci bylo pracováno pouze s jednoduchými excitacemi, tedy metodou CIS (z angl. Configuration Interaction Singles), kde se v rovnici (15) vyskytují pouze první dva členy. Tuto metodu publikovali v roce 1992 Foresman, Head-Gordon, People a Frisch kde odvodili energii CIS pro obecné a některé specifické typy jedenkrát excitovaných Slaterových determinantů. Prosazovali také, že použití CIS představuje výchozí bod pro studium excitovaných elektronových stavů [24]. Autoři této metody popsali její vlastnosti na poli kvantově chemických metod jako dobře definovaná, použitelná pro velké systémy s konzistentní velikostí, variační a poskytující přímo srovnatelné řešení elektronových stavů molekuly. V následujících letech se objevila celá řada metod pro řešení excitovaných stavů eliminujících nedostatky metody CIS nýbrž na úkor časové a výpočetní náročnosti dané metody [25].

Metoda CIS má ale i dnes své zastoupení v kvantové-chemických výpočtech, a to zejména kvůli tomu, že ve srovnání s jinými metodami je poměrně rychlá, nastavení výpočtu je snadné (obvykle je požadován pouze počet požadovaných excitovaných stavů a základní sada vstupních dat). Je možné se zabývat elektronovými přechody pomocí známých konceptů, jako je přechod  $\pi \rightarrow \pi^*$ . CIS umožňuje optimalizaci geometrie excitovaného stavu a tím i výpočet adiabatických a vertikálních excitačních energií. Lze vypočítat vlastnosti, jako jsou vibrační frekvence a hustoty náboje excitovaných stavů. Z vlastností lze porovnat vazebné rozdíly mezi základním a excitovaným stavem [26].

Metoda nezlepší hodnotu energie základního stavu, ale umožní spočítat energie stavů excitovaných, které bývají zpravidla mírně nadhodnoceny, protože orbitály nejsou pro excitované stavy optimalizovány [15]. Hlavním problémem metody CIS je, že poskytuje přesné excitační energie pouze pro přechody do prvního excitovaného stavu. Jinak se zde vyskytují typické chyby kolem 1 eV, což ztěžuje přiřazení pozorovaných spektrálních čar v nepřítomnosti symetrie [26].

#### 2.2.4 Metoda spřažených klastrů (CC)

Metodu spřažených klastrů CC (z angl. Coupled Cluster) použil v kontextu kvantové chemie poprvé Jiří Čížek, s nímž na jejím vývoji později spolupracoval také Josef Paldus, proto tato metoda nese od svého počátku českou stopu. Je založena na důmyslném přeskládání rozvoje typu CI [15].

Důležitým pojmem v této metodě jsou tzv. excitační operátory. Například operátor  $\hat{T}_1$  modifikuje vlnovou funkci základního stavu zapsaném ve tvaru [15]:

$$\hat{T}_1\psi_0 = \sum_{i=1}^{N_{\text{obsazený}}} \sum_a^{N_{\text{virtuální}}} t_i^a \psi_i^a, \quad (24)$$

tj. generuje lineární kombinaci monoexcitovaných konfigurací. Tento operátor obsahuje neurčené koeficienty  $t_i^a$  (tzv. amplitudy), které popisují zapojení jednotlivých excitovaných konfigurací do celkové vlnové funkce. Podobným způsobem lze zapsat operátor  $\hat{T}_2$  [15]:

$$\hat{T}_2\psi_0 = \sum_j^{N_{\text{obsazený}}} \sum_i^{N_{\text{obsazený}}} \sum_a^{N_{\text{virtuální}}} \sum_b^{N_{\text{virtuální}}} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (25)$$

generující lineární kombinaci biexcitovaných konfigurací a tak dále. Celkový excitační (klastrový) operátor lze zapsat jako [15]:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N. \quad (26)$$

Vlnová funkce v rámci metody typu CC je pak zapsána v neobvyklém tvaru [15]:

$$\psi^{CC} = e^{\hat{T}}\psi_0, \quad (27)$$

kde  $\psi_0$  je referenční funkce (většinou z metody HF). Zde se poprvé vyskytuje pojem exponenciály operátoru, který je definován obdobně jako normální exponenciální funkce  $e^x$ . Exponenciální funkci čísla je možné definovat pomocí Taylorova rozvoje a stejná definice se dá aplikovat i na operátory. Operátor umocněný na n-tou znamená, že jej aplikujeme

n-krát za sebou na tu samou funkci. Exponenciála excitačního operátoru je tedy zapsána jako [15]:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots \quad (28)$$

Tato řada je nekonečná, ale v rozvoji  $e^{\hat{T}}\psi_0$  je pouze konečný počet nenulových prvků, neboť molekula má pouze konečný počet elektronů, které lze excitovat. Pokud je použitý úplný excitační operátor, dojde se k přesnému řešení stejně jako metodou CI. Je však potřeba mít stejné množství parametrů, ať už jsou nazvány rozvojovými koeficienty (v metodě CI) nebo amplitudami (v metodě CC). Výhody této metody vyniknou, když se v rozvoji použije jen omezený počet členů. Například vezmou-li se pouze mono a bi-excitace, dostaneme metodu CCSD (z angl. Coupled Cluster Singles Doubles), která je size-konzistentní (zajišťuje korekci v rozdílu energií mezi většími a menšími molekulami) a navíc poskytuje větší podíl korelační energie. Vztah pro energii v rámci metod typu CC je složitější a poněkud náročnější jsou také rovnice určující amplitudy  $\hat{T}$  klastrového operátoru [15].

Metody spřažených klastrů jsou stejně jako poruchové metody size-konzistentní a obdobně nejsou variační. Ukázalo se, že správná závislost na velikosti systému je v praxi důležitější, a proto se metody konfigurační interakce dnes používají méně často než poruchové metody a metody spřažených klastrů. Metody založené na rozvoji typu konfigurační interakce totiž konvergují dosti pomalu k přesnému řešení. Tvar vlnové funkce v metodě spřažených klastrů dokáže tuto konvergenci významně urychlit. Už při zahrnutí trojitých excitací je možné získat výsledky s tzv. chemickou přesností (tzn. relativní energie s přesností 1 kcal.mol<sup>-1</sup>, což odpovídá přibližně 4 kJ.mol<sup>-1</sup>). Metoda CCSD(T) je v současnosti považována za určitý standard kvantové chemie. Zde jsou trojité excitace zahrnuty v rámci poruchového počtu a výpočetní náročnost této metody tak dovoluje popsat molekuly s 10-50 atomy. S využitím technik lineárního škálování však lze toto použití značně rozšířit, a pak je možné vypočítat vlastnosti například i pro malou molekulu proteinu obsahující stovky atomů [15].

### 2.2.5 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

Teorie funkcionálu hustoty představuje moderní a v současnosti nejvíce používanou metodu kvantové chemie. První zmínky o DFT představili už v roce 1957 Thomas a Fermi, kteří aproximovali řešení Schrödingerovy rovnice [27]. Základní teorémy této teorie pak byly zavedeny Hohenbergem a Kohnem v roce 1964 [28]. Za svou práci získal Kohn v roce 1998 Nobelovu cenu za chemii [29].

Tato metoda se uplatňuje ve fyzice kondenzovaných látek, výpočetní fyzice a výpočetní chemii. DFT je velmi populární pro výpočty ve fyzice pevných látek od 70. let 20. století, avšak pro výpočty v kvantové chemii nebyla považována za dostatečně přesnou. To se změnilo až od 90. let, kdy byly aproximace použité v teorii velmi zdokonaleny, aby bylo možné lépe modelovat výměnné a korelační interakce [30].

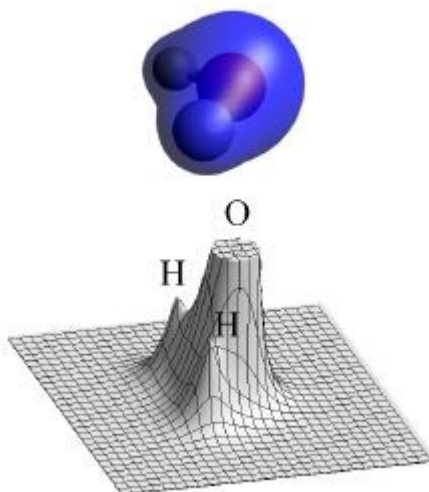
Princip metody spočívá v převádění řešení obecně  $3N$ -rozměrného problému ( $N$  je počet elektronů molekuly) na problém trojrozměrný (stejně jako HF), ale místo vlnové funkce pracuje s funkcí, tj. zobrazením, které funkci (el. hustotě) dává skalární hodnotu (energii). V tomto případě jde o prostorově závislou elektronovou hustotu zahrnující část korelační energie.

Elektronová hustota  $\rho(r)$  má na rozdíl od vlnové funkce přímý fyzikální význam. Jedná se o pravděpodobnost, že v nějakém bodě prostoru bude nalezen libovolný elektron. Rozdíl mezi elektronovou hustotou a čtvercem vlnové funkce spočívá v tom, že čtverec vlnové funkce nám udává pravděpodobnost, že první elektron má spin  $m_{s1}$  a nachází se v bodě  $r_1$ , druhý elektron má spin  $m_{s2}$  a nachází se v bodě  $r_2$  a tak dále. Jedná se tedy o mnohem složitější veličinu, která závisí celkem na  $4N$  proměnných (tedy  $3N$  prostorových souřadnic a souřadnice spinová), zatímco elektronová hustota závisí jen na třech proměnných. Elektronová hustota souvisí s vlnovou funkcí systému dle vztahu [15]:

$$\rho(r_1) = N \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 \dots dr_n. \quad (29)$$

Je tedy integrován čtverec vlnové funkce přes všechny elektrony kromě prvního. První elektron ale není nijak odlišný od ostatních, stejně dobře je možné udělat to samé pro druhý elektron, a jelikož vlnová funkce je antisymetrická, dojde se ke stejnému výsledku. Z toho vyplývá násobící faktor  $N$  před integrálem. Z této definice elektronové hustoty hned plyne několik důležitých vlastností a sice [15]:

- Elektronová hustota je nezáporná veličina
- Pokud bude integrována elektronová hustota přes celý prostor, výsledkem bude počet elektronů v systému
- V místě, kde se nachází jádra, má elektronová hustota maxima, jelikož elektrony se budou chtít pohybovat co nejbliže kladně nabitým jádrům (Obrázek 12).



Obrázek 12: Elektronová hustota v molekule vody. Elektronová hustota má maxima v polohách jader [15].

Z těchto vlastností lze pozorovat, že pokud je známa elektronová hustota, tak zároveň je možné zjistit počet elektronů  $N$ , polohu jader i jejich nábojové číslo  $Z_A$  z coulombického potenciálu v maximu. Právě tyto informace jsou potřeba k zapsání elektronového hamiltoniánu  $\hat{H}_{el}$  [15].

Protože elektronová hustota jednoznačně určuje hamiltonián, který zase jednoznačně určuje vlnovou funkci, je možné převést řešení Schrödingerovy rovnice na problém nalezení elektronové hustoty, z níž lze dále získat energii a všechny potřebné veličiny. Celý sled úvah lze shrnout do tvrzení, že energie je funkcí hustoty. Podobným směrem se zřejmě ubíraly úvahy Hohenberga a Kohna, kteří postavili teorii DFT na pevné fyzikální základy. Cenou za současné zpřesnění a zároveň nenáročnost výpočtu je nutnost částečně empirické konstrukce složitěho funkcionálu energie, který může pro jednotlivé typy molekul dávat různě dobré výsledky [15].

V této studii byl použit funkcionál B3LYP (Becke-3-LYP), který se řadí mezi hybridní funkcionály a je v současnosti nejpoužívanějším funkcionálem této kvantově-chemické metody [15], přestože byl představen Stephensem, Devlinem, Chabalowskim a Frischem už v roce 1994. Jedná se o Beckeho tří-parametrový funkcionál s korelačním potenciálem od Leeho, Yanga a Parra. Tvar výměnného korelačního funkcionálu je [31] [15]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP} \quad (30)$$

a nastavitelné parametry zde mají hodnotu  $a_0 = 0,2$ ,  $a_x = 0,72$  a  $a_c = 0,81$ . Parametr  $a$  určuje procento přesné výměnné energie  $E_x$  (B3LYP má tedy 20 % podíl HF, 72 % B88 a 8 %

LDA, kde zkratky představují názvy dalších funkcionalů) a procento korelační energie  $E_C$  (19 % VWN a 81 % LYP). Existuje však mnoho dalších hybridních funkcionalů například PBE0 (25 %), BMK (42 %), BHandHLYP (50 %) (v závorkách je uvedeno procento HF výměnné energie) [15].

### 2.2.6 Časově závislá teorie funkcionalu hustoty (TD-DFT)

Většina doposud představených kvantově-chemických metod (kromě CI) byla vytvářena pro výpočty v základním elektronovém stavu a jejich použití pro excitované stavy bez vhodných úprav není možné. Zatímco v základním stavu se vlnová funkce typicky příliš nevzdaluje od atomových jader, ve stavech excitovaných je tomu poněkud jinak. Při výpočtech excitovaných stavů je navíc nutné věnovat zvýšenou pozornost volbě jednoelektronové báze [32].

Časově závislá teorie funkcionalu hustoty TD-DFT (z angl. Time Dependent Density Functional Theory) představuje rozšíření DFT metod do oblasti excitovaných stavů. V současné době je nejvyužívanější metodou pro popis elektronové dynamiky ve složitých systémech, od izolovaných molekul, až po kondenzovanou fázi. TD-DFT byla použita ke zkoumání velmi široké škály časově závislých jevů, jako je dynamika spinu v pevných látkách, transport náboje a energie v nanočásticových systémech a fotoindukovaný přenos excitonů v molekulárních agregátech [32].

Tato metoda umožňuje vypočítat energii excitovaných stavů a intenzitu absorpce, bez nutnosti znalosti vlnové funkce stavu excitovaného. Využívá se proto veličina charakterizující citlivost molekuly na vnější elektrické pole tzv. polarizovatelnost  $\alpha$ . Vnější elektrické pole může být ale i časově proměnné, v případě světla o frekvenci  $\nu$  se intenzita elektrického pole mění harmonicky dle vztahu [15]:

$$E(t) = E_0 \sin(2\pi\nu t). \quad (31)$$

Získá se tak frekvenčně závislá polarizovatelnost molekuly  $\alpha(\nu)$ . Tato veličina prudce vzrůstá v okamžiku, kdy je splněna rezonanční podmínka (tedy vlastní frekvence molekuly je stejná jako frekvence budící). V principu je tedy nutné simulovat zkoumanou molekulu umístěnou do časově proměnného pole, což zároveň odpovídá experimentu. K tomu je potřeba tzv. časově závislá Schrödingerova rovnice [15]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (32)$$

Rovnice (32) ukazuje časový vývoj stavu atomu nebo molekuly. Pokud je zjištěna vlnová funkce v libovolném čase  $t$ , integrací Schrödingerovy rovnice je možné vypočítat vlnovou funkci v každém dalším libovolném čase. V chemii se s touto rovnicí lze nejčastěji setkat ve spektroskopii kde se sleduje, jak se změní stav molekuly ze základního stavu po zapnutí vnějšího časově závislého elektromagnetického pole. Z časově závislé Schrödingerovy rovnice se tak ve spektroskopii stanovují tzv. výběrová pravidla, díky nimž lze zjistit, které kvantové přechody jsou zakázané (probíhají s velmi malou rychlostí), a které povolené [15].

Jedná se tedy o variantu metody DFT umožňující simulaci působení elektromagnetického záření na molekulu a tím i výpočet jejích excitovaných stavů. V kombinaci s DFT pro základní stav poskytuje obdobné výsledky jako HF a CIS, ale vzhledem k zahrnutí korelační energie jsou přesnější a excitační energie lépe odpovídají realitě.

### 3 MOLEKULOVÁ DYNAMIKA

Molekulová dynamika MD (z angl. Molecular Dynamics) je technika počítačové simulace, která studuje vlastnosti souborů molekul na základě znalosti vzájemných interakčních potenciálů jednotlivých atomů a simuluje jejich časový vývoj a změnu fyzikálně-chemických vlastností [33]. Jedná se o jednu ze základních metod statistické mechaniky, o které již v roce 1957 publikovali B. J. Alder a T. E. Wainwright článek pojednávající o MD simulaci [34].

Z důvodu potřeby aplikovat *ab initio* metody na systémy obsahující velké množství atomů (proteiny, nukleové kyseliny, polysacharidy), se vyskytl problém vysokých nároků na výpočetní techniku (velikost RAM, rychlost CPU a další). Využitím metody molekulové mechaniky MM (označované jako metody silového pole nebo empirického potenciálu), která má narozdíl od *ab initio* metod podstatně menší systémové nároky, je možné tyto velké systémy popsat a dále je simulovat metodou MD. Limitou v MM metodách je ztráta informace o distribuci elektronů, protože celková energie molekuly je vyjádřena pouze jako funkce vzájemné polohy jader (viz BOA). Hlavním nedostatkem těchto metod je tudíž nemožnost studia procesů, kde ke změnám elektronové distribuce dochází (např. chemické reakce) [35]. Dále je pro spuštění simulace metodou MD nutné zachovat celkovou elektroneutralitu systému [36].

Pomocí metody MD je možné studovat interakce biomolekul s jinými molekulami, případně sledovat vliv rozpouštědla (nejčastěji vody a rozpuštěných iontů) na chování samotných biomolekul. Pochopení principu interakce na molekulové úrovni umožňuje vysvětlit pozorované jevy při experimentech a tyto poznatky pak přenést do praktických aplikací [37]. Programy byly původně vyvinuty pro simulování proteinů, ale v současnosti se tato metoda s výhodou využívá pro studium různých druhů makromolekul solvatovaných v rozpouštědlech [38].

Mezi hlavní aplikace molekulové dynamiky patří [39]:

- Hledání konformací

Během simulace se mění uspořádání systému, a tak lze zkoumat různé části fázového prostoru, které jsou pro model dostupné.



- Generování statistických souborů

Použitím technik na kontrolování teploty a tlaku lze generovat statistické soubory, z nichž lze vypočítat různé energetické, termodynamické, strukturní a dynamické vlastnosti.

- Studium pohybu molekul

Především se sleduje uzpůsobení molekul do specifických tvarů, chemická reakce nebo odvození difúzních koeficientů.

Další předností počítačových simulací je možnost studovat systémy za experimentálně nesnadno dostupných podmínek (extrémní teploty a tlaky) [40]. V současnosti je jednou z praktických aplikací MD racionální návrh léčiv, kde se simuluje interakce léčiva s biomolekulami hrajícími významnou roli v patologii jednotlivých chorob (např. inhibitor a enzym). Simulace probíhají standardně v řádech desítek nanosekund (časový krok 1-2 fs), tudíž za nevýhodu MD lze považovat skutečnost, že umožňuje studovat děje maximálně v řádech  $\mu\text{s}$ . Další nevýhodou MD je taktéž velká hardwarová a časová náročnost výpočtů vycházející už z klasické metody MM [41].

### 3.1 Princip klasické MM/MD

Nejpoužívanější a zároveň nejjednodušší princip simulace molekul představuje molekulárně-mechanická molekulová dynamika (MM/MD). V molekulové mechanice (MM) je molekula popisována souborem bodových nábojů a vazeb mezi nimi, přičemž energie molekuly je jednoduše rozložitelná na jednotlivé složky. Z tohoto důvodu je možné k popisu systému s výhodou využít klasickou newtonovskou mechaniku [35].

Atomární částice, jako jsou protony, neutrony a elektrony, nejsou v MM uvažovány odděleně, ale tvoří součást atomů [42]. Atomy v MM jsou reprezentovány jako sférické částice s určitým nábojem (lokalizovaným v jejich středu) a poloměrem (van der Waalsův poloměr). V místech, kde mezi atomy existuje kovalentní vazba se aplikuje harmonická funkce (potenciál), jejíž analytický tvar se volí podle pevnosti vazby. Chemické vazby se tedy v MM aproximují modelem pružiny s charakteristickou délkou a tuhostí (popsanou konstantou) [35].

Celý systém je v MM/MD definován polohou a hybností jednotlivých částic. Částice se nacházejí v potenciálovém poli tvořeném superpozicí potenciálů všech částic. Pro provedení simulace je tudíž nutné znát souřadnice částic  $r_i$  (polohové vektory) a počáteční rychlosti  $v_i$  (vektory rychlostí), které jsou dle Maxwell-Boltzmannova rozdělení přiřazovány náhodně

pro danou teplotu. Při znalosti potenciálu  $U$ , je možné vypočítat i síly působící na jednotlivé částice  $F_i$ , protože platí [35]:

$$F_i = -\frac{dU}{dr_i}. \quad (33)$$

Z druhého Newtonova pohybového zákona je možné stanovit zrychlení  $a_i = \frac{d^2r_i}{dt^2}$  daného atomu dle vztahu:

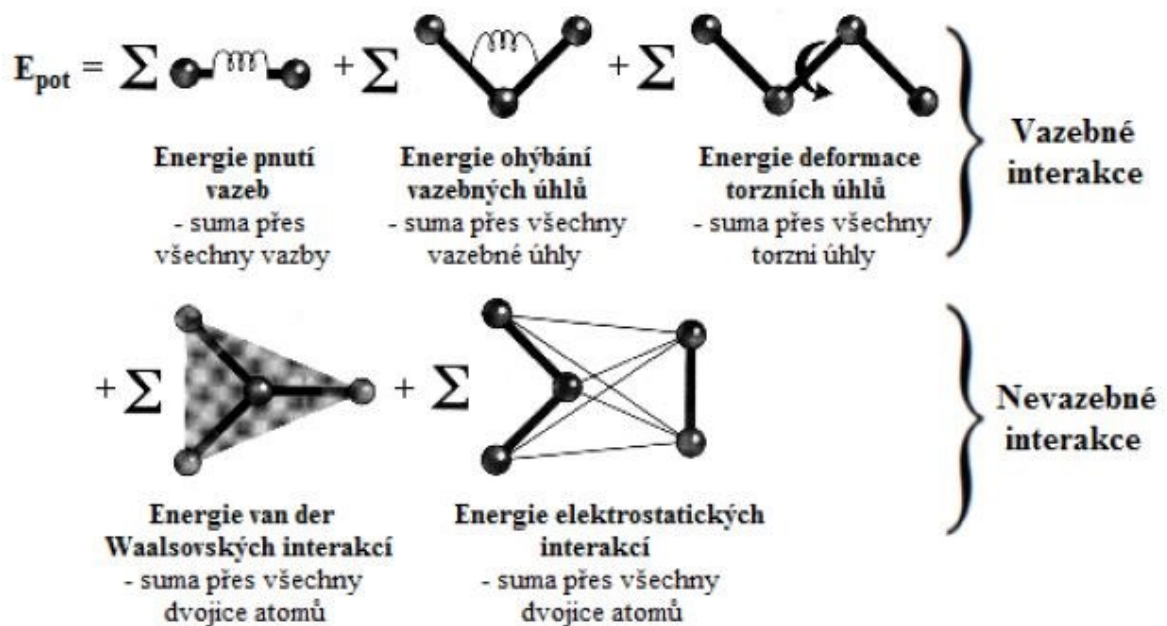
$$a_i = \frac{F_i}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \cdot \frac{dU}{dr_i}, \quad (34)$$

kde  $m_i$  je hmotnost  $i$ -tého atomu a  $dt^2$  značí druhou derivaci podle času.

Základem MD je tudíž znalost potenciálních energií jednotlivých atomů v systému v závislosti na jejich konfiguraci. Potenciální energie v klasické MM/MD je dána součtem potenciálních energií vazebných a nevazebných interakcí [41]:

$$U(r) = E(r)_{\text{vazebné}} + E_{\text{nevazebné}}. \quad (35)$$

Celková potenciální energie  $U(r)$  (neboli potenciálová funkce) je dále složena z dílčích energetických složek (Obrázek 13), které se stanoví jako součet energií všech interakcí v rámci molekuly [42].



Obrázek 13: Energetické složky potenciálové funkce (vazebné a nevazebné interakce) [43]

Vazebné interakce poskytují informaci o tom, jak moc se geometrie molekuly liší od „ideálního stavu“. V rámci silového pole jsou definovány ideální délky vazeb, vazebné úhly

a dihedrální úhly také označované jako torzní). Čím více se reálný parametr liší od ideálního, tím větší má daná interakce energii [42]. Vazebné interakce lze stanovit dle vztahu [15]:

$$E(r)_{vaz} = \sum_{vazby} K_i^{vaz} (l - l_0)^2 + \sum_{\text{úhly}} K_i^{\text{úhel}} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dih. úhly}} K_i^{\text{dih}} [1 + \cos(n_i \phi_i + \delta_i)], \quad (36)$$

kde první dva členy představují harmonický potenciál popisující změny energie při natahování vazeb a deformaci vazebných úhlů. Třetí člen popisuje změny energie s dihedrálním úhlem [15]. Symbol  $K_i$  značí silovou konstantu,  $l$  je aktuální a  $l_0$  je střední rovnovážná délka vazby mezi dvěma atomy. Dále  $\theta$  je aktuální a  $\theta_0$  je střední rovnovážný valenční úhel mezi třemi atomy. V posledním členu  $\phi_i$  představuje dihedrální úhel pro danou čtveřici atomů,  $n_i$  počet maxim nebo minim vlnové funkce a  $\delta_i$  fázový posun. [41].

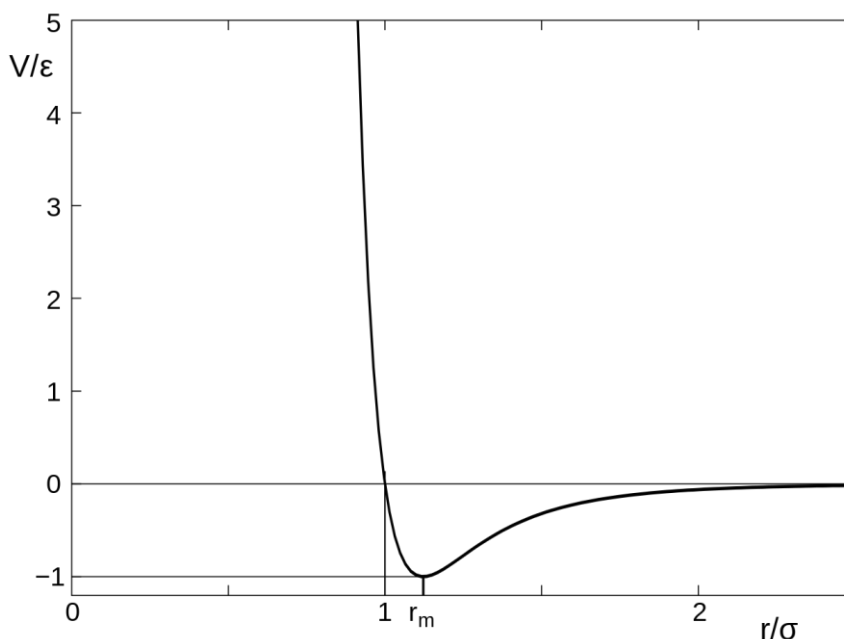
Někdy se mezi složkami vazebných interakcí objevuje ještě čtvrtá složka tzv. „impropers“, které zajišťují planaritu planárních struktur [41]. V některých případech je totiž potřeba, aby dihedrální úhly mohly oscilovat kolem střední polohy jen velmi málo (např. atomy v cyklech – benzenové jádro nebo tam, kde pohyb omezuje delokalizace  $\pi$ -elektronů – peptidová vazba v proteinech), podobně jako vazby nebo valenční úhly. Z toho důvodu se do výpočtu přidává tato omezující funkce.

Pro sestrojení celkového potenciálu je dále potřeba přidat interakce mezi různými molekulami (tzv. nevazebné interakce). První interakcí je interakce elektrostatická (určuje vzájemné interakce mezi náboji na jednotlivých atomech a jejich potenciální energie je popsána Coulombovým zákonem). Druhou pak představují tzv. van der Waalsovské interakce. Ty byly objeveny na základě studia chemických vlastností zkapalněných vzácných plynů a způsobují je tři typy interakcí: interakce dipól-dipól, dipól-indukovaný dipól a disperzní. Nejlepším známým modelem van der Waalsovských interakcí je tzv. Lennard-Jonesův (LJ) potenciál, tvořený repulzní a atrakční složkou interakce mezi dvěma atomy [42]. Celkově pak působení mezi různými molekulami navzájem je možné aproximovat například vztahem [15]

$$E_{nevaz} = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_i \sum_{j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (37)$$

kde první člen představuje coulombický potenciál poslední dva členy popisující disperzní síly (repulzi a atrakci) představují Lennard-Jonesův potenciál. Symboly  $q_i$  a  $q_j$  značí parciální náboje na atomech,  $r_{ij}$  představuje vzdálenost mezi atomy,  $\sigma_{ij}$  je vzdálenost, kde

je potenciál nulový a  $\varepsilon$  je absolutní hodnota energie potenciálového minima (Obrázek 14) [42].



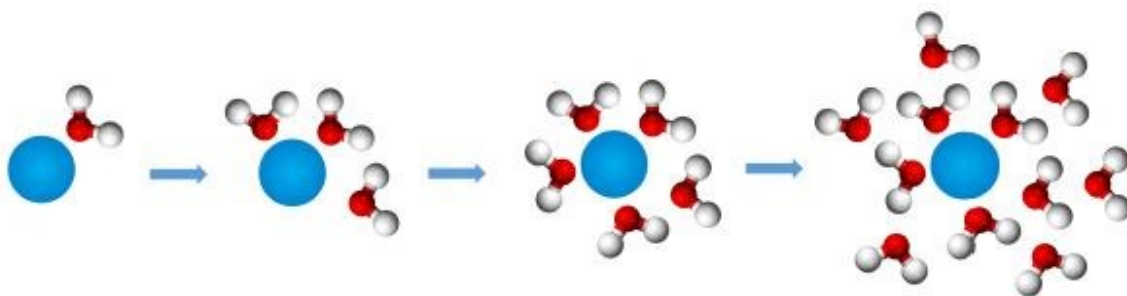
Obrázek 14: Křivka znázorňující závislost potenciální energie na mezi-atomové vzdálenosti tzv. Lennard-Jonesův potenciál [44]

Parametry silového pole (v tomto případě  $K_i^{vaz}$ ,  $K_i^{úhel}$ ,  $K_i^{dih}$ ,  $n$ ,  $\varphi$ ,  $l_0$ ,  $\theta_0$ ,  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$ ,  $q_i$ ,  $q_j$ ) lze buď vypočítat pomocí kvantově-chemických metod, nebo je možné je získat z experimentů (RTG a neutronová difrakce, NMR, rotační spektroskopie, vibrační spektroskopie) [43]. Výpočty s párovými potenciály (celkový potenciál je počítán z interakcí mezi jednotlivými páry neboli dvojicemi atomů) jsou velmi rychlé a je tak možné studovat vývoj systému i pro velmi dlouhou dobu (v řádu  $\mu s$ ). Nedostatkem je, že empirické potenciály nejsou typicky schopny popsat vznik a zánik chemické vazby a nelze je tedy přímo použít pro popis chemických reakcí [15]. Silová pole, určená pro simulace, jsou stále vyvíjena a zdokonalována, přičemž v současnosti jsou převážně využívány verze silových polí AMBER (proteiny a DNA), CHARMM (malé molekuly a makromolekuly), GROMACS (biochemické molekuly, příp. polymery), OPLS (z angl. Optimized Potentials for Liquid, Simulations), LAMMPS a další [36]. V této práci bylo využíváno silové pole CHARMM.

### 3.2 Solvatace a periodické okrajové podmínky

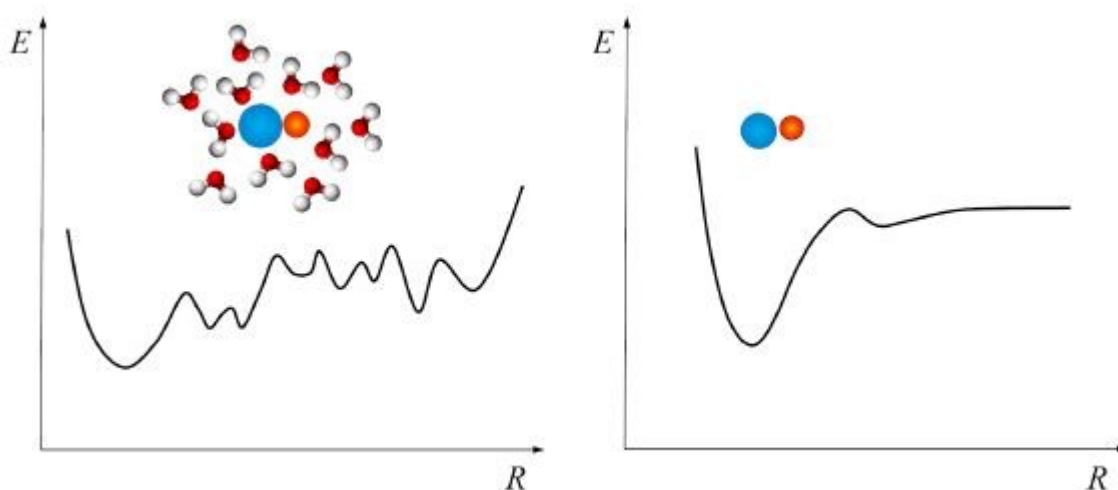
V rámci tohoto přístupu je molekula postupně obklopena molekulami rozpouštědla (Obrázek 15), následuje optimalizace struktury a pro celý tento systém proběhne výpočet sledovaných vlastností (např. energie) [15]. Sleduje se zde časový vývoj systému za nenulové teploty.

U biologických systémů se pak zpravidla pomocí MD studuje jedna makromolekula nebo nadmolekulární komplex ve vodném roztoku.



Obrázek 15: Schématický náčrt mikrosolvatace. Molekula solutu (modrá) je postupně obklopena malým počtem molekul rozpouštědla [15].

Oproti izolovaným molekulám nebo krystalům v plynné fázi (vakuu) se u popisu kapalin objevuje řada odlišností. Izolované molekuly mají typicky jedno či několik málo chemicky zajímavých minim na hyperploše potenciální energie. V kapalinách se ovšem vyskytuje velká řada energeticky blízkých minim (Obrázek 16). Výpočet pro jedinou strukturu tak nepodává skoro žádnou informaci a k mapování takovéto složité hyperplochy potenciální energie lze opět využít technik molekulové dynamiky [15].



Obrázek 16: Průřez hyperplochou potenciální energie. V kapalinách existuje řada lokálních minim (obrázek vlevo). Naopak pro izolované molekuly v plynné fázi se typicky vyskytuje pouze několik málo minim (obrázek vpravo) [15].

Tento problém s četností minim se dá opět vyřešit pomocí metod molekulových simulací. Jelikož není reálné prozkoumat všechny možné konformace, vybere se pouze statisticky významný vzorek, který reprezentuje nejčastěji zastoupené struktury v kapalině za dané teploty [15].

Jsou používány v zásadě dva přístupy:

1) Metoda Monte Carlo

Zde je předpoklad, že je možné pro každou geometrii  $R$  vypočítat elektronovou energii  $E(R)$ . Princip metody spočívá v tom, že se vyjde z určité konfigurace kapaliny, u níž se následně provádí náhodné pohyby s atomy. Navržený pohyb se buď přijme, nebo zamítne, a to tak, aby rozložení konfigurací bylo v souladu s Boltzmannovým rozdělením energií [15]:

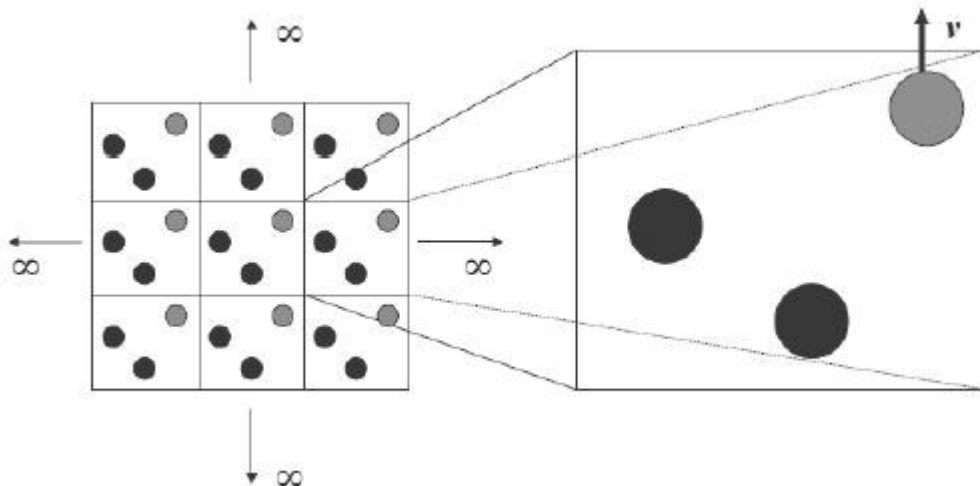
$$N_i \propto e^{-\frac{E(R)}{k_B T}}, \quad (38)$$

kde  $N_i$  je počet částic v  $i$ -tém kvantovém stavu,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta ( $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) [45] a  $T$  je teplota.

2) Metoda molekulové dynamiky

U tohoto přístupu se nechají molekuly vyvíjet na hyperploše potenciální energie  $E(R)$  podle klasických (i kvantových) pohybových rovnic. Molekuly tak neustále mění svoji konfiguraci, přičemž s určitou modifikací pohybových rovnic lze dosáhnout toho, že výsledná trajektorie bude taktéž odpovídat rovnovážnému rozdělení při dané teplotě [15].

Významnou roli při simulacích zajišťuje také zavedení periodických okrajových podmínek, je-jichž princip je schematicky naznačen na obrázku 17. Tyto okrajové podmínky umožňují rekonstruovat nekonečnost kapalin a aproximovat tak reálné prostředí pro provádění simulací. Bez nich by totiž atomy v okrajových oblastech (v reálném prostředí se zde vyskytují další molekuly, ale u simulací je tento prostor omezen) neměly s čím interagovat a simulace by byla zatížena chybou [36].



Obrázek 17: Schematický náčrt periodických okrajových podmínek [36]

Centrální buňka je zde obklopena svými replikami. Pokud molekula opouští centrální buňku, molekula ze sousední buňky současně do centrální buňky přichází z opačné strany.

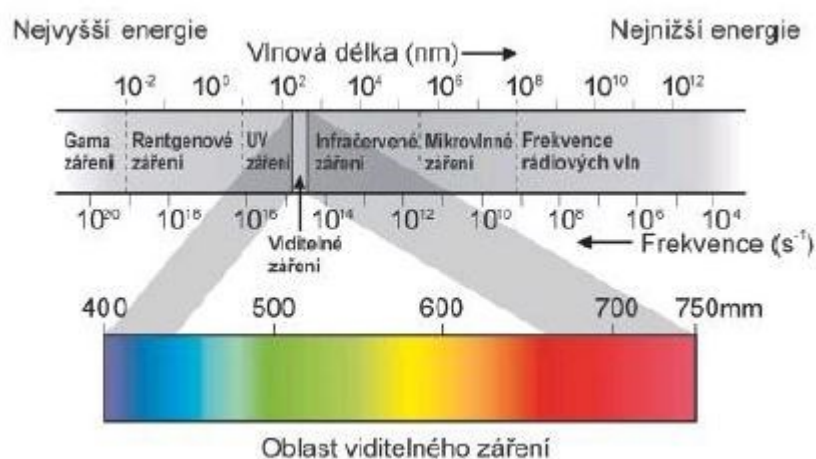
Je-li definovaný prostor, kde bude simulace probíhat, definované parametry silového pole a všem přítomným částicím přiřazeny počáteční polohy a rychlosti, tak už stačí jen simulaci nechat zpracovat k tomu určeným programem (většinou paralelně na více procesorových jádrech, jelikož úlohy MD vycházejí z opakovaného vyčíslování relativně jednoduché rovnice, do které vstupují pouze údaje z nejbližšího okolí právě zpracovávaného atomu [33].

Přestože tyto simulace nemohou v zásadě poskytovat nové znalosti o elektronové struktuře (pouze o struktuře na úrovni jader), jsou velmi užitečné, jelikož se na jejich základě dají tvořit hypotézy, které mohou být nadále experimentálně testovány. Hypotézy, které jsou tímto způsobem vytvořeny, pak často vykazují velmi dobrou shodu s experimentálními daty. Navíc je možné simulace využít i ke vzdělávání. Díky simulacím a vhodného programu (např. VMD – viz kapitola 7: Výpočty metodou molekulové dynamiky) zobrazit sekvenci pohybů na atomární úrovni, které jsou často obtížně představitelné, a tak tyto časově dynamické vývoje systému použít k demonstraci popisovaných přírodních jevů [46].

## 4 INTERAKCE LÁTKY A ZÁŘENÍ

Studium elektronově excitovaných stavů a jejich vlastností je důležité v různých odvětvích, od biofyzikálních problémů (průběh fotosyntézy, způsob přenosu zřakového vjemu) až po technologie a materiálové inženýrství (princip fotovoltaických článků). Kvantová chemie zabývající se excitovanými stavy molekul byla popsána již v předchozí kapitole [15].

Nejvhodnější experimentální metodou pro studium interakce mezi látkou a zářením je metoda optické spektroskopie. Jedná se o neinvazivní experimentální metodu využívající elektromagnetické záření (Obrázek 18), které pokrývá široký spektrální obor mezi rentgenovým zářením na jedné straně a mikrovlnným zářením na straně druhé, přičemž použitým typem záření lze stanovovat různé charakteristiky látky. Elektromagnetické záření tak představuje bezdotykovou a ve většině případů nedestruktivní sondu, která je ideální pro zkoumání organických a anorganických látek [47].



Obrázek 18: Elektromagnetické spektrum [48]

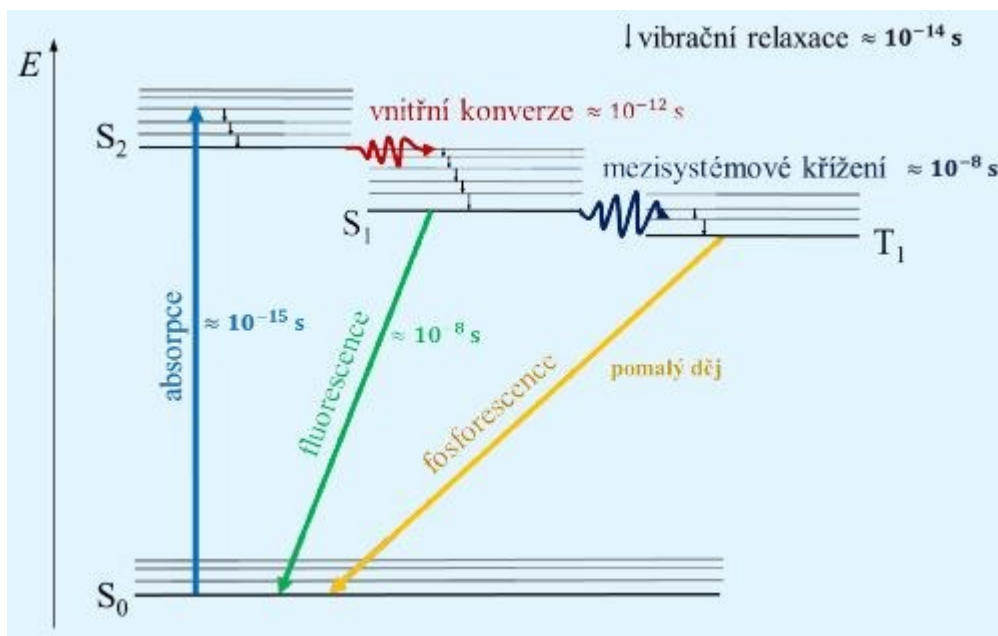
Elektronově excitované stavy však hrají významnou úlohu například v organické fotochemii, v analytické chemii a je hlavní součástí různých spektroskopických technik (UV absorpční spektroskopie, rentgenová spektroskopie, fluorescenční spektroskopie a další). Měření molekulových spekter lze využít také k analýze a řízení chemických reakcí na piko-, či femto-sekundové časové škále [23].

### 4.1 Jablonskiho diagram

Interakce mezi světlem a molekulami látky jsou přehledně znázorněny na tzv. Jablonskiho diagramu (Obrázek 19). Tento diagram schematicky popisuje hlavní procesy, ke kterým ve fotochemii dochází [23]. Mezi jednotlivými energetickými hladinami totiž může docházet



k řadě tzv. vertikálních přechodů (viz níže) [49]. Značení elektronových stavů je odvozeno od jejich multiplicity a pořadí excitace (např.  $S_1$  je první excitovaný stav singletové multiplicity,  $D_2$  druhý excitovaný stav dubletové multiplicity,  $T_1$  první excitovaný stav tripletové multiplicity atp.) [23].



Obrázek 19: Jablonskiho diagram znázorňující jednotlivé fotochemické děje v molekule po absorpci fotonu. Zářivé děje jsou značeny plnou čarou (foton se pohltí nebo uvolní) a nezářivé přechody jsou znázorněny vlnovkou [15].

Kvantová chemie umožňuje vypočítat rychlosti všech těchto dějů (typické řádové hodnoty jsou také vyznačeny na Obrázku 19) [15].

Fotochemické procesy lze rozdělit do několika fází nastávajících v pořadí:

#### 1) Absorpce fotonu

K absorpci fotonu molekulou může docházet tehdy, nachází-li se molekula v základním stavu a foton má energii rovnou rozdílu základní energetické hladiny  $E_0$  a nějaké vyšší energetické hladiny molekuly  $E_n$ . V případě absorpce fotonu o energii  $E = h\nu$  molekulou, platí vztah [48]:

$$h\nu = E_n - E_0 = \Delta E . \quad (39)$$

Zde  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu$  je frekvence. Molekula tak absorbuje foton a přejde ze základního elektronového stavu  $S_0$  do některého ze stavů excitovaných  $S_1, S_2, \dots, S_N$  [23]. Jelikož jsou elektrony mnohem lehčí (cca o 3 řády), a taky mobilnější než těžká atomová jádra, proběhne nejdříve excitace elektronů (mění se rozložení elektronové hustoty). Při přechodu ze základního energetického stavu do energeticky vyššího stavu molekuly je tak

jaderná vzdálenost zachována a jádra atomů reagují na nové uspořádání elektronové hustoty kolem sebe až s určitým zpožděním. Dosažení optimální (rovnovážné) geometrie molekuly se tak neděje současně při tomto přechodu a molekula zůstává ve stejné geometrii jakou měla v základním elektronovém stavu. Tato skutečnost je nazývána Franckův – Condonův princip (Obrázek 21) [49]. Pravděpodobnost absorpce fotonu molekulou představuje čistě kvantově-mechanický jev, který je popisován pomocí časové poruchové teorie [48]. Systém by také mohl být excitován ze singletového základního stavu do tripletového excitovaného stavu, avšak tento proces je obecně považován za zakázaný, takže k němu přímo v důsledku excitace fotonem nedochází. Absorpce fotonu neboli excitace elektronu probíhá v řádu  $10^{-15}$  s [23].

## 2) Vibrační relaxace

V excitovaném stavu systém postupně ztrácí svou potenciální energii, která se mění na energii kinetickou a elektrony přechází na nižší vibrační hladiny [23]. Tento přechod je nezářivý a elektrony postupně relaxují až do základního (nultého) vibračního stavu [15]. Molekula se tedy nachází ve vyšším energetickém stavu, který má dobu existence řádově mnohem kratší než stav charakterizovaný nejnižší vibrační hladinou. Energie, které odpovídá rozdílu těchto dvou vibračních hladin je téměř okamžitě (v řádu  $10^{-14}$ - $10^{-11}$  s) rozptýlena v podobě tepla do okolí [50].

## 3) Vnitřní konverze

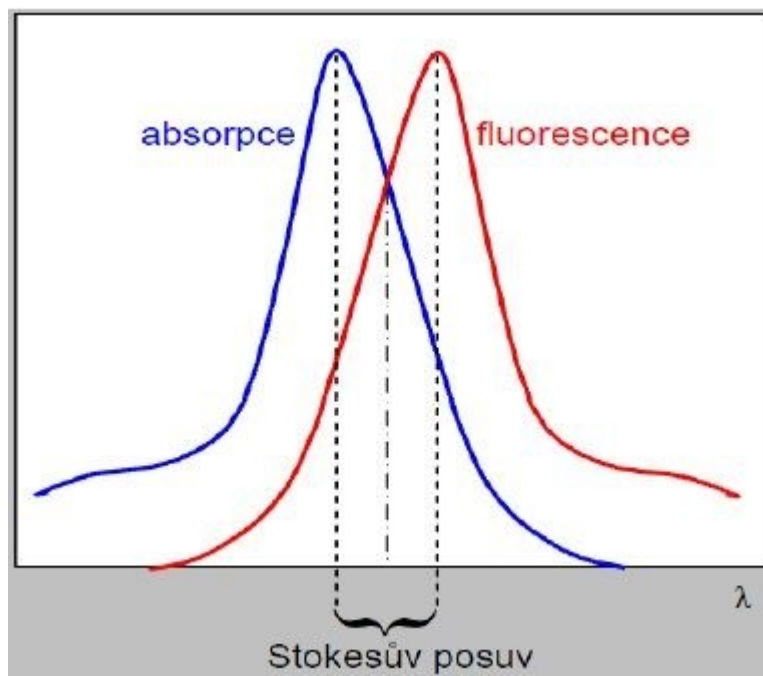
Proces, při kterém molekula změní svůj elektronový stav z některého excitovaného stavu (např.  $S_2$ ) do nižšího excitovaného stavu (např.  $S_1$ ). K tomuto procesu dochází většinou nezářivým přechodem v oblasti, kde se energie elektronových stavů k sobě dostatečně přiblíží. Jedná se tak o izoenergetický přechod mezi dvěma stavy o stejné multiplicitě a změna elektronového stavu trvá řádově  $10^{-14}$ - $10^{-11}$  s [23].

## 4) Fluorescence

Po přechodu do prvního excitovaného stavu  $S_1$  může dojít k zářivému přechodu zpět do základního stavu  $S_0$  neboli k vyzáření světelného kvanta, které trvá přibližně  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  s [23]. Fluorescence představuje spinově dovolený zářivý přechod zpravidla z rovnovážné vibrační hladiny prvního excitovaného stavu  $S_1$  (ojediněle může k fluorescenci docházet i z vyšších nerovnovážných vibračních hladin prvního nebo vyššího excitovaného stavu). Je to dáno tím, že před emisí fluorescenčního fotonu dochází k vibrační relaxaci a vnitřní konverzi do

základní vibrační hladiny právě prvního excitovaného stavu. Tato zákonitost je označována jako Kashovo pravidlo (Obrázek 21) [47].

Emitovaný foton (vyzářený) má zpravidla nižší energii než foton absorbovaný (pohlčený). Ve spektru molekuly se tudíž maximum fluorescenčního pásu posouvá do červené oblasti vzhledem k maximu absorpčního pásu. Rozdíl energií mezi těmito dvěma maximy se nazývá Stokesův posuv (Obrázek 20) [47].



Obrázek 20: Zrcadlová symetrie absorpčního a fluorescenčního pásu [51]

Pro velkou část organických molekul platí zrcadlová symetrie mezi absorpčním a fluorescenčním pásem (Obrázek 20). Tato symetrie je způsobena tím, že absorpce i emise probíhající ze shodných vibračních hladin má stejnou relativní pravděpodobnost. Jelikož se většina absorbujících i emitujících molekul nachází v rovnovážném vibračním stavu, kde vibrační struktura obou stavů je stejná, jsou křivky zrcadlově symetrické. Výjimky z pravidla zrcadlové symetrie jsou obvykle důsledkem rozdílného geometrického uspořádání atomových jader v excitovaném stavu oproti uspořádání ve stavu základním [52].

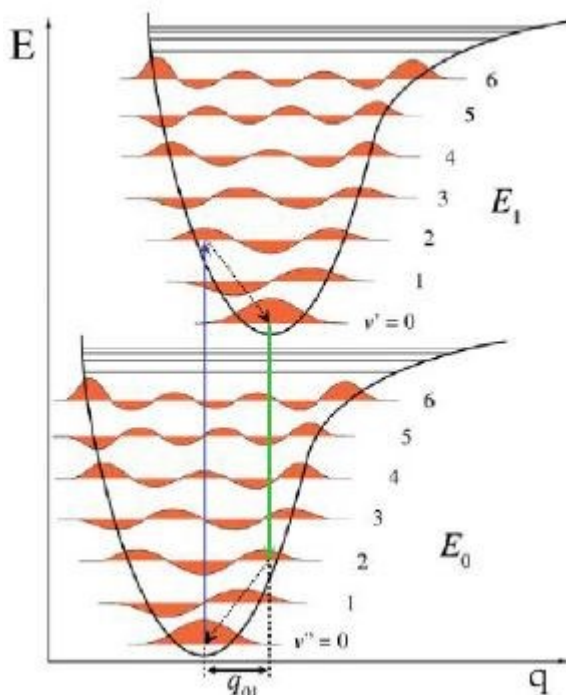
##### 5) Mezisystémové křížení

U některých případů však dochází k zakázanému přechodu, během něhož elektrony přecházejí do stavu o jiné spinové multiplicitě (např. ze singletového stavu S do tripletového stavu T). Mezisystémové křížení se uskutečňuje v čase  $10^{-8}$ - $10^{-3}$  s [23].

## 6) Fosforescence

Po případné vnitřní konverzi v tripletovém stavu je opět možný přechod do stavu základního, u kterého se během vyzáření fotonu mění spinová multiplicita. Tento zářivý přechod se nazývá fosforescence a emise záření je proces relativně pomalý (obvykle  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  s) [23].

Zářivé přechody jako je fluorescence, fosforescence a ještě tzv. zpožděná fluorescence (zářivý přechod z téhož singletního stavu ( $S_1$ ) jako při fluorescenci, ale s delší dobou dohasínání danou časem, po který je molekula v metastabilním tripletovém stavu – přibližně čas fosforescence) se označují pojmem luminiscence, což je spontánní (samovolné) záření obvykle pevných nebo kapalných látek [52]. Tyto zářivé přechody je možné si zobrazit názorně v Jablonskiho diagramu (Obrázek 19) nebo také v potenciálové hyperploše energetických stavů (Obrázek 21).



Obrázek 21: Potenciálová hyperplocha dvou energetických stavů, kde na vodorovné ose jsou vyneseny souřadnice jader molekuly  $q$  a na ose  $y$  je energie  $E$ . Modrá šipka značí absorpci fotonu, zelená šipka fluorescenci, černá tečkovaná šipka vibrační relaxaci a červené vlnovky zobrazují schematicky vlnové funkce [48].

Obrázek 21 ilustruje případ, kdy první excitovaný stav  $S_1$  má jiné jaderné souřadnice než základní stav  $S_0$ . Při absorpci fotonu dochází k elektronovému přechodu ze stavu  $S_0$  do stavu  $S_1$ . Jádra ale v důsledku Franckova-Condonova principu během elektronového přeskočení nezmění ihned svoji polohu a dochází tak k vertikálnímu přechodu (modrá šipka). V tomto případě dochází k přechodu mezi vibrační hladinou  $v'' = 0$  základního stavu a vibrační

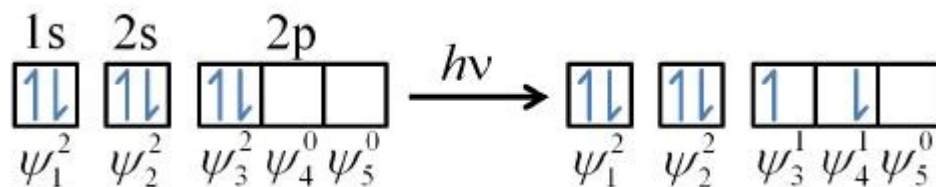
hladinou  $v' = 2$  prvního excitovaného stavu, které mají největší překryv vibračních vlnových funkcí. Vlnové funkce jsou znázorněny červenou vlnovkou na jednotlivých hladinách a ilustrují tak vibrace jader a jejich amplitudu výskytu, podobně jako u harmonického oscilátoru [48]. Z vlnových funkcí je také dobře patrné, že s rostoucí vibrační hladinou se vibrační vlnová funkce blíží klasickému kmitavému pohybu, kdy nejpravděpodobnější výskyt částice je v tzv. bodech obratu, které se nachází v průsečících potenciálové křivky a vibračních hladin. Zelená šipka reprezentuje fluorescenci z nejnižší vibrační hladiny stavu  $S_1$  a černá tečkovaná šipka znázorňuje vibrační relaxaci z vyšších vibračních hladin energetického stavu do základní (nulté) vibrační hladiny. Fluorescence a vnitřní konverze jsou tak dva konkurenční procesy, které obecně mohou nastat při deexcitaci molekuly [48]. V této studii však vibrační vlivy neuvažujeme, a to hlavně z časových důvodů, jelikož se jedná o složitou molekulu.

## 4.2 Elektronově excitované stavy

Elektronovou excitaci je možné si představit jako vybuzení elektronu z obsazeného molekulového orbitalu (MO) do volného (vakantního) MO. Nejnižší přechod většinou odpovídá excitaci z HOMO (nejvyšší obsazený orbital) do LUMO (nejnižší volný orbital). Pomocí Slaterova determinantu lze vyjádřit přechod ze základního stavu (GS – z angl. Ground State) do stavu excitovaného (ES – z angl. Excited State) ve tvaru [23]:

$$\begin{aligned}\psi_{GS} &= |\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \rangle, \\ \psi_{ES} &= |\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^1 \psi_4^1 \rangle.\end{aligned}\quad (40)$$

Rovnice (40) popisují případ šesti-elektronové molekuly s třemi dvojitě obsazenými orbitaly, ve které je excitován elektron z orbitalu  $\psi_3$  do  $\psi_4$  (Obrázek 22) [23].



Obrázek 22: Schematické znázornění excitace systému s šesti elektrony [23]

Energii excitovaného stavu lze stanovit analogicky jako ve stavu základním, tj. pomocí Hamiltoniánu  $\hat{H}$  [23]:

$$E_{ES} = \int \psi_{ES}^* \hat{H} \psi_{ES} dr. \quad (41)$$

Pravděpodobnost dané excitace je možné vypočítat (v rámci dipólové aproximace) pomocí vyčíslení tzv. tranzitního dipólového momentu (dipólový moment je vektorová veličina definovaná pro dvou atomovou molekulu jako součin náboje a vzdálenosti mezi nimi [15]), který je definován jako maticový element mezi Slaterovým determinantem základního a excitovaného stavu ve složkách kartézských souřadnic  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Celkový tranzitní dipólový moment  $\mu$  je potom definován pomocí všech těchto složek dle vztahu [23]:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \int \psi_{ES} x \psi_{GS} dr; \mu_y = \int \psi_{ES} y \psi_{GS} dr; \mu_z = \int \psi_{ES} z \psi_{GS} dr, \\ |\mu| &= \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}.\end{aligned}\quad (42)$$

Definice tranzitního dipólového momentu je analogií definice klasického dipólového momentu (pro dipólový moment jsou obě vlnové funkce v rovnici 42 shodné).

Další veličinou charakterizující pravděpodobnost přechodu mezi elektronovými stavy je tzv. oscilátorová síla  $f$  (z angl. Oscillator Strength) [23]:

$$f = \frac{2 m_e}{3 \hbar^2} (E_{ES} - E_{GS}) \sum_{n=1}^{N_{el}} \sum_{i_n=x_n, y_n, z_n} |\langle \psi_{ES} | i_n | \psi_{GS} \rangle|^2, \quad (43)$$

kde suma za závorkou představuje kvadrát normy (velikosti) tranzitního dipólového momentu definované rovnicí (42) zapsaný v tzv. Diracově notaci a podělený kvadrátem náboje elektronu [53].

#### 4.2.1 Absorpční spektroskopie

Absorpční spektroskopie patří mezi nejužívanější metody optické spektroskopie. Princip metody spočívá v tom, že při průchodu optického záření v absorbujícím prostředí dochází k exponenciálnímu snižování intenzity záření v závislosti na dráze, kterou toto záření urazí [48]. Pro tato měření se používá tzv. molární absorpční koeficient  $\epsilon$ , jehož zavedení je důsledkem analýzy z přímého měření ve spektroskopii. Měření spočívá ve snížení intenzity záření po průchodu vzorkem z intenzity  $I_0$  na intenzitu  $I$  (tzv. součinitel absorpce neboli absorbance  $A$ ), v kyteti o délce  $l$  naplněnou roztokem o koncentraci  $c$ . Tato měření probíhají ve spektrometru a na výpočty spektroskopických veličin se využívá tzv. Lambert – Beerův zákon [23]:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c. \quad (44)$$

Ve skutečnosti však veličiny  $I$  a  $I_0$  není možné stanovit přímo, protože na stěnách kyvety, ve kterých je vzorek nejčastěji umístěn, dochází ke ztrátám intenzity záření vlivem odrazu. V praxi se tudíž absorbance  $A$  nebo transmitance  $T$  ( $A = -\log T$ ) měří vzhledem ke slepému vzorku neboli referenci. Rozdíl intenzity mezi referencí (např. rozpouštědlo bez vzorku) a intenzity prošlé vzorkem v rozpouštědle, je výsledná transmitance měřeného vzorku [48]. Vztah mezi absorpčním koeficientem  $\epsilon(\nu)$  a oscilátorovou silou  $f$  je dán integrací daného přechodu přes celé spektrum vztahem [54]:

$$f = \frac{4 \cdot \ln 10 \cdot \epsilon_0 m_e c}{N_a e^2} \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (45)$$

kde konstanty  $\epsilon_0$  (permitivita vakua),  $m_e$  a  $e$  jsou vysvětleny v Tabulce 3,  $c$  je rychlost světla ve vakuu a  $N_a$  je Avogadrova konstanta. Konstantní výraz před integrálem nabývá hodnoty  $1,44 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$ . Protože však molární absorpční koeficient bývá zpravidla uváděn v jednotkách  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$  (tato jednotka je rovna  $0,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$ , což je v soustavě SI základní jednotka molárního absorpčního koeficientu), je vhodné odpovídajícím způsobem přepočítat i uvedenou konstantu – její hodnota potom bude  $1,44 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$ .

#### 4.2.2 Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční spektra jsou charakterizována několika veličinami [52]:

- **intenzita** – počet fotonů procházejících v daném směru jednotkovou plochou za jednotku času
- **spektrální složení** – spektrální hustota fotonového toku na jednotkový interval vlnových délek nebo frekvencí
- **polarizace** – směr kmitání elektrického vektoru elektromagnetické vlny
- **doba dohasínání** – je dána vnitřní dobou života excitovaného stavu, z něhož dochází k emisi, úzce souvisí s pochody vedoucími k nezářivé deaktivaci tohoto stavu
- **koherenční vlastnosti** – vzájemná souvislost vlnění, vztahy mezi fázemi světelných vln (koherence časová a prostorová)

Jednou ze základních veličin popisující fluorescenci je tzv. kvantový výtěžek  $\Phi$ , který představuje poměr emitovaných fotonů  $N_e$  a absorbovaných fotonů  $N_a$  [48]:

$$\Phi = \frac{N_e}{N_a}. \quad (46)$$

Kvantový výtěžek a doba trvání excitovaného stavu složitých molekul v roztoku nezávisí na vlnové délce budícího (excitačního) záření, tudíž ani emisní spektra tuto závislost nemají. Tato skutečnost se někdy označuje jako tzv. Vavilovovo pravidlo, které je důsledkem Kashova pravidla.

Fluorescenční emisní spektrum představuje závislost intenzity fluorescence na vlnové délce (případně energii, vlnočtu, či frekvenci) při konstantní vlnové délce budícího záření. Fluorescenční excitační spektrum představuje závislost intenzity emise (měřená nejčastěji v maximu fluorescence) na vlnové délce excitačního záření (případně energii, vlnočtu, či frekvenci) při konstantní vlnové délce emitovaného záření [52].

Kvantový výtěžek se určuje se jako poměr fluorescenčního excitačního spektra a absorpčního spektra [48]. Nepřímo je možné kvantový výtěžek definovat jako poměr pozorované střední doby dohasínání fluorescence  $\tau$  a vnitřní (radiační) doby života excitovaného stavu bez zhasécích mechanismů  $\tau_0$  [52].

Intenzitu fluorescence pro danou vlnovou délku lze vypočítat z tranzitního dipólového momentu. Souvislost mezi intenzitou absorpce a emise pro systém o dvou energetických hladinách (označených 1 a 2) popsal Albert Einstein na základě srovnání teoretického modelu zahrnujícího procesy absorpce, stimulované emise a spontánní emise se vztahem pro záření černého tělesa. Těmto procesům jsou přiřazeny koeficienty  $B_{12}$  (absorpce),  $B_{21}$  (stimulovaná emise) a  $A_{21}$  (spontánní emise), které vyjadřují pravděpodobnost nastání daného procesu za jednotku času při jednotkové populaci výchozího stavu procesu, a v případě koeficientů  $B$  za jednotkové spektrální hustoty záření. Lze dále dokázat, že koeficienty  $B_{12}$  a  $B_{21}$  jsou shodné, a odvodit vztahy mezi koeficienty  $B_{12}$  a  $A_{21}$  a kvadrátem normy tranzitního dipólového momentu mezi stavy 1 a 2  $|\mu_{12}|^2$ , a následně, s využitím rovnice (43), mezi těmito koeficienty a oscilátorovou silou (zmíněné vztahy jsou prezentovány prvním, resp. druhým výrazem v následujících rovnicích) [53]:

$$B_{12} = \frac{|\mu_{12}|^2}{6n^2\varepsilon_0\hbar^2} = \frac{e^2f}{8\pi\hbar m_e v n^2 \varepsilon_0}, \quad (47)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi^2|\mu_{12}|^2nv^3}{3\varepsilon_0\hbar c^3} = \frac{2\pi n v^2 e^2 f}{m_e c^3 \varepsilon_0}. \quad (48)$$

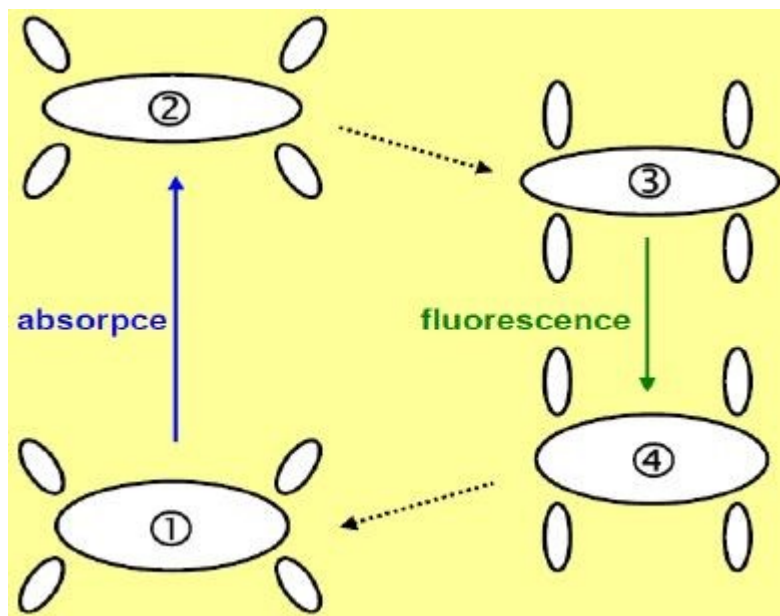


Zde  $n$  je index lomu daného prostředí. Je-li tedy z výpočtu metodou kvantové chemie zjištěna hodnota normy tranzitního dipólového momentu, resp. oscilátorová síla, je možné vypočítat oba koeficienty a s jejich pomocí modelovat absorpční i emisní spektra dané látky. Propojením Lambertova-Beerova zákona s rovnicí (47) vznikne výše uvedená rovnice (45) umožňující výpočet molárního absorpčního koeficientu. Obdobně lze postupovat v případě emisního spektra, přičemž v tomto případě se využije koeficient  $A_{12}$ . Pro fluorescenci však neplatí přímá analogie Lambertova Beerova zákona, proto je zpravidla udávána v relativních jednotkách a. u. (z angl. arbitrary unit). Z rovnic (47 a 48) dále vyplývá, že mezi oběma koeficienty platí vztah [53]:

$$A_{21} = \frac{16\pi^2 \hbar n^3 \nu^3}{c^3} B_{12} . \quad (49)$$

Vzhledem k tomu, že koeficient spontánní emise roste oproti koeficientu absorpce, a tedy i stimulované emise, s třetí mocninou frekvence, jakož i energie záření, bude spontánní emise dominovat u přechodů s vyšším energetickým rozdílem hladin, naopak při rozdílech menších bude významný příspěvek emise stimulované. Z tohoto důvodu je stimulovaná emise pozorována u přechodů rotačních a vibračních, zatímco u elektronových excitací je již její vliv zanedbatelný [50]. Na základě této skutečnosti není v praktické části práce uvažována.

Důležitý faktor u absorpčních a fluorescenčních spekter představuje vliv prostředí, ve kterém se vzorek při měření vyskytuje. V roztocích dochází vlivem elektrostatických interakcí dipól-dipól, nebo dipól-indukovaný dipól mezi molekulami fluoroforu (látky charakteristické tím, že vykazují intenzivní fluorescenci např. polyaromatické uhlovodíky nebo heterocykly) a rozpouštědla k solvataci fluoreskujících molekul (Obrázek 23). Jelikož molekuly mají v základním a v excitovaném stavu obecně různé dipólové momenty a polarizovatelnosti, dochází při měření fluorescence v roztocích k určitým změnám v optických spektrech vlivem různé solvatace molekul. Doba potřebná pro molekulární relaxaci je podstatně delší, než je rychlost elektronového přechodu, ale obvykle kratší než doba života excitovaného stavu. K emisi světla proto dochází ze stavu, kdy se již ustavila rovnovážná konfigurace celého systému. Z toho důvodu je část absorbované energie spotřebována na relaxaci molekul rozpouštědla kolem molekuly fluoroforu jak v excitovaném, tak i základním stavu a energie emitovaného fluorescenčního záření je tudíž menší, než by odpovídalo čistě elektronovému přechodu [52].



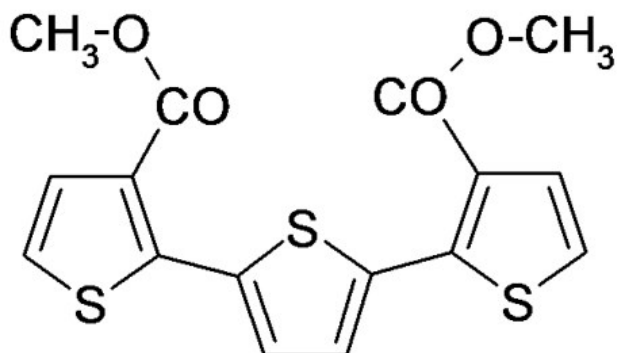
Obrázek 23: Solvatace fluoroforu při absorpci a emisi světla v roztoku. Stav 1 značí rovnovážnou konfiguraci v základním stavu, 2 – nerovnovážná konfigurace v excitovaném stavu, 3 – rovnovážná konfigurace v excitovaném stavu a stav 4 je nerovnovážná konfigurace v základním stavu [51].

Proces fluorescence je cyklický a pokud není fluorofor nevratně zničen v excitovaném stavu (jev fotovybělování, angl. photobleaching) může být tentýž fluorofor opakovaně excitován a může také opakovaně emitovat fluorescenční záření. Tato vlastnost tvoří základ vysoké citlivosti fluorescenčních technik [52].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

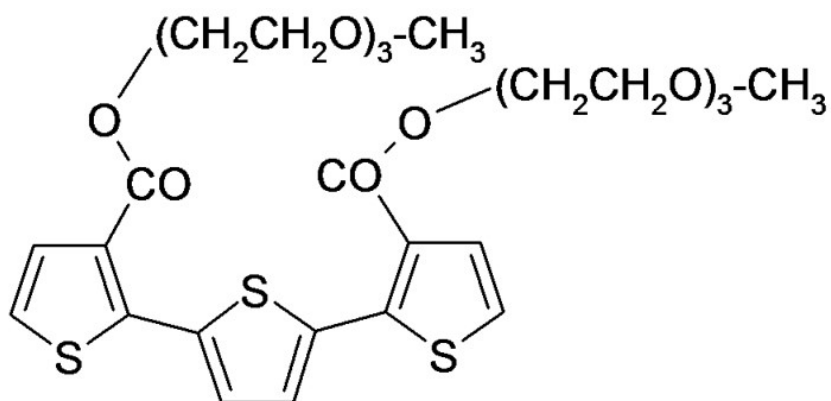
## 5 CÍLE PRÁCE

V této studii je pracováno s dvěma typy substituentů (methylkarboxylát a oligoethylenoxid). Pro kvantově chemické výpočty bylo pro zjednodušení výpočetní náročnosti a současné neovlivnění spektroskopických vlastností pracováno s molekulou terthiofen-bis-3,3''(methylkarboxylát) (zjednodušený terthiofen viz obrázek 24).



Obrázek 24: Strukturální vzorec zjednodušeného terthiofen-bis-3,3''(methylkarboxylátu)

Hlavním předmětem zájmu však byl terthiofen s dlouhými oligoethylenoxidovými substituenty (kompletní terthiofen viz obrázek 25), u něhož byla pozorována tvorba aglomerátů (shluků molekul) ve vodě a byly změřeny zajímavé absorpční a emisní spektra experimentálními metodami.



Obrázek 25: Strukturální vzorec kompletního terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty

Cílem této práce proto je:

- 1) Metodami kvantové chemie (HF, DFT) vypočítat hyperplochu potenciální energie molekuly terthiofen-bis-3,3''(methylkarboxylát) v základním stavu ve vakuu.

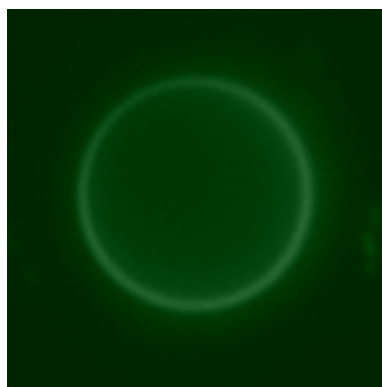
- 2) Metodami kvantové chemie (CIS, TDDFT) vypočítat hyperplochu potenciální energie stejné molekuly ve stavu excitovaném a ve vakuu.
- 3) Na základě výsledků bodů 1) a 2) predikovat absorpční a emisní energie za účelem predikce absorpčních a fluorescenčních spekter molekuly ve vakuu.
- 4) Pro vybrané substituenty, zejména oligoethylenoxidy, navrhnout párové potenciály pro excitovaný stav (potenciály základního stavu jsou sestaveny z tabelovaných hodnot známých látek) a provést simulace jejich vzájemných interakcí ve vodných prostředích metodou molekulové dynamiky v základním stavu.
- 5) Na základě výsledků bodu 4) provést pro vybrané konfigurace molekul studovaných látek a solventu výpočty energií excitovaných stavů za účelem predikce a interpretace absorpčních a fluorescenčních spekter ve vodných roztocích.
- 6) Interpretované absorpční a fluorescenční spektra těchto látek a jejich derivátů ve vodných prostředích porovnat s experimentálními výsledky.

Hlavním cílem této práce je tedy přispět teoretickými výpočty k porozumění experimentálně pozorovaných spektrálních vlastností těchto látek na základě porovnání vypočtených a naměřených spekter molekuly ve vodném prostředí.

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ PODKLADY

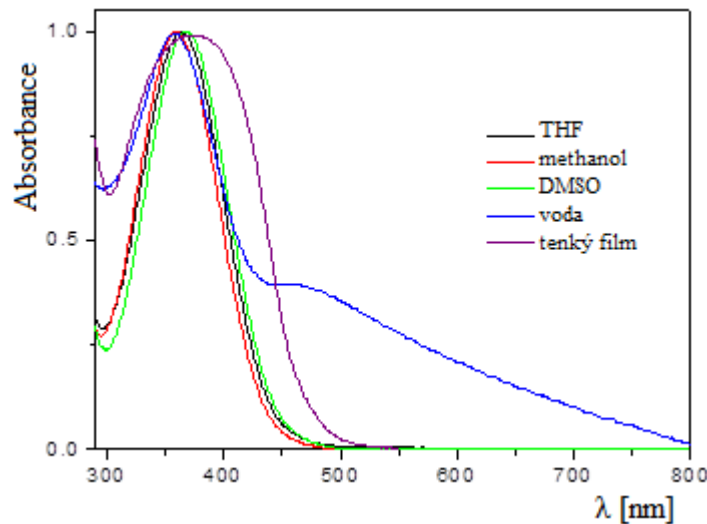
V naší skupině bylo provedeno několik experimentálních testů s experimentálním terthiofenem (Obrázek 25), při kterých se zjistilo neočekávané chování z hlediska spektroskopických vlastností a tvorba kulovitých útvarů majících slupku ve vodném prostředí.

Pokusy v optické pasti ukazují, že částice experimentálního terthiofenu nekoagulují ani při nahromadění jejich velkého počtu do vzájemné těsné blízkosti, nýbrž pouze vytvářejí aglomeráty vynucené silovým polem optické pasti, které se po jejím vypnutí opět rozpadnou na jednotlivé částice. Z konfokální mikroskopie a rozptylu světla bylo následně zjištěno, že částice mají pravděpodobně pevnou slupku (obsah uvnitř je jiný než venku) (Obrázek 26).



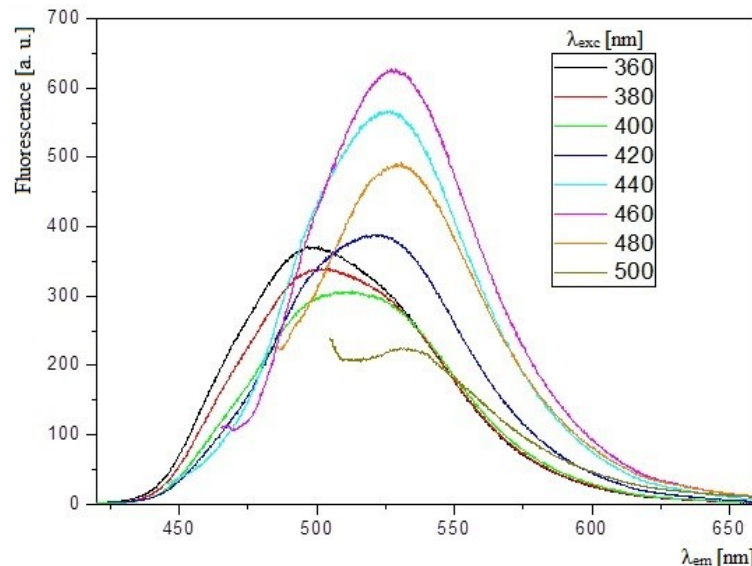
*Obrázek 26: Aglomerát kompletního terthiofenu ve vodném prostředí pozorován v konfokálním fluorescenčním mikroskopu. Excitace modrým polychromatickým světlem, emise v zelené oblasti. Délka strany obrázku je 10 mikrometrů.*

Absorpční spektrum terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty bylo experimentálně stanoveno v různých rozpouštědlech (Obrázek 27). Maximální absorpci látka vykazovala při vlnové délce cca 380 nm. Naším cílem bylo přiblížit se teoretickými výpočetními metodami shodě s tímto experimentem.



Obrázek 27: Absorpční spektrum kompletního terthiofenu měřené v různých rozpouštědlech

Emisní spektrum terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty bylo měřeno při excitaci různými vlnovými délkami (Obrázek 28). Látka vykazovala maximum intenzity fluorescence v oblasti 500-550 nm.



Obrázek 28: Emisní spektrum kompletního terthiofenu při excitaci různými vlnovými délkami

Látka vykazovala největší intenzitu fluorescence při ozáření v oblasti 440-480 nm, což je oblast viditelného záření. K emisi světla však dochází už od 360 nm (UV záření), kde látka fluoreskuje s nižší intenzitou a také je maximum píku posunuto do nižších vlnových délek. Z toho plyne předpoklad, že fluorescence slupky je odlišná od fluorescence vnitřku částice, kde se vyskytují rovněž molekuly vody. Toto rozmezí vlnových délek nás tak při dalších experimentech primárně zajímalo a je výhodné i z praktického hlediska využití těchto látek.

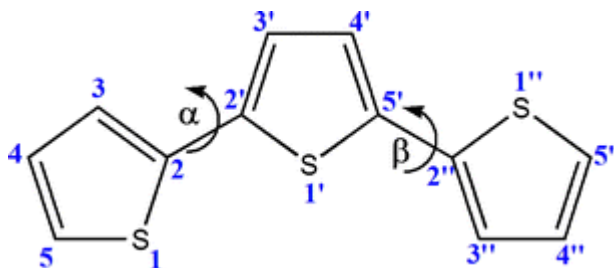
## 7 VÝPOČTY METODAMI TEORETICKÉ CHEMIE

Výpočty byly prováděny na počítačích Národní Gridové Infrastruktury (NGI) MetaCentrum (vlastního řadu superpočítačů, které lze využít k paralelním výpočtům na mnoha procesorech) [55] pomocí programových balíků GAMESS (z angl. General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [56] a NAMD verze 2.10 (z angl. Nanoscale Molecular Dynamics) [57] využívající topologii a silové pole z webového nástroje CHARMM-GUI [58]. NAMD je paralelní kód molekulové dynamiky, navržený pro výkonné simulace velkých molekulových systémů. Pro simulace využívá množství jader v řádu od stovek pro malé systémy a až přes 500 000 jader pro ty největší. Byl vyvinut teoretickou a výpočetní biofyzikální skupinou z Beckmanova institutu pro pokročilé vědy a technologie na Illinoisské univerzitě v Urbana-Champaign. Data byla do MetaCentra zadávána pomocí příkazového rozhraní PuTTY a změny v souborech byly prováděny v programu WinSCP. Pro zobrazení výstupů ze simulací a z kvantových výpočtů byl používán program VMD verze 1.9.3 (z angl. Visual Molecular Dynamics) [59] a pro tvorbu trojdimenzionálních grafů funkcí byl zvolen grafický program Gnuplot verze 5.2 [60]

### 7.1 Stanovení nezávislých proměnných výpočetního terthiofenu

Molekula byla popsána formou Z-matice, což je tabulka obsahující názvy atomů, délky vazeb, vazebné úhly a dihedrální úhly mezi veškerými atomy tvořícími molekulu, tedy všechny její vnitřní souřadnice (Obrázek 30). Nezávisle proměnnými pro tuto hyperplochu byly dihedrální úhly  $\alpha$  a  $\beta$  popisující vzájemné otočení jednotlivých thiofenových cyklů (Obrázek 29). Dihedrál ní úhel je definován pomocí čtyř atomů, přičemž se jedná o vzájemné pootočení dvou rovin tvořených dvěma trojicemi těchto atomů. V našem případě byl dihedrál ní úhel  $\alpha$  definován atomy 1, 2, 2', 1', tj. jako úhel mezi rovinami danými trojicemi atomů 1, 2, 2' a 2, 2', 3', a analogicky dihedrál ní úhel  $\beta$  atomy 1'', 2'', 5' 1'', a to tak, že při pohledu ve směru vazby mezi cykly od krajního cyklu ke střednímu se krajní cyklus vzhledem ke střednímu otáčí doprava (viz obrázek 29, kde je dihedrál ní úhel  $\alpha$  natočený o  $0^\circ$  – atomy síry směřují k sobě a dihedrál ní úhel  $\beta$  je natočený o  $180^\circ$  – atomy síry směřují od sebe).





Obrázek 29: Dihedrální úhly mezi thiofenovými heterocykly [61]

Tyto dihedrály byly fixně nastaveny a postupně v intervalech 30 stupňů protočeny kolem své osy. Dále bylo od zjištěného minima energie odvozeno, že nejvýhodnější konfigurace dihedrálních úhlů  $\gamma$  a  $\delta$  určujících natočení karboxylových substituentů (Obrázek 32, kde úhel  $\gamma$  je definován atomy 2, 3, 6, 7 a úhel  $\delta$  atomy 2'', 3'', 6'', 7'') je v polohách dihedrálních úhlů 180 stupňů (methyly na substituentech směřují směrem vně molekuly), tudíž tyto byly do výpočtů zadávány právě z těchto pozic. Hodnoty ostatních dihedrálních úhlů umožňujících volné protáčení částí molekuly byly ponechány v polohách s minimální energií zjištěných z optimalizačních výpočtů.

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP COORD=ZMT NZVAR=99 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 POLAR=POP31 $END
$STATPT NSTEP=200 $END
$DFT METHOD=GRID $END
$SYSTEM MWORDS=100 $END
$DATA
TERTHIOPHENE
C1
S2
C21 S2 rsc21
C22 S2 rsc22 C21 fcsc22
C23 C21 rcc23 S2 fcsc23 C22 accsc23
C24 C22 rcc24 S2 fcsc24 C21 accsc24
H23 C23 rhc23 C21 fhcc23 S2 ahccs23
H24 C24 rhc24 C22 fhcc24 S2 ahccs24
C11 C21 rccx1 S2 fcscx1 C22 accscx21
S1 C11 rsc11 C21 fcsc11 S2 main1
C12 S1 rsc12 C11 fcsc12 C21 accsc12
C13 C11 rcc13 S1 fcsc13 C12 accsc13
C14 C12 rcc14 S1 fcsc14 C11 accsc14
H12 C12 rhc12 S1 fhcs12 C11 ahcsc12
H14 C14 rhc14 C12 fhcc14 S1 ahccs14
C31 C22 rccx3 S2 fcscx3 C21 accscx3
S3 C31 rsc31 C22 fcsc31 S2 main3
C32 S3 rsc32 C31 fcsc32 C22 accsc32
C33 C31 rcc33 S3 fcsc33 C32 accsc33
C34 C32 rcc34 S3 fcsc34 C31 accsc34
H32 C32 rhc32 S3 fhcs32 C31 ahcsc32
H34 C34 rhc34 C32 fhcc34 S3 ahccs34
C15 C13 rcc15 C11 fcsc15 S1 accsc15
O11 C15 roc11 C13 focc11 C11 carbox1
O12 C15 roc12 C13 focc12 O11 aocco12
C16 O11 rco16 C15 fcoc16 C13 methyl1
H161 C16 fhc161 O11 fhco161 C15 steer1
H162 C16 fhc162 O11 fhco162 H161 ahcoh162
H163 C16 fhc163 O11 fhco163 H161 ahcoh163
C35 C33 rcc35 C31 fcsc35 S3 accsc35
O31 C35 roc31 C33 focc31 C31 carbox3
O32 C35 roc32 C33 focc32 O31 aocco32
C36 O31 rco36 C35 fcoc36 C33 methyl3
H361 C36 fhc361 O31 fhco361 C35 steer3
H362 C36 fhc362 O31 fhco362 H361 ahcoh362
H363 C36 fhc363 O31 fhco363 H361 ahcoh363

```

Obrázek 30: Ukázka vstupního souboru se zapsanou molekulou ve formě Z-matice. Třetí sloupec obsahuje proměnné vyjadřující délky vazeb mezi atomy ve sloupcích 1 a 2, proměnné v pátém sloupci obsahují velikost valenčních úhlů mezi atomy ve sloupcích 1, 2 a 4 a proměnné 7. sloupci vyjadřují velikost dihedrálních úhlů mezi atomy ve sloupcích 1, 2, 4 a 6. Zápis ve formě proměnných je nutný z důvodu následné optimalizace.

Optimalizace spočívá v postupném řešení řady Single-Point (SP) výpočtů, během kterých se mění geometrie molekul ve směru nejbližšího minima na povrchu potenciální energie (PES). SP představuje nejjednodušší typ výpočtu, kdy na fixované pozici jader je spočtena energie systému, tedy během výpočtu nedochází ke změně geometrie. Optimalizace tedy vyžaduje provést několik po sobě jdoucích SP výpočtů s různými pozicemi jader, které jsou odvozovány na základě výpočtu gradientu (první derivace energie podle souřadnic) cestou nejstrmějšího sestupu do minima (anglicky steepest descent). Výsledkem je tedy jeden bod na hyperploše potenciální energie kde geometrie molekuly má co možná nejnižší energii.

## 7.2 Výpočty PES základního a 1. excitovaného stavu metodami kvantové chemie

Po stanovení nezávislých parametrů byla pro porozumění a první odhad vhodného uspořádání molekuly terthiofen-bis-3,3''(methylkarboxylát) (Obrázek 24) v prostoru (ve vakuu) použita Hartreeho-Fockova metoda a báze s označením 6-31G\*, pomocí které bylo možné vypočítat celkovou hyperplochu potenciální energie molekuly v základním stavu. Znalost této hyperplochy nám umožňuje určit četnost výskytu jednotlivých konformací ve statistickém souboru těchto molekul za zvolené teploty (tzv. Boltzmannův faktor).

Následně byly pro nejvíce zastoupené konformace vypočteny optimalizované energie excitovaných stavů této molekuly metodou konfigurační interakce s jedenkrát excitovanými konfiguracemi (CIS) při použití stejné báze. Ostatní konfigurace molekuly pro pokrytí celé PES byly dopočítány pomocí SP výpočtů, kde z důvodu časové náročnosti byly veškeré vnitřní souřadnice definující molekulu ponechány fixně (v polohách jako při optimalizaci), přičemž byly postupně po 30 stupních protočeny pouze dihedrální úhly  $\alpha$  a  $\beta$ . Byla tedy získána kompletní hyperplocha 1. excitovaného stavu na základě čehož bylo možné odhadnout absorpční spektrum této látky.

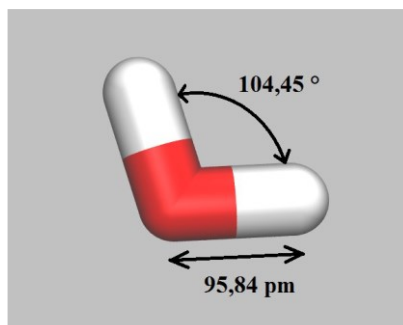
V další části tohoto projektu byla provedena obdobná série výpočtů metodou DFT (teorie funkcionálu hustoty) s použitím stejné báze 6-31G\* a funkcionálu B3LYP. Byla také zpřesněna hyperplocha 1. excitovaného stavu metodou TD-DFT (časově závislá DFT), aby bylo možné přesněji modelovat absorpční i fluorescenční spektra molekuly a více se tak přiblížit experimentálním hodnotám.

## 8 VÝPOČTY METODOU MOLEKULOVÉ DYNAMIKY

Pro výpočty metodou klasické molekulové dynamiky pomocí programu NAMD bylo potřeba vytvořit soubory s příponami „.psf“ (obsahující parciální náboje na atomech a jejich relativní atomovou hmotnost), „.prm“ (tzv. parametrický soubor obsahující relativní atomové hmotnosti všech atomů, parametry potenciálů vazeb, valenčních a dihedrálních úhlů a konstanty Lennard-Jonesova potenciálu) a „.pdb“ (obsahující souřadnice atomů). K vytvoření těchto souborů byl zvolen webový nástroj CHARMM-GUI, který tyto soubory vytváří na základě shody nebo podobnosti zadané molekuly s molekulami, pro něž jsou parametry silových polí uvedeny v rozsáhlých databázích. Pomocí porovnání takto vytvořeného klasického potenciálu zjednodušeného terthiofenu s potenciálem kvantovým (z předchozích výpočtů) bylo možné rozhodnout, zda jsou oba potenciály podobné, aby samotná simulace dávala smysl.

### 8.1 Solvatace a okrajové podmínky

Jakmile byla vytvořena silové pole pro obě molekuly (terthiofen-bis-3,3''(methylkarboxylát) a analogický terthiofen s oligoethylenoxidovými substituenty) byla provedena solvatace pomocí programu VMD. Molekula byla díky solvataci ve VMD příkazem „package require solvate“ obklopena molekulami vody do vzdálenosti 20 Å (tento prostor byl vyplněn 3632 molekulami vody), čímž se vytvořil nový soubor „.psf“ a „.pdb“, ve kterém již byly souřadnice molekuly terthiofenu včetně souřadnic molekul vody. Poté bylo potřeba přidat vodu ještě do parametrického souboru. Zatímco vzájemné silové působení atomů v molekule terthiofenu nebylo nijak zjednodušováno (výpočty byly prováděny se zahrnutím všech vazebných i nevazebných interakcí), u molekul vody se pracovalo (vzhledem k jejich obrovskému množství) s modelem TIP3P (Obrázek 31), který zanedbává kmitání mezi kyslíkem a vodíky a vibrace jimi tvořeného valenčního úhlu.



Obrázek 31: Model TIP3P molekuly vody

## 8.2 Tvorba zadávacího souboru pro NAMD

Pro spuštění simulace bylo nutné vytvořit zadávací soubor s příponou „.namd“ (viz příloha P III), ve kterém jsou uvedeny odkazy (zdrojové cesty) ke třem výše uvedeným souborům, dále zde byla definována velikost boxu, v němž simulace probíhá za periodických okrajových podmínek „cellBasisVector“ (50,189 Å v ose x, 46,688 Å v ose y, 50,012 Å v ose z). Počet atomů systému byl 10931, délka kroku simulace, tzv. „timestep“, 1 fs (je omezen rychlostí vibrací nejlehčích atomu) a „cutoff“ pro ořezání elektrostatických interakcí 10 Å (přičemž od vzdálenosti 8 Å klesá potenciál lineárně k nule – tzv. „switchdist“). Páry, pro které se mají interakce počítat jsou vyhledávány do vzdálenosti 12 Å, jejichž soubor je označen jako „pairlistdist“. Teplota byla nastavena na 298,15 K při tlaku 1 bar a délka simulace 9 ns (při dalších simulacích se prodlužovala). Elektrostatické působení bylo počítáno pomocí PME (z angl. Particle Mesh Ewald – je součástí programového balíčku NAMD), který za vzdáleností „cutoff“ kvůli snížení výpočetní náročnosti počítá coulombické interakce jen v určitých místech a na základě toho potenciál v ostatních bodech odhaduje. Nevazebné interakce byly počítány v každém druhém kroku („nonbondedFreq“) a plná elektrostatika v každém šestém kroku („fullElectFrequency“). Teplota byla regulována pomocí Langevinovy dynamiky. Simulace byly prováděny za konstantního tlaku, a tudíž bylo nutné regulovat objem pomocí virtuální změny objemu (objem se mění jen pro účely výpočtu) tzv. Langevinovou pístovou metodou.

S tímto nastavením byly spuštěny simulace molekuly ve vodě pro základní elektronový stav zjednodušeného a kompletního terthiofenu. Po dokončení simulace se vytvoří řada nových souborů pro restart simulace (spuštění nové simulace ze stavu, do kterého to již došlo) a soubor „.dcd“, který lze zobrazit ve VMD s celkovým průběhem simulace. Celkový čas optimalizace (tepelný pohyb molekul) byl cca 100 ns.

Nejčastěji zastoupené konfigurace takto obklopené molekuly vodou byly zjištěny z diagramu vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  (obdoba Ramachandranova diagramu pro molekuly proteinů) a pro tyto konfigurace byla metodou TD-DFT spočtena energie jak základního, tak prvních pěti excitovaných stavů (látka může absorbovat obecně do vyšších excitovaných stavů) a pro tyto výpočty bylo použito 26 molekul vody (což představuje molekuly vody do vzdálenosti cca 4 Å od molekuly zjednodušeného terthiofenu. Těmito výpočty byla také kontrolována shoda s dřívějšími výpočty zjednodušeného terthiofenu ve vakuu.

### 8.3 Vytvoření silového pole pro 1. excitovaný stav

Na základě znalosti PES z kvantové chemie a silového pole pro základní stav bylo navrženo silové pole pro 1. excitovaný stav  $S_1$ , což bylo potřeba pro interpretaci fluorescenčního spektra molekul ve vodném prostředí. Bylo nutné upravit parciální náboje na atomech a potenciál dihedrálních úhlů mezi thiofenovými jádry. Tyto potenciálové parametry, jak bylo zjištěno, měly největší vliv na celkové klasické silového pole. Výpočet klasického potenciálu (složeného z potenciálu nevazebných interakcí – parciální náboje, Lennard-Jonesovy (LJ) konstanty a potenciálu dihedrálního úhlu) byl prováděn v programu Excel s vytvořeným výpočtním postupem.

Ze simulace základního stavu tak bylo vytvořeno 7 konfigurací zjednodušeného terthiofenu (v různých částech diagramu vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$ ) obklopeném molekulami vody do vzdálenosti cca 4 Å, přičemž neúplné molekuly vody (částečně přesahovaly vzdálenost 4 Å) byly ze vstupního souboru odstraněny a jejich počet byl zredukován tak, aby celkem bylo u všech vytvořených souborů 26 molekul vody. U těchto konfigurací byly provedeny SP výpočty 1. excitovaného stavu metodou TD-DFT (všechny výše zmíněné potenciály jsou obsaženy ve výsledné energii) nejprve pro samotný zjednodušený terthiofen  $E_{terth}$ , poté pouze pro vodu  $E_{voda}$ , která je kolem zjednodušeného terthiofenu, a nakonec pro celý tento systém  $E_{celk}$  jak klasicky, tak i kvantově. Interakce mezi zjednodušeným terthiofenem a molekulami vody je pak dána vztahem:

$$E_{INT} = E_{celk} - E_{terth} - E_{voda} . \quad (50)$$

Pro první úpravu potenciálových parametrů byly optimalizovány parciální náboje na atomech tak, aby rozdíly mezi interakcí zjednodušeného terthiofenu a vody spočítané kvantově a klasicky, byly minimální. Optimalizace probíhala tak, že se změnil parciální náboj u jedné skupiny symetricky ekvivalentních atomů (např.  $S_1$  a  $S_3$ ) tak, aby co nejvíce klesla směrodatná odchylka mezi klasickou a kvantovou interakcí molekuly s vodou. Následně se náboje u ostatních atomů nepatrně změnily tak, aby v součtu všech parciálních nábojů dávaly nulu (molekula je elektroneutrální). Poté se přestoupilo k další skupině symetricky ekvivalentních atomů a postup se opakoval. Tímto bylo dosaženo zvoleného konvergenčního kritéria 0,01 (tzn. že směrodatná odchylka mezi TD-DFT a NAMD již neklesla po úpravě žádného parciálního náboje o 0,01 nebo -0,01 na kterékoliv skupině symetricky ekvivalentních atomů). Po dosažení této shody byl následně optimalizován potenciál dihedrálního úhlu k co možná největší shodě mezi potenciálem samotné molekuly

zjednodušeného terthiofenu spočítaném klasicky a kvantově v 1. excitovaném stavu. Nevazebný klasický potenciál 1. excitovaného stavu byl počítán s již zafixovanými parciálními náboji pro všechny kombinace dihedrálních úhlů, ve kterých byl proveden kvantový výpočet TD-DFT. Následně byly upravovány klasické modelové funkce (amplituda  $k$ , počet maxim a minim  $n_i$ , a fázový posun  $\delta_i$ ) viz třetí člen v rovnici (36), pomocí kterých je zapsán potenciál dihedrálního úhlu v CHARMM-GUI. Tento potenciál byl spočten ve všech kombinacích dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  a v příslušné konfiguraci přičten k vypočtenému potenciálu nevazebných interakcí tak, aby tento celkový klasický potenciál vykazoval co nejlepší shodu s potenciálem kvantovým z TD-DFT.

Po úpravě potenciálových parametrů ve vstupních souborech NAMDu byla spuštěna simulace s oběma molekulami ve vodném prostředí a byly spočítány energie základního a 1. excitovaného stavu v nejčastěji zastoupených konfiguracích 1. excitovaného stavu (fluorescence se uskutečňuje výhradně z prvního excitovaného stavu) pomocí TD-DFT.

## 9 VÝPOČTY ABSORPČNÍCH A FLUORESCENČNÍCH SPEKTER VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

Molekula studovaného terthiofenu má v uvažované zjednodušené variantě 35 atomů, a tedy 3N-6, tj. 99 vibračních módů. Kompletní varianta je ještě složitější. Navíc jde o molekulu flexibilní, kde rotace v mnohých dihedrálních úhlech narážejí jen na velmi nízké energetické bariéry a jsou tedy relativně volné. Pro popis tvaru absorpčních a fluorescenčních spekter tak není reálný kompletní popis vibračních stavů molekuly, nelze však použít ani zjednodušující harmonickou aproximaci, která předpokládá vibrace molekuly kolem energetického minima omezeného nekonečně vysokým harmonickým potenciálem v každém módu. Navíc molekula terthiofenu ve vodném prostředí neustále mění svoji konformaci v důsledku interakcí s molekulami vody. Za hlavní zdroj rozšíření spektrálního pásu lze tedy považovat právě rozmanitost stavů daných konformací molekuly terthiofenu a konfigurací okolních molekul vody. Z důvodu, že v různých konfiguracích dochází primárně k elektronovým přechodům nebyly ostatní vlivy (přechody mezi vibračními a rotačními hladinami) do výpočtů zahrnuty. Tyto příspěvky by mělo smysl počítat u molekuly v plynné fázi (ve vakuu), avšak u této látky plynná fáze představuje pouze hypotetickou záležitost, jelikož molekula není do té míry těkavá, a tak bylo počítání ve vakuu bráno jenom jako srovnávací stav.

### 9.1 Výpočty absorpčních spekter

Pro interpretaci absorpčních spekter bylo u vybraných konfigurací (zde pro výpočty bylo použito 10 konfigurací v nejčetněji se vyskytujících polohách zjištěných ze simulací vytvořených stejným postupem jako v předchozím případě) nutné spočítat pravděpodobnost jednotlivých elektronových přechodů pomocí rozdílu energetických hladin a oscilátorové síly (OS). Jelikož OS přímo souvisí s absorpčním koeficientem dle rovnice (45) bylo možné vypočítat parametry Gaussových křivek. Byly uvažovány pouze elektronové přechody do stavů  $S_1 - S_5$  se zvoleným kritériem s hodnotou OS vyšší než 0,01. Podělením OS konstantami před integrálem v rovnici (45) zůstane integrál z absorpčního koeficientu přes daný spektrální pás (tedy vlastně plocha pod píkem označená jako  $S$ ) vytvořený příslušným přechodem. Dále bylo nutné stanovit si tzv. pološířku píku  $w_{1/2}$  (šířka píku v polovině výšky) tak, aby výsledné spektrum zachovávalo co nejvíce reálně se vyskytujících detailů, ale nedocházelo k jeho umělému vlnění jen v důsledku malého počtu bodů a příliš úzkých Gaussových funkcí, z nichž je konstruováno. Pološířka píku byla zvolena  $5 \cdot 10^{13}$  Hz, což

bylo odhadnuto z grafu závislosti OS na frekvenci. Frekvence  $\nu$  byla stanovena z rovnice (39) podělením rozdílu dvou energetických hladin Planckovou konstantou. Dá se ukázat, že pokud má mít Gaussova křivka plochu  $S$  a pološířku  $w_{1/2}$ , potom její předpis je:

$$\epsilon(\nu) = Ne^{-a(\nu-\nu_0)^2}, \quad (51)$$

kde je Gaussova funkce definovaná v proměnné  $\nu$ , tedy frekvence, přičemž hodnota  $\nu_0$  je hodnota frekvence pro daný přechod (z kvantového výpočtu).

Konstanty  $a = \frac{4 \ln(2)}{w_{1/2}^2}$  a  $N = S \sqrt{\frac{a}{\pi}}$  představují parametry Gaussovy křivky. Z takto sestrojených Gaussových křivek pro všech 10 konfigurací byl spočítán jejich součet podělený počtem všech Gaussových křivek (aby absorpční koeficient nerostl s počtem použitých konfigurací). Tento součet potom představuje aproximaci vypočítaného absorpčního spektra. Tento postup byl proveden u zjednodušeného terthiofenu a kompletního terthiofenu, ze kterého však z důvodu vysoké výpočetní náročnosti byl vytvořen ještě redukovaný terthiofen, u kterého byla použita stejná geometrie jako u kompletního terthiofenu včetně okolních molekul vody, avšak dlouhé PEO substituenty byly zredukovány pouze na methylkarboxylátové (jako u terthiofenu výpočetního).

## 9.2 Výpočty fluorescenčních emisních spekter

Pro výpočet fluorescenčních emisních spekter bylo postupováno obdobně, avšak s tím rozdílem, že zde nebyl počítán absorpční koeficient, jelikož pro fluorescenci není definován, ale pouze relativní intenzita fluorescence  $I_f(\nu)$ . Při použití stejné aproximace jako v předchozím případě byl počítán integrál této intenzity vycházející z Einsteinova koeficientu  $A_{21}$  (spontánní emise) z rovnice (48) dle vztahu:

$$\int I_f(\nu) d\nu = A_{21} = \frac{2\pi n\nu^2 f}{m_e c^3 \epsilon_0}, \quad (52)$$

Relativní intenzita fluorescence tedy po integraci přes pík musí dát veličinu úměrnou koeficientu  $A_{21}$ , a tedy i oscilátorové síle  $f$ , ovšem násobené kvadrátem frekvence (a dalšími konstantami, které lze však ignorovat, jelikož se jedná o relativní intenzitu).

Integrál relativní intenzity fluorescence pak opět představuje plochu pod Gaussovským píkem  $S$  a po zvolení vhodné pološířky  $w_{1/2}$  (zde užší, tedy  $4 \cdot 10^{13}$  Hz) byly spočítány parametry Gaussovy křivky  $a$  a  $N$ . Tyto parametry byly následně dosazeny do rovnice (51), přičemž na levé straně již nefiguroval absorpční koeficient, nýbrž relativní intenzita



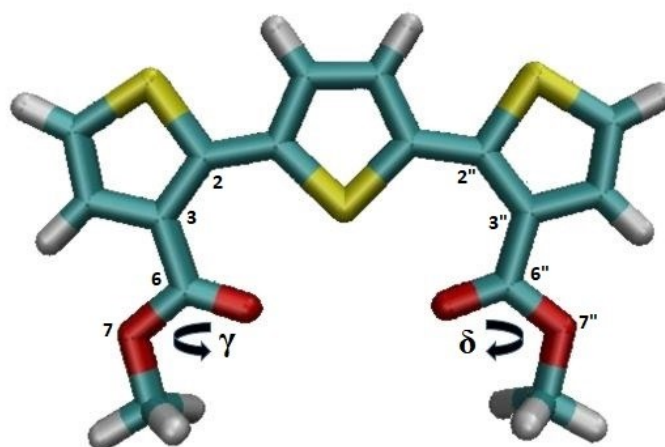
fluorescence. Takto bylo sestrojeno 10 Gaussových křivek (bylo použito 10 konfigurací ze simulace pro kvantový výpočet), jejichž součtem byla stanovena aproximace vypočítaného fluorescenčního spektra.

Výsledné spektrum je závislé na výběru konfigurací, které jsou k jeho výpočtu použity. K posouzení věrohodnosti výsledku bylo tedy třeba provést odhad jeho směrodatné odchylky, což ale nelze provést přímým výpočtem, neboť nepracujeme se sadou opakujících se měření stejného typu. Pro spektrum vypočtené z  $N$  elektronových přechodů ( $N$  je počet všech započítaných přechodů do různých excitovaných stavů v jednotlivých konfiguracích) bylo provedeno  $N$  výpočtů redukovaných spekter, do nichž nebyl započítán vždy jeden z přechodů – bylo jich tedy započítáno  $N - 1$ . Z těchto spekter bylo pro každý bod definičního oboru (v praxi pro zvolenou mřížku bodů) vypočteno spektrum průměrné (odpovídá spektru kompletnímu) a směrodatná odchylka. Tato odchylka odpovídá chybě spektra vytvořeného výběrem  $N - 1$  bodů. Protože naše spektrum je vypočteno z  $N$  bodů, byla získaná odchylka vynásobena faktorem  $\sqrt{\frac{N-2}{N-1}}$  (jde o podíl faktorů vystupujících ve jmenovateli při výpočtu výběrové směrodatné odchylky). Takto spočítaná odchylka byla poté přičtena, resp. odečtena od původního spektra. Po vynesení křivek do grafu k původnímu spektru vznikne kolem spektra určitá oblast vyjadřující interval spolehlivosti v každém bodě.

## 10 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 10.1 Molekula ve vakuu

Hyperplochy potenciální energie pro molekulu terthiofen-bis-3,3''(methylkarboxylát) (zjednodušený terthiofen) byly počítány nejprve ve vakuu, aby bylo možné stanovit, jak se mění celková energie molekuly v závislosti na hodnotách zvolených nezávisle proměnných, jimiž jsou dihedralní úhly mezi thiofenovými heterocykly (značeny  $\alpha$  a  $\beta$ ). Pro první odhad bylo pro základní stav pracováno s HF metodou a celková PES byla počítána jako funkce dvou nezávislých proměnných (fixně nastavené), přičemž ostatní parametry měly hodnoty optimalizované. Hodnoty dihedralních úhlů mají zásadní vliv na celkovou potenciální energii molekuly a jedná se také o hlavní parametr ovlivňující spektroskopické vlastnosti. Byly také ověřovány dihedralní úhly u karboxylových substituentů (označeny  $\gamma$  a  $\delta$ ), kde bylo z optimalizací zjištěno, že nejnižší energii vykazuje molekula, když jsou tyto karboxylové dihedralní úhly v polohách  $180^\circ$  pro oba substituenty (tzn. směřují směrem vně od středního thiofenového jádra) (Obrázek 32). Nicméně existovaly ještě dvě polohy těchto dihedralních úhlů a sice v polohách  $0^\circ - 0^\circ$  a  $0^\circ - 180^\circ$ . U těchto poloh však bylo výpočty zjištěno, že se jedná pouze o lokální minima a jejich energie je vyšší než v poloze  $180^\circ - 180^\circ$  jako na obrázku 32. Nadále byly proto optimalizace spouštěny z této hodnoty karboxylových dihedralních úhlů, které byly v průběhu výpočtu mírně dooptimalizovány (vlivem natočení thiofenových cyklů).

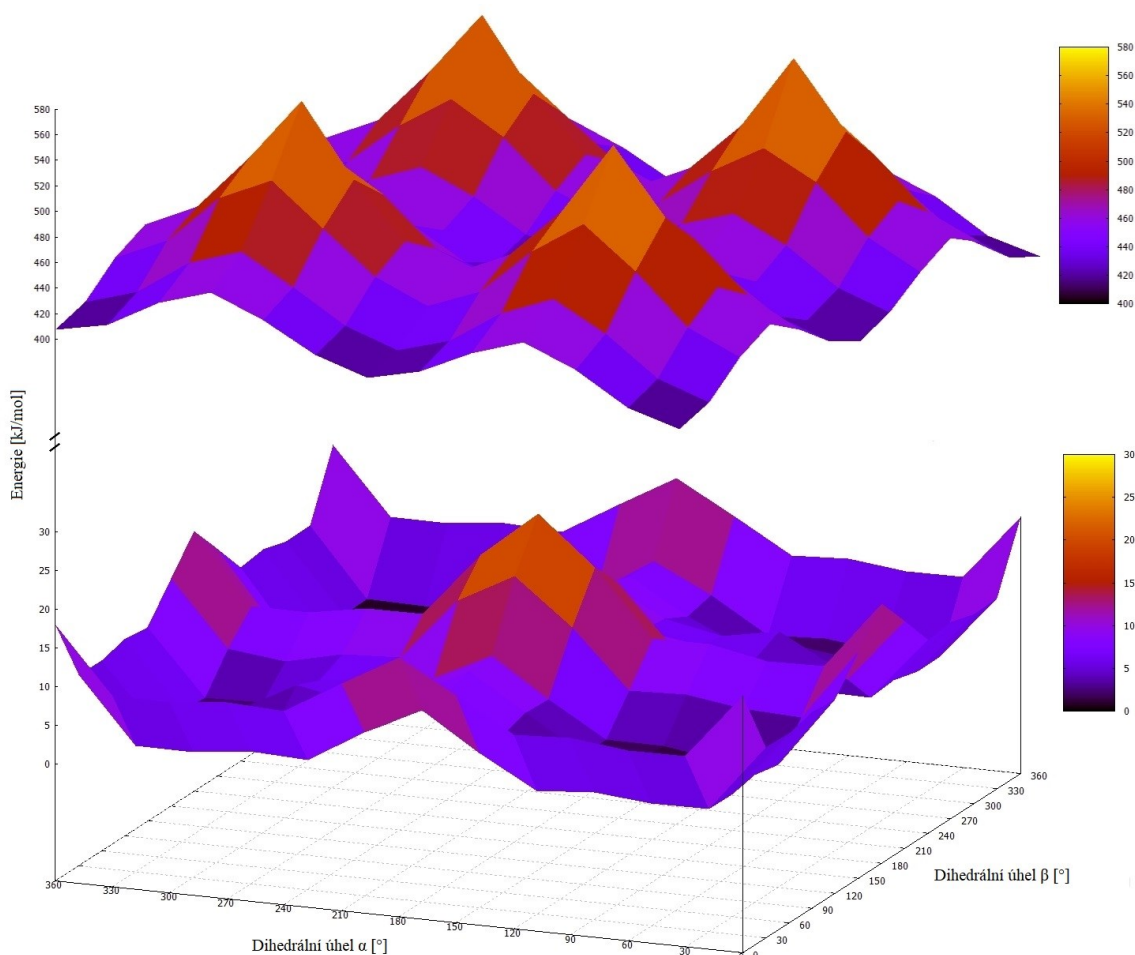


Obrázek 32: Karboxylové dihedralní úhly v polohách  $180^\circ$

Další parametry, které byly ověřovány, byly dihedralní úhly methylových skupin a dihedralní úhly vodíků na methylové skupině. U obou těchto dihedralních úhlů bylo

zjištěno, že jsou závislé na uspořádání zbytku molekuly a hodnoty těchto dihedralních úhlů tak byly při výpočtech ponechány volně optimalizaci.

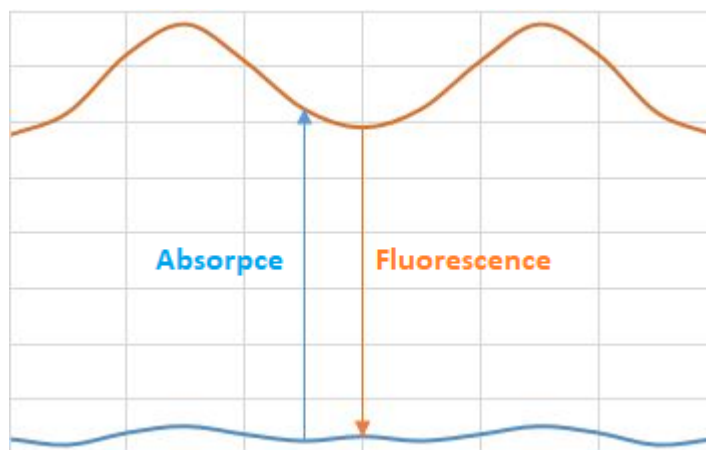
Po stanovení nezávislých parametrů byla vypočítána celková PES tak, že se hodnoty obou dihedralních úhlů mezi thiofenovými heterocykly měnily od  $0^\circ$  do  $360^\circ$  po kroku  $30^\circ$  a v každé kombinaci těchto dvou poloh byla vypočítána optimalizovaná potenciální energie molekuly. Pomocí metody HF byla takto vypočtena PES základního stavu a pomocí metody CIS byla vypočtena PES pro první excitovaný stav (Obrázek 33).



Obrázek 33: Hyperplochy potenciální energie zjednodušeného terthiofenu v základním stavu metodou HF (dolní) a prvním excitovaném stavu metodou CIS (horní). Škály energie pro jednotlivé stavy jsou různé vzhledem k rozdílu jejich maxim a minim.

Z obrázku 33 je patrné, že u prvního excitovaného stavu  $S_1$  jsou energetické bariéry mezi jednotlivými konfiguracemi výrazně vyšší ( $180 \text{ kJ/mol}$ ) než u stavu základního  $S_0$  ( $30 \text{ kJ/mol}$ ). Také lze pozorovat, že nejstabilnější konformace základního stavu (minimální hodnoty energií) existují při hodnotách obou dihedralních úhlů  $60^\circ$  či  $300^\circ$  (neboli  $-60^\circ$ ), naopak při hodnotách  $180^\circ$  a  $0^\circ$  má hyperplocha maxima. V excitovaném stavu jsou naopak

minima posunuta na hodnoty dihedrálních úhlů  $180^\circ$  a  $0^\circ$  a maxima se vyskytují při  $60^\circ$ . Členitost PES u 1. excitovaného stavu je výrazně vyšší a energetické bariéry tudíž nedovolí tak jednoduchý přechod mezi jednotlivými minimy. Pro zobrazení členitosti byl proveden řez hyperplochou protínající hlavní maxima a minima jak pro stav  $S_0$ , tak pro stav  $S_1$  (Obrázek 34).



Obrázek 34: Řez hyperplochou potenciální energie zjednodušeného terthiofenu pro stav  $S_0$  (modrá křivka) a stav  $S_1$  (oranžová křivka) s vyznačenými důležitými přechody

Mezi těmito přechody byla v souladu s Franck-Condonovým principem odhadnuta velikost absorpce do stavu  $S_1$  (obecně však molekula absorbuje i do vyšších excitovaných stavů, avšak zde je nejvyšší hodnota tzv. „oscillator strength“, neboli pravděpodobnost absorpce nebo emise elektromagnetického záření při přechodu mezi energetickými hladinami) a hodnota emise (fluorescence) ze stavu  $S_1$  do stavu  $S_0$  (Tabulka 5). Rovnicemi lze zapsat výpočet absorpční energie:

$$E_{ABS} = E_{EXC_{ZS}} - E_{MIN_{ZS}} \quad (53)$$

a výpočet emisní energie:

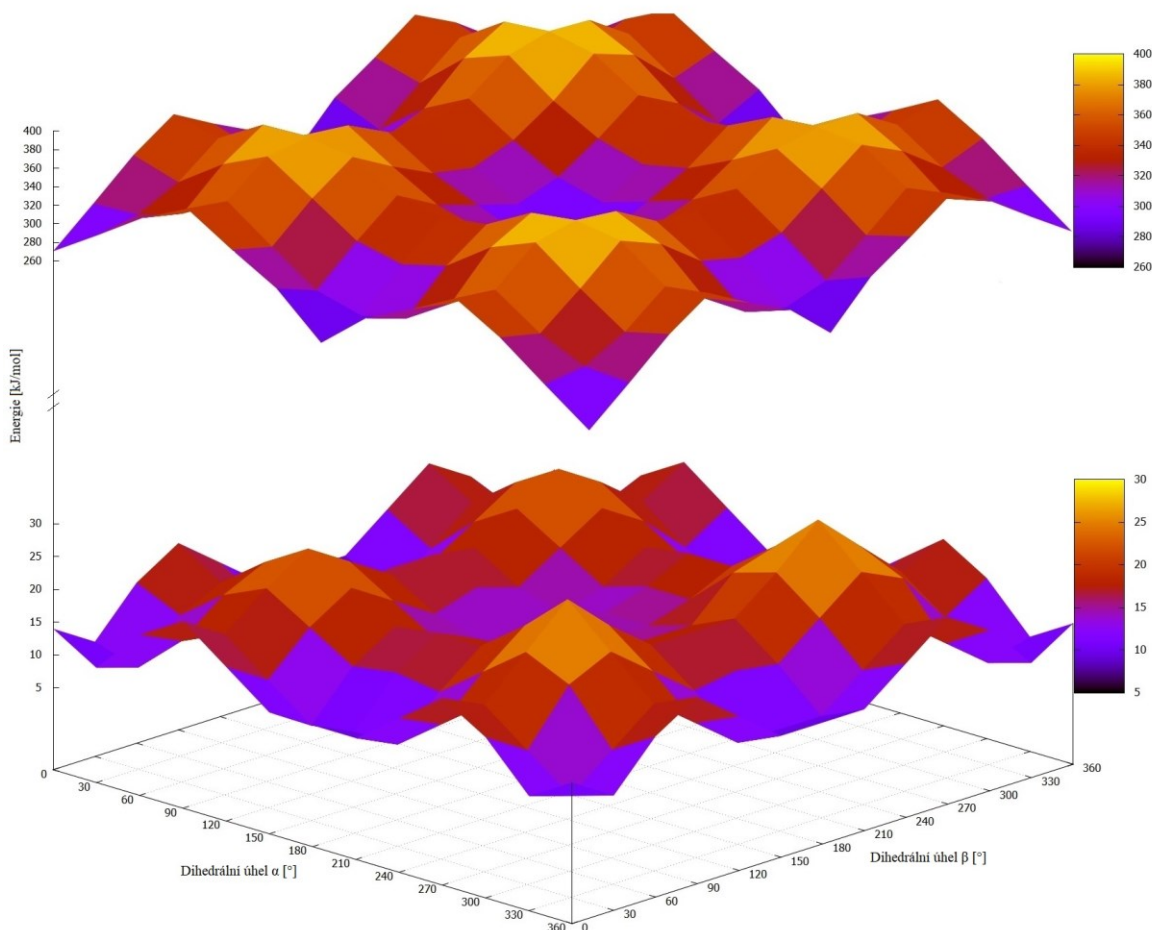
$$E_{EMS} = E_{MIN_{ES}} - E_{ZS_{EXC}} \quad (54)$$

Tabulka 5: Hodnoty absorpce a emise záření vypočtené metodou HF a CIS

	E [Hartree]	$\lambda$ [nm]
<b>absorpce</b>	0,1906	239
<b>emise (fluorescence)</b>	0,1484	307

Odhad vlnové délky absorbovaného záření dává 239 nm a hodnota emise z nalezené konfigurace s nejnižší energií stavu  $S_1$  vyšla 307 nm. Energie jsou oproti experimentu zjevně nadhodnoceny (vlnové délky jsou kratší), přičemž jde o obvyklou chybu metod HF a CIS.

Následně byly tyto hyperplochy potenciální energie zpřesněny metodami kvantové chemie (DFT/TD-DFT) zahrnujícími část korelační energie, aby bylo dosaženo přesnějších výsledků, a ještě většího přiblížení k experimentálním údajům. Pro zpřesnění PES základního stavu byla zvolena metoda DFT a pro zpřesnění PES stavu 1. excitovaného metoda TD-DFT (Obrázek 35).



Obrázek 35: Hyperplochy potenciální energie zjednodušeného terthiofenu v základním stavu metodou DFT (dolní) a prvním excitovaném stavu metodou TD-DFT (horní). Škály energie pro jednotlivé stavy jsou různé vzhledem k rozdílu jejich maxim a minim.

Z výpočtů vyplývá, že nejstabilnější konformace základního stavu  $S_0$  existují při hodnotách dihedrálních úhlů  $30^\circ$  a  $180^\circ$ , naopak při hodnotách  $90^\circ$  či  $270^\circ$  (neboli  $-90^\circ$ ) má hyperplocha maxima. V excitovaném stavu jsou rozdíly mezi maximy a minimy výrazně vyšší a nacházejí se v přibližně stejných geometriích dihedrálních úhlů (na rozdíl od předchozích výpočtů HF a CIS). Minimum je však ve stavu  $S_1$  posunuto na hodnotu  $0^\circ$  na rozdíl od stavu  $S_0$ , kde toto minimum je při hodnotě dihedrálních úhlů  $30^\circ$ . Rozdíl ve tvaru hyperploch spočítaných oběma metodami spočívá v zahrnutí části korelační energie metodami DFT/TD-DFT oproti nekorelovaným HF/CIS. U základního stavu je tento projev

opticky výraznější, což je ale dáno zejména nižšími rozdíly maxim a minim jeho hyperplochy.

Po tomto zpřesnění byla opět vypočítána absorpční a emisní energie (Tabulka 6).

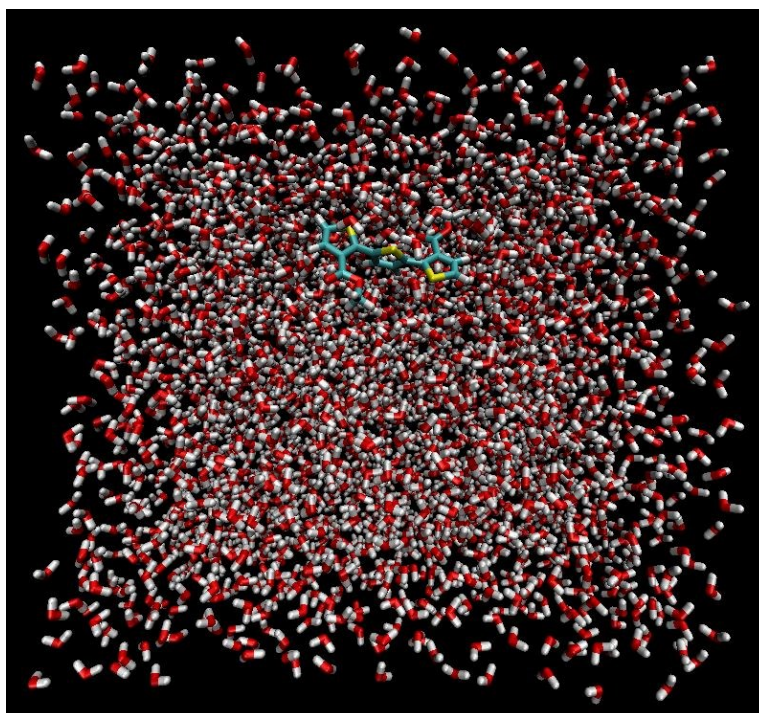
Tabulka 6: Hodnoty absorpce a emise záření vypočtené metodou DFT a TD-DFT

	E [Hartree]	$\lambda$ [nm]
absorpce	0,1122	409
emise (fluorescence)	0,0922	498

Zde vlnová délka absorbovaného záření vyšla 409 nm a emise záření vyšla 498 nm. Hodnoty vlnových délek jsou oproti prvnímu odhadu metodou HF a CIS téměř v souladu s experimentem (Obrázek 27, 28). Odchytky od reálného experimentu jsou způsobeny tím, že do výpočtu nejsou zahrnuty vibrační stavy molekul, a také je při výpočtech uvažována izolovaná molekula ve vakuu za absolutní nuly.

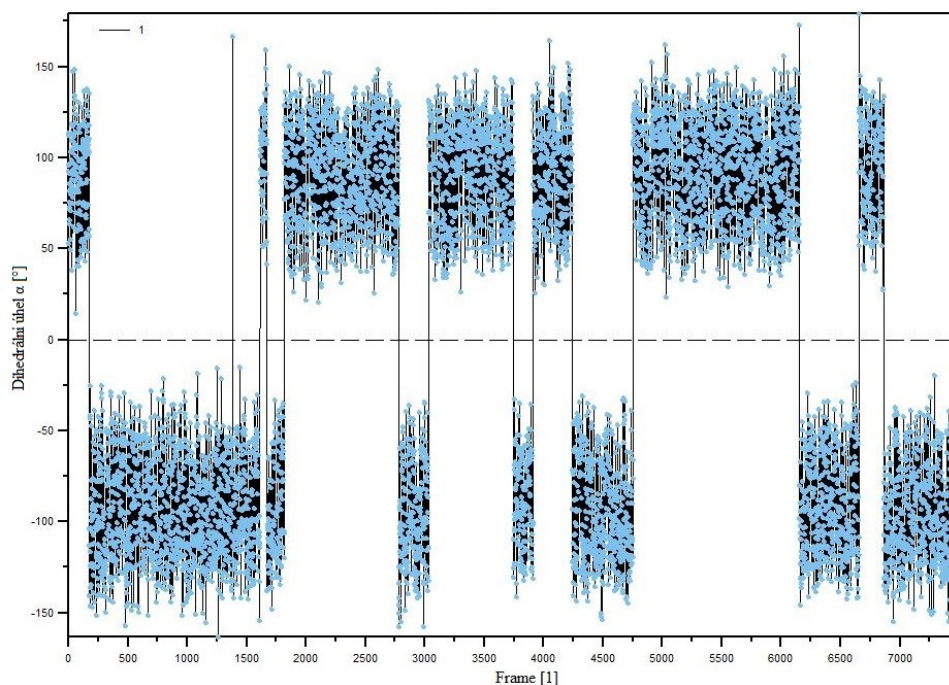
## 10.2 Molekula ve vodném prostředí

Po vytvoření silového pole pro zjednodušený a kompletní terthiofen programem CHARMM-GUI bylo nutné obalit je molekulami vody (solvatovat), aby bylo možné simulovat chování těchto látek ve vodném prostředí. Solvatace proběhla v programu VMD (obalí látku molekulami vody) a velikost hrany vytvořené krychle byla nastavena na cca 50 Å pro periodické okrajové podmínky (Obrázek 36).

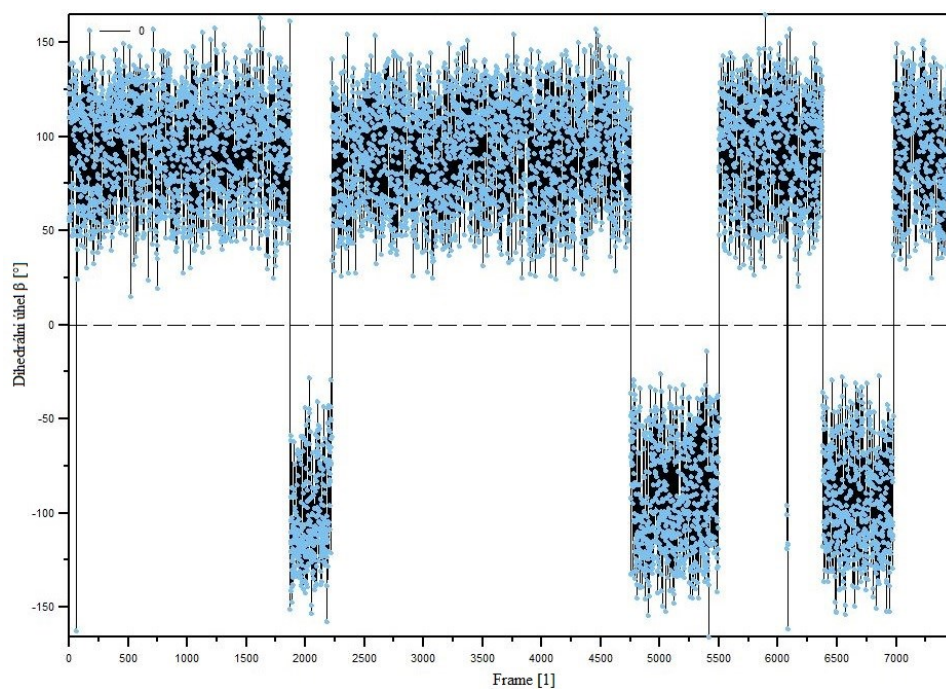


Obrázek 36: Solvatace zjednodušeného terthiofenu molekulami vody

Poté byla spuštěna simulace základního stavu  $S_0$  obou molekul ve vodném prostředí. Bylo zjištěno, že dihedralní úhly  $\alpha$  a  $\beta$  jak zjednodušeného, tak kompletního terthiofenu ve vodě oscilují kolem hodnot  $90^\circ$  a  $(-90)^\circ$  (Obrázek 37, 38) v intervalu cca od  $50^\circ$  do  $140^\circ$  a stejně tak u záporně vzatých úhlů  $(-50)^\circ$  do  $(-140)^\circ$ .

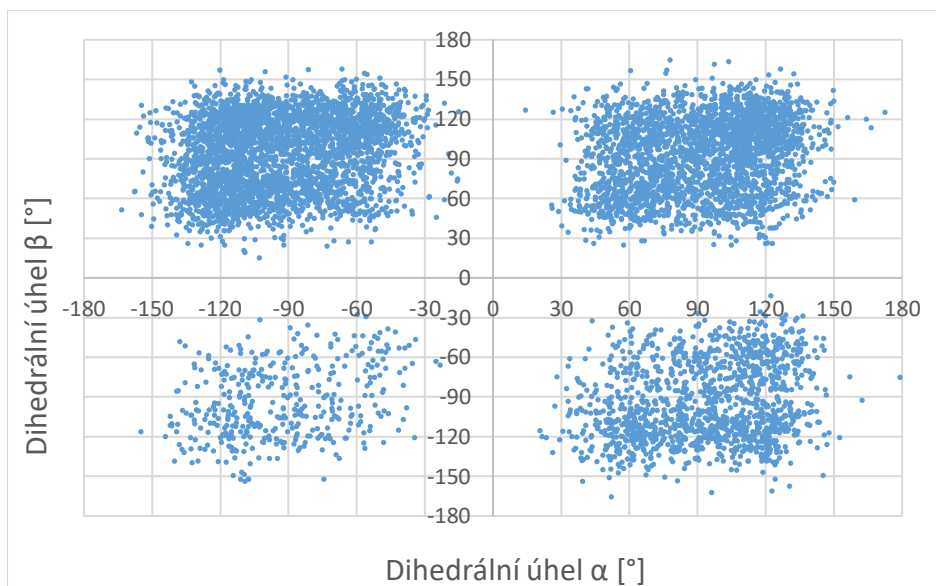


Obrázek 37: Oscilace dihedralního úhlu  $\alpha$  při simulaci zjednodušeného terthiofenu v základním stavu  $S_0$

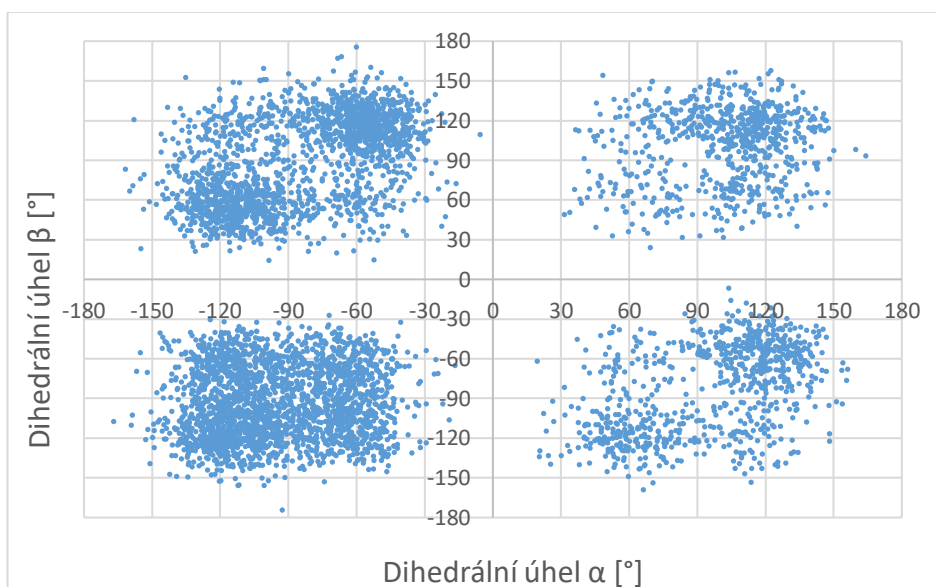


Obrázek 38: Oscilace dihedralního úhlu  $\beta$  při simulaci zjednodušeného terthiofenu v základním stavu  $S_0$

Z těchto závislostí byl sestrojen diagram vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$ , aby bylo možné zjistit nejčastěji zastoupené konfigurace zjednodušeného terthiofenu (Obrázek 39) a kompletního terthiofenu (Obrázek 40) ve vodě.



Obrázek 39: Diagram vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  pro zjednodušený terthiofen ve vodě ve stavu  $S_0$ . Každý bod reprezentuje jeden časový snímek simulace (stejně i v dalších analogických grafech).



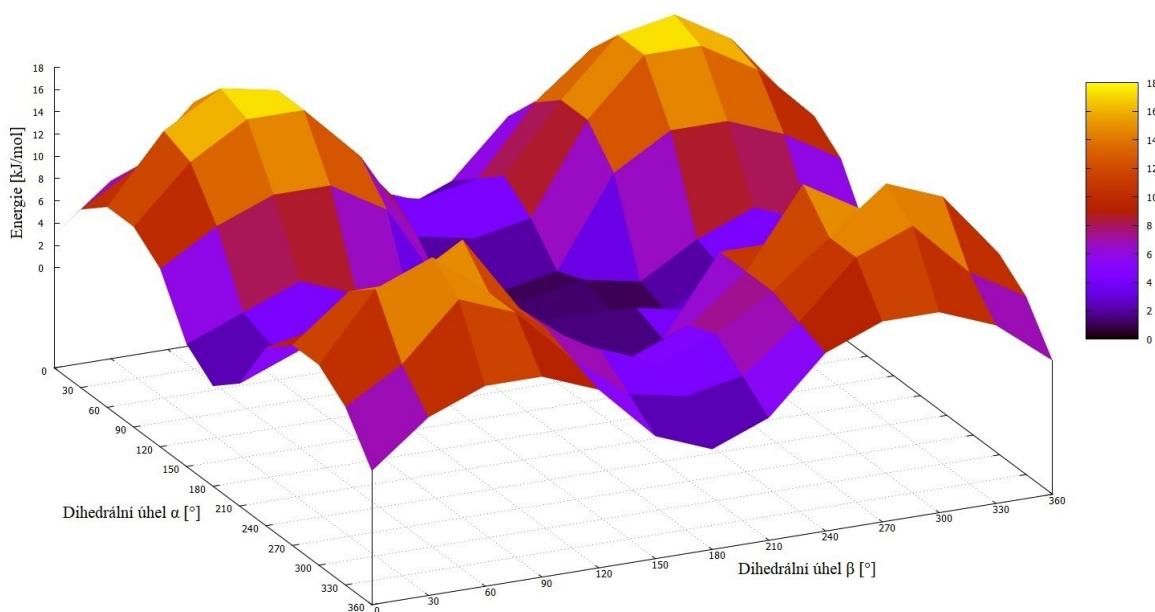
Obrázek 40: Diagram vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  pro kompletní terthiofen ve vodě ve stavu  $S_0$

Tím bylo zjištěno, že se v každém ze čtyř kvadrantů tvořených dihedrálními úhly vyskytují 4 shluky nejčastěji zastoupených konfigurací obou molekul. Pro zjednodušený terthiofen se však nejčastěji vyskytovala molekula v 1. kvadrantu (oba dihedrální úhly kladné) a ve 2. kvadrantu, kdy dihedrální úhel  $\alpha$  je kladný a  $\beta$  záporný (Obrázek 39). Pro kompletní



terthiofen byly nejčastěji zastoupeny konfigurace ve 2. a 3. kvadrantu (kde jsou oba dihedrální úhly záporné). Nicméně se zdá, že kdyby se simulace nechala běžet po delší dobu, zastoupení v symetricky ekvivalentních polohách by se téměř vyrovnalo. V našich simulacích byla simulace základního stavu zjednodušeného terthiofenu optimalizována do času cca 133 ns a pro kompletní terthiofen byla simulace optimalizována do času cca 117 ns. Získané výsledky byly zajímavé z toho důvodu, že právě v polohách dihedrálních úhlů  $90^\circ$  či  $270^\circ$  vykazovala PES z dřívějších výpočtů molekuly ve vakuu maxima. Naopak při simulaci molekuly ve vodě však zde existují minima, jelikož se zde molekula nejčastěji vyskytuje.

Pro ověření správnosti prováděných simulací základního stavu  $S_0$  byl porovnán klasický potenciál (vytvořený pomocí CHARMM-GUI), resp. jeho část složená z elektrostatického potenciálu (parciální náboje) a LJ potenciálu na jednotlivých atomech uvedených v příloze P I (pro zjednodušený terthiofen) a P II (pro kompletní terthiofen) a potenciálu zkoumaných dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  (Obrázek 41) s potenciálem spočítaným kvantověchemickou metodou DFT.

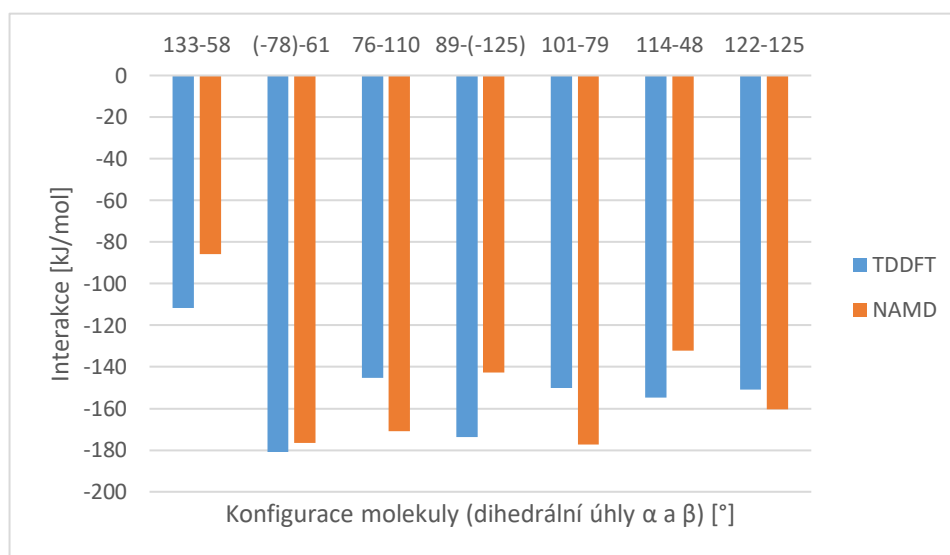


Obrázek 41: Klasický potenciál základního stavu  $S_0$  pro zjednodušený terthiofen

Ukázalo se, že použitý klasický potenciál je (až na aditivní konstantu danou růzností energetické nuly obou výpočtů) téměř v souladu s kvantovým potenciálem  $S_0$ , což nás opravňuje k jeho použití pro simulace základního stavu molekuly. Trendy jsou zhruba stejné jako u výpočtů PES metodou DFT (Obrázek 35), akorát klasická varianta potenciálu nezohledňuje minima u  $30^\circ$ . Naopak je ve shodě i to, že pro dihedrální úhel  $\alpha$   $180^\circ$  je

potenciál podstatně mělčí než pro jiné hodnoty dihedrálního úhlu  $\beta$ . U porovnávaných PES je rozdíl mezi minimem u  $180^\circ$  a maximy u cca  $90^\circ$  kolem 11-15 kJ/mol. Dále je také vidět, že ani kvantový ani klasický potenciál nemají minimum u  $90^\circ$  či  $270^\circ$ , a přesto se tam simulované systémy nejčastěji vyskytují. Z toho důvodu to musí být dáno jenom interakcí molekuly s vodou v součinnosti s tím, že výška energetických bariér daných klasickým potenciálem je velmi nízká. Thiofenové heterocykly se tudíž protáčejí jen s malým odporem a konformaci molekuly definuje především vazba na vodu. U interakcí s okolním solventem jsme se však u základního stavu  $S_0$  spolehli na dlouhodobou zkušenost uloženou právě v CHARMM-GUI (na základě toho, že i klasický potenciál byl v dobré shodě s kvantovým potenciálem).

Pro simulování 1. excitovaného stavu  $S_1$ , což bylo potřeba pro interpretaci fluorescenčního spektra molekul ve vodném prostředí, byly vytvořené konfigurace ze simulací porovnávány právě z hlediska výše popsané interakce mezi terthiofenem a vodou vypočítanou jak klasicky (NAMD), tak kvantově (TD-DFT) (Obrázek 42).

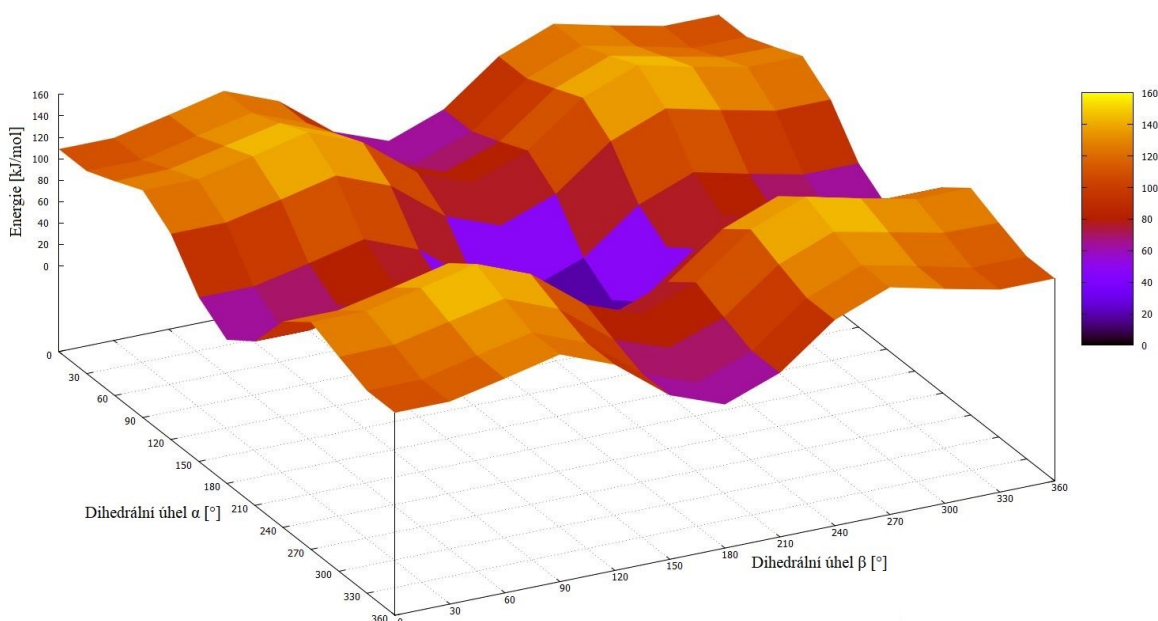


Obrázek 42: Porovnání klasické (NAMD – oranžová) a kvantové (TDDFT – modrá) interakce mezi zjednodušeným terthiofenem a vodou po optimalizaci

Za výchozí stav byl zvolen již vytvořený potenciál základního stavu, v němž se však interakce molekula-voda značně odlišovala od interakce vypočtené kvantově pro 1. excitovaný stav, proto bylo nutné složky klasického potenciálu optimalizovat tak, aby bylo dosaženo co nejlepší shody klasicky a kvantově (TD-DFT) spočítané hodnoty. Optimalizace spočívala v modifikaci parciálních nábojů na atomech, naopak LJ konstanty zůstaly na svých původních hodnotách ze stavu základního, jelikož jejich příspěvek k celkové interakci

molekula-voda byl velmi malý. Vzhledem k symetrii molekuly bylo nutné optimalizovat 16 proměnných (molekula zjednodušeného terthiofenu má 35 atomů) pro parciální náboje. Optimalizace byla prováděna metodou popsanou v podkapitole 8.3 do dosažení konvergenčního kritéria 0,01.

Po optimalizaci parciálních nábojů (viz příloha P I a P II) bylo také nutné optimalizovat potenciál dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  (Obrázek 43) pomocí klasických modelových funkcí využívaných v silových polích používaných programem NAMD tak, aby v součtu s elektrostatickým a LJ potenciálem (nevazebné interakce viz obrázek 45) byl schopen co nejlépe reprodukovat potenciál samotné molekuly zjednodušeného terthiofenu.

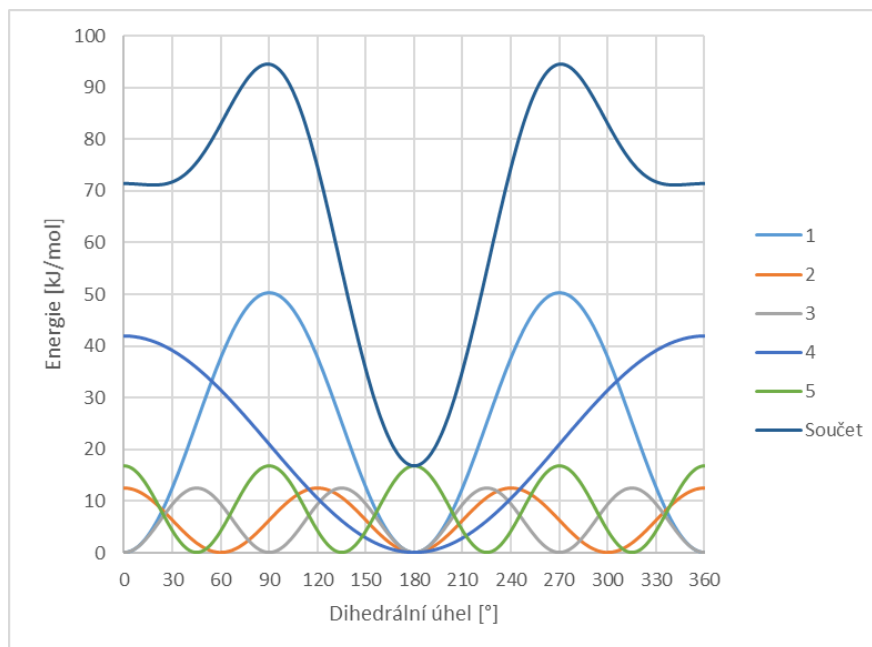


Obrázek 43: Potenciál dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  optimalizovaný pro 1. excitovaný stav zjednodušeného terthiofenu

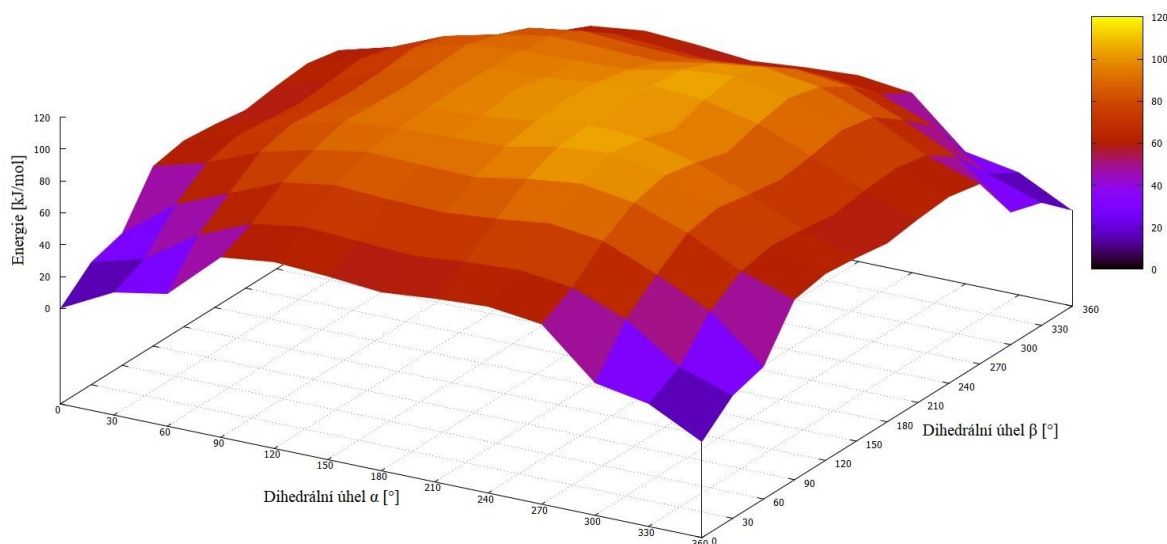
Tento potenciál vyjádřený třetím členem v rovnici (36), byl složen z pěti klasických modelových funkcí (Obrázek 44) určenými parametry viz tabulka 7.

Tabulka 7: Parametry klasických modelových funkcí

	1	2	3	4	5
$k$	6	1,5	1,5	5	2
$n_i$	2	3	4	1	4
$\delta_i$	180	0	180	0	0

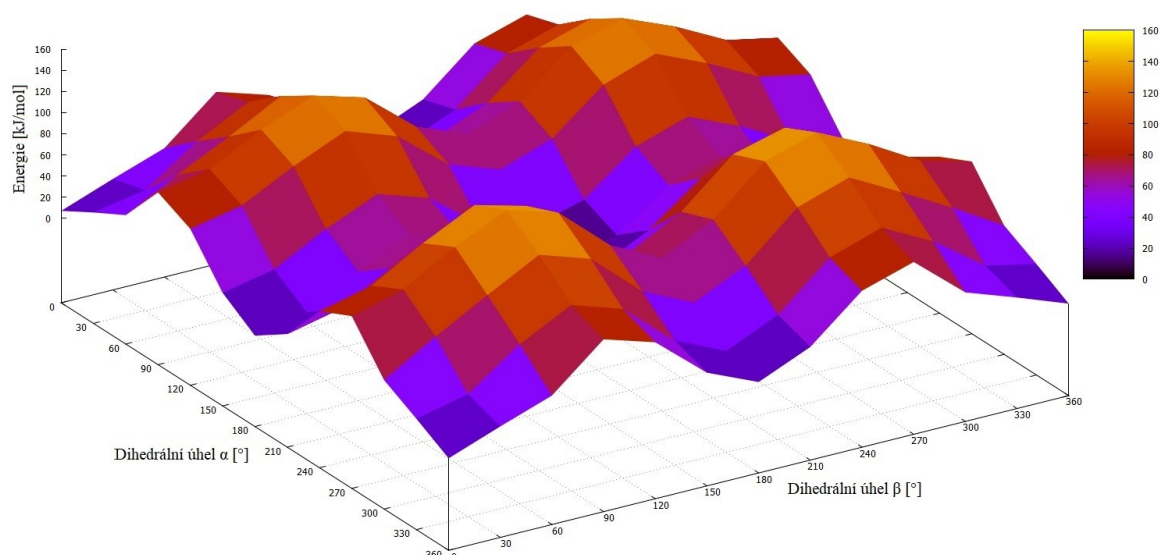


Obrázek 44: Klasické modelové funkce pro sestavení potenciálu dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$



Obrázek 45: Potenciál ne vazebných interakcí spočtený s optimalizovanými parciálními náboji zjednodušeného terthiofenu

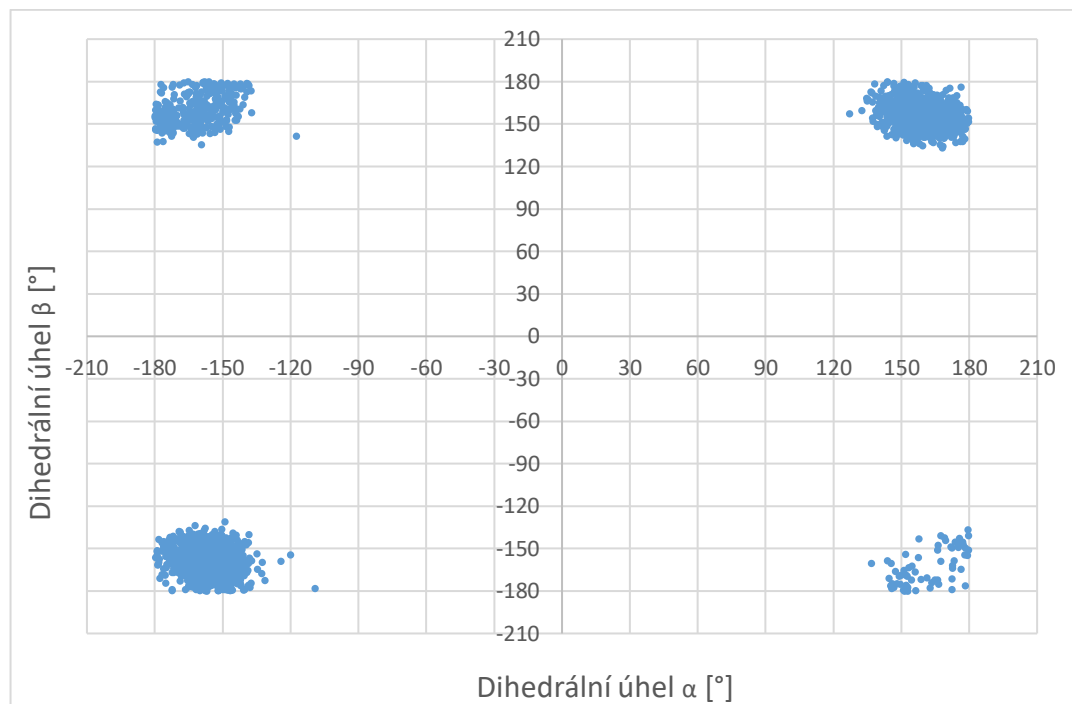
Sečtením těchto dvou potenciálů vznikne celkový potenciál molekuly optimalizované pro simulace 1. excitovaného stavu. Optimalizace spočívala opět v hledání co možná největší shody mezi celkovým klasickým (Obrázek 46) a kvantovým potenciálem molekuly z metody TD-DFT (Obrázek 35).



Obrázek 46: Klasický potenciál 1. excitovaného stavu  $S_1$  pro zjednodušený terthiofen

Po těchto optimalizacích je pak celkový klasický potenciál stavu  $S_1$  spočtený pro samotný zjednodušený terthiofen téměř ve shodě s kvantovým potenciálem TD-DFT, až na hlubší minimum v poloze dihedrálních úhlů  $180^\circ - 180^\circ$  u klasického potenciálu.

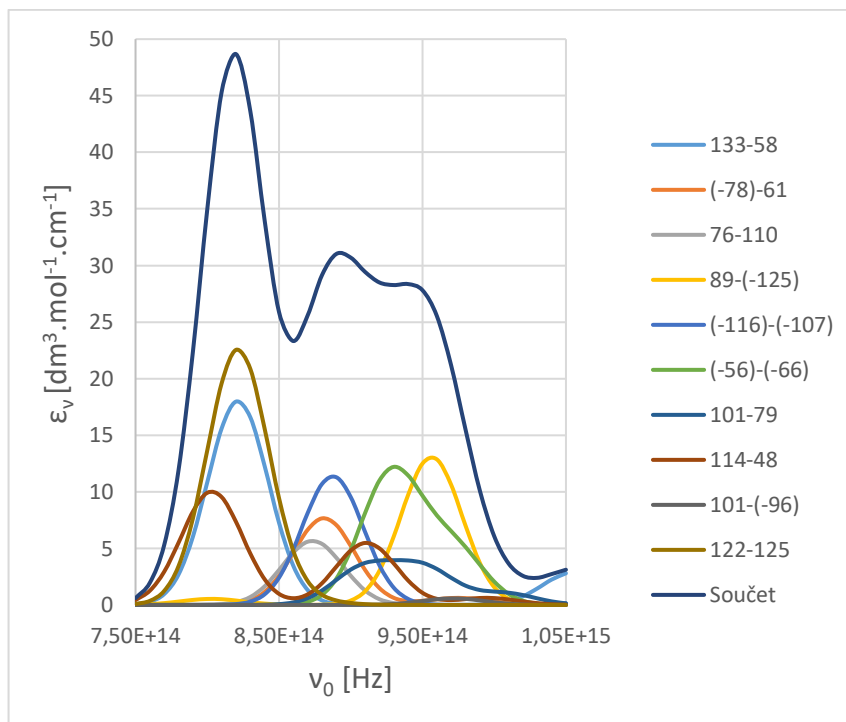
Hodnoty optimalizovaných parciálních nábojů a dihedrálních potenciálů byly převedeny do vstupních souborů pro simulace NAMD („psf“ a „prm“) jak pro zjednodušený, tak i pro kompletní terthiofen. Takto byly spuštěny nové simulace obou terthiofenů, avšak z důvodu vysokých energetických bariér byly simulace startovány ze tří vstupních konfigurací dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  ( $180^\circ - 180^\circ$ ,  $0^\circ - 180^\circ$  a  $0^\circ - 0^\circ$ ), aby se molekula mohla přesunout i do těchto minim). Bylo zjištěno, že u všech případů molekula postupně přejde do minima kolem oblasti  $180^\circ - 180^\circ$ , přičemž přednostně zastoupené konfigurace jsou znázorněny v diagramu vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  (Obrázek 47).



Obrázek 47: Diagram vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  pro zjednodušený terthiofen ve vodě ve stavu  $S_1$

Simulace byly pro všechny varianty terthiofenu (zjednodušený – spuštěný z výše zmíněných konfigurací dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  a kompletní) optimalizovány 9 ns a všechny dospěly do přibližně stejných konfigurací dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  s přednostním zastoupením  $155^\circ$  a  $(-155)^\circ$  jako na obrázku 47.

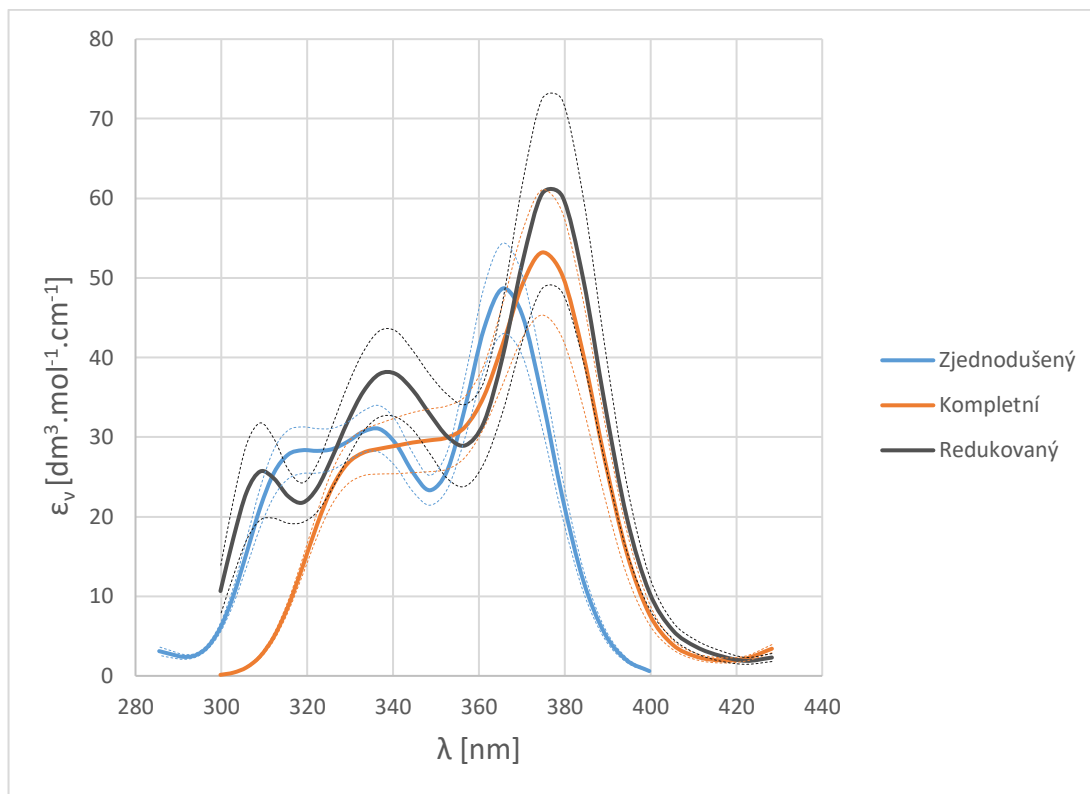
Absorpční spektrum dané molekuly bylo konstruováno z Gaussových křivek (viz podkapitola 9.1: Výpočty absorpčních spekter) stanovených pro všechny konfigurace (10 pro každou variantu). Gaussovy křivky byly vytvořeny pro všechny přechody, které měly OS vyšší než 0,01 (Obrázek 48). Jednalo se o náhodný výběr konfigurací, který odpovídá četnosti jejich výskytu v simulaci terthiofenu dle diagramu vzájemné závislosti dihedrálních úhlů  $\alpha$  a  $\beta$  (Obrázek 39, 40) obklopených molekulami vody do vzdálenosti cca 4 Å.



Obrázek 48: Skládání Gaussových křivek pro interpretaci absorpčního spektra zjednodušeného terthiofenu

Pro Gaussovy křivky byla použita pološířka píku  $5 \cdot 10^{13}$  Hz a součet všech takto konstruovaných křivek představuje výsledné absorpční spektrum zjednodušeného terthiofenu (závislost absorpčního koeficientu na frekvenci). Integrál absorpčního koeficient byl počítán dle rovnice (45) a zjištěná plocha pod píkem byla použita na konstrukci Gaussových křivek.

Totéž bylo vypočítáno také pro kompletní terthiofen a tzv. redukovaný terthiofen (viz příloha P IV), což je kompletní terthiofen se zkrácenými oligoethylenoxidovými substituenty do podoby zjednodušeného terthiofenu, avšak ve stejných polohách hlavní molekuly i molekul vody, jak vyšlo ze simulací kompletního terthiofenu (pro zmenšení výpočetní náročnosti). Pro všechny tyto varianty bylo vypočítáno absorpční spektrum a jeho směrodatné odchylky (Obrázek 49).

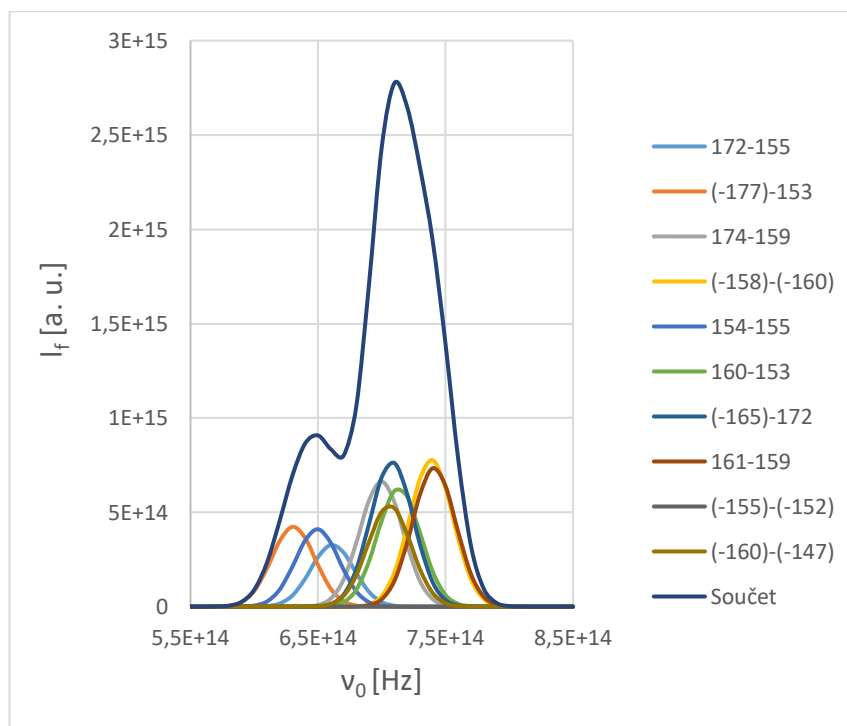


Obrázek 49: Absorpční spektra pro zjednodušený (modrá), kompletní (oranžová) a redukovaný (šedá) terthiofen. Čárkované čáry příslušné barvy představují směrodatnou odchylku absorpčního koeficientu.

Absorpční spektrum látky pro zjednodušený terthiofen vyšlo kvalitativně podobně jako pro terthiofen kompletní a redukovaný, s maximem absorpce při vlnové délce cca 370 nm. Polohy absorpčních pásů se však mírně lišily. Pro zjednodušený terthiofen se maximum hlavního píku vyskytovalo při vlnové délce 365 nm, u kompletního terthiofenu i jeho zjednodušené varianty se toto maximum posunulo k 375 nm. Směrodatná odchylka absorpčního koeficientu sice není zanedbatelně malá, zejména z důvodu nízkého počtu vybraných konfigurací pro kvantové výpočty, přesto však nepřináší zásadní nejistotu pro interpretaci tvaru spektra. Porovnáním s naměřeným spektrem (Obrázek 27, modrá křivka) je možné usuzovat na téměř přesnou shodu s experimentálně změřeným absorpčním spektrem pro tuto látku ve vodě. Pokles absorpčního koeficientu od maxima směrem k vlnové délce 300 nm je rovněž v přibližné shodě s experimentem, vypočtené spektrum je však členitější a ve všech variantách vykazuje vedlejší pík s maximem v oblasti 330-340 nm. Tento pík sice v experimentálním spektru není tak zřetelný, ale jeho přítomnost lze předpokládat vzhledem k nesymetrii spektrálního pásu kolem svého maxima, kdy pokles na straně kratších vlnových délek je pozvolnější než na straně opačné. Tento nesoulad je pravděpodobným důsledkem výpočetních aproximací včetně nižšího počtu konfigurací,

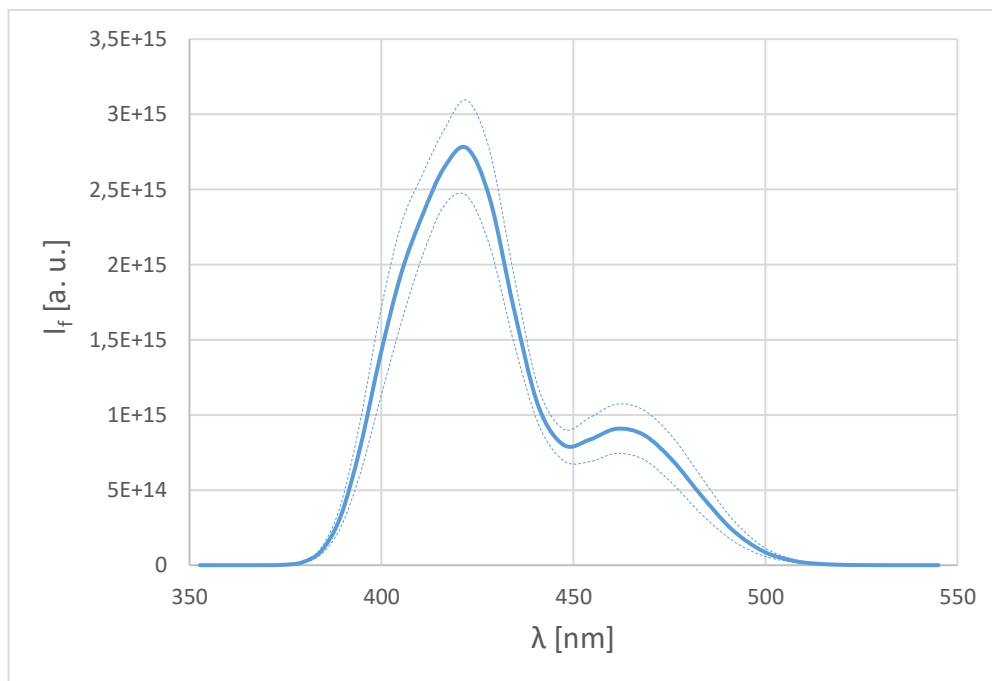


z nichž bylo spektrum konstruováno, přesto lze konstatovat dobrou shodu teorie s experimentem. Pík, který se v experimentálním spektru vyskytuje pod 300 nm (zobrazena je jen jeho část), již není ve vypočteném spektru zachycen, jelikož jsme nepočítali absorpci do tak vysokých excitovaných stavů, kde navíc může být výpočet i méně přesný. Tato oblast navíc nebyla primárně předmětem našeho zájmu. Široký pík, který lze experimentálně pozorovat v oblasti vyšších vlnových délek nad 430 nm, může být způsoben přítomností organizované struktury slupky částic, kterou v našich současných výpočtech nejsme schopni postihnout. Jeho značná šířka může být dána nejen samotnou absorpcí, ale i rozptylem světla. U výpočtů fluorescenčních emisních spekter bylo postupováno obdobně jako u spekter absorpčních. Pro výpočty bylo opět použito 10 konfigurací pro všechny zavedené varianty molekuly terthiofenu obklopených do cca 4 Å molekulami vody. I zde byla pro každou konfiguraci sestrojena Gaussova křivka (viz podkapitola 9.2: Výpočty fluorescenčních emisních spekter), jejichž součtem vzniklo výsledné spektrum (Obrázek 50).



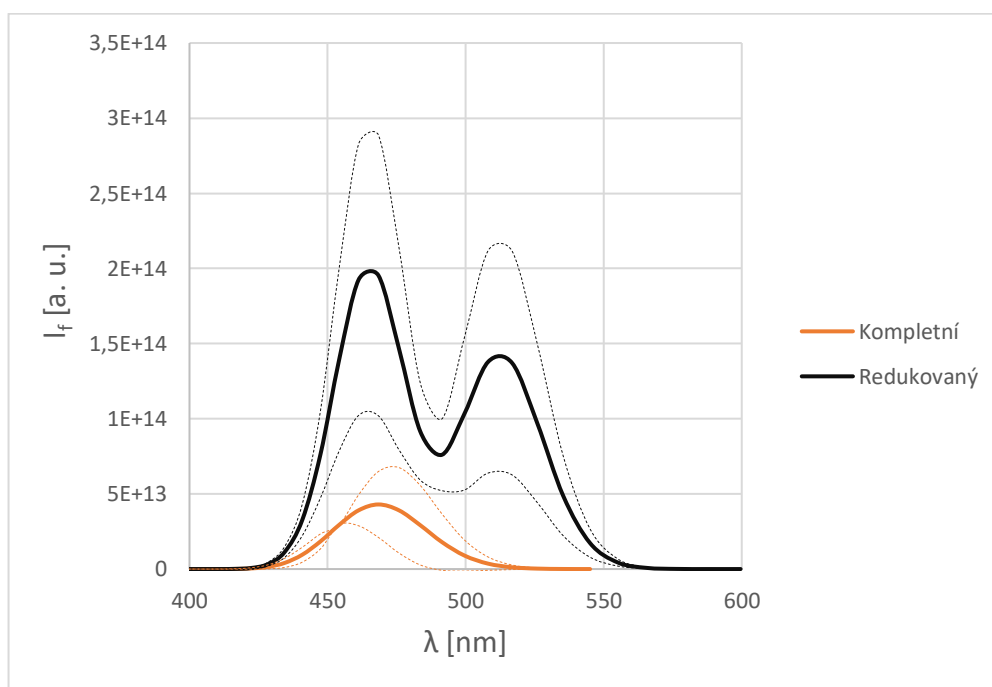
Obrázek 50: Skládání Gaussových křivek pro interpretaci emisního spektra zjednodušeného terthiofenu

Pro Gaussovy křivky byla použita pološířka píku  $4 \cdot 10^{13}$  Hz a jelikož plocha píku  $S$  byla přímo úměrná Einsteinova koeficientu pro spontánní emisi  $A_{21}$  (rovnice 48) a oscilátorové síle  $f$  (rovnice 45), byla stanovena jako  $S = \nu^2 f$ . Výsledné spektrum bylo znázorněno jako závislost relativní intenzity fluorescence na vlnové délce (Obrázek 51).



Obrázek 51: Emisní spektrum pro zjednodušený terthiofen

Následně bylo totéž vypočítáno pro kompletní a redukovaný terthiofen (skládání Gaussových křivek viz příloha P IV) a ke každému spektru byla také spočítána směrodatná odchylka intenzity fluorescence (Obrázek 52).

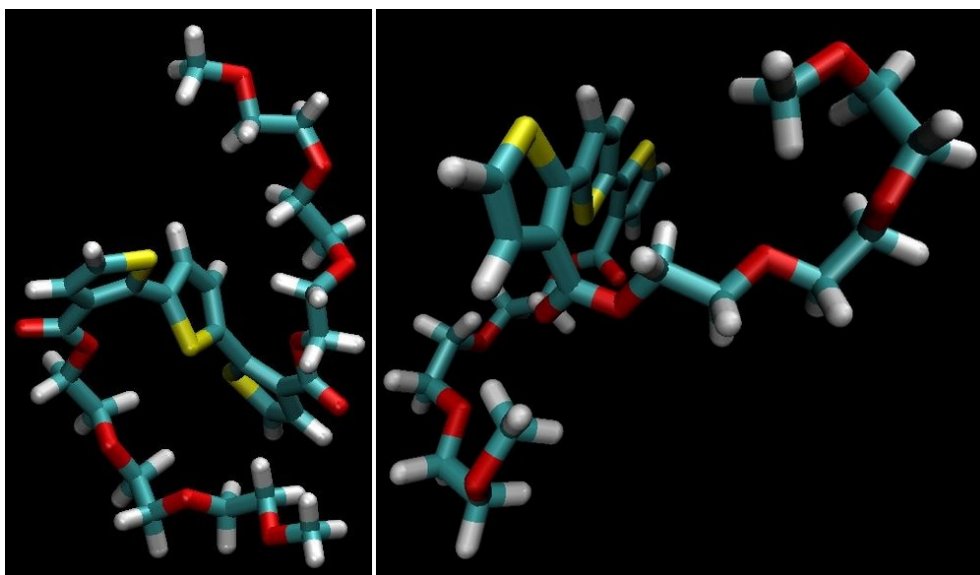


Obrázek 52: Emisní spektra kompletního (oranžová) a redukovaného (šedá) terthiofenu

Spektrum pro zjednodušený terthiofen nebylo při porovnání s naměřeným spektrem (Obrázek 28) v příliš velkém souladu. Spektrum však nebylo měřeno pro stejnou látku, nýbrž

jen pro terthiofen kompletní s oligoethylenoxidovými substituenty. Naopak spektra kompletního a redukovaného terthiofenu dávají, navzdory malému počtu hodnot, u nichž byla oscilátorová síla nenulová (pouze 2 u kompletního a 4 u redukovaného), výsledky v dobré shodě s experimentem, avšak s relativně širokým intervalem spolehlivosti kolem vypočítaných hodnot. U těchto spekter látka již fluoreskuje v oblasti vlnových délek 450-550 nm, přičemž u redukovaného terthiofenu jsou jako při experimentu dvě maxima píků (jedno při cca 465 nm a druhé při cca 515 nm). U kompletního terthiofenu se však vyskytuje pouze pík u kratších vlnových délek.

Přestože samy řetězce substituentů neposkytují fluorescenci v relevantních oblastech vlnových délek, je z provedených výpočtů zřejmé, že jejich přítomnost má na tvar fluorescenčních spekter významný vliv, v menší míře pozorovatelný i u spekter absorpčních. Důvodem je pravděpodobně častý výskyt těchto řetězců v bezprostřední blízkosti thiofenových jader, jak lze pozorovat v průběhu MD simulace (Obrázek 53).



Obrázek 53: Stáčení řetězců substituentů kolem thiofenových jader – příklady konformací pro základní stav (vlevo) a excitovaný stav (vpravo)

Interakce substituentů s terthiofenovým skeletem může mít sama za následek ovlivnění spektrálních vlastností látky, navíc v jejím důsledku dojde k vytlačení molekul vody, což je dalším příspěvkem k pozorovanému efektu. U zjednodušeného terthiofenu, který žádné flexibilní řetězce nemá, tento efekt nastat nemůže, terthiofenový skelet je tedy plně solvatován, což má pravděpodobně za následek přítomnost píku s maximem při 422 nm v emisním spektru. Za přítomnosti postranních řetězců však tento pík zcela zaniká a ve spektru zůstává pouze pík s maximem intenzity při 468 nm, který je podstatně bližší experimentálnímu emisnímu spektru naměřeným při excitaci v oblasti maxima absorpčního

spektra. Srovnání se spektry získanými při excitaci v oblasti nad 400 nm nemá smysl, protože v této oblasti má vypočtené absorpční spektrum prakticky nulovou intenzitu. Navíc je intenzita všech píků podstatně nižší než u zjednodušené molekuly terthiofenu. Z porovnání kompletního a redukovaného terthiofenu plyne, že skutečná přítomnost oligoethylenoxidových řetězců ve výpočtu metodou TD-DFT intenzitu píků ještě více snižuje. Naopak jejich nepřítomnost vede k výskytu píku s maximem při 517 nm, který ovšem může být zapříčiněn nepřirozeným uspořádáním molekul při kvantově-chemickém výpočtu. Vzhledem k tomu, že u kompletního i redukovaného terthiofenu bylo mezi 10 konfiguracemi nalezeno jen velmi málo přechodů s významnou oscilátorovou silou, bylo by vhodné provést výpočty u více konfigurací a najít více přechodů významně přispívajících k celkovému emisnímu spektru, což by přispělo k upřesnění jeho tvaru, a tím i ke snížení chyby výpočtu. V rámci této práce to však již z časových důvodů nebylo možné.

Konfokální fluorescenční mikroskopie (Obrázek 26) ukazuje, že molekuly kompletního terthiofenu tvoří ve vodě kulovité aglomeráty s jasně fluoreskující slupkou a mírně fluoreskujícím vnitřním prostorem. Struktura obou těchto fází je momentálně předmětem dalšího zkoumání, takže není možné jednoznačně rozhodnout, nakolik jsou pozorované jevy pouze rozdílným optickým chováním jinak homogenní částice na rozhraní s okolní vodou a uvnitř, a nakolik jsou odrazem skutečně odlišné struktury obou oblastí. Je však pravděpodobné, že na povrchu jsou molekuly organizovaně orientovány tak, že řetězce substituentů směřují do okolního vodného prostředí, takže terthiofenové skelety molekul leží vzájemně v těsné blízkosti. Naopak uvnitř částic se molekuly patrně více podobají stavu, který odpovídá provedeným simulacím izolované molekuly ve vodě. Z toho důvodu není překvapující, že v absorpčních spektrech ve vodě pozorujeme další pík (široký pík nad 430 nm), který se v jiných rozpouštědlech, v nichž agregáty nevznikají, nevyskytuje. Tento pík je patrně projevem povrchu (slupky) částic. Stejně tak excitace v této oblasti vyvolává intenzivní emisi v oblastech vlnových délek posunutých oproti stavu, kdy jsou excitovány především volněji uspořádané molekuly uvnitř částice.

Provedené výpočty vykazují dobrou shodu s experimentálně naměřenými spektry kompletního terthiofenu ve vodném prostředí, a to jak pro absorpční, tak i pro fluorescenční emisní spektrum naměřené za excitace v oblasti maxima spektra absorpčního. To prokazuje dobrou použitelnost zvoleného teoretického přístupu pro výpočty spekter tohoto typu molekul. Výpočty dále ukazují významný vliv postranních řetězců na intenzitu a tvar obou spekter, zejména však spekter fluorescenčních. Vypočtená spektra vykazují shodu s částí

spekter experimentálních, přičemž však v experimentálních spektrech pozorujeme i další píky výpočty nezachycené. Toto srovnání svědčí o přítomnosti dvou forem uspořádání molekul kompletního terthiofenu ve vodném prostředí, přičemž jedna z těchto forem je blízká simulovanému stavu volných molekul ve vodě, zatímco druhá vykazuje vlastnosti odlišné. Tyto dvě fáze lze tedy pravděpodobně ztotožnit s vnitřkem a slupkou kulovitého agregátu molekul kompletního terthiofenu.

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo interpretovat absorpční a fluorescenční spektra molekul terthiofenu se dvěma typy substituentů (methylkarboxylát a oligoethylenoxid). Pomocí kvantověchemických metod (nejprve HF/CIS a následně DFT/TD-DFT) bylo možné tyto látky (jejich potenciální energii) studovat ve vakuu a zjistit tak jejich nejstabilnější uspořádání v prostoru. Byly také určeny nezávislé parametry, kterými byly dihedralní úhly popisující vzájemné otočení mezi jednotlivými thiofenovými jádry. U těchto dihedralních úhlů se předpokládalo, že mají primární vliv na spektrální vlastnosti těchto látek, a proto byly pro konstrukci celkové hyperplochy potenciální energie uvažovány jako nezávisle proměnné figurující na osách  $x$  a  $y$ . Z výpočtů DFT vyplynulo, že nejstabilnější konformace základního stavu  $S_0$  existují při hodnotách dihedralních úhlů  $30^\circ$  a  $180^\circ$ , naopak při hodnotách  $90^\circ$  či  $270^\circ$  má hyperplocha maxima. V prvním excitovaném stavu  $S_1$  vypočteném metodou TD-DFT byl energetický rozdíl mezi maximy a minimy výrazně vyšší a tyto extrémy na hyperploše se vyskytovaly v přibližně stejných konfiguracích dihedralních úhlů. Protože však stav izolované molekuly ve vakuu není z chemického hlediska příliš zajímavý, byly tyto výpočty pouze výchozím bodem a určitým srovnávacím modelem pro následné výpočty ve vodném prostředí.

Chování těchto látek ve vodném prostředí nás zajímalo především z toho důvodu, že v tomto (případně dalších) rozpouštědle vykazují zajímavé experimentálně pozorované vlastnosti. Využitím klasické molekulové dynamiky NAMD a programu VMD byla jak zjednodušená, tak kompletní molekula terthiofenu solvatována molekulami vody. Protože námi studované molekuly nejsou přímo obsaženy v použitém webovém nástroji CHARMM-GUI a potenciál je sestaven pouze z analogie s jinými podobnými molekulami, byla provedena kontrola porovnáním s kvantovými výpočty. Vypočtené hodnoty byly v uspokojivém souladu a vytvořené silové pole bylo použito pro MD simulace základního stavu. Ukázalo se, že dihedralní úhly  $\alpha$  a  $\beta$  jak zjednodušeného, tak kompletního terthiofenu ve vodě oscilují kolem hodnot  $90^\circ$  a  $(-90)^\circ$  v intervalu cca od  $50^\circ$  do  $150^\circ$  a s ohledem na symetrii také u záporně vzatých úhlů. V blízkosti poloh, kde měla hyperplocha ve vakuu maxima se naopak molekula ve vodném prostředí nejčastěji vyskytovala, což je důsledek interakcí molekuly s vodou v součinnosti s tím, že výška energetických bariér vzájemného otočení thiofenových cyklů je velmi nízká. Na základě těchto simulací s využitím kvantověchemické metody TD-DFT bylo vypočteno absorpční spektrum zjednodušeného, kompletního a redukovaného terthiofenu, přičemž byly uvažovány přechody do 1.-5. excitovaného stavu.

Pro výpočet fluorescenčních spekter ve vodném prostředí byly měněny potenciálové parametry získané ze základního stavu pro konstrukci nového silového pole charakterizujícího potenciál 1. excitovaného stavu. Pomocí srovnání interakce mezi molekulou a vodou spočítanou klasicky a kvantově v prvním excitovaném stavu byly zjištěné odchylky optimalizovány změnou parciálních nábojů na molekule terthiofenu do dosažení zvoleného konvergenčního kritéria. Následně byl optimalizován potenciál dihedrálních úhlů mezi heterocykly, aby získaný celkový potenciál molekuly byl v dobré shodě s potenciálem z TD-DFT. S takto vytvořeným novým potenciálem pro 1. excitovaný stav, byly spuštěny simulace 1. excitovaného stavu pro oba typy molekul. Bylo zjištěno, že v silovém poli 1. excitovaného stavu se molekula ve vodě primárně vyskytuje v konfiguracích obou dihedrálních úhlů v oblasti 150-210°. Pro tyto konfigurace byla metodou TD-DFT spočtena energie 1. excitovaného stavu společně s energií stavu základního (v souladu s Franck-Condonovým principem), na základě čehož bylo vypočteno fluorescenční emisní spektrum.

Vypočtená absorpční a fluorescenční spektra molekuly terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty ve vodném prostředí byla porovnána s experimentálně naměřenými spektry. U absorpčního spektra byla zjištěna téměř přesná shoda mezi vypočteným a naměřeným spektrem s maximem absorpce při vlnové délce cca 375 nm. Fluorescenční spektra, navzdory malému počtu hodnot, u nichž byla oscilátorová síla nenulová, vyšla také v dobré shodě s experimentem, a sice u vypočteného i naměřeného spektra látka fluoreskuje v oblasti vlnových délek 450-550 nm.

Do budoucna by bylo přínosné zaměřit se na podrobnější studium interakce mezi molekulou a vodou, která je zjevně velmi podstatná pro výslednou geometrii molekuly a tvorbu kulovitých útvarů majících slupku s odlišnými spektrálními vlastnostmi od vnitřku agregátu. Pro celkové vysvětlení experimentálních pozorování je dále žádoucí provést obdobné výpočty pro strukturu slupky částic, což je ovšem výrazně náročnější z hlediska MD simulací, jelikož je třeba simulovat systém více molekul v požadované, zatím však neznámé organizaci. Rovněž by bylo zajímavé sledovat změny spektrálních vlastností těchto molekul v jiných, organických, rozpouštědlech (THF, DMSO), v nichž se látka dokonale rozpouští, provedením analogických výpočtů. To však vyžaduje další simulační výpočty, pravděpodobně s nutností další optimalizace silových polí. Tyto výpočty tudíž nemohly být z časových důvodů zařazeny do této práce, ale představují další zajímavou oblast a námět na pokračování tohoto projektu.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Terthiophene. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Terthiophene>
- [2] D'AURIA, M.. Photochemical and Photophysical Behavior of Thiophene. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. New York: Elsevier, 2011, 104(1), 127-390. DOI: 10.1016/B978-0-12-388406-0.00002-6. ISBN 978-0-12-388406-0. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123884060000026>
- [3] Tagetes minuta. <https://picclick.fr> [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://picclick.fr/100-Tagetes-Essential-Oil-Tagetes-minuta-Artisanal-283567496498.html>
- [4] SMEETS, B., R. MEIJER, J. MEULDIJK, J. VEKEMANS a L. HULSHOF. Process Design and Scale-Up of the Synthesis of 2,2': 5',2' '-Terthienyl. *Organic Process Research & Development* [online]. 2003, 7(1), 10-16 [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.1021/op020044n. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/op020044n>
- [5] UHLENBROEK, J. a J. BIJLOO. Investigations on nematicides: I. Isolation and structure of a nematicidal principle occurring in Tagetes roots. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1958, 77(11), 1004-1009. DOI: 10.1002/recl.19580771103. ISSN 01650513. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/recl.19580771103>
- [6] GOMMERS, F.J. Increase of the Nematicidal Activity of a-Terthienyl and Related Compounds By Light. *Nematologica*. 1972, 18(4), 458-462. DOI: 10.1163/187529272X00052. ISSN 0028-2596. Dostupné z: [https://brill.com/view/journals/nema/18/4/article-p458\\_5.xml](https://brill.com/view/journals/nema/18/4/article-p458_5.xml)
- [7] RAMESAN, M.T. a K. SUHAILATH. Role of nanoparticles on polymer composites. *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends*. 2. New York: Elsevier, 2017, 301-326. DOI: 10.1016/B978-0-08-101991-7.00013-3. ISBN 9780081019917. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081019917000133>
- [8] ANSARI, M., M. KHAN, S. ANSARI a M. CHO. Polythiophene nanocomposites for photodegradation applications: Past, present and future. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2015, 19(5), 494-504. DOI: 10.1016/j.jscs.2015.06.004. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1319610315000824>
- [9] YI, N. a M.R. ABIDIAN. Conducting polymers and their biomedical applications. *Biosynthetic Polymers for Medical Applications*. 7. Waltham, MA: Elsevier, 2016, 243-276. DOI: 10.1016/B978-1-78242-105-4.00010-9. ISBN 9781782421054. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782421054000109>
- [10] 2,2':5',2''-Terthiophene. *selleck.eu* [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: [https://www.selleck.eu/products/terthiophene.html?gclid=EAIaIQobChMI-sSjh\\_L6AIVx7HtCh0lhQEIEAAYASAAEgI59fD\\_BwE](https://www.selleck.eu/products/terthiophene.html?gclid=EAIaIQobChMI-sSjh_L6AIVx7HtCh0lhQEIEAAYASAAEgI59fD_BwE)
- [11] Chemical Book: 2,2':5',2''-TERTHIOPHENE. *chemicalbook.com* [online]. [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB7713541.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7713541.htm)
- [12] REALE, A., V. RAZZANO, M. PAOLINO et al. Electrochemical and optoelectronic properties of terthiophene- and bithiophene-based polybenzofulvene derivatives. *RSC Advances*. 2018, 8(20), 10836-10847. DOI: 10.1039/C7RA13242E. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA13242E>



- [13] KREBS, F.C. *Polymeric Solar Cells: Materials, Design, Manufacture* [online]. Lancaster (Pennsylvania): DEStech Publications, 2010 [cit. 2020-04-18]. ISBN 978-1-60595-017-4. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=KWemN5vnWIMC&pg=PA3&dq=organic+solar+cells&hl=cs&ei=P3BaTeDhEs2p8QOD6oXWDw&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=3&ved=0CEQQ6AEwAg#v=onepage&q=organic%20solar%20cells&f=false](https://books.google.cz/books?id=KWemN5vnWIMC&pg=PA3&dq=organic+solar+cells&hl=cs&ei=P3BaTeDhEs2p8QOD6oXWDw&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CEQQ6AEwAg#v=onepage&q=organic%20solar%20cells&f=false)
- [14] NAGYOVÁ, V. *Organické solární články na bázi polymerních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické, 2011. Bakalářská práce
- [15] SLAVÍČEK, P. a E. MUCHOVÁ. *Kvantová chemie: první čtení*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2019, 296 s. ISBN 978-80-7592-042-3
- [16] Planckova konstanta. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-03-28]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Planckova\\_konstanta](https://cs.wikipedia.org/wiki/Planckova_konstanta)
- [17] Variační počet. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Variační\\_počet](https://cs.wikipedia.org/wiki/Variační_počet)
- [18] HOLLAS, D., V. SVOBODA, O. SVOBODA a P. SLAVÍČEK. *Kvantová chemie: První čtení* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014 [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: <https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/07/kvantova-chemie-2revision.pdf>
- [19] LEVINE, I. *Quantum chemistry*. 7. Boston: Pearson, 2014. ISBN 978-0-321-80345-0
- [20] Slater-type orbital. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Slater-type\\_orbital](https://en.wikipedia.org/wiki/Slater-type_orbital)
- [21] BURDA, J. *Modelové výpočty na H<sub>2</sub> a HeH<sup>+</sup>* [online]. Praha: Univerzita Karlova, 2012 [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: [https://physics.mff.cuni.cz/kchfo/burda/QCh/06\\_Modelove\\_vypocty.pdf](https://physics.mff.cuni.cz/kchfo/burda/QCh/06_Modelove_vypocty.pdf)
- [22] KULHÁNEK, P. *Počítačová chemie a molekulové modelování I* [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2015 [cit. 2020-03-02]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/1431/podzim2015/C7790/um/C7790-09-QuantumMechanics\\_I\\_007.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/podzim2015/C7790/um/C7790-09-QuantumMechanics_I_007.pdf)
- [23] ŠIŠTÍK, L., M. ONČÁK a P. SLAVÍČEK. *Stručný úvod do teoretické a počítačové chemie* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2011 [cit. 2020-03-02]. Dostupné z: [https://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/Prirucka\\_TeorChem.pdf?redirected](https://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013999/Prirucka_TeorChem.pdf?redirected)
- [24] FORESMAN, J., M. HEAD-GORDON, J. POPLÉ a M. FRISCH. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1992, 96(1), 135-149 [cit. 2020-03-03]. DOI: 10.1021/j100180a030. ISSN 0022-3654. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100180a030>
- [25] SHERRILL, C. *Derivation of the Configuration Interaction Singles (CIS) Method for Various Single Determinant References and Extensions to Include Selected Double Substitutions (XCIS)* [online]. Georgia: Institute of Technology, 1996 [cit. 2020-03-03]. Dostupné z: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/cis/cis.pdf>

- [26] KAHN, K. a B. KIRTMAN. *Description of Electronically Excited States* [online]. Santa Barbara: University of California, 2007 [cit. 2020-03-03]. Dostupné z: <https://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem226/public/task2C.html>
- [27] MARCH, N.H. The Thomas-Fermi approximation in quantum mechanics. *Advances in Physics*. 1957, 6(21), 1-101. DOI: 10.1080/00018735700101156. ISSN 0001-8732. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018735700101156>
- [28] HOHENBERG, P. a W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, 136(3), 864-871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. ISSN 0031-899X. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [29] SVATOŇ, J. *Stabilita karbidů železa, kobaltu a niklu z prvních principů* [online]. Brno: Vysoké učení technické, 2010 [cit. 2020-03-26]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=31323](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=31323). Bakalářská práce
- [30] Density functional theory. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-03-03]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](https://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)
- [31] PLANER, J. *Světlem ovládané biomolekuly*. Brno: Vysoké učení technické, 2015. Bakalářská práce
- [32] AGOSTINI, F., B. CURCHOD, R. VUILLEUMIER, I. TAVERNELLI a E. GROSS. TDDFT and Quantum-Classical Dynamics: A Universal Tool Describing the Dynamics of Matter. *Handbook of Materials Modeling*. Cham: Springer International Publishing, 2018, 1-47. DOI: 10.1007/978-3-319-42913-7\_43-1. ISBN 978-3-319-42913-7. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-42913-7\\_43-1](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-42913-7_43-1)
- [33] PELIKÁN, V. a P. HORA. *Paralelní výpočty v molekulární dynamice* [online]. Praha: Ústav termomechaniky AV ČR, 2011 [cit. 2020-03-30]. Dostupné z: [https://ntc.zcu.cz/export/sites/ntc/download/Prezentace\\_polymerni\\_membrany/pelik\\_anxhora\\_paralelni\\_vypocty.pdf](https://ntc.zcu.cz/export/sites/ntc/download/Prezentace_polymerni_membrany/pelik_anxhora_paralelni_vypocty.pdf)
- [34] ALDER, B. J. a T. E. WAINWRIGHT. Phase Transition for a Hard Sphere System. *The Journal of Chemical Physics*. 1957, 27(5), 1208-1209. DOI: 10.1063/1.1743957. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1743957>
- [35] ZELENÝ, T., P. SKLENOVSKÝ a M. OTYEPKA. *Úlohy do cvičení z výpočetní chemie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého, 2008 [cit. 2020-03-30]. Dostupné z: <https://fch.upol.cz/skripta/momo/skripta.pdf>
- [36] OTYEPKA, M. *Molecular Dynamics: classical MD of biomolecules* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého, 2012 [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: [https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/11/MOM\\_MD.pdf](https://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/11/MOM_MD.pdf)
- [37] JUNGWIRTH, P. Molekuly a ionty v pohybu: Počítačové simulace biochemických a biofyzikálních procesů. *Chemické listy*. 2014, 108(4), 278-284
- [38] NAGARAJAN, B., N. SANKARANARAYANAN a U. DESAI. Perspective on computational simulations of glycosaminoglycans. *WIREs Computational Molecular Science*. 2018, 9(2), 1-35. DOI: 10.1002/wcms.1388. ISSN 1759-0876. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1388>
- [39] POSPÍŠIL, M. a M. VETEŠKA. Výpočetní postupy v molekulární dynamice. *Materials Structure* [online]. 2012, 19(2), 71-74 [cit. 2020-03-03]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/ms/bul2012-2/pospisil.pdf>

- [40] JUNGWIRTH, P.. *Klasická a kvantová molekulová dynamika* [online]. Praha: Akademie věd, 2006 [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <http://jungwirth.uochb.cas.cz/assets/courses/kkmd.pdf>
- [41] BUŠ, V. *Studium interakcí iontů s hyaluronanem metodou molekulové dynamiky*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2016. Bakalářská práce
- [42] *Výukové materiály pro předmět Počítačová chemie: 7. přednáška* [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2005 [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/3148608/>
- [43] SKLENOVSKÝ, P. *Úvod do molekulárního modelování: Molekulová mechanika* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého, 2008 [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: [https://fch.upol.cz/skripta/momo/molekulova\\_mechanika.pdf](https://fch.upol.cz/skripta/momo/molekulova_mechanika.pdf)
- [44] Lennard-Jones potential. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-04-04]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential)
- [45] Boltzmannova konstanta. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-04-01]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Boltzmannova\\_konstanta](https://cs.wikipedia.org/wiki/Boltzmannova_konstanta)
- [46] KOLAŘÍKOVÁ, A. *Studium interakcí hyaluronan-hyaluronan metodou molekulové dynamiky*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2019. Bakalářská práce
- [47] PROSSER, V. *Experimentální metody biofyziky*. 1. Praha: Academia, 1989. ISBN 80-200-0059-3
- [48] POSPÍŠIL, P. *Samoorganizace a přenos excitační energie v bakteriochlorofylových agregátech*. Praha: Univerzita Karlova, 2008. Diplomová práce
- [49] NEPRAŠ, M. *Základy teorie elektronových spekter*. 1. Praha: SNTL, 1983. Teoretická knižnice inženýra
- [50] ATKINS, P. W. a J. DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6
- [51] ŠKRABAL, P. *Charakterizace aktivních vrstev s pH převodníky pro fluorescenční pH vláknové senzory*. Praha: Univerzita Karlova, 2010. Magisterská závěrečná práce
- [52] FIŠAR, Z. *Fluorescenční spektroskopie v neurovědách* [online]. 2006 [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: <http://www1.lf1.cuni.cz/~zfishar/fluorescence/Default.htm>
- [53] MCHALE, J.L. *Molecular spectroscopy*. 2. Boca Raton: CRC Press, 2017. ISBN 978-1466586581
- [54] VALEUR, B. a M.N. BERBERAN-SANTOS. *Molecular fluorescence: principles and applications*. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. ISBN 978-3-527-32846-8
- [55] *MetaCentrum* [online]. Praha [cit. 2020-04-19]. Dostupné z: <https://www.metacentrum.cz/cs/>
- [56] SCHMIDT, M.W., K.K. BALDRIDGE, J.A. BOATZ et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 1993, 14(11), 1347-1363 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1002/jcc.540141112. ISSN 0192-8651. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jcc.540141112>
- [57] PHILLIPS, J.C., R. BRAUN, W. WANG et al. Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computational Chemistry*. 2005, 26(16), 1781-1802. DOI: 10.1002/jcc.20289. ISSN 0192-8651. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jcc.20289>

- [58] BROOKS, B.R., R.E. BRUCCOLERI, B.D. OLAFSON, D.J. STATES, S. SWAMINATHAN a M. KARPLUS. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry*. 1983, 4(2), 187-217. DOI: 10.1002/jcc.540040211. ISSN 0192-8651. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jcc.540040211>
- [59] HUMPHREY, W., A. DALKE a K. SCHULTEN. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*. 1996, 14(1), 33-38. DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5. ISSN 02637855. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0263785596000185>
- [60] JANERT, P.K. *Gnuplot in action*. 2. Shelter Island: Manning, 2016. ISBN 16-334-3018-9
- [61] VÉLEZ, J.H., S. GUTIÉRREZ-OLIVA, F.R. DÍAZ, M.A. DEL VALLE, A. TORO-LABBÉ, J.C. BERNÈDE a G.A. EAST. Electropolymerization of 3',4'-disubstituted 2,2': 5',2''-terthiophene derivatives. A theoretical and photovoltaic characterization. *Journal of Molecular Modeling*. 2011, 17(1), 81-88. DOI: 10.1007/s00894-010-0651-6. ISSN 1610-2940. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00894-010-0651-6>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

UV	ultra fialové
DMSO	dimethylsulfoxid
THF	tetrahydrofuran
FV	fotovoltaický
CNT	uhlíkové nanotrubičky
GO	oxid grafenu
SR	Schrödingerova rovnice
$\hat{H}$	Hamiltonián (Hamiltonův operátor)
$\psi$	vlnová funkce
$E$	Energie
$m$	hmotnost
$V$	Potenciální energie
$h$	Planckova konstanta
$\hbar$	akce (redukováná hodnota Planckovy konstanty)
HF	Hartree-Fock
DFT	teorie funkcionálu hustoty
AO/MO	atomový orbital / molekulový orbital
MO-LCAO	molekulové orbitály tvořeny lineární kombinací atomových orbitalů
$\chi$	báze atomových orbitalů
$N$	počet elektronů
$K$	počet atomových jader
BOA	Bornova-Oppenheimerova aproximace
$\hat{T}_r$	operátor kinetické energie
PES	hyperplocha potenciální energie
Å	Ångström (jednotka délky)

SCF	sobě-odpovídající pole
STO	orbitaly Slaterova typu
GTO	orbitaly Gaussova typu
$E_h$	energie v atomových jednotkách Hartree
$a_0$	atomová jednotka délky Bohr
$e$	elementární náboj elektronu
$\epsilon_0$	permitivita vakua
$\tilde{\nu}$	vlnčet
$c$	rychlost světla ve vakuu
$J_{ij}$	Coulombovský operátor
$K_{ij}$	výměnný operátor
$\delta_{m_s i, m_s j}$	Kroneckerovo delta
MP	Møller-Plesset (poruchová teorie)
$\hat{F}$	Fockův operátor
CI	konfigurační interakce
CIS	konfigurační interakce s jedenkrát excitovanými konfiguracemi
CC	metoda spřažených klastrů (Coupled Cluster)
CCSD	Coupled Cluster Singles Doubles
$\rho(r)$	elektronová hustota
B3LYP	Beckeho tří-parametrový funkcionál (Becke-3-Lee-Yang-Parr)
TD-DFT	časově závislá teorie funkcionálu hustoty
$\alpha$	polarizovatelnost
$\nu$	frekvence
$t$	čas
MD	molekulová dynamika
RAM	Random Access Memory

---

CPU	centrální procesorová jednotka
MM	molekulová mechanika
$U$	potenciál
$F$	síla
$a$	zrychlení
$K_i$	silová konstanta
$l$	délka vazby
$\theta$	valenční úhel
$\phi_i$	dihedrální úhel
$k$	amplituda funkce
$n_i$	počet maxim a minim funkce
$\delta_i$	fázový posun
LJ	Lennard-Jones
$q_i$	parciální náboj na atomu
$r_{ij}$	vzdálenost mezi atomy
$\sigma_{ij}$	vzdálenost, kde je potenciál nulový
$\varepsilon$	absolutní hodnota energie potenciálového minima
RTG	rentgenové záření
NMR	nukleární magnetická rezonance
$k_B$	Boltzmanova konstanta
$T$	teplota
VMD	Visual Molecular Dynamics
GS	základní stav
ES	excitovaný stav
HOMO	nejvyšší obsazený orbital
LUMO	nejnižší volný orbital

---

$\mu$	tranzitní dipólový moment
$f$	oscilátorová síla
$\epsilon$	absorpční koeficient
$I$	intenzita záření
$A$	absorbance
$T$	transmitance
$N_a$	Avogadrova konstanta
$\tau$	doba dohasínání (např. fluorescence)
$B_{12}$	koeficient absorpce
$B_{21}$	koeficient stimulované emise
$A_{21}$	koeficient spontánní emise
$n$	index lomu
GAMESS	General Atomic and Molecular Electronic Structure Systém
NAMD	Nanoscale Molecular Dynamics
SP	Single-Point
fs	femto-sekunda
ns	nano-sekunda
$\mu$ s	mikro-sekunda
PME	Particle Mesh Ewald
OS	oscilátorová síla
$S$	plocha pod píkem
$w_{1/2}$	pološířka píku
$a$ a $N$	parametry Gaussovy křivky
$l_f$	relativní intenzita fluorescence
kJ	kilo-joule
$\lambda$	vlnová délka



## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Strukturní vzorec terthiofenu [1].....</i>	11
<i>Obrázek 2: Mexická kvetoucí rostlina <i>Tagetes minuta</i> [3].....</i>	11
<i>Obrázek 3: Syntéza terthiofenu [4].....</i>	12
<i>Obrázek 4: Polymerizační proces thiofenových jader. Značení (a) je oxidace thiofenových monomerů, (b) dimerizace thiofenů, (c) deprotonace thiofenových dimerů [9]. .....</i>	13
<i>Obrázek 5: Vlnové funkce pro částici uzavřenou v nekonečné potenciálové jámě pro <math>n = 1, 2</math> a <math>3</math> [15].....</i>	17
<i>Obrázek 6: Hyperplochy (v tomto případě křivky) potenciální energie dvouatomové molekuly v základním a v excitovaném elektronovém stavu a významné energetické přechody. Dolní křivka zobrazuje základní elektronový stav a horní křivka znázorňuje elektronově excitovaný stav [18].....</i>	21
<i>Obrázek 7: Energetická závislost otáčení methylové skupiny získaná z kvantově chemických výpočtů [15].....</i>	22
<i>Obrázek 8: Porovnání <math>1s</math> orbitalu Slaterova typu s <math>1s</math> orbitalu STO-3g báze atomu vodíku. Pro přehled jsou také ukázány Gaussovy funkce, ze kterých se <math>1s</math> orbital STO-3g báze skládá (<math>g_1, g_2</math> a <math>g_3</math>) [23]. .....</i>	24
<i>Obrázek 9: Iterativní způsob řešení Hartreeho-Fockových rovnic metodou SCF [15].....</i>	29
<i>Obrázek 10: Schematické zobrazení definice korelační energie [15].....</i>	31
<i>Obrázek 11: Schématický náčrt monoexcitovaných a biexcitovaných elektronových konfigurací [15].....</i>	33
<i>Obrázek 12: Elektronová hustota v molekule vody. Elektronová hustota má maxima v polohách jader [15].....</i>	37
<i>Obrázek 13: Energetické složky potenciálové funkce (vazebné a nevazebné interakce) [43] .....</i>	42
<i>Obrázek 14: Křivka znázorňující závislost potenciální energie na mezi-atomové vzdálenosti tzv. Lennard-Jonesův potenciál [44].....</i>	44
<i>Obrázek 15: Schématický náčrt mikrosolvatace. Molekula solutu (modrá) je postupně obklopena malým počtem molekul rozpouštědla [15].....</i>	45
<i>Obrázek 16: Průřez hyperplochou potenciální energie. V kapalinách existuje řada lokálních minim (obrázek vlevo). Naopak pro izolované molekuly v plynné fázi se typicky vyskytuje pouze několik málo minim (obrázek vpravo) [15]. .....</i>	45
<i>Obrázek 17: Schematický náčrt periodických okrajových podmínek [36].....</i>	46
<i>Obrázek 18: Elektromagnetické spektrum [48] .....</i>	48
<i>Obrázek 19: Jablonskiho diagram znázorňující jednotlivé fotochemické děje v molekule po absorpci fotonu. Zářivé děje jsou značeny plnou čarou (foton se pohltí nebo uvolní) a nezářivé přechody jsou znázorněny vlnovkou [15]. .....</i>	49
<i>Obrázek 20: Zrcadlová symetrie absorpčního a fluorescenčního pásu [51].....</i>	51
<i>Obrázek 21: Potenciálová hyperplocha dvou energetických stavů, kde na vodorovné ose jsou vyneseny souřadnice jader molekuly <math>q</math> a na ose <math>y</math> je energie <math>E</math>. Modrá šipka značí absorpci</i>	

<i>fotonu, zelená šipka fluorescenci, černá tečkovaná šipka vibrační relaxaci a červené vlnovky zobrazují schematicky vlnové funkce [48].</i> .....	52
<i>Obrázek 22: Schematické znázornění excitace systému s šesti elektrony [23].</i> .....	53
<i>Obrázek 23: Solvatace fluoroforu při absorpci a emisi světla v roztoku. Stav 1 značí rovnovážnou konfiguraci v základním stavu, 2 – nerovnovážná konfigurace v excitovaném stavu, 3 – rovnovážná konfigurace v excitovaném stavu a stav 4 je nerovnovážná konfigurace v základním stavu [51].</i> .....	58
<i>Obrázek 24: Strukturní vzorec zjednodušeného terthiofen-bis-3,3''(methylkarboxylátu)...</i>	60
<i>Obrázek 25: Strukturní vzorec kompletního terthiofenu s oligoethylenoxidovými substituenty</i> .....	60
<i>Obrázek 26: Aglomerát kompletního terthiofenu ve vodném prostředí pozorován v konfokálním fluorescenčním mikroskopu. Excitace modrým polychromatickým světlem, emise v zelené oblasti. Délka strany obrázku je 10 mikrometrů.</i> .....	62
<i>Obrázek 27: Absorpční spektrum kompletního terthiofenu měřené v různých rozpouštědlech</i> .....	63
<i>Obrázek 28: Emisní spektrum kompletního terthiofenu při excitaci různými vlnovými délkami</i> .....	63
<i>Obrázek 29: Dihedrální úhly mezi thiofenovými heterocykly [61].</i> .....	65
<i>Obrázek 30: Ukázka vstupního souboru se zapsanou molekulou ve formě Z-matice. Třetí sloupec obsahuje proměnné vyjadřující délky vazeb mezi atomy ve sloupcích 1 a 2, proměnné v pátém sloupci obsahují velikost valenčních úhlu mezi atomy ve sloupcích 1, 2 a 4 a proměnné 7. sloupci vyjadřují velikost dihedrálních úhlů mezi atomy ve sloupcích 1, 2, 4 a 6. Zápis ve formě proměnných je nutný z důvodu následné optimalizace.</i> .....	65
<i>Obrázek 31: Model TIP3P molekuly vody</i> .....	67
<i>Obrázek 32: Karboxylové dihedrální úhly v polohách 180°</i> .....	74
<i>Obrázek 33: Hyperplochy potenciální energie zjednodušeného terthiofenu v základním stavu metodou HF (dolní) a prvním excitovaném stavu metodou CIS (horní). Škály energie pro jednotlivé stavy jsou různé vzhledem různosti rozdílů jejich maxim a minim.</i> .....	75
<i>Obrázek 34: Řez hyperplochou potenciální energie zjednodušeného terthiofenu pro stav <math>S_0</math> (modrá křivka) a stav <math>S_1</math> (oranžová křivka) s vyznačenými důležitými přechody</i> .....	76
<i>Obrázek 35: Hyperplochy potenciální energie zjednodušeného terthiofenu v základním stavu metodou DFT (dolní) a prvním excitovaném stavu metodou TD-DFT (horní). Škály energie pro jednotlivé stavy jsou různé vzhledem různosti rozdílů jejich maxim a minim.</i> .....	77
<i>Obrázek 36: Solvatace zjednodušeného terthiofenu molekulami vody</i> .....	78
<i>Obrázek 37: Oscilace dihedrálního úhlu <math>\alpha</math> při simulaci zjednodušeného terthiofenu v základním stavu <math>S_0</math></i> .....	79
<i>Obrázek 38: Oscilace dihedrálního úhlu <math>\beta</math> při simulaci zjednodušeného terthiofenu v základním stavu <math>S_0</math></i> .....	79
<i>Obrázek 39: Diagram vzájemné závislosti dihedrálních úhlů <math>\alpha</math> a <math>\beta</math> pro zjednodušený terthiofen ve vodě ve stavu <math>S_0</math>. Každý bod reprezentuje jeden časový snímek simulace (stejně i v dalších analogických grafech).</i> .....	80

<i>Obrázek 40: Diagram vzájemné závislosti dihedralních úhlů <math>\alpha</math> a <math>\beta</math> pro kompletní terthiofen ve vodě ve stavu <math>S_0</math>.....</i>	80
<i>Obrázek 41: Klasický potenciál základního stavu <math>S_0</math> pro zjednodušený terthiofen.....</i>	81
<i>Obrázek 42: Porovnání klasické (NAMD – oranžová) a kvantové (TDDFT – modrá) interakce mezi zjednodušeným terthiofenem a vodou po optimalizaci.....</i>	82
<i>Obrázek 43: Potenciál dihedralních úhlů <math>\alpha</math> a <math>\beta</math> optimalizovaný pro 1. excitovaný stav zjednodušeného terthiofenu.....</i>	83
<i>Obrázek 44: Klasické modelové funkce pro sestavení potenciálu dihedralních úhlů <math>\alpha</math> a <math>\beta</math>.....</i>	84
<i>Obrázek 45: Potenciál ne vazebných interakcí spočtený s optimalizovanými parciálními náboji zjednodušeného terthiofenu.....</i>	84
<i>Obrázek 46: Klasický potenciál 1. excitovaného stavu <math>S_1</math> pro zjednodušený terthiofen.....</i>	85
<i>Obrázek 47: Diagram vzájemné závislosti dihedralních úhlů <math>\alpha</math> a <math>\beta</math> pro zjednodušený terthiofen ve vodě ve stavu <math>S_1</math>.....</i>	86
<i>Obrázek 48: Skládání Gaussových křivek pro interpretaci absorpčního spektra zjednodušeného terthiofenu.....</i>	87
<i>Obrázek 49: Absorpční spektra pro zjednodušený (modrá), kompletní (oranžová) a redukovaný (šedá) terthiofen. Čárkované čáry příslušné barvy představují směrodatnou odchylku absorpčního koeficientu.....</i>	88
<i>Obrázek 50: Skládání Gaussových křivek pro interpretaci emisního spektra zjednodušeného terthiofenu.....</i>	89
<i>Obrázek 51: Emisní spektrum pro zjednodušený terthiofen.....</i>	90
<i>Obrázek 52: Emisní spektra kompletního (oranžová) a redukovaného (šedá) terthiofenu.....</i>	90
<i>Obrázek 53: Stáčení řetězců substituentů kolem thiofenových jader – příklady konformací pro základní stav (vlevo) a excitovaný stav (vpravo).....</i>	91

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti terthiofenů [11].....</i>	<i>14</i>
<i>Tabulka 2: Symboly využívané v následujících kapitolách [15].....</i>	<i>19</i>
<i>Tabulka 3: Konstanty používané v kvantové chemii [15].....</i>	<i>26</i>
<i>Tabulka 4: Převodní faktory mezi jednotkami využívaných k vyjádření energie [15].....</i>	<i>27</i>
<i>Tabulka 5: Hodnoty absorpce a emise záření vypočtené metodou HF a CIS.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabulka 6: Hodnoty absorpce a emise záření vypočtené metodou DFT a TD-DFT.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabulka 7: Parametry klasických modelových funkcí.....</i>	<i>83</i>

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Tabulka potenciálových parametrů pro simulace základního a excitovaného stavu zjednodušeného terthiofenu

Příloha P II: Tabulka potenciálových parametrů pro simulace základního a excitovaného stavu kompletního terthiofenu

Příloha P III: Konfigurační soubor .namd

Příloha P IV: Skládání Gaussových křivek pro sestrojení spekter kompletního a redukovaného terthiofenu

**PŘÍLOHA P I: TABULKA POTENCIÁLOVÝCH PARAMETRŮ PRO  
SIMULACE ZÁKLADNÍHO A EXCITOVANÉHO STAVU  
ZJEDNODUŠENÉHO TERTHIOFENU**

atom	parciální náboje		Lennard-Jonesovy konstanty	
	základní	excitovaný	epsilon	Rmin
S1	-0,079	-0,389885959	-0,45	2
C1	-0,082	0,247354545	-0,05	2,1
C2	-0,081	0,062678727	-0,05	2,1
C3	-0,659	-0,141107767	-0,05	2,1
C4	0,201	-0,201129501	-0,05	2,1
C5	0,07	0,148712587	-0,05	2,1
S2	0,004	0,325488626	-0,45	2
C6	0,07	0,148712587	-0,05	2,1
C7	-0,213	0,308476794	-0,05	2,1
C8	-0,213	0,308476794	-0,05	2,1
C9	0,201	-0,201129501	-0,05	2,1
C10	-0,659	-0,141107767	-0,05	2,1
C11	-0,081	0,062678727	-0,05	2,1
C12	-0,082	0,247354545	-0,05	2,1
S3	-0,079	-0,389885959	-0,45	2
C13	0,863	0,292093021	-0,078	2,05
C14	0,863	0,292093021	-0,078	2,05
O1	-0,48	-0,599692698	-0,12	1,7
O2	-0,48	-0,599692698	-0,12	1,7
O3	-0,292	-1,044572416	-0,1	1,65
O4	-0,292	-1,044572416	-0,1	1,65
C15	-0,036	0,834542534	-0,078	2,05
C16	-0,036	0,834542534	-0,078	2,05
H1	0,18	0,592767987	-0,046	0,9
H2	0,195	-0,863601334	-0,03	1,3582
H3	0,141	0,260849512	-0,03	1,3582
H4	0,141	0,260849512	-0,03	1,3582
H5	0,195	-0,863601334	-0,03	1,3582
H6	0,18	0,592767987	-0,046	0,9
H7	0,09	0,109923219	-0,024	1,34
H8	0,09	0,109923219	-0,024	1,34
H9	0,09	0,109923219	-0,024	1,34
H10	0,09	0,109923219	-0,024	1,34
H11	0,09	0,109923219	-0,024	1,34
H12	0,09	0,109923219	-0,024	1,34

**PŘÍLOHA P II: TABULKA POTENCIÁLOVÝCH PARAMETRŮ PRO  
SIMULACE ZÁKLADNÍHO A EXCITOVANÉHO STAVU  
KOMPLETNÍHO TERTHIOFENU**

atom	parciální náboje		atom	parciální náboje	
	základní	excitovaný		základní	excitovaný
S1	-0,079	-0,389885959	O8	-0,338	-0,33208781
C1	-0,082	0,247354545	C25	-0,011	-0,010807591
C2	-0,081	0,062678727	C26	-0,011	-0,010807591
C3	-0,659	-0,141107767	O9	-0,339	-0,333070318
C4	0,201	-0,201129501	C27	-0,1	0,770542534
C5	0,07	0,148712587	O10	-0,338	-0,33208781
C6	-0,213	0,308476794	S3	0,004	0,325488626
C7	-0,213	0,308476794	C28	-0,082	0,247354545
C8	0,201	-0,201129501	H7	0,09	0,109923219
C9	-0,659	-0,141107767	H8	0,09	0,109923219
C10	-0,081	0,062678727	H9	0,09	0,109923219
S2	-0,079	-0,389885959	H10	0,09	0,091574252
C11	0,869	0,298093021	H11	0,09	0,091574252
C12	0,869	0,298093021	H12	0,09	0,091574252
O1	-0,491	-0,610692698	H13	0,09	0,091574252
O2	-0,491	-0,610692698	H14	0,09	0,091574252
O3	-0,292	-1,044572416	H15	0,09	0,091574252
O4	-0,292	-1,044572416	H16	0,09	0,091574252
H1	0,195	-0,863601334	H17	0,09	0,091574252
H2	0,18	0,592767987	H18	0,09	0,091574252
H3	0,141	0,260849512	H19	0,09	0,091574252
H4	0,141	0,260849512	H20	0,09	0,091574252
H5	0,18	0,592767987	H21	0,09	0,091574252
H6	0,195	-0,863601334	H22	0,09	0,091574252
C13	0,062	0,063084485	H23	0,09	0,091574252
C14	-0,014	-0,013755116	H24	0,09	0,091574252
C15	-0,011	-0,010807591	H25	0,09	0,091574252
C16	-0,011	-0,010807591	H26	0,09	0,091574252
O5	-0,338	-0,33208781	H27	0,09	0,091574252
C17	-0,011	-0,010807591	H28	0,09	0,091574252
C18	-0,011	-0,010807591	H29	0,09	0,091574252
O6	-0,339	-0,333070318	H30	0,09	0,091574252
C19	-0,1	0,770542534	H31	0,09	0,091574252
O7	-0,338	-0,33208781	H32	0,09	0,091574252
C20	0,07	0,071224418	H33	0,09	0,091574252
C21	0,062	0,063084485	H34	0,09	0,109923219
C22	-0,014	-0,013755116	H35	0,09	0,109923219
C23	-0,011	-0,010807591	H36	0,09	0,109923219
C24	-0,011	-0,010807591			

**PŘÍLOHA P III: KONFIGURAČNÍ SOUBOR .NAMD**

```
structure /storage/praha1/home/tkuzela/NAMD/terc.psf
coordinates /storage/praha1/home/tkuzela/NAMD/terc.pdb
set temperature 298.15
set outputname /storage/praha1/home/tkuzela/NAMD/terc_ns
firsttimestep 0

# Input
paraTypeCharmm on
parameters /storage/praha1/home/tkuzela/NAMD/terc.prm
temperature $temperature

# Force-Field Parameters
exclude scaled1-4
1-4scaling 1.0
cutoff 10.0
switching on
switchdist 8.0
pairlistdist 12.0

# Integrator Parameters
timestep 1.0
rigidBonds water
molly on
nonbondedFreq 2
fullElectFrequency 6
stepspercycle 30

# Constant Temperature Control
langevin on ;# do langevin dynamics
langevinDamping 1 ;# damping coefficient (gamma) of 1/ps
langevinTemp $temperature
langevinHydrogen off ;# don't couple langevin bath to hydrogens

# Periodic Boundary Conditions
cellBasisVector1 50.19 0.0 0.0
cellBasisVector2 0.0 46.67 0.0
cellBasisVector3 0.0 0.0 49.91
cellOrigin -7.39 1.56 -0.59

wrapWater on
wrapAll on

# PME (for full-system periodic electrostatics)
PME yes
PMEGridSpacing 1.0

# Constant Pressure Control (variable volume)
useGroupPressure yes ;# needed for rigidBonds
useFlexibleCell no
useConstantArea no

langevinPiston on
langevinPistonTarget 1.0 ;# in bar -> 1 atm
langevinPistonPeriod 100.0
langevinPistonDecay 50.0
langevinPistonTemp $temperature

# Output
outputName $outputname

restartfreq 90000
dcdfreq 3600
xstFreq 3600
outputEnergies 3600
outputPressure 3600

# Minimization
minimize 540
reinitvels $temperature

run 900000
```



## PŘÍLOHA P IV: SKLÁDÁNÍ GAUSSOVÝCH KŘIVEK PRO SESTROJENÍ SPEKTRER KOMPLETNÍHO A REDUKOVANÉHO TERTHIOFENU

