



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Ondřej Tichý

**Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných  
molekul metodami kvantové mechaniky**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Biofyzika a chemická fyzika

Praha 2023

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu práce Jaroslavu Burdovi za mentorování v průběhu výzkumu. Dále bych chtěl poděkovat Markovi Pederzolimu a Jiřímu Pittnerovi za úpravu softwaru Newton-X speciálně pro potřeby mé práce.

Také bych chtěl poděkovat organizaci Metacentrum za poskytnutí výkonných výpočetních strojů, bez nichž bych nemohl provést své náročné výpočty.

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

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

V ..... dne.....

podpis

Název práce: Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných molekul metodami kvantové mechaniky

Autor: Bc. Ondřej Tichý

Katedra / Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: V této práci byly studovány elektronové přeskoky vybraných heterocyklických systémů a vybraných karotenoidů pomocí simulací QM/MM dynamik excitovaných stavů. V těchto simulacích byly použity teorie Tullyho elektronových přeskoků a semiempirické metody OMx v kombinaci s MRCI metodou. K výpočtům byly použity balíčky Newton-X, MNDO99, MNDO2020 a Gromacs. Na základě těchto simulací byly odhadnuty doby života excitovaných stavů. Výsledky ukazují, že použité metody dobře popisují časový vývoj excitovaných stavů heterocyklických molekul. V případě karotenoidů se podařilo dobře popsat pouze deexcitaci z prvního excitovaného stavu do základního stavu.

Klíčová slova: Kvantová mechanika, fotoelektronová spektra, konjugované molekuly, elektronové přechody, molekulární a elektronová dynamika

Title: Quantum mechanical study of the electron hopping processes of conjugated systems.

Author: Bc. Ondřej Tichý

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, DrSc., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: In this thesis the electron hopping of selected heterocyclic compounds and selected carotenoids was studied using QM/MM simulations of excited states dynamics. Tully electron hopping and semiempirical methods OMx in combination with MRCI method was used in the simulations. Calculations were performed using Newton-X, MNDO99, MNDO2020 and Gromacs. The lifetimes of the excited states were estimated based on the simulations. The results showed that used methods correctly describes the time evolution of excited states of heterocyclic compounds. In case of carotenoids only deexcitation from first excited state was described correctly.

Keywords: Quantum mechanics, photoelectron spektra, conjugated molecules, electron transitions, molecular and electronic dynamics

## Obsah

Úvod.....	6
1 Teoretická část .....	7
1.1 Základy kvantové teorie molekul .....	7
1.2 Bornova-Oppenheimerova aproximace.....	8
1.3 Báze vlnové funkce .....	8
1.4 Hartreeho–Fockova metoda.....	9
1.5 Post-Hartreeho-Fockovy metody .....	10
1.5.1 Metoda konfigurační interakce .....	11
1.5.2 Multireferenční konfigurační interakce.....	11
1.6 Semiempirické metody .....	12
1.6.1 Metoda MNDO .....	13
1.6.2 Semiempirické metody OMx .....	16
1.7 Molekulární dynamika .....	18
1.7.1 Periodické okrajové podmínky .....	20
1.8 Statistické soubory .....	20
1.8.1 NVE .....	21
1.8.2 NVT .....	21
1.8.3 NPT .....	23
1.9 Ab-initio molekulární dynamika .....	23
1.10 Ehrenfestova molekulární dynamika.....	24
1.11 Tullyho elektronová dynamika.....	25
1.11.1 Algoritmus nejmenšího počtu přeskoků .....	26
1.11.2 Zachování energie při přeskoku.....	27
1.12 Hybridní QM/MM molekulární dynamika.....	28
1.13 Programové zpracování .....	29
1.14 Konjugované molekuly .....	30
1.14.1 Heterocyklické molekuly .....	31
1.14.2 Karotenoidy.....	32
2 Metodika práce.....	34
2.1 Příprava heterocyklických systémů.....	34
2.1.1 Metody použité v QM/MM dynamikách .....	34
2.1.2 Dynamika základního stavu a příprava dynamik excitovaných stavů .	35
2.1.3 Dynamika excitovaných stavů .....	36
2.1.4 Dynamika excitovaných stavů s explicitní vodou.....	37
2.2 Karotenoidy .....	37

2.2.1	Metody použité v QM/MM dynamikách .....	38
2.2.2	Dynamika základního stavu a příprava dynamik excitovaných stavů .	38
2.2.3	Dynamika excitovaných stavů .....	38
2.3	Analýza výsledků .....	39
2.4	Odhad chyby.....	40
3	Výsledky .....	42
3.1	Heterocyklické systémy .....	42
3.1.1	QM/MM dynamika základního stavu .....	42
3.1.2	Doby života excitovaných stavů .....	44
3.1.3	Analýza trajektorií QM/MM dynamik excitovaných stavů .....	48
3.2	Karotenoidy .....	49
3.2.1	Analýza energetických spekter .....	50
3.2.2	QM/MM dynamika základního stavu .....	52
3.2.3	QM/MM dynamiky dvou excitovaných stavů .....	53
3.2.4	QM/MM dynamiky jednoho excitovaného stavu .....	54
3.2.5	Analýza trajektorií QM/MM dynamik excitovaného stavu .....	58
	Závěr .....	60
	Seznam použité literatury.....	61
	Seznam tabulek .....	66
	Seznam obrázků .....	67
	Seznam grafů.....	68
	Seznam použitých zkratk.....	69
	Přílohy .....	70
	A Průběhy relativních obsazeností elektronových stavů dynamik s časovým krokem 0,5 fs.....	70

# Úvod

Pro popis časového vývoje molekulárních systémů se používají metody tzv. molekulární dynamiky. Pokud je potřeba v rámci tohoto popisu zohlednit i chemické nebo kvantové efekty, je nutné do výpočtů zahrnout i metody kvantové chemie. Ty ale mohou být velmi náročné na výpočetní čas. Proto se mohou pro zjednodušení výpočtů použít tzv. semiempirické metody. Mezi tyto metody patří OMx metody navazující na semiempirickou metodu MNDO.

Cílem této práce je prozkoumat využití QM/MM simulace molekulové dynamiky excitovaných stavů v kombinaci s teorií Tullyho elektronových přeskoků a semiempirických metod pro popis časového vývoje deexcitace vybraných molekul. Tato práce navazuje na předchozí práci (Tichý a Burda, 2022), ve které byly simulace vybraných heterocyklických molekul prováděny ve vakuu. Jedním z hlavních přínosů této práce je tak prozkoumání vlivu rozpouštědla na časový vývoj dynamik. V práci jsou využívány výpočetní balíčky Newton-X, MNDO99, MNDO2020 a Gromacs.

Kromě heterocyklických molekul zkoumaných v předchozí práci jsou v této práci prováděny simulace dynamik excitovaných stavů i pro karotenoidy, které byly vybrány na základě experimentálních prací (Fuciman et al., 2010) a (Fuciman et al., 2015).

V práci jsou pak z průběhů relativních obsazeností excitovaných stavů v závislosti na čase odhadnuty doby života jednotlivých stavů a porovnány s experimentem. Také je pozorován vývoj kinetické energie v průběhu dynamik a geometrie molekul v okamžiku deexcitace do základního stavu.

# 1 Teoretická část

V celé práci budou použity z praktických důvodů tzv. atomové jednotky, které jsou definovány tak, že konstanty hmotnost elektronu  $m_e$ , náboj elektronu  $e$ , Planckova redukovaná konstanta  $\frac{h}{2\pi}$  a Coulombova konstanta  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  jsou rovny jedné.

## 1.1 Základy kvantové teorie molekul

Pomocí kvantové teorie můžeme molekulární systémy popsat vlnovou funkcí  $\psi = \psi(\mathbf{x}, t)$ , díky které můžeme získat veškeré fyzikální vlastnosti molekuly. Hledáním této vlnové funkce můžeme zjistit energii  $E$  a další vlastnosti molekuly. (Skála, 1995)

Časový vývoj systému je dán časovou Schrödingerovou rovnicí

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (1.1)$$

kde  $\hat{H}$  je hamiltonián daného molekulárního systému. Ten lze v nerelativistickém přiblížení rozepsat jako součet kinetických energií jader a elektronů a jejich vzájemné interakce (Skála, 1995),

$$\hat{H} = - \sum_J^N \frac{\Delta_J}{2M_J} - \sum_i^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_J^N \sum_i^n \frac{Z_J}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_J^N \sum_K^K \frac{Z_J Z_K}{R_{JK}}, \quad (1.2)$$

kde indexy  $J$  a  $K$  značí sčítání přes  $N$  atomových jader molekuly, indexy  $i$  a  $j$  sčítání přes  $n$  elektronů molekuly,  $\Delta$  je Laplaceův operátor, tedy operátor kinetické energie,  $M_J$  je hmotnost  $J$ -tého jádra,  $Z_J$  náboj  $J$ -tého jádra,  $r_{ij}$  vzdálenost mezi elektrony  $i$  a  $j$ ,  $r_{iJ}$  vzdálenost mezi elektronem  $i$  a jádrem  $J$  a  $R_{JK}$  vzdálenost mezi jádry  $J$  a  $K$ .

Pokud tento hamiltonián není závislý na čase, lze separací vlnové funkce  $\psi$  na časovou a prostorovou část získat dvě rovnice, jednu pro prostorovou část vlnové funkce a jednu pro její časový vývoj (Skála, 1995)

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.3)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = E\psi(t), \quad (1.4)$$

kde  $E$  je celková energie molekuly.



## 1.2 Bornova-Oppenheimerova aproximace

Z důvodu, že rovnice (1.3) nemůže být obecně vyřešena, je třeba použít aproximace. První aproximací je Bornova-Oppenheimerova metoda, která vychází z toho, že hmotnosti protonu a neutronu jsou přibližně tisíckrát větší než hmotnost elektronu. To umožňuje nahlížet na molekulu jako na jádra, která jsou pevná, a kolem nich se elektrony pohybují velkou rychlostí. Tím lze vlnovou funkci  $\psi$  rozdělit na dvě části - elektronovou část  $u_{R_J}(r_i)$ , která závisí na polohách pevných jader  $R_J$  jako na parametrech, a vlnovou funkci jader  $v(R_J)$ , tedy (Skála, 1995)

$$\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_J) = u_{R_J}(\mathbf{r}_i)v(\mathbf{R}_J). \quad (1.5)$$

Použitím výše uvedených předpokladů a dosazením rovnic (1.2) a (1.5) do rovnice (1.3) získáme dvě rovnice Bornovy-Oppenheimerovy aproximace

$$\left( -\sum_i^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_J^N \sum_i^n \frac{Z_J}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_J^N \sum_K^N \frac{Z_J Z_K}{R_{JK}} \right) u_{R_J}(\mathbf{r}_i) \quad (1.6)$$

$$= \hat{H}_e(\mathbf{R}_J)u_{R_J}(\mathbf{r}_i) = E_e(\mathbf{R}_J)u_{R_J}(\mathbf{r}_i),$$

$$\left( -\sum_J^N \frac{\Delta_J}{2M_J} + U(\mathbf{R}_J) \right) v(\mathbf{R}_J) = E v(\mathbf{R}_J). \quad (1.7)$$

## 1.3 Báze vlnové funkce

Elektronová vlnová funkce se v kvantové chemii často popisuje pomocí molekulových orbitalů  $\psi_i$ . Ty se hledají jako lineární kombinace atomových orbitalů  $\phi_\mu$  na každém jádře molekuly (Skála, 1995),

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (1.8)$$

kde  $c_{\mu i}$  jsou rozvojové koeficienty.

Tento postup se nazývá MO-LCAO (Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals). Tyto báze mohou být nekonečné, ale kvůli výpočetním důvodům se používá jen dostatečně velká množina bázevých funkcí.

Za atomové orbitály lze použít např. Slaterovy funkce nebo gaussovské funkce. Slaterovy funkce jsou sice tvarově přesnější, chybí jim však uzly a komplikují

matematické výpočty především integrálů. Z těchto důvodů se používají gaussovské funkce

$$G_n(r) = N_n r^{n-1} e^{-\alpha r^2}, \quad (1.9)$$

kde  $N_n$  je normalizační faktor a  $\alpha$  parametr určený tak, aby energie těchto orbitalů co nejlépe odpovídaly skutečným hodnotám. Pro ještě přesnější tvar orbitalů se pak používají lineární kombinace gaussovských funkcí, tzv. kontrahované gaussovské funkce.

Pro získání přesnějších výsledků je vždy nutné použít větší báze funkcí.

## 1.4 Hartreeho–Fockova metoda

Základní metodou řešení mnohaelektronové Schrödingerovy rovnice v Bornově–Oppenheimerově aproximaci je Hartreeho–Fockova metoda (HF). Metoda se zaměřuje na výpočet elektronového chování v molekulách a používá k tomu pseudo-jednoelektronový přístup. (Szabo a Ostlund, 1996)

Při výpočtu Hartreeho–Fockovy metody se nejprve vypočte elektronová vlnová funkce molekuly, která je vyjádřena ve formě Slaterova determinantu  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ , kde proměnná  $\mathbf{x}$  označuje kombinaci prostorové proměnné  $\mathbf{r}$  a proměnné  $\sigma$  označující, ve kterém spinu se daný elektron nachází. Slaterův determinant se skládá z antisymetrického součinu jednoelektronových vlnových funkcí  $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ , které jsou navzájem ortogonální

$$\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = |\chi_1(\mathbf{x}_1) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle. \quad (1.10)$$

Účelem metody je získat takový soubor jednoelektronových funkcí, který minimalizuje celkovou elektronovou energii  $E$ . Toho lze dosáhnout variační metodou, ze které získáme sadu  $N$  rovnic (Szabo a Ostlund, 1996)

$$\left( \hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji} \chi_j(\mathbf{x}_1), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.11)$$

kde všechny operátory závisí pouze na prostorové proměnné  $\mathbf{r}_1$ . Celý operátor  $(\hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \hat{K}_j) = \hat{f}$  se nazývá Fockův operátor. Operátory  $\hat{h}$ ,  $\hat{J}_j$  a  $\hat{K}_j$  jsou postupně operátor jednoelektronového příspěvku zahrnující kinetickou energii elektronu a jeho interakci s jádry, Coulombův operátor popisující repulzi elektronů a

výměnný operátor, který nemá klasickou analogii a vychází z nerozlišitelnosti elektronů. Vynásobením zleva funkcí  $\chi_j(\mathbf{x}_2)$  lze výsledné integrály vyjádřit vztahy

$$h_{ii} = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \left| -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \right\rangle, \quad (1.12)$$

$$J_{ij} = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \right\rangle, \quad (1.13)$$

$$K_{ij} = \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \right\rangle. \quad (1.14)$$

Pomocí těchto vztahů a dosazením za prostorovou část funkce  $\chi_i(\mathbf{r}_1)$  rozvoj do atomových orbitalů (1.8) převedeme variovaní vlnových funkcí molekulových orbitalů na problém, ve kterém variujeme koeficienty rozvoje

$$\sum_{v=1}^K F_{\mu v} c_{vi} = \sum_{v=1}^K S_{\mu v} c_{vi} \varepsilon_i, \quad (1.15)$$

$$F_{\mu v} = \langle \phi_\mu(\mathbf{r}_1) | f(\mathbf{r}_1) | \phi_v(\mathbf{r}_1) \rangle, \quad (1.16)$$

$$S_{\mu v} = \langle \phi_\mu(\mathbf{r}_1) | \phi_v(\mathbf{r}_1) \rangle, \quad (1.17)$$

kde  $S_{\mu v}$  je překryvový integrál. Výsledné rovnice se nazývají Roothanovy rovnice. Tyto rovnice pro sadu koeficientů  $c_{vi}$  jsou nelineární a řeší se numericky a iterativně. (Szabo a Ostlund, 1996)

Jelikož je Hartreeho-Fockova metoda pseudo-jednoelektronová metoda, nelze celkovou energii získat prostým součtem jednoelektronových energií  $\varepsilon_i$ . Tím bychom započítali příspěvky elektron-elektronové energie dvakrát. Celkovou energii tedy můžeme vyjádřit vztahem

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}). \quad (1.18)$$

## 1.5 Post-Hartreeho-Fockovy metody

Díky Hartreeho-Fockově metodě získáme dobrou aproximaci elektronové vlnové funkce a energii molekuly. Nicméně tato metoda nedokáže vůbec započítat dynamickou korelační energii. Proto se pro zpřesnění výsledku používají tzv. post-HF metody, které z Hartreeho-Fockovy metody vycházejí a mají za cíl nalézt chybějící korelační energii. Jedná se například o metodu konfigurační interakce (CI) a metodu vázaných klastrů (CC). (Szabo a Ostlund, 1996)

### 1.5.1 Metoda konfigurační interakce

Zatímco v Hartreeho–Fockově (HF) metodě se mnohočasticová vlnová funkce aproximuje pomocí jediného Slaterova determinantu, v metodě konfigurační interakce (CI) se vlnová funkce rozvíjí do báze několika Slaterových determinantů: (Szabo a Ostlund, 1996)

$$\psi_{CI} = c_0\phi_0 + \sum_{i,a} c_i^a\phi_i^a + \sum_{i<j,a<b} c_{ij}^{ab}\phi_{ij}^{ab} + \dots, \quad (1.19)$$

kde  $\phi_0$  představuje základní stav získaný z HF metody,  $\phi_i^a$  představují monoexcitované konfigurace, kde  $a$ -tý neobsazený orbital nahrazuje  $i$ -tý obsazený orbital, podobně pak biexcitovaný determinant  $\phi_{ij}^{ab}$  atd. Koeficienty  $c_0$ ,  $c_i^a$ ,  $c_{ij}^{ab}$  atd. jsou určeny pomocí variačního postupu (Szabo a Ostlund, 1996)

$$\sum_n H_{mn}c_n = E \sum_n S_{mn}c_n, \quad (1.20)$$

kde se hledají koeficienty  $c_n$ , které minimalizují energii systému.  $H_{mn}$  je hamiltonián systému,  $E$  je energie a  $S_{mn}$  překryvový integrál.

V případě, že se v rámci výpočtů využijí všechny možné konfigurace, používá se označení "úplná konfigurační interakce". U větších molekul je výpočetní náročnost vysoká, a proto se často přistupuje k omezení výběru konfigurací pouze na určité, což se nazývá "omezená konfigurační interakce". (Skála, 1995)

### 1.5.2 Multireferenční konfigurační interakce

Metody multireferenční konfigurační interakce (MRCI) jsou mocným nástrojem pro přesné výpočty potenciálních energií a molekulárních vlastností v kvantové chemii. Na rozdíl od jiných metod, které se spoléhají na jediné referenční stavy konfigurace, MRCI vlnové funkce poskytují vyváženější globální popis nadploch potenciálních energií. MRCI je také užitečná pro výpočty vlnových funkcí pro elektronicky excitované stavy, a dokonce existují i případy základních stavů, kdy vyvážený popis elektronově korelačních efektů vyžaduje MRCI vlnové funkce. (Werner a Knowles, 1988)

Hlavním omezením MRCI je rychlý nárůst výpočetní náročnosti s počtem referenčních konfigurací. Pro řešení tohoto omezení se často používají výběrová schémata konfigurací nebo se přistupuje k výběru malého počtu konfigurací tak, aby byl vyvážený pro všechny části nadplochy potenciální energie nebo různé elektronické

stavy. Tyto výběry konfigurací mohou být obtížné a vliv výběru na neenergetické vlastnosti je nepředvídatelný. Proto je většinou žádoucí minimálně zahrnout všechny jednoduché a dvojitě excitace vzhledem k referenčním konfiguracím.

Analogicky k rovnici (1.19) lze MRCI vlnovou funkci s referenčními konfiguracemi  ${}^m\phi$  rozepsat jako (Werner a Knowles, 1988)

$$\psi_{MRCI} = \sum_m {}^m c {}^m \phi + \sum_m \sum_{i,a} {}^m c_i^a {}^m \phi_i^a + \sum_m \sum_{i<j,a<b} {}^m c_{ij}^{ab} {}^m \phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (1.21)$$

V některých případech může být konkrétní excitace vycházející z jedné referenční funkce nerozlišitelná od další excitace z jiné referenční funkce. Zahrnutí obou členů vede k lineární závislosti v MRCI rozvoji. Proto musí být použita technika k rozpoznání a odstranění těchto nadbytečných členů z rovnice (1.21). (Werner a Knowles, 1988)

Stejně jako u CI metody se může rozvoj (1.21) ponechat celý, pak se jedná o tzv. úplnou MRCI metodu. Pokud se do rozvoje zahrnou jen některé sumy, pak je metoda označena dle zahrnutých excitací jako MRCIS, MRCISD, MRCID apod.

## 1.6 Semiempirické metody

Jelikož výpočetní náročnost řešení Roothanových rovnic (1.15) rychle roste se složitostí řešeného systému, je možné přistoupit ke zjednodušení rovnic. Jednou z možností zjednodušení je úplné zanedbání některých vícecentrových dvouelektronových integrálů

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \left\langle \phi_\mu(\mathbf{x}_1)\phi_\nu(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_\lambda(\mathbf{x}_1)\phi_\sigma(\mathbf{x}_2) \right\rangle, \quad (1.22)$$

nebo jejich aproximace pomocí empirických parametrů. Motivací k zanedbání těchto integrálů je skutečnost, že jsou velmi malé v porovnání s ostatními integrály. Vzniklé metody se pak označují za semiempirické a jsou navrženy tak, aby byly rychlejší a jednodušší než plně ab-initio metody, jako je Hartree-Fockova metoda. (Skála, 1995)

Při výpočtech se mnohdy též snižuje počet použitých atomových orbitalů pouze na valenční. Elektrony se tak pohybují v poli jader stíněných vnitřními elektrony. Tento přístup vychází z chemického pohledu, který naznačuje, že hlavní vlastnosti atomů jsou dány především valenčními elektrony.

## 1.6.1 Metoda MNDO

Metoda MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) je jednou z nejpoužívanějších kvantově-chemických semiempirických metod pro výpočet molekulárních struktur a vlastností molekul. MNDO používá experimentální hodnoty vazebné energie, elektronegativity, délky vazeb, vazebných a dihedrálních úhlů, dipólových momentů a energetických gradientů pro určité prvky k optimalizaci parametrů vypočítávaných funkcí. Tento přístup umožňuje dosáhnout vyšší přesnosti výpočtů při zachování relativní jednoduchosti metody. V porovnání s ab-initio výpočty s podobnou přesností potřebuje zhruba tisíckrát méně výpočetního času. (Dewar et al., 1985)

MNDO metoda je určena pro systémy s uzavřenými slupkami (closed-shell). Zároveň do výpočtů vstupují pouze valenční elektrony, které se pohybují ve fixním poli jader a v efektivním poli vnitřních elektronů. Interakce valenčních elektronů s jádru stíněnými nevalenčními elektrony je charakterizována energií  $E^{Core}$ . Dále se v Roothanových rovnicích aproximuje překryvová matice jednotkovou maticí, takže se zjednoduší na tvar (Dewar a Thiel, 1977)

$$\sum_v^N (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0, \quad (1.23)$$

kde  $E_i$  je energie molekulového orbitalu  $i$ ,  $\delta_{\mu\nu}$  je Kroneckerova delta a  $F_{\mu\nu}$  je Fockův integrál. Pokud pro zjednodušení budeme předpokládat, že atomové orbitaly  $\phi_\mu$  a  $\phi_\nu$  se vyskytují na atomu  $A$  a atomové orbitaly  $\phi_\lambda$  a  $\phi_\sigma$  se vyskytují na atomu  $B$ , lze v metodě MNDO vyjádřit Fockův integrál  $F_{\mu\nu}$  rovnicemi (Dewar a Thiel, 1977)

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_v^A P_{\nu\nu} \left[ \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \mu\sigma \rangle, \quad (1.24)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3 \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \mu\sigma \rangle, \quad (1.25)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^A \sum_\sigma^B P_{\nu\sigma} \langle \mu\lambda | \mu\sigma \rangle. \quad (1.26)$$

Tyto rovnice obsahují následující členy (Dewar a Thiel, 1977):

- Matici řádu vazby  $P_{\mu\nu}$ .
- Jednocentrové jednoelektronové energie  $U_{\mu\mu}$ , které mají význam kinetické energie elektronu v atomovém orbitalu  $\phi_\mu$  a jeho potenciální energie v poli jádra atomu  $A$ .
- Jednocentrové dvouelektronové repulzní integrály  $\langle\mu\nu|\mu\nu\rangle = g_{\mu\nu}$ , resp.  $\langle\mu\mu|\nu\nu\rangle = h_{\mu\nu}$ , které mají význam Coulombovy interakce, resp. výměnné interakce na daném atomu.
- Dvoucentrové jednoelektronové rezonanční integrály  $\beta_{\mu\lambda}$ .
- Dvoucentrové jednoelektronové integrály  $V_{\mu\nu,B}$ , které mají význam přitažlivé interakce elektronu v distribuci  $\phi_\mu\phi_\nu$  lokalizovaném na jádru  $A$  k jádru  $B$ .
- Dvoucentrové dvouelektronové repulzní integrály  $\langle\mu\lambda|\mu\sigma\rangle$ .

Pokud rozdělíme celý Fockův integrál  $F_{\mu\nu}$  na součet jednoelektronové části  $H_{\mu\nu}$  a dvouelektronové části  $G_{\mu\nu}$ , pak lze elektronovou energii  $E_{el}$  vyjádřit jako

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}). \quad (1.27)$$

Celková energie  $E_{tot}$  se pak rovná součtu elektronové energie  $E_{el}$  a energií  $E_{AB}^{core}$  mezi jednotlivými jádry atomů

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A<B} E_{AB}^{core}. \quad (1.28)$$

Jednocentrové integrály  $U_{\mu\mu}$ ,  $g_{\mu\nu}$  a  $h_{\mu\nu}$  jsou v rámci aproximací fitovány na data ze spektroskopických měření tzv. Oleariho metodou (Dewar a Thiel, 1977). Dvoucentrové dvouelektronové integrály  $\langle\mu\lambda|\mu\sigma\rangle$  jsou pak vypočítány z klasické analogie dvou elektrických nábojů pomocí sumy interakcí dvou multipólových momentů

$$\langle\mu\lambda|\mu\sigma\rangle = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]. \quad (1.29)$$

Každý multipól  $M_{lm}$  je v metodě MNDO reprezentován konfigurací  $2^l$  bodových nábojů s nábojem  $\frac{1}{2^l}$  a vzájemnou vzdáleností  $D_l$ . V případě atomů  $H$ ,  $C$ ,  $N$  a  $O$  se při jejich vazbách uplatní pouze konfigurace monopólu, dipólu, lineárního kvadrupólu a

čtvercového kvadrupólu. Ostatní z důvodu symetrie se neuplatňují. (Dewar a Thiel, 1977)

Interakci multipólů lze rozepsat jako

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{1}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}), \quad (1.30)$$

kde  $R_{ij}$  je vzdálenost jednotlivých bodových nábojů a  $f_1(R_{ij})$  je semiempirická funkce, na kterou je kladen požadavek korektních limit  $R_{AB} \rightarrow 0$  a  $R_{AB} \rightarrow \infty$ . Funkci  $f_1(R_{ij})$  lze odhadnout pomocí Dewarovo-Sabelliho-Klopmanovo aproximace (Dewar a Thiel, 1977)

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2}}, \quad (1.31)$$

kde  $\rho_l$  jsou volené parametry tak, aby funkce plnila výše uvedené limity.

Integrál popisující atrakci elektronu a jádra  $V_{\mu\nu,B}$  a integrál popisující repulzi jader  $E_{AB}^{core}$  lze v metodě MNDO vyjádřit vztahy (Dewar a Thiel, 1977)

$$V_{\mu\nu,B} = -Z_B \langle \mu^A s^B | \nu^A s^B \rangle, \quad (1.32)$$

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B \langle s^A s^B | s^A s^B \rangle (1 + X e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}), \quad (1.33)$$

kde parametr  $X$  je roven  $R_{AB}$  pro páry atomů  $N-H$  a  $O-H$  a pro ostatní páry je roven jedné. V rovnicích představují jádro atomu funkce  $s$ , které značí atomový orbital  $s$  ve valenční vrstvě. Parametry  $\alpha$  jsou určené pro jednotlivé prvky. (Dewar a Thiel, 1977)

Nakonec jednoelektronový rezonanční integrál  $\beta_{\mu\lambda}$  je úměrný překryvovému integrálu  $S_{\mu\lambda} = \langle \mu | \nu \rangle$  dle vztahu

$$\beta_{\mu\lambda} = S_{\mu\lambda} f_3(R_{AB}), \quad (1.34)$$

kde funkce  $f_3(R_{AB})$  má tvar

$$f_3(R_{AB}) = \frac{\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B}{2}. \quad (1.35)$$

Parametry  $\beta$  jsou opět určené pro jednotlivé prvky. Všechny parametry pro prvky  $H$ ,  $C$ ,  $N$ ,  $O$  a další lze najít v práci (Dewar a Thiel, 1977).



## 1.6.2 Semiempirické metody OMx

Mezi některé z nedostatků metody MNDO patří například popis konformačních vlastností, vodíkových vazeb a přechodných stavů. (Dral et al., 2016) Proto bylo provedeno mnoho úprav, které mají za cíl zlepšit přesnost a rozsah použití původní metody. Těmito úpravami jsou například zvětšení a zlepšení kvality trénovacích dat během procesu parametrizace, úprava empirické funkce repulze jader a rozšíření báze sady z jednoduché  $sp$  na složitější  $spd$ . Na základě těchto úprav vznikly nové semiempirické metody, např. AM1 (Dewar et al., 1985), PM3 (Stewart, 1989), MNDO/d (Thiel a Voityuk, 1992) a další, které z nich vycházejí.

Jiný přístup pak mají metody OMx (orthogonalization-corrected methods). Tyto metody zahrnují ortogonalizační korekce do jednoelektronových členů Fockovy matice. Ortogonalizační korekce reprezentují Pauliho repulzi, která je v předchozích semiempirických metodách popsána pomocí empirických funkcí, což generuje nedostatky charakterické pro tyto metody (Dral et al., 2016). Díky těmto korekcím mohou být OMx metody podobně přesné jako některé DFT metody při výrazně nižší potřebě výpočetního času (Korth a Thiel, 2011).

Upravené Roothanovy rovnice (1.23) bez zahrnutí překryvu jsou korektní v symetricky ortogonalizované Löwdinově bázi. (Löwdin, 1950) Provedením Löwdinovy ortogonalizace získáme v maticové notaci

$$\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}}, \quad (1.36)$$

$$\mathbf{C}' = \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{C}, \quad (1.37)$$

$$\mathbf{S}' = \mathbf{1}. \quad (1.38)$$

Jelikož Löwdinova ortogonalizace ovlivňuje jednoelektronové integrály víc než dvouelektronové, jsou v metodách OMx korigovány pomocí ortogonalizačních korekcí pouze jednoelektronové integrály. Navíc ortogonalizace dvouelektronových integrálů by stálo výpočetní čas, čímž by semiempirické metody ztratily svoji výhodu výpočetní nenáročnosti. (Dral et al., 2016)

Jednoelektronový hamiltonián je tak dán rovnicemi

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\mu} \delta_{\mu\nu} + \sum_B V_{\mu\nu,B}^S + V_{\mu\nu,B}^{ORT} + V_{\mu\nu,B}^{PI} + V_{\mu\nu,B}^{ECP}, \quad (1.39)$$

$$H_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} + \sum_C V_{\mu\lambda,C}^{ORT}, \quad (1.40)$$

kde stejně jako v MNDO metodě indexy  $\mu$  a  $\nu$  značí orbitaly na atomu  $A$ , index  $\lambda$  značí orbital na atomu  $B$ , který je odlišný od atomu  $A$ . Atom  $C$  je pak další atom různý od  $A$  a  $B$ . Tyto rovnice obsahují následující členy (Dral et al., 2016):

- Jednoelektronové integrály  $U_{\mu\mu}$ , které jsou fitovány podobně jako v metodě MNDO.
- Kronekerova delta.
- Semiempirické integrály  $V^S$  popisující atrakci elektronu k jádru.
- Ortogonalizační korekce  $V^{ORT}$ , jejichž zahrnutím je potřeba přidat následující dva opravné členy.
- Penetrační integrál  $V^{PI}$  opravující atrakci elektronu a jádra.
- Integrál  $V^{ECP}$  popisující efektivní potenciál jader.
- Rezonanční integrál  $\beta_{\mu\lambda}$ .

Dvoucentrové ortogonalizační korekce  $V_{\mu\nu,B}^{ORT}$  a třicentrové ortogonalizační korekce  $V_{\mu\lambda,C}^{ORT}$  jsou dány vztahy (Dral et al., 2016)

$$V_{\mu\nu,B}^{ORT} = -\frac{1}{2}F_1^A \sum_{\rho \in B} (S_{\mu\rho}\beta_{\rho\nu} + \beta_{\mu\rho}S_{\rho\nu}) + \frac{1}{8}F_2^A \sum_{\rho \in B} S_{\mu\rho}S_{\rho\nu}(H_{\mu\mu,B}^{loc} + H_{\nu\nu,B}^{loc} - 2H_{\rho\rho,A}^{loc}), \quad (1.41)$$

$$V_{\mu\lambda,C}^{ORT} = -\frac{1}{2}G_1^{AB} \sum_{\rho \in C} (S_{\mu\rho}\beta_{\rho\lambda} + \beta_{\mu\rho}S_{\rho\lambda}) + \frac{1}{8}G_2^{AB} \sum_{\rho \in C} S_{\mu\rho}S_{\rho\lambda}(H_{\mu\mu,C}^{loc} + H_{\nu\nu,C}^{loc} - H_{\rho\rho,A}^{loc} - H_{\rho\rho,B}^{loc}), \quad (1.42)$$

$$H_{\mu\mu,X}^{loc} = U_{\mu\mu} + V_{\mu\mu,X}^S, \quad (1.43)$$

$$G_1^{AB} = \frac{1}{2}(G_1^A + G_1^B), \quad (1.44)$$

$$G_2^{AB} = \frac{1}{2}(G_2^A + G_2^B), \quad (1.45)$$

kde  $S$  je matice překryvu,  $\beta$  rezonanční integrál,  $H_{\mu\mu,X}^{loc}$  lokální hamiltonián omezený na atomový pár  $A - X$ . Nakonec  $F$  a  $G$  jsou fitované parametry pro jednotlivé atomy.

Jednotlivé OMx metody se liší tím, které z členů z rovnic (1.41-1.43) ve výpočtech zahrnují. Metoda OM1 zahrnuje pouze dvoucentrové ortogonalizační korekce  $V_{\mu\nu,B}^{ORT}$ . Metoda OM2 zahrnuje všechny členy z předcházející rovnic. Metoda OM3 pak zohledňuje fakt, že sumy s prefaktory  $F_2^A$  a  $G_2^{AB}$  jsou výpočetně náročné a v porovnání s předchozí sumou jsou malé, proto jsou v této metodě zanedbány. (Dral et al., 2016)

Penetrační integrál  $V^{PI}$  je popsán jako rozdíl mezi skutečnou atrakcí jádra a elektronu a semiempirickým integrálem (1.32) popisujícím tuto atrakci. Skutečná atrakce je vyjádřena pomocí analytického integrálu  $V^a$  s Klopmanovo-Ohnovo škálovacím faktorem  $f_{KO}$  (Kolb a Thiel, 1993)

$$V_{\mu\nu,B}^{PI} = f_{KO} V_{\mu\nu,B}^a - V_{\mu\nu,B}^s. \quad (1.46)$$

Na rozdíl od metody MNDO, kde je náboj jádra ponížěn o počet stínících elektronů, je v metodách OMx vliv nevalenčních elektronů počítán explicitně pomocí efektivního  $V^{ECP}$ . V metodě OM1 je integrál počítán analyticky pomocí ab-initio metod (Kolb a Thiel, 1993), v metodách OM2 a OM3 je dán semiempirickým vztahem (Weber a Thiel, 2000)

$$V_{\mu\nu,B}^{ECP} = - \sum_{\alpha \in B} (S_{\mu\alpha} G_{\alpha\nu} + G_{\mu\alpha} S_{\alpha\nu} + S_{\mu\alpha} S_{\alpha\nu} F_{\alpha\alpha}), \quad (1.47)$$

kde  $G$  je empirická funkce, která je v metodách OMx brána ve stejném tvaru jako rezonanční integrály

$$G_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} = \frac{\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B}{2} \sqrt{R_{AB}} e^{-(\alpha_{\mu}^A + \alpha_{\lambda}^B) R_{AB}^2}, \quad (1.48)$$

kde  $\alpha$  a  $\beta$  jsou fitované parametry.

Konkrétní implementace OMx metod v kvantově chemických výpočetních softwarech MNDO99 a MNDO2020 včetně nafiťovaných parametrů pro prvky  $H$ ,  $C$ ,  $N$ ,  $O$  a další lze najít v práci (Dral et al., 2016).

## 1.7 Molekulární dynamika

Simulace molekulární dynamiky je technika, kterou lze simulovat pohyb a interakce vícečasticového systému atomů nebo molekul po určitou dobu. Simulace probíhá tak, že se řeší v krocích klasické či kvantové pohybové rovnice. Na základě

této simulace pak lze získat mikroskopické i makroskopické fyzikální vlastnosti jednotlivých atomů, molekul či větších systémů. (Frenkel a Smit, 2002)

Mikrostav klasického fyzikálního systému  $N$  částic simulovaného molekulární dynamikou lze popsat pomocí proměnných popisujících polohu částic  $\mathbf{r}^N(t)$  a hybnost částic  $\mathbf{p}^N(t)$  v závislosti na čase  $t$ .

Pro libovolnou funkci  $f(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$  lze napsat její časovou derivaci jako (Frenkel a Smit, 2002)

$$\dot{f} = \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = iL f, \quad (1.49)$$

$$iL = \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = i(L_r + L_p), \quad (1.50)$$

kde pro zjednodušení bylo vynechán index  $N$ .  $L$  značí Liouvillův operátor, který lze formálně rozepsat jako součet  $L_r + L_p$ . Zintegrováním rovnice (1.49) získáme

$$f(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = e^{i(L_r + L_p)t} f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)). \quad (1.51)$$

Exponenciála ve výrazu (1.51) se označuje jako integrátor a lze ji rozepsat pomocí Trotterovy identity pro nekomutující operátory (Trotter, 1959)

$$e^{i(L_r + L_p)t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0, P \rightarrow \infty} \left( e^{\frac{iL_p \Delta t}{2}} \cdot e^{iL_r \Delta t} \cdot e^{\frac{iL_p \Delta t}{2}} \right)^P, \quad (1.52)$$

kde  $\Delta t = \frac{t}{P}$ . Na základě předchozí rovnice lze rovnice (1.51) aproximovat diskretizovanou verzí

$$f(\mathbf{r}^N(t + \Delta t), \mathbf{p}^N(t + \Delta t)) = e^{\frac{iL_p \Delta t}{2}} e^{iL_r \Delta t} e^{\frac{iL_p \Delta t}{2}} f(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)). \quad (1.53)$$

Dosazením  $r_i$  a  $p_i$  za funkci  $f$  získáme tzv. Velocity Verlet algoritmus pro výpočet polohy a hybností částic s krokem  $\Delta t$ :

$$p_i(t + \Delta t) = p_i(t) + \frac{\Delta t}{2} (F_i(t) + F_i(t + \Delta t)), \quad (1.54)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \dot{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} F_i(t), \quad (1.55)$$

kde z Newtonových pohybových rovnic platí  $\dot{p}_i(t) = F_i(t)$  a  $\dot{r}_i = v_i$  je definice rychlosti. Jedním z důležitých aspektů Velocity Verlet algoritmu je to, že je časově reverzibilní, což zaručuje správný popis dynamické trajektorie. (Frenkel a Smit, 2002)

Sílu  $F_i$  lze získat z potenciální energie  $U(\mathbf{r}^N)$  označované v molekulárních dynamikách jako silové pole:

$$F_i(\mathbf{r}^N) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial r_i}. \quad (1.56)$$

Z výše uvedeného plyne, že pro simulaci molekulární dynamiky je tedy potřeba zadat počáteční podmínky pro polohy a rychlosti částic  $\mathbf{r}^N(0)$ ,  $\mathbf{p}^N(0)$  a silové pole  $U(\mathbf{r}^N)$ , resp. předpis, jak  $U(\mathbf{r}^N)$  v jednotlivých bodech fázového prostoru spočítat.

### 1.7.1 Periodické okrajové podmínky

Jedním z klíčových konceptů v molekulární dynamice je využití tzv. periodických okrajových podmínek (PBC). Jelikož jsou simulované systémy z výpočetních důvodů v porovnání s realistickými rozměry velmi malé, dochází ke vzniku artefaktů z důvodu velkého poměru částic na povrchu systému vůči částicím v objemu systému. Periodické okrajové podmínky umožňují překonat tuto nevýhodu tím, že se simulační mřížka periodicky opakuje v každém směru, což znamená, že se molekuly chovají, jako kdyby byly v nekonečně velkém prostoru. Artefakty způsobené nechtěnými hranicemi v izolovaném shluku jsou tak nahrazeny artefakty z periodických podmínek. (Frenkel a Smit, 2002)

Tyto artefakty však nejsou tak závažné jako nepřirozená hranice s vakuem a dá se s nimi lépe pracovat. Například elektrostatický potenciál pro dlouhé vzdálenosti se v periodickém prostředí dá vypočítat pomocí tzv. Ewaldovy metody (Ewald, 1921).

V praxi se periodické okrajové podmínky realizují tak, že se do výpočtu zahrnou molekuly, které jsou umístěny za okrajem simulační mřížky, jako obrazy molekul na opačné straně simulační mřížky. Tím se zajišťuje, že celkový počet molekul v mřížce zůstává konstantní a zůstává zachována homogenita prostředí v celém systému. V závislosti na simulovaném systému je nutné dodržet určité zásady a zkontrolovat správnost použitých metod, jinak se systém může vyvíjet způsobem, který neodpovídá fyzikální realitě. (Tuckerman, 2010)

## 1.8 Statistické soubory

Molekulární dynamikou lze simulovat různé statistické soubory. Podle volby statistického souboru je potřeba přistupovat jinak k výpočtům některých statistických veličin. V molekulární dynamice se většinou zachovávají typicky tři makroskopické veličiny, podle čehož se pak jednotlivé soubory nazývají. Nejčastěji to jsou soubory

NVE, NVT nebo NPT, kde  $N$  značí počet částic,  $V$  objem,  $E$  celkovou energii,  $T$  teplotu a  $P$  tlak. Těmto třem typům dynamik odpovídají v teorii statistické fyziky postupně mikrokanonický soubor, kanonický soubor a izobaricko-izotermní soubor. (Frenkel a Smit, 2002)

### 1.8.1 NVE

Při simulování NVE dynamiky se zachovává počet částic systému, objem systému a celková energie systému. NVE dynamiku lze simulovat použitím Velocity Verlet algoritmu nebo jiného z algoritmů integrujících pohybové rovnice, které až na chybu způsobenou numerickou aproximací integrace zaručují zachování veličin. (Frenkel a Smit, 2002)

Tento soubor popisuje systém, který nijak neinteraguje s okolím. Chová se tedy jako kdyby byl ve vakuu. Nicméně často je vhodnější provést simulaci za jiných podmínek, které více připomínají laboratorní experiment, při kterém se zachovává například teplota nebo tlak.

### 1.8.2 NVT

Jelikož si v laboratorních podmínkách většinou zkoumaný systém vyměňuje teplo s okolím, je vhodné místo konstantní energie udržovat konstantní teplotu (typicky pokojovou teplotu). Zachování teploty se v NVT dynamikách zaručí aplikováním termostatu jakožto provázání s teplotní lázní. Samotné provázání je reprezentováno sadou rovnic, které doplní pohybové rovnice z algoritmů z NVE dynamiky a díky kterým dochází k tepelné výměně s lázní. Obvykle tyto sady rovnic modifikují rychlosti částic tak, aby se průměrná teplota v různých částech trajektorie dynamiky blížila k teplotě lázně  $T_0$ . (Tuckerman, 2010)

#### 1.8.2.1 Andersenův termostat

Andersenův termostat vychází z představy, že v systému dochází k náhodným srážkám částic systému s fiktivními částicemi. Jedná se tedy o stochastický termostat. Po srážce částice s fiktivní částicí dojde ke změně rychlosti částice náhodně dle Boltzmannovy distribuce při dané teplotě. Pravděpodobnost srážky je dána dle pravděpodobnostní distribuce (Andersen, 1980)

$$P(t) = ve^{-vt}, \quad (1.57)$$

kde  $\nu$  je parametr označující frekvenci srážek, který se volí tak, aby při simulaci docházelo k dobré kontrole teploty bez dodatečných nechtěných nefyzikálních artefaktů.

### 1.8.2.2 Berendsenův termostat

Základní myšlenka Berendsenova termostatu je škálování rychlostí všech částic tak, aby se celková teplota systému  $T$  s danou časovou konstantou  $\tau$  blížila k referenční teplotě termostatu  $T_0$  podle vztahu

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}. \quad (1.58)$$

Konkrétně se rychlosti každý krok  $\Delta t$  škálují pomocí časově závislého faktoru (Berendsen et al., 1984)

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left\{ \frac{T_0}{T \left( t - \frac{1}{2} \Delta t \right)} - 1 \right\} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.59)$$

$$\tau = \frac{2C_V\tau_T}{N_{df}k}, \quad (1.60)$$

kde  $C_V$  je měrná tepelná kapacita systému,  $k$  Boltzmannova konstanta a  $N_{df}$  celkový počet stupňů volnosti. Výhodami Berendsenova termostatu je především první řád poklesu odchylky teploty a fakt, že nepůsobí žádné oscilace teploty. Jelikož se ale volená konstanta  $\tau_T$  nerovná přímo konstantě  $\tau$ , ale jenom přibližně, negeneruje Berendsenův termostat správně kanonický soubor. (Bussi et al., 2007)

### 1.8.2.3 Velocity-rescaling termostat

Velocity-rescaling termostat má základ v Berendsenově termostatu, pouze přidává navíc stochastický člen obsahující Wienerův šum  $dW$ . Rovnice (1.58) pro kinetickou energii  $E_k$  a referenční kinetickou energii lázně  $E_{k0}$  přejde na (Bussi et al., 2007)

$$dE_k = (E_{k0} - E_k) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{E_k E_{k0}}{N_{df}}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}}, \quad (1.61)$$

kde první člen na pravé straně odpovídá Berendsenovu termostatu. Díky stochastickému faktoru tento termostat generuje správně kanonický soubor a zároveň si udržuje výhody Berendsenova termostatu.

### 1.8.3 NPT

Při většině reálných experimentů není omezený objem systému a experiment je prováděn při konstantním tlaku (typicky při atmosférickém tlaku). V NPT dynamice se společně s termostatem aplikuje na systém barostat tím, že se pohybové rovnice a rovnice popisující provázání s termostatem doplní o rovnice provázání s barostatem. Zachování tlaku je většinou docíleno škálováním objemu systému.

#### 1.8.3.1 Berendsenův barostat

Berendsenův barostat v každém kroku molekulární dynamiky přibližuje tlak  $P$  k referenčnímu tlaku  $P_0$  tak, že se přeškáluje objem pomocí faktoru  $\mu$  daného rovnicí (Berendsen et al., 1984)

$$\mu = 1 - \frac{\kappa_T \Delta t}{3\tau_P} (P_0 - P), \quad (1.62)$$

kde  $\kappa_T$  je izotermická kompresibilita a  $\tau_P$  časová konstanta. Jelikož je hodnota časové konstanty  $\tau_P$  volena podle simulace, není potřeba mít přesnou hodnotu  $\kappa_T$ . Často se proto za hodnotu  $\kappa_T$  volí izotermická kompresibilita vody za tlaku 1 atm a teploty 300 K, tedy  $\kappa_T = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ . (Abraham et al., 2019)

Podobně jako u Berendsenova termostatu, Berendsenův barostat negeneruje správně NPT soubor.

## 1.9 Ab-initio molekulární dynamika

Klasická molekulární dynamika je dobře etablovaný nástroj pro zkoumání systémů kondenzované hmoty, včetně biomolekulárních sestav, a využívá předem definované silové pole, buď založené na empirických datech, nebo nezávislých elektronových výpočtech. Ab-initio molekulární dynamika (AIMD) je novější rodinou technik. Tyto metody umožňují vypočítat síly působící na jádra z elektronových výpočtů prováděných "on-the-fly" v průběhu trajektorie molekulární dynamiky. AIMD také umožňuje snadnou manipulaci s chemicky složitými systémy, kdy je nutné parametrizovat mnoho různých interatomárních interakcí nebo kdy je nutné vytvářet



nové potenciály pro nové typy atomů, nebo systémy, kde se elektronová struktura v průběhu simulace značně mění, například během chemických reakcí nebo při změně elektronového kvantového stavu. Přestože tento přístup přináší výhody, je také zřejmé, že jeho cena spočívá v náročnějších výpočtech. (Marx a Hutter, 2009)

Formálně tento přístup k molekulární dynamice vychází z Bornovy-Oppenheimerovy aproximace, kdy předpokládáme, že je pohyb jader výrazně pomalejší oproti pohybu elektronů, a klasické limity, kdy Schrödingerova rovnice popisující pohyb jader přechází na Newtonovy pohybové rovnice

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I E_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_J, t), \quad (1.63)$$

kde potenciální energie  $E_e$  má význam energie z rovnice (1.6) a je implicitně závislá na čase prostřednictvím poloh jader  $\mathbf{R}_J$ . Jádra atomů se tak propagují pomocí klasických pohybových rovnic v poli kvantového elektronového potenciálu. Jednotlivé metody AIMD se pak liší, jakým způsobem přistupuje k výpočtu energie  $E_e$ .

## 1.10 Ehrenfestova molekulární dynamika

Jedním z možných přístupů k AIMD je počítat energii  $E_e$  jako střední hodnotu elektronového hamiltoniánu z rovnice (1.6) (Marx a Hutter, 2009)

$$E_e = \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle, \quad (1.64)$$

kde  $\psi$  je obecná elektronová vlnová funkce závislá na poloze elektronů  $\mathbf{r}_i$ , jader  $\mathbf{R}_J$  a na čase  $t$ . Ehrenfestova molekulární dynamika tak může popisovat elektronovou dynamiku zahrnující více stavů, a tedy i nadiabatické jevy. Mluvíme pak o tzv. středním poli (mean-field), kdy se jádra pohybují ve zprůměrovaném poli elektronových stavů. Omezíme-li však vlnovou funkci  $\psi$  pouze na základní stav  $\psi_0$ , získáme tak pohybové rovnice pro jádra a elektrony v základním stavu

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\langle \psi_0 | \nabla_I \hat{H}_e | \psi_0 \rangle, \quad (1.65)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_J, t) = \hat{H}_e \psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_J, t), \quad (1.66)$$

kde hamiltonián  $\hat{H}_e$  je implicitně závislý na čase skrze polohy jader  $\mathbf{R}_J$ . Navíc v rovnici (1.65) bylo využito Hellmann-Feynmanova teorému (Feynman, 1939) a nahradil se gradient celého integrálu střední hodnotou gradientu hamiltoniánu, což je z pohledu výpočtní náročnosti jednodušší výpočet. (Marx a Hutter, 2009)

## 1.11 Tullyho elektronová dynamika

Další možností popisu ab-initio molekulární dynamiky vícestavových systémů je tzv. Tullyho elektronová dynamika (Tully surface hopping). Ta na rozdíl od Ehrenfestovy dynamiky vychází z adiabatické představy, že se molekula vyskytuje v právě jednom elektronovém stavu  $\psi_k$ . Neadiabatické přechody mezi stavy jsou do výpočtů zahrnuty skrze časový vývoj elektronové vlnové funkce, kdy každý krok dynamiky může dojít s určitou pravděpodobností na základě stochastického algoritmu ke skoku do stavu  $\psi_l$ . (Tully a Preston, 1971)

Jádra se tak pohybují v každém kroku molekulární dynamiky po nadploše potenciální energie jednoho stavu

$$E_k = \langle \psi_k | \hat{H}_e | \psi_k \rangle. \quad (1.67)$$

V Tullyho elektronové dynamice je hamiltonián  $\hat{H}_e(\mathbf{R}_I)$  opět časově závislý, výsledné pohybové rovnice se tak dají napsat jako

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\langle \psi_k | \nabla_I \hat{H}_e | \psi_k \rangle, \quad (1.68)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I, t) = \hat{H}_e \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I, t). \quad (1.69)$$

Funkci  $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I, t)$  můžeme rozepsat jako lineární kombinaci stacionárních stavů  $\psi_k(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I)$  pomocí časově závislých koeficientů  $c_k(t)$

$$\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I), \quad (1.70)$$

kde funkce  $\psi_k(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I)$  odpovídají energetickým stavům  $E_k$

$$\hat{H}_e \psi_k = E_k \psi_k. \quad (1.71)$$

Dosazením tohoto rozvoje do rovnice (1.69) a vynásobením zleva funkcí  $\psi_l$  pak získáme rovnice pro časový vývoj rozvojových koeficientů (Fabiano et al., 2008)

$$i \frac{dc_l(t)}{dt} = \sum_k c_k(t) (H_{lk} - i \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{lk}), \quad (1.72)$$

kde jednotlivé členy rovnice jsou definovány následovně:

$$H_{lk} = \langle \psi_l | \hat{H}_e | \psi_k \rangle, \quad (1.73)$$

$$\mathbf{d}_{lk} = \langle \psi_l | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_k \rangle. \quad (1.74)$$

Vektor  $\mathbf{d}_{lk}$  se nazývá vektor neadiabatického párování. Pomocí řetízkového pravidla můžeme ještě vyjádřit skalární součin

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{lk} = \left\langle \psi_l \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right. \right\rangle. \quad (1.75)$$

V adiabatické reprezentaci je matice  $H_{lk}$  diagonální, takže rovnice (1.72) přejde na (Fabiano et al., 2008)

$$i \frac{dc_l(t)}{dt} = c_l(t)E_l - i \sum_k c_k(t) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{lk}. \quad (1.76)$$

### 1.11.1 Algoritmus nejmenšího počtu přeskoků

K přeskokům mezi stavy je třeba použít algoritmus, který rozdělí populace mezi stavy napříč různými trajektoriemi tak, aby po zprůměrování reflektovaly populace stavů daných integrací rovnice (1.76). Zároveň je důležité minimalizovat počet přeskoků. V opačném případě by se trajektorie nepohybovaly adiabaticky po jednotlivých nadplochách energetických stavů, ale na průměru potenciální energie, tedy podobně jako v Ehrenfestově dynamice. Proto je nejčastěji používán algoritmus nejnižšího počtu přeskoků (fewest switches algorithm) který minimalizuje počet přeskoků, které jsou potřebné pro reprodukci statistické distribuce stavů. (Tully, 1990)

Přeskoky mezi stavy se tak řídí stochastickým kritériem a přechody jsou diskrétní v jednotlivých trajektoriích, ale přes soubor trajektorií se toto chování vyhlazuje. Proto je potřeba pro získání měřitelných veličin soubor  $N$  trajektorií, přes který se pak dané veličiny zprůměrují. (Fabiano et al., 2008)

Pokud zavedeme matici hustoty  $\rho_{kk}$  vztahem

$$\rho_{kk}(t) = c_k^*(t)c_k(t), \quad (1.77)$$

můžeme počet trajektorií ve stavu  $k$  v čase  $t$  a v čase  $t + dt$  napsat jako

$$N_k(t) = \rho_{kk}(t)N, \quad (1.78)$$

$$N_k(t + dt) = \rho_{kk}(t + dt)N. \quad (1.79)$$

Minimální počet přeskoků ze stavu  $k$  do jakéhokoli jiného stavu potřebných pro přechod od  $N_k(t)$  k  $N_k(t + dt)$ , za předpokladu  $N_k(t) > N_k(t + dt)$  a nulového počtu přeskoků zpět do stavu  $k$ , je  $N_k(t) - N_k(t + dt)$ . Pravděpodobnost  $P_k(t)dt$  přeskoku ze stavu  $k$  v nekonečně malém časovém intervalu  $dt$  je tedy (Fabiano et al., 2008)

$$\begin{aligned}
P_k(t)dt &= \frac{N_k(t) - N_k(t + dt)}{N_k(t)} = \frac{\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(t + dt)}{\rho_{kk}(t)} \\
&\approx \frac{\dot{\rho}_{kk}dt}{\rho_{kk}} = \frac{2\text{Re}(c_k^* \dot{c}_k)dt}{c_k^* c_k}.
\end{aligned} \tag{1.80}$$

Dosazením z rovnice (1.75) za  $\dot{c}_k$  získáme

$$P_k(t)dt = 2 \frac{\sum_l \text{Re}(c_k^* c_l \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl})}{c_k^* c_k} dt. \tag{1.81}$$

Jelikož v simulacích molekulární dynamiky není časový interval nekonečně malý, je potřeba přejít k časovému kroku  $\Delta t$  integrováním přes tento interval. Jmenovatel tohoto integrálu lze považovat za konstantu, protože ke skoku nemůže během tohoto časového intervalu dojít a obsazení stavu se tak nemůže změnit. Pravděpodobnost přeskočení ze stavu  $k$  během konečného časového intervalu  $\Delta t$  je tedy (Fabiano et al., 2008)

$$P_k = 2 \sum_l \frac{\int_t^{t+\Delta t} \text{Re}(c_k^* c_l \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl}) dt}{c_k^* c_k}, \tag{1.82}$$

kde jednotlivé členy sumy jsou pravděpodobnosti přeskočení ze stavu  $k$  do stavu  $l$

$$P_{kl} = 2 \frac{\int_t^{t+\Delta t} \text{Re}(c_k^* c_l \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kl}) dt}{c_k^* c_k}. \tag{1.83}$$

Protože pravděpodobnost z definice nesmí být záporná, definujeme novou pravděpodobnost

$$g_{kl} = \max(P_{kl}, 0). \tag{1.84}$$

Abychom určili, zda došlo v daném intervalu k přeskočení a do jakého stavu systém přeskočil, vygenerujeme náhodné číslo  $\xi \in (0,1)$ . K přeskočení ze stavu  $k$  do stavu  $m$  dojde, pokud je splněna podmínka (Fabiano et al., 2008)

$$\sum_l^m g_{kl} < \xi < \sum_l^{m+1} g_{kl}. \tag{1.85}$$

### 1.11.2 Zachování energie při přeskočení

Jelikož při přeskočení ze stavu  $k$  do stavu  $l$  dochází ke skokové změně potenciální energie o hodnotu  $(E_k - E_l)$ , je potřeba tuto změnu kompenzovat

nárůstem kinetické energie pomocí přeškálování rychlostí všech jader. Toto přeškálování se obvykle volí ve směru vektoru neadiabatického párování (Fabiano et al., 2008)

$$\dot{\mathbf{R}}_J^l = \dot{\mathbf{R}}_J^k - \gamma_{kl} \frac{\mathbf{d}_{kl}^J}{M_J}, \quad (1.86)$$

kde  $\dot{\mathbf{R}}_J^l$  je rychlost jádra  $J$  po přeskoku,  $\dot{\mathbf{R}}_J^k$  je rychlost téhož jádra před přeskokem,  $\gamma_{kl}$  je škálovací faktor a vektor  $\mathbf{d}_{kl}^J$  se dá vyjádřit vztahem

$$\mathbf{d}_{kl}^J = \langle \psi_l | \nabla_{\mathbf{R}_J} | \psi_k \rangle. \quad (1.87)$$

Změna celkové kinetické energie je tak

$$\frac{1}{2} \sum_J M_J \left( (\dot{\mathbf{R}}_J^l)^2 - (\dot{\mathbf{R}}_J^k)^2 \right) = \gamma_{kl}^2 a_{kl} - \gamma_{kl} b_{kl}, \quad (1.88)$$

$$a_{kl} = \frac{1}{2} \sum_J \frac{(\mathbf{d}_{kl}^J)^2}{M_J}, \quad (1.89)$$

$$b_{kl} = \sum_J \dot{\mathbf{R}}_J^k \cdot \mathbf{d}_{kl}^J. \quad (1.90)$$

Vyjádření pro koeficienty  $\gamma_{kl}$  získáme ze zákona zachování energie (Fabiano et al., 2008)

$$\gamma_{kl}^2 a_{kl} - \gamma_{kl} b_{kl} - (E_k - E_l) = 0. \quad (1.91)$$

Řešením rovnice (1.91) je

$$\gamma_{kl} = \frac{b_{kl} + \sqrt{b_{kl}^2 + 4a_{kl}(E_k - E_l)}}{2a_{kl}} \quad b_{kl} < 0 \quad (1.92)$$

$$\gamma_{kl} = \frac{b_{kl} - \sqrt{b_{kl}^2 + 4a_{kl}(E_k - E_l)}}{2a_{kl}} \quad b_{kl} \geq 0. \quad (1.93)$$

Speciálně pokud  $b_{kl}^2 + 4a_{kl}(E_k - E_l) < 0$  rovnice (1.91) nemá řešení. V tomto případě k přeskoku nedojde.

## 1.12 Hybridní QM/MM molekulární dynamika

Kompromisem mezi ab-initio molekulární dynamikou a klasickou molekulární dynamikou mohou být hybridní kvantově mechanické molekulární dynamiky (QM/MM). Motivací těchto metod je rozdělit zkoumaný systém na podstatnou část,

ve které probíhají děje, které jsou podstatné pro získání mikroskopických či makroskopických fyzikálních vlastností systému, a na okolí. Pro popis podstatné části (QM části) je využita ab-initio molekulární dynamika. Namísto toho, aby se okolí (MM část) úplně zanedbalo, je propagováno pomocí klasické molekulární mechaniky. Díky tomu se výpočetní náročnost výrazně snižuje a je možné zkoumat velké systémy, aniž bychom ztratili vliv okolí na podstatnou část systému. (Marx a Hutter, 2009)

Provázání QM části a MM části pak může být provedeno buďto pomocí aditivního schématu, nebo subtraktivního schématu. V aditivním schématu jsou spočteny gradienty potenciální energie pro výpočet síly zvlášť pro MM část dle zadaných silových polí a zvlášť pro QM část dle rovnic kvantové chemie. Gradienty energií popisujících provázání QM a MM částí jsou pak spočteny zvlášť vybranou metodou v závislosti na potřebě zahrnutí jednotlivých jevů působících na QM část. Nakonec se gradienty ze samostatných výpočtů a z provázání sečtou a na základě výsledného gradientu jsou atomy systému propagovány.

V subtraktivním schématu jsou nejdříve spočteny gradienty energií celého systému včetně QM části pomocí silových polí klasickou molekulární dynamikou. Následně jsou spočteny gradienty QM části na základě kvantově chemických rovnic a přičtou se ke gradientům spočtených v předchozím kroku. Jelikož jsou ale takto gradienty pro QM část spočteny dvakrát, jednou dle klasických rovnic a jednou dle kvantových, je potřeba spočítat gradienty izolované QM části ještě jednou pomocí klasické molekulární dynamiky a tyto gradienty od výsledných gradientů odečíst. Tímto jsou gradienty pro každou část započítány pouze jednou. (Chung et al., 2015)

## 1.13 Programové zpracování

V této práci využívám k simulování molekulárních dynamik programové balíček pro hybridní QM/MM dynamiky Newton-X (Barbatti et al., 2014), kvantově chemické výpočetní balíčky MNDO99 a MNDO2020 vytvořené skupinou prof. Waltra Thiela z ústavu Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, a balíček pro simulování klasických molekulárních dynamik Gromacs 5.1.1 (Abraham et al., 2015).

Celý výpočet QM/MM dynamiky je v rámci balíčku Newton-X rozdělen na úlohy. Každá z těchto úloh může zpracovávat jednu nebo více oblastí atomů a částečné výsledky jsou násobeny uživatelem definovaným faktorem předtím, než jsou přidány k celkovému výsledku. Jedna oblast může být zpracována více úlohami a péče o "dvojitě počítání" atomů je zcela na uživateli.

QM/MM dynamiky popisované v této práci jsou v rámci balíčku počítány pomocí subtraktivního schématu. Konkrétně se v každém kroku dynamiky postupuje následovně:

1. Jako úloha 1 jsou pomocí balíčku MNDO spočteny energie počítaných elektronových stavů, energetické gradienty a vektory neadibatického párování pro danou geometrii QM části metodou MRCISD kombinovanou s OMx semiempirickými metodami. Též se spočtou populace jednotlivých elektronových stavů dle rovnice (1.76).
2. Jako úloha 2 jsou pomocí balíčku Gromacs spočteny energetické gradienty pro celý systém.
3. Jako úloha 3 jsou pomocí balíčku Gromacs spočteny energetické gradienty pro QM část.
4. V rámci subtraktivního schématu jsou sečteny energetické gradienty z první a druhé úlohy a odečteny gradienty z třetí úlohy.
5. Jednotlivé atomy jsou propagovány pomocí Velocity Verlet algoritmu.
6. Vygeneruje se náhodné číslo a z dat z úlohy 1 se spočte pravděpodobnost přeskočení dle rovnice (1.83). Pokud dojde k přeskočení dle rovnice (1.85), jsou též upraveny rychlosti atomů dle postupu popsaného v kapitole 1.11.2.
7. Upraví se rychlosti atomů pomocí Andersenova termostatu.

## 1.14 Konjugované molekuly

Konjugované molekuly odkazují na třídu organických sloučenin, které jsou charakterizovány střídáním dvojných a jednoduchých vazeb na řetězci uhlíkových atomů. Tyto střídající se vazby vytvářejí systém překrývajících se p-orbitalů  $\pi$ -elektronů označovaný jako konjugovaný systém, což poskytuje molekulám unikátní elektronické vlastnosti, jako je vodivost a optická absorpce. Pojem konjugovaný systém byl poprvé použit v práci Johannese Thieleho *Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen* (Thiele, 1899).

Elektronické vlastnosti konjugovaných molekul jsou především způsobeny delokalizací  $\pi$ -elektronů v celé molekule. Jak se elektrony pohybují v molekule, vytvářejí "oblak" náboje, který se táhne po celé délce molekuly, což lze využít pro

přenos elektrického proudu. Tato delokalizace také vede k větší stabilitě molekuly, protože jsou elektrony rozloženy přes větší oblast.

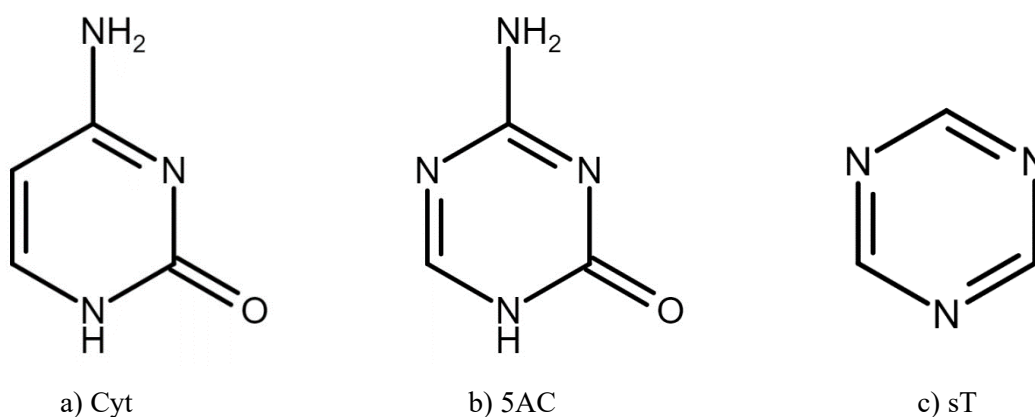
Kromě svých elektronických vlastností konjugované molekuly také projevují zajímavé optické vlastnosti. Díky svým delokalizovaným  $\pi$ -elektronovým systémům mohou konjugované molekuly absorbovat světlo při specifických vlnových délkách v závislosti na délce konjugovaného řetězce. Tato absorpce může být dále upravena zavedením různých chemických skupin na konjugovanou kostru, což vede k řadě různých absorpčních profilů.

### 1.14.1 Heterocyklické molekuly

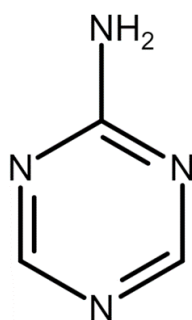
První sadou konjugovaných molekul, jejichž excitované stavy v této práci zkoumám, jsou cytosin (Cyt), 5-azacytosin (5AC), 1,3,5-triazin (sT), 2-amino-1,3,5-triazin (AT), 2,4-diamino-1,3,5-triazin (DT) a 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin (TT). Strukturní vzorce vybraných systémů jsou naznačeny na obrázku 1.

Všechny tyto molekuly patří mezi tzv. heterocyklické molekuly, které ve svém cyklu obsahují vedle uhlíků i jiné atomy označované jako heteroatomy. Cykly jsou šestičlenné a planárního charakteru. Cytosin stejně jako ostatní báze nukleových kyselin má velmi krátké doby života excitovaných stavů, což bylo pozorováno například v publikaci (Ullrich et al., 2004). Ostatní zkoumané heterocyklické molekuly mají doby života excitovaných stavů výrazně delší (Zhou et al., 2017).

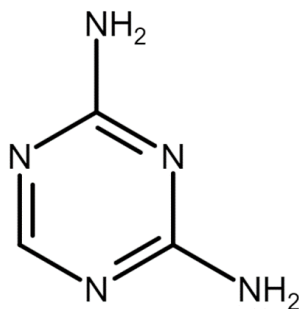
Obrázek 1: Zkoumané heterocyklické molekuly



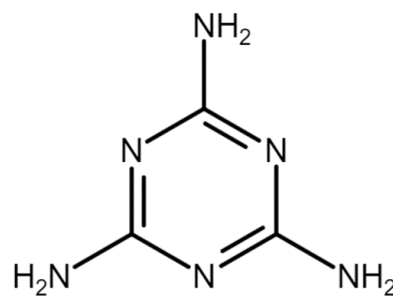




d) AT



e) DT



f) sT

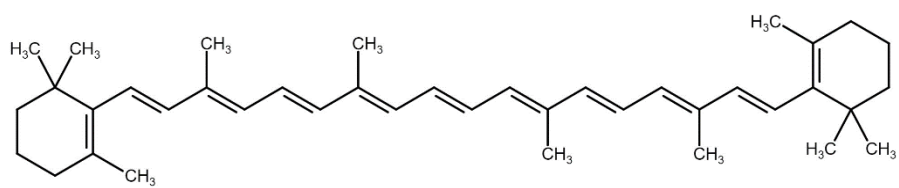
### 1.14.2 Karotenoidy

Druhou sadou vybraných zkoumaných molekul jsou karotenoidy. Karotenoidy jsou přirozeně se vyskytující pigmenty, které plní různé funkce v procesu fotosyntézy. Působí jako doplňkové pigmenty tím, že absorbují světlo v oblastech, kde absorpce chlorofylu je nedostatečná. Navíc pomáhají regulovat excitovanou energii sousedních chlorofylů při podmínkách s vysokým osvětlením. Účinnost karotenoidů při plnění těchto funkcí je dána jejich polyenovou strukturou, která ovlivňuje jejich excitované stavy. Když karotenoidy absorbují světlo, rychle se přecházejí z jasného stavu S<sub>2</sub> do opticky tmavého stavu S<sub>1</sub>. (Accomasso et al., 2022)

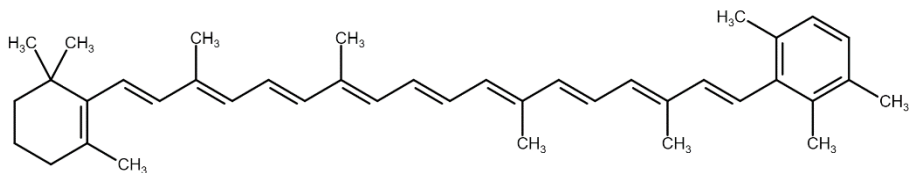
Fotochemie a fotofyzika karotenoidů jsou často interpretovány s odkazem na jednoduché polyenové molekuly, které nemají žádné funkční skupiny. Stejně jako polyenové molekuly jejich S<sub>1</sub> stavy mají A<sub>g</sub><sup>-</sup> symetrii a jsou charakterem především dvojitá HOMO-LUMO excitace, zatímco S<sub>2</sub> stavy mají symetrii B<sub>u</sub><sup>+</sup> a je zastoupená především jednoduchou HOMO-LUMO excitací. Tyto vlastnosti vycházejí z C<sub>2h</sub> symetrie polyenových řetězců. (Hashimoto et al., 2018)

V této práci zkoumám vývoj excitovaných stavů následujících karotenoidů: betakaroten ( $\beta, \beta$ -karoten, BB),  $\beta$ -izorenieraten ( $\beta, \phi$ -karoten, BP), chlorobaktén (CH), gamakaroten ( $\beta, \psi$ -karoten, GA), lykopen (LY), izorenieraten ( $\phi, \phi$ -karoten, PP) a renierapurpurin ( $\chi, \chi$ -karoten, RE). Strukturní vzorce vybraných systémů jsou naznačeny na obrázku 2.

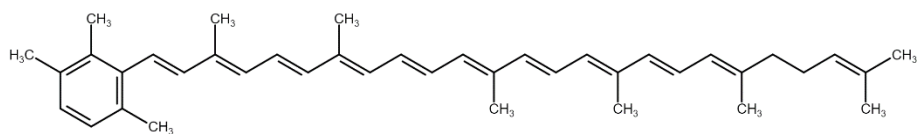
Obrázek 2: Zkoumané karotenoidy



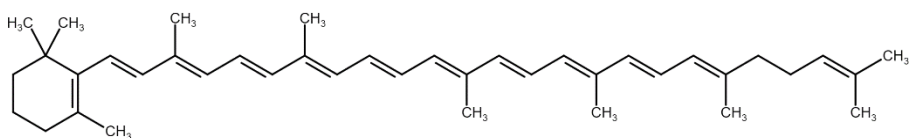
a) BB



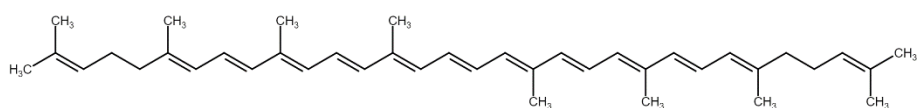
b) BP



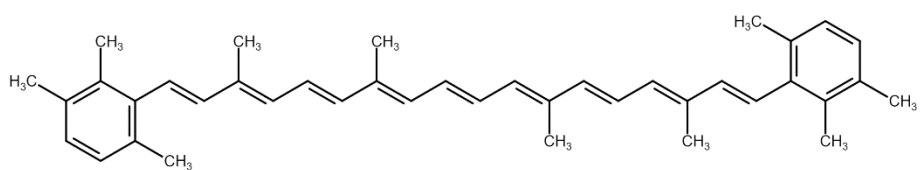
c) CH



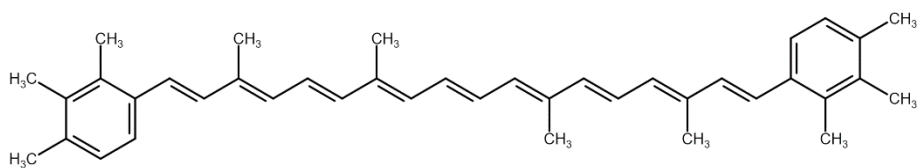
d) GA



e) LY



f) PP



g) RE

## 2 Metodika práce

Všechny výpočty byly prováděny jednoprocessorově na standardních strojích organizace MetaCentrum.

Pro každý zkoumaný systém jsem provedl soubor simulací hybridní QM/MM molekulární dynamiky excitovaných stavů souboru metodou Tullyho elektronových přeskoků. Počáteční podmínky v souboru jsem získal náhodným výběrem snímků z dynamiky základního stavu.

Všechny QM/MM dynamiky jsem prováděl v NVT souboru za použití Andersenova termostatu s referenční teplotou  $T = 298$  K.

### 2.1 Příprava heterocyklických systémů

Jako rozpouštědlo pro heterocyklické systémy jsem zvolil vodu. Všechny dynamiky heterocyklických systémů jsem prováděl v konfiguraci jedna molekula zkoumaného systému a 100 molekul vody v krychlových periodických okrajových podmínkách.

Systém jsem připravil v balíčku Gromacs. Optimální geometrii zkoumaného systému jsem získal z předchozích výpočtů. Pro zkoumaný systém jsem použil silové pole vytvořené v balíčku Amber z modelu ff03 (Case et al., 2005) a převedené do formátu vhodného pro použití v balíčku Gromacs pomocí balíčku ParmEd (Shirts et al., 2017). Zkoumaný systém jsem poté pomocí nástroje *gmx solvate* balíčku Gromacs doplnil 100 molekulami vody (Abraham et al., 2015). Pro počáteční geometrie těchto molekul a jejich silová pole jsem zvolil model SPC (Berendsen et al., 1981).

Jelikož je systém z většiny tvořen vodou, hustota tohoto systému by se měla blížit hustotě vody. Jelikož systém měl výrazně nižší hustotu, provedl jsem teplotní a tlakovou ekvilibraci pomocí NPT dynamiky v balíčku Gromacs. Počáteční rychlosti pro tuto dynamiku jsem nechal náhodně vygenerovat dle Maxwellovy distribuce při teplotě 300 K. V dynamice jsem použil Berendsenův barostat s referenčním tlakem 1 bar a Velocity-rescaling termostat s referenční teplotou 300 K. Tím jsem získal počáteční podmínky pro následující QM/MM dynamiky.

#### 2.1.1 Metody použité v QM/MM dynamikách

Všechny kvantové výpočty byly prováděny v balíčku MNDO99. Ve výpočtech jsem za semiempirickou metodu zvolil OM2, jelikož byla tato metoda použita i v předchozí práci (Tichý a Burda, 2022). Aktivní prostor jsem nastavil tak, aby jej

tvořily 4 nejvyšší obsazené a 3 nejnižší neobsazené molekulové orbitály. Jako referenční stavy pro MRCI výpočet jsem zvolil základní stav, jednoduchou excitaci z HOMO orbitalu do LUMO orbitalu a dvojitou excitaci z HOMO orbitalu do LUMO orbitalu. V každém kroku se spočetly energie tří nejnižších elektronových stavů, tedy základního stavu ( $S_0$ ) a prvního ( $S_1$ ) a druhého excitovaného stavu ( $S_2$ ).

Pro vodu jsem použil silové pole z modelu SPCE (Berendsen et al., 1987). Jelikož časový krok v dynamikách byl krátký na poměry klasické molekulární dynamiky, použil jsem flexibilní model vody.

Termostat jsem v simulacích aplikoval pouze na MM část systému, aby se zkoumaný systém časově vyvíjel pouze podle pohybových rovnic ab-initio dynamiky a interakcí s rozpouštědlem.

### **2.1.2 Dynamika základního stavu a příprava dynamik excitovaných stavů**

Geometrie, rychlosti a délku hrany krychle simulační mřížky z posledního kroku NPT ekvibrace jsem použil jako počáteční podmínky pro NVT dynamiku metodou QM/MM v balíčku Newton-X. QM část byla simulována pomocí Ehrenfestovy molekulární dynamiky, kde výpočet byl omezen pouze na základní stav, tedy gradient energie byl počítán dle pravé strany v rovnici (1.65). Dynamika měla délku 10 ps s krokem 0,5 fs. Celá simulace trvala přibližně 14 dní.

V programovacím jazyce Python jsem připravil skript, kterým jsem provedl výběr náhodných snímků z trajektorie dynamiky pro získání počátečních podmínek pro následné dynamiky excitovaných stavů. Jelikož počáteční podmínky dynamiky byly připraveny v jiném prostředí, nemusel být systém v novém prostředí zcela ekvilibrován. Proto jsem v rámci skriptu nejdříve vyřadil z následného zpracování prvních 500 snímků trajektorie, během kterých mohlo docházet k ekvibraci systému. Poté jsem rozdělil trajektorii dynamiky na 200 stejně dlouhých časových intervalů. Z každého intervalu jsem náhodně vybral jeden snímek. Z každého takto vybraného snímku jsem získal geometrii QM části a spočetl pomocí balíčku MNDO99 energie druhého excitovaného stavu a oscilační sílu přechodu do stavu  $S_2$ . Na základě těchto hodnot jsem vypočetl pravděpodobnost excitace do stavu  $S_2$  ze stavu  $S_0$  pomocí vzorečku (Barbatti et al., 2007)

$$P = \frac{\frac{f}{(E_2 - E_0)^2}}{\max\left(\frac{f}{(E_2 - E_0)^2}\right)}, \quad (2.1)$$

kde  $f$  je oscilační síla přechodu,  $E_2$  je energie stavu  $S_2$ ,  $E_0$  je energie stavu  $S_0$  a normalizace pravděpodobnosti je prováděna spočtením maxima přes všechny geometrie z vybraných snímků. Pro každou spočtenou pravděpodobnost jsem pomocí stochastického algoritmu určil, zda k excitaci došlo. Pokud daný snímek neprošel stochastickým filtrem, byl vyřazen ze souboru vybraných snímků. Tímto byly vyřazeny snímky, kde měl zkoumaný systém geometrii, při které byla nízká pravděpodobnost excitace do stavu  $S_2$ .

### 2.1.3 Dynamika excitovaných stavů

Geometrie a rychlosti snímků, které prošly stochastickým filtrem z předchozího kroku, jsem použil jako počáteční podmínky pro simulování dynamiky excitovaných stavů metodou Tullyho elektronových přeskoků. Přípravu dynamik jsem provedl pomocí programovacího jazyku Python. Všechny dynamiky začínaly v druhém excitovaném stavu. Během simulací byly povoleny přeskoky pouze mezi prvními třemi stavy, tedy mezi základním stavem a prvními dvěma excitovanými stavy.

Dynamiky byly simulovány ze stejných počátečních podmínek dvakrát, jednou s časovým krokem 0,5 fs a podruhé s časovým krokem 0,1 fs. V obou případech byly dynamiky simulovány po takovou dobu, aby došlo k deexcitaci do základního stavu a v tomto stavu dynamika zůstala po dobu 1 ps po deexcitaci. Poté byla simulace dynamiky ukončena, jelikož v tomto okamžiku byl již systém ustálen v základním stavu a pokračování v simulaci by nepřineslo další informace ohledně elektronových přeskoků systému. Jedna pikosekunda simulace trvala v případě delšího časového kroku přibližně 40 minut, v případě kratšího časového kroku přibližně 2 hodiny.

V případě, že se u trajektorie v průběhu simulace v nějakém kroku nepodařilo zkonvergovat SCF výpočet energie QM části a simulace tak skončila kvůli chybě, byla daná trajektorie odstraněna ze souboru trajektorií. Jelikož kvůli tomuto problému speciálně pro systémy T a AT byl počet dokončených dynamik malý, zvýšil jsem počet snímků vybíraných z dynamiky základního stavu jako počáteční podmínky pro dynamiky excitovaných stavů z 200 na 500.

### 2.1.4 Dynamika excitovaných stavů s explicitní vodou

Speciálně pro cytosin ve vodě jsem provedl ab-initio dynamiku excitovaných stavů pouze v balíčku MNDO2020. Vzhledem k výpočetní náročnosti jsem se ale musel omezit na menší počet molekul vody, takže jsem nechal v systému pouze 20 molekul vody. Pro tento výpočet jsem vybral 500 snímků z ab-initio dynamiky základního stavu také v balíčku MNDO2020 o délce 60 ps a s časovým krokem 0,2 fs a tyto snímky podrobil stejnému filtrovacímu testu dle rovnice (2.1).

Dynamiky jsem simuloval pouze jednou s časovým krokem 0,5 fs a po takovou dobu, aby došlo k deexcitaci do základního stavu. Simulace jedné pikosekundy dynamiky trvala přibližně 14 dní.

## 2.2 Karotenoidy

Na rozdíl od heterocyklických systémů jsem pro karotenoidy zvolil jako rozpouštědlo *n*-hexan. Všechny dynamiky jsem prováděl v konfiguraci jedna molekula zkoumaného systému a 535 molekul *n*-hexanu v krychlových periodických okrajových podmínkách. Počet molekul rozpouštědla jsem zvolil tak, aby délka hrany simulační mřížky byla více jak dvakrát delší než délka řetězce jednotlivých karotenoidů.

Optimální geometrii zkoumaných systémů a *n*-hexanu jsem obdržel z optimalizace geometrie v balíčku Gaussian 16. Pro zkoumaný systém i pro *n*-hexan jsem použil silové pole vytvořené v balíčku Amber z modelu ff03 (Case et al., 2005) a převedené do formátu vhodného pro použití v balíčku Gromacs pomocí balíčku ParmEd (Shirts et al., 2017).

Jelikož nástroj *gmx solvate* balíčku Gromacs připravil systém s příliš velkou délkou hrany simulační mřížky, a tedy i s příliš nízkou hustotou systému, nedařilo se mi z těchto počátečních podmínek během NVT a NPT ekvilibrace udržet zkoumaný systém ve správné konformaci. Proto jsem z této ekvilibrace vzal pouze délku hrany simulační mřížky, která odpovídala hustotě systému blížící se hustotě samotného *n*-hexanu při normálním tlaku. Poté jsem k přidání molekul *n*-hexanu použil balíček Packmol (Martínez et al., 2009). V tomto balíčku jsem do středu simulační mřížky vložil zkoumaný systém v optimální geometrii a mřížku doplnil molekulami *n*-hexanu. Jelikož měl takto připravený systém správnou hustotu při normálním tlaku, stažilo k ekvilibraci systému provést NVT dynamiku, kde jsem za termostat použil Velocity-rescaling termostat s referenční teplotou 300 K. Počáteční rychlosti pro tuto

dynamiku jsem nechal náhodně vygenerovat dle Maxwellovy distribuce při teplotě 300 K. Tím jsem získal počáteční podmínky pro následující QM/MM dynamiky.

### 2.2.1 Metody použité v QM/MM dynamikách

Všechny kvantové výpočty byly prováděny v balíčku MNDO2020. Před simulacemi dynamik jsem provedl sérii výpočtů energie elektronových stavů zkoumaných systémů, abych našel konfiguraci, za které mají první a druhý excitovaný stav správné charakterity popsané v kapitole 1.14.2. Při výpočtech jsem zkoumal vliv následujících faktorů:

- Výběr semiempirické metody.
- Výběr referenčních stavů pro MRCI výpočet.
- Velikost aktivního prostoru.
- Výběr orbitalů s  $\pi$  charakterem přednostně před orbitaly se  $\sigma$  charakterem.

Výpočty jsem prováděl pro optimální geometrii zkoumaného systému a pro 20 geometrií získaných ze simulace dynamiky základního stavu. Jako optimální konfiguraci jsem pro každý ze zkoumaných systémů zvolil tu, pomocí které se mi podařilo získat správné charakterity excitovaných stavů pro nejvíce geometrií.

V každém kroku se spočetly energie 4 nejnižších elektronových stavů, tedy základního stavu ( $S_0$ ) a prvního ( $S_1$ ), druhého ( $S_2$ ) a třetího excitovaného stavu ( $S_3$ ).

Na rozdíl od heterocyklických systémů jsem termostat v simulacích aplikoval na celý systém, jelikož v průběhu simulace dynamiky excitovaných stavů kinetická energie zkoumaného systému rostla a interakce s rozpouštědlem nestačila na chlazení zkoumaného systému zpět na pokojovou teplotu.

### 2.2.2 Dynamika základního stavu a příprava dynamik excitovaných stavů

Dynamiku základního stavu karotenoidů jsem provedl stejně jako u heterocyklických systémů, tedy s krokem 0,5 fs a délkou 10 ps. Simulace dynamiky trvala přibližně 2 dny. Z trajektorie dynamiky základního stavu jsem vybral 500 snímků. Při výběru jsem postupoval také stejně jako u heterocyklických systémů. Tyto snímky jsem podrobil filtrovacímu testu dle rovnice (2.1).

### 2.2.3 Dynamika excitovaných stavů

Geometrie a rychlosti snímků, které prošly stochastickým filtrem z předchozího kroku, byly použity jako počáteční podmínky pro simulování dynamiky

excitovaných stavů metodou Tullyho elektronových přeskoků. Všechny dynamiky začínaly v druhém excitovaném stavu. Během simulací byly povoleny přeskoky pouze mezi prvními třemi stavy, tedy mezi základním stavem a prvními dvěma excitovanými stavy.

Na rozdíl od heterocyklických systémů jsem dynamiky simuloval pouze jednou s časovým krokem 0,5 fs, jelikož tyto systémy byly z výpočetního hlediska výrazně náročnější. Ze stejného důvodu jsem simulace dynamik prováděl po úsecích dlouhých 250 fs a vždy na konci tohoto úseku kontroloval, zda je systém v základním stavu. V tomto případě jsem dynamiku ukončil. Pokud systém nebyl v základním stavu, dynamiku jsem protáhl o další úsek. Simulace dynamiky po dobu jednoho úseku trvala přibližně 3 až 4 dny

Jelikož během těchto simulací setrvaly zkoumané systémy v druhém excitovaném stavu velmi dlouho, což neodpovídá pozorováním z experimentů, provedl jsem simulace dynamiky excitovaných stavů ještě jednou s jiným nastavením. Při těchto simulacích začínaly dynamiky v prvním excitovaném stavu a během simulací byly povoleny přeskoky pouze mezi prvním excitovaným stavem a základním stavem.

## 2.3 Analýza výsledků

Po dokončení všech dynamik jsem přes všechny úspěšně dokončené trajektorie zprůměroval relativní obsazenost jednotlivých stavů v závislosti na čase. Průměrování jsem provedl pomocí programovacího jazyku Python. Za předpokladu přeskoků pouze z vyšších stavů do nižších a pouze mezi sousedními dvěma stavy tato závislost odpovídá dle chemické kinetiky rovnicím rozpadového zákona

$$\dot{S}_2(t) = -\frac{1}{\tau_2} S_2(t), \quad (2.2)$$

$$\dot{S}_1(t) = -\dot{S}_2(t) - \frac{1}{\tau_1} S_1(t), \quad (2.3)$$

kde  $S_2$  a  $S_1$  jsou relativní obsazenosti druhého a prvního excitovaného stavu a  $\tau_2$  a  $\tau_1$  jsou parametry odpovídající dobám života těchto stavů. Jelikož simulace dynamik začínaly v druhém excitovaném stavu, jsou počáteční podmínky pro výpočet těchto diferenciálních rovnic  $S_2(0) = 1$  a  $S_1(0) = 0$ . Řešením rovnic (2.2) a (2.3) za těchto počátečních podmínek jsou pak vztahy



$$S_2(t) = e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (2.4)$$

$$S_1(t) = \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \left( e^{-\frac{t}{\tau_2}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right). \quad (2.5)$$

Na tyto dvě rovnice jsem fitoval pomocí programu Gnuplot (Williams et al., 2022) získané závislosti relativní obsazenosti stavů na čase a získal tak odhady dob života stavů. Při fitování jsem postupoval podle předchozích prací (Cajzl, 2017) a (Fatková, 2020). Nejdříve jsem fitoval závislost  $S_2(t)$  a získal tak počáteční odhad parametru  $\tau_2$ . Na základě tohoto odhadu jsem poté fitoval závislost  $S_1(t)$  a získal tak konečné odhady parametrů  $\tau_2$  a  $\tau_1$ .

V případě dynamik karotenoidů pouze s jedním excitovaným stavem odpovídá závislost obsazenosti prvního excitovaného stavu vztahu

$$\dot{S}_1(t) = -\frac{1}{\tau_1} S_1(t) \quad (2.6)$$

s počáteční podmínkou  $S_1(0) = 1$ . Řešením této rovnice je pak vztah

$$S_1(t) = e^{-\frac{t}{\tau_1}}. \quad (2.7)$$

Podobně jako v předchozím případě jsem na tuto rovnici fitoval pomocí programu Gnuplot (Williams et al., 2022) získanou závislost relativní obsazenosti stavu  $S_1$  na čase a získal tak odhad doby života  $\tau_1$ .

## 2.4 Odhad chyby

Závislost přesnosti získaných dob života pomocí fitování se řídí statistickým zákonem, kdy chyba spočtených parametrů  $\sigma$  klesá s odmocninou počtu trajektorií v souboru:

$$\sigma(N) = \frac{a}{\sqrt{N}}. \quad (2.8)$$

Na základě tohoto předpokladu jsem rozdělil soubor  $N$  úspěšných trajektorií náhodně na dva podsoubory o  $\frac{N}{2}$  trajektoriích, poté náhodně na tři podsoubory o  $\frac{N}{3}$  trajektoriích a tak dále, dokud bylo v podsouboru alespoň 30 trajektorií v případě heterocyklických systémů a alespoň 50 trajektorií v případě karotenoidů. Pro každé takové rozdělení jsem pro každý podsoubor pomocí fitování rovnic (2.3) a (2.4), resp. (2.7) získal doby života a v rámci rozdělení spočetl směrodatnou odchylku. Závislost

těchto směrodatných odchylek na velikosti podsouboru jsem poté nafitoval na rovnici (2.8) a určil parametr  $a$ . Výslednou chybu výpočtu dob života souboru o  $N$  trajektoriích jsem pak získal vypočtením hodnoty  $\sigma(N)$  z rovnice (2.8) s nafitovaným parametrem  $a$ .

## 3 Výsledky

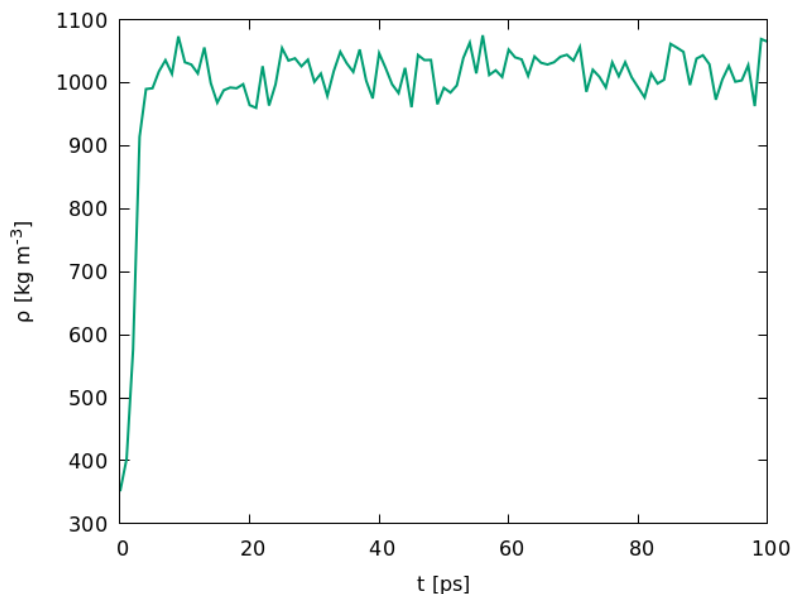
### 3.1 Heterocyklické systémy

Systémy jsem připravil dle kapitoly 2.1. Počáteční délka hrany simulační mřížky  $L$  a hustota  $\rho$  pro jednotlivé systémy jsou v tabulce 1. V grafu 1 lze nahlédnout, že hodnota hustoty při tlakové ekvilibraci dobře a rychle zkonvergovala. Všechny hustoty systémů se pohybovaly kolem hodnoty hustoty vody při 25 ° C, tedy  $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . (Haynes, 2016)

Tabulka 1: Podmínky simulování QM/MM dynamik heterocyklických systémů

	$L$ [nm]	$\rho$ [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
Cyt	1,439	1065
5AC	1,469	1003
sT	1,472	981
AT	1,462	1009
DT	1,474	992
TT	1,476	995

Graf 1: Vývoj hustoty systému při ekvilibraci, cytosin



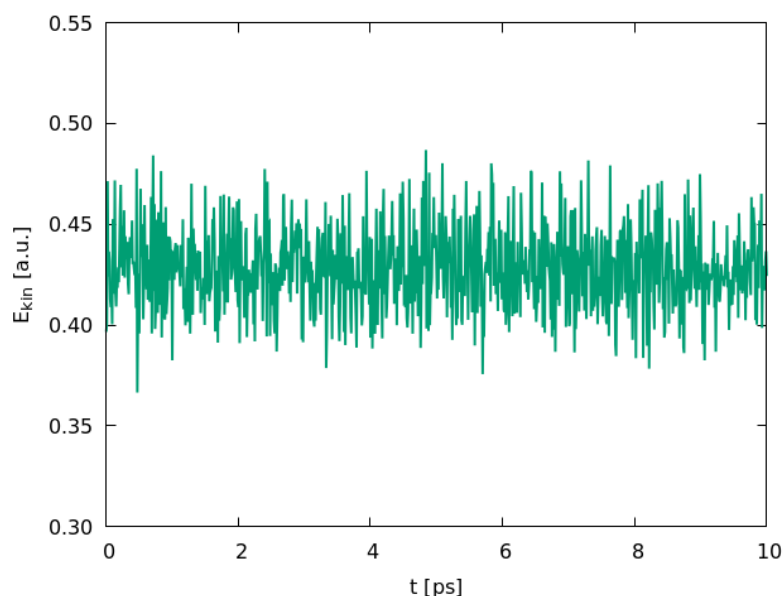
#### 3.1.1 QM/MM dynamika základního stavu

V simulacích všech dynamik jsem sledoval vývoj kinetické energie QM části systému a vývoj kinetické energie celého systému. Na grafech 2 a 3 lze nahlédnout, že se kinetická energie drží kolem určité průměrné hodnoty a pouze kolem této hodnoty

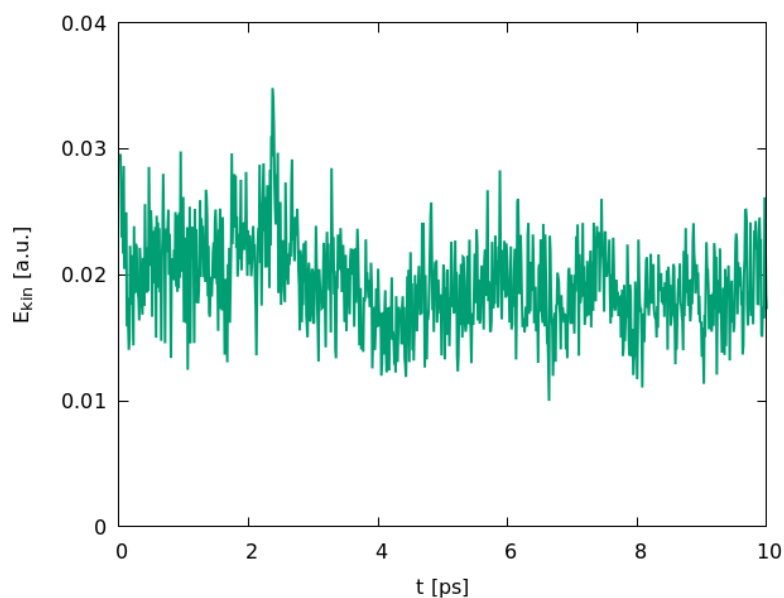
osciluje. Teplota se tedy dobře zachovává, a to v rámci celého systému pomocí termostatu, tak i v rámci zkoumaného systému pomocí interakcí s rozpouštědlem.

Na grafu 3 je na začátku vidět krátký úsek, během kterého kinetická energie klesá. Tento úsek odpovídá prvním 500 krokům (250 fs), které jsem vyřadil ze zpracovávání při výběru náhodných snímků jako počátečních podmínek pro následné dynamiky excitovaných stavů.

Graf 2: Vývoj kinetické energie celého systému v průběhu QM/MM dynamiky základního stavu, cytosin



Graf 3: Vývoj kinetické energie QM části systému v průběhu QM/MM dynamiky základního stavu, cytosin



### 3.1.2 Doby života excitovaných stavů

Z počátečních podmínek jsem provedl simulaci dynamik excitovaných stavů. V tabulce 2 jsou uvedeny počty dokončených trajektorií  $N_{0,5}$  a  $N_{0,1}$  s časovým krokem 0,5 fs a 0,1 fs.

Tabulka 2: Počet dokončených trajektorií dynamik excitovaných stavů heterocyklických systémů s časovým krokem 0,5 fs a 0,1 fs

	$N_{0,5}$	$N_{0,1}$
Cyt	186	190
5AC	137	157
sT	129	343
AT	188	246
DT	123	174
TT	125	183

Z tabulky 2 je patrné, že u dynamik s kratším časovým krokem méně často docházelo k problémům s konvergencí SCF výpočtu. Speciálně zkrácení časového kroku zlepšilo počet dokončených dynamik pro systém T, kde s krokem 0,1 fs se mi podařilo dokončit 343 dynamik, což je téměř třikrát víc než počet dokončených dynamik s krokem 0,5 fs. Obecně pak zkrácení časového kroku zlepšilo počet dokončených dynamik hlavně u triazinů, naopak pro cytosin změna časového kroku znamenala nárůst počtu pouze o 4 dynamiky.

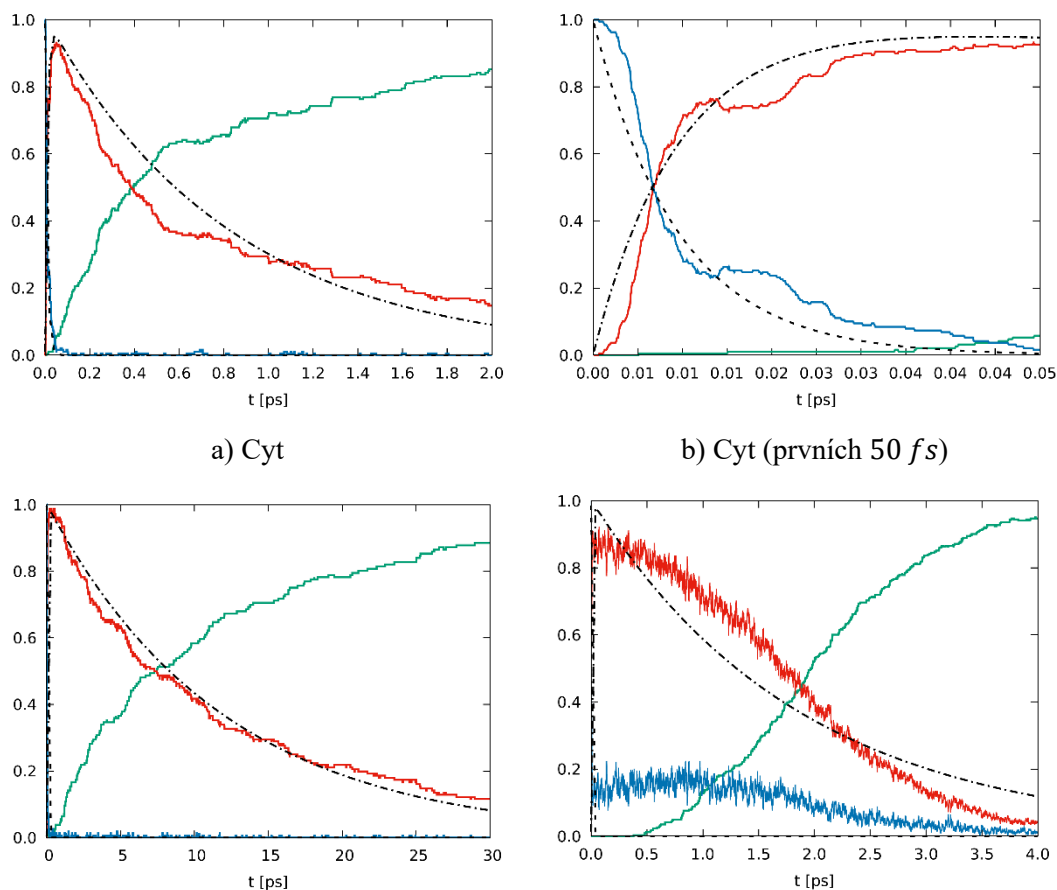
Spočtené doby života stavu  $S_2$  pro oba časové kroky naznačují velmi rychlou deexcitaci do stavu  $S_1$ , což je v souladu s pozorováním deexcitací kratších než 50 fs v experimentálních pracích (Ullrich et al., 2004) a (Zhou et al., 2017).

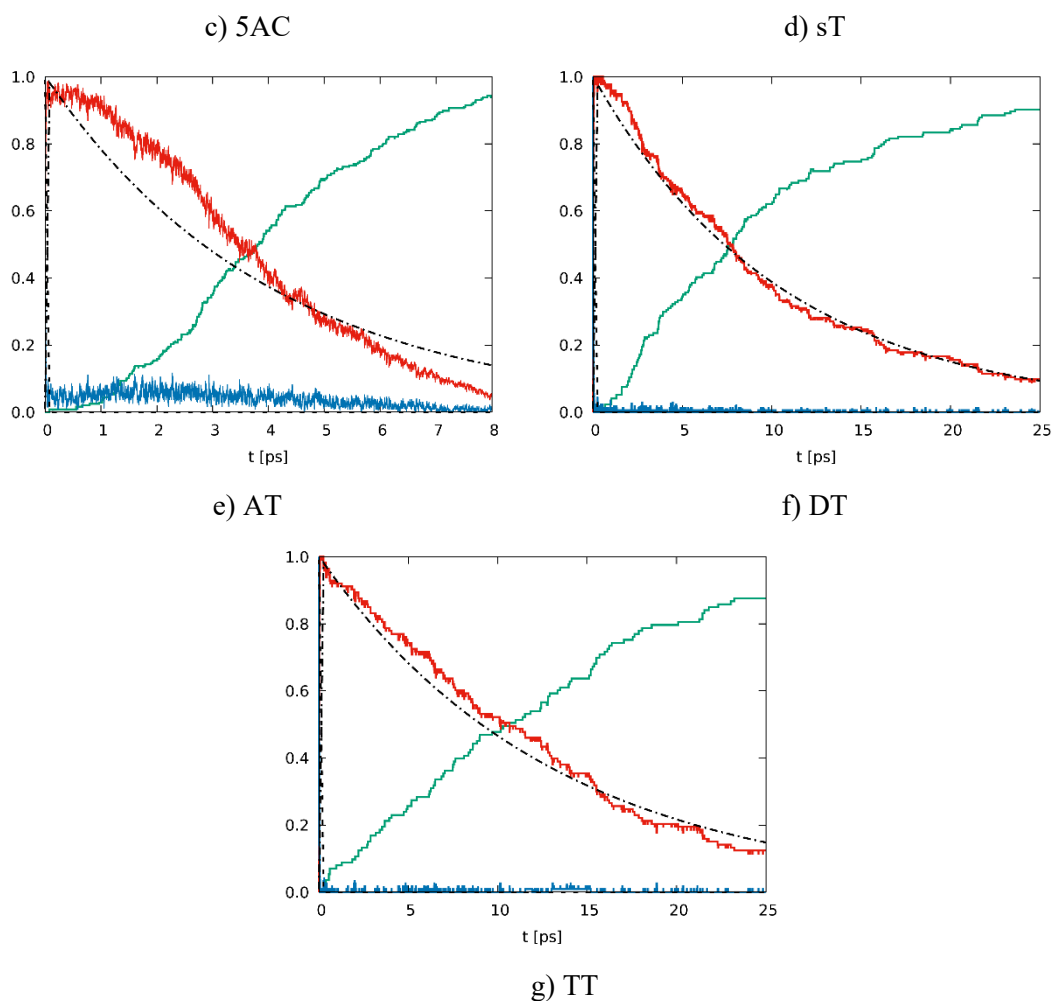
Doby života stavu  $S_1$  jsou oproti dobám života stavu  $S_2$  výrazně delší. V případě cytosinu většina trajektorií deexcitovala do základního stavu během 2 ps. Delší dobu zůstaly ve stavu  $S_1$  pak sT a AT, kde u většiny trajektorií došlo k deexcitaci do 4 ps. Ostatní tři systémy setrvaly ve stavu  $S_1$  výrazně delší dobu, většina trajektorií se dostala do základního stavu během 20 ps. Průběhy relativních obsazeností jednotlivých stavů a nafitované funkce z rovnic (2.3) a (2.4) z dynamik s časovým krokem 0,1 fs jsou naznačeny na grafu 4. Spočtené doby života excitovaných stavů heterocyklických systémů včetně odhadu chyby dle rovnice (2.8) jsou uvedeny v tabulce 3. Na grafu 5 je zobrazen průběh fitu odhadu chyby dle rovnice (2.8) pro cytosin.

Tabulka 3: Spočtené doby života excitovaných stavů heterocyklických systémů

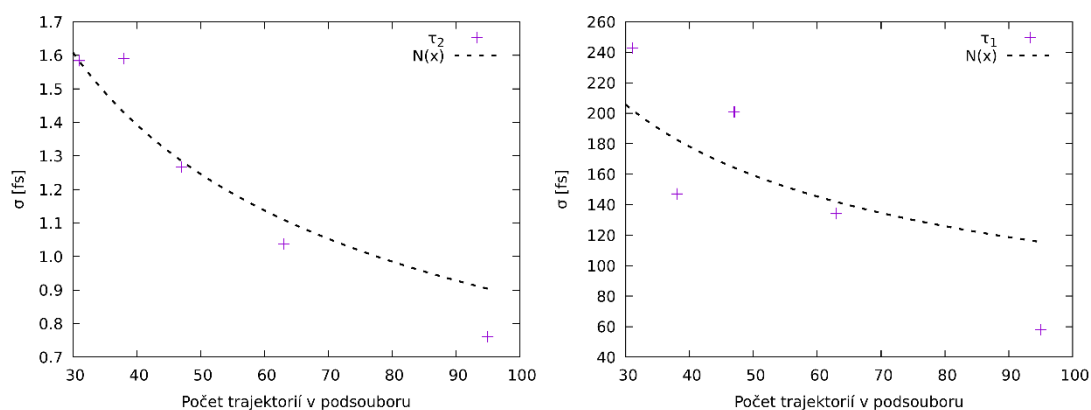
		$\tau_2$ [fs]	$\sigma_{\tau_2}$ [fs]	$\tau_1$ [ps]	$\sigma_{\tau_1}$ [ps]
0,5 fs	Cyt	12,3	0,8	0,55	0,04
	5AC	31,6	2,2	10,8	0,7
	sT	10,6	1,3	1,7	0,1
	AT	16,4	1,4	3,0	0,1
	DT	12,8	1,1	8,9	0,6
	TT	15,0	1,5	11,4	0,9
0,1 fs	Cyt	9,5	0,6	0,83	0,08
	5AC	29,5	1,8	11,9	1,0
	sT	7,3	0,5	1,9	0,0
	AT	11,3	0,7	4,1	0,1
	DT	10,4	0,7	10,6	0,6
	TT	11,7	0,9	13,1	0,8
Explicitní voda	Cyt	10,9	0,6	1,03	0,07

Graf 4: Průběhy relativní obsazenosti elektronových stavů a nabitované funkce. Modrou barvou je označena relativní obsazenost stavu  $S_2$ , červenou  $S_1$  a zelenou  $S_0$ . Čárkovanou čarou je označena nabitovaná funkce  $S_2(t)$  a přerušovaně tečkovanou čarou nabitovaná funkce  $S_1(t)$ .





Graf 5: Závislost chyby spočtených dob života cytosinu na velikosti statistického souboru. Na levém grafu je závislost chyby doby života  $\tau_2$ , na pravém grafu je závislost chyby doby života  $\tau_1$ .



Oproti předchozí práci, ve které byly simulovány Tullyho elektronové přeskoky zkoumaných systémů ve vakuu bez rozpouštědla v balíčku MNDO99 metodou OM2/MRCI, došlo obecně ke zlepšení přesnosti spočtených dob života.

V původní práci byly doby života stavu  $S_1$  u systémů 5AC, DT a TT odhadnuty kolem 200 ps, což jsou o řád vyšší hodnoty než jaké byly pozorovány v experimentálních pracích. Systémy sT a AT v předchozí práci setrvaly po celou dobu simulace ve stavu  $S_1$  a téměř vůbec nedocházelo k deexcitaci do základního stavu. Naopak u cytosinu byla odhadnutá doba života stavu  $S_1$  v předchozí práci kratší než experimentálně změřená hodnota.

Na dobách života  $\tau_1$  triazinů je vidět, že s narůstajícím počtem exocyklických  $\text{NH}_2$  skupin také roste doba života, což je jev, který v předchozí práci nebyl pozorován. Detailnější analýza jednotlivých trajektorií popsána v práci (Tichý et al., 2023) ukázala, že nejčastěji dochází ke kónické intersekcí v geometrickém uspořádání, ve kterém jsou exocyklické atomy vychýlené z roviny molekuly. To by mohlo vysvětlovat pozorovaný jev, jelikož exocyklická skupina  $\text{NH}_2$  je rigidnější než samotný vodík, který se vlivem nárazů molekul rozpouštědla víc vychyluje z roviny molekuly.

Při porovnání dob života cytosinu spočtených ze simulací s různými časovými kroky a při použití explicitní vody lze nahlédnout, že ve všech případech vyšla doba života stavu  $S_2$  podobně, a to v rozmezí zhruba 9 – 12 fs. Oproti tomu spočtená doba života stavu  $S_1$  se v závislosti na zvolené metodě liší víc. Největší hodnota pak vyšla při použití explicitní vody. Nicméně malý počet 20 molekul vody nedokázal dobře obklopit molekulu cytosinu v prostoru ze všech stran, takže použitý model nemusí být přesný.

Doby života stavu  $S_1$  spočtené ze simulací s časovým krokem 0,5 fs jsou u všech systémů kratší než ze simulací s časovým krokem 0,1 fs. Tento jev může být způsoben tím, že problém s konvergencí SCF výpočtu byl častější u dynamik s delším časovým krokem, což se projevilo především u trajektorií, které setrvaly ve stavu  $S_1$  delší dobu. Vyřazení těchto trajektorií ze statistického souboru pak mělo za následek zkrácení spočtených dob života. Vyšší hodnoty dob života  $\tau_1$  spočtené ze simulací s časovým krokem 0,1 fs se víc blíží experimentálně změřeným hodnotám. Ukazuje se tedy, že kratší časový krok zlepšuje přesnost simulace. Nicméně kromě cytosinu a AT se spočtené hodnoty dob života liší maximálně o zhruba 15 %, takže hodnoty spočtené z dynamik s delším časovým krokem jsou dobrou aproximací dob života při přibližně třikrát menší časové náročnosti výpočtů.



Doby života stavu  $S_1$  spočtené ze simulací s kratším i delším časovým krokem téměř vždy vykazují řádovou shodu s experimentem. Speciálně pro systém TT spočtená doba života 13 ps z dynamik s časovým krokem 0,1 fs je stejná jako experimentálně změřená hodnota. Obecně je pak odchylka spočtených dob života od experimentálně změřených hodnot do 25 % pro cytosin a 5AC a zhruba 60 % pro DT. Porovnání spočtených a experimentálně změřených hodnot doby života  $\tau_1$  je v tabulce 4.

Tabulka 4: Porovnání hodnot doby života  $\tau_1$ . Ve sloupci *Bez vody* jsou uvedeny výsledky předchozích výpočtů, které byly provedeny metodou OM2/MRCI ve vakuu bez rozpouštědla, uvedených v práci (Tichý a Burda, 2022). Sloupce *QM/MM* a *Explicitní voda* shrnují výsledky z tabulky 3. Experimentální data jsou z prací: a) (Peon a Zewail, 2001), b) (Pecourt et al., 2001), c) (Zhou et al., 2017), d) (Zhang et al., 2016).

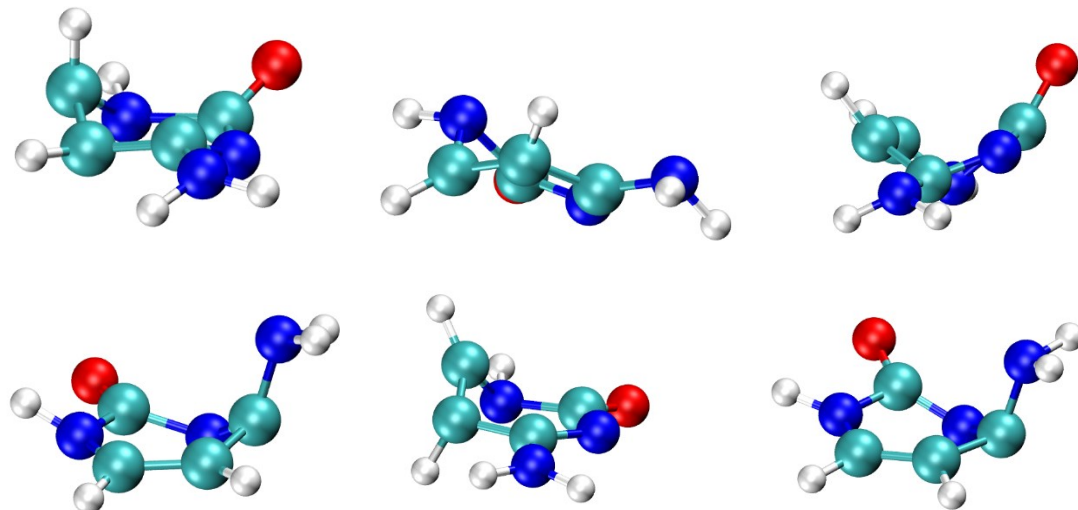
$\tau_1$ [ps]	Bez vody	QM/MM 0,5 fs	QM/MM 0,1 fs	Explicitní voda	Experiment
Cyt	0,45	0,55	0,83	1,03	0,72 <sup>a,b</sup>
5AC	194	10,8	11,9	–	15 <sup>c</sup>
sT	–	1,7	1,9	–	–
AT	–	3,0	4,1	–	–
DT	259	8,9	10,6	–	17 <sup>c</sup>
TT	228	11,4	13,1	–	13 <sup>d</sup>

### 3.1.3 Analýza trajektorií QM/MM dynamik excitovaných stavů

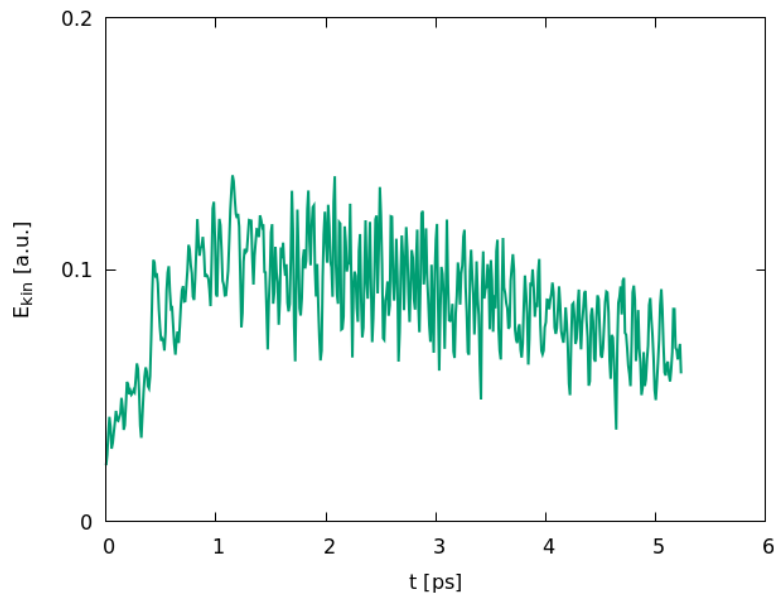
Příklady geometrií v okamžiku, ve kterém došlo k deexcitaci do základního stavu, jsou uvedeny na obrázku 3. Je zde dobře vidět, že aby mohl systém deexcitovat do základního stavu, musí se nejdříve dostat do geometrie, ve které je molekula vychýlená ze svého planárního charakteru. Dochází zde k velkému vychýlení navázaných vodíků a exocyklických skupin, ale i ke značnému prohybu samotného cyklu molekuly.

V některých případech docházelo kvůli nárůstu kinetické energie i k narušení některé z vazeb v cyklu. V případě cytosinu se jednalo především o vazbu mezi uhlíkem, na kterém je navázaný kyslík, a dusíkem, na kterém je navázaný vodík. Tento jev je konzistentní s pozorováním v předchozí práci, kde ale k němu docházelo častěji. Nižší četnost narušení vazeb je pravděpodobně důsledkem interakce s rozpouštědlem, kterému zkoumaný systém předává svoji kinetickou energii. To je dobře vidět na grafu 6, kde je příklad průběhu kinetické energie jedné trajektorie.

Obrázek 3: Geometrie cytosinu v okamžiku deexcitace do základního stavu. Tyrkysovou barvou jsou označeny atomy uhlíku, tmavě modrou atomy dusíku, červenou atomy kyslíku a bílou atomy vodíku.



Graf 6: Průběh kinetické energie cytosinu jedné vybrané trajektorie dynamiky excitovaných stavů.



### 3.2 Karotenoidy

Systémy jsem připravil dle kapitoly 2.2. Počáteční délka hrany simulační mřížky  $L$  a hustota  $\rho$  pro jednotlivé systémy jsou v tabulce 5. Všechny hustoty

systémů se pohybovaly kolem hodnoty hustoty n-hexanu při 25 °C, tedy 661 kg · m<sup>-3</sup>. (Haynes, 2016)

Tabulka 5: Podmínky simulování QM/MM dynamik karotenoidů

	$L$ [nm]	$\rho$ [kg · m <sup>-3</sup> ]
BB	4.897	659
BP	4.879	667
CH	4.879	667
GA	4.892	661
LY	4.905	656
PP	4.893	661
RE	4.871	670

### 3.2.1 Analýza energetických spekter

Pro všechny zkoumané systémy jsem provedl analýzu energetických spekter popsanou v kapitole 2.2.1. Ve výpočtech jsem používal kombinace následujících vstupních parametrů:

- Semiempirické metody OM1, OM2 nebo OM3.
- Dva nebo tři referenční stavy pro MRCI výpočet. V případě tří referenčních stavů se jednalo o základní stav, jednoduchou excitaci z HOMO orbitalu do LUMO orbitalu a dvojitou excitaci z HOMO orbitalu do LUMO orbitalu. V případě dvou referenčních stavů jsem vynechal jednoduchou excitaci.
- Počet obsazených a neobsazených molekulových orbitalů, které společně tvořily aktivní prostor. V případě obsazených molekulových orbitalů jsem používal až 17 orbitalů (klíčové slovo IC11), v případě neobsazených molekulových orbitalů až 15 orbitalů (klíčové slovo IC12). Vyšší počty orbitalů jsem nepoužíval z důvodů velkého nárůstu výpočetní náročnosti s dalšími přidanými orbitaly.
- Výběr pouze nejvyšších obsazených, resp. nejnižších neobsazených orbitalů, nebo výběr orbitalů s  $\pi$  charakterem přednostně před orbitaly se  $\sigma$  charakterem, i když byly energeticky níž v případě obsazených orbitalů, resp. energeticky výš v případě neobsazených orbitalů. V případě přednostního výběru orbitalů s  $\pi$  charakterem jsem vybíral až IC11 nejvyšších obsazených orbitalů s  $\pi$  charakterem (klíčové slovo JC11) a až IC12 nejnižších neobsazených orbitalů s  $\pi$  charakterem (klíčové slovo JC12). Dále jsem používal klíčové slovo PIPOP, které nastavuje procentuální hranici, od které je charakter orbitalu označen jako  $\pi$  charakter.

Správné pořadí charakterů excitovaných stavů, tj. dvojitá excitace pro  $S_1$  stav a jednoduchá excitace pro  $S_2$  stav, jsem dostal nejčastěji při použití semiempirické metody OM1. Při použití metody OM2 jsem dostal správné pořadí charakterů při nejlepší kombinaci ostatních parametrů v 14 – 38 % případů, pouze pro PP jsem dostal správné pořadí v 67 % případů. Při použití metody OM3 jsem dostal správné pořadí charakterů při nejlepší kombinaci ostatních parametrů ještě v méně případech, konkrétně v 0 – 29 % případů, resp. v 62 % případů pro PP.

Při použití tří referenčních stavů pro MRCI výpočet téměř v žádném z výpočtů v rámci analýzy spektra elektronových stavů nevyšlo správné pořadí charakterů excitovaných stavů. Zahrnutí jednoduché excitace do referenčních stavů tak vede k horším výsledkům než použití pouze základního stavu a dvojitě excitace. Nižší počet referenčních stavů má navíc za výhodu nižší výpočetní náročnost.

Použití pouze nejvyšších obsazených, resp. nejnižších neobsazených orbitalů bez preference orbitalů s  $\pi$  charakterem vedlo k dobrým výsledkům při použití největšího zkoumaného aktivního prostoru. Stejných nebo lepších výsledků jsem dosáhl přednostním výběrem orbitalů s  $\pi$  charakterem i pro menší aktivní prostory. Například pro BP jsem bez preference orbitalů s  $\pi$  charakterem dosáhl správného pořadí charakterů v 95 % případů pouze s největším používaným aktivním prostorem, tedy se 17 nejvyššími obsazenými a 15 nejnižšími neobsazenými molekulovými orbitaly. Oproti tomu stejné úspěšnosti jsem dosáhl při použití 17 obsazených a 12 neobsazených molekulových orbitalů, kde jsem z obou prostorů vybíral přednostně 9 orbitalů s  $\pi$  charakterem. Tím do výpočtů nevstupovaly orbitaly se  $\sigma$  charakterem, které mají ve výsledném MRCI rozvoji nízké zastoupení.

Hlavní výhodou menšího aktivního prostoru bylo pak urychlení výpočtů energie. Jako optimální kombinaci vstupních parametrů jsem tak pro každý ze zkoumaných systémů zvolil tu, pomocí které se mi podařilo získat správné charaktery excitovaných stavů pro nejvíce geometrií a zároveň výpočet energie elektronových stavů spotřeboval nejméně výpočetního času. Optimální kombinace vstupních parametrů pro jednotlivé systémy jsou uvedeny v tabulce 6. Ve všech optimálních kombinacích byla použita semiempirická metoda OM1 a dva referenční stavy pro MRCI, jak bylo popsáno výše.

Pro všechny zkoumané systémy bylo potřeba do aktivního prostoru zahrnout maximální používaný počet obsazených orbitalů. Naopak stejná úspěšnost byla

dosažena při použití nižšího počtu neobsazených orbitalů. Z toho lze usuzovat, že pro správné určení charakteru excitovaných stavů je důležitější větší prostor obsazených orbitalů, zatímco prostor neobsazených orbitalů má na výpočet menší vliv.

Počtu přednostně vybraných orbitalů s  $\pi$  charakterem se ve většině případů pohyboval mezi hodnotami 9 až 11 pro prostor obsazených i pro prostor neobsazených orbitalů. Jelikož byl prostor obsazených orbitalů větší, lze usoudit, že pro tvorbu excitovaných stavů bylo potřeba zahrnout  $\sigma$  orbitaly spíše v tomto prostoru, zatímco v prostoru neobsazených orbitalů bylo potřeba zahrnovat hlavně orbitaly s  $\pi$  charakterem.

Tabulka 6: Použité vstupní parametry při simulování QM/MM dynamik karotenoidů. Hodnoty ICI1 a ICI2 odpovídají počtu obsazených a neobsazených molekulových orbitalů, které tvoří aktivní prostor. Hodnoty JCI1 a JCI2 odpovídají počtu přednostně vybraných obsazených a neobsazených orbitalů s  $\pi$  charakterem. Hodnota PIPOP popisuje hranici, nad kterou je charakter orbitalu označený jako  $\pi$  (hranice odpovídá hodnotě PIPOP vydělené 10000). Úspěšnost popisuje, v kolika výpočtech jsem získal správné pořadí charakterů excitovaných stavů.

	ICI1	ICI2	JCI1	JCI2	PIPOP	Úspěšnost [%]
BB	17	12	9	9	5000	81
BP	17	12	9	9	5000	95
CH	17	13	13	11	4000	81
GA	17	11	9	11	5000	86
LY	17	15	10	10	5000	86
PP	17	11	10	11	4000	95
RE	17	14	11	13	7000	95

### 3.2.2 QM/MM dynamika základního stavu

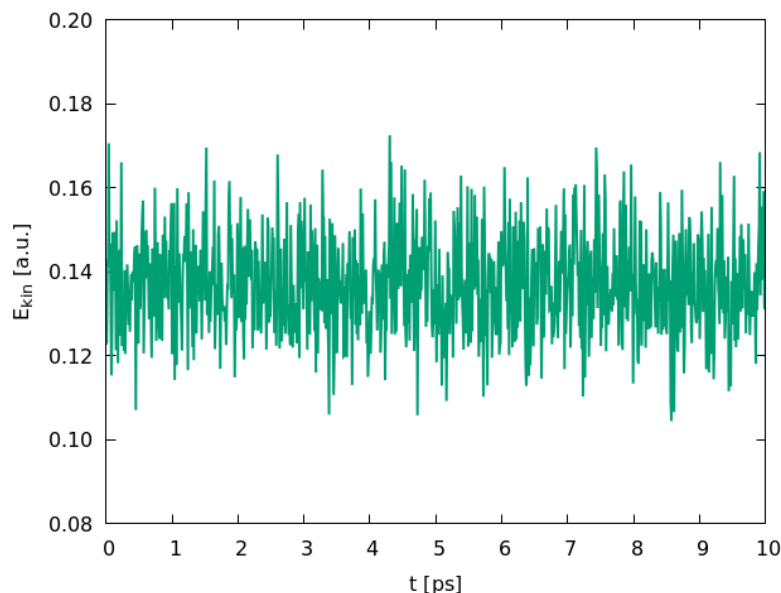
Vývoj kinetické energie zkoumaného systému v průběhu QM/MM dynamiky základního stavu je naznačen na grafu 7.

Díky použití termostatu na celý systém včetně zkoumaného systému se dařilo dobře zachovávat teplotu. Na grafu jsou vidět pouze krátké oscilace kolem průměrné hodnoty kinetické energie. Lze zde vidět rozdíl oproti heterocyklickým systémům, kde je na grafu 3 kromě velmi krátkých oscilací i náznak oscilací s delší periodou, což je důsledek toho, že byl termostat aplikován pouze na rozpouštědlo.

Zároveň lze na grafu 7 pozorovat, že počáteční ekvilibrace byla velmi krátká, takže nebylo potřeba vyřazovat 500 snímků z následného zpracování při přípravě počátečních podmínek pro dynamiky excitovaných stavů. Nicméně vzhledem k tomu,

že 500 snímků odpovídá pouze 2,5 % celé trajektorie, rozhodl jsem se v rámci konzistentnosti počet vyřazených snímků neměnit.

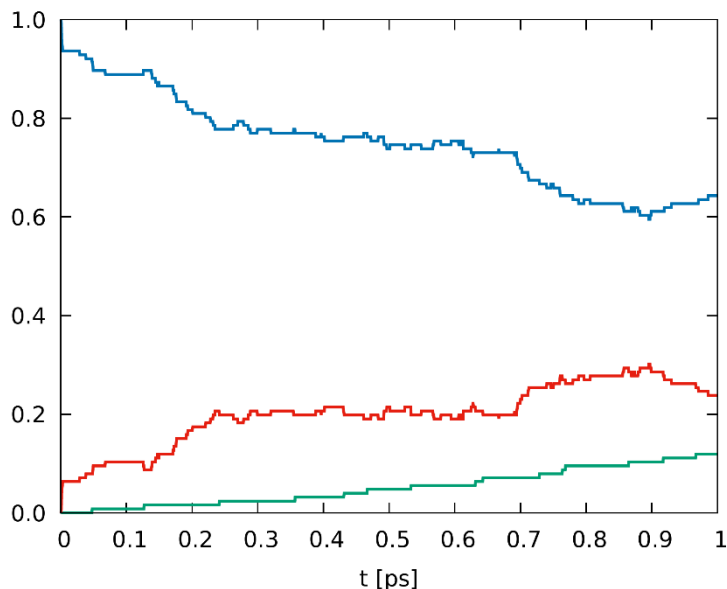
Graf 7: Vývoj kinetické energie QM části systému v průběhu QM/MM dynamiky základního stavu, BB.



### 3.2.3 QM/MM dynamiky dvou excitovaných stavů

Z počátečních podmínek jsem provedl simulaci dynamik excitovaných stavů, ve kterých zkoumané systémy začínaly v druhém excitovaném stavu. Pro všechny systémy jsem ale pozoroval velmi pomalé vyhasínání druhého excitovaného stavu, což je v rozporu s pozorovanými hodnotami dob života, které jsou kratší než 200 fs (Fuciman et al., 2010; 2015). Ukázka průběhu relativní obsazenosti jednotlivých stavů ze 130 dynamik systému BB je naznačena na grafu 8. Je zde vidět, že i po 1 ps dynamik je obsazenost stavu  $S_2$  kolem 60 %. Odhad doby života stavu  $S_2$  na základě fitování rovnic (2.3) a (2.4) je pak  $\tau_2 = 1,8$  ps, což je minimálně o řád delší než hodnoty pozorované v experimentech. Naopak odhad doby života stavu  $S_1$  byl pouze  $\tau_2 = 0,57$  ps, což je o řád nižší než experimentální hodnota  $\tau_2 = 8,2$  ps (Fuciman et al., 2010).

Graf 8: Průběh relativní obsazenosti elektronových stavů dynamiky dvou excitovaných stavů, BB. Modrou barvou je označena relativní obsazenost stavu  $S_2$ , červenou  $S_1$  a zelenou  $S_0$ .



Na základě práce (Accomasso et al., 2022), kde bylo použito k popisu deexcitace luteinu diabatizace jednotlivých stavů, jsem též provedl analýzu charakterů jednotlivých stavů. Ve zmíněné práci pozorují autoři změnu charakteru stavu  $S_2$  v průběhu dynamiky z  $B_u^+$  na  $B_u^-$  a deexcitaci až z tohoto charakteru. Nicméně změnu charakteru jsem pozoroval v průběhu dynamik pouze u zhruba 10 % dynamik. Navíc ve zmíněné práci pozorují deexcitaci do  $S_1$  stavu po změně charakteru do 200 fs, což také nesouhlasí relativní obsazeností  $S_1$  stavu označené v grafu 8 červenou barvou.

### 3.2.4 QM/MM dynamiky jednoho excitovaného stavu

Vzhledem ke kvalitativním problémům výsledků z předchozí kapitoly jsem provedl stejné výpočty ještě jednou, ale tentokrát všechny dynamiky začínaly z prvního excitovaného stavu a byl povolen přeskok pouze mezi prvním excitovaným stavem a základním stavem. Tím byla z výpočtů odebrána problémová možnost přeskoků mezi druhým a prvním excitovaným stavem.

V tabulce 7 jsou uvedeny počty dokončených trajektorií pro jednotlivé systémy. Mezi dokončené trajektorie jsem zahrnoval dynamiky, v průběhu kterých systém deexcitoval do základního stavu, a dynamiky, u kterých se mi úspěšně podařilo

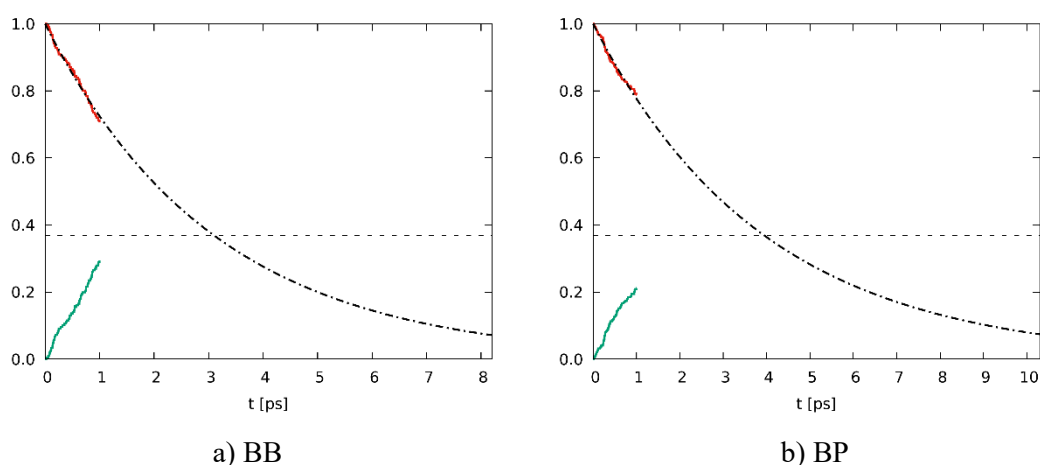
dokončit 4 úseky výpočtů po 250 fs, tedy celkem 1 ps. Pro všechny systémy se tento počet dokončených trajektorií pohyboval kolem 300 trajektorií.

Tabulka 7: Počet dokončených trajektorií dynamik jednoho excitovaného stavu karotenoidů

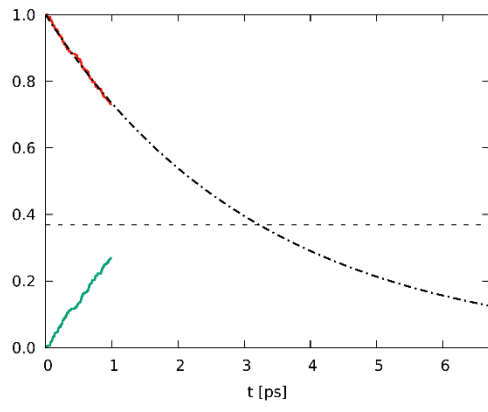
	$N$
BB	298
BP	340
CH	301
GA	278
LY	295
PP	339
RE	364

Na grafu 9 jsou naznačeny průběhy relativních obsazeností prvního excitovaného a základního stavu společně s nabitou funkcí z rovnice (2.7). Průběh nabitou funkce je pro porovnání na grafech protažen za hranici 1 ps až do hodnoty doby života pozorované v experimentech (Fuciman et al., 2010; 2015). Zároveň je na grafech naznačena hodnota  $1/e$ , která odpovídá relativní obsazenosti stavu  $S_1$  v okamžiku odhadnuté doby života. Na grafu 10 je zobrazen průběh fitu odhadu chyby dle rovnice (2.8) pro BB.

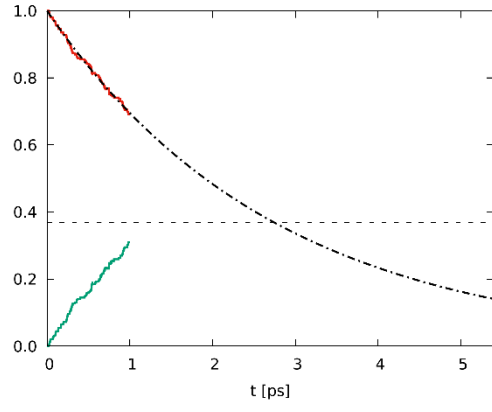
Graf 9: Průběhy relativní obsazenosti elektronových stavů a nabitou funkce. Modrou barvou je označena relativní obsazenost stavu  $S_2$ , červenou  $S_1$  a zelenou  $S_0$ . Čárkovanou čarou je označena nabitou funkce  $S_2(t)$ , přerušovaně tečkovanou čarou nabitou funkce  $S_1(t)$  a čárkovanou horizontální čarou hodnota  $1/e$ .



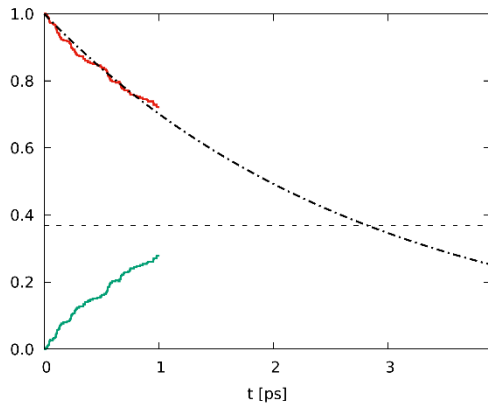




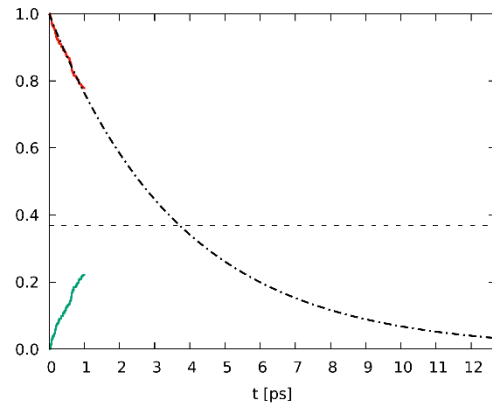
c) CH



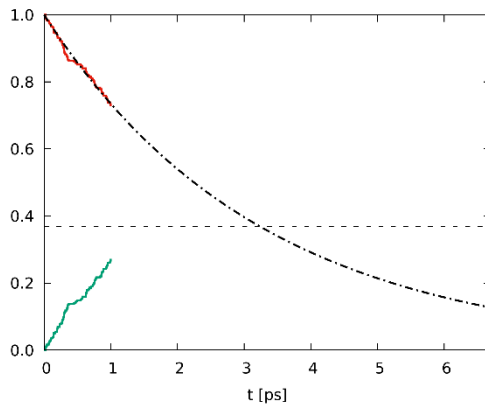
d) GA



e) LY

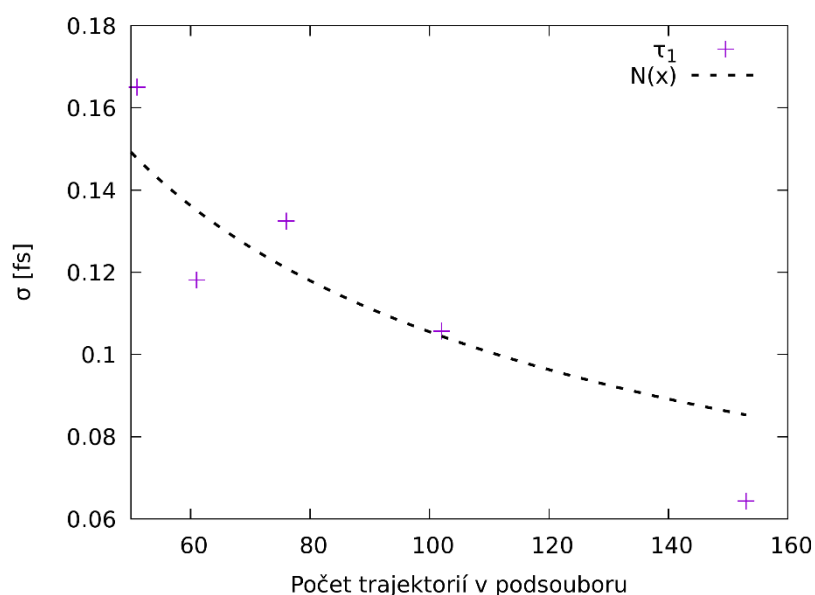


f) PP



g) RE

Graf 10: Závislost chyby spočtené doby života BB na velikosti statistického souboru



Odhadnuté doby života stavu  $S_1$  na základě fitování relativní obsazenosti tohoto stavu pomocí rovnice (2.7) se pohybovaly v rozmezí 2,8 – 4,0 ps. To je kvalitativní posun oproti předchozím výpočtům, ve kterých vycházely o řád nižší hodnoty. Spočtené doby života stavu  $S_1$  zkoumaných karotenoidů včetně odhadu chyby dle rovnice (2.8) a experimentálně změřené hodnoty dob života jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Spočtené hodnoty doby života  $\tau_1$ , odhady jejich chyb a experimentálně změřené hodnoty. Experimentální data jsou z prací a) (Fuciman et al., 2010) b) (Fuciman et al., 2015).

	$\tau_1$ [ps]	$\sigma_{\tau_1}$ [ps]	$\tau_{1\text{exp}}$ [ps]
BB	3,1	0,1	8,2 <sup>a</sup>
BP	4,0	0,1	10,3 <sup>a</sup>
CH	3,2	0,1	6,7 <sup>a</sup>
GA	2,8	0,1	5,4 <sup>a</sup>
LY	2,8	0,1	3,9 <sup>a</sup>
PP	3,7	0,1	12,7 <sup>a</sup>
RE	3,2	0,1	6,7 <sup>b</sup>

Nejkratší spočtené doby života vyšly pro systémy GA a LY, konkrétně shodně 2,8 ps. O trochu delší vyšly doby života pro další tři systémy. Pro BB vyšlo 3,1 ps a pro CH a RE shodně 3,2 ps. Nejdelší doby života vyšly pro systémy PP a BP, a to 3,7 ps a 4,0 ps. Na základě těchto hodnot lze pozorovat, že zakončení řetězce bez cyklu označované jako  $\psi$  zakončení v případě GA, LY a CH má za následek rychlejší

deexcitaci. Naopak v případě PP a BP zřejmě excitovaný stav mírně stabilizuje zakončení s aromatickým cyklem označované jako  $\phi$ .

V porovnání s experimentálními hodnotami jsou spočtené doby života pro většinu systémů přibližně dvakrát kratší. V důsledku toho je křivka fitované funkce relativní obsazenost stavu  $S_1$  na konci grafu o hodnotu 0,2 – 0,3 nižší než hodnota  $1/e$ . Nejlépe s experimentální hodnotou souhlasí hodnota spočtená pro LY, která se od experimentální hodnoty liší pouze o 38 %. Odpovídá tomu odchýlení fitované funkce od hodnoty  $1/e$  na konci grafu přibližně o hodnotu 0,1. Naopak nejvíce se od experimentální hodnoty liší hodnota spočtená pro PP, která je přibližně třikrát kratší. Pro tento systém je křivka fitované funkce na konci grafu velmi blízko k nulové relativní obsazenosti.

V souhlasu s experimentem je pak kvalitativní porovnání délek dob života v rámci zkoumaných sedmi systémů. Systémy v obou případech lze rozdělit do tří skupin. Systémy GA a LY, které mají nejkratší dobu života, systémy BB, CH a RE se středně dlouhou dobou života a systémy PP a BP s nejdelsí dobou života. Speciálně pak pro systémy se středně dlouhou dobou života podle spočtené hodnoty i podle experimentů vychází totožná hodnota pro systémy CH a RE, a to 3,2 ps v případě vypočtených hodnot, resp. 6,7 ps podle experimentálně změřených hodnot.

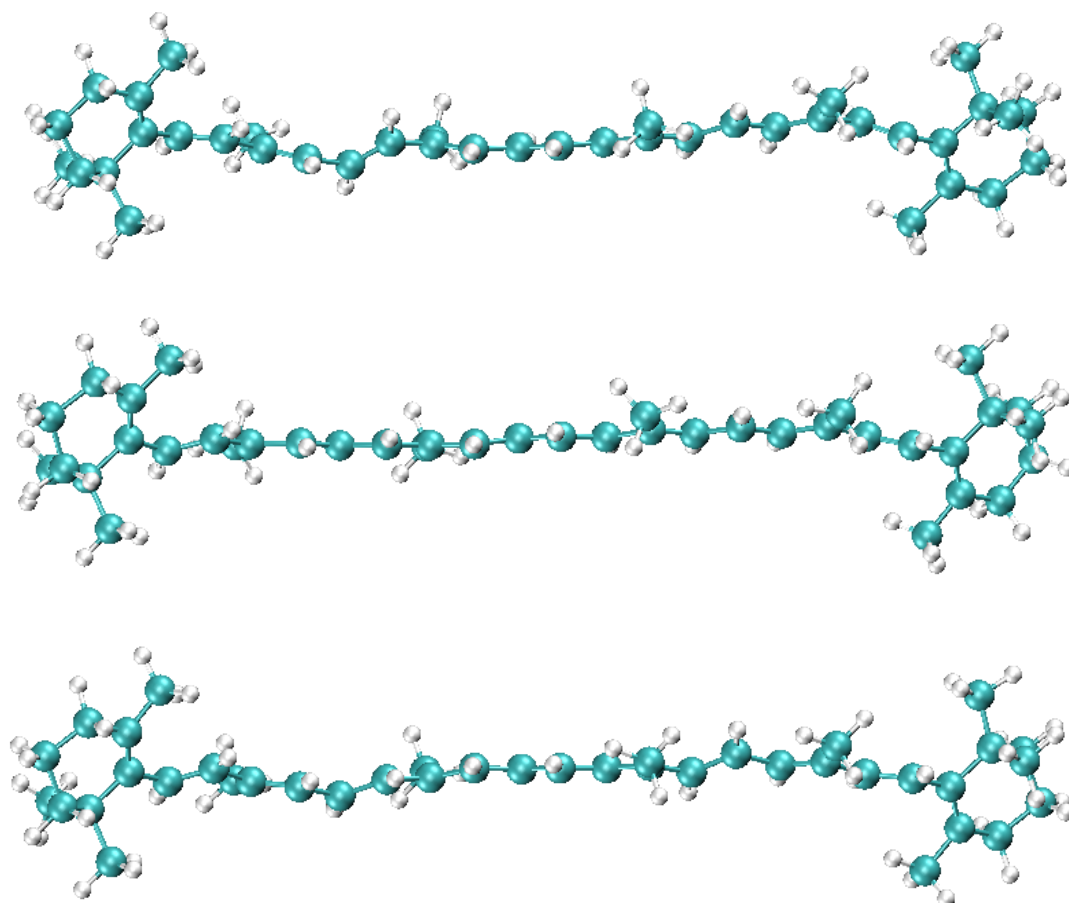
### 3.2.5 Analýza trajektorií QM/MM dynamik excitovaného stavu

Příklady geometrií v okamžiku, ve kterém došlo k deexcitaci do základního stavu, jsou uvedeny na obrázku 4. Na rozdíl od heterocyklických systémů se tyto geometrie příliš nelišily od optimální geometrie. V některých případech se vyskytovalo mírné prohnutí na některých místech řetězce, což je vidět na prvním a třetím příkladu na obrázku. U cyklů na konci řetězce nedocházelo k výraznějším deformacím. K deexcitaci do základního stavu tedy může dojít bez větší změny v geometrii molekuly.

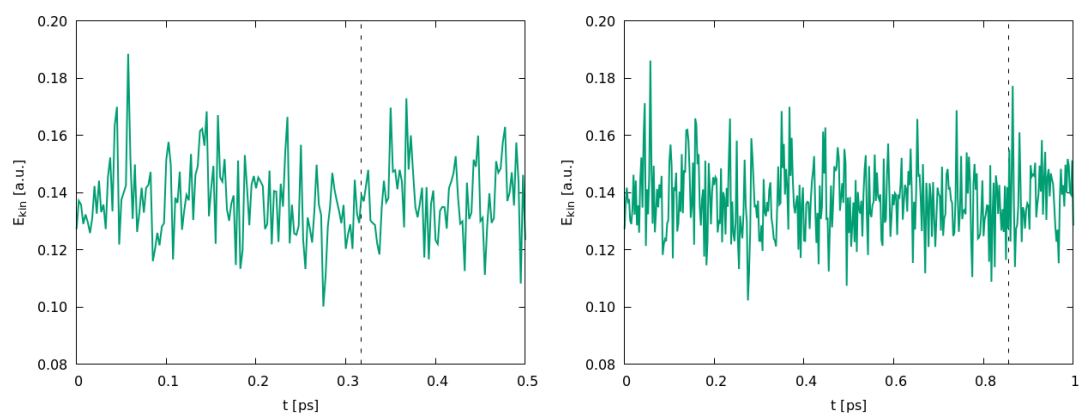
Vzhledem k tomu, že byla kinetická energie zkoumaných systémů přímo ovlivňována termostatem, nedocházelo tak k nárůstu kinetické energie, který by přetrval po delší dobu. Na grafu 11 jsou ukázky vývoje kinetické energie zkoumaného systému ze dvou vybraných trajektorií. V obou případech je vertikální čárkovanou čarou naznačený okamžik, kdy došlo k deexcitaci do základního stavu. Je zde vidět krátce po deexcitaci nárůst kinetické energie, v levém grafu malý a pozvolný, v pravém grafu spíš prudký a krátký v podobě píku. Nicméně ani jedno nelze

jednoznačně označit jako důsledek deexcitace, jelikož jsou tyto výkyvy srovnatelné s ostatními výkyvy od průměrné hodnoty. Deexcitace tak zřejmě neměla téměř žádný vliv na průběh kinetické energie.

Obrázek 4: Geometrie BB v okamžiku deexcitace do základního stavu. Tyrkysovou barvou jsou označeny atomy uhlíku a bílou atomy vodíku.



Graf 11: Průběh kinetické energie BB dvou vybraných trajektorií dynamiky excitovaného stavu.



## Závěr

Pro vybrané heterocyklické molekuly byly provedeny QM/MM simulace dynamik prvních dvou excitovaných stavů metodou Tullyho elektronových přeskoků v kombinaci s metodou MRCI a semiempirickou metodu OM2. Tyto výpočty navazovaly na předchozí práci, kde byly dynamiky simulovány bez rozpouštědla pouze ve vakuu.

Na základě simulací byly odhadnuty doby života excitovaných stavů. Vypočtené doby života dobře souhlasí s experimentálně pozorovanými hodnotami. Speciálně pro 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin je vypočtená hodnota doby života prvního excitovaného stavu stejná jako experimentálně změřená hodnota. U ostatních systémů se tato hodnota lišila od experimentálních hodnot maximálně o 60 %. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 3 a 4. Bylo též pozorováno, že u triazinů s narůstajícím počtem exocyklických  $\text{NH}_2$  skupin roste doba života prvního excitovaného stavu.

V rámci simulací byl též kontrolován průběh kinetické energie zkoumaných systémů a geometrie molekul při deexcitaci do základního stavu. V obou případech došlo ke kvalitativnímu zlepšení oproti simulacím ve vakuu v předchozí práci. Použitý model je tak vhodný pro popis dynamiky excitovaných stavů heterocyklických systémů.

Dále byly provedeny stejné simulace pro vybrané karotenoidy. Před provedením simulací byla analyzována energetická spektra v závislosti na použitých parametrech, mj. semiempirických metod a velikosti aktivního prostoru.

V simulacích excitovaných stavů bylo pozorováno velmi pomalé vyhasínání druhého excitovaného stavu, což je v rozporu s experimentálním pozorováním. Z toho důvodu použitý model zřejmě není vhodný pro simulace dynamik více excitovaných stavů karotenoidů. Po omezení ve výpočtech pouze na jeden excitovaný stav došlo ke kvalitativnímu zlepšení výsledků. Z těchto simulací byla odhadnuta doba života prvního excitovaného stavu. Vypočtené hodnoty jsou shrnuty v tabulce 8. V porovnání s experimentem byly doby života přibližně dvakrát kratší. Speciálně pro lykopen se vypočtená doba života lišila pouze o 38 %. Po dokončení práce budou provedeny další výpočty, které budou mít za cíl přesnost odhadů dob života zpřesnit a lépe popsat dynamiku vyšších excitovaných stavů karotenoidů.

## Seznam použité literatury

- ABRAHAM, M. J., D. van der SPOEL, E. LINDAHL, B. HESS a GROMACS DEVELOPMENT TEAM, 2015. *GROMACS User Manual version 5.1.1* [online]. 2015. Dostupné z: <http://www.gromacs.org/>
- ABRAHAM, M. J., D. VAN DER SPOEL, E. LINDAHL, B. HESS a THE GROMACS DEVELOPMENT TEAM, 2019. *GROMACS User Manual version 2019-rc1* [online]. 2019. [vid. 2023-04-10]. Dostupné z: <http://www.gromacs.org>
- ACCOMASSO, Davide, Serra ARSLANCAN, Lorenzo CUPELLINI, Giovanni GRANUCCI a Benedetta MENNUCCI, 2022. Ultrafast Excited-State Dynamics of Carotenoids and the Role of the  $S_X$  State. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. **13**(29), 6762–6769. ISSN 1948-7185, 1948-7185. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.jpcllett.2c01555](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01555)
- ANDERSEN, Hans C., 1980. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **72**(4), 2384–2393. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Dostupné z: [doi:10.1063/1.439486](https://doi.org/10.1063/1.439486)
- BARBATTI, Mario, Giovanni GRANUCCI, Maurizio PERSICO, Matthias RUCKENBAUER, Mario VAZDAR, Mirjana ECKERT-MAKSIĆ a Hans LISCHKA, 2007. The on-the-fly surface-hopping program system Newton-X: Application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **190**(2–3), 228–240. ISSN 10106030. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jphotochem.2006.12.008](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.12.008)
- BARBATTI, Mario, Matthias RUCKENBAUER, Felix PLASSER, Jiri PITTNER, Giovanni GRANUCCI, Maurizio PERSICO a Hans LISCHKA, 2014. Newton-X: a surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics. *WIREs Computational Molecular Science* [online]. **4**(1), 26–33. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/wcms.1158](https://doi.org/10.1002/wcms.1158)
- BERENDSEN, H. J. C., J. R. GRIGERA a T. P. STRAATSMA, 1987. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. **91**(24), 6269–6271. ISSN 0022-3654, 1541-5740. Dostupné z: [doi:10.1021/j100308a038](https://doi.org/10.1021/j100308a038)
- BERENDSEN, H. J. C., J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN a J. HERMANS, 1981. Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. In: Bernard PULLMAN, ed., *Intermolecular Forces* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, s. 331–342, [vid. 2023-07-13]. ISBN 978-90-481-8368-5. Dostupné z: [doi:10.1007/978-94-015-7658-1\\_21](https://doi.org/10.1007/978-94-015-7658-1_21)
- BERENDSEN, H. J. C., J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN, A. DINOLA a J. R. HAAK, 1984. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **81**(8), 3684–3690. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Dostupné z: [doi:10.1063/1.448118](https://doi.org/10.1063/1.448118)

BUSSI, Giovanni, Davide DONADIO a Michele PARRINELLO, 2007. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **126**(1), 014101. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Dostupné z: doi:10.1063/1.2408420

CAJZL, Bc Radim, 2017. *Studium elektronových přeskoků v systému barviv fotosystémů metodami kvantové mechaniky. Simulace absorpčních a emisních fotoelektronových spekter*. 2017.

CASE, David A., Thomas E. CHEATHAM, Tom DARDEN, Holger GOHLKE, Ray LUO, Kenneth M. MERZ, Alexey ONUFRIEV, Carlos SIMMERLING, Bing WANG a Robert J. WOODS, 2005. The Amber biomolecular simulation programs. *Journal of Computational Chemistry* [online]. **26**(16), 1668–1688. ISSN 0192-8651, 1096-987X. Dostupné z: doi:10.1002/jcc.20290

DEWAR, Michael J. S. a Walter THIEL, 1977. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **99**(15), 4899–4907. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja00457a004

DEWAR, Michael J. S., Eve G. ZOEBISCH, Eamonn F. HEALY a James J. P. STEWART, 1985. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **107**(13), 3902–3909. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja00299a024

DRAL, Pavlo O., Xin WU, Lasse SPÖRKEL, Axel KOSLOWSKI, Wolfgang WEBER, Rainer STEIGER, Mirjam SCHOLTEN a Walter THIEL, 2016. Semiempirical Quantum-Chemical Orthogonalization-Corrected Methods: Theory, Implementation, and Parameters. *Journal of Chemical Theory and Computation* [online]. **12**(3), 1082–1096. ISSN 1549-9618. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jctc.5b01046

EWALD, P. P., 1921. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik* [online]. **369**(3), 253–287. ISSN 1521-3889. Dostupné z: doi:10.1002/andp.19213690304

FABIANO, E., T.W. KEAL a W. THIEL, 2008. Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods. *Chemical Physics* [online]. **349**(1–3), 334–347. ISSN 03010104. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemphys.2008.01.044

FATKOVÁ, Bc Kateřina, 2020. *Studium elektronových přeskoků v systému konjugovaných molekul metodami kvantové mechaniky*. 2020.

FEYNMAN, R. P., 1939. Forces in Molecules. *Physical Review* [online]. **56**(4), 340–343. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.56.340

FRENKEL, Daan a Berend SMIT, 2002. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press. Computational science series, 1. ISBN 978-0-12-267351-1.

- FUCIMAN, Marcel, Pavel CHÁBERA, Anita ŽUPČANOVÁ, Petr HRÍBEK, Juan B. ARELLANO, František VÁCHA, Jakub PŠENČÍK a Tomáš POLÍVKA, 2010. Excited state properties of aryl carotenoids. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. **12**(13), 3112. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Dostupné z: doi:10.1039/b921384h
- FUCIMAN, Marcel, Gürkan KEŞAN, Amy M. LAFOUNTAIN, Harry A. FRANK a Tomáš POLÍVKA, 2015. Tuning the Spectroscopic Properties of Aryl Carotenoids by Slight Changes in Structure. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. **119**(4), 1457–1467. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Dostupné z: doi:10.1021/jp512354r
- HASHIMOTO, Hideki, Chiasa URAGAMI, Nao YUKIHIRA, Alastair T. GARDINER a Richard J. COGDELL, 2018. Understanding/unravelling carotenoid excited singlet states. *Journal of the Royal Society Interface* [online]. **15**(141), 20180026. ISSN 1742-5689. Dostupné z: doi:10.1098/rsif.2018.0026
- HAYNES, W.M., 2016. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [online]. B.m.: CRC Press. ISBN 978-1-4987-5429-3. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=VVezDAAAQBAJ>
- CHUNG, Lung Wa, W. M. C. SAMEERA, Romain RAMOZZI, Alister J. PAGE, Miho HATANAKA, Galina P. PETROVA, Travis V. HARRIS, Xin LI, Zhuofeng KE, Fengyi LIU, Hai-Bei LI, Lina DING a Keiji MOROKUMA, 2015. The ONIOM Method and Its Applications. *Chemical Reviews* [online]. **115**(12), 5678–5796. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr5004419
- KOLB, Matthias a Walter THIEL, 1993. Beyond the MNDO model: methodical considerations and numerical results. *Journal of Computational Chemistry* [online]. **14**(7), 775–789. ISSN 0192-8651. Dostupné z: doi:10.1002/jcc.540140704
- KORTH, Martin a Walter THIEL, 2011. Benchmarking Semiempirical Methods for Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions: OMx Methods Are Almost As Accurate and Robust As DFT-GGA Methods for Organic Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation* [online]. **7**(9), 2929–2936. ISSN 1549-9618, 1549-9626. Dostupné z: doi:10.1021/ct200434a
- LÖWDIN, Per-Olov, 1950. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **18**(3), 365–375. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Dostupné z: doi:10.1063/1.1747632
- MARTÍNEZ, L., R. ANDRADE, E. G. BIRGIN a J. M. MARTÍNEZ, 2009. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry* [online]. **30**(13), 2157–2164. ISSN 01928651, 1096987X. Dostupné z: doi:10.1002/jcc.21224
- MARX, Dominik a Jürg HUTTER, 2009. Ab Initio Molecular Dynamics.
- PECOURT, Jean-Marc L., Jorge PEON a Bern KOHLER, 2001. DNA Excited-State Dynamics: Ultrafast Internal Conversion and Vibrational Cooling in a Series of



- Nucleosides. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **123**(42), 10370–10378. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja0161453
- PEON, Jorge a Ahmed H ZEWAİL, 2001. DNA/RNA nucleotides and nucleosides: direct measurement of excited-state lifetimes by femtosecond fluorescence up-conversion. *Chemical Physics Letters*.
- SHIRTS, Michael R., Christoph KLEIN, Jason M. SWAILS, Jian YIN, Michael K. GILSON, David L. MOBLEY, David A. CASE a Ellen D. ZHONG, 2017. Lessons learned from comparing molecular dynamics engines on the SAMPL5 dataset. *Journal of Computer-Aided Molecular Design* [online]. **31**(1), 147–161. ISSN 1573-4951. Dostupné z: doi:10.1007/s10822-016-9977-1
- SKÁLA, Lubomír, 1995. *Kvantová teorie molekul*. Praha: Karolinum. ISBN 80-7184-007-6.
- STEWART, J. J. P., 1989. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry* [online]. **10**(2), 209–220. ISSN 1096-987X. Dostupné z: doi:10.1002/jcc.540100208
- SZABO, Attila a Neil S. OSTLUND, 1996. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. First. Mineola: Dover Publications, Inc.
- THIEL, Walter a Alexander A. VOITYUK, 1992. Extension of MNDO to d orbitals: Parameters and results for the halogens. *International Journal of Quantum Chemistry* [online]. **44**(5), 807–829. ISSN 1097-461X. Dostupné z: doi:10.1002/qua.560440511
- THIELE, Johannes, 1899. Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* [online]. **306**(1–2), 87–142. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/jlac.18993060107
- TICHÝ, Ondřej a Jaroslav V. BURDA, 2022. Estimation of electron absorption spectra and lifetime of the two lowest singlet excited states of pyrimidine nucleobases and their derivatives. *Journal of Molecular Structure* [online]. **1250**, 131863. ISSN 00222860. Dostupné z: doi:10.1016/j.molstruc.2021.131863
- TICHÝ, Ondřej, Marek PEDERZOLI, Jiří PITTNER a Jaroslav V. BURDA, 2023. Vertical Excitation Energies and Lifetimes of the Two Lowest Singlet Excited States of Cytosine, 5-Aza-cytosine, and the Triazine Family: Quantum Mechanics–Molecular Mechanics Studies. *Journal of Chemical Theory and Computation* [online]. **19**(7), 1976–1985. ISSN 1549-9618, 1549-9626. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jctc.2c01262
- TROTTER, H F, 1959. On the Product of Semi-Groups of Operators.
- TUCKERMAN, Mark E., 2010. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*. Oxford ; New York: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-852526-4.

TULLY, John C., 1990. Molecular dynamics with electronic transitions. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **93**(2), 1061–1071. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Dostupné z: doi:10.1063/1.459170

TULLY, John C. a Richard K. PRESTON, 1971. Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions: The Reaction of H<sup>+</sup> with D<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **55**(2), 562–572. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Dostupné z: doi:10.1063/1.1675788

ULLRICH, Susanne, Thomas SCHULTZ, Marek Z. ZGIERSKI a Albert STOLOW, 2004. Electronic relaxation dynamics in DNA and RNA bases studied by time-resolved photoelectron spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. **6**(10), 2796. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Dostupné z: doi:10.1039/b316324e

WEBER, Wolfgang a Walter THIEL, 2000. Orthogonalization corrections for semiempirical methods. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* [online]. **103**(6), 495–506. ISSN 1432-881X, 1432-2234. Dostupné z: doi:10.1007/s002149900083

WERNER, Hans-Joachim a Peter J. KNOWLES, 1988. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **89**(9), 5803–5814. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Dostupné z: doi:10.1063/1.455556

WILLIAMS, Thomas, Colin KELLEY, a MANY OTHERS, 2022. *Gnuplot 5.5: an interactive plotting program*. duben 2022.

ZHANG, Yuyuan, Ashley BECKSTEAD, Yuesong HU, Xijun PIAO, Dennis BONG a Bern KOHLER, 2016. Excited-State Dynamics of Melamine and Its Lysine Derivative Investigated by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. *Molecules* [online]. **21**(12), 1645. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules21121645

ZHOU, Zhongneng, Xueyao ZHOU, Xueli WANG, Bin JIANG, Yongle LI, Jinquan CHEN a Jianhua XU, 2017. Ultrafast Excited-State Dynamics of Cytosine Aza-Derivative and Analogues. *The Journal of Physical Chemistry A* [online]. **121**(14), 2780–2789. ISSN 1089-5639, 1520-5215. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpca.6b12290

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Podmínky simulování QM/MM dynamik heterocyklických systémů

Tabulka 2: Počet dokončených trajektorií dynamik excitovaných stavů

heterocyklických systémů s časovým krokem 0,5 fs a 0,1 fs

Tabulka 3: Spočtené doby života excitovaných stavů heterocyklických systémů

Tabulka 4: Porovnání hodnot doby života  $\tau_1$

Tabulka 5: Podmínky simulování QM/MM dynamik karotenoidů

Tabulka 6: Použité vstupní parametry při simulování QM/MM dynamik karotenoidů

Tabulka 7: Počet dokončených trajektorií dynamik jednoho excitovaného stavu karotenoidů

Tabulka 8: Spočtené hodnoty doby života  $\tau_1$ , odhady jejich chyb a experimentálně změřené hodnoty

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Zkoumané heterocyklické molekuly

Obrázek 2: Zkoumané karotenoidy

Obrázek 3: Geometrie cytosinu v okamžiku deexcitace do základního stavu

Obrázek 4: Geometrie BB v okamžiku deexcitace do základního stavu

## Seznam grafů

Graf 1: Vývoj hustoty systému při ekvilibraci, cytosin

Graf 2: Vývoj kinetické energie celého systému v průběhu QM/MM dynamiky základního stavu, cytosin

Graf 3: Vývoj kinetické energie QM části systému v průběhu QM/MM dynamiky základního stavu, cytosin

Graf 4: Průběhy relativní obsazenosti elektronových stavů a nabitované funkce. Modrou barvou je označena relativní obsazenost stavu  $S_2$ , červenou  $S_1$  a zelenou  $S_0$ . Čárkovanou čarou je označena nabitovaná funkce  $S_2(t)$  a přerušovaně tečkovanou čarou nabitovaná funkce  $S_1(t)$ .

Graf 5: Závislost chyby spočtených dob života cytosinu na velikosti statistického souboru. Na levém grafu je závislost chyby doby života  $\tau_2$ , na pravém grafu je závislost chyby doby života  $\tau_1$ .

Graf 6: Průběh kinetické energie cytosinu jedné vybrané trajektorie dynamiky excitovaných stavů.

Graf 7: Vývoj kinetické energie QM části systému v průběhu QM/MM dynamiky základního stavu, BB.

Graf 8: Průběh relativní obsazenosti elektronových stavů dynamiky dvou excitovaných stavů, BB

Graf 9: Průběhy relativní obsazenosti elektronových stavů a nabitované funkce.

Graf 10: Závislost chyby spočtené doby života BB na velikosti statistického souboru

Graf 11: Průběh kinetické energie BB dvou vybraných trajektorií dynamiky excitovaného stavu.

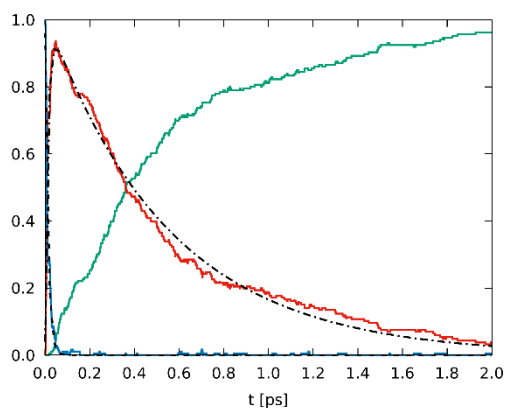
## Seznam použitých zkratk

MO-LCAO	Molecular Orbital – Linear Combination of Atomic Orbitals
HF	Hartree-Fock
CI	Konfigurační interakce
CC	Vázané klastry
MRCI	Metoda multireferenční konfigurační interakce
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
OMx	Orthogonalization-corrected methods
DFT	Metoda funkcionálu hustoty
PBC	Periodické okrajové podmínky
AIMD	Ab initio molekulární dynamika
QM/MM	Hybridní kvantově mechanická molekulární dynamika
Cyt	Cytosin
5AC	5-azacytosin
sT	1,3,5-triazin
AT	2-amino-1,3,5-triazin
DT	2,4-diamino-1,3,5-triazin
TT	2,4,6-triamino-1,3,5-triazin
BB	Betakaroten
BP	$\beta$ -izorenieraten
CH	Chlorobaktén
GA	Gamakaroten
LY	Lykopen
PP	Izorenieraten
RE	Renierapurpurin

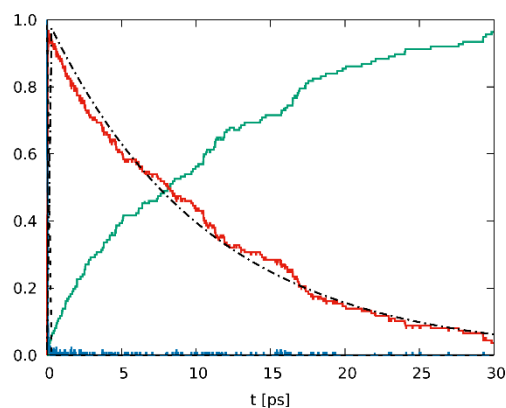
## Přílohy

### A Průběhy relativních obsazeností elektronových stavů dynamik s časovým krokem 0,5 fs

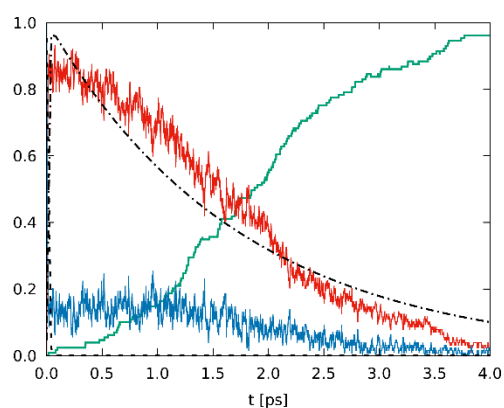
Modrou barvou je označena relativní obsazenost stavu  $S_2$ , červenou  $S_1$  a zelenou  $S_0$ . Čárkovanou čarou je označena nabitovaná funkce  $S_2(t)$  a přerušovaně tečkovanou čarou nabitovaná funkce  $S_1(t)$ .



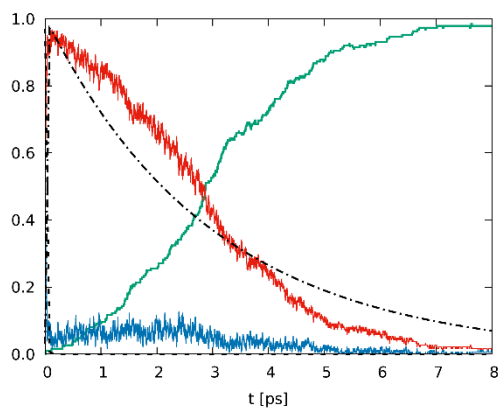
a) Cyt



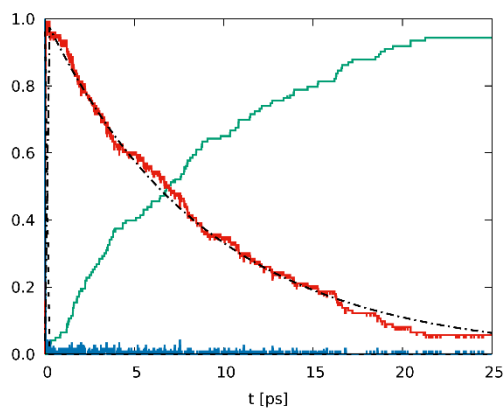
b) 5AC



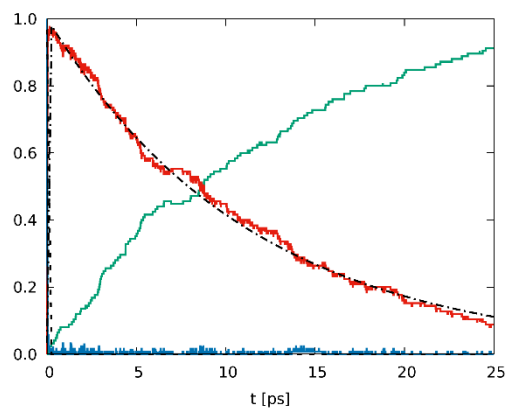
c) sT



d) AT



e) DT



f) TT