

Posudek práce

předložené na Matematicko-fyzikální fakultě
Univerzity Karlovy

- posudek vedoucího posudek oponenta
 bakalářské práce diplomové práce

Autor/ka: Michal Ptáček

Název práce: Theory of ultrafast relaxation and internal conversion in chlorophyll molecules

Studijní program a obor: Biophysics and chemical physics

Rok odevzdání: 2023

Jméno a tituly oponenta: RNDr. Libor Veis, PhD.

Pracoviště: Oddělení teoretické chemie, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, v.v.i.

Kontaktní e-mail: libor.veis@jh-inst.cas.cz

Odborná úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Věcné chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu přiměřený počet méně podstatné četné závažné

Výsledky:

- originální původní i převzaté netriviální kompilace citované z literatury opsané

Rozsah práce:

- veliký standardní dostatečný nedostatečný

Grafická, jazyková a formální úroveň:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Tiskové chyby:

- téměř žádné vzhledem k rozsahu a tématu přiměřený počet četné

Celková úroveň práce:

- vynikající velmi dobrá průměrná podprůměrná nevyhovující

Slovní vyjádření, komentáře a připomínky oponenta:

Předkládaná práce představuje teoretický fenomenologický model ultrarychlých relaxačních procesů mezi excitovanými elektronovými stavy molekul příbuzných chlorofylů. Práce vychází z podobných předchozích modelů, které jsou k dispozici v literatuře a zahrnuje explicitní modelový popis nejen elektronových excitovaných stavů, ale i malého počtu (jeden a dva) intramolekulárních stupňů volnosti, které svazují dva známé elektronové excitované stavy chlorofylu a jemu podobných molekul. Ostatní stupně volnosti jsou charakterizovány pomocí fenomenologické teorie na bázi spektrální hustoty lázně. Fenomenologický model, tj. Hamiltonián systému a parametry spektrální hustoty, je parametrizován srovnáním vypočtených absorpčních spekter s absorpčními spektry chlorofylu a v různých rozpouštědlech. Tento model by měl umožnit detailní výpočty časově závislých spekter chlorofylu podobných molekul, a to nejen pro monomery, jaké je možno očekávat v rozpouštědlech, ale i pro makromolekuly – pigment-proteinové systémy – jako jsou fotosyntetické antény.

Práce předkládá poměrně rozsáhlý úvod do teoretického pozadí problému, kde se odvozují pohybové rovnice pro časový vývoj matice hustoty, která tu představuje hlavní teoretický nástroj pro výpočty spekter. I modelový Hamiltonián je detailně popsán a zdůvodněn. Oproti tomu poněkud chybí stejně detailní popis vztahu mezi dynamikou matice hustoty a optickými spektry. Jsou uvedeny pouze rovnice pro absorpční spektrum, které užívají přímo samotných rychlostních konstant, nebo elementů tenzoru popisujícího relaxaci optických koherencí, nikoli však časového vývoje matice hustoty. Přímý vztah mezi simulovanou dynamikou a spektrem je popsán velmi letmo a měl by být patrně obsažen v rovnicích 2.186 a 2.187. Nicméně čtenář by tu očekával detailnější popis teorie, případně její odvození.

Srovnání vypočtených spekter s experimenty potvrzuje dobrou schopnost teorie spektra vystihnout. Autor detailně prezentuje závislost spekter na různých parametrech modelu a ukazuje, že parametrizace modelu vzhledem ke shodě mezi experimentem a teorií není jednoznačná, že naopak existuje celá nadplocha parametrů, na níž dává teorie téměř identická spektra (nebo alespoň spektra se stejně dobrou shodou s experimentem). Zdá se, že si autor dobře uvědomuje, že parametry jeho modelu mohou být blíže určeny pouze srovnáním s dalšími experimenty.

Jedním za takových dalších experimentů, které jsou nepřímo zmíněny a pro něž je předkládaná práce relevantní, jsou časově rozlišená spektra typu pump-probe. Autor totiž současně s částí matice hustoty pro výpočet spekter počítá i časový vývoj obsazení excitovaných stavů chlorofylu. V rámci použitého modelu vykazují tyto stavy rychlou relaxaci, která řádově odpovídá očekávaným časovým škálám relaxace, jak jsou známy z experimentu. Časově rozlišená spektra však nejsou v práci počítána.

Celkově se zdá, že práce dosahuje vytčených cílů, tedy vytvoření a parametrizaci modelu, kterého lze využít k popisu složitějších systémů, ve kterých figurují chlorofyly jako stavební kameny. Model bude třeba dále parametrizovat pomocí výpočtů a experimentů zahrnujících relaxační procesy mezi excitovanými stavy. Práce je psána solidní angličtinou s minimem pravopisných chyb a přiměřeným počtem překlepů (např. „chlorine“ místo „chlorin“ na straně 5, či definice H_{el} v rovnici 2.97). Lze ji proto doporučit k uznání jako diplomovou.

Případné otázky při obhajobě a náměty do diskuse:

1. Některé vyobrazené dynamiky populací excitovaných stavů prudce oscilují a velmi rychle vybočují u intervalu $<0, 1>$. Lze takové výpočty považovat za nějakým způsobem relevantní? Současně s těmito výpočty vychází absorpční spektra velmi slušně, je však možno se na ně v případě nefyzikálních populací spolehnout?
2. Lze předpokládat, že velikost teoretického problému výpočtu spekter modelu chlorofylu představeného v této práci roste s počtem stupňů volnosti. Jak velké systémy lze realisticky s představenou teorií počítat (počet vibračních módů, popř. počet chlorofylů v anténě pro daný počet módů)?
3. Lze realisticky zapojit do určení parametrů modelu z této práce kvantově chemické výpočty?

Práci doporučuji nedoporučuji

uznat jako diplomovou.

Navrhuji hodnocení stupněm: výborně velmi dobře dobře neprospěl/a

Místo, datum a podpis oponenta:

Praha, 28.8.2023