

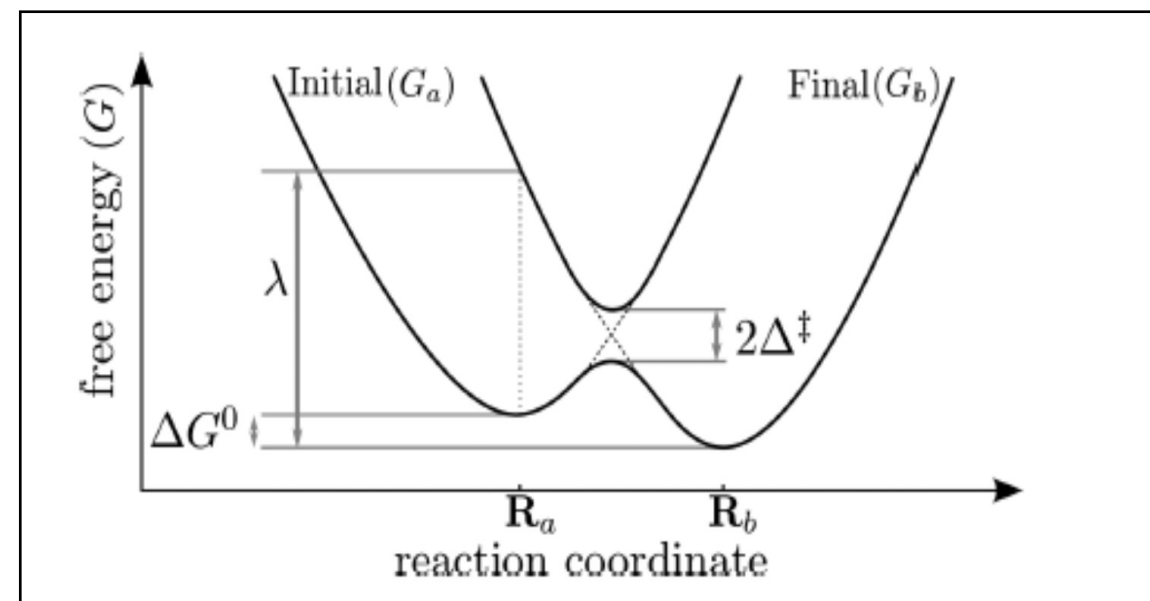
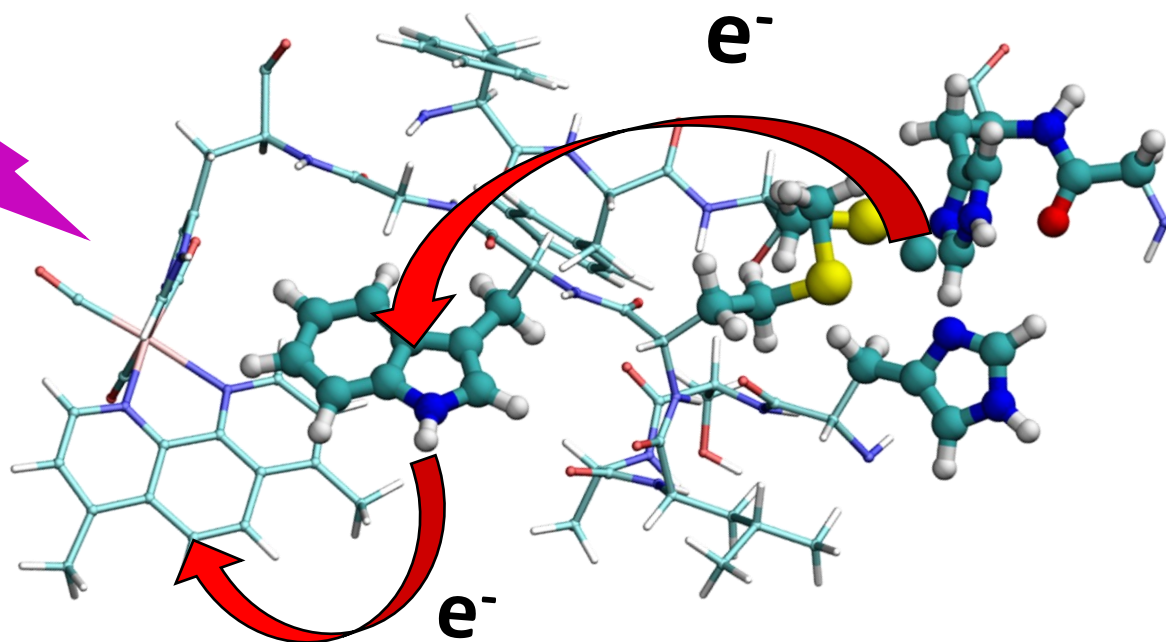
Modelování přenosu elektronu v proteinech

Filip Šebesta

Katedra chemické fyziky a optiky

Oddělení kvantové fyziky

$$k = \frac{2\pi \langle |T_{AD}|^2 \rangle_{TS}}{\hbar \sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\beta\Delta G^\ddagger} \Gamma_n$$



Tunelovací proudy

- **Dvoustavový model, rezonance v TS**

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \cos\left(\frac{T_{DA}t}{\hbar}\right)\psi_D(\mathbf{r}) - i \sin\left(\frac{T_{DA}t}{\hbar}\right)\psi_A(\mathbf{r})$$

- **Tok elektronové hustoty** mezi donorem k acceptorem elektronu

$$\vec{J}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2m}(\varphi_D(\mathbf{r})\nabla\varphi_A(\mathbf{r}) - \varphi_A(\mathbf{r})\nabla\varphi_D(\mathbf{r}))$$

- **Meziatomové proudy** v přiblížení **jednoho tunelovacího elektronu**

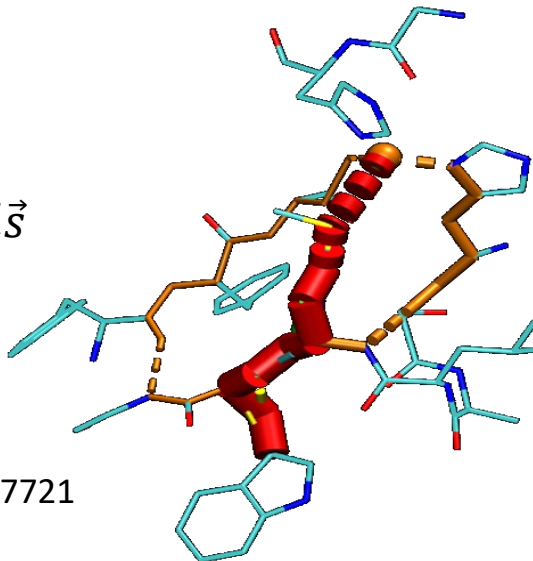
$$J_{ab}^{(1)} = \prod_i s_i^\alpha \prod_{j \neq t} s_j^\beta \sum_{\nu \in a} \sum_{\mu \in b} (H_{\nu\mu} - E_0 S_{\nu\mu})(A_\mu D_\nu - A_\nu D_\mu)$$

- **Vlastní implementace**

- **Nalezení drah**, kudy probíhá přenos elektronu

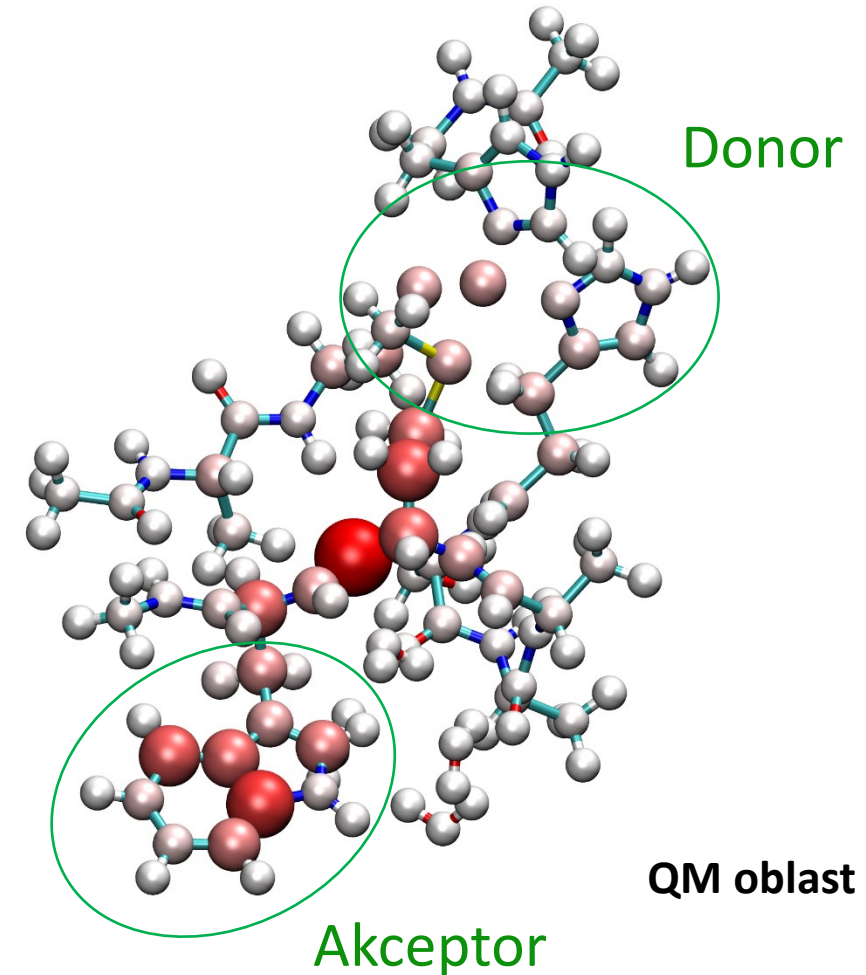
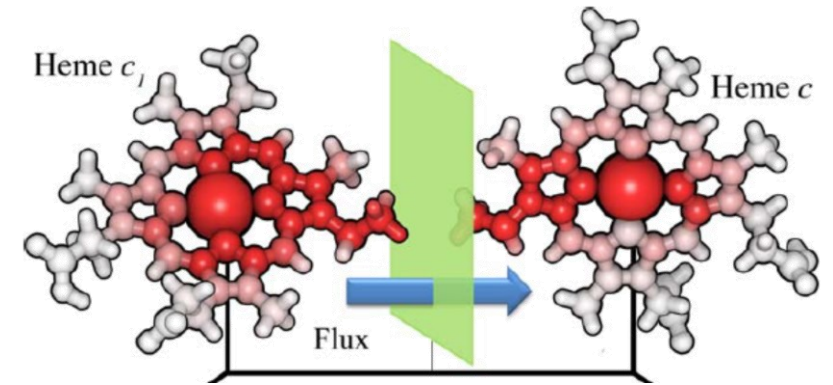
- Elektronický coupling: $T_{DA} = -\hbar \int_{\partial\Omega} \vec{J} \cdot d\vec{s}$

- Porovnání s parametrickým modelem

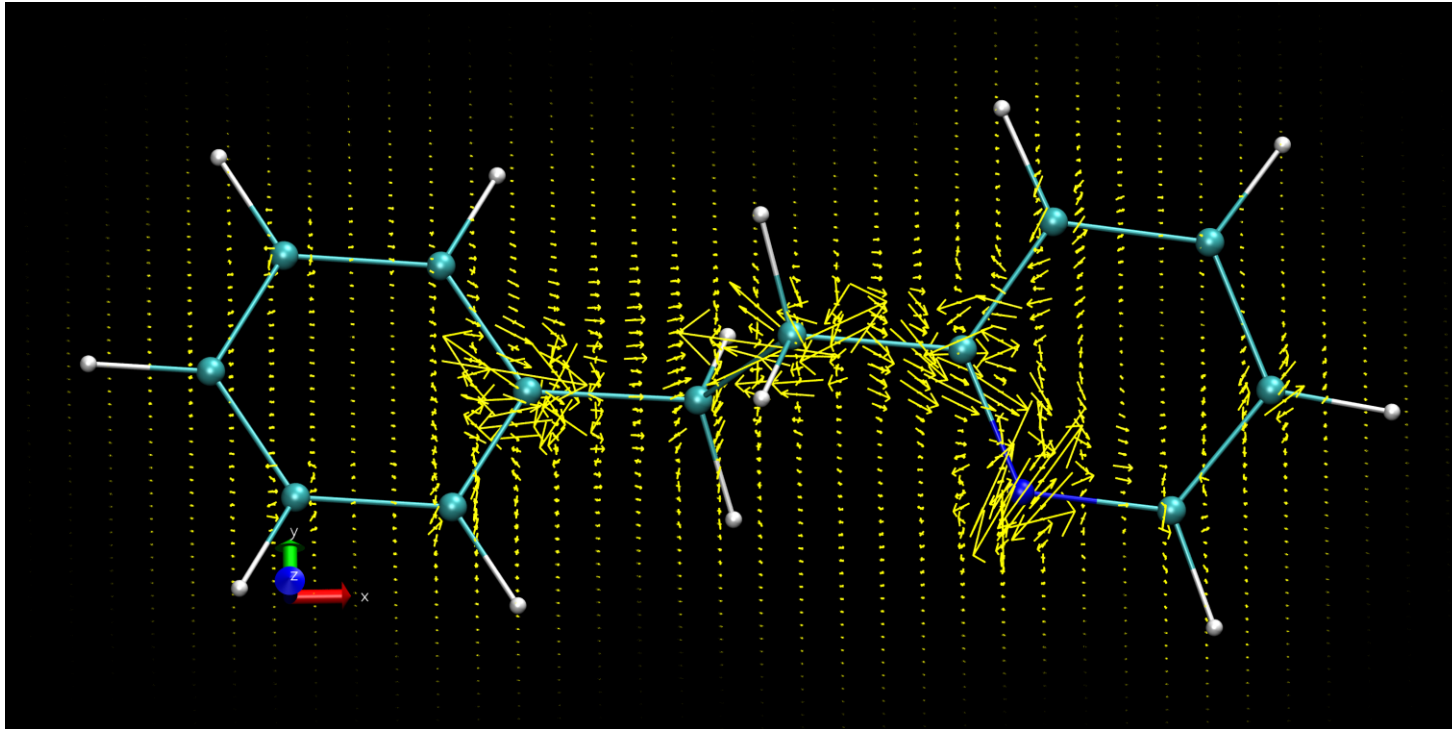


Stuchebrukhov: *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7898-7905

Hagras, Stuchebrukhov: *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7712-7721



Zaměření se na gradientní část vektorového pole $\mathbf{J}(\mathbf{r})$



Helmholtzova dekompozice:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi + \nabla \times \mathbf{A}$$

Skalární potenciál:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_V \frac{\nabla' \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' - \frac{1}{4\pi} \oint_S \mathbf{n}' \cdot \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dS'$$



meziatomární proudy dané gradientní částí pole

porovnání s parametrickými modely pro popis ET

QM/MM přístup

- Rozdělení systému na **kvantovou (QM)** a **klasickou (MM)** část

QM oblast – chemické reakce, přenos elektronu
– přesnější popis mezimolekulárních interakcí

- Interakce mezi oblastmi

$$E_{MM-QM} = E_B + E_{elst} + E_{vdW}$$

- Nábojové vnoření

a) Mechanické

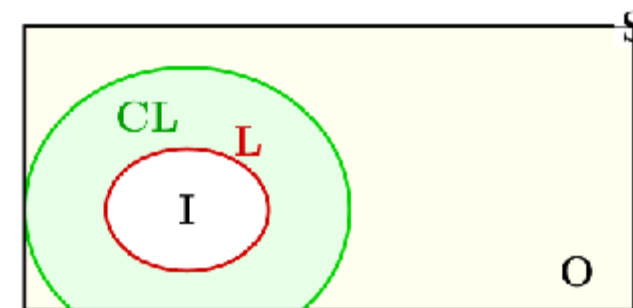
b) Elektronické

c) Polarizovatelné

$$E_{int} = \sum_{i \in I+L} \sum_{j \in CL} \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|}$$

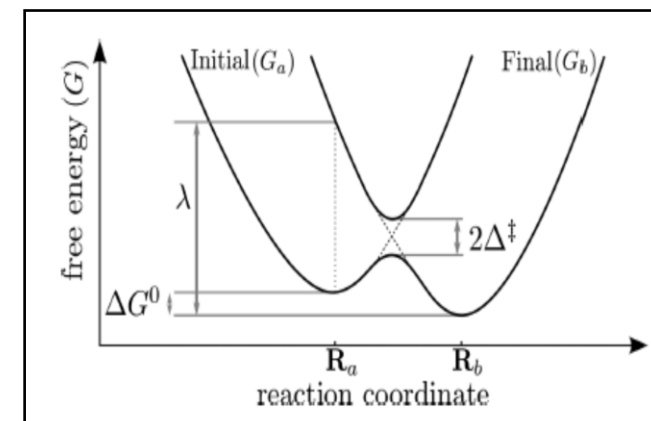
$$\widehat{H}_{int} = \sum_{i \in I+L} \sum_{j \in CL} \frac{q_j}{|r_i - R_j|} + \sum_{a \in I+L} \sum_{j \in CL} \frac{q_j Q_a}{|R_a - R_j|}$$

$$\mu_i^{ind} = \alpha_i (E_i^0 + E_i^{pol})$$



Senn, H. M; Thiel, W: *Angew. Chem. Int.Ed.* **2009**, 48, 1198-1229

- Polarizací MM okolí k polarizaci vlnové funkce v QM oblasti →
a stabilizace různých stavů se separovaným nábojem



CDFT:
$$E(N) = \min_{\rho} \max_V \left[E[\rho(r)] + V \left(\int_{\Omega} \rho(r) dr - N \right) \right]$$

Kontakt: filip.sebesta@mff.cuni.cz

Děkuji za pozornost