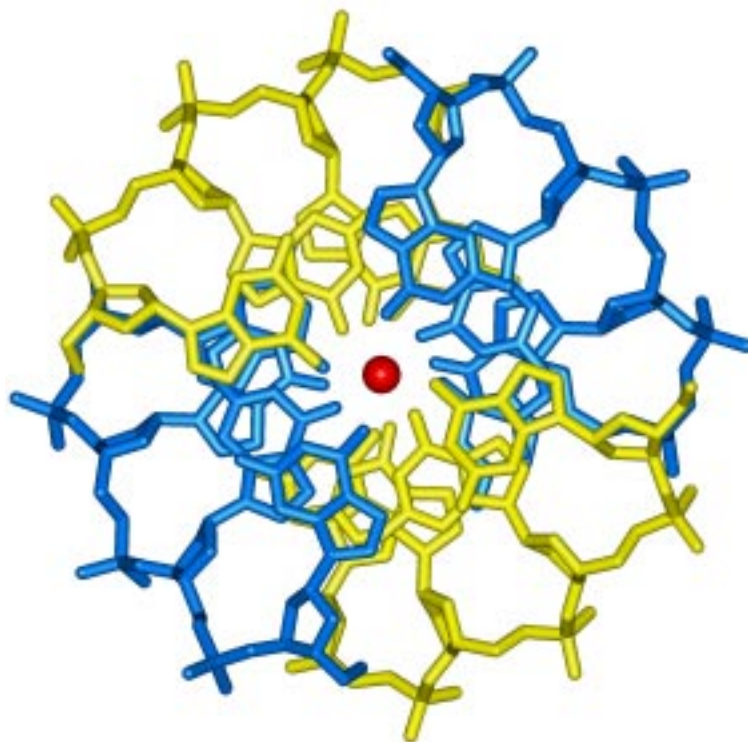


METACentrum



Ročenka 1999

© Masarykova univerzita, 2000

ISBN 80-210-2260-4

Obsah

Kolektiv správců <i>METACentra</i>: Informace o <i>METACentru</i>	5
Úvod	5
Historie	6
Projekt <i>METACentrum</i>	7
Technické vybavení	9
Programové vybavení	12
Statistiky využití	14
Spolehlivost	18
Ivan Barvík	
<i>Přenos a relaxace energie v bakteriálních fotosyntetických jednotkách</i>	20
Petr Bouř	
<i>Ab Initio výpočty molekulárních vlastností</i>	24
Jaroslav Burda, V. Kapsa, O. Bílek, V. Brázdová, M. Zeizinger, M. Šimánek	
<i>Kvantově-chemická studia interakcí kovů s modely biologicky aktivních molekul</i> .	27
Martin Čapek	
<i>Obrazová/objemová registrace biomedicínských dat založená na podobnosti</i> . . .	29
Daniel Franta	
<i>Optika tenkých vrstev</i>	31
Zdeněk Chval, Miroslav Šíp	
<i>Ab initio studium reaktivity cisplatiny a její interakce s bázemi DNA</i>	34
René Kalus	
<i>Srážkové procesy atomů a iontů vzácných plynů</i>	35
Jaroslav Koča et al.	
<i>Výzkumné projekty Laboratoře struktury a dynamiky biomolekul</i>	37
Jiří Krtička, Vladimír Štefl	
<i>Určování parametrů atmosféry K obrů</i>	46
Jan Kmuníček	
<i>Bromo- a imidosubstituované benzo-semichinony</i>	48
Jaromír Marek	
<i>Rentgenová strukturní analýza enzymu LinB – hydrolytické haloalkan dehalogenázy z bakterie Sphingomonas paucimobilis UT26</i>	51
Dominik Munzar	
<i>Teoretické studium elektronové struktury uspořádaných fází slitiny $Ga_{0.5}In_{0.5}P$</i>	53
Peter Pelikán	
<i>Výpočet elektronové struktury tuhých látek</i>	55
Pavel Pokorný	
<i>Matematické modelování nelineární dynamiky chemických, biologických a elektrických systémů</i>	60
Lubomír Rulíšek	
<i>Předpověď vlastností molekul pomocí ab initio výpočtů</i>	66

Jan Sedláček

Modelování vypínacího procesu tlakoplynového vypínače SF_6 68

Mojmír Šob

Elektronová struktura a atomová konfigurace rozlehlých defektů v kovových materiálech 70

Jiří Šponer, Nad'a Špačková

Interakce bází nukleových kyselin a struktura DNA 74

Petr Toman

Studium konformačních a elektronových vlastností lineárních konjugovaných polymerních látek 78

Jaromír Toušek

Kvantově chemické výpočty NMR parametrů 86

**Karel Procházka, Zuzana Limpouchová, Marta Pacovská, Tereza Vrbová,
David Viduna, Karel Jelínek, Jiří Fišer a Filip Uhlík**

Využívání počítačového METACentra pracovníky Katedry fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze 87

Zdeněk Trávníček, Jiří Vogel

Odlišnosti numerického řešení impaktního proudění způsobené výběrem modelu turbulence 94

Informace o *METACentru*

Úvod

Dostáváte do rukou první Ročenku *METACentra*, tedy písemnou zprávu o jeho historii, technickém i programovém vybavení, především pak o výzkumných projektech, které jsou na počítačích *METACentra* řešeny, a rovněž o dosažených výsledcích.

Výkonné procesory a vysokorychlostní sítě postavily celou oblast náročných vědeckých výpočtů před významnou výzvou: využít těchto nových možností k dalšímu rozvoji disciplíny. Odpovědí na tuto výzvu je na jedné straně vznik *počítačových clusterů* (např. systémů, označovaných Beowulf), na straně druhé tvorba *výpočetních mřížek* (Grids). V obou případech je využívána vysokorychlostní síť k propojení koncových počítačů, vedoucí k vytvoření kvalitativně nového fenoménu: distribuovaného metapočítače, jehož výpočetními uzly jsou samostatné počítače a jehož sběrnici (či lépe propojovacím médiem) je výkonná počítačová síť. Clustery využívají primárně vlastností lokálních počítačových sítí (Ethernet, Fast i Gigabit Ethernet, ATM, Myrinet, SCI) a spojují většinou „běžné“ (jedno či dvouprocesorové) počítače, zatímco výpočetní mřížky spojují velmi výkonné paralelní i vektorové superpočítače s využitím rozlehlých sítí (WAN). Současná technologie přitom vede k tomu, že kapacita rozlehlých sítí je často mnohonásobně vyšší než kapacita sítí lokálních (např. OC-192 s propustností 9,6 Gb/s se v lokálních sítích nepoužívá) a dosahuje hodnot vnitřních propojovacích sítí počítačů (PCI sběrnice má propustnost cca 1 Gb/s, původní IBM SP2 měla High Performance Switch s propustností 320 Mb/s), samozřejmě s výjimkou latence, která je o několik řádů vyšší.

Zapojení výkonných počítačů do výpočetní mřížky umožňuje nejen řešit úlohy, které jsou jednotlivými uzly neřešitelné z výkonnostních důvodů, ale současně pomáhá vytvořit i pro „běžné“ uživatele prostředí, které jim nabízí širší spektrum technického i programového vybavení a přitom zvyšuje uniformitu přístupu (sdílené fronty, identicky nastavená prostředí, stejný jmenný prostor uživatelů, souborů i programového vybavení, ...) a tak zjednodušuje jejich využití (a zvyšuje celkovou efektivitu práce). Nepřekvapí proto, že podobná výpočetní mřížka vzniká pod názvem *METACentrum* od roku 1996 i v České republice.

Superpočítače bez uživatelů nemají žádné opodstatnění. Hlavním účelem této ročenky je proto ukázat ne technické a programové vybavení, ale především prezentovat hlavní úlohy, které se na počítačích *METACentra* řeší. Přestože důraz je kladen na výsledky získané v posledním roce, neexistence předchozích ročenek vedla ke snaze prezentovat i starší, avšak významné výsledky, dosažené pomocí výpočetních zdrojů *METACentra* (některé uzly *METACentra* již dříve vydaly své Ročenky, např. podrobná zpráva o činnosti Západočeského superpočítačového centra za rok 1998 je k dispozici v *Ročence 1998*, kterou vydala Západočeská univerzita v Plzni v květnu 1999). Celkem bylo vybráno 21 příspěvků, které pokrývají prakticky všechny oblasti využití výkonných počítačů. Seznamy publikací, které byly připraveny za pomoci počítačů *METACentra* a které doprovází jednotlivé příspěvky, jsou jasným důkazem nejen zájmu o výkonnou výpočetní techniku, ale především důkazem jejího efektivního využití. Řada prací byla publikována v renomovaných mezinárodních časopisech či prezentována na významných mezinárodních konferencích a přispěla tak k dalšímu zlepšení postavení české vědy v mezinárodním prostředí.

Historie

*META*Centrum vzniklo jako reakce na konkrétní situaci v akademické komunitě České republiky na počátku roku 1996. Když se v roce 1994 v rámci pilotního projektu Fondu rozvoje vysokých škol České republiky rozhodovalo o zřízení prvních center podpory výkonných výpočtů, zvítězil přístup, který řada oponentů nazvala *drobením*. Šlo o to, že namísto zakoupení a instalace jediného výkonného superpočítače bylo rozhodnuto vytvořit zárodky v počátku tří, v konečném důsledku pak pěti center podpory výkonných výpočtů v prostředí vysokých škol České republiky.

Existovala řada důvodů, kterými bylo toto rozhodnutí podloženo. Z nich bychom si měli připomenout alespoň následující:

- Přestože k samotným počítačům lze bez velkých problémů přistupovat prostřednictvím počítačové sítě, znalosti o využití se již takto jednoduše nešíří. Vytvoření centra v jediném místě by nutně vedlo ke koncentraci znalostí (což samo o sobě nemusí být špatné), avšak současně by snižovalo šance potenciálních uživatelů seznámit se s výkonnou technikou úměrně fyzické vzdálenosti uživatelů od centra.
- Existence jediného centra nutně vede k potlačení konkurence. Uživatelé nemají možnost srovnání služeb, stejně tak centrum nemá partnera, s nímž by mohlo kvalifikovaně konzultovat další rozvojové plány. Obé vede k poklesu zájmu o externí uživatele (centrum se postupně dokáže „zaměstnat samo“), postupné stagnaci a ztrátě hnačících motivů – jediné centrum buď dostane finanční prostředky na další rok nebo v republice nebude nic.
- Superpočítání pokrývá široké oblasti vědeckého zájmu a nikde v ČR nejsou na jednom pracovišti soustředěni odborníci, schopní pokrýt alespoň nejdůležitější z těchto oblastí. Instalace více strojů umožní *specializaci*, a to jak v oblasti technického vybavení (různé počítačové architektury), tak především v oblasti programového vybavení (výpočetní chemie a fyzika, technické směry, především pak mechanika, fluidní dynamika, dále symbolické výpočty a další).
- „Přirozeným“ místem pro instalaci jediného centra je Praha, s tím však nechtěli souhlasit zástupci ostatních regionů. Vysoká koncentrace vysokých škol i výzkumného potenciálu v Praze bohužel vede k určitému přezírání potřeb mimopražských pracovišť (toto „přezírání“ přitom lze velmi snadno racionálně zdůvodnit); současně je tím podstatnou měrou potlačen element podpory vzdáleného přístupu – v Praze je všechno „blízko“ ve srovnání s přístupem z ostatních univerzitních měst.
- Finanční zajištění jediného centra provozními prostředky nebylo v původním projektu řešeno a bylo zřejmé, že žádná vysoká škola není schopna finančně zabezpečit provoz skutečně velkého centra. Nezanedbatelnou roli sehrála i určitá snaha (velkých) vysokých škol získat alespoň část prostředků a vybavení.

Výsledkem těchto úvah proto bylo rozhodnutí zakoupit 3 systémy POWER Challenge firmy SGI a instalovat je na Ústavu výpočetní techniky Univerzity Karlovy, v Centru výpočetních a informačních služeb Vysokého učení technického v Brně a na Ústavu výpočetní techniky Masarykovy univerzity v Brně. Současně se předpokládalo, že nejpozději v následujícím roce budou instalovány systémy s obdobným výkonem na Západočeské univerzitě v Plzni a ve Výpočetním centru Českého vysokého učení v Praze.

Na počátku roku 1996 tak bylo v České republice na uvedených vysokých školách k dispozici celkem pět výkonných počítačů firem SGI, Digital (Plzeň) a IBM (SP2 na VC ČVUT). Všechny tyto počítače využívaly výkonné skalární procesory (žádný nebyl vektorový) a pokrývaly obě základní směry v architektuře výkonných počítačů: systémy SGI a Digital byly reprezentanty SMP (Symmetric MultiProcessing), jednalo se tedy o systémy s jedinou kopií operačního systému využívajícího všech procesorů a sdílejícího paměť, počítač IBM SP2 byl typickým reprezentantem DM (Distributed Memory), tedy systému s distribuovanou pamětí a vlastní kopií operačního systému na každém procesoru. Rovněž základní instalované programové vybavení se lišilo: výpočetní chemie a fyzika byla primárně zastoupena na ÚVT MU a ÚVT UK, s určitým přesahem i na VC ČVUT, zatímco technicky orientované výpočty pokrývalo programové vybavení na ZČU, VC ČVUT, VUT a též program Fluent na ÚVT UK. Rovněž přístup k systému Matlab byl zajištěn především na ČVUT, ZČU a MU a bylo možno nalézt i další rozdíly. Všechny počítače byl zpřístupněny všem zájemcům z akademického prostředí České republiky, tj. v podstatě všem učitelům a vědeckým pracovníkům vysokých škol a Akademie věd a do značné míry i všem studentům vysokých škol.

V roce 1996 MŠMT vyhlásilo program TEN-34 CZ podpory vysokorychlostních sítí a aplikací, které by je využívaly. Tento program otevřel možnost dalšího kvalitativního růstu center, založených a vytvořených v předcházejících letech. V rámci tohoto programu byl financován projekt *META*Centrum, jehož účelem bylo vytvoření výpočetní mřížky, jejímiž výkonnými uzly by byly právě výše zmíněné počítače.

Projekt *META*Centrum

Původní projekt *META*Centrum, řešený v letech 1996–1998 měl následující cíle:

1. Sjednotit uživatelské rozhraní, a to jak na administrativní, tak i běžné uživatelské úrovni. Zřízení účtu na jednom uzlu *METAPočítače* automaticky zpřístupní i ostatní uzly, včetně přístupu ke sdíleným diskovým prostorům. Musí být sjednocen způsob vystavování aplikačního programového vybavení (uživatel nemusí měnit návyky při přechodu mezi jednotlivými uzly) a musí být zajištěn jednotný jmenný uživatelský prostor (uživatelé mají stejná `login` jména na všech uzlech).
2. Vytvořit uniformní autentizační mechanismus na všechny počítače *META*Centra. Bylo rozhodnuto využít systém Kerberos 4 s cross-realm autentizací mezi jednotlivými uzly. Základní systém bylo třeba obohatit o nové příkazy, které umožňují prakticky transparentní přechod uživatelů mezi jednotlivými počítači, autentizovaný přístup ke zdrojům bez nutnosti opakovaného zadání hesla (to se nikdy nesmí přenášet v otevřené podobě sítí).
3. Vytvořit sdílený diskový prostor. Byl využit systém AFS firmy Transarc (USA), využívající pro autentizaci uživatelů systém Kerberos 4. Celouniverzitní multilicence AFS, pořízené v rámci zmíněného projektu pro ZČU Plzeň, ČVUT a UK Praha a VUT a MU Brno, spolu s analogickou multilicencí pro Akademii věd, umožňují bez dalších nákladů vytvářet AFS buňky s potřebným počtem serverů a současně umožňují plnohodnotný přístup k AFS z libovolných koncových stanic, vybavených operačním systémem výrobcem podporovaného UNIXovského typu (jedná se o prakticky každý z běžně používaných komerčních UNIXů a od verze 3.5 i operační systém

Linux, multilicence nepokrývají prostředí Windows NT ani ostatní nekomerční operační systémy na bázi UNIXu, jako například NetBSD či FreeBSD; pro Windows NT je však k dispozici licence na zdrojový kód, která umožňuje používat přeložení programy prakticky stejným způsobem jako UNIXovské multilicence, avšak bez podpory ze strany firmy). V rámci projektu bylo rovněž pořízeno téměř 500 GB diskového prostoru, který je přístupný uživatelům *METACentra*.

4. Zpřístupnit jednotný systém dávkového zpracování úloh. Přestože veškeré uzly jsou otevřeny i pro interaktivní práci, jsou všechny velké úlohy zpracovávány dávkově. Všechny uzly používaly stejný systém správy front úloh (Load Sharing Facility, LSF, firmy Platform Computing z Kanady) s výjimkou IBM SP2, kde je primárně používán systém LoadLeveler (ovšem i na IBM SP2 byly nainstalovány licence LSF s cílem vytvořit „bránu“ mezi oběma systémy správy dávkových úloh). V souladu s rozvojem systému LSF bylo rovněž počítáno s pořízením multicluster rozšíření, která umožní zadávat úlohy na libovolný uzel *METAPočítače* prostřednictvím jediné množiny front úloh.
5. Síťové propojení. Všechny zmíněné počítače jsou připojeny prostřednictvím ATM adaptérů na vysokorychlostní páteř komplexního projektu TEN-34 CZ. Kapacita lokálního propojení je vždy alespoň taková, jaká je kapacita návazné meziměstské linky. V návaznosti na možnosti budování vlastní páteřní sítě se počítalo s tím, že postupně bude využíváno i možnost přidělování pásma s definovanými parametry kvality.
6. Podpora paralelních a distribuovaných výpočtů. Všechny uzly byl od počátku projektu vybaveny překladači Fortranu 90. Základním komunikačním prostředím bylo PVM (Parallel Virtual Machine) a zejména Message Passing Interface (MPI). Ačkoliv hlavní přínos budovaného *METAPočítače* pro koncové uživatele spočíval zpočátku především ve vytvoření jednotného uživatelského rozhraní a ve zpřístupnění distribuovaného systému souborů, je vytvářeno prostředí pro podporu rozsáhlých aplikačních výpočtů (paralelní Fluent, projekt programu TEN-34 CZ, konformační analýza složitých molekul, výpočty kvality povrchů numerickou analýzou odrazu, ...).

V průběhu řešení projektu *METACentrum* se podařilo splnit většinu výše uvedených cílů s dvěma hlavními výjimkami:

1. Propojení systémů LSF a LoadLeveler a tím i užší integrace IBM SP2 do *METAPočítače*. Přestože příčin je více, jednou z hlavních je příliš odlišný charakter tohoto počítače ve srovnání se systémy firem Digital a SGI. Prakticky nekompatibilní programové vybavení a relativní nedostatek zájmu uživatelů, kteří mají na IBM SP2 k dispozici distribuované výpočetní prostředí a kteří jsou proto daleko méně motivováni pro spolupráci při vytváření *METAPočítače* byly příčinou malé podpory integrace.
2. Využití *METACentra* pro skutečně rozsáhlé distribuované výpočty. Přestože bylo provedeno několik pokusných výpočtů, programové vybavení zatím není dostatečně připraveno pro podporu skutečně rozsáhlých distribuovaných výpočtů a uživatelé, jak patrně i z výsledků prezentovaných v této ročence, zatím ve větší míře nemají dostatečnou motivaci využít výpočetní výkon přesahující jednotlivé uzly *METAPočítače*.

Na druhé straně je třeba uvést, že na obdobných systémech v USA běží cca 20 rozsáhlých aplikací, což by vzhledem k počtu obyvatel mělo představovat zhruba jednu podobnou aplikaci v ČR (a vzhledem k vědeckému potenciálu daleko méně). Předpokládáme proto, že se tato situace bude postupně měnit s tím, jak koncoví uživatelé budou přecházet na stále náročnější úlohy.

Od roku 1999 jsou aktivity směřující k dalšímu rozvoji *META*Centra soustředěny do výzkumného záměru sdružení CESNET, z.s.p.o. Po zkušenostech z předchozího projektu byl vlastní řešitelský tým redukován na zástupce ZČU, UK a MU s tím, že výsledky jsou veřejně přístupné a celý systém je budován tak, aby bylo možno k *META*Centru kdykoliv připojit další uzly.

Hlavním výsledkem roku 1999 byl přechod na autentizační systém Kerberos 5, který daleko lépe splňuje požadavky bezpečného přístupu k počítačům *META*Centra a rovněž vybudování zálohovací infrastruktury, která za využití páskového robota umožní zálohování a zejména archivaci uživatelských dat v rámci celého *META*Počítače.

Technické vybavení

V jednotlivých uzlech přímo zapojených do aktivit *META*Centra je k dispozici následující technické vybavení bezprostředně související s aktivitami *META*Centra. Všechny uzly současně zajišťují infrastrukturu vysokorychlostní počítačové sítě a plnohodnotné připojení na metropolitní sítě a jejich prostřednictvím i na páteřní vysokorychlostní síť TEN-155 CZ. Podobnější popis, včetně údajů o menších stanicích a síťovém propojení je možno nalézt na webovských stránkách *META*Centra a jednotlivých uzlů (<http://www.ics.muni.cz/scb/>, <http://zsc.zcu.cz>, <http://www.cuni.cz/supercomp/>, <http://www.civ.cvut.cz/>, <http://www.cis.vutbr.cz/supercomp/>).

ÚVT MU Brno

Výpočetní servery

SGI POWER Challenge XL

12 procesorů MIPS R10000/195 MHz

Paměť: 2 GB

Disková kapacita: 100 GB

Síťové připojení: 10 Mb/s Ethernet, 155 Mb/s ATM Fore (VME)

Hostname: `grond.ics.muni.cz`

Teoretický výkon: 4,8 GFLOPS

SGI Origin 2000

32 procesorů MIPS R10000/195 MHz

Paměť: 16 GB

Disková kapacita: 365 GB

Síťové připojení: 4×10/100 Mb/s Fast Ethernet, 4×155 Mb/s ATM (SGI/XIO)

Hostname: `eru.ics.muni.cz`

Teoretický výkon: 12,8 GFLOPS

SGI Onyx²

8 procesorů MIPS R10000/195 MHz

Speciální vybavení: 2×grafický subsystém InfiniteReality2 se 128 MB paměti pro textury každý (ve dvou raster managerech) a celkem 10 výstupními video kanály

Paměť: 2 GB RAM

Disková kapacita: 30 GB

Síťové připojení: 10/100 Mb/s Fast Ethernet, 155 Mb/s ATM Fore (PCI)

Hostname: `onyx.ics.muni.cz`

Teoretický výkon: 3,2 GFLOPS

Jako souborový server je používán následující počítač:

Sun Enterprise 450

2 procesory UltraSparc/300 MHz

Paměť: 512 MB

Disková kapacita: 80 GB

Síťové připojení: 10/100 Mb/s Fast Ethernet, 2×155 Mb/s ATM (Sun)

Hostname: `nimloth.ics.muni.cz`

Zálohovací systémy:

- mechanika TZ877 (DLT 2000) se zásobníkem na 7 pásek, kapacita pásky 10/20 GB bez/s kompresí,
- od září 1999 páskový robot Exabyte X200 se šesti mechanikami Mammoth II a zásobníkem na 200 pásek, kapacita pásky 60/120 GB bez/s kompresí, celková kapacita 12/24 TB.

Napájení:

Zdroj nepřerušitelného napětí SOCOMEC s kapacitou 45 kVA, jištěný motorgenerátorem s celkovým výkonem 100 kVA.

ÚVT UK Praha

SGI POWER Challenge XL

12 procesorů MIPS R10000/195 MHz

Paměť: 2 GB

Disková kapacita: 57 GB

Síťové připojení: 10 Mb/s Ethernet, 155 Mb/s ATM Fore (VME)

Hostname: `hal.ruk.cuni.cz`

Teoretický výkon: 4,8 GFLOPS

SGI Challenge S

1 procesor MIPS R4400/150 MHz

Paměť: 128 MB

Disková kapacita: 1 GB

Síťové připojení: 10 Mb/s Ethernet

Hostname: `halik.ruk.cuni.cz`

Digital AlphaServer 2100A

2 procesory Alpha 21064/300 MHz

Paměť: 512 MB

Disková kapacita: 10 GB

Síťové připojení: 155 Mb/s ATM Fore
Hostname: `asterix.ruk.cuni.cz`

Digital AlphaServer 2100A

2 procesory Alpha 21064/300 MHz
Paměť: 512 MB
Disková kapacita: 10 GB
Síťové připojení: 155 Mb/s ATM Fore
Hostname: `obelix.ruk.cuni.cz`

K počítači POWER Challenge a oběma počítačům Digital je připojeno diskové pole s celkovou kapacitou 90 GB.

Napájení:

Všechny počítače jsou připojeny na zdroj nepřerušitelného napájení.

ZSC ZČU Plzeň**Výpočetní servery****Digital AlphaServer 8400 5/300**

8 procesorů Alpha 21164 EV5/300 MHz
Paměť: 2 GB
Disková kapacita: 32 GB
Síťové připojení: 2×10 Mb/s Ethernet, 100 Mb/s FDDI (PCI)
Hostname: `kirke.zcu.cz`
Teoretický výkon: 4,8 GFLOPS

Compaq AlphaServer GS140

8 procesorů Alpha 21264 EV6/525 MHz
Paměť: 8 GB RAM
Disková kapacita: 13 GB
Síťové připojení: 10/100 Mb/s Fast Ethernet, 155 Mb/s ATM (PCI)
Hostname: `pasifae.zcu.cz`
Teoretický výkon: 8,0 GFLOPS

Jako souborové servery slouží počítače Digital AlphaServer 2100, Digital AlphaServer 1000, Digital AlphaServer 1000A a Digital AlphaServer 800 s celkem 130 GB vystavené diskové kapacity pro potřeby uživatelů Západočeského superpočítačového centra a *META*Centra.

Zálohování:

- mechanika TZ877 (DLT 2000) se zásobníkem na 7 pásek, kapacita pásky 10/20 GB bez/s kompresí,
- mechanika TZ887 (DLT 2400) mechanika se zásobníkem na 7 pásek, kapacita pásky 20/40 GB bez/s kompresí.

Napájení:

UPS Fiskars 9100C (10 kVA)

UPS IVM D15-33 (15 kVA)

Programové vybavení

Jednou ze základních myšlenek *METACentra* je sjednocení uživatelského prostředí tak, aby byl usnadněn přechod mezi jeho jednotlivými uzly. Tato transparentnost však není samoúčelem, hlavním důvodem je zvýšení efektivity vynakládaných prostředků na programové vybavení. Jednotlivé uzly *METACentra* se z nejrůznějších důvodů určitým způsobem profilují ve vztahu k instalovanému zejména aplikačnímu programovému vybavení. Typickým příkladem může sloužit uzel při ÚVT MU, který se výrazně orientuje na podporu vývoje paralelních a distribuovaných aplikací a na aplikační programové vybavení v oblastí výpočetní chemie a fyziky. Tato orientace je dána především potřebami, ale i znalostmi univerzitních uživatelů. Naopak uzel při ZČU v Plzni svým aplikačním programovým vybavením zřetelně odráží více technické zázemí této školy.

Následující výčet instalovaného programového vybavení nejde do detailů, a z tohoto důvodu ani není úplný. Je určen především na rychlou orientaci mezi jednotlivými uzly a též jako základní informace pro současné i potenciální uživatele.

Společné vybavení

AFS	distribuovaný systém souborů Licenční podmínky: celouniverzitní licence
LSF	Load Sharing Facility, systém pro správu dávkových úloh Licenční podmínky: licence na jednotlivé stroje, k dispozici i licence pro LSF-WAN
SGI Varsity	sada programů, představujících kompletní vývojové prostředí, včetně paralelních překladačů a knihoven, ladících nástrojů, ... pro počítače SGI Licenční podmínky: licence pro skupiny strojů, počet individuálních licencí se pohybuje mezi 25 až 50
PVM	Parallel Virtual Machine, prostředí pro podporu paralelních a především distribuovaných výpočtů formou předávání zpráv (message passing) Licenční podmínky: volně dostupná licence
MPI	Message Passing Interface, standard v oblasti paralelních a distribuovaných výpočtů na bázi předávání zpráv Licenční podmínky: k dispozici jak firemní licence, tak volně šiřitelné verze (pod různými formami licenčních ujednání), především MPICH a LAM
MAPLE	systém pro symbolické i numerické výpočty Licenční podmínky: k dispozici univerzitní licence na UK a MU

MATLAB	system především pro inženýrské výpočty, společně s celou řadou toolboxů Licenční podmínky: k dispozici 150 plovoucích licencí vlastního MATLABu, Simulinku a 10–150 plovoucích licencí více jak 10 toolboxů
GNU	vývojové i další nástroje vyvíjené v rámci projektu GNU Licenční podmínky: General Public License
ÚVT MU Brno	
NQE	system pro dávkové zpracování na počítači Origin 2000 Licenční podmínky: permanentní licence pro tento počítač
KAI C++	překladač jazyka C++ firmy Kuck and Associates Licenční podmínky: permanentní licence s roční upgrade politikou
Paradise	prostředí pro paralelní výpočty využívající sdílené tabule firmy Scientific Computing Associates, USA Licenční podmínky: permanentní licence pro 15 procesů
NAG Fortran 77	knihovna numerických funkcí Licenční podmínky: permanentní licence, roční placená údržba
Gaussian94 i 98	ab initio kvantově chemický program Licenční podmínky: plná licence pro superpočítačová centra
AMBER 5.0	program pro molekulové modelování, molekulární mechaniku a dynamiku plus řada doprovodných nástrojů Licenční podmínky: permanentní licence
MM3	program pro molekulovou mechaniku Licenční podmínky: permanentní licence
MSI/BIOSYM	soubory programů pro molekulovou mechaniku, dynamiku i ab initio výpočty včetně sady vizualizačních nástrojů Licenční podmínky: permanentní licence
CSD	Cambridge Structural Database Licenční podmínky: permanentní licence
Oracle	databáze Oracle 8.0 včetně Advanced Networking, Distributed Database, Parallel rozšíření, PL/SQL, Pro*C prekompilátoru a Developer/2000 klientské vývojové prostředí Licenční podmínky: permanentní licence, získaná v rámci podpory škol firmou Oracle, pouze výukové a výzkumné využití
ÚVT UK Praha	
Gaussian94 i 98	ab initio kvantově chemický program Licenční podmínky: plná licence pro superpočítačová centra
AMBER 5.0	program pro molekulové modelování, molekulární mechaniku a dynamiku plus řada doprovodných nástrojů Licenční podmínky: permanentní licence

MSI/BIOSYM	soubory programů pro molekulovou mechaniku, dynamiku i ab initio výpočty včetně sady vizualizačních nástrojů Licenční podmínky: permanentní licence
Fluent	modelování proudění kapalin, přenosu tepla a chemických reakcí Licenční podmínky: 10 plovoucích licencí do konce roku 2000
ZSC ZČU Plzeň	
DEC Campus	obdoba SGI Varsity pro počítače firmy Compaq/DEC Licenční podmínky: permanentní licence, roční placená údržba
KAP C	překladač jazyka C firmy Kuck and Associates Licenční podmínky: permanentní licence
KAP Fortran77	překladač jazyka Fortran77 firmy Kuck and Associates Licenční podmínky: permanentní licence
FLUENT	modelování proudění tekutin, přenosu tepla, chemických reakcí a vícefázového proudění, verze FLUENT 4.5 a FLUENT 5, včetně preprocesorů Licenční podmínky: permanentních 20 plovoucích licencí, roční placená údržba
Forge 3	program pro simulaci tváření materiálů metodou konečných prvků (MKP) Licenční podmínky: plná celouniverzitní licence, roční placená údržba
ANSYS	program pro řešení elektrických, magnetických, tepelných a dynamických úloh (MKP)
MARC	program pro řešení úloh pevnosti, pružnosti a dynamiky Licenční podmínky: permanentní licence pro <code>pasifae.zcu.cz</code> (solver) a <code>kirke.zcu.cz</code> (pre- a post-procesing)
PAM	systém programů (Flow, Crash, Shock, Generis, View) pro proudění tekutin, deformace skořepin, šíření dynamických vln, rázy 3D těles a příslušné pre- a postprocesory Licenční podmínky: roční pronájem pro <code>kirke.zcu.cz</code>
LS-Dyna3D	program pro rázové úlohy, šíření vln (MKP) Licenční podmínky: roční pronájem pro <code>pasifae.zcu.cz</code>
Hypermesh	obecný preprocesor pro LS-Dyna, Marc, Ansys Licenční podmínky: permanentní 3 licence, roční placená údržba

Kromě uvedeného i řada inženýrských programů pro CAD a CAM, určených především pro (silné) grafické stanice.

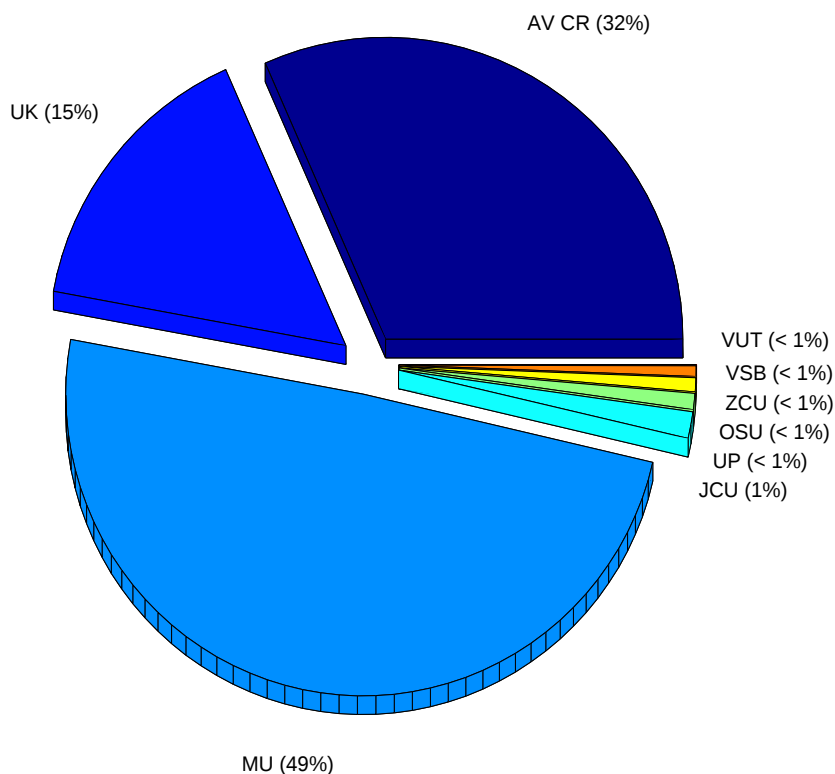
Statistiky využití

Všechny uzly *META*Centra vedou alespoň základní statistické údaje o využití počítačů, a to především z pohledu času procesorů. Základní údaje o využití uzlů v Brně a Praze

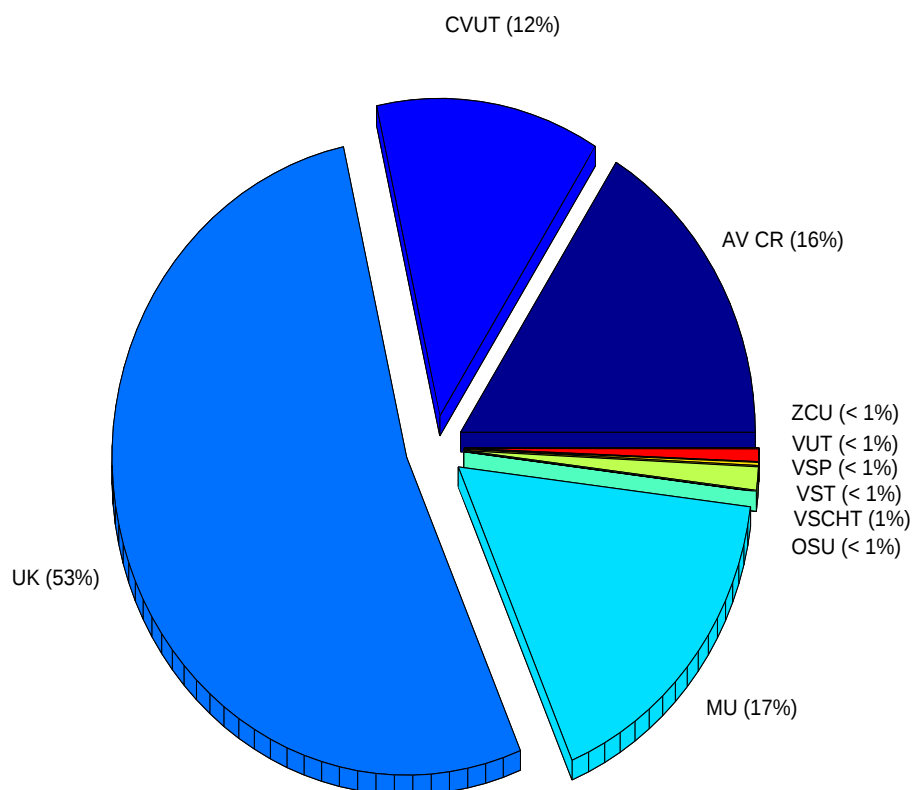
je možno získat z následujících grafů, statistické údaje za uzel v ZČU jsou bohužel neúplné a nejsou zde proto uváděny. Sjednocení i účetně sledovaných položek v rámci celého *META*Centru by však mělo v příštím vydání ročenky odstranit i tento nedostatek.

Všechny následující grafy zachycují situaci za prvních 11 měsíců roku 1999. První tři grafy ukazují rozdělení spotřebovaného počítačového času podle příslušnosti uživatelů k jednotlivým akademickým institucím v České republice. První graf se týká SCB MU při ÚVT MU, druhý graf ÚVT UK a třetí ZČU.

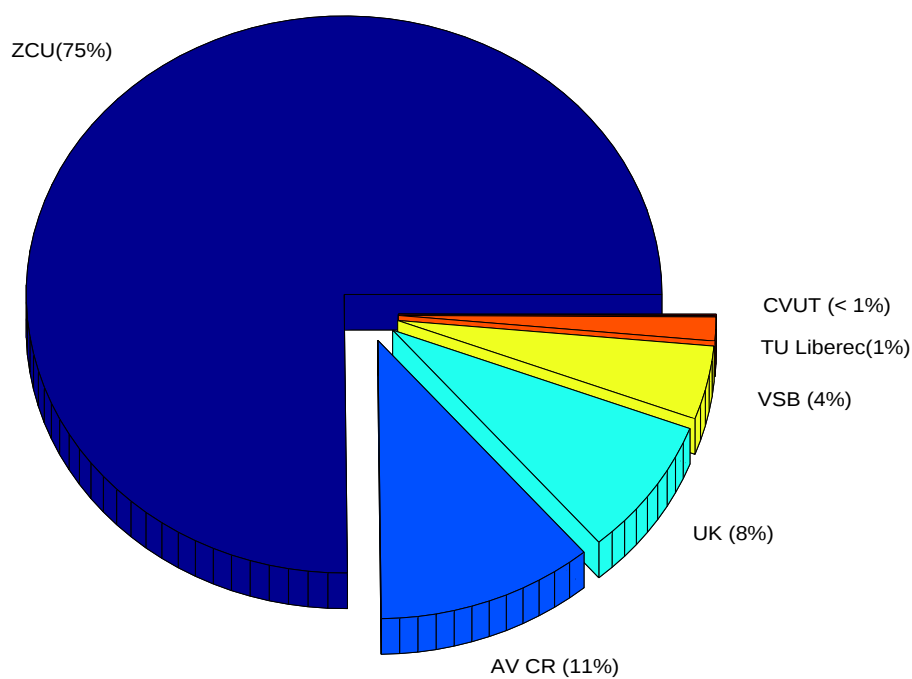
Druhé dva grafy zachycují situaci na SCB MU a ukazují podrobnější členění podle projektů a typů používaných programů.



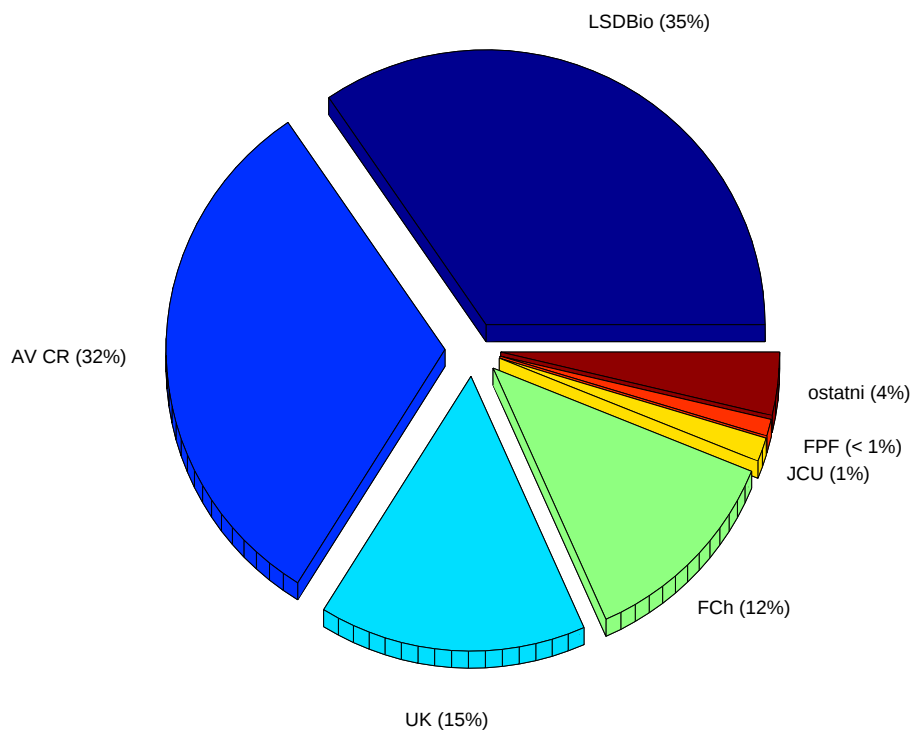
Obr. 1: Rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů (SCB MU, počítač `grond.ics.muni.cz`).



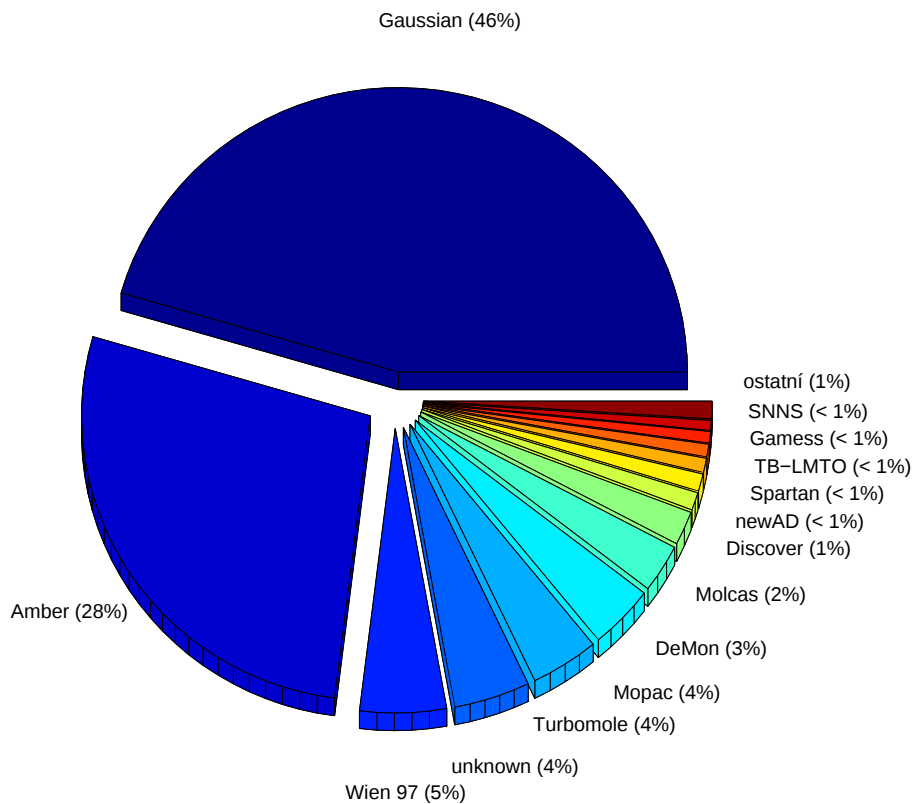
Obr. 2: Rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů (ÚVT UK, počítač hal.ruk.cuni.cz).



Obr. 3: Rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů (ZČU, počítač kirke.zcu.cz).



Obr. 4: Rozdělení CPU času dle skupin (projektů) jednotlivých koncových uživatelů (SCB MU, počítač `grond.ics.muni.cz`).



Obr. 5: Rozdělení CPU času dle používaných programů (SCB MU, počítač `grond.ics.muni.cz`).

Srovnáním obr. 1 a obr. 2 vidíme, že se daří splnit jeden ze základních předpokladů existence *METACentra*, a to vzájemnou reciprocitu jednotlivých uzlů bez nutnosti jejího administrativního zajištění. Jak na ÚVT UK, tak na ÚVT MU dosahuje lokální využití počítačů přibližně padesáti procent dostupného výkonu; je zřejmé, že uživatelé dávají přednost lokálně dostupným strojům. Na druhé straně však 15 % výkonu počítačů ÚVT MU využívají uživatelé z UK a naopak, 17 % výkonu počítačů ÚVT UK využívají uživatelé z MU.

Na využití počítačů pracovníky Akademie věd České republiky je současně možno demonstrovat, že fyzická vzdálenost zřejmě nehraje tu nejpodstatnější roli při výběru počítače. Uzel při ÚVT MU je využíván téměř dvakrát více pracovníky AV ČR než uzel při ÚVT UK. Na druhé straně mizivé zastoupení uživatelů z ČVUT na brněnském uzlu má jinou příčinu, kterou je orientace na programové vybavení pro výpočetní fyziku a chemii a prakticky úplná absence aplikačního programového vybavení pro technicky orientované uživatele. Na počítači `hal.ruk.cuni.cz` na ÚVT UK je instalován program pro fluidní dynamiku *Fluent*, a právě jeho využívání je hlavním důvodem značné disproporce vzhledem k uživatelům z ČVUT.

Z grafů je rovněž zřejmé, že uživatelé ze Západočeské univerzity jsou v současné době „saturováni“ výkonnými počítači instalovanými na jejich univerzitě a vzhledem k tomu, že uzly při UK i MU nejsou vybaveny (s výjimkou *Fluentu*) programy vhodnými pro technické obory, tyto stroje zatím významněji nevyužívají. Orientace na rozdílné programové vybavení tak zjevně přispívá k tomu, že uživatelé používají především ty uzly, kde mají k dispozici potřebné programové vybavení; případná migrace za novým programovým vybavením, které může být instalováno na kterýkoliv z uzlů je usnadněna právě existencí *METACentra* a jeho důslednou unifikací prostředí pro koncové uživatele.

Zajímavé informace poskytuje i graf na obr. 5, z něž jasně vyplývá dominantní postavení kvantově chemického programu *Gaussian* (ve verzi 94 i 98), doplněné programem *Amber* pro molekulární mechaniku a modelování. Současně je vidět relativně minoritní postavení komerčních produktů *Turbomole* a zejména *Discover*, a to přes jejich nesporné kvality a výpočetní výkon.

Spolehlivost

Podstatným rysem kvality a použitelnosti počítačů je též jejich spolehlivost, daná průměrnou dobou mezi dvěma výpadky počítače a délkou samotných výpadků. Základní data z této oblasti pro počítač `grond.ics.muni.cz` období od října 1998 do listopadu 1999 v SCB (ÚVT) MU uvádí následující tabulka:

Průměrná doba mezi výpadky	36 441 minut (25 dní, 7 hodin, 21 minut)
Nejdelší doba mezi výpadky	150 369 minut (104 dní, 10 hodin, 9 minut)
Průměrná délka výpadku	255 minut (4 hodiny, 15 minut)
Nejdelší výpadek	1675 minut (1 den, 3 hodiny, 55 minut)

Velmi pozitivní je zejména průměrná doba mezi dvěma výpadky, která umožňuje na počítači `grond.ics.muni.cz` řešit i velmi náročné úlohy s požadavky na týdny strojového času.

Přerušování činnosti počítačů může mít nejrozumnější příčiny, včetně plánovaných technických

úprav:

Příčina výpadku	Počet	Délka (min)	Dostupnost
Neplánováno	5	35	99,99 %
neznámá příčina (panic)	4	34	
reset	1	1	
Plánovaný zásah	11	3304	99,47 %
oprava/výměna hardware	4	240	
povýšení hardware	2	1848	
úprava software	1	21	
ostatní administrativa	3	1154	
důvod neuveden	1	41	
Celkem	16	3339	99,46 %

Jak z uvedených dat vyplývá, podařilo se dosáhnout spolehlivosti 99,46 %, tj. z 365 dní v roce je počítač mimo provoz necelé dva dny (přesně 1 den, 23 hodin a 20 minut¹). S přihlédnutím k tomu, že neplánované výpadky způsobily pouze 5 přerušení provozu v celkové délce 35 minut, a že převážná většina zejména dlouhodobějších plánovaných výpadků byla způsobena úpravami elektronistalace na počítačovém sále v souvislosti s instalací nového zdroje nepřerušitelného napájení a jeho připojením na motorgenerátor, je možno realisticky požadovat alespoň tří devítkovou spolehlivost, tj. celkovou dobu všech výpadků za rok redukovat pod 10 hodin.

Příspěvky uživatelů

Následující stránky představují hlavní obsah a smysl celé Ročenky. Jsou věnovány příspěvkům jednotlivých uživatelů, kteří právě svými výsledky zdůvodňují existenci jak *META*Centra, tak i jeho jednotlivých uzlů. Jsou zveřejněny příspěvky všech uživatelů s přihlášeným projektem za poslední dva roky, a dále příspěvky i ostatních uživatelů, pokud pomocí výpočetních zdrojů *META*Centra dosáhli úspěchu ve své odborné práci a byli ochotni se s námi o tuto informaci podělit. V řadě případů nejsou bohužel podchyceny starší výsledky, neboť někteří z původních uživatelů přestali počítače *META*Centra užívat (většinou z důvodu odchodu do zahraničí) a v době přípravy Ročenky již nebyli k dispozici.

¹0,54 % roku je 2 840 minut; v tabulce uvedených 3 339 minut se vztahuje na dobu více jak 14 měsíců.

Přenos a relaxace energie v bakteriálních fotosyntetických jednotkách

Ivan Barvík

Fyzikální ústav UK
Ke Karlovu 5
12116 Praha 2, Česká republika
`barvik@karlov.mff.cuni.cz`

Prostorová struktura subjednotek LH1 a LH2 anténních systémů purpurových bakteriálních fotosyntetických jednotek byla určena teprve v posledních letech: jedná se o prstence s relativně velkým počtem molekul bakteriochlorofylu, vklíněných mezi α a β helixy proteinů.

Režim přenosu excitace obecně i speciálně u cirkulárních struktur LH1 a LH2 anténního systému purpurových bakteriálních fotosyntetických systémů je určen:

- symetrií, vzdálenostmi a interakcí mezi chromofory,
- interakcí s okolím, lázní (dynamický nepořádek),
- statickým nepořádkem (v lokálních energiích či transfer integrálech),
- teplotou, atd.

Naší snahou bylo a je přispět výzkumem časového vývoje transportu excitace a optických spekter k vyjasnění vlivu statického a dynamického nepořádku.

Náš výzkum vlivu statického a dynamického nepořádku na optická spektra lineárních a cirkulárních molekulárních agregátů pro tzv. barevný (dichotomický) šum zahrnoval systémy od dimerů po prstence 18 molekul BChl z LH2. Optická spektra byla získána řešením mnoha set tisíc diferenciálních rovnic pro korelační funkce, které jsou výstupem z programu v MAPLE. Získané výsledky byly prezentovány na mezinárodních konferencích [1, 2, 3, 4] a publikovány mezinárodním tiskem v [5, 6, 7, 8, 9].

Přenos energie ve formě excitonu probíhá v anténních systémech bakteriálních fotosyntetických jednotek nejdříve uvnitř a mezi LH2 cyklickými subjednotkami. Exciton posléze přechází na sousedící cyklickou jednotku LH1. V závěru je exciton zachycen v reakčním centru nacházejícím se v centru LH1. V přítomnosti interakce excitace s lázní je časový vývoj transportu excitace popsán časovou závislostí diagonálních elementů tzv. excitonové matice hustoty. Pohybové rovnice pro matici hustoty jsou obecně získávány v různých přiblíženích různými metodami. Náš přístup je založen na aplikaci dynamických pohybových rovnic, které představují podstatné zobecnění stochastických Liouvilleových rovnic. V jisté aproximaci je popsán vliv lázně na transport a relaxaci excitace. Dále je v našem přístupu

zahrnut vliv záchyty excitace v reakčním centru. Jako nejjednodušší smysluplný systém je možné vzít jednu LH2 jednotku, LH1 jednotku a reakční centrum RC. Celkem je tedy třeba popsat časový vývoj v agregátu 52 molekul. V rámci naší metody dynamických pohybových rovnic, pro diagonální i nediagonální prvky matice hustoty, je ale třeba pracovat s 2704 diferenciálními rovnicemi.

Přenos excitace anténním systémem má dvě časové škály. Excitace se velice rychle rozprostře po celé cirkulární subjednotce, ze které následně přechází (pravděpodobně nekoherentním přeskokem) na jinou cirkulární subjednotku LH2 či na subjednotku LH1 s následným záchytem excitonu v reakčním centru (RC). V časové škále, která je mnohem delší než doba jednotlivých přechodů uvnitř jedné cirkulární subjednotky, se přenos excitace může jevit jako přeskok mezi cirkulárními subjednotkami.

V návaznosti naše úvodní simulace přenosu a relaxace energie provedené pro systémy s menší počtem molekul jsme provedli výpočty transportu excitonu uvnitř a mezi anténními systémy LH2 a LH1 pro modelový hamiltonián, zahrnující heterogenitu jak v lokálních energiích tak i transfer integrálech, vliv interakce s lázní v rámci zobecněných stochastických Liouvilleových rovnic a v jisté míře i vliv statického nepořádku. Byl získán časový vývoj pravděpodobností obsazení BChl v jednotkách LH2, LH1 a RC.

Výsledky byly postupně prezentovány na mezinárodních konferencích [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18] a publikovány v mezinárodním tisku [19, 20].

Podarilo se nám v případě dimeru analyticky řešit dynamické rovnice jak pro excitonovou matici hustoty tak i pro korelační funkce určující optické vlastnosti. Analytická řešení časového vývoje pravděpodobností obsazení, diagonálních elementů excitonové matice hustoty, získaných pomocí počítačové algebry, byly užity pro výpočet paměťových funkcí. Výsledky byly postupně prezentovány na mezinárodních konferencích [21, 22, 23] a publikovány v mezinárodním tisku [24, 25].

Výzkum probíhal v rámci grantů GAUK 105/1995, 345/1998 a GAČR 202/98/0499.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] I. Barvík, P. Reineker, Ch. Warns, Th. Neidlinger: Computer modeling of optical line shapes in ring antenna systems. Conference Handbook of the International Conference on Luminiscence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 7–94 (1996).
- [2] I. Barvík, Ch. Warns, P. Reineker: Excitonic transfer in disordered molecular aggregates: Computer modeling of optical line shapes in ring bacteria antenna systems. Conference Handbook of the 11th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, Mittelberg, P045 (1997).
- [3] I. Barvík, Ch. Warns, Th. Neidlinger, P. Reineker: Simulation of excitonic optical line shapes of cyclic molecular aggregates with 9 and 18 units: Influence of quasistatic and dynamic disorder. Proceedings of Europhysics conference on Computational Physics: Modelling Collective Phenomena in Complex Systems, Granada, 168 (1998).
- [4] I. Barvík, Ch. Warns, Th. Neidlinger, P. Reineker: Excitonic line shapes of cyclic molecular aggregates: Influence of quasistatic and dynamic disorder. Proceedings of „International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter EXCON’99“, Ed. R. T. Williams, W. M. Yen, Boston, 507–512 (1998).

- [5] I. Barvík, P. Reineker, Ch. Warns, Th. Neidlinger: Computer modeling of exciton optical line shapes in trimers and tetramers. *Chem. Phys.* 194, 117–131 (1995).
- [6] I. Barvík, P. Reineker, Ch. Warns, Th. Neidlinger: Computer modeling of exciton optical line shapes: transfer integral fluctuations with dichotomic coloured noise. *Comp. Phys. Comm.* 97, 154–162 (1996).
- [7] I. Barvík, Ch. Warns, P. Reineker: Excitonic transfer in disordered molecular aggregates: Computer modeling of optical line shapes in ring bacteria antenna systems. *J. Luminiscence* 76 & 77, 331–334 (1998).
- [8] I. Barvík, Ch. Warns, Th. Neidlinger, P. Reineker: Excitonic optical line shapes of trimers and tetramers: Influence of dichotomic colored transfer integral fluctuations. *Mol. Phys.* 94, 349–359 (1998).
- [9] I. Barvík, Ch. Warns, Th. Neidlinger, P. Reineker: Simulation of excitonic optical line shapes of cyclic molecular aggregates with 9 and 18 units: Influence of quasistatic and dynamic disorder. *Chem. Phys.* 240, 173–189 (1999).
- [10] I. Barvík: Coherence Effects in the Exciton Transfer and Trapping. Conference Handbook of the „Dynamical Processes in Condensed Molecular Systems“, Baden, Ed. Kauffmann, 65 (1995).
- [11] P. Heřman, I. Barvík: Coherence effects in the exciton transfer: Memory functions in LH2 unit. Proceedings „Conference of the Union of the Czech Physicists“ JČMF, Ostrava, 9 (1996).
- [12] I. Barvík: Coherence effects in exciton transfer. Conference Handbook of the International Conference on Luminiscence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 7–2 (1996).
- [13] I. Barvík: Coherence effects in the exciton transfer. Proceedings of „ESF Workshop Light–Harvesting Physics“, Birstonas, 22 (1996).
- [14] I. Barvík: Coherence effects in exciton transfer and trapping. Proceedings of European Research Conference „Biophysics of Photosynthesis“, Sitges, 35 (1996).
- [15] P. Heřman, I. Barvík: Time dependence of the exciton transfer in ring antenna systems. Conference Handbook of the „Dynamical Processes in Condensed Molecular Systems“, Prague, (1997).
- [16] I. Barvík: The Exciton Transfer in the Antenna System of *Rps. Acidophilla*. Conference Handbook of the „X. International Symposium Ultrafast Phenomena in Spectroscopy“, Tartu, 114–115 (1997).
- [17] I. Barvík: The Exciton Transfer in the Antenna System of *Rps. Acidophilla*. Proceedings of „X. International Symposium Ultrafast Phenomena in Spectroscopy“, Ed. K. Kaarli, A. Freiberg, Tartu, 12–19 (1998).
- [18] I. Barvík, P. Heřman: Computer simulation of the energy transfer in *Rps. Acidophilla*. Proceedings of Europhysics conference on Computational Physics: Modelling Collective Phenomena in Complex Systems, Granada, 168 (1998).

- [19] I. Barvák: Coherence effects in exciton transfer. *J. Luminiscence* 72–74, 582–584 (1997).
- [20] P. Heřman, I. Barvák: Coherence Effects in the Exciton transfer in LH2 Unit. *Czech. J. Phys.* 48, 423–434 (1998).
- [21] I. Barvák, P. Reineker, Ch. Warns: Exciton transfer under dichotomic noise. *EX-CON96, Book of Abstracts*, 45 (1996).
- [22] I. Barvák, Ch. Warns, P. Reineker: Exciton transfer under dichotomic noise. *Excitonic Processes in Condensed Matter*, Ed. Schreiber, 295–298 (1996).
- [23] I. Barvák, Ch. Warns, P. Reineker: Application of Maple in the GME method. *Proceedings of the 8th Joint EPS–APS International Conference on Physics Computing*, Ed. Borchers, Bubak, Maksymowicz, Krakow, 416–418 (1996).
- [24] I. Barvák, P. Reineker, Ch. Warns: Energy transport and optical line shapes in dimers: Analytical description of the influence of colored noise. *Phys. Rev. E* 57, 3928–3936 (1998).
- [25] I. Barvák, P. Reineker, Ch. Warns: Exciton transfer in dimers under dichotomic colored noise: Memory functions of the generalized master equation. *Physica A* 259, 65–80 (1998).

Ab Initio výpočty molekulárních vlastností

Petr Bour¹

Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR
Flemingovo náměstí 2, 166 10 Praha 6

`bour@uochb.cas.cz`

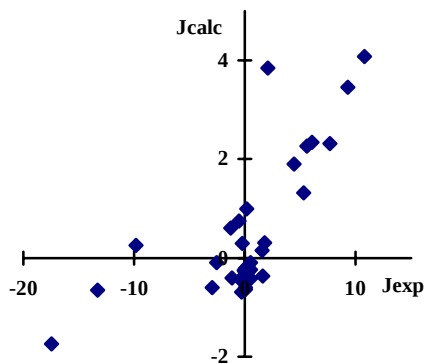
Počítačové simulace molekulárních vlastností se staly nezbytné pro interpretaci spektroskopických měření. Experimentální data však často není možné s teorií přímo srovnat. Například přesnost současných výpočtů je zdaleka nedostatečná pro použití v nukleárně-magnetické spektroskopii. Na druhé straně analýza spekter vibračního cirkulárního dichroismu není možná bez kvantových výpočtů.

V minulých letech jsme využívali Superpočítačové centrum právě pro simulace vibrační optické aktivity. Ta může být měřena jako cirkulární dichroismus nebo Ramanova optická aktivita a poskytuje unikátní informace o molekulové struktuře nebo konformacích např. peptidů či nukleových kyselin. Velké molekulární systémy se nedají přímo simulovat se současným teoretickým aparátem, zejména pro omezení daná výpočetní technikou. Přesto lze najít modely použitelné pro kvantově-mechanický popis těchto experimentů.

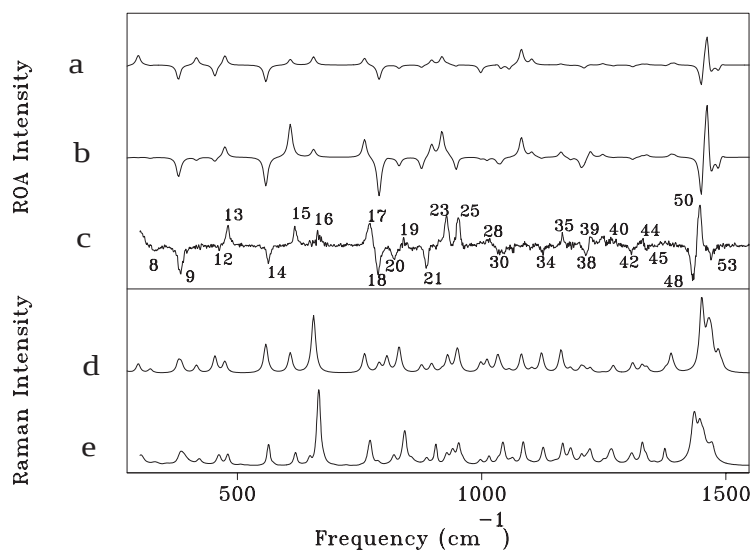
Optická aktivita také poskytuje zajímavou informaci o obecném chování molekul. Naše programy se například po malé úpravě daly použít k přibližnému předvídání jaderných spinových interakcí nebo simulaci rozptylu neutronů na molekulách.

V současné době se zabýváme modelováním komplexů s nukleovými kyselinami a teorií Ramanovy optické aktivity.

¹<http://staff.vscht.cz/~bourp/>



Obr. 2: α -pinen, spočtené a experimentální spinové interakční konstanty.



Obr. 1: Experimentální (c,e) a spočtená (a, b, d) Ramanova (dole) a Ramanova optická aktivita (nahore) α -pinenu.

Popsaný výzkum se dotýká těchto institucí:

- Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, Flemingovo náměstí 2, 16610, Praha 6,
- Ústav analytické chemie, VŠCHT, Technická 5, 16628, Praha 6
- Matematicko-fyzikální fakulta UK, Ke Karlovu 3, 12000, Praha 2
- Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago, 845 W. Taylor Street, IL 60607, Chicago, USA

- Department of Chemistry, University of Calgary, 2500 University Drive, AB T2N 1N4, Calgary, Australia.

Publikace s využitím *METACentra*

Spin-spinové interakční konstanty

- [1] Bouř, P., Buděšínský, M., J. Chem. Phys. 1999, 110, 2836–2843.

Vibrační cirkulární dichroismus

- [2] Bouř, P., McCann, J., Wieser, H., J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 102–110.
[3] Bouř, P., McCann, J., Wieser, H., J. Chem. Phys. 1998, 108, 8782–8789.
[4] Bouř, P., McCann, J., Wieser, H. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 9783–9790.
[5] Tam, C. N., Bouř, P., Keiderling, T. A. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7061.

Ramanovská optická aktivita

- [6] Bouř, P. Chem. Phys. Lett. 1998, 288, 363–370.
[7] Bouř, P., Baumruk, V., Hanzliková, J., Coll. Czech. Chem. Commun. 1997, 9, 1384–1395.
[8] Bouř, P., Sopková, J., Bednářová, L., Maloš, P., Keiderling, T.A., J. Comput. Chem. 1997, 18, 646–659.

Nepružný rozptyl neutronů

- [9] Bouř, P., Tam, C.N., Sopková, J., Trouw, F.R., J. Chem. Phys. 1998, 108, 351–358.
[10] Tam, C.N., Bouř, P., Eckert, J., Trouw, F.R., J. Phys. Chem. 1997, 101, 5877–5884.

Kvantově-chemická studia interakcí kovů s modely biologicky aktivních molekul

Jaroslav Burda, V. Kapsa, O. Bílek, V. Brázdová, M. Zeizinger, M. Šimánek

Katedra chemické fyziky a optiky, MFF UK, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2

`burda@quantum.karlov.mff.cuni.cz`

V rámci Superpočítačových center University Karlovy v Praze a Masarykovy University v Brně byly prováděny výpočty platinových komplexů s guaninem a adeninem, Watson-Crickovými páry bází adenin-thymin a guanin-cytosin a hydratace planárních čtvercových komplexů platiny. V první fázi byl studován vliv platinových komplexů na tautomerní rovnováhy DNA bází pomocí kvantově-chemických *ab initio* metod na bázi hustotního funkcionálu. Tyto výpočty využívaly hybridní výměnný a korelační funkcionál B3LYP. Pro interakce s bázemi byly zvoleny kromě neutrální trans-dichloro-amonium-platiny(II) též nabitě částice chloro-diamonium- (+1) a triamonium-platina (+2). Tyto částice interagovaly s N7 pozicí báze, která patří mezi nejčastější místa interakce iontů s purinovými bázemi. Výpočty demonstrují, že neutrální platinové adukty nemění zásadně tautomerní rovnováhy bází. Navíc vazba neutrálních Pt aduktů mírně snižuje pravděpodobnost protonace N1 pozice adeninu. Významnější vliv vykazují nabitě platinové adukty +1 a především +2. V těchto případech jde však hlavně o elektrostatické efekty. V polárních rozpouštědlech a u reálných DNA řetězců s nabitou fosfátovou kostrou jsou tyto elektrostatické efekty významně redukovány protiionty. Proto ani v těchto případech nelze předpovědět žádné významné zvýšení tvorby nesprávně párovaných bází, což je ve shodě s experimentálními výsledky. Interakční energie platinových aduktů s bázemi se pohybují v rozmezí 210 kJ/mol (pro neutrální platinové komplexy) až zhruba po 500 kJ/mol, pro +2 nabitě platinové adukty interagující s keto-formou guaninu a imino-formou adeninu. Tyto dvě tautomerní formy jsou stabilizovány relativně silnou sekundární interakcí bočního ligandu platinového komplexu (buď chloro-ligand nebo amino skupina) s N6/O6 pozicí purinové báze. Interakce v klasickém páru převažující amino-formy adeninu je v tomto případě přibližně o 100 kJ/mol slabší. Tyto výsledky byly zaslány k publikování do časopisu *Journal of Biological Inorganic Chemistry* v letošním roce. V publikaci je explicitní poděkování výpočetním střediskům v Brně a Praze za poskytnutí strojového času.

Ve druhé fázi je v současné době počítán vliv platiny na přenos náboje mezi vodíkové vázanými páry. Tyto výpočty ještě nejsou ukončeny. Ve fázi kompletace výsledků je i studie věnovaná hydrataci platinových čtvercově-planárních komplexů na úrovni Gaussian-3 teorie.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] Hobza P., Burda J.V., Zahradník R. Isoelectronic dimers $[(\text{XH}_3)_2, (\text{YH}_2)_2, (\text{ZH})_2,$ and $(\text{Rg})_2]$ in the Groups of the Periodic Systems: Ab initio Quantum Chemical Calculations. *Pol. J. Chem.* 72, 1497–1504 (1998).
- [2] Burda J.V. A quantum chemical ab initio study of the interaction between Co^+ and Ni^+ ions with CO_2 and N_2O . *Phys.Chem.*, 230, 13–22 (1998).
- [3] Burda J.V., Hobza P., Zahradník R. The $(\text{XH})_2$ Species ($\text{X}=\text{F}$ through At) in the Groups of the Periodic System: MP2 and CCSD(T) Ab initio Quantum Chemical Calculations. *Chem. Phys. Letters*, 288, 20–24 (1998)
- [4] Burda J.V., Runeberg N., Pyykko P. Chemical bonds between noble metals and noble gases: Ab initio study of the neutral diatomics NiXe , PdXe , and PtXe . *Chem. Phys. Letters*, 289, 635–641 (1998).
- [5] Šponer J., Burda J.V., Sabat M., Leszczynski J., Hobza P. Interaction between the Guanine-Cytosine Watson-Crick DNA Base Pair and Hydrated Group IIa (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) and Group IIb (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) Metal Cations. *J. Phys., Chem.*, 102, 5951–5957 (1998).
- [6] Burda J.V., Šponer J., Hobza P., Leszczynski J. Ab initio Study of the Interaction of DNA Bases and Base Pairs with Various Mono- and Bivalent Metal Cations. *Bulletin de la Societe des Sciences et Lettres de Łódź* 49, 65–76 (1999).
- [7] Šponer J., Sabat M., Burda J.V., Doody A.M., Leszczynski J., Hobza P. Stabilization of the Purine.Purine.Pyrimidine DNA Base Triplets by Divalent Metal Cations *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 16, 139–143 (1998).
- [8] Čapková P., Burda J.V., Weiss Z., Schenk H. Modelling of Aniline-Vermiculite and Tetramethylammonium-Vermiculite; Test of Force Fields *J. Mol. Model.*, 5, 8–16 (1999).
- [9] Šponer J., Sabat M., Burda J., Leszczynski J., Hobza P. Interaction of the Adenine-Thymine Watson-Crick and Adenine-Adenine Reverse-Hoogsteen DNA Base Pairs with Hydrated Group IIa (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) and IIb (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) Metal Cations: Absence of the Base Pair Stabilization by Metal-Induced Polarization Effects *J.Phys.Chem. B* 103(13), 2528–2534 (1999).
- [10] Burda J.V., Šponer J., Leszczynski J.: Interaction of square platinum(II) complexes with guanine and adenine. Quantum chemical ab initio study of metalated tautomer forms. *J.Biological Inorganic Chemistry*, submitted (1999).
- [11] Šponer, J.; Burda, J. V.; Leszczynski, J.; Hobza, P. Interaction of the Thioguanine Cytosine Watson-Crick DNA Base Pair With Hydrated IIa IIb Group Metal Cations. An Ab initio and Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem.* submitted (1999).
- [12] Burda, J. V.; Zeizinger, M.; Šponer J. Pseudopotential treatment in the frame of G3-like theory for platinum complexes. Hydration of cisplatin. *J. Chem. Phys.*, submitted (1999).

Obrazová/objemová registrace biomedicínských dat založená na podobnosti*

Martin Čapek

Fyziologický ústav, AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4

`capek@biomed.cas.cz`

Výzkum je věnován registraci následujících typů dat:

1. souborů sériových optických řezů získaných konfokálním mikroskopem (vzhledem k jeho zornému poli) z nadměrně velkého vzorku biologické tkáně a
2. objemových datových souborů reprezentujících lidskou hlavu nebo mozek získaných pomocí JMR (jaderná magnetická rezonance), CT (počítačová tomografie) a SPECT (jednofotonová emisní počítačová tomografie).

Registrace dat je předpokladem 3-D vizualizace studovaného biologického vzorku. V případě objemových datových souborů získaných různými zobrazovacími modalitami slouží k jejich integraci (fúzování) a získání komplexní informace.

Registrace je zde založená na ohodnocení podobnosti dat vhodnou mírou podobnosti (rozdíl obrazů, normalizovaný korelační koeficient, vzájemná informace, aj.) a lokalizaci jejího globálního extrému v parametrickém prostoru Euklidovských transformací (translace a rotace) pomocí optimalizační strategie (např. úplné vyhledávání nebo adaptivní simulované temperování – AST).

Úplné vyhledávání prohledává parametrický prostor způsobem „bod po bodu“. Proto je to technika časově i výpočetně značně náročná – zejména v případě objemových dat, pro která má parametrický prostor 6 stupňů volnosti (translace a rotace podél/kolem os x, y, z). Nalezení globálního extrému je však v případě dostatečně malého kroku vyhledávání jisté. V případě AST je pravděpodobnost nalezení globálního extrému < 1 , ale optimalizační proces je mnohem rychlejší.

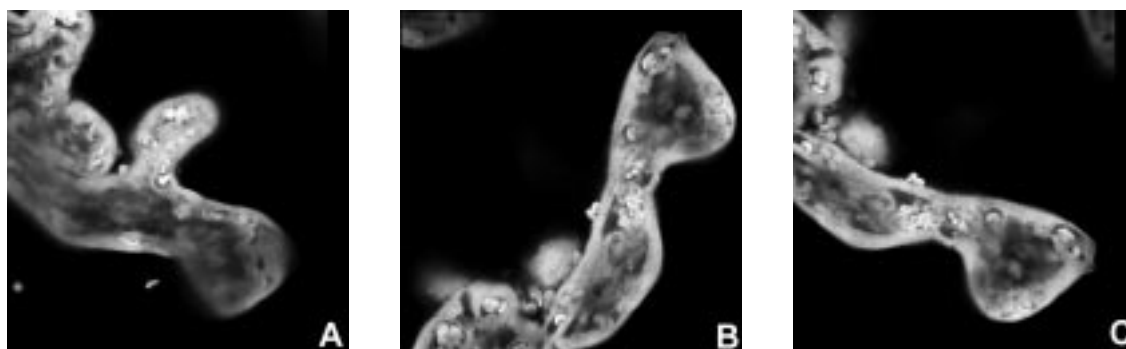
Registrační procedury byly implementovány v jazyce C na počítači SGI Power Challenge (`hal.ruk.cuni.cz`) v rámci Pražského superpočítačového centra Karlovy university a s jeho pomocí byly srovnávány různé míry podobnosti datových souborů a různé optimalizační strategie z hlediska jejich výpočetní rychlosti a robustnosti.

Experimentální výsledky ukazují, že nejrobustnější mírou podobnosti dat je vzájemná informace a že robustnost (zde schopnost nalezení globálního extrému v parametrickém prostoru) AST je srovnatelná s robustností úplného vyhledávání. AST navíc umožňuje dosažení sub-pixelové přesnosti registrace.

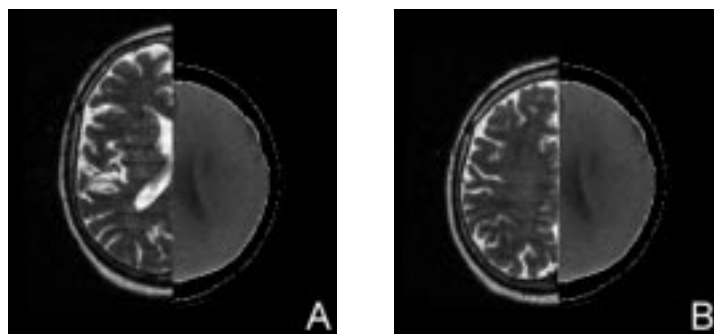
*Podporováno granty Ministerstva školství ČR č. VS 97033 a CEZ: J04/98:210000012 a Ministerstva zdravotnictví č. 4178-3.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] Čapek, M., Krekule, I.: Alignment of Adjacent Picture Frames Captured by a CLSM. *IEEE Trans. Inf. Techn. Appl. Biomed.*, 2: 119-124, 1999.
- [2] Čapek, M., Krekule, I., Trojanová, H.: Combined Approach to Optimization of Image Registration Based on Mutual Information Function. In: *Proceedings of the 13th International Congress and Exhibition CARS'99*. Lemke, et al. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1999, pp. 1005.
- [3] Čapek, M.: Registration and Composition of Stacks of Serial Optical Slices Captured by a Confocal Microscope. In: *Proceedings of 8th International Conference on Computer Analysis of Images and Patterns, CAIP 99*. Lecture Notes in Computer Science, Vol. 1689. Solina, Leonardis (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999, pp. 118-125.
- [4] Čapek, M., Krekule, I.: Stručný přehled metod registrace biomedicínských dat. *Lékařská technika*. Č. 5, 1999, str. 99-106.



Obr. 1: Příklad registrace optických řezů (512×512); A), B) jsou registrované řezy a C) je řez B) po registraci; globální extrém byl nalezen pro $x = -9,63$ [pixel], $y = -50,08$ [pixel], $\alpha = 97,03^\circ$



Obr. 2: Příklad registrace objemových datových souborů (levá část: NMR obsahující $256 \times 256 \times 256$ voxelů; A) je složení 8. řezu obou objemů před registrací a B) po registraci; globální extrém byl nalezen pro $x = 3,11$ (NMR voxel), $y = -10,10$ (NMR voxel), $z = 19,55$ (NMR voxel), $\alpha = -4,37^\circ$, $\beta = 0,12^\circ$, $\gamma = -2,14^\circ$

Optika tenkých vrstev

Daniel Franta

Katedra fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita
Kotlářská 2, 611 37 Brno

`franta@physics.muni.cz`

Od roku 1994 je na Katedře fyziky pevné fáze a od roku 1997 též na Katedře fyzikální elektroniky řešen problém spočívající v hledání nových optických metod a matematických modelů v oblasti optiky tenkých vrstev. Jedná se především o modely tenkých vrstev vykazující různé druhy poruch (především drsnost rozhraní) a o modely optických vlastností pevných látek platících v širokém spektrálním rozsahu. Jak se ukázalo, tak velká část problémů v citované oblasti je bez použití moderních numerických metod neřešitelná. Proto byl v roce 1995 vyvinut program umožňující pomocí programového balíku PVM (parallel virtual machine) úlohu rozdělit a řešit ji na více počítačích paralelně. Tím se dosáhlo uspokojivé rychlosti, dovolující nám v reálných časech takovéto úlohy řešit.

Získané výsledky mají velký význam v oblasti základního výzkumu polovodičů používaných v oblasti mikroelektroniky a optoelektroniky (dnes souhrnně oblast nazývaná nanotechnologie), protože optické metody jako elipsometrie a reflektometrie jsou velmi často používány k nedestruktivnímu zkoumání jak povrchových vlastností tak objemových vlastností těchto materiálů.

Výsledky publikované v mezinárodních časopisech

Rok 1996

První výsledky naší práce byly publikovány na mezinárodní konferenci ECASIA 95 (Montreux – Švýcarsko, 9.–13. října 1995). Šlo o práci v oblasti vlivu jemné drsnosti na elipsometrické parametry tenkých vrstev, která ověřila dosud nepublikované teoretické výsledky. Tato práce byla potom publikována ve sborníku [1].

Rok 1997

Další práce se zabývala nalezením nové optické metody umožňující měření drsnosti polovodičových Si podložek. V práci publikované na mezinárodní konferenci ECASIA 97 (Göteborg – Švédsko, 16.–20. června 1997) byla prezentována metoda spočívající v kombinaci elipsometrického a reflektometrického měření na více vzorcích s následným současným zpracováním. Výsledky byly ověřovány pomocí AFM (atomic force microscopy). Souhrnně byly výsledky tohoto studia publikovány ve sborníku této konference [2].

Rok 1998

Na mezinárodní konferenci EMAS 97 (Torquay – UK, 11.–15. května 1997) byla rovněž publikována metoda spočívající v kombinaci elipsometrie a reflektometrie. V této práci byl demonstrován vliv zahrnutí drsnosti na optické vlastnosti velmi tenkých oxidových vrstev na GaAs substrátech. Výsledky byly též ověřovány pomocí AFM. Hlavní výsledky publikované na zmíněné konferenci byly publikovány ve speciálním čísle časopisu *Mikrochimica Acta*, které sloužilo jako sborník k této konferenci [3].

Následující dvě publikace se týkají teoretických studií souvisejících s vlivem drsnosti na elektromagnetické pole jak ve vzdálené tak i v blízké oblasti studovaného vrstevnatého vzorku s drsnými rozhraními [4, 5]. Nový model spektrálních závislostí amorfních látek byl publikován v práci [6].

Poslední publikovaný článek v tomto roce se zabývá srovnáním výsledků při měření povrchové drsnosti dosažených pomocí AFM a optických metod. Tento článek byl prezentován na mezinárodní konferenci 3rd Seminar on Quantitative Microscopy (Lyngby – Denmark, 5.–6. listopadu 1998) [7].

Rok 1999

V roce 1999 vyšly dosud tři články týkající se použití našeho programu [8, 9, 10]. První z nich se týká srovnání výsledků měření drsnosti povrchů pevných látek provedených optickými a neoptickými metodami. Práce byla v podobě posteru prezentována na mezinárodní konferenci Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics (Stará Lesná – Slovenská Republika, 21.–25. září 1998). Druhý z článků se týká vyhodnocení experimentálních dat naměřených na vzorcích amorfních hydrogenizovaných křemíkových vrstev, které mají v praxi využití v solárních článcích. Tato práce byla prezentována v posterové podobě na konferenci 14th International Vacuum Congress (Birmingham – UK, 31. srpen – 4. září 1998). Tento rok byl také publikován článek [10], který obsahuje souhrn výsledků publikovaných na mezinárodní konferenci Asia-Pacific Surface & Interface Analysis Conference (Singapur, 30. listopadu – 4. prosince 1998). V této práci šlo o kompletní optickou analýzu systému tvořeného vrstvou termického oxidu křemíku a monokrystalickou podložkou křemíku za použití námi vytvořených nových modelů a speciální vícevzorkové metody.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] Ohlídal, I., Franta, D., Hora, J. *Spectroscopic Ellipsometry of Slightly Rough Surfaces Covered by Layers*. In ECASIA 95—6th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. Chichester, England, UK: John Wiley & Sons, 1996, pp. 823–826. British Library Cataloging-in-Publication Data. ISBN 0-471-95899-9.
- [2] Ohlídal, I., Franta, D., Rezek, B., Ohlídal, M. *Analysis of single layers placed on slightly rough surfaces by spectroscopic ellipsometry, spectroscopic reflectometry and atomic force microscopy*. In ECASIA 97—7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. Chichester, England, UK: John Wiley & Sons, 1997, pp. 1051–1054. British Library Cataloging-in-Publication Data. ISBN 0-471-97827-2.
- [3] Ohlídal, I., Franta, D., Hora, J., Navrátil, K., Weber, J., Janda, P. *Analysis of thin films with slightly rough boundaries*. *Mikrochim. Acta*, Wien: Springer-Verlag, Suppl. 15, pp. 177–180. ISSN 0026-3672. 1998.

- [4] Franta, D., Ohlídal, I. *Ellipsometric parameters and reflectances of thin films with slightly rough boundaries*. Journal of Modern Optics, Taylor & Francis Ltd., 45, 5, pp. 903–934. ISSN 0950-0340. 1998.
- [5] Franta, D., Ohlídal, I. *Statistical properties of the near-field speckle patterns of thin films with slightly rough boundaries*. Optics communications, Amsterdam: Elsevier Science, 147, pp. 349–358. ISSN 0030-4018. 1998.
- [6] Franta, D., Ohlídal, I., Munzar, D. *Parameterization of the model of dispersion dependences of solid state optical constants*. Acta Physica Slovaca, Bratislava: Institute of Physics, SAS, 48, 4, pp. 451–458. ISSN 0323-0465. 1998.
- [7] Ohlídal, I., Franta, D., Ohlídal, M., Vičar, M., Klapetek, P. *Comparison of AFM and optical methods at measuring nanometric surface roughness*. In Proceedings of the 3rd Seminar on Quantitative Microscopy. Braunschweig: Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1998, pp. 123–129. PTB-Bericht F-34. ISBN 3-89701-280-4.
- [8] Ohlídal, I., Ohlídal, M., Franta, D., Tykal, M. *Comparison of optical and non-optical methods for measuring surface roughness*. In 11th Slovak-Czech-Polish Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. Bellingham, Washington, USA: SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1999. pp. 456–467. SPIE Proceedings Series, Volume 3820. ISBN 0-8194-3306-3.
- [9] Franta, D., Ohlídal, I., Munzar, D., Hora, J., Navrátil, K., Manfredotti, C., Fizzotti, F., Vittone, E. *Complete optical characterization of imperfect hydrogenated amorphous silicon layers by spectroscopic ellipsometry and spectroscopic reflectometry*. Thin Solid Films, Oxford, UK: Elsevier science, 343–344, pp. 295–298. ISSN 0040-6090. 1999.
- [10] Ohlídal, I., Franta, D., Pinčík, E., Ohlídal, M. *Complete Optical Characterization of the SiO₂/Si System by Spectroscopic Ellipsometry, Spectroscopic Reflectometry and Atomic Force Microscopy*. Surface and Interface Analysis, Chichester, England, UK: John Wiley & Sons, 28, pp. 240–244. ISSN 0142-2421. 1999.

Ab initio studium reaktivity cisplatiny a její interakce s bázemi DNA

Zdeněk Chval¹ a Miroslav Šíp^{1,2}

¹ Biologická fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 31,
370 05 České Budějovice

² Ústav molekulární biologie rostlin AV ČR, Branišovská 31,
370 05 České Budějovice

Zdenek.Chval@tix.bf.jcu.cz

Náš projekt běží od poloviny roku 1996. Nejprve byly získány nové poznatky o parametrech silového pole cisplatiny vážící se na purinové báze DNA- guanin a adenin, zejména pak pro deformační „out-of-plane“ parametr, jehož správné určení má klíčový význam pro následné počítačové simulace aduktů platina-DNA pomocí molekulové mechaniky (MM). Oproti doposud publikovaným výsledkům byl zahrnut příspěvek deformace roviny báze, což mělo za následek snížení hodnoty parametrů až o 50 %. Výsledkem MM-výpočtů by tedy měl být menší úhel ohybu DNA, což by mělo vést k lepší shodě s experimentem.

Dále jsme se zabývali reaktivitou cisplatiny a možnostmi její biotransformace. K publikování byli odeslány výsledky týkající se hydrolýzy cisplatiny, což je podle všeobecného názoru první krok biotransformace cisplatiny v organismu. Před publikováním jsou také výsledky týkající se rozpoznávání guaninu cisplatinou a jejich vzájemné reaktivitě.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] Z.Chval and M.Šíp: Force Field for Platinum Binding to Adenine and Guanine Taking into Account Flexibility of Nucleic Acid Bases, J.Phys.Chem. B 1998, 102, 1659
- [2] Z. Chval and M. Šíp: Pentacoordinated Transition States of Cisplatin Hydrolysis, Inorg. Chem., zasláno do tisku

Používané programy

- Gaussian94 (verze v *METACentru*)
- Gamess (přejatý, samostatně instalovaný program)

Srážkové procesy atomů a iontů vzácných plynů

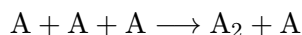
René Kalus

Ostravská univerzita, katedra fyziky, Bráfova 5, 701 03 Ostrava 1

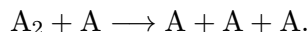
Rene.Kalus@osu.cz

Výsledky

Prostředky *METACentra* (zejména ÚVT UK Praha a ČVUT Praha) byly využívány k výpočtům dynamiky srážkových procesů ve zředěných vzácných plynech. Metodou kvaziklasických trajektorií [1] byly studovány zejména ternární rekombinační srážky [4]



a inverzní srážky disociační [5]



Výsledky byly publikovány ve formě časopiseckých článků [4, 5] a shrnuty v disertační práci [6]. V současné době jsou dokončovány výpočty dynamiky čtyřatomových srážek



a k publikaci je připravována práce o kinetice procesů ve zředěných vzácných plynech [8]. V této práci budou citovány výsledky dosažené s pomocí počítačů *METACentra*.

Plány

V budoucnu hodláme prostředků *METACentra* využívat zejména ve dvou hlavních směrech:

1. Budou provedeny ab initio výpočty párových a trojčásticových interakčních potenciálů pro těžší vzácné plyny a ty následně využity v dynamických studiích. Tento projekt bude řešen ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze a Ústavem fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR v Praze. Byl podán grantový návrh do GA ČR pro rok 2000.
2. S pomocí semiempirických metod – DIM (diatomics-in-molecules) [2] a HWD (hemiquantal dynamics with the whole DIM basis) [3] – bude provedeno studium struktury a dynamiky malých iontových clusterů vzácných plynů. Tento projekt je řešen ve spolupráci s Universitou Paula Sabatiera v Toulouse, Francie, Ústavem fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR v Praze a Vysoké školy báňské – TU v Ostravě. Projekt je v současné době podporován Interní grantovou agenturou Ostravské univerzity.

Literatura

- [1] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, J. Chem. Phys. 43, 3259 (1965).
- [2] F. O. Ellison, J. Am. Chem. Soc. 85, 3540 (1963).
- [3] F. X. Gadea and. P. J. Kuntz, Mol. Phys. 63, 27 (1988).

Publikace s využitím *METACentra*

- [4] R. Kalus, J. Chem. Phys. 109, 8289 (1998).
- [5] R. Kalus, J. Chem. Phys. 110, 3856 (1999).
- [6] R. Kalus, Chemické reakce van der Waalsových molekul, disertační práce, VŠCHT Praha, Praha 1998.
- [7] bude zasláno do Chem. Phys.
- [8] bude zasláno do Coll. Czech. Chem. Communications.

Výzkumné projekty Laboratoře struktury a dynamiky biomolekul

Jaroslav Koča et al.¹

Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno

jkoca@chemi.muni.cz

Úvod

Výzkumné projekty jsou soustředěny do několika oblastí. První z nich je metodologie kvantové organické chemie. Pozornost je věnována především reakčním cestám a objasnění tranzitních stavů. Druhá oblast zahrnuje konformační a dynamické studie flexibilních molekul, především pak molekul s biologickým významem (cukry a jejich deriváty, peptidy, uhlovodíky, oligonukleotidy, nukleotid-cukry). Další směr je zaměřen na počítačové studium interakcí a reakcí velkých biologických polymerů, zvláště proteinů, s malými substráty. Pozornost je rovněž věnována struktuře a dynamice supramolekul. Podstatnou část vědecké orientace Laboratoře je vývoj metodologií v oblasti počítačové chemie a molekulového modelování.

Uživatelé zahrnutí v projektech LSDBio:

Prof. RNDr. Jaroslav Koča, DrSc. (jkoca), head of the Laboratory

Bc. Michal Boháč (bogey)

Mgr. Jiří Czernek (czernek)

Mgr. Michal Čajan (cajan)

Mgr. Martin Černohorský, Ph.D. (cerno)

Mgr. Jiří Damborský, Dr. (jiri)

Mgr. Eva Fadrná, Ph.D. (evaf)

Mgr. Jan Grůza, Ph.D. (samuel)

Mgr. Sofiane Kettou (kettou)

Mgr. Zdeněk Kříž, Ph.D. (zdenek)

Mgr. Michal Kutý, Ph.D. (michalk)

Mgr. Martin Ludin (ludin)

Mgr. Pavla Petrová (papetr)

Mgr. Richard Štefl (stefl)

Další informace jsou dostupné na WWW stránkách

1. WWW stránka Laboratoře struktury a dynamiky biomolekul

<http://www.chemi.muni.cz/lbsd/lbsd.html>

2. WWW stránky některých členů Laboratoře:

¹<http://www.chemi.muni.cz/lbdb/lbdb.html>

<http://www.chemi.muni.cz/~jkoca/> – prof. RNDr. Jaroslav Koča, DrSc.
<http://www.chemi.muni.cz/~jiri/> – Mgr. Jiří Damborský, PhD.
<http://www.chemi.muni.cz/~zdenek/> – Mgr. Zdenek Kříž, PhD.
<http://www.chemi.muni.cz/~evaf/> – Mgr. Eva Fadrná, PhD.

1. Kvantově-chemické výpočty a počítačové studium chemických reakcí

Počítačové studium chemických reakcí metodami kvantové chemie je prováděno pomocí programu VADER, který byl vyvinut v Laboratoři. Program je určen ke studiu konformačního chování a průběhu reakcí malých a středně velkých systémů. Program pracuje na základě semiempirických metod nebo přístupem ab-initio kvantové mechaniky.

V *METACentru* jsou dostupné programy pro ab-initio výpočty NMR parametrů. Projekt se zaměřuje na magnetické vlastnosti biologicky zajímavých molekul – bazí nukleových kyselin, párů bazí a nukleosidů, na nichž jsou prováděny výpočty tenzoru chemického stínění a tenzoru spin-spinové skalární interakce.

Uživatelé: Czernek J., Černohorský M., Kettou S., Koča J., Kutý M.

Používané programy

- *Aplikační programy instalované v METACentru:* Gaussian92, Gaussian94, Gaussian98, Turbomole (Biosym/MSI)
- *Vlastní software vyvinutý LSDBio:* VADER
- *Převzatý software:* deMon/NMR

Publikovaná časopisecká sdělení a články v tisku

- [1] Czernek J., Sklenář V.: *Ab initio výpočty chemických posunů v biomolekulách*. Chem. Listy. (přijato k publikaci).
- [2] Czernek J., Sklenář V.: *Ab Initio Calculations of ^1H and ^{13}C Chemical Shifts in Anhydrodeoxythymidines*. J. Phys. Chem. A. **103** (v tisku).
- [3] Černohorský M., Vaultier M., Koča J.: *Comparison of Conformational Behavior of the Short Alanine Peptides and Their Boron Analogues*. J. Mol. Struct. (Theochem) (v tisku).
- [4] Živný O., Czernek J.: *CCSD(T) Calculations of Vibrational Frequencies and Equilibrium Geometries for the Diatomics F_2 , SF , and Their Ions*. Chem. Phys. Lett. (přijato k publikaci).

Články odeslané k tisku ve vědeckých časopisech

- [1] Černohorský M., Kettou S., Koča J.: *VADER — New Software for Exploring Interconversions on Potential Energy Surfaces*. J. Chem. Inf. Comp. Sci. (zasláno do redakce).

Příspěvky na vědeckých konferencích

- [1] Czernek J., Sklenář V.: *Ab Initio Calculations of the CSA for Biomolecules*. 13th NMR Valtice. Meeting of the Central European NMR Discussion Groups, Valtice, April 27–29, 1998.
- [2] Czernek J., Sklenář V.: *Calculations of NMR Parameters: Some Applications to Large Organic Systems*. Quantum Chemical Calculations of NMR and EPR Parameters, Smolenice, September 14–18, 1998.
- [3] Czernek J., Sklenář V.: *On the Chemical Shift Anisotropy in Biomolecular Systems*. Xth Conference on Organic Chemistry and Biochemistry of Young Scientists, Liblice, June 15–20, 1998.
- [4] Czernek J., Sklenář V.: *Ab Initio Calculations of Chemical Shielding and Coupling Constants in a Series of Nucleosides*. 12th NMR Valtice. Meeting of the Central European NMR Discussion Groups, Valtice, April 7–9, 1997.
- [5] Czernek J., Sklenář V.: *Ab initio výpočty štěpících konstant v nukleosidech*. Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii, Liblice, 10.–12. listopadu, 1997. Abstrakt: Chemické listy 91, 1997, str. 1019
- [6] Czernek J., Sklenář V.: *Ab initio výpočty chemického stínění cytosinu*. Pokroky v organické a bioorganické chemii Liblice '96, Liblice, November 4–6, 1996.
- [7] Czernek J., Sklenář V.: *NMR Study of J-Coupling Network in ¹³C and ¹⁵N Labeled RNA Nucleotides*. 12th Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds and 6th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Brno, September 1–4, 1996.

2. Studium konformačního chování biomolekul a molekulární docking

Výzkum v oblasti konformačního chování, dynamiky a molekulárního dockingu je zaměřen na kombinaci původního software s ověřenými metodikami popsány v literatuře. Cílem tohoto vývoje je vytvoření nástroje pro kompletní obraz konformačního prostoru, jeho energetických vlastností a dynamiky. V Laboratoři byl vyvinut originální přístup studia konformačního chování. Metodika CICADA byla testována na peptidech, cukrech, oligonukleotidech, nukleotid-cukrech a uhlovodících. Výsledky získané touto metodou byly srovnávány s dostupnými experimentálními daty (především NMR spektroskopie a RTG krystalografie). Pro jednotlivé konformační rodiny nalezené metodikou CICADA je určena potenciální a volná energie. Zahrnutí solventu je realizováno pomocí metod molekulové dynamiky, která rovněž umožňuje studium interakcí biomolekul s ionty.

Uživatelé: Fadrná E., Grůza J., Koča J., Kříž Z., Ludin M., Petrová P., Štefl R.

Používané programy

- *Aplikační programy instalované v METACentru:* AMBER 4.0, AMBER 4.1, AMBER 5.0, Gaussian94, BIOSYM/MSI (InsightII, Discover, Turbomole), PMMX, xmgr

- *Vlastní software vyvinutý LSDBio*: CICADA, PANIC, ANALYZE, COMBINE, AIDA, FAMILY
- *Převzatý software*: Dials and Windows, Curves, JUMNA

Publikovaná časopisecká sdělení a články v tisku

- [1] Petrová P., Koča J., Imberty A.: *Potential Energy Surfaces of Nucleotide-Sugars. Ab-Initio Calculations, Force-Field Parametrization and Exploration of the Flexibility*. J. Am. Chem. Soc. (v tisku)
- [2] Štefl R., Fadrná, Koča J.: *Differences in Conformational Behavior of ATA and TAT Sequences in Single Strand DNA Trimers*. J. Biomol. Struct. Dyn. (v tisku).
- [3] Grůza J., Koča J., Pérez S., Imberty A.: *Comparison of Force-field Parametrizations as Applied to Conformational Analysis of Ribofuranosides*. J Mol. Struct (Theochem) **424**, 269–280 (1998).
- [4] Fadrná E., Koča J.: *A Combination of Driving Method with Simulated Annealing to Search Conformational Space*. J. Mol. Struct. (Theochem) **398–399**, 523–528 (1997).
- [5] Fadrná E., Koča J.: *Single-Coordinate-Driving Method Combined with Simulated Annealing. An Efficient Tool to Search Conformational Space*. J. Phys. Chem. B **101**, 7863–7868 (1997).
- [6] Fadrná E., Koča J.: *CICADA Interface with AMBER. An Application on Oligonucleotides and their Fragments*. J. Biomol. Struct. Dynam. **14**, 137–152 (1996)
- [7] Kříž Z., Koča J., Carlsen P.H.J.: *Conformational behavior and flexibility of terminally blocked cysteine and cystine*. J. Mol. Mod. **2**, 51–61 (1996).
- [8] Koča J.: *Computer Simulation of Conformational Movement Based on Interconversion Phenomena*. J. Mol. Struct. **343**, 125–132 (1995).

Články odeslané k tisku ve vědeckých časopisech

- [1] Koča J., Ludin M., Pérez A., Imberty A.: *Single-Coordinate-Driving Method in Molecular Docking*. J. Comput. Chem. (zasláno do redakce)
- [2] Kříž Z., Carlsen P.H.J., Koča J.: *Conformational Features of Linear and Cyclic Enkephalins. A Computational Study*. J. Comp-Aided Mol. Design (zasláno do redakce).
- [3] Petrová P., Koča J., Imberty A.: *Effect of Cation Concentration on Molecular Dynamics Simulations of UDP-glucose*. Mol. Simul. (zasláno do redakce).
- [4] Štefl R., Koča J.: *Unrestrained Molecular Dynamics Simulations of $d(AT_5)_2$ Duplex in Aqueous Solution: Hydration and Sodium Ions Binding in the Minor Groove*. (zasláno do redakce)

Příspěvky na vědeckých konferencích

- [1] Fadrná E., Koča J.: *Konformační chování krátkých oligonukleotidů – počítačové studium*. XXIII. Konference organických chemiků. Litomyšl, 1998
- [2] Grůza J., Koča J., Imberty A.: *Conformational Analysis of Protein-Carbohydrate Interactions in Lathyrus Ochrus Isolectin II Complexed with a Fucosylated Biantennary N-glycan*. The Second Electronic Molecular Graphics and Modelling Conference (MGM EC-2).
- [3] Štefl R., Fadrná E., Koča J.: *Differences in Conformational Behavior of ATA and TAT Sequences in Single and Double Strand Short Oligonucleotides*. Computational Chemistry of the Living World. From Sequence to Function. Chambéry, France, 20–24 April, 1998.
- [4] Fadrná E., Koča J.: *A Detailed Analysis of Conformational Behavior of AAA RNA Trimer Using Computational Chemistry Tools*. The 3rd Canadian Computational Chemistry Conference, July 19–23, 1997. Edmonton, Alberta, Canada.
- [5] Fadrná E., Štefl R., Koča J.: *Conformational Behavior of ATA and TAT Sequences in Single and Double Strand DNA Trimers a Computational Study*. Modeling '97, September 2–5, 1997. Erlangen, Germany (WATOC M6MS).
- [6] Grůza J., Koča J., Pérez S., Imberty A.: *Comparison of Force Field Parametrization as Applied to Ribofuranosides*. 9th European Carbohydrate Symposium, Utrecht, Holland, July 6–11, 1997.
- [7] Koča J., Fadrná E.: *Single-coordinate-driving approach combined with simulated annealing: Tool to describe conformational behavior of flexible molecules*. 214th ACS Natl. Meeting, Sept 7–11, 1997, Las Vegas, Nevada, USA.
- [8] Fadrná E., Koča J.: *A Combination of Driving Method with Simulated Annealing to Search Conformational Space*. Fourth World Congress of Theoretically Oriented Chemists-WATOC '96, Jerusalem 1996.
- [9] Fadrná E., Koča J.: *Computer Study of Conformational Behavior of RNA Trimers*. Advances in Organic and Bioorganic Chemistry, Liblice 1996 in Czech.
- [10] Grůza J., Koča J., Pérez S., Imberty A.: *A Comparison of Various Parametrizations of Carbohydrates of AMBER Molecular Mechanics. A Test of Ribofuranoside Conformations*. Fourth World Congress of Theoretically Oriented Chemists-WATOC '96, Jerusalem 1996.
- [11] Koča J., Fadrná E.: *Traveling Through Conformational Space of Biomolecules Using Simulated Annealing*. Advances in Organic and Bioorganic Chemistry, Liblice 1996 in Czech.
- [12] Kríž Z., Koča J., Carlsen P.H.J.: *A Detailed Description of Conformational Space of Mative Enkephalines and Their Cyclic Analogues*. Fourth World Congress of Theoretically Oriented Chemists-WATOC '96, Jerusalem 1996.

- [13] Kříž Z., Koča J., Carlsen P.H.J.: *Enkephalines-Biologically and Conformationally Interesting Species*. Advances in Organic and Bioorganic Chemistry, Liblice 1996 in Czech.
- [14] Koča J.: *Computer Study of Conformational Behavior and Flexibility*. First European Symposium organised by European Chemical Society, Louvain-la-Neuve, August 12–17, 1995.
- [15] Koča J., Fadrná E.: *Boltzmann dynamics based on interconversion phenomena compared with standard molecular dynamics. A case study on RNA fragment*. Conference on Molecular Structural Biology, Vienna, Sep 17–20, 1995.
- [16] Koča J., Kříž Z.: *Software Tools to Analyze Conformational Flexibility and Correlated Conformational Movement*. Workshop on Protein-Ligand Interactions: Theoretical Approaches, Heidelberg, April 6–7, 1995.
- [17] Kříž Z., Koča J., Carlsen P.H.J.: *Comparison of conformational behavior of open chain and cyclic enkephalines*. Conference on Molecular Structural Biology, Vienna, Sep 17–20, 1995.

3. Studium struktury a dynamiky supramolekulárních komplexů

Struktura a dynamika supramolekul je řešena pomocí kombinace teoretických modelovacích přístupů. Vlastnosti experimentálně připravených amidů a calix[n]arenů a jejich komplexů s anionty jsou studovány metodami molekulového modelování. Cílem projektu je určit strukturu ligandu s předdefinovanou aniontovou specifikou.

Uživatelé: Čajan M., Koča J.

Používané programy

- *Aplikační programy instalované v METACentru:* Gaussian94, Spartan 4.0, Biosym/MSI (InsightII, Discover 2.9.8/96.0/4.0.0, Turbomole 95.0/3.0.0)

Publikovaná časopisecká sdělení a články v tisku

- [1] Čajan M., Stibor I., Koča J.: *Computational Studies on the Stability of [Amide]Br[−] Complexes*. J. Phys. Chem. (v tisku).

Příspěvky na vědeckých konferencích

- [1] Čajan M., Damborský J., Koča J., Stibor I.: *QSPR modelování stability komplexů [Amid]Br[−]*, 33. Konference „Pokroky v organické chemii a biochemii“ Liblice, Česká Republika, 16.–18.11. 1998. Abstrakt: Chemické listy 92, 1998, str. 948
- [2] Čajan M., Stibor I., Koča J.: *Computational Studies on [Amide]Br[−] Complexes*, X. Conference of Young Scientists on Organic Chemistry and Biochemistry, Liblice, Czech Republic, 15.–20. 6. 1998. Abstract 18, p. 59.

- [3] Hodačová J., Hafeed D.S.M., Dvořáková H., Koča J., Čajan M., Stibor I.: *Fluorinated amides: A novel class of neutral anion receptors*. 214th ACS Natl. Meeting, Sept 7–11, 1997, Las Vegas, Nevada, USA.

4. Proteinové inženýrství enzymů podílejících se na biodegradčních reakcích

Projekt aplikace molekulového modelování proteinů a proteinové inženýrství je zaměřen na studium katalytického mechanismu a re-design haloalkan dehalogenázy. Metody molekulového modelování mohou přispět k předpovědi a plánování experimentální cílené mutagenyze enzymu, která může vést ke zvýšení katalytické aktivity nebo rozšíření substrátové specifity.

Primárním cílem našich projektů jsou enzymy ovlivňující detoxifikaci cizorodých látek, konkrétně enzymy katalyzující dehalogenační reakce. Tyto enzymy mohou být využity v úpravě vody a odstranění kontaminace alifatickými halogenovanými uhlovodíky. Kromě toho je sledována adaptace enzymů na nové substráty.

V projektu zaměřeném na QSBR analýzu biodegradability sloučenin byla studována hydrolytická dehalogenace nenasatovaných halogenovaných alifatických uhlovodíků. Rychlostní konstanty byly stanoveny experimentálně pro 21 substrátů a molekulární deskriptory byly získány kvantově-chemickými výpočty. Statisticky významný QSBR model byl sestaven metodou PLS (Partial Least-Squares Projection to Latent Structures). Byly nalezeny strukturní parametry molekul určující rychlost jejich dehalogenace. Byla dokončena kvantově-chemická studie dehalogenační reakce katalyzované enzymem haloalkan dehalogenázou. Semi-empirická AM1 metoda byla použita k mapování reakční koordináty 2. a 3. reakčního kroku. Určení aktivačních bariér pro všechny tři reakční kroky umožnilo identifikaci rychlost-limitujícího kroku dehalogenační reakce. Zahájen byl projekt zbývající se proteinovým inženýrstvím haloalkan dehalogenáz. Metodou homologního modelování byl zkonstruován 3D model dehalogenázy LinB. Na základě tohoto modelu byla předpovězena poloha katalytických aminokyselinových zbytků. Ve spolupráci s Tokijskou univerzitou byly metodou cílené mutagenyze zkonstruovány mutantní dehalogenázy LinB, purifikovány a testovány. Výsledkem mutagenyze je předpověď reakčního mechanismu haloalkan dehalogenázy LinB.

Uživatelé: Boháč M., Damborský J., Hynková K., Koča J., Kutý M., Prokop M.

Používané programy

- *Aplikační programy instalované v METACentru:* MOPAC, Biosym/MSI (InsightII, Discover, Turbomole)
- *Vlastní software vyvinutý LSDBio:* Triton
- *Převzatý software:* Simca-S, Modeller

Publikovaná časopisecká sdělení a články v tisku

- [1] Hynková, K., Nagata, Y., Takagi, M., Damborský, J.: *Identification of the Catalytic Triad in the Haloalkane Dehalogenase from *Sphingomonas paucimobilis* UT26*. FEBS

- Letters **446**, 177–181 (1999).
- [2] Damborský, J.: *Computer Modelling of Microbial Hydrolytic Dehalogenation*. Pure and Applied Chemistry **70**, 1375–1383 (1998).
 - [3] Damborský, J.: *Quantitative Structure-Function and Structure-Stability Relationships of Purposely Modified Proteins*. Protein Engineering **11**, 21–30 (1998).
 - [4] Damborský, J., Berglund, A., Kutý, M., Ansorgová, A., Nagata, Y. and Sjöström, M.: *Mechanism-based Quantitative Structure-biodegradability Relationships for Hydrolytic Dehalogenation of Chloro- and Bromoalkenes*. Quantitative Structure-Activity Relationships **17**, 450–458 (1998).
 - [5] Damborský, J., Lynam, M. and Kutý, M.: *Structure-Biodegradability Relationships for Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans*. In: R.-M. Wittich (Ed.), *Biodegradation of Dioxins and Furans*, R.G. Landes Bioscience Publishers, Austin, pp. 165–228 (1998).
 - [6] Damborský J., Boháč M., Prokop M., Kutý M., Koča J.: *Computational Site-directed Mutagenesis of Haloalkane Dehalogenase in Position 172*. Protein. Eng. **11**, 901–907 (1998).
 - [7] Kutý M., Damborský J., Prokop M., Koča J.: *A Molecular Modeling Study of the Catalytic Mechanism of Haloalkane Dehalogenase: 2. Quantum Chemical Study of Complete Reaction Mechanism*. J. Chem. Inf. Comp. Sci. **38**, 736–741 (1998).
 - [8] Lynam M.M., Kutý M., Damborský J., Koča J., Adriaens P.: *Molecular Orbital Calculations to Probe Mechanism of Reductive Dechlorination of Polychlorinated Dioxins*. Environ. Toxicol. Chem. **17**, 988–997 (1998).
 - [9] Damborský J., Kutý M., Němec M., Koča J.: *A Molecular Modeling Study of the Catalytic Mechanism of Haloalkane Dehalogenase: Quantum Chemical Study of the First Reaction Step*. J. Chem. Inf. Comp. Sci. **37**, 562–568 (1997).

Příspěvky na vědeckých konferencích

- [1] Damborský, J., Koča, J.: *Computer-Assisted Re-Design of Enzymes for Degradation of Xenobiotic Compounds*. Biosorption and Bioremediation II. July 12–17, 1998; Prague, Czech Republic
- [2] Damborský J., Kutý M., Boháč M., Koča J.: *Can we Improve Degradation of 1,2-dichlorethane by the Methods of Protein Engineering?*. Minisymposium about Biosorptions and Microbial Degradations (in Czech). Prague, Nov 24–28, 1997.
- [3] Damborský, J., Kutý, M., Koča, J., Němec, M., Holoubek, I.: *How do microbes degrade chemicals?*. 7th Annual Meeting of SETAC-Europe, Amsterdam, The Netherlands, April 6–10 (1997)
- [4] Damborský J., Kutý M., Koča J., Němec M., Holoubek I.: *Molecular Modeling: A Tool for Studying Mechanisms of Microbial Degradation and Development of QSBRs*. 7th International Workshop on QSARs in Environmental Science, Copenhagen, June 24–28, 1996.

- [5] Kutý M., Damborský J., Koča J.: *A Contribution to Study the Mechanism of Enzymatic Dehalogenation by Molecular Modeling*. Advances in Organic and Bioorganic Chemistry, Liblice 1996 in Czech.
- [6] Kutý M., Damborský J., Koča J.: *Quantum Chemical Study of the First Reaction Step of the Dehalogenation Enzymatic Reaction*. Fourth World Congress of Theoretically Oriented Chemists-WATOC '96, Jerusalem 1996.
- [7] Damborský J., Kutý M., Němec M., Koča J., Holoubek I.: *Modelování vztahu mezi strukturou a degradabilitou halogenovaných alkanů*. Tomáškovy dny 95', červen 1995.
- [8] Damborský J., Manová K., Kutý M., Němec M., Koča J.: *Mikrobiální degradace cizorodých látek v prostředí*. 20. kongres Československé spol. mikrobiologické, 18.–21. 9. 1995, Ostrava.
- [9] Damborský J., Manová K., Kutý M., Němec M., Koča J., Holoubek I.: *Modelování a predikce biodegradability organických látek*. Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí. Milenovice 1995.

Určování parametrů atmosfér K obrů

Jiří Krτίčka a Vladimír Štefl¹

Katedra teoretické fyziky a astrofyziky, Přírodovědecká fakulta MU
Kotlářská 2, 611 37 Brno

krticka@physics.muni.cz
stefl@astro.sci.muni.cz

Abstrakt. Určování parametrů atmosfér hvězd je jedním ze základních problémů astrofyziky. Za nejpřesnější je v současné době považována metoda využívající modely atmosfér, výpočtu teoretického (tzv. syntetického) spektra hvězd z přijatého vhodného modelu atmosfér.

Pro výpočet syntetického spektra dané hvězdy je třeba znát model atmosféry, závislost základních fyzikálních parametrů (hustoty, teploty, koncentrace elektronů, případně obsazení nejdůležitějších energetických hladin atomů a iontů) na hloubce v atmosféře. Za jeden z nejvhodnějších programů pro výpočet modelů atmosfér pozdního spektrálního typu K je považován Kuruczův program ATLAS9 [2, 3]. K jeho přednostem patří zejména zahrnutí velkého množství zdrojů opacity, především více než 58 miliónů čarových přechodů, jejichž započtení je podstatné pro chladnější hvězdy.

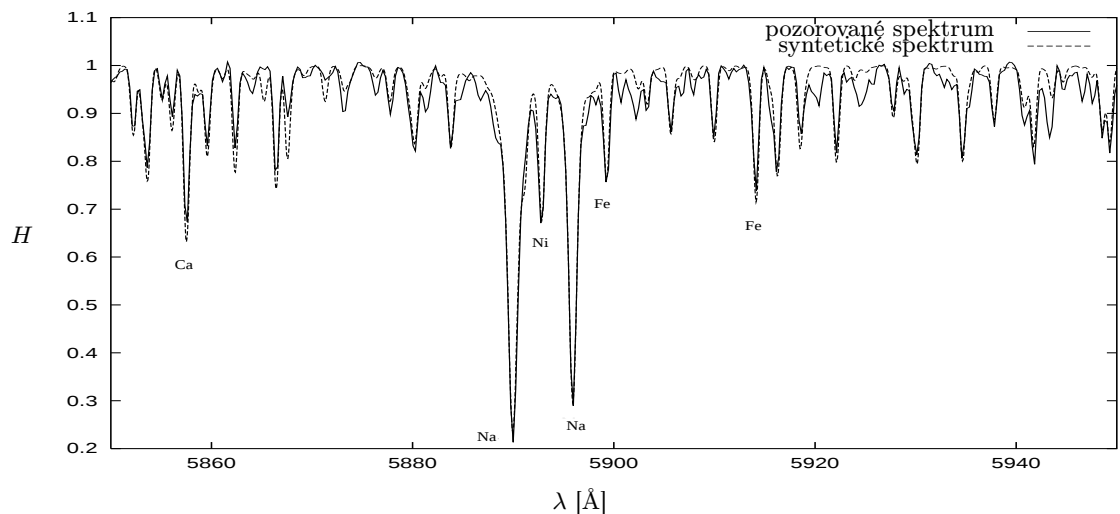
Syntetické spektrum je počítáno pomocí programu SYNSPEC36 [1], který na základě spočteného modelu atmosféry počítá spektrum hvězdy v daném intervalu vlnových délek. K dosažení souladu mezi pozorovaným a syntetickým spektrem je nutné použít přesné hodnoty popisující jednotlivé čáry (především vlnové délky, síly oscilátorů, energetické hladiny a parametry charakterizující rozšíření dané čáry). Proto byla využita moderní databáze VALD [4].

Výpočet parametrů atmosfér hvězd (efektivní teploty, gravitačního zrychlení na povrchu hvězdy a chemického složení) je iterační proces, při kterém se minimalizuje rozdíl mezi syntetickým a pozorovaným spektrem. Porovnání výsledného syntetického a pozorovaného spektra hvězdy α Ari je na obr. 1.

Princip použité metody a první výsledky pro čtyři hvězdy K obry byly publikovány ve sborníku československé stelární konference [5] a v zahraničí v článku [7]. Výsledky byly součástí diplomové práce [6]. V současné době je již připravován další článek, ve kterém byly určeny parametry atmosfér více než 100 K obrů [8].

Extrémně náročný na počítačový čas je především iterační proces, při kterém se opakovaně propočítává syntetické spektrum pro dosažení souladu mezi pozorovaným a teoretickým spektrem. Rovněž uchování velkého množství dat, charakterizujících atomární a molekulární čáry klade nároky zejména na diskový prostor. Tímto bychom chtěli poděkovat brněnskému superpočítačovému centru za poskytnutý počítačový čas a diskový prostor, bez kterých by tyto výpočty nebyly možné.

¹<http://www.physics.muni.cz/~krticka>



Obr. 1: Porovnání výsledného spektra po minimalizaci a pozorovaného spektra pro α Ari v oblasti známého sodíkového dubletu. Na vodorovné ose je vynesena vlnová délka, na svislé relativní tok záření H , vztažený na tok záření v kontinuu. Plná čára značí pozorované spektrum, přerušovaná syntetické. Na obrázku jsou identifikovány nejsilnější čáry. Převzato z [7].

Literatura

- [1] Hubený I., Lanz T., 1995, Synspec – A User's Guide.
- [2] Kurucz R. L., The Stellar Populations of Galaxies, IAU symp. 149, Kluwer Acad. Press, 1992.
- [3] Kurucz R. L., 1993, CD-ROM No. 18:ATLAS9 Stellar Atmosphere Programs and 2 km/s Grid.
- [4] Piskunov N. E., Kupka F., Ryabchikova T.A., Weiss W. W., Jeffery C.S., 1995, A&AS 112, 525.

Publikace s využitím *METACentra*

- [5] Krtička J., Proceedings of Czech and Slovak Conference on Stellar Astronomy, str. 73, Brno, 1998.
- [6] Krtička J., diplomová práce, PřF MU, Brno, 1998.
- [7] Krtička J., Štefl V., 1999, A&AS 138, str. 47.
- [8] Krtička J., Štefl V., 1999, v přípravě.

Bromo- a imidosubstituované benzo-semichinony

Jan Kmuníček

Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity
Kotlářská 2, 602 00 Brno

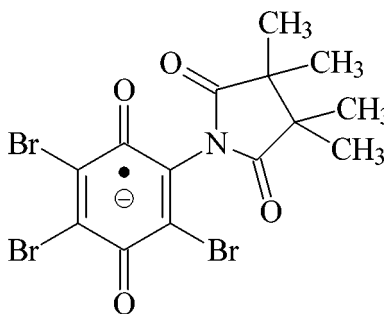
smeagol@chemi.muni.cz

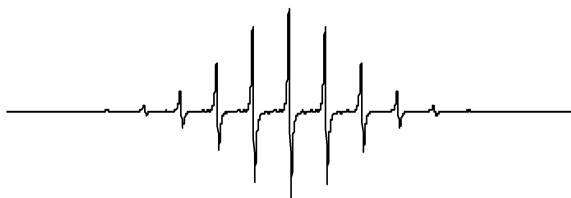
Téma této práce odráží poměrně velký zájem o problematiku spojenou se studiem derivátů *p*-benzochinonu i samotného *p*-benzochinonu v posledních pěti až deseti letech. Je tomu zejména z důvodu důležitosti těchto látek v elektronovém transportu v biologických systémech. Společně s nárůstem zájmu o DFT metody kvantové chemie a jejich možností v poslední době je tato tematika ideální k jejich využití. Chinony jsou dikarboxylové sloučeniny odvozené od aromatických uhlovodíků, s typickou nenasycenou – takzvanou chinoidní strukturou tvořící konjugovaný nenasycený systém. Chinony nejsou typické karboxylové sloučeniny díky konjugaci C=O vazby s C=C vazbou.

Cílem této práce bylo popsání a posouzení redoxního chování vybraných derivátů *p*-benzochinonu pomocí cyklické voltametrie a změření hyperjemné struktury (HJS) spekter elektronové paramagnetické rezonance (EPR) jejich elektrolyticky generovaných radikálových aniontů – semichinonů. Hyperjemná struktura experimentálně naměřených EPR spekter je konfrontována s vypočtenými hodnotami štěpících konstant hyperjemné struktury získaných z výpočtu spinových hustot v semichinonech pomocí kvantově chemických metod založených na principech teorie funkcionálu hustoty (DFT). Výpočet také poslouží k získání hodnot elektronových afinit daných chinonů. Výše popsané metodiky studia byly aplikovány na veškeré bromované a veškeré methylované deriváty *p*-benzochinonu. Podařilo se připravit deriváty, v nichž je atom bromu nahrazen tetramethylsukcinimidylem a deriváty zčásti methylované a zčásti bromované.

Základním procesem z hlediska studia EPR spekter radikálových částic je redukce chinonů. V alkalickém a bezvodém aprotickém prostředí probíhá redukce chinonů dvěma jednoelektronovými kroky. První stupeň redukce vede na semichinon, což je relativně stabilní, intenzivně zbarvený π -elektronový radikálový anion. Semichinony je možné podrobit elektrochemickému studiu cyklickou voltametrií, a jelikož se jedná o částici paramagnetickou, mající nepárový elektron, jsou semichinony také vhodným objektem zkoumání EPR spektroskopie. Ve druhém kroku redukce semichinon přijetím dalšího elektronu přechází na dianion arendiolu.

Kvantově chemická část diplomové práce používající DFT výpočtů ke zjištění

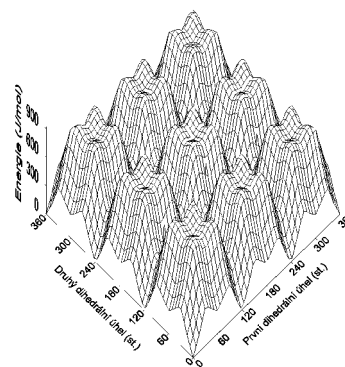




parametrů srovnatelných s experimentálními charakteristikami byla řešena pomocí softwaru Gaussian 94. Pro výpočet elektronových afinit a štepících konstant HJS EPR spekter jednotlivých derivátů byly zvoleny následující metody s klíčo-

vými slovy B3LYP, B3P86 a B3PW91. Všechny patří mezi hybridní metody, jež jsou oproti čistým DFT metodám charakterizovány lepší konvergenčí a lepším popisem energetické difference HOMO–LUMO orbitalů.

Elektronová afinita je definována jako energie uvolněná, když je elektron připojen k neutrální molekule, počítá se jako energetický rozdíl mezi neutrální formou molekuly a formou radikálového aniontu. Existuje také možnost využít druhý způsob výpočtu postavený na Koopmansově teorému, jenž přisuzuje energii LUMO orbitalu neutrální molekuly hodnotu elektronové afinity. Výpočet štepících konstant hyperjemné struktury EPR spekter je založen na získání hodnot spinových hustot jednotlivých atomů, které jsou výsledkem optimalizace geometrie struktur aniontových radikálů. Byl také prozkoumán vliv rotace methylové skupiny v mono- a dimethyl-*p*-benzochinonu na hodnoty spinových hustot potažmo štepících konstant vodíkových atomů a posouzeno i energetické hledisko rotace methylové skupiny.



Výsledkem této práce je tedy teoretický popis redoxních a spektrálních charakteristik derivátů *p*-benzochinonu dostatečně dobře srovnatelný s experimentálním popisem.

- Syntetická práce vedla k následujícím sloučeninám:
 - 2-methyl-1,4-benzochinon,
 - 2,3,5-trimethyl-1,4-benzochinon,
 - 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzochinon,
 - 2,3-dibrom-5,6-dimethyl-1,4-benzochinon,
 - 2,5-dimethyl-3,6-dibrom-1,4-benzochinon,
 - 2,3,5-tribrom-6-tetramethylsukcinimidyl-1,4-benzochinon,
 - 2,5-dibrom-3,6-ditetramethylsukcinimidyl-1,4-benzochinon.
- U všech látek byly naměřeny křivky cyklické voltametrie a změřena EPR spektra jejich radikálových aniontů. Ta byla interpretována metodou simulace a jejich hyperjemná struktura byla srovnána s vypočtenými štepíci konstantami.
- Výpočty elektronových afinit i štepících konstant všech derivátů odpovídají experimentálně dostupným datům.
- Zjištěné geometrické změny molekul při přijetí elektronu souhlasí s daty dostupnými v literatuře.

- V hyperjemné struktuře EPR spekter není štěpení atomy bromu experimentálně zachytitelné.
- Redoxní potenciál jednotlivých derivátů správně koresponduje s hodnotami elektro-nových afinit.
- Potvrzení teoretické závislosti charakterizující změnu velikosti spinové hustoty β -protonů s úhlem otočení vůči rovině kruhu umožňuje získat štěpící konstanty H-atomu v methylové skupině pomocí průměru tří hodnot štěpících konstant získaných jedním optimalizačním výpočtem bez vážení energetickým faktorem.
- Z dosažených výsledků lze porovnáním určit vhodnost určité výpočetní metody na daný druh řešené problematiky:

$$\begin{array}{lcl} \text{B3LYP, B3PW91} & \Leftrightarrow & \text{EA} \\ \text{B3PW91} & \Leftrightarrow & \text{HJS EPR} \end{array}$$

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] Kmuníček, J.: *Bromo- a imidosubstituované benzochinony*. Diplomová práce. Katedra teoretické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity Brno, 1999.

Rentgenová strukturní analýza enzymu LinB – hydrolytické haloalkan dehalogenázy z bakterie *Sphingomonas paucimobilis* UT26

Jaromír Marek

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy university
Kotlářská 2, 611 37 Brno

marek@chemi.muni.cz

Hydrolytická haloalkan dehalogenáza LinB z bakterie *Sphingomonas paucimobilis* UT26 – jeden z enzymů zapojujících se do procesu biologické dechlorinace γ -hexachlorocyklohexanu, účinného, ale zároveň také toxického halogenovaného organického insekticidu – je enzym, který je v LBSD MU Brno již delší dobu intenzivně studován mnoha rozličnými technikami. Jednou z používaných metodik je i difrakce rentgenového záření monokrystalovými vzorky – metoda vyžadující nejen pokročilé experimentální vybavení, ale rovněž numericky i graficky výkonné počítače ke zpracování experimentálních dat.

Krystaly LinB krystalovaly v orthorhombické prostorové grupě P21212 s mřížkovými parametry $a = 50.29$, $b = 71.70$, $c = 72.73$ Å. Difrakční data do efektivního rozlišení 1.58 Å jsme na měřili za kryopodmínek ($T = 100.0$ K) a s použitím záření o vlnové délce $\lambda = 0.9420$ Å na paprsku BL711 synchrotronu MAXII v Lundu ve Švédsku [1].

Struktura LinB byla řešena pomocí molekulárního přemístění (program AmoRe). Při zpřesňování vstupního modelu jsme postupně používali:

1. Program wARP pro vážené automatické zpřesňování
2. Program REFMAC využívající metodu maximalizace pravděpodobnosti
3. Zpřesňování pomocí řízených (restrained) vážených konjugovaných gradientů na bázi F2 (program SHELXL-97) ve spojení s interaktivním využíváním počítačové grafiky (program O). Závěrečný strukturní model měl krystalografické R- faktory R a Rfree 15.2 % a 21.3 % pro všechna experimentální data a 14.8 % a 20.6 % pro pozorované ($F > 4 \sigma(F)$) reflexe [2, 3].

Monomerní enzym je tvořen sférickými molekulami, které jsou složeny, podobně jako molekuly dalších členů proteinové superrodiny α/β -hydroláz, ze dvou domén. Doména I je struktura typu α/β s centrálním osmivláknovým zkrouceným β -listem, doména II, ležící na doméně I jako víčko, se skládá převážně z α -šroubovic.

Znalost třídídimenzionální krystalové struktury LinB – pokud je nám známo, první nové proteinové struktury, určené za pomoci difrakce rentgenového záření na území České Republiky – bude používána jako vstupní informace pro následné molekulové modelování

s cílem detailněji pochopit a případně i modifikovat a vylepšit katalytické vlastnosti studovaného enzymu.

Za účelem detailní lokalizace aktivního centra LinB jsme proto provedli ještě jeden difrakční experiment. Před jeho zahájením jsme monokrystal proteinu LinB namočili při teplotě 278 K na čtyři hodiny do směsi tvořené kromě mateřského roztoku navíc ještě 25 mM 1,3-dibrompropanem (DBP). Toto smáčení mělo na mřížkové parametry LinB krystalu zanedbatelný efekt. Difrakční data byla naměřena opět na paprsku BL711 v MAX laboratoři v Lundu, a byla použitelná do rozlišení 2.0 Å. Struktura, pro jejíž řešení jsme použili stejný postup jako při řešení struktury nativní, byla překvapující. Nehledě na krátký čas smáčení stačil LinB enzym odbourat oba Br atomy DBP, a v mapě elektronové hustoty jsme viděli pouze závěrečné produkty dehalogenace DBP: Br iont a $\text{OH}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ řetězec v blízkosti aktivního centra proteinu a druhý Br iont, navázaný na povrchu naší molekuly.

Poděkování

Tento projekt zahrnuje spolupráci s dr. Y. Nagatou, University of Tokyo, a s doc. A. L. Svenssonem, University of Lund. Stáž J. M. v Lundu financoval Svenska Institutet. Práce LBSD je podporována grantem VS96095 MŠMT ČR.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] Smatanová, I., Nagata, Y., Svensson, L. A., Takagi, M. and Marek, J. (1999) Crystalization and Preliminary X-ray Diffraction Analysis of Haloalkane Dehalogenase LinB from *Sphingomonas paucimobilis* UT26. *Acta Cryst.*, D55, 1231 – 1233.
- [2] Marek, J., Smatanová, I., Svensson, L. A., Newman, J., Nagata Y., Takagi, M.: Crystal structure of haloalkane dehalogenase LinB from *Sphingomonas paucimobilis* UT26 at 1.6 Å resolution. „Struktura '99“ – 28. kolokvium Krystalografické společnosti – Hodonín u Kunštátu 14.–18. 6. 1999.
- [3] Smatanová, I., Marek, J., Vévodová, J., Damborský, J., Nagata, Y., Takagi, M., Svensson, L. A., Newman, J.: Structure determination of haloalkane dehalogenase LinB from *Sphingomonas paucimobilis* UT26, XVIII IUCR Congress, Glasgow, Scotland, August 4–13, 1999.

Teoretické studium elektronové struktury uspořádaných fází slitiny $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$

Součást výzkumného projektu „Teoretické studium elektronové
struktury pevných látek z prvních principů“

Dominik Munzar

Katedra fyziky pevných látek, Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

`munzar@physics.muni.cz`

Polovodičová slitina $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ je využívána v řadě optoelektronických součástí zpracovávajících světlo z viditelné oblasti spektra. Obvykle je připravována v podobě tenké vrstvy na GaAs. Od roku 1988 je známo, že při určitých podmínkách přípravy vrstvy dochází ve slitině k samovolnému vzniku uspořádání na dálku: jedna skupina krystalových rovin je převážně obsazena atomy In, skupina komplementární je převážně obsazena atomy Ga. Zmíněné roviny přitom mohou mít krystalografickou orientaci $(\bar{1}11)$ nebo $(1\bar{1}1)$. Výsledky nedávných výzkumů naznačují, že při určitých podmínkách růstu vznikají ještě komplexnější uspořádání: v několika monovrstvách slitiny převažuje orientace $(\bar{1}11)$, v další skupině monovrstev orientace $(1\bar{1}1)$ atd. S uspořádáním souvisí další zajímavý jev. Uspořádaná slitina má užší zakázaný pás energií než slitina náhodná. To znamená, že existuje určitý rozsah vlnových délek světla, pro který je světlo absorbováno ve slitině uspořádané, ale prochází slitinou neuspořádanou. Je zřejmé, že tento jev může nalézt praktické aplikace. V řadě teoretických prací však bylo paradoxně předpovězeno mnohem výraznější zúžení zakázaného pásu energií, než jaké je skutečně experimentálně pozorováno.

Zabývali jsme se jednak studiem stability vybraných uspořádaných fází pomocí semi-empirického tzv. Keatingova modelu, jednak výpočty jejich pásové struktury z prvních principů. Použili jsme přitom relativistickou variantu metody linearizovaných „muffin-tin“ orbitalů. Podařilo se nám (a) vysvětlit, z jakého důvodu vznikají odchylky od nejjednoduššího možného uspořádání, a (b) ukázat, že už velmi malá koncentrace těchto odchylek – tzv. antifázových rozhraní, tj. rozhraní mezi oblastmi, ve kterých mají roviny orientaci $(\bar{1}11)$ a oblastmi s orientací $(1\bar{1}1)$, způsobuje značné rozšíření zakázaného pásu energií vůči dokonale uspořádané slitině. Existence antifázových rozhraní je experimentálně podložena, a náš výsledek proto vysvětluje rozdíl mezi předpovězenou (pro ideální strukturu) a naměřenou hodnotou zúžení zakázaného pásu. Výsledky našich výpočtů byly publikovány v práci [1]. Pro výpočty pásové struktury jsme využívali počítače Superpočítačového centra v Brně.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] D. Munzar, E. Dobročka, I. Vávra, R. Kúdela, M. Harvanka, N. E. Christensen, *Antiphasing mechanism of ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P layers grown on GaAs (001)*, Physical Review B **57**, 4642 (1998).

Výpočet elektrónovej štruktúry tuhých látok

Peter Pelikán

Fakulta chemická, VUT Brno, Purkyňova 118, Brno
Katedra fyzikálnej chemie, Chemickotechnologická fakulta
Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, Bratislava

`pelikan@theochem.uctf.stuba.sk`

Úvod

S rozvojom výpočtovej techniky rýchlo rastie záujem teoretických fyzikov a chemikov o výpočty veľkých a technicky zaujímavých systémov. Medzi takéto systémy nesporne patria systémy s translačnou symetriou, ktoré sú zaujímavé pre fyzikov, chemikov, kryštalografov, mineralógov a pod. Pri výpočte elektrónovej štruktúry tuhých látok na základe Hartreeho-Fockovho hamiltoniánu sa používajú dva rozdielne prístupy: (a) metóda kryštálových orbitálov (CO) a (b) metódy založené na klastrovom modele tuhých látok.

Metóda kryštálových orbitálov je formulovaná v reciprokej kryštálickej mriežke, čo umožňuje použitie Blochových funkcií zabezpečujúcich periodicitu nekonečného kryštálu. Nevýhodou tohoto prístupu je, že v dôsledku numerickej zložitosti sa často používajú zjednodušené typy hamiltonovho operátora (napr. hamiltonian Hubbardovho typu, EHT hamiltonián, metóda takmer voľných elektrónov a pod.). Použitie úplného Hartreeho-Fockovho hamiltoniánu vedie ku restrikcii limitujúcej počet uvažovaných atómov. To spôsobuje zanedbanie interakcií dlhého dosahu, ktoré môžu byť v mnohých systémoch dôležité. V dôsledku uvedených problémov, je použitie *ab initio* metód obmedzené na relatívne malé bázy vlnových funkcií, ako aj na limitovaný dosah interakcií, a súčasne na pomerne malý počet uvažovaných bodov $\mathbf{k}$ -priestoru. Tieto obmedzenia sú príliš restriktívne a často neumožňujú vhodný popis fyzikálnych a chemických vlastností zložitejších tuhých látok.

Prístup založený na klastrovom modele reprezentuje druhý limitný prístup ku štúdiu elektrónovej štruktúry tuhých látok. V rámci tohoto prístupu je tuhá látka aproximovaná klastrom obsahujúcim konečný počet atómov. Čím väčší klaster uvažujeme pri výpočte, tým budú naše výsledky bližšie ku reálnym hodnotám. V dôsledku numerických problémov sa však musíme obmedziť na relatívne malé klastre, čo spôsobuje značné chyby spojené s povrchovými efektami (väzby na povrchu klastra sú nenasýtené). Naše výpočty ukázali, že povrchové efekty majú neakceptovateľný vplyv aj pri použití klastrov obsahujúcich niekoľko stoviek atómov.

Pre výpočet pásovej štruktúry tuhých látok bol nedávno formulovaný zaujímavý prístup založený na modele „cyklických klastrov“. Tento pomerne jednoduchý model bol použitý pri výpočtoch chemisorpcie na nitríde bóru a grafitu, na úrovni metód EHT a CNDO/2. Metódu cyklických klastrov sme rozšírili pre všeobecný trojrozmerný prípad a

vypracovali sme programový balík SOLID98 v UNIX verzii, ako aj vo verzii pre osobné počítače.

Metóda výpočtu je formulovaná všeobecne a vedie k použitiu úplného Hartreeho-Fockovho hamiltoniánu (s priamym zahrnutím elektrón-elektrónovej interakcie) a je použiteľná na rôznych hladinách od ab initio, cez semiempirické metódy až po DFT metódu. Na báze kvázi-relativistického INDO hamiltoniánu sme študovali klastre obsahujúce niekoľko desiatok tisícov atómov.

Metóda klastrových kryštálových orbitálov

Metóda klastrových kryštálových orbitálov používa konečné klastre obsahujúce desiatky tisícov atómov. Použitie takýchto extrémne veľkých klastrov spôsobuje automatické zahrnutie interakcií dlhého dosahu, ktoré môžu mať dôležitý vplyv na elektrónové vlastnosti systémov v tuhej fáze. V rámci tejto metódy sa použitím modulo-cyklických okrajových podmienok zabezpečuje periodicitá vlnovej funkcie, eliminujú sa tzv. povrchové efekty a umožňuje sa transformácia do bázy Blochových orbitálov. Výpočet elektrónovej hustoty v niekoľkých tisícoch bodov $\mathbf{k}$ -priestoru, rovnomerne rozložených v rámci 1. Brillouinovej zóny, zabezpečuje fyzikálne korektný výpočet matice hustoty pre výpočet pásovej štruktúry.

Označme si vektory elementárnej bunky $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$). Konečný klaster môžeme potom vytvoriť translaciou elementárnej bunky v smere jednotlivých mriežkových vektorov N_i ($i = 1, 2, 3$) krát. Takto vytvorený klaster bude obsahovať $N = N_1 N_2 N_3$ elementárnych buniek. Každá elementárna bunka obsahuje M -atómových orbitálov $|\rho^{\mathbf{R}}\rangle$. Báza atómových orbitálov je značená dvomi indexami ρ a $\mathbf{R}$, kde ρ je index atómového orbitálu (ρ prebieha od 1 do M) a $\mathbf{R}$ zahŕňa všetky možné translácie

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1)$$

kde n_i ($i = 1, 2, 3$) označuje jednu z možných N_i translácií v smere vektora $\mathbf{a}_i$. $\mathbf{k}$ -vektor reciprokeho priestoru je definovaný štandardným spôsobom

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (2)$$

kde mriežkové vektory reciprokej kryštálovej mriežky $\mathbf{b}_i$ spĺňajú podmienku $\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Základná myšlienka v rámci prístupu cyklických klastrov je založená na zavedení rovnakého okolia pre každú elementárnu buňku. Je samozrejme, že zavedieme pre všetky elementárne bunky interakcie stredovej bunky s celým zbytkom klastra. Pre konečný klaster sa takáto „cyklická periodicitá“ dá zabezpečiť splnením nasledovnej identity:

$$\mathbf{R} + \mathbf{R}' = \sum_{i=1}^3 \left\{ n_i + n'_i - N_i \text{int} \left(\frac{2(n_i + n'_i)}{N_i} \right) \right\} \mathbf{a}_i \quad (3)$$

kde $\text{int}()$ je celočíselná časť funkcie. Pre klaster definovaný takýmto spôsobom je automaticky zabezpečená translačná symetria. Teda pre všetky integrály jednočasticového operátora ($\hat{h}$) a dvojčasticového operátora ($\hat{g}$) (samozrejme, že aj pre mnoho časticové operátory) sa dá translačná periodicitá (Born-Karmanové periodické podmienky) v rámci uvažovaného klastra matematicky popísať rovnicami

$$\langle p^{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} | \hat{h} | q^{\mathbf{R}'} \rangle = \langle p^{\mathbf{R}} | \hat{h} | q^{\mathbf{O}} \rangle = h_{pq}^{\mathbf{RO}} \quad (4)$$

$$\langle p^{\mathbf{R}_1+\mathbf{R}'} q^{\mathbf{R}_2+\mathbf{R}'} | \hat{g} | r^{\mathbf{R}'} s^{\mathbf{R}_3+\mathbf{R}'} \rangle = \langle p^{\mathbf{R}_1} q^{\mathbf{R}_2} | \hat{g} | r^{\mathbf{O}} s^{\mathbf{R}_3} \rangle \quad (5)$$

ktoré sú splnené pre všetky translačné vektory $\mathbf{R}$. Fyzikálna interpretácia rovníc (4,5) je, že každá elementárna buňka „cíti“ svoje okolie tak, ako by bola v strede uvažovaného klastra. Uvedený predpoklad (platnosť rovníc (4,5)) je jednoznačne splnený pre nekonečný klaster, Pre konečný klaster však môžu vzniknúť problémy ako s jednocentrovými, tak aj s viaccentrovými integrálmi. Preto pri ab initio prístupe je potrebná určitá spriemerňovacia procedúra pre jednotlivé integrály. V dôsledku ZDO (Zero Differential Overlap) aproximácie v použitej INDO metóde, sú však požiadavky dané rovnicami (4,5) automaticky splnené pre všetky integrály. Preto je transformácia do bázy Blochových orbitálov jednoznačne daná nasledovným konečným súčtom

$$|p^{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) |p^{\mathbf{R}}\rangle \quad (6)$$

Po vykonaní takejto Fourierovej transformácie sa Fockova matica faktorizuje na N blokov veľkosti $M \times M$, kde M je počet atómových orbitálov v elementárnej buňke, t.j.

$$F_{pq}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = F_{pq}^{\mathbf{k}\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{R}} F_{pq}^{\mathbf{R}\mathbf{O}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \quad (7)$$

Použitý klaster jednoznačne určuje $N_{\mathbf{k}} = (N_1 N_2 N_3 + 1)/2$ nezávislých hodnôt vlnového vektora $\mathbf{k}$. Potrebne prvky Fockovej matice pre systémy s uzatvorenými hladinami (closed-shell) v INDO aproximácii majú tvar

$$F_{pq}^{\mathbf{R}\mathbf{O}} = h_{pq}^{\mathbf{R}\mathbf{O}} + \sum_{\substack{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \\ (\mathbf{R}_3 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)}}^N \sum_{r,s}^{\text{cell}} P^{\mathbf{R}_3\mathbf{O}} (2\langle p^{\mathbf{R}} r^{\mathbf{R}_1} | \hat{g} | q^{\mathbf{O}} s^{\mathbf{R}_2} \rangle - \langle p^{\mathbf{R}} r^{\mathbf{R}_1} | \hat{g} | q^{\mathbf{R}_2} s^{\mathbf{O}} \rangle) \quad (8)$$

$$P_{pq}^{\mathbf{R}\mathbf{O}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} P_{pq}^{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \quad (9)$$

$$P_{pq}^{\mathbf{k}} = \sum_m^{\text{occ}} (c_{pm}^{\mathbf{k}})^* c_{qm}^{\mathbf{k}} \quad (10)$$

Po konštrukcii Fockovej matice vykonáme jej diagonalizáciu, vypočítame novú maticu hustoty a vrátime sa späť so Fockovej matice, až kým nedosiahneme self-konzistenciu. S rastúcou hodnotou N sa dajú dosiahnuť výsledky, ktoré sú numericky na úrovni bulkovej limity

$$E_{HF/\text{cell}}^{\text{bulk}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{E_{HF}(N)}{N} \right) \quad (11)$$

Dá sa ukázať, že táto limita sa dá dosiahnuť pri relatívne krátkom výpočtovom čase. Nakoľko pre skonvergované výsledky môže byť matica hustoty považovaná za maticu hustoty bulk, sú plne opodstatnené *a posteriori* výpočty charakteristických ciest v $\mathbf{k}$ -priestore, pre ľubovoľný bod v rámci prvej Brillouinovej zóny.

Program SOLIOD98 sa použil na sýpočet štruktúry a elektrónovej štruktúry širokej škály modelových systémov zahrňujúcich izolanty, polovodiče, kovy, polokovy i supravodiče.

Z výsledkov našich výpočtov vyplynuli zaujímavé aplikačné perspektívy metódy, ktoré sa dajú zhrnúť nasledovne:

1. Prezentovaná metóda sa ukázala ako užitočný nástroj pre výpočet štruktúry a elektrónovej štruktúry systémov s periodickou štruktúrou.
2. Požiadavky na výpočtový čas sú relatívne nízke a výsledky sa dajú dosiahnuť v relatívne krátkom čase. Preto môže byť použitie metódy pre štandardné výpočty v oblasti fyziky a chémie tuhej fázy, pri chemickej syntéze, v kryštalografii a pod. veľmi užitočné.
3. Metóda môže zohrať dôležitú úlohu pri výchove – môže sa stať mostom spájajúcim oblasť chémie a fyziky tuhej fázy, a na druhej strane môže pomôcť fyzikom pracujúcim v oblasti tuhej fázy získať „pochopenie“ pre chemické aspekty problémov tuhej fázy.
4. Metóda môže slúžiť ako užitočný nástroj pre výpočet elektrónových vlastností veľmi zložitých, najmä organických a organo-kovových kryštalických materiálov, ktoré sú súčasnými metódami nerealizovateľné.
5. V dôsledku možnosti pracovať so značne veľkými elementárnymi buňkami je možné použiť metódu aj pre výpočet defektov kryštalických látok.
6. Použitá kvázi-relativistická metóda je parametrizovaná pre všetky atómy periodickej sústavy, čo umožňuje výpočet vlastností mnohých technicky zaujímavých materiálov obsahujúcich ťažké atómy.

Uvedomujeme si aj slabé stránky prezentovanej metódy. Predovšetkým je to skutočnosť, že metóda je svojou povahou semiempirická. Pri výpočte vlastností tuhých látok si je však potrebné uvedomiť, že je naprosto nutné dosiahnuť vhodný kompromis medzi fyzikálnou relevanciou použitého modelu na jednej strane a rigoróznosťou použitej metódy na strane druhej. Z tohoto hľadiska ani najjrozsiahlejšie ab initio výpočty, bez zahrnutia dostatočného počtu interakcií ďalekého dosahu, alebo bez uváženia dostatočného počtu $\mathbf{k}$ -bodov, alebo bez použitia dostatočne širokých súborov vlnových funkcií, nebudú viesť k fyzikálne akceptovateľným výsledkom. Práve rozumná vyváženosť použitého modelu a metódy výpočtu, je skutočnosť, ktorú považujeme v prezentovanej metóde za rozhodujúcu.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] J. Noga, P. Baňacký, S. Biskupič, R. Boča, P. Pelikán, M. Svrček, A. Zajac, J. Comput. Chem., 20, 253 (1999).
- [2] P. Pelikán, A. Zajac, J. Minár, J. Noga, M. Straka, P. Baňacký, S. Biskupič, 4th Conference „Physics and Chemistry of Molecular systems“, Brno, 1999 (paper and invited lecture).
- [3] M. Svrček, P. Baňacký, S. Biskupič, J. Noga, P. Pelikán, A. Zajac, Chem. Phys. Letters, 299, 151 (1999).
- [4] P. Pelikán, A. Zajac, P. Baňacký, J. Noga, M. Straka, Calculation of electron structure in solid state chemistry, in Coordination chemistry at the turn of the century (Monograph series, Vol. 4), Slovak Technical University Press, Bratislava, 1999, 439.
- [5] M. Mazúr, M. Valko, P. Pelikán, Cu(II) EPR spectroscopy of dried, hydrated, re-dried and re-hydrated SiO xerogels. A hide and seek game (Monograph series, Vol. 4), Slovak Technical University Press, Bratislava, 1999, 421.

- [6] A. Zajac, P. Pelikán, J. Noga, P. Baňacký, S. Biskupič, M. Svrček, Cyclic cluster approach to three dimensional solids. Quasi-relativistic INDO treatment, J. Phys. Chem. B (in press).
- [7] A. Zajac, P. Pelikán, J. Minár, J. Noga, M. Straka, P. Baňacký, S. Biskupič, Three dimensional cyclic cluster approach to the structure and properties of the graphite monofluoride, Phys. Rev. B (in press).

Matematické modelování nelineární dynamiky chemických, biologických a elektrických systémů

Pavel Pokorný¹

Ústav matematiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

e-mail: Pavel.Pokorny@vscht.cz

Úvod

Nelineární dynamika je nové odvětví vědy, které studuje nelineární jevy vyskytující se v matematických modelech, a které jsou také pozorovány v experimentech. Využívá jak obecných poznatků z teorie dynamických systémů a bifurkací, tak zkušeností získaných interpretací konkrétních experimentů.

V naší práci studujeme matematické modely nelineárních systémů v podobě obyčejných diferenciálních rovnic a v podobě diferenčních rovnic. Techniky, které používáme, zahrnují: numerickou integraci, iterace zobrazení, počítání dynamických invariantů (zobecněné dimenze, Ljapunovových exponentů), invariantních množin (stabilní a nestabilní variety), bifurkačních bodů (limitní body, Hopfovy body), kontinuity (výpočet křivek řešení v závislosti na vybraném parametru a bifurkačních křivek v parametrickém prostoru).

Používáme vlastní software pro numerické výpočty (easynum) a pro 2-dim grafickou prezentaci (xpplot). Software je napsán v C, je volný a je k dispozici na naší webové stránce. Pro symbolické výpočty a 3-dim prezentaci používáme komerční software *Mathematica* od firmy Wolfram Research.

Ferorezonance – nelineární jevy v elektrických výkonových sítích

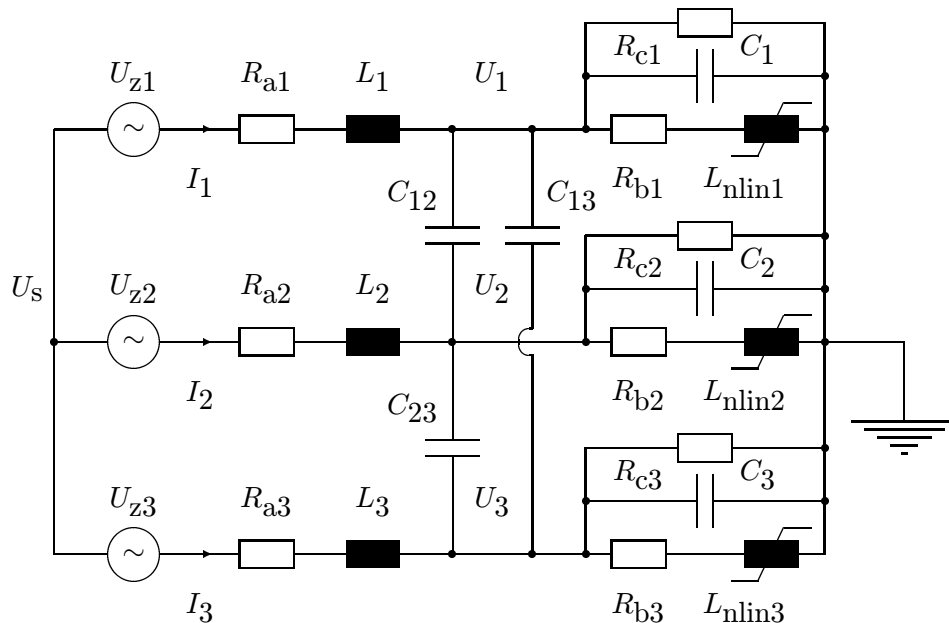
Vyšetřujeme dynamické chování třífázového výkonového transformátoru popsaného v typickém případě náhradním schematem uvedeným na následující straně.

Magnetické nasycení železného jádra ve výkonovém transformátoru způsobuje nelineární indukčnost, která může být popsána rovnicí

$$I_{\text{nlin}} = k_A \varphi + k_B \varphi^n,$$

kde typické hodnoty jsou $k_A = 1.9 \times 10^{-3}$, $k_B = 1.2 \times 10^{-20}$, $n = 11$. Tím vzniká množství nelineárních jevů jako např. amplitudová rezonance (tj. případ, kdy výstupní napětí

¹ <http://staff.vscht.cz/mat/Pavel.Pokorny>



je nemonotónní funkcí vstupního napětí), ohýbání rezonančních píků (které jsou přibližně symetrické pro lineární obvody), multistabilita (koexistence více stabilních řešení), asymetrické oscilace, oscilace s více píkы, kvaziperiodické a chaotické chování.

Tyto jevy jsou nebezpečné nejen z důvodu přepětí, ale mohou také ohrozit bezpečnostní obvody, což má za následek zbytečné odpojení sítě.

Dynamické systémy generované dvěma vektorovými poli a Baker-Campbell-Hausdorff formule

Adiabatické reaktory s periodickým střídáním směru toku se používají průmyslově pro oxidaci SO_2 a pro katalytické dospalování stop uhlovodíků ve výfukových plynech, protože jejich energetická účinnost podstatně převyšuje účinnost autotermálních reaktorů s rekuperativními výměníky tepla.

Pro dosažení bezpečného a ekologického provozu těchto reaktorů je nutná znalost jejich dynamického chování. Kompletní matematické modely zahrnují velké množství nelineárních parciálních diferenciálních rovnic s velkým množstvím parametrů, které jsou obtížně měřitelné.

Abychom porozuměli principům jejich dynamiky, používáme modely v podobě soustav obyčejných diferenciálních rovnic. Periodické střídání směru toku je modelováno střídáním vektorových polí $u, v: R^n \rightarrow R^n$, které operují na stavovém prostoru R^n . Tyto neautonomní po částech spojitě dynamické systémy (nazývané „blinking dynamical systems“ nebo „zig-zag“ dynamické systémy), vyšetřujeme jak analyticky tak numericky. Geometrická symetrie chemického reaktoru může být zobecněna na případ, kdy tato dvě vektorová pole u, v jsou svázána involucí G , tj. zobrazením, pro které platí $G^2 = 1$.

Podrobné numerické vyšetřování jak konzervativních („blinking vortex“), tak disipativ-

ních („blinking nodes“, „blinking cycles“ a „blinking Lorenz“) systémů ukazuje, že technika střídání může být použita pro inicializaci i pro kontrolu chaosu.

Pro nízké periody střídání může být dynamika přibližně popsána zprůměrovaným systémem. Zahrnutí členů vyšších řádů vede na známou Baker-Campbell-Hausdorff formuli

$$w = u + v + \frac{1}{2}[u, v] + \frac{1}{12}([u, [u, v]] - [v, [u, v]]) - \frac{1}{24}[u, [v, [u, v]]] + \dots,$$

která obsahuje Lieovy závorky dvou vektorových polí

$$[u, v] = Dv.u - Du.v,$$

kde Du znamená matici parciálních derivací a tečka znamená skalární součin matice a vektoru. K tomuto výsledku můžeme dojít různými způsoby. Jedním z nich je Taylorův rozvoj, druhým je použití matematické teorie Lieových grup a Lieových algeber. Pro použití druhého přístupu potřebujeme asociativní chování. To získáme zobecněním vektorových polí na diferenciální operátory působící na vhodné množině hladkých funkcí $\varphi: R^n \rightarrow R^n$ vztahem

$$\hat{u}(\varphi) = D\varphi.\vec{u}.$$

Používáme BCH formuli pro operátory a potom se vrátíme zpět k vektorovým polím využitím pozorování

$$\vec{u} = \hat{u} \text{ (identity).}$$

Analytické výsledky jsou v dobrém souladu s numerickými výpočty.

Excitabilní dynamické systémy

Klíčovou vlastností nervových a svalových buněk v živých organismech je excitabilita – schopnost vytvořit silnou odezvu na nadprahový vstupní signál, zatímco pro slabý (podprahový) vstupní signál zůstává buňka téměř necitlivá. Po excitaci prochází buňka krátkým obdobím refrakternosti – tj. stavem snížené citlivosti na další perturbace. Matematické modely biologických excitabilních buněk jsou vhodné nástroje pro studium dynamického chování při jednopulzní, periodické i kvaziperiodické perturbaci. Důležitou vlastností pro zpracování signálu biologickými buňkami je tzv. rotační číslo (anglicky firing ratio), tj. poměr počtu výstupních píků ku počtu vstupních perturbací během dlouhého časového období. Závislost rotačního čísla na amplitudě a periodě perturbace vytváří zajímavé matematické funkce, nazývané někdy „d’áblovo schodiště“.

Výsledky na tomto poli pomáhají porozumět dynamickému chování jak jednotlivých buněk, tak celých orgánů, a umožňují konstrukci účinných kardiostimulátorů.

Kontinuace

Mnoho úloh při matematickém studiu dynamických systémů vede na soustavu n algebraických rovnic pro $n + 1$ neznámých, které lze zapsat ve tvaru

$$f(x) = 0,$$

kde $x \in R^{n+1}$ a $f \in R^n$.

Kontinuace je numerická metoda dovolující nalézt řešení této rovnice v podobě jednorozměrné křivky v prostoru R^{n+1} .

Jako příklad uvažujme stacionární bod y_0 (který může být buď stabilní nebo nestabilní) soustavy obyčejných diferenciálních rovnic s jedním reálným parametrem p

$$\frac{dy}{dt} = f(y, p).$$

Stacionární bod y_0 je řešením rovnice

$$f(y_0, p) = 0.$$

Přístup „hrubou silou“ je řešit tuto rovnici pro jednotlivé hodnoty parametru p nezávisle na sobě.

Body $x = (y_0, p)$ budou (za obecných podmínek na funkci f) tvořit jednorozměrnou křivku v prostoru R^{n+1} . Tato křivka může vytvářet záhyby ve tvaru písmene S, čímž vzniká více řešení pro některé hodnoty parametru p . Kontinuace je vhodná metoda pro nalezení této křivky. Je to metoda typu prediktor-korektor. Je-li dán bod x_0 na křivce, můžeme předpovědět další bod $x_1 = x_0 + h \cdot u$, kde h je velikost kroku a u je jednotkový vektor v žádaném směru.

Jako prediktor můžeme použít vektor, který dostaneme jako rozdíl posledních dvou bodů. Potom použijeme korektor, abychom našli další bod x na křivce přesně. Příkladem korektoru může být soustava rovnic

$$\begin{aligned} f(x) &= 0 \\ (x - x_1) \cdot (x_1 - x_0) &= 0, \end{aligned}$$

kde tečka znamená skalární součin dvou vektorů v prostoru R^{n+1} . Druhá rovnice znamená, že hledáme korekci kolmou na predikci. Tyto korekční rovnice mohou být řešeny numericky, např. použitím Newtonovy metody.

Je výhodné nastavovat délku kroku podle složitosti řešení. Tu lze například zjistit z počtu iterací Newtonovy metody potřebného pro dosažení požadované přesnosti. Je-li počet iterací příliš malý, znamená to, že řešení je jednoduché, a můžeme krok zvětšit. Na druhé straně, je-li tento počet iterací příliš velký, je potřeba velikost kroku zmenšit.

Závěr

Ukázali jsme několik příkladů, kde numerické výpočty představují důležitou součást řešení problémů s přímými technologickými aplikacemi. Dostupnost výkonných výpočetních systémů je nezbytnou podmínkou pro další pokrok. V tomto kontextu je superpočítačové *META Centrum* Brno-Praha-Plzeň významným úspěchem v podpoře vědeckého výzkumu v České republice.

Poděkování

Tato práce je podporována granty GAČR 201/98/0220 a 201/94/111 (prof. Kubíček, VŠCHT Praha) a 102/95/1091 (doc. Tlustý, FEL ČVUT). Numerické výpočty byly prováděny v superpočítačovém centru Masarykovy univerzity v Brně a ve společném superpočítačovém centru IBM-VŠCHT-ČVUT.

Literatura

- [1] Doedel E., Wang X., Fairgrieve T.: AUTO — Software for Continuation and Bifurcation Problems in Ordinary Differential Equations, 1994. California Institute of Technology.
- [2] Khibnik A., Kuznetsov Y.A., Levitin V., Nikolaev E.V.: LOCBIF version 2 Interactive LOCal BIFurcation Analyzer.
- [3] Marek M., Schreiber I.: Chaotic Behavior of Deterministic Dissipative Systems, Cambridge University Press, Great Britain, 1991.
- [4] Seydel R.: Tutorial on Continuation; Int.J.Bif.Chaos Vol.1, No.1 (1991) 3–11
- [5] Niesen U., Kolios G., Eigenberger G.: Fixed-bed reactors with periodic flow reversal: experimental results for catalytic combustion; Catalysis Today **20**, 335–350 (1994).
- [6] Klíč, A., Řeháček, J.: On Systems Governed by Two Alternating Vector Fields. Appl. Math. **39**, 57–64 (1994).

Publikace s využitím *METACentra*

- [7] Pokorný P., Marek M.: Origin and Dimension of Strange Nonchaotic Attractors. World Scientific Series on Nonlinear Science E, Vol. 4 World Scientific Singapore (1994).
- [8] Pokorný P.: Detectability of Developed Chaos, poster. Conference Dynamics Days, Lyon, Francie, 28.6.–1.7.1995.
- [9] Pokorný P.; Initiation and Control of Chaos by Blinking — Methods, poster. International Conference on Nonlinear Dynamics, Chaotic and Complex Systems, 7.–12.11.1995, Zakopane, Poland.
- [10] Pokorný P.: Initiation and Control of Chaos by Blinking — Results, lecture. International Conference on Nonlinear Dynamics, Chaotic and Complex Systems, 7.–12.11.1995, Zakopane, Poland.
- [11] Pokorný P.; On Dynamical Systems Generated by Two Alternating Vector Fields, lecture. Conference Second International Conference on Difference Equations and Applications, 7.–11.8.1995, Veszprem, Hungary.
- [12] Řeháček J., Klíč A., Kubíček M., Pokorný P.: Modeling of flow reversal reactors, poster. Conference Dynamics Days, Arizona 8–11.1.1997.
- [13] Pokorný P.: On Dynamical Systems with Blinking, poster. Conference Euromech 2nd European Nonlinear Oscillations Conference Praha 9–13.9.1996.
- [14] Klíč A., Pokorný P.: On Dynamical Systems Generated by Two Alternating Vector Fields. Int. J. of Bif. and Chaos **6**, 2015–2030 (1996).
- [15] Pokorný P., Schreiber I., Marek M.: On the Route to Strangeness without Chaos in the Quasiperiodically Forced van der Pol Oscillator. Chaos, Solitons & Fractals **7**, (1996).

- [16] Řeháček J., Klíč A., Pokorný P.: Flow-reversal systems with fast switching, poster. 4th SIAM conference on applications of dynamical systems Snowbird, Utah, May 18–22, 1997.
- [17] Tlustý J., Marval V., Pokorný P.: Application of Non-linear Dynamics to the Study of the Behavior of Ferroresonant Power Systems, poster. ISH'97 — 10th International Symposium on High Voltage Engineering, Montreal 25.–29.8. 1997.
- [18] Pokorný P.: Nonchaotic Strange Attractors, poster. Conference Dynamics Days Edinburgh 28.6.–1.7.1998.
- [19] Pokorný P.: Blinking Dynamical Systems and Campbell-Baker-Hausdorff formula, lecture. Conference 9. International Colloquium on Differential Equations, Technical University (AONSU) Plovdiv Bulgaria 18–23.8.1998.
- [20] Pokorný P.: Dynamical Systems with Blinking. Conference Dynamics Days Edinburgh 28.6.–1.7.1998.
- [21] Pokorný P.: Dynamical Behavior of Chemical Reactors with Alternating Flow Direction, poster. Conference CHISA'98 23–28.8.1998 Prague.
- [22] Pokorný P.: Dynamical Systems with Blinking, poster. Conference Dynamics Days Edinburgh 28.6.–1.7.1998.
- [23] Pokorný P.: Nonlinear Dynamical Systems and Prediction, lecture. Conference Nostradamus Prediction Workshop Zlin 22–23.9.1998.
- [24] Pokorný P.: Detectability of Deterministic Dynamics, poster. Conference Dynamics Days Edinburgh 28.6.–1.7.1998.
- [25] Pokorný P.: Evaluation of Time Series from Chemical and Biological Dynamical Systems, poster. Conference CHISA'98 23–28.8.1998 Prague.
- [26] Pokorný P.: Excitable Dynamical Systems, poster. Conference Dynamics Days Edinburgh 28.6.–1.7.1998.
- [27] Pokorný P.: Evaluation of Time Series, lecture. Conference Dynamics Days Edinburgh 28.6.–1.7.1998.
- [28] Pokorný P.: Zig-Zag Dynamical Systems, lecture. Conference Dynamics Days 1999 Como Italy, Villa Olmo, Como 20–23 June 1999.

Předpověď vlastností molekul pomocí ab initio výpočtů

Lubomír Rulíšek

Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR
Flemingovo náměstí 2, 166 10 Praha 6

lubos@marilyn.uochb.cas.cz

Pravidelné mnohostěnné molekuly. Molekula P_{20} a její inklusní sloučeniny.

V této studii [1] jsme zkoumali možnost existence polyedrálních molekul složených pouze z jednoho chemického prvku, vycházejíce z geometrických vlastností pravidelných mnohostěnnů. Velmi nadějný kandidát – pravidelný dvanáctistěn – byl zvolen jako vhodný polyedrální strukturní vzor a fosfor jako vhodný prvek. Na molekule P_{20} byla provedena řada ab initio výpočtů na vysoké úrovni, včetně předpovědí kinetické a termodynamické stability, NBO (natural bond orbitals – přirozené vazebné orbitály) analýzy, vibrační analýzy a inkluze vybraných chemických elementů dovnitř molekulárního skeletu. Díky nalezeným stabilizujícím inklusním elementům, které mohou pomoci vytvořit stabilní inklusní sloučeniny a odhadnuté vysoké kinetické stability studované molekuly, otázka možné existence P_{20} byla zodpovězena kladně.

Studium interakcí biologicky významných funkčních skupin s přechodnými kovy.

Obě uvedené studie [2, 3] byly součástí širšího projektu zaměřeného na interakce biomolekul s přechodnými kovy, konkrétně na návrh kratších peptidových struktur selektivně vázajících vybrané přechodné kovy.

V první z nich [2] jsme se pokusili přiřadit každému z uvedených kationů (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a Hg^{2+}) preferovanou koordinační geometrii. Využili jsme k tomu údajů ze dvou zdrojů experimentálních dat: Proteinové Databanky a Cambridgeské strukturní databáze. V práci bylo počítačově analyzováno a posléze klasifikováno více než 100 metaloproteinů a 3000 menších komplexů přechodných kovů. Byla prozkoumána korelace mezi geometriemi krystalových struktur menších molekul a vazebných míst kovů v metaloproteinech. Rovněž byla vyhodnocena četnost aminokyselinových zbytků, přímo se účastnících vazby na kov (v metaloproteinech). Z provedených analýz vyplynulo, že oktaedrální uspořádání je preferováno kationty Co^{2+} a Ni^{2+} , tetraedrální Zn^{2+} , čtvercově planární Cu^{2+} ,

lineární Hg^{2+} , zatímco u Cd^{2+} nelze jednoznačně přiřadit koordinační geometrii, neboť oktaedrální a tetraedrální koordinační uspořádání jsou zastoupena s přibližně stejnou četností.

Ve další z uvedených prací [3] jsme teoreticky studovali modelové komplexy hydratovaných kationtů Zn^{2+} a Ni^{2+} , ve kterých jsme jednu vodu ze solvatační sféry kovu nahrazovali postupně metanolem, metanthiolem a amoniakem. Byla důkladně prozkoumána přesnost jednotlivých výpočetních metod, vliv báze atomových orbitalů a role, kterou hraje zvolená koordinační geometrie přechodného kovu. Bylo ukázáno, že DFT (density functional theory - teorie funkcionálu elektronové hustoty) výpočty dávají velmi přesné výsledky, avšak musí být použito báze alespoň na úrovni triple- ζ s polarizačními a difusními funkcemi. Vypočtená střední absolutní odchylka mezi DFT a QCISD(T) reakčními energiemi pro substituční reakce na centrálním atomu kovu je menší než $0.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Též bylo pozorováno, že vazebné délky mezi kovem a jeho ligandy a reakční energie monosubstituovaných hydratovaných komplexů přechodných kovů jsou silně závislé na počtu ligandů v první koordinační sféře a koordinační geometrii kovu. V práci byly diskutovány rozličné možnosti využití spolehlivých, přesných a relativně rychlých metod pro výpočty komplexů přechodných kovů. Též bylo zmíněno několik aplikací, orientovaných na interakce přechodných kovů s aminokyselinovými zbytky.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] L. Rulíšek, Z. Havlas, S. Heřmánek, J. Plešek: Regular polyhedral molecules. P_{20} and its inclusion compounds. *Can. J. Chem.* 76, 1274 (1998).
- [2] L. Rulíšek, J. Vondrášek: Coordination geometries of selected transition metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) in metalloproteins. *J. Inorg. Biochem.* 71, 115 (1998).
- [3] L. Rulíšek, Z. Havlas: Ab Initio Calculations of Monosubstituted (CH_3OH , CH_3SH , NH_3) Hydrated Ions of Zn^{2+} and Ni^{2+} . *J. Phys. Chem. A* 103, 1634 (1999).

Modelování vypínacího procesu tlakoplynového vypínače SF₆

Jan Sedláček

Katedra elektrických strojů a přístrojů, Fakulta elektrotechnická,
Západočeská univerzita

`jsedlace@kes.zcu.cz`

Popis řešeného problému

Tlakoplynový vypínač vvn s plynem SF₆ je složité technické zařízení, u kterého je požadována velmi vysoká spolehlivost (základní bezpečnostní prvek rozvodných sítí). Stále rostoucí přenášené výkony a parametry rozvodných sítí jsou příčinou jejich neustálého vývoje a optimalizace stávajících typů. K tomu jsou nezbytné dobré znalosti fyzikálních dějů probíhajících při vypínání uvnitř zhášecí komory. Během velmi krátké doby vypínacího pochodu (přibližně 30ms) dochází ve zhášecí komoře k interakci vysokotlakého vysokoteplotního plazmatu (elektrický oblouk s maximálním výkonem až 50 MW), proudění chladícího plynu (subsonické i transsonické) a elektrického pole (nehomogenní pole s povrchovými i volnými prostorovými náboji vysoké hustoty). Vzhledem k extrémní složitosti řešené problematiky, jsou v současnosti používány převážně zjednodušené modely, zachycující pouze určité intervaly vypínacího pochodu. V přípravě je i celkový model s implementací energetického zdroje - elektrického oblouku. Tyto modely jsou založeny zejména na výpočtech proudění plynu, ke kterým je využíván software FLUENT a prostředky Západočeského superpočítačového centra.

Návaznost problematiky na grantové projekty

Řešení projektu probíhalo v rámci grantových projektů GA ČR 102/98/0813 a FRVŠ 967/1998. Dále je pak projekt součástí Výzkumného záměru MSM230000009.

Publikace s využitím *META*Centra

- [1] Sedláček, J., Rais, M., Matas, R., Vostracký, Z.: Optimization of SF₆ circuit-breaker heating volume, proceedings UWB, Plzeň, 1998.
- [2] Sedláček, J.: Dynamic Characteristic of Breakdown Voltage of the HV SF₆ Circuit-Breaker, XIII. seminar on Physic of Switching Arc, Brno, 1998.

- [3] Sedláček, J., Vostracký, Z.: SF6 CIRCUIT-BREAKER (Gas Flow and Electric Field Analyses), výzkumná - technická zpráva, ZČU 1998.

Elektronová struktura a atomová konfigurace rozlehlých defektů v kovových materiálech

(COST Action P3 „Simulation of physical phenomena
in technological applications“)

Mojmír Šob

Ústav fyziky materiálu AV ČR
Žižkova 22, 616 62 Brno

mojmir@ipm.cz

Průběh a výsledky řešení projektu

Řada vlastností polykrystalických pevných látek je do značné míry určována vlastnostmi hranic zrn a jiných rozhraní (antifázová, mezifázová atd.). Všechna tato vnitřní rozhraní jsou poruchami trojrozměrného periodického uspořádání (ideální krystalové struktury) a jsou, přinejmenším v principu, nekonečná ve dvou rozměrech. Nazývají se proto také rozlehlými (extended) defekty. Vlastnosti těchto rozhraní závisí velmi silně na jejich struktuře. Studium vlastností a struktury rozlehlých defektů je jedním z hlavních směrů v současném materiálovém výzkumu.

Důležitý jev, který byl nalezen nedávno při studiu hranic zrn v čistých kovech a v intermetalických sloučeninách, spočívá ve vytváření metastabilních fází v oblasti rozhraní (rozlehlého defektu). Příkladem může být struktura 9R nalezená na hranicích zrn v Cu a Ag a struktura typu B19 ve slitině Ti-48 at. % Al. Ke studiu struktury rozlehlých defektů je tedy třeba také získat informace o možných metastabilních strukturách a o mřížkových transformacích, které je spojují.

Náš projekt se zabývá studiem metastabilních struktur, které vznikají při vysokých deformacích. Tyto deformace transformují původní strukturu dané látky na nové struktury s jinou symetrií a lze je většinou popsat jako jednoparametrické transformační dráhy.

Počítače *METACentra* byly využívány především pro výpočty elektronové struktury a totální energie čistých kovů a intermetalických sloučenin podél takových transformačních drah. Výpočty totální energie titanu podél tetragonální (bcc $\rightarrow$ fcc), trigonální (bcc $\rightarrow$ prostá kubická struktura $\rightarrow$ fcc) a hexagonální (bcc $\rightarrow$ hcp) transformační dráhy byly provedeny s použitím tří různých přístupů: (i) prvoprincipiální metodou přidružených rovinných vln se zahrnutím úplného krystalového potenciálu (FLAPW), (ii) nedávno vyvinutou metodou „bond-order“ potentials (BOP), a (iii) pomocí centrálního meziatomového potenciálu Finnisova-Sinclairova (FS) typu. Prvoprincipiální metoda FLAPW vychází ze základní

kvantové mechaniky (jedná se zde vlastně o řešení Schrödingerovy rovnice pro celou pevnou látku) a její výsledky slouží jako „etalon“ v posuzování použitelnosti přístupů (ii) a (iii), které nejsou zdaleka tak výpočetně náročné, a lze jich tedy použít k simulacím atomových konfigurací rozlehklých poruch krystalové mřížky, jako jsou hranice zrn, dislokace, antifázové hranice atd.

Výpočty ukazují, že BOP reprodukuje velmi dobře průběh totálních energií podél všech tří transformačních drah, a zahrnují tedy správně vliv úhlově závislých sil, které jsou zprostředkovány d-elektrony. Centrální meziatomové FS potenciály rovněž dobře reprodukuje totální energie podél tetragonální a trigonální deformační dráhy, ale nedokáží rozlišit fcc a hcp strukturu, které mají stejný počet atomů v první a druhé koordinační sféře a rozdíl jejich totálních energií je způsoben vlivem směrových vazeb. Získané výsledky jsou připravovány k publikaci.

Se stejným cílem jsme studovali změny totálních energií podél výše zmíněných transformačních drah v intermetalických sloučeninách NiAl a TiAl, které jsou bází nové třídy materiálů pro vysokoteplotní aplikace. V případě dvousložkových intermetalik je možno tetragonální transformační dráhu považovat za přechod od struktury B2 (CsCl) ke strukturám L1₀, trigonální dráhu od struktury B2 ke strukturám L1₁ (přičemž se přechází i přes strukturu B1 (NaCl)) a hexagonální dráhu od struktury B2 ke strukturám B19. Zde jsme prováděli výpočty pouze prvoprincipiální metodou FLAPW a s pomocí centrálních meziatomových FS potenciálů, neboť bond-order potenciály ještě nebyly pro tyto systémy zkonstruovány. Ukazuje se, že FS potenciály reprodukuje výsledky prvoprincipiálních výpočtů v NiAl velmi dobře, což znamená, že je lze s dostatečnou spolehlivostí použít k atomistickému modelování struktury mřížkových poruch v tomto materiálu. Vliv směrových vazeb je tedy v NiAl nepřilíš významný. V TiAl FS potenciály kvalitativně reprodukuje výsledky prvoprincipiálních výpočtů, ale opět nedokáží rozlišit struktury se stejným počtem atomů v první a druhé koordinační sféře (v tomto případě se jedná o strukturu L1₀ blízkou atomovým uspořádáním fcc mřížce a o strukturu B19 blízkou hcp mřížce). U TiAl lze tedy FS potenciály spolehlivě použít k atomistickému modelování pouze takových mřížkových poruch, kde se vzdálenosti prvních a druhých sousedů (poloměry koordinačních sfér) podstatně liší od poměrů v základní struktuře L1₀. Výsledky byly přijaty k publikaci [1].

Chování totální energie podél transformačních drah souvisí velmi úzce s anizotropií teoretické pevnosti v tahu. Tato anizotropie byla studována ve wolframu, mědi a intermetalické sloučenině NiAl s použitím prvoprincipiální metody FLAPW [2]. Ukazuje se, že existence nebo neexistence extrémů totální energie diktovaných symetrií má rozhodující vliv na hodnoty teoretických pevností. Velmi pěkným příkladem je právě sloučenina NiAl. Zde na tetragonální deformační dráze (odpovídající jednoosému namáhání ve směru [001], který je znám jako „hard single-crystal orientation“) je jedinou strukturou s vyšší symetrií základní stav B2, a závislost totální energie na deformaci je silně rostoucí. Na trigonální deformační dráze (odpovídající jednoosému namáhání ve směru [111]) se vyskytuje maximum totální energie diktované symetrií (pro strukturu B1). V důsledku jeho existence totální energie neroste podél této deformační dráhy tak rychle a pevnost materiálu pro tuto orientaci je menší. Podrobně jsou tyto aspekty diskutovány v práci [2].

Řada výše uvedených výsledků spolu s obecnějšími aspekty elektronové struktury a atomové konfigurace mřížkových poruch v kovových materiálech byla rovněž prezentována jak v pozvaných přednáškách [6] a [7] na 9th Int. Conf. on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials v Praze a 1998 Conference on Computational Physics: Modelling Collective Phenomena in Complex Systems v Granadě (přednáška [6] je publikována ve

sborníku konference [3]), tak i v dalších přednáškách [5, 8, 9].

Používané programy

- **Uživatелеm instalované programy:** Výpočty elektronických struktur ab initio FLAPW metodou byly realizovány za využití kódu programu WIEN97, který byl napsán na vídeňské Technické univerzitě. Odpovídající bibliografická reference je:
P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz: WIEN97, Vienna University of Technology 1997. (Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. **59** (1990), 399.)

Publikace s využitím *METACentra*

Publikace a práce přijaté nebo zaslané do tisku

- [1] V. Paidar, L.G. Wang, M. Šob, V. Vitek:
A study of the applicability of many-body central force potentials in NiAl and TiAl.
Modelling and Simulation in Mat. Sci. Eng. **7** (1999), 369–381.
- [2] M. Šob, L.G. Wang, V. Vitek:
The role of higher-symmetry phases in anisotropy of theoretical tensile strength of metals and intermetallics.
Phil. Mag. B **78** (1998), 653–658.
- [3] M. Šob, I. Turek, V. Vitek:
Application of surface ab initio methods to studies of electronic structure and atomic configuration of interfaces in metallic materials.
Proc. 9th Int. Conf. on Internal Interfaces and Boundaries, ed. by P. Lejček, V. Paidar, Materials Science Forum **294–296** (1999), 17–26.
- [4] M. Šob, M. Friák, L.G. Wang, V. Vitek:
Ab initio study of changes in magnetism of iron during the bcc-hcp phase transformation.
In: Multiscale Modeling of Materials, eds. V.V. Bulatov, T. Diaz de Rubia, R. Phillips, E. Kaxiras, N. Ghoniem, MRS Symposium Proc. vol. **538**, Materials Research Society, Pittsburgh 1999, pp. 523–527.

Přednášky na konferencích a pracovních setkáních

- [5] M. Šob, L.G. Wang, V. Vitek:
Stability and theoretical tensile strength in metals and intermetallics from first-principles electronic structure calculations.
9th Int. Conf. on Modern Materials and Technologies, Florencie, 14.–19.6. 1998.
- [6] M. Šob, I. Turek, V. Vitek:
Application of surface ab initio methods to studies of electronic structures and atomic configuration of interfaces in metallic materials (invited talk).

9th Int. Conf. on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, Prague, 6.–9.7. 1998.

- [7] M. Šob, I. Turek, V. Vitek:

Ab initio calculations of electronic structure of surfaces and interfaces in metallic materials (invited talk).

1998 Conference on Computational Physics: Modelling Collective Phenomena in Complex Systems, Granada, 2.–5.9. 1998.

- [8] M. Šob, I. Turek, V. Vitek:

First-principles and semiempirical TB-LMTO electronic structure calculations in perfect and imperfect solids.

30th Polish Seminar on Positron Annihilation, Jarnołtówek, Poland, 17.–21.9. 1998.

Jiné přednášky

- [9] M. Šob, I. Turek, V. Vitek:

Electronic and atomic structure of extended defects in metals by tight-binding approaches.

Universitat Politècnica de Catalunya, Departament de Matemàtica Aplicada III, Barcelona, 8.9. 1998.

Spolupracovníci

Dr. Ligen Wang

Ústav fyziky materiálu AV ČR
Žitkova 22, 616 62 Brno

Mgr. Martin Friák

Přírodovědecká fakulta MU
Kotlářská 2, 611 37 Brno

Interakce bází nukleových kyselin a struktura DNA

Jiří Šponer^{1,2} a Nad'a Špačková^{2,3}

¹ Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR
Dolejškova 3, 182 23 Praha

² Biofyzikální ústav AV ČR, Královopolská 135, 612 65 Brno

³ Katedra fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

{sponer,spackova}@ibp.cz

Jednou z nejvýznamnějších biomolekul je molekula deoxyribonukleové kyseliny (DNA). Tato molekula je velmi variabilní, což je nezbytné pro její funkci v biologických systémech. Z hlediska prostorového uspořádání DNA jsou nejdůležitější dvojšroubovicové struktury. Dvojšroubovice se může vyskytovat v několika různých formách, jakými jsou B-DNA, A-DNA nebo Z-DNA, a její struktura je výrazně závislá na sekvenci bází. DNA se může vyskytovat také v mnoha dalších formách, jakými jsou triplexy, kvadruplexy, vlásenky, zipy atd., které mohou mít specifické funkce v biologických a biochemických procesech.

Mezi nejvýznamnější faktory, které určují strukturu a dynamiku molekul DNA, patří vodíkové vazby a vertikální interakce mezi bázemi nukleových kyselin. Nedávné pokroky v oblasti počítačové chemie poprvé umožnily nalézt fyzikálně správný popis těchto interakcí. Kvantově chemické výpočty ab initio prováděné od roku 1994 převážně v naší laboratoři na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského v Praze, umožnily realistický popis vodíkových vazeb a vertikálních interakcí bází nukleových kyselin [1, 2]). Studie zabývající se komplexy párů bází a kationtů kovů poprvé ukázaly, že molekulární interakce v těchto systémech nejsou aditivní [3]. Kvalita a spolehlivost výpočtů ab initio se zahrnutím elektronové korelace může být porovnána s experimentálními výsledky získanými v plynné fázi. Narozdíl od experimentu však teoretické výpočetní metody mohou být použity na mnohem širší okruh molekul a interakcí. Jedním z největších přínosů naší práce je verifikace empirických potenciálů používaných v molekulovém modelování. Ukázali jsme [4], že v současnosti používané silové pole [5], které je součástí programového balíku AMBER, umožňuje velmi konzistentní a realistický popis interakcí bází nukleových kyselin (výjimku tvoří interakce mezi bázemi a kovovými kationty). Proto mohou být metody simulace pomocí molekulové dynamiky nebo jiné metody založené na empirických potenciálech s výhodou použity při studiu vlivu interakcí v DNA na její strukturu a dynamiku. Význam výsledků získaných pomocí spolehlivých empirických metod plyne též z omezení kladených na kvantově chemické metody, které neumožňují studium reálných systémů (rozhodujícím kritériem je velikost systému a přítomnost solventu).

Metoda simulace hydratovaných oligonukleotidů pomocí molekulové dynamiky představuje slibovaný nástroj pro zkoumání mnoha aspektů interakcí mezi nukleotidy v reálném prostředí. Ještě nedávno byla spolehlivost těchto metod značně limitována nízkým výkonem výpočetní techniky a nepřesnostmi silových polí. Avšak v současné době došlo k výraznému zdokonalení simulačních technik, které nyní představují důležitý nástroj pro studium struktury a dynamiky nukleových kyselin na úrovni jednotlivých atomů. Implementace Ewaldovy metody (particle mesh Ewald – PME) pro výpočet dalekodosahových elektrostatických interakcí v letech 1995–1996 je jedním z největších úspěchů v oblasti počítačové molekulární biologie v posledním desetiletí [6]. Metoda PME byla úspěšně zavedena i v naší laboratoři a byla použita pro analýzu strukturních a dynamických vlastností neobvyklých čtyřřetězcových forem DNA, jakými jsou čtyřřetězcová částečně protonizovaná interkalovaná i-DNA a paralelní či antiparalelní guaninové kvadruplexy [7, 19].

Od roku 1995 byla významná část našich kvantově chemických a později také molekulárně dynamických studií prováděna na superpočítači SGI v Superpočítačovém centru v Brně. Ačkoliv máme přístup také k výkonným počítačům v zahraničí, velmi oceňujeme vynikající možnosti Superpočítačového centra Brno, zvláště jeho podporu náročným výpočtům, které provádíme. V mnoha případech jsme díky tomuto centru mohli provést unikátní výpočty, které jsme nebyli schopni provést na ostatních námi dostupných strojích.

Jedná se například o referenční kvantově chemické výpočty vodíkových vazeb, vertikálních interakcí a neplanarity exocyklických aminoskupin. Tyto výpočty byly provedeny pomocí mimořádně náročné metody CCSD(T) [8, 9, 10], která patří mezi nejpřesnější metody *ab initio*. Jedním z nejdůležitějších výsledků našich studií je zjištění, že Moellerova-Plessetova metoda druhého řádu (MP2) přeceňuje vertikální interakce mezi aromatickými systémy, zatímco pro ostatní interakce poskytují MP2 i CCSD(T) naprosto stejné výsledky.

V Brně byly také provedeny první gradientové optimalizace pomocí MP2 pro vertikálně uspořádané dimery bází nukleových kyselin [14]. Důkladně byly analyzovány vertikální interakce mezi bázemi a získaná kvantově chemická data byla použita pro srovnání s výsledky metod založených na empirických potenciálech [13, 13, 18].

Výpočetní kapacitu centra jsme dále využili při počítačově náročných výpočtech interakcí mezi kationty kovů a páry bází nukleových kyselin [11, 16, 17, 20]. Studie komplexů obsahujících kationt kovu metodami kvantové chemie má velký význam z toho důvodu, že tyto komplexy nemohou být řádně popsány pomocí empirických potenciálů. Výpočty nám umožnily vysvětlit systematické rozdíly mezi skupinami kationtů zinku a hořčíku a porozumět, jakým způsobem interakce s iontem ovlivňuje stabilitu standardních i nestandardních párů bází nukleových kyselin.

Kromě kvantově chemických výpočtů jsme provedli také řadu dlouhých simulací pomocí molekulové dynamiky. Jako první jsme použili metodu PME pro výpočty na čtyřřetězcových strukturách i-DNA [15] a G-DNA [19]. Naše práce lze zařadit mezi nejrozsáhlejší studie, které se zabývají hydratovanými nukleovými kyselinami a které odhalují nové pohledy na molekulární interakce v neobvyklých formách DNA. Jedním z příkladů je schopnost tvorby stabilních trojdimenzionálních struktur s repulzivní vertikální interakcí mezi bázemi. Dalším zajímavým výsledkem je charakteristika vlivu kationtů na stabilitu guaninových kvadruplexů a návrh alternativní topologie těchto struktur.

Literatura

- [1] Šponer et al., *J. Biomol. Struct. Dyn.* 14, 1996, 117.

- [2] Šponer, Hobza, Encyclopedia of Computational Chemistry, P.vR. Schleyer, Ed. in Chief, John Wiley and Sons, Chichester, 1998, p. 777.
- [3] Šponer et al., J. Phys. Chem. A 102, 1998, 6921.
- [4] Hobza et al, J. Comput. Chem. 18, 1997, 1136.
- [5] Cornell et al. J. Am. Chem. Soc. 117, 1995, 5179.
- [6] Auffinger, Westhof, Curr. Opin. Struct. Biol. 8, 1998, 227.
- [7] Špačková et al, J. Am Chem. Soc. 120, 1998, 6147.

Publikace s využitím *METACentra*

- [8] O. Bludský, J. Šponer, J. Leszczynski, V. Špirko, P. Hobza: Amino groups in nucleic acid bases, aniline, aminopyridines and aminotriazine are nonplanar: Results of correlated ab initio quantum chemical calculations and anharmonic analysis of the aniline inversion motion. Journal of Chemical Physics 105, 1996, 11042–11050.
- [9] P. Hobza, J. Šponer: MP2 and CCSD(T) calculations on H-bonded and stacked formamide...formamide and formamidine...formamidine dimers. Journal of Molecular Structure (THEOCHEM) 388, 1996, 115–120.
- [10] J. Šponer, P. Hobza: MP2 and CCSD(T) study on hydrogen bonding, aromatic stacking and nonaromatic stacking. Chemical Physics Letters 267, 1997, 263–270.
- [11] J. Šponer, J.V. Burda, P. Mejzlík, J. Leszczynski, P. Hobza: Hydrogen-bonded trimers of DNA bases and their interaction with metal cations: Ab initio quantum-chemical and empirical potential study. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics 14, 1997, 613–629.
- [12] P. Hobza, M. Kabeláč, J. Šponer, P. Mejzlík, J. Vondráček: Performance of empirical potentials (AMBER, CFF95, CVFF, CHARMM, OPLS, POLTEV), semiempirical quantum chemical methods (AM1, MNDO/M, PM3) and ab initio Hartree-Fock method for interaction of DNA bases. Comparison with nonempirical beyond-Hartree-Fock results. Journal of Computational Chemistry 18, 1997, 1136–1150.
- [13] J. Šponer, H.A. Gabb, J. Leszczynski, P. Hobza: Base-base and deoxyribose-base stacking interactions in B-DNA and Z-DNA. A quantum-chemical study. Biophysical Journal 73, 1997, 76–87.
- [14] P. Hobza, J. Šponer: Significant structural deformations of nucleic acid bases in stacked base pairs: an ab initio study beyond Hartree-Fock. Chemical Physics Letters 288, 1998, 7–14.
- [15] N. Špačková, I. Berger, M. Egli, J. Šponer: Molecular dynamics of four-stranded intercalated hemiprotonated i-DNA. Stable trajectories on a nanosecond scale. Journal of the American Chemical Society 120, 1998, 6147–6151.

- [16] J. Šponer, J.V. Burda, M. Sabat, J. Leszczynski, P. Hobza: Interaction between the guanine-cytosine Watson-Crick DNA base pair and hydrated group IIa (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) and group IIb (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) metal cations. *Journal of Physical Chemistry A* 102, 1998, 5951–5957.
- [17] J. Šponer, M. Sabat, J.V. Burda, A.M. Doody, J. Leszczynski, P. Hobza: Stabilization of the purine purine pyrimidine DNA base triplets by divalent metal cations. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* 16, 1998, 139–144.
- [18] J. Florián, J. Šponer, A. Warshel: Thermodynamic parameters for stacking and hydrogen bonding of nucleic acid bases in aqueous solution: ab initio/Langevine dipole study. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 1999, 884–892.
- [19] N. Špačková, I. Berger, J. Šponer: Nanosecond molecular dynamics simulations of parallel and antiparallel guanine quadruplex molecules. *Journal of the American Chemical Society* 121, 1999, 5519–5534.
- [20] J. Šponer, M. Sabat, J.V. Burda, J. Leszczynski, P. Hobza: Interaction of the adenine-thymine Watson-Crick and adenine-adenine reverse-Hoogsteen DNA base pairs with hydrated group IIa (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) and group IIb (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) metal cations. Absence of the base pair stabilization by metal-induced polarization effects. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 1999, v tisku.

Studium konformačních a elektronových vlastností lineárních konjugovaných polymerních látek

Petr Toman

Ústav makromolekulární chemie, AV ČR
Heyrovského náměstí 2,
162 06 Praha 6

toman@imc.cas.cz

Úvod

Konjugované polymery na rozdíl od ostatních polymerů vykazují zajímavé optické a elektrické vlastnosti vyplývající z jejich chemické struktury.

Podle typu konjugace se rozlišují dva typy konjugovaných polymerů. V případě π -konjugovaných polymerů sp_2 p_z hybridizace čtyř valenčních elektronů atomů uhlíku formálně vede k jednomu nespárovanému elektronu na každém atomu uhlíku. Typickým znakem π -konjugovaných polymerů jsou střídající se jednoduché a dvojné vazby. Toto uspořádání vede k rozsáhlé delokalizaci vazebných a antivazebných molekulárních orbitalů podél řetězce. Překryv elektronových orbitalů atomů jednotlivých opakovacích jednotek způsobuje štěpení elektronových hladin a formování valenčního a vodivostního pásu podobně jako v případě anorganických polovodičů.

V polysilanech překryv sp_3 orbitalů sousedních atomů křemíku vede k vytvoření σ -vazeb. Avšak hybridizované orbitály lokalizované na stejném atomu se také překrývají. Delokalizace molekulárních orbitalů podél řetězce (σ -konjugace) je pak určena poměrem překryvových integrálů mezi hybridizovanými orbitály lokalizovanými na stejném atomu a lokalizovanými na sousedních atomech. Je-li tento poměr blízký jedné, je delokalizace ideální.

Poly(fenylenvinylem)

Vědecký zájem o poly(fenylenvinylem) (PPV) a jeho deriváty je spojen především s výzkumem elektroluminiscence. Cílem je vyvinout a zdokonalit polymerní luminiscenční diodu (LED) a jiné moderní optoelektronické prvky.

Model elektroluminiscence v polymerech je založen na kvazičásticových konformačních defektech – polaronech, excitonech a bipolaronech.

Tyto konformační defekty byly zkoumány pomocí kvantově mechanických metod na fenylenevinylenech oligomerech (PVO) sestávajících ze 4 až 12 opakovacích jednotek. Konformace byly určeny minimalizací celkové Hartreeho-Fockovy (HF) energie spočtené

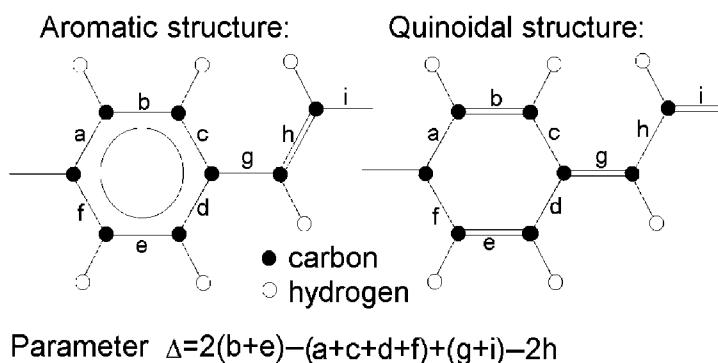
v bázi 3–21G. V případě excitovaných stavů byla HF metoda kombinována s metodou CI-Singles. Byly optimalizovány všechny stupně volnosti (souřadnice atomů).

Aromatický a chinoický charakter PVO konformace

Řetězec oligomeru bez defektu má aromatickou strukturu. V oblasti defektu (polaronu, bipolaronu, excitonu) se konformace PVO mění na chinoickou. Pro popis této změny byl definován parametr Δ popisující alternaci délek vazeb (viz obr. 1). Kladná hodnota parametru Δ (0.235 Å pro HF/3–21G metodu) odpovídá aromatické struktuře, záporná hodnota struktury chinoické.

Výsledky pro oligomery (bez defektu a s jednotlivými defekty) sestávající z 8 monomerních jednotek jsou znázorněny na obr. 2.

Exciton a bipolaron jsou rozloženy přes celý oligomer. Naopak rozsah polaronu je jen asi 4 monomerní jednotky. Zbytek oligomeru si ponechává aromatickou strukturu.



Obr. 1: Dvě struktury monomerní jednotky PPV a definice parametru Δ pomocí délek vazeb a to i .

Infračervená vibrační spektra PVO

Nalezení rovnovážných konformací PVO umožnilo určit vibrační přechody. Všechny uvedené HF a CI-Singles vibrační frekvence jsou škálovány jednotným škálovacím faktorem 0,89.

Infračervené (IR) frekvence oligomeru bez defektu byly spočteny také metodou B3LYP/3-21G. V tomto případě byl použit škálovací faktor 0,96.

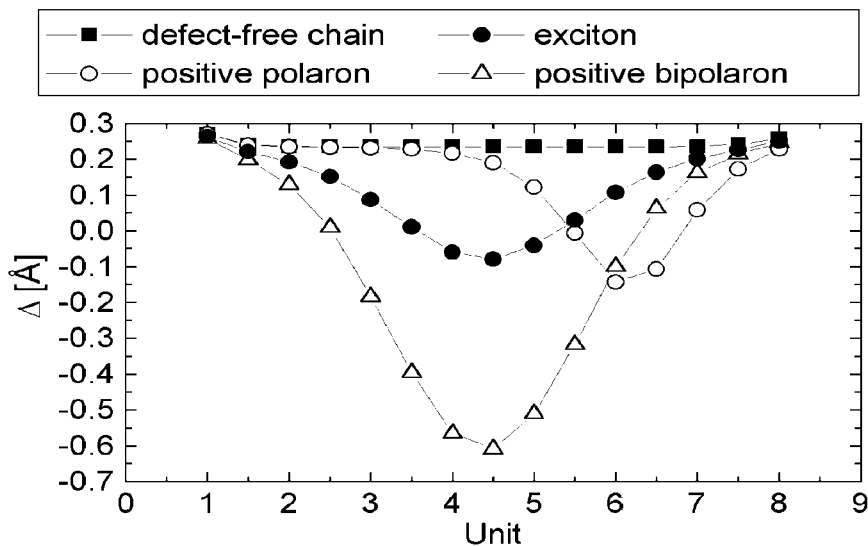
Porovnání teoretického spektra PVO bez defektu (4 opakovací jednotky) s experimentálním spektrem PPV je v tabulce 1. Typy vibrací fenylenových kruhů jsou označeny pomocí Wilsonovy notace pro *para*-deriváty benzenu.

Teoretické HF frekvence přechodů No. 1, 7, 8 a 9 (viz tabulka 1) jsou v dobré shodě s experimentálními. HF frekvence mimorovinných deformačních vibrací No. 3, 5 a 6 jsou asi o 30–40 cm⁻¹ vyšší než experimentální hodnoty. Naopak, vypočtené C–H valenční přechody No. 10, 11, 12 a 13 jsou posunuty do nižších frekvencí. Všechny B3LYP frekvence jsou ve velmi dobré shodě s experimentem.

Teoretické IR spektrum PVO s excitonem (4 opakovací jednotky) obsahuje podobné přechody jako spektrum PVO bez defektu, avšak frekvence některých přechodů jsou slabě

No.	HF f [cm ⁻¹]	B3LYP f [cm ⁻¹]	Exper. (polymer) f [cm ⁻¹]	Typ vibrace	Označení podle Wilsona
1	561	538	557	mimorovinná deformace fenylenového kruhu	16b
2	710	693	–	mimorovinná deformace fenyle- nového kruhu na konci řetězce	–
3	876	828	837	fenylenová C–H mimorovinná deformační	11
4	980	915	–	C–H mimorovinná deformační vinylenu na konci řetězce	–
5	994	952	965	vinylenová i fenylenová C–H mimorovinná deformační	10b
6	998	959	965	vinylenová i fenylenová C–H mimorovinná deformační	10b
7	1308	1324	1334	vinylenová i fenylenová C–H rovinná deformační	smíšená
8	1415	1417	1423	C–C kruhu valenční	19b
9	1507	1501	1517	C–C kruhu valenční	19a
10	2975	3040	3024	vinylenová C–H valenční	–
11	2979	3055	3047	fenylenová C–H valenční	13
12	2981	3055	3047	fenylenová C–H valenční	13
13	3012	3080	3076	fenylenová C–H valenční	20b

Tab. 1: Srovnání teoretických vibračních frekvencí PVO bez defektu (4 opakovací jednotky) a experimentálních frekvencí PPV.



Obr. 2: Změna charakteru řetězce v oblasti defektu, oligomery obsahující 8 opakovacích jednotek. Parametr Δ byl určen metodou HF/3-21G (CI-Singles pro exciton, ROHF pro polaron).

posunuty a IR intenzity jsou jiné. Mimorovinné deformační vibrace No. 3, 5 a 6 (viz tabulka 1) jsou posunuty až o 40 cm^{-1} níže. Valenční vibrace C–C kruhů a fenylenevé C–H valenční vibrace mají téměř stejné frekvence jako vibrace spočtené pro PVO bez defektu. Výrazná valenční vibrace C–C kruhu (8a podle Wilsona) se objevila při 1569 cm^{-1} . Její experimentální frekvence je 1594 cm^{-1} . Vinylenová C–H valenční vibrace No. 10 je v excitonovém spektru výrazně nižší.

Teoretické vibrační spektrum PVO s polaronem a bipolaronem obsahuje mnoho silných rovinných přechodů mezi 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . Většina z nich odpovídá rovinným C–H deformačním vibracím smíšeným s rovinnými vibracemi fenylenevých kruhů.

Poly(organosilany)

Při popisu transportu náboje a luminiscence v σ -konjugovaných polymerech hrají kvazi-částicové konformační defekty podobnou roli jako v případě π -konjugovaných polymerů. Avšak ve srovnání s π -konjugovanými polymery je v současnosti pro σ -konjugované polymery k dispozici mnohem méně teoretických, jakož i experimentálních poznatků.

Nesubstituované oligosilany

Konformace oligomerů s kladným a záporným polaronem (čtyři, šest a osm monomerních jednotek) byly optimalizovány pomocí metod ROHF, UHF a B3LYP v bázi 3-21G^(*). Konformace oligomerů s excitonem byly určeny pomocí ab initio CI-Singles metody se stejnou bází.

Hartreeho-Fockova metoda i metoda B3LYP shodně předpovídají výrazné natažení řetězce pro záporný polaron ve srovnání s řetězcem bez defektu a naopak jeho smrštění pro

Defekt	Polysilan	Délka Si–Si vazby [Å]			Vazebný úhel [°]	Metoda
bez defektu	nesubst.	2.334	2.336	2.334	111.8	B3LYP
	subst.	2.356	2.350	2.356	113.2	B3LYP
kladný polaron	nesubst.	2.413	2.383	2.413	95.7	B3LYP
	subst.	2.429	2.382	2.429	103.8	B3LYP
záporný polaron	nesubst.	2.400	2.478	2.400	137.8	B3LYP
	subst.	2.351	2.405	2.351	110.7	B3LYP
bez defektu	nesubst.	2.344	2.348	2.344	111.7	HF
	subst.	2.366	2.363	2.366	113.9	HF
exciton	nesubst.	2.371	2.642	2.371	148.7	CIS
	subst.	2.447	2.502	2.447	91.2	CIS

Tab. 2: Srovnání délek Si–Si vazeb a vazebných úhlů Si–Si–Si v oligo(methyl-fenylsilanu) a nesubstituovaném oligosilanu pro jednotlivé kvazičásticové defekty.

kladný polaron. Prostřední Si–Si vazba je u konformací s polaronem určených metodami ROHF a UHF velmi prodloužena. Taková vazba by se mohla lehce štěpit a konformace by byla velmi nestabilní. B3LYP konformace jsou stabilnější a pravděpodobně také realističtější.

Kvazičástice v oligo(methyl-fenylsilanu)

Konformace tetrameru bez defektu a tetramerů s kladným a záporným polaronem a s excitonem byly určeny metodou B3LYP/3-21G^(*).

V tabulce 2 jsou porovnány délky Si–Si vazeb a vazebné Si–Si–Si úhly v oligo(methyl-fenylsilanu) a nesubstituovaném oligosilanu pro jednotlivé kvazičásticové defekty. Lze pozorovat velmi výrazný vliv substituentů na konformace záporného polaronu a excitonu. V obou případech se vlivem substituentu výrazně zkracuje délka prostřední Si–Si vazby a zmenšují se vazebné úhly mezi atomy křemíku. Naopak vliv substituentů na konformace s kladným polaronem je malý.

Shrnutí

Využitím superpočítačů *METACentra* byly dosaženy tyto hlavní výsledky:

1. Poly(fenylenvinylen)

- Konformace kvazičásticových konformačních defektů (polaronu, bipolaronu a excitonu) poly(fenylenvinyleny) byly určeny ab initio na úrovni HF/3-21G. K jejich popisu byl definován parametr charakterizující alternaci vazeb – změnu aromatického charakteru konformace na chinoický.
- Infračervená vibrační spektra byla určena metodou HF/3-21G pro jednotlivé konformační defekty a různé délky oligomerů. Pro oligomer bez defektu byly výsledky zpřesněny metodou B3LYP/3-21G. Tyto výsledky jsou ve velmi dobré shodě s experimentem. Na základě normálních módů byly přiřazeny typy vibrací.

2. Polysilany

- Byly popsány konformace kvazičásticových defektů (kladného a záporného polaronu a excitonu) polysilanu. Pro polarony byly porovnány výsledky metod ROHF, UHF a B3LYP.
- Metodou B3LYP byly určeny konformace kladného a záporného polaronu na tetrameru methyl-fenylsilanu. Metodou HF v kombinaci s CIS byly určeny konformace excitonu na tomtéž oligomeru. Výsledky byly porovnány s výsledky pro nesubstituovaný polysilan.
- Byla určena infračervená vibrační spektra oligo(methyl-fenylsilanu) a některých dalších poly(organosilanů).

Probíhající a plánovaný výzkum

1. Oligo(methyl-fenylsilan)

Jsou studovány konformační defekty oligomerů sestávajících z 6–10 opakovacích jednotek. Tyto oligomery by měly být dostatečně dlouhé na to, aby mohly modelovat konformační defekty na polymeru. Pokračuje studium IR spekter. Pro získání přesnějších výsledků se používají větší báze atomových orbitalů. Budou studovány změny pásové struktury jednoelektronových hladin při vzniku kvazičásticových defektů. Elektrické a optické vlastnosti poly(organosilanů), jako například vysoký kvantový výtěžek, vysoká pohyblivost nosičů náboje, luminiscence a optická nelinearita, mohou být využity ke konstrukci nových optoelektronických prvků.

2. Ftalocyaniny

Vedle konjugovaných oligomerů jsou zkoumány také ftalocyaniny. Konformace ftalocyaninů (jak bez kovu, tak i s kovem) jsou počítány pomocí DFT metod s použitím nestandardníchází. Pozornost se věnuje změnám IR spekter spojeným s oxidací ftalocyaninu. Tento problém je zajímavý z hlediska nově navrženého typu supravodivosti založené na interakci π a d elektronů, která může vést k vytvoření polaronového vodivostního pásu v blízkosti Fermiho hladiny.

Poděkování

Kromě projektu *METACentrum* je tento výzkum podporován také projektem Grantové agentury České republiky číslo 203/99/P009 nazvaným „Sigma a pi konjugované polymery: elektronová struktura, molekulární morfologie, kvazičásticové defekty řetězce, injekce náboje. Teorie a experiment.“, projektem Grantové agentury akademie věd České republiky číslo A1050901 nazvaným „Proudový modulátor založený na molekulárním vodiči s bočními fotochromnými skupinami“ a projektem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy číslo ME 270 nazvaným „Molekulární vědy: Procesy přenosu elektronu, protonu a výměny energie v plynech a v kondensovaném stavu. Část (C): Elektronové procesy v molekulárních materiálech.“.

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] J. Pospíšil, J. Honskus, J. Fährich, P. Hlídaek, P. Toman: Optical and electrical properties of poly(p-phenylene vinylene) light emitting diodes *J. Lumin.* **72–74**, 522–523 (1997).
- [2] P. Toman, L. Skála, J. Pospíšil: Conformational properties of poly(p-phenylene vinylene) *Czech. J. Phys.* **48(4)**, 507–511 (1998).
- [3] P. Toman, L. Skála, J. Pospíšil: Quantum mechanical calculations of electronic-conformational defects in phenylene vinylene oligomers *Vacuum* **50(1–2)**, 223–226 (1998).
- [4] P. Toman, L. Skála, J. Pospíšil: Conformational properties of quasiparticles in poly(p-phenylene vinylene) *Adv. Mater. Opt. Electron.* **8**, 111–119 (1998).
- [5] P. Toman, L. Skála, J. Pospíšil: Quantum Mechanical Study of the Quasiparticles in poly(p-phenylene vinylene) *Bulletin de la Société des Sciences et des Lettres de Łódź* **49**, 55–64 (1999).
- [6] P. Toman: Quasiparticles in σ -conjugated polymers *Synth. Metals* (v tisku).

Příspěvky na konferencích

- [7] Emil-Warburg-Symposium, Electro-Optical Properties of Polymers and Related Subjects:
J. Pospíšil, P. Toman: Conjugated Polymers (based on PPV) and their Electronic Structure, April 1996, Bayreuth, Germany.
- [8] 5th Trilateral Conference on Contemporary Problems of Quantum Chemistry:
P. Toman: Conformational properties of quasiparticles in poly(p-phenylene vinylene), February 1998, Jena, Germany.
- [9] 2nd Korean-Czech Joint Symposium on Macromolecular Chemistry:
P. Toman: Quantum Mechanical Study of Quasiparticle Conformational Defects in Oligo(phenylene vinylene), December 1998, Prague, Czech Republic.

Postery

- [10] NATO ARW Electrical and Related Properties of Organic Solids:
J. Pospíšil, J. Honskus, J. Fährich, P. Hlídaek, P. Toman: Electroluminescent Behaviour of PPV Layer. Experiment and Quantum Mechanical Calculations., June 1996, Polanica Zdroj, Poland.
- [11] International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter:
J. Pospíšil, J. Honskus, J. Fährich, P. Hlídaek, P. Toman: Optical and electrical properties of poly(p-phenylene vinylene) light emitting diodes, August 1996, Prague, Czech Republic.

- [12] Dynamical Processes in Condensed Molecular Systems:
P. Toman, L. Skala, J. Pospíšil: Quantum Mechanical Calculations of Electronic and Conformational Properties of Conjugated Oligomers, May 1997, Prague, Czech Republic.
- [13] Polymers for Advanced Technologies:
P. Toman, L. Skala, J. Pospíšil: Quantum Mechanical Study of the Quasiparticle Conformational Defects in the Conjugated Polymers, September 1997, Leipzig, Germany.
- [14] Electronic Properties of Metal/non-metal Microsystems:
P. Toman, L. Skala, J. Pospíšil: Quantum Mechanical Calculations of Electronic-conformational Defects in Phenylene-vinylene Oligomers, September 1997, Prague, Czech Republic.

Kvantově chemické výpočty NMR parametrů

Jaromír Toušek

Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita
Kotlářská 2, 611 37 Brno

`tousek@chemi.muni.cz`

Tato práce je prováděna ve spolupráci s Laboratoří struktury a dynamiky biomolekul (LSD-Bio) a LF MU v Brně. Předmětem našeho studia jsou především kvartérní benzo[c]fenantridinové alkaloidy, které se hojně vyskytují v čeledích *Papaveraceae*, *Fumariaceae* a *Rutaceae*. Tyto látky vykazují řadu biologických účinků, např. antimikrobiální, protizánětlivý, antimykotický, inhibují řadu enzymů.

Cílem této práce je výpočet chemických posunů (stínících konstant) případně štěpících konstant studovaných látek. Vypočtené hodnoty jsou dále porovnávány s experimentálními daty a slouží k jejich lepší interpretaci. Vzhledem k tomu, že se ve většině případů studovaná látka může nacházet ve více konformacích, předchází výpočtům NMR parametrů konformační analýza.

Konformační analýza (a výpočet energie jednotlivých konformerů) je vzhledem k velikosti studovaných molekul prováděna pomocí semiempirických kvantově chemických metod (především AM1). K těmto výpočtům je používán program Gaussian 94. Chemické posuny příp. štěpící konstanty jsou počítány DFT přístupem metodami GIAO nebo IGLO. K těmto výpočtům jsou používány programy Gaussian 94 (výpočty chemických posunů metodou GIAO) nebo deMon (výpočty chemických posunů a štěpících konstant metodou IGLO).

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] R. Marek, J. Toušek, L. Králík, J. Dostál and V. Sklenář: Conformational Study of C2 Symmetrical Benzo[c]phenanthridine Alkaloid Derivatives. *Chem. Lett.* 1997, 369.
- [2] R. Marek, I. Šťastná, J. Toušek, J. Marek and M. Potáček: Homoallenylazines — Intermolecular “Criss-Cross” Addition Substrates. Synthesis, Structure and Conformational Study. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 106, 645–649(1997).
- [3] J. Dostál, J. Slavík, M. Potáček, R. Marek, O. Humpa, V. Sklenář, J. Toušek, E. de Hoffman, and R. Rozenberg: Structural Studies of Chelirubine and Chelilutine Free Bases. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 1045–1055 (1998).
- [4] R. Marek, J. Toušek, J. Dostál, J. Slavík, R. Dommissé and V. Sklenář: ¹H and ¹³C NMR Study of Quaternary Benzo[c]phenanthridine Alkaloids. *Magn. Reson. Chem.* in press.

Využívání počítačového *METACentra* pracovníky Katedry fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze

Karel Procházka, Zuzana Limpouchová, Marta Pacovská, Tereza Vrbová,
David Viduna, Karel Jelínek, Jiří Fišer a Filip Uhlík¹

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecká fakulta UK, Albertov 6
128 43 Praha 2, Česká republika

`prochaz@natur.cuni.cz`

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze (KFMCh PřF UK) využívá intenzivně výpočetních možností, které poskytuje *METACentrum*. Jedná se zejména o dvě pracovní skupiny, fyzikální chemie polymerů a teoretické a kvantové chemie.

Skupina fyzikální chemie polymerů

prof. RNDr. Karel Procházka, DrSc.

Výzkumná skupina Prof. Dr. Karla Procházky, DrSc., zahrnující nejen pracovníky z Katedry fyzikální a makromolekulární chemie (zejména Ing. Zuzana Limpouchová, CSc, RNDr. Marta Pacovská, Mgr. David Viduna, Karel Jelínek), ale i z Laboratoře speciálních polymerů při KFMCh na PřF UK v Praze (např. Mgr. Tereza Vrbová, Ph.D.), se dlouhodobě zabývá studiem asociačních procesů v polymerních soustavách. Asociační procesy jsou studovány jednak experimentálně, jednak teoreticky a velmi intenzivně též pomocí počítačových simulací. Na řešení dané tematiky získala skupina řadu grantů. Většina počítačových simulací byla a je i nadále prováděna na superpočítačích v *METACentru*.

V období posledních pěti let, tj. od vzniku *METACentra*, byly pomocí počítačových simulací studovány konformace polymerních řetězců v hustém a geometricky omezeném prostředí jader micel blokových kopolymerů. Výsledky simulací metodou Monte Carlo, které jsou příspěvkem ke studiu termodynamické stability micelárních systémů, byly publikovány v renomovaných časopisech J. Phys. Chem., Macromolecules ap. (viz seznam uvedený v příloze). Řada simulací byla provedena s cílem interpretovat výsledky experimentálních studií micelárních systémů. Jednalo se zejména o výsledky časově rozlišených fluorimetrických měření. Pro vysvětlení časové závislosti vyhasínání fluorescence a časové

¹<http://sals.natur.cuni.cz/metacentrum.html>

závislosti depolarizace fluorescence byly provedeny simulace procesů nezářivého přenosu a migrace energie mezi fluorofory navázanými na konce řetězců v micelárních jádrech. Výsledky byly prezentovány na mezinárodních konferencích a opublikovány v časopisech (Macromolecules, J. Fluorescence ap.).

Poměrně nedávno započala skupina také s teoretickým studiem problematiky solubilizace homopolymeru v jádrech micel blokových kopolymerů. Solubilizační procesy hrají důležitou roli při vzniku tzv. anomálních micel. Byly studovány konformace bloků tvořících jádro a konformace solubilizovaných řetězců, jejich vzájemné promísení ap. Výsledky zatím provedených simulací zřetelně prokazují termodynamickou stabilitu zkoumaných systémů. Zdá se, že experimentálně pozorovaná variabilita a omezená stabilita jsou výsledkem kinetických zábran při jejich vzniku. Výsledky počítačových studií jsou připravovány k publikaci.

Nejnovějším projektem řešeným v *METACentru* je počítačové studium polymerních řetězců ve střední slupce vícevrstvých micel. Jedná se o zcela nové polymerní nanočástice, které byly nedávno připraveny ve skupině experimentálně. O tyto reverzibilní asociáty projevil zájem několik renomovaných světových pracovišť (čehož důkazem je např. experimentální spolupráce s Oak Ridge National Laboratory, US Dept. of Energy, či s Dept. of Physical Chemistry, University of Uppsala). Struktura a vlastnosti vícevrstvých micel jsou však zatím pouze málo prozkoumány. Konformace řetězců ve střední slupce byly studovány pomocí Monte Carlo simulací. Výsledky studia jsou obsahem právě obhájené diplomové práce: K. Jelínek: Monte Carlo simulace konformací polymerních řetězců ve střední slupce vícevrstvých micel, KFMCh PřF UK Praha, 1999 a jsou v současnosti zpracovávány k publikaci v mezinárodním odborném časopisu.

Přehled grantů z části řešených v *METACentru*

1. Laboratoř speciálních polymerů, MŠMT VS 97103 (K. Procházka), program posílení výzkumu na vysokých školách.
2. Asociační procesy v systémech polyelektrolytů, FR VŠ MŠMT G4 1714/1999 (K. Procházka), tvůrčí činnost studentů.
3. Vícevrstvé koloidní struktury polymerů: Modelové systémy pro studium fotoindukovaných procesů v organizovaných prostředích, GAČR 203/97/0249 (K. Procházka, Z. Tuzar).
4. Studium migrace excitační energie v polymerních systémech, FR VŠ MŠMT G4 1220/1997 (K. Procházka), tvůrčí činnost studentů.
5. Komplexy nízkomolekulárních surfaktantů s organizovanými polymerními strukturami, GA UK 1197/1997 (K. Procházka, Z. Tuzar).
6. Nové polymerní částice připravené v micelách blokových kopolymerů, GAČR 203/96/381 (Z. Tuzar, K. Procházka).
7. Nové objekty koloidní chemie: Micely polyelektrolytů, GAČR 203/94/0693 (K. Procházka, Z. Tuzar).
8. Studium ultrarychlých fotofyzikálních a fotoindukovaných procesů v organizovaných systémech polymerů, GA UK 144/1994 (K. Procházka, Z. Tuzar).

9. Solubilizací vlastnosti vodorozpustných micel blokových kopolymerů, GA ČR 203/93/1063 (Z. Tuzar, K. Procházka).

Přehled výsledků získaných zčásti v *METACentru*

Původní práce v odborných časopisech

- [1] T. Vrbová, Z. Limpouchová, K. Procházka: A Monte Carlo Study of Copolymer Chain Conformations in Dilute Solutions in Good and in Selective Solvents. Collect. Czech. Chem. Commun. **60**, 736–750 (1995).
- [2] Z. Limpouchová, D. Viduna, K. Procházka: Mixed Systems of Tethered Chains in Spherical Volumes. A Model for Cores of Mixed Copolymer Micelles. Macromolecules **30**, 8027–8035 (1997).
- [3] D. Viduna, Z. Limpouchová, K. Procházka: Conformations of Self-Avoiding Tethered Chains and Nonradiative Energy Transfer in Dense and Constrained Systems. A Model for Cores of Polymeric Micelles. Macromolecules **30**, 7263–7272 (1997).

Přednášky a postery na mezinárodních konferencích

- [1] K. Procházka, Z. Limpouchová, D. Viduna: Nonradiative Energy Transfer in Cores of Block Copolymer Micelles, NATO ASI Meeting “Solvents and Polymer Organization”, Antalya, Turkey, August 1–12, 1995.
- [2] D. Viduna, Z. Limpouchová, K. Procházka: Simulation of Energy Migration in Blocks of Block Copolymer Micelles, Liquid Matter Workshop 96, Strážné 26.–29. 9. 1996.
- [3] D. Viduna, Z. Limpouchová, K. Procházka: Excitation Energy Migration in Polymeric Micelles, The 3rd International Conference on Fluorescence Techniques and Fluorescent Probes, Prague, Czech Republic, April 1997.
- [4] K. Procházka, D. Viduna, Z. Limpouchová: Monte Carlo Study of Chain Conformations in Polymeric Micelles, American Chemical Society Meeting, San Francisco, USA, April 1997.
- [5] D. Viduna, Z. Limpouchová, K. Procházka: Monte Carlo Simulations of Chain Conformations and Processes of Nonradiative Energy Transfer in Polymeric Micelles, International Workshop on Computer Simulations of Liquids. Orlik, Czech Republic, May 1997.
- [6] D. Viduna, Z. Limpouchová, K. Procházka: Conformations of Chains Solubilized in Cores of Block Copolymer Micelles. MC Study, Microsymposium on Polymers at Interfaces, Prague, Czech Republic, July 1997.
- [7] K. Jelínek, D. Viduna, Z. Limpouchová, K. Procházka: Chains Conformations in Onion-Skin Micelles. MC Study, Microsymposium on Polymers at Interfaces, Prague, Czech Republic, July 1997.
- [8] K. Procházka, M. Štěpánek, Z. Limpouchová, Y. Teng, S. E. Webber, P. Munk: Block Copolymer Micelles in Aqueous Media, International Conference on Associating Macromolecules. Fontenvraud, France, November 1997.

- [9] K. Jelínek, Z. Limpouchová, K. Procházka: MC Study of Chain Conformations in Block Copolymer Micelles, The 4th Liblice Conference on Statistical Thermodynamics of Fluids, Železná Ruda, ČR, 4. 6.–8. 6. 1998.

Diplomové práce

- [1] David Viduna: Simulation of Nonradiative Energy Transfer in Micellar Cores of Block Copolymers, Praha 1996.
- [2] Karel Jelínek: Monte Carlo simulace konformací řetězců v micelách blokových kopolymerů, Praha 1999.

RNDr. Tereza Vrbová, PhD.

Metody Monte Carlo jsou velmi užitečné při zkoumání konformačních a termodynamických vlastností polymerních molekul ve zředěných roztocích a mnoho výzkumných skupin po celém světě se zaměřuje na Monte Carlo simulace podobných systémů. Jako model těchto molekul se často používá *sobě se vyhýbající procházka*.

Velmi zajímavý systém tvoří lineární polymerní molekula ve zředěném roztoku v blízkosti pevné stěny. Simulace tohoto systému je velmi náročná na počítačový čas. Během uplynulých deseti měsíců jsme provedli mnoho výpočtů na počítačích *METACentra*, a naše úsilí vyústilo ve článek přijatý k otištění v mezinárodně uznávaném periodiku (Vrbova and Prochazka: Adsorption of self-avoiding walks at an impenetrable plane in the expanded phase: A Monte Carlo study, přijato k otištění v *Journal of Physics A: Mathematical and General*).

V současné době dokončujeme další projekt, kde používáme *sousedům se vyhýbající procházku* začínající na pevném povrchu, a ve kterém chceme získat informace o konformačních vlastnostech polymerních molekul ve zředěných roztocích ve velmi dobrých rozpouštědlech. Výsledky této studie chceme v brzké době publikovat. Zároveň také probíhá velmi důkladná studie modelu polymerní molekuly v blízkosti fázového rozhraní dvou nemísitelných kapalin.

Žádný ze zmíněných projektů by nebyl možný bez využití počítačového vybavení *METACentra*. Naše výsledky byly prezentovány na akci *Workshop on Monte Carlo Methods* při Fields Institute v Torontu, která se konala v říjnu roku 1998. V blízké době bude prezentován poster na konferenci *4th Liquid Matter Conference* konané ve španělské Granadě v červenci 1999. Plánujeme také další publikace našich výsledků v mezinárodních vědeckých časopisech.

Projekty výše uvedené jsou finančně podporovány GAČR, grant číslo 203/99/P017 se jménem „Monte Carlo simulace fázových přechodů polymerních molekul ve zředěných roztocích v blízkosti povrchu a mezifází“ (T. Vrbová, K. Procházka).

doc. RNDr. Jiří Fišer, CSc.

1. J. Fišer (navrhovatel), J. Vojtík (spolunavrhovatel): Ab initio výpočty hyperjemné struktury jaderných kvadrupólových vazeb dvouatomových aniontů (GA UK, 1994–5). Cílem projektu bylo testování autory navržené metody výpočtu konstant kvadrupólového štěpení pro celou škálu vibračně rotačních stavů vybraných dvouatomových aniontů. Srovnání získaných výsledků s příslušnými daty pro neutrální molekuly vedlo

k určení hlavních faktorů zodpovědných za základní rysy kvadrupólového štěpení ve dvouatomových systémech.

Publikace: [2]

2. R. Polák (navrhovatel), J. Fišer (spolunavrhovatel): Teoretický výzkum srážkových systémů a dynamika vnitřních pohybů (GAČR, 1995–7). Cílem projektu bylo získat a racionalizovat informace nezbytné pro interpretaci hyperjemné jaderné kvadrupólové a spin-rotační struktury nízkoenergetických vibračně rotačních stavů dvou- a tříatomových systémů na takové úrovni, jež by umožňovala předpověď resp. interpretaci experimentálních dat, jež bude možné získat měřeními laserem indukované fluorescence a saturační spektroskopie.

Publikace: [3]

3. J. Vojtík (navrhovatel), J. Fišer (spolunavrhovatel): Teoretické studium dynamiky Penningovy ionizace v systému $\text{He}(2^3\text{S})-\text{D}_2$ (GAČR, 1995–7). Byla získána teoretický obraz dynamiky aktu autoionizace pro srážkové energie v intervalu od 20 do 150 meV. Popis dynamiky spočíval ve výpočtu 2D klasických trajektorií, jež byl založen na statických charakteristikách systému, jež zahrnují kvantově mechanický popis vibračního pohybu porušených molekul D_2 resp. D_2^+ . Byl diskutován vliv srážkové energie na celkový účinný průřez autoionizačního procesu a příslušná spektra PIES.

Publikace: [4]

4. R. Polák (navrhovatel), J. Fišer (spolunavrhovatel): Jemná struktura kvantových stavů a reaktivita malých systémů (GAČR, 1996–8). Byly získány informace o hyperjemné struktuře několika dvouatomových systémů. Rotačně vibrační závislost příslušných hyperjemných parametrů byla počítána jako střední hodnoty křivek vlastností přes radiální vlnové funkce. Radiální Schrödingerova rovnice byla řešena numericky metodou Coolleyho-Numerova, potenciál byl konstruován interpolováním hodnot přesné MRSD-CI energie pomocí kubických splinů.

Publikace: [5, 6]

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] J. Fišer, J. Vojtík: Rovibrational Dependence of the Ab Initio Nuclear Quadrupole Coupling Constants in the $\text{X}^3\Sigma^-$ State of NH . Chem. Phys. **182** (1994) 217.
- [2] J. Vojtík, J. Fišer: Ab initio calculation of the nuclear quadrupole coupling constants of rovibrational levels in the $\text{X}^2\Sigma^+$ state of all isotopic variants of LiH^- . Chem. Phys. **193** (1995) 47.
- [3] J. Fišer, J. Vojtík: Theoretical Study of Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Rovibrational Levels in the $\text{X}^3\Sigma^-$ State of OH^+ . Int. J. Quantum Chem. **57** (1996) 441.
- [4] J. Vojtík, R. Kotal, J. Fišer: Classical trajectory picture of the autoionization event in $\text{He}(2^3\text{S})-\text{D}_2$ Penning ionization: collision energy dependence. Chem. Phys. **229** (1998) 165.

- [5] J. Fišer and J. Vojtík: Nuclear Quadrupole Coupling Constants of BeH , BeH^+ and BeH^- : Ab initio Study of their Rovibrational Dependence. *Chem. Phys.* **205** (1996) 351.
- [6] J. Vojtík and J. Fišer: Rovibrational Dependence of the Nuclear Quadrupole Coupling Constants of HF , OH^- and NeH^+ . *Chem. Phys.* **218** (1997) 13.

Filip Uhlík

V roce 1996, pouhých 11 let od svého objevu, získali R. F. Curl, H. W. Kroto a R. E. Smalley za objev fullerenů Nobelovu cenu. Jejich objev položil základy v současné době patrně nejdynamičtěji se rozvíjejícího oboru chemie. Fullereny byly použity k přípravě vysokoteplotních supravodičů, magnetických plastů, léčiv proti viru HIV a celé řady dalších zajímavých látek a materiálů. Přes četné úspěchy však zůstávají mnohé problémy nevyřešeny a jejich řešení si patrně vyžádá ještě mnoho společné práce experimentátorů a teoretiků.

Jedním z těchto problémů je otázka počtu a relativní stability jednotlivých izomerů fullerenů. Její byt' jen přibližné teoretické řešení vyžaduje počítačové vybavení na úrovni *METACentra* nebo lepší, neboť lokalizace stacionárních bodů na hyperploše potenciální energie, výpočet druhých derivací energie a následná konstrukce partičních funkcí a výpočet relativního zastoupení jednotlivých izomerů v termodynamické rovnováze v závislosti na teplotě představuje pro systémy velikosti fullerenů v dnešní době hranici možností počítačové chemie.

Publikace: [1, 2, 3, 4, 5].

Dalším zajímavým problémem je predikce vlastností nových potenciálních materiálů, například komplexy fullerenů s vzácnými plyny, kovy a fullereny pokryté kovy [6, 7, 8, 9].

Posledním předmětem zájmu jsou populační analýzy, jejichž cílem je podat popis elektronové struktury blízky tradičním chemickým pojmům jako je parciální náboj na atomu nebo řád chemické vazby. Testování nově navržených metod si vyžaduje výpočet vlnových funkcí pro velké množství různých systémů a bází, což bylo umožněno technickými prostředky *METACentra*.

Publikace: [10, 11, 12, 13].

Publikace s využitím *METACentra*

- [1] F. Uhlík, Z. Slanina, On The Stability of Five C_{78} Isomers, (in preparation).
- [2] Z. Slanina, S.-L. Lee, F. Uhlík, L. Adamowicz: C_{60}O and C_{60}O_2 : Thermodynamics vs Kinetics of Formation. In *Recent Advances in The Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials: Vol. 3*, Ed. K. M. Kadish, R. S. Ruoff, The Electrochemical Society, Pennington, 1996, 911–918.
- [3] Z. Slanina, S.-L. Lee, F. Uhlík, L. Adamowicz: B_{32} and C_{60}^{6-} : Two Cases of Lost Icosahedral Symmetry. In *Fullerenes and Fullerene Nanostructures*, Eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, World Sci. Publ., Singapore, 1996, pp. 385–388.
- [4] M.-L. Sun, Z. Slanina, S.-L. Lee, F. Uhlík, L. Adamowicz: The IPR Isomers of C_{80} : SAM1 Computations. In *Physics and Chemistry of Fullerenes and Their Derivatives*,

- Eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, World Sci. Publ., Singapore, 1995, pp. 63–66.
- [5] M.-L. Sun, Z. Slanina, S.-L. Lee, F. Uhlík, L. Adamowicz: AM1 Computations on Seven Isolated-Pentagon-Rule Isomers of C_{80} . *Chem. Phys. Lett.* **246** (1995) 66–72.
- [6] F. Uhlík, Z. Slanina, E. Ōsawa, Thermodynamic Properties of $He@C_{60}$, Fullerene Science and Technology (accepted).
- [7] F. Uhlík, Z. Slanina, E. Ōsawa, Thermodynamic Properties of $He@C_{60}$, International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Lausanne, Switzerland (1998).
- [8] Z. Slanina, F. Uhlík, L. Adamowicz, E. Ōsawa: Computations of Metal-Coated Fullerenes $C_{60}Be_n$. In *Molecular Nanostructures*, Eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, World Sci. Publ., Singapore, 1998, pp. 19–22.
- [9] Z. Slanina, F. Uhlík, L. Adamowicz, E. Ōsawa: Computations of Metal-Covered Fullerenes $C_{60}Be_n$. In *Recent Advances in The Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials: Vol. 4*, Eds. K. M. Kadish, R. S. Ruoff, The Electrochemical Society, Pennington, 1997, pp. 712–720.
- [10] R. Ponec, F. Uhlík, Electron Pairing and Chemical Bonds. On The Accuracy of The Electron Pair Model of Chemical Bond, *Theochem (Journal of Molecular Structure)* **391** (1997) 159–168.
- [11] R. C. Bochicchio, R. Ponec, F. Uhlík, Ab initio SCF Nonlinear Pair Population Analysis. A New Means of Detection and Localization of Multicenter Bonding, *Inorganic Chemistry* **36** (1997) 5363–5368.
- [12] R. Ponec, F. Uhlík, Multicentre Bond Indices from the Generalized Population Analysis of Higher Order Densities, *Croatica Chemica Acta* **69** (1996) 941–954.
- [13] R. Ponec, F. Uhlík, D. L. Cooper, K. Jug, On The Definitions of Bond Index and Valence for Correlated Wave Functions, *Croatica Chemica Acta* **69** (1996) 933–940.

Odlišnosti numerického řešení impaktního proudění způsobené výběrem modelu turbulence

Zdeněk Trávníček¹ a Jiří Vogel²

¹ Ústav termomechaniky AV ČR, Dolejškova 5, Praha 8

² Fakulta strojní, České vysoké učení technické,
Karlovo náměstí 13, Praha 2

tr@it.cas.cz, vogel@fsid.cvut.cz

Úvod

Impaktní proud je vytvářen výtokem tekutiny z trysky, která směřuje k obtékanému povrchu. Proud dopadá na tento povrch a obtéká jej. Sledoval se případ tzv. zatopeného proudu, kdy proud a jeho okolí mají přibližně stejnou hustotu a viskozitu a dochází k jejich směšování. Obtékaná stěna je rovinná, nehybná a nepropustná. Tento případ byl experimentálně sledován a jsou tedy známa data, která byla užita při posuzování výsledků numerického řešení. Byla získána především z měření rychlostních profilů Pitotovou-Prandtlovou sondou o průměru 2mm a z měření statického tlaku na obtékané stěně [2, 3]). Měření součinitele přestupu hmoty bylo provedeno technikou sublimace naftalenu. Numerické experimenty se realizovaly metodou konečných objemů (řešič FLUENT [1]). Při modelování turbulentního proudění se použily tři modely turbulence: model $k-\varepsilon$, model RNG (model renormalizačních grup) a model RSM (model transportu tenzorových složek Reynoldsových napětí).

Výpočty se prováděly na víceprocesorovém počítači Silicon Graphics na Karlově univerzitě.

Parametry při měření

Tekutina užitá při měření: vzduch;
kinematická viskozita: $\nu = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$;
hustota: $\rho = 1,143 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
tepelná vodivost $\lambda = 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
měrná tepelná kapacita: $1011 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
tlak okolí $p_{\text{op}} = 99334 \text{ Pa}$;
výstupní otvor trysky: $b = 10 \text{ mm}$;
vzdálenost překážky: $s = 100 \text{ mm}$;
střední rychlost $w_{\text{stř}} = 28,6 \text{ m s}^{-1}$;

Reynoldsovo číslo: $Re_b = 17875$;

Eulerovo číslo: $Eu = \frac{p_{UK}}{\frac{\rho w_{str}^2}{2}} = 1,09$, kde $p_{UK} = 508$ Pa je vstupní přetlak.

Počítané případy

Počítala se řada případů, z nichž byly pro tuto zprávu vybrány následující:

Příklad č.	Model turbulence	Hustota sítě	Přestup tepla
5	RNG	157×128	Ne
6	k- ε	157×128	Ne
7	RSM	157×128	Ne
11	RSM	157×128	Ano
12	k- ε	314×256	Ano
13	RNG	314×256	Ano
14	RSM	314×256	Ano

Tab. 1:

Další údaje jsou společné pro všechny příklady. Přetlak na vstupu do uklidňovací komory je 508 Pa a na výstupu z počítané oblasti 0 Pa. Intenzita turbulence na vstupu je 1 % a charakteristická délka 0,6 m; na výstupu se předpokládala intenzita turbulence 10 % a charakteristická délka 0,22 m. V příkladech, kde se předpokládal přestup tepla, byl uvažován tepelný tok o velikosti $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Tento tok přechází do proudu překážkou.

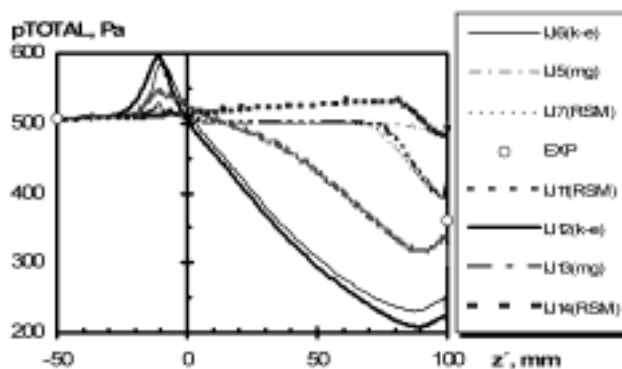
Diskuse výsledků

Nejprve je třeba zhodnotit splnění Eulerova čísla, které je kritériem ztrát v systému. Je třeba předeslat, že rozdíly mezi výpočty a měřením byly dosti velké. Toto kritérium je kritériem přísným, vzhledem ke kvadrátu střední rychlosti na výstupu z trysky. Výsledky jsou zapsány v tabulce č. 2.

Příklad č.	w_{str} , m/s	$q = \rho \frac{w_{str}^2}{2}$	$Eu = \frac{508}{q}$
5	25,0	357	1,42
6	23,8	324	1,57
7	24,2	335	1,52
11	25,2	363	1,40
12	24,0	329	1,54
13	26,1	389	1,30
14	25,8	380	1,33
experiment	28,6	467	1,09

Tab. 2:

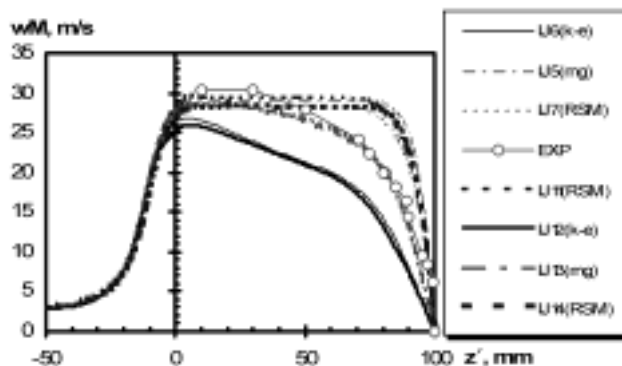
Dále budou diskutovány průběhy veličin znázorněné grafy na jednotlivých obrázcích.



Obr. 1:

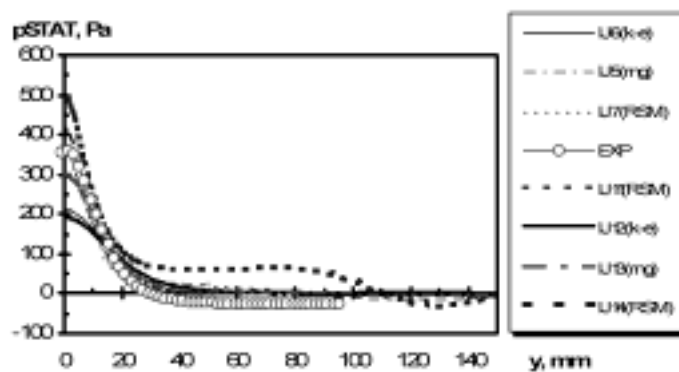
Na obr. 1 jsou znázorněny dynamické tlaky v ose proudu, které jsou vyneseny jako přetlaky vzhledem k tlaku p_{TOTAL} . Osa z' je orientována od ústí trysky ($z' = 0$) k překážce ($z' = 100$ mm). Na tomto obrázku je dobrá shoda mezi výpočtem s modelem turbulence RNG při zjemnění oka sítě a experimentem (viz bod EXP a graf IJ13). Naopak model RSM při zjemněné síti dává výsledky zcela nereálné (viz graf IJ14, kde dynamický tlak směrem k překážce stoupá). Tato skutečnost bude vyžadovat podrobnější numerické experimenty, protože RSM vyžaduje diferenční schémata vyšší přesnosti vyznačujícími se však náchylností k numerické nestabilitě. Náchylnost k nestabilitě u formulí vyšší přesnosti je nezávislá na modelu turbulence, ale v případě modelu RSM je chování citlivější. Klasický model $k-\varepsilon$ dává v tomto i následujících případech podle našich očekávání nejhorší výsledky.

Na obr. 2 jsou vyneseny celkové rychlosti v ose proudu. Nejlepší výsledky daly výpočty modelem RNG (grafy IJ13 a EXP), kde je vidět skutečně překvapivá shoda mezi výpočtem a experimentem.



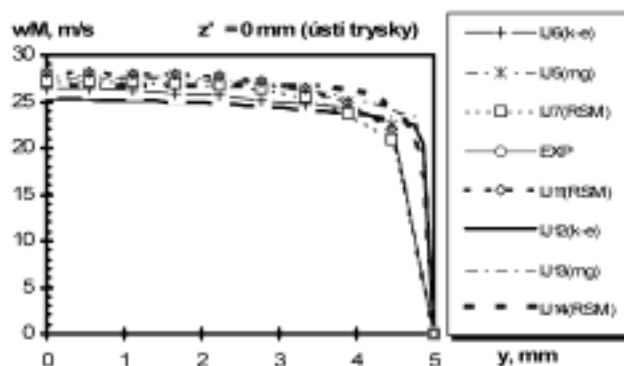
Obr. 2:

Na obr. 3 je znázorněno rozložení statického tlaku na překážce. Model RNG dává vzhledem k experimentu opět nejvěrohodnější výsledky (grafy IJ13 a EXP).



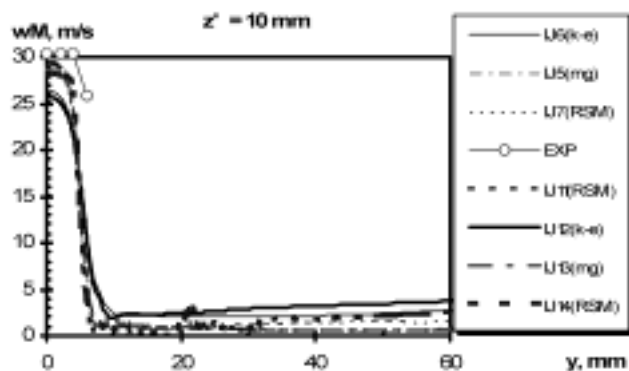
Obr. 3:

Na obr. 4 jsou zobrazeny profily celkové rychlosti v místě výtoku z trysky. Zde podle očekávání se zmenšováním oka sítě se získaly přesnější výsledky, s výjimkou modelu $k-\epsilon$.

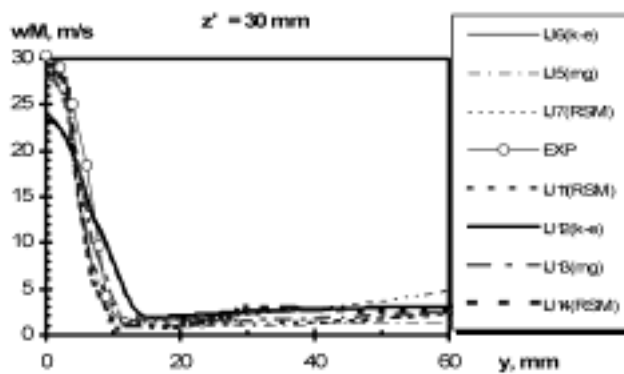


Obr. 4:

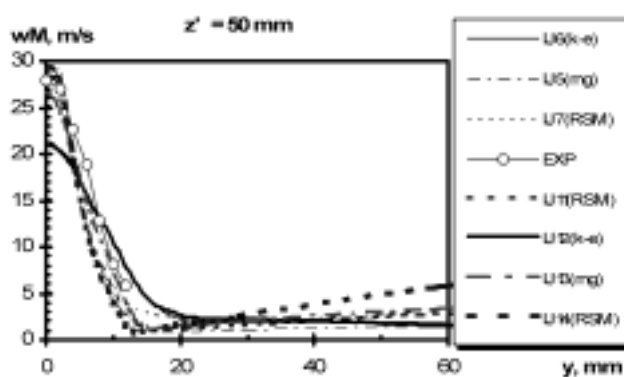
Na obr. 5 až 8 jsou po řadě znázorněny profily celkových rychlostí ve vzdálenostech 10 mm, 30 mm, 50 mm a 81 mm od výtoku z trysky. Opět relativně dobrou shodu s experimentem vykazují výpočty s modelem RNG (grafy IJ13 a EXP), ale též výpočty modelem RSM jsou uspokojivé.



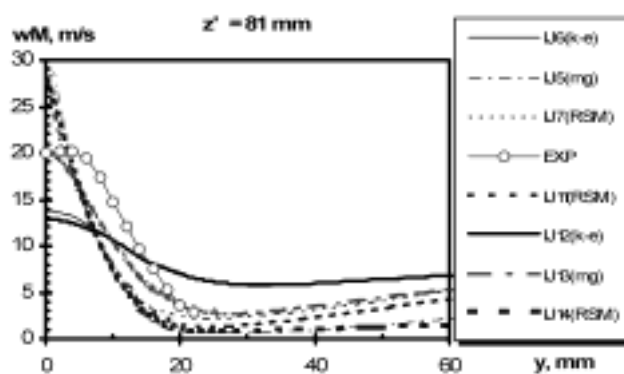
Obr. 5:



Obr. 6:

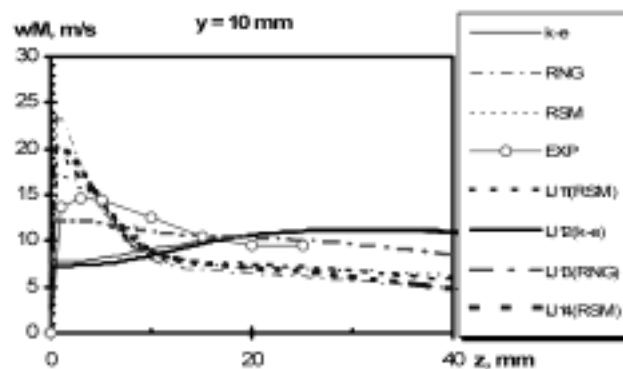


Obr. 7:

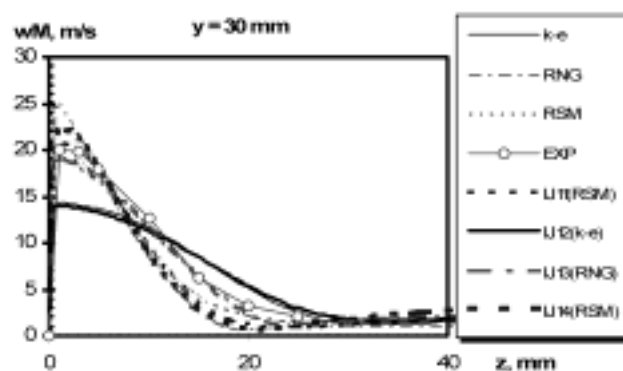


Obr. 8:

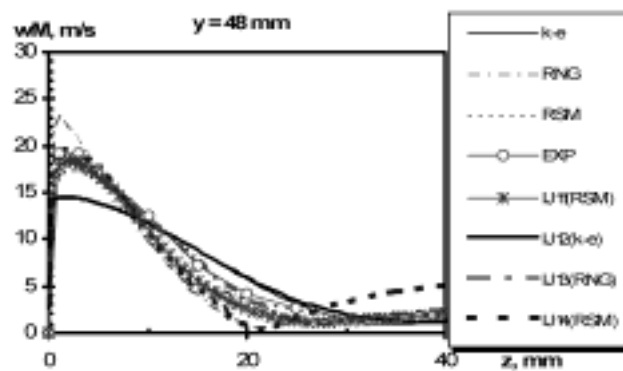
Totéž lze tvrdit i o výsledcích znázorněných na obr. 9, resp. 10, resp. 11, kde jsou zobrazeny průběhy profilů celkové rychlosti ve vzdálenostech 10 mm, resp. 30 mm, resp. 48 mm od osy proudu. Vzdálenosti z jsou brány od překážky ($z = 0$ je na překážce). Výpočty s modely RNG a RSM dávají dobré výsledky právě tak, jako na předchozích obrázcích 5 až 8.



Obr. 9:

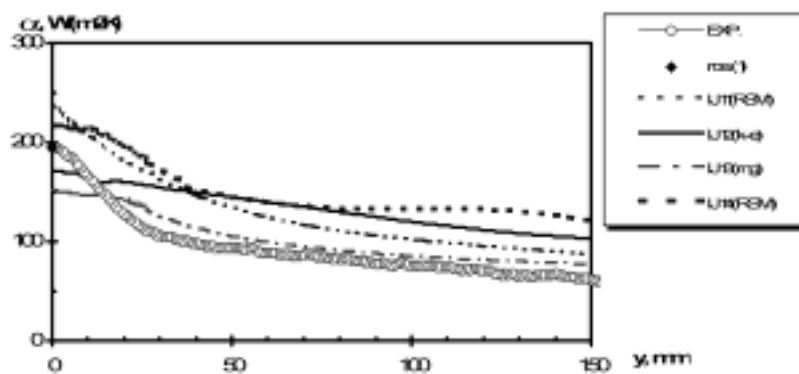


Obr. 10:



Obr. 11:

Na obr. 12 je vynesena průběh naměřeného a vypočteného přestupu tepla na překážce. Hodnoty získané experimentálně se přepočítaly podle analogie mezi přestupem tepla a přestupen hmoty ze součinitele přestupu hmoty, získaného technikou naftalenové sublimace.



Obr. 12:

Závěr

Z uvedených výsledků vyplývá, že při dalším studiu impaktního proudění je třeba se zaměřit na výpočty s modely turbulence RNG, který přes svoji neprůhlednost se zdá být pro výpočty tohoto typu proudění vhodný. Model RSM je velmi robustním modelem, který dává i informaci o fluktuacích rychlostech, ale je značně náročný na strojový čas a přesnost použitých diferenčních formulí. Vyšší přesnost diferenčních rovnic však vyžaduje i model RNG. Jediným zcela nepochybným výsledkem je skutečnost, že klasický model $k-\varepsilon$ ve formě implementované v řešiči FLUENT není pro tento druh proudění zcela vhodný. V další etapě bude vhodné v návaznosti na experimentu zjistit chování modelu RNG jednak při zmenšování vzdálenosti překážky od trysky, prozkoumat poměry kruhové trysky jednak jako případ rotačně symetrický a jednak případ trojrozměrný.

Poděkování

Tato práce vynikla za podpory grantů MŠMT OC F1.40 a J04/98/21000003, mezinárodního grantu COST akce F1 (CZ.3) a grantu GA ČR č. 101/98/1041. Výpočty byly provedeny s laskavým svolením Pražského superpočítačového centra Karlovy univerzity, kde jsme v rámci projektu *META Centrum* využívali řešič FLUENT.

Literatura

- [1] Fluent User's Guide. Vol. 1-4. Fluent Incorporated. Lebanon, 1995.
- [2] Křížek F., Korger M., Trávníček Z.: Impinging Flow — Research and Application in Drying Technique. 7th Int. Drying Symp. IDS '90, 10th CHISA '90, Praha 1990.
- [3] Křížek F., Trávníček Z.: Impinging Jet and Combined Slot Nozzle (Impaktstroemung und die Zusammengesetzte Schlitzduese). Heat & Mass Transfer, 35, No 4, 1999, 351–356.
- [4] Martin H.: Heat and Mass Transfer between Impinging Gas Jets and Solid Surface. Advances in Heat Transfer, 13, Academic Press, New York, 1977.

- [5] Page R.H., Chinnock P.S., Seyed-Yagoobi: Self Oscilating Enhancement of Impinging Jet Heat Transfer. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 10, No. 2, Apr – June, 1996,380–382.
- [6] Page R.H.: Axisymmetric Gas Jet: Surface Impingement Phenomena. 14th Canadian Congres of Applied Mechanics CANCAM'93, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, 1993, 10–19.
- [7] Tesař V.: Základní informace o impaktním proudění. Dílčí výzkumná zpráva projektu GA ČR 101/95/1421, ČVUT FSI, Z-0131/95, Praha, 1995.
- [8] Trávníček Z.: Vybrané případy impaktních proudů: Štěrbínová tryska, kruhová tryska, anulární tryska. Dílčí výzkumná zpráva projektu GA ČR 101/95/1421, ÚT AV ČR, Z-1238/97, Praha 1997.

Publikace s využitím *METACentra*

- [9] Trávníček Z., Vogel J.: Fyzikální a numerické experimenty s impaktním turbulentním proudem.Seminář Aktuální problémy mechaniky tekutin '96, ÚT AV ČR, Praha, 1996, 43–44.
- [10] Trávníček Z., Vogel J.: Odlišnosti numerického a experimentálního řešení impaktního proudu způsobené výběrem modelu turbulence. Seminář Aktuální problémy mechaniky tekutin '97, ÚT AV ČR, Praha 1997, 65–66.
- [11] Trávníček Z., Vogel J.: Porovnání numerického a experimentálního řešení přestupu tepla u impaktního proudu. Konference Inženýrská mechanika '97, ÚT AV ČR, Svratka, Česka republika, 1997.
- [12] Trávníček Z., Vogel J.: Dvourozměrný impaktní proud – experimentální a numerické řešení pro různé vzdálenosti stěny od trysky. Seminář Aktuální problémy mechaniky tekutin '98 ÚT AV ČR, Praha 43–45.
- [13] Trávníček Z., Vogel J.: Poměry v impaktním proudu – vliv zjemňování sítě a modelů turbulence. Konference inženýrská mechanika '98, ÚT AV ČR,FSI VUT Brno, ZAS Svratka, 1998, s. 769-774.