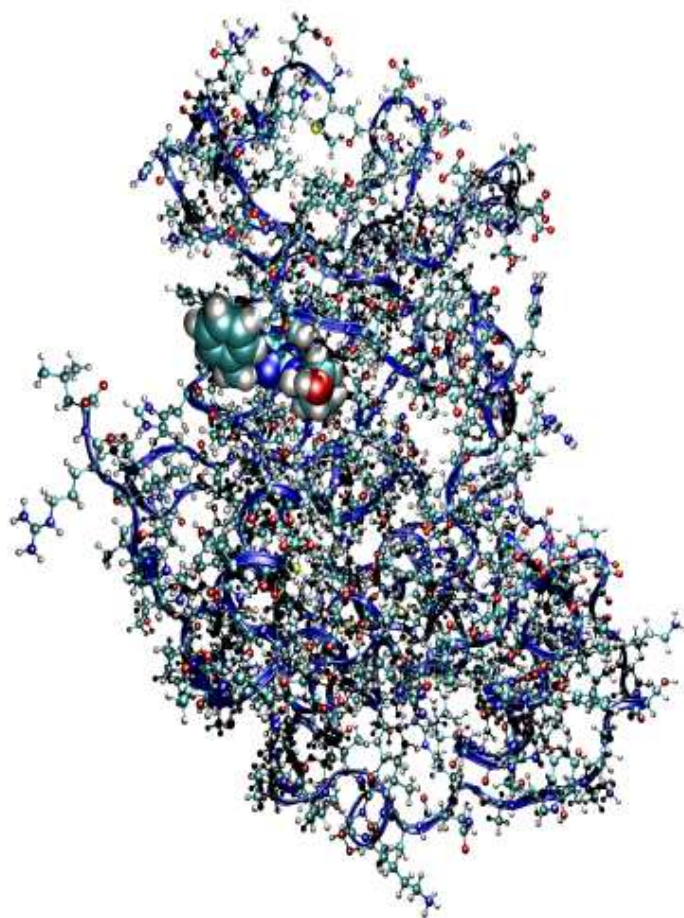


METACentrum



Ročenka 2000–2001

Název: Ročenka *METACentra*
Editoři: Luděk Matyska, Petr Holub
Vydání: první
Vydáno: 2002
Vydavatel: CESNET, z. s. p. o., Praha
Za jazykovou a grafickou úpravu příspěvků odpovídají autoři
Vazba: brožovaná

Obrázek na obálce: Protein cyklin dependentní kináza (CDK2), podrobnosti na str. 54

© CESNET, z.s.p.o, 2002

ISBN 80-238-9195-2

Obsah

Kolektiv správců <i>METACentra</i>: Informace o <i>METACentru</i>	5
Úvod	5
Stručná historie	6
Projekt <i>METACentrum</i>	7
Mezinárodní spolupráce	15
Technické vybavení	16
Programové vybavení	20
Statistiky využití	23
Zatížení	33
Spolehlivost	35
Správci <i>METACentra</i> a spoluautoři úvodní části Ročenky	38
 Adam Pavlíček, Jan Pačes, Jiří Hejnar, Václav Pačes	
<i>Retrotransposony v lidském genomu</i>	39
Petr Bouř, Josef Kapitán	
<i>Výpočty molekulárních vlastností s využitím spektrálních metod</i>	43
Jaroslav Burda, Michal Zeizinger, Milan Šimanek, Vojtěch Kapsa, Josef Šeda, Oldřich Bílek, Matěj Pavelka, Jana Hrabáková	
<i>Ab initio výpočty interakcí hydratovaných komplexů kovových iontů s molekulami aktivními v biochemických a biofyzikálních procesech</i>	45
Jiří Czernek	
<i>Ab Initio výpočty NMR parametrů</i>	47
Jaroslav Koča et al.	
<i>Výzkumné projekty Národního centra pro výzkum biomolekul</i>	49
Daniel Franta	
<i>Optika tenkých vrstev</i>	61
Drahomír Hnyk	
<i>Molekulové struktury karboranů a fosfaboranů</i>	65
Luděk Hynčík	
<i>Modelování proudění tekutin metodou vyhlazených částic a interakce s hranicí modelovanou konečnými prvky</i>	67
Jiří Jeništa	
<i>Studium různých provozních režimů na parametry plazmového výboje s vodní vírovou stabilizací</i>	72
Jiří Kuhn, Alexander Kupčo, Miloš Lokajíček, Karel Smolek	
<i>Monte Carlo simulace detektoru DØ a účast na projektu DATAGRID</i>	76
Jiří Limpouch	
<i>Particle-in-cell simulace</i>	79
Mojmír Šob et al.	
<i>Studium vlastností moderních kovových materiálů z prvních principů</i>	81
Martin Lepšík, Jiří Vondrášek	
<i>Výpočty interakčních energií vazby inhibitorů k protease viru HIV-1</i>	86

Maria Lukáčová-Medvid'ová	
<i>Numerické modelování stlačitelného proudění ryze mnohodomenzionálními metodami konečných objemů</i>	91
Oldřich Živný, Jiří Czernek	
<i>Ab initio studie dvouatomových fragmentů S_2, F_2, NS, NF, SF a jejich monovalentních iontů</i>	94
Karel Palát	
<i>Modely biologicky aktivních látek</i>	95
Pavel Pokorný	
<i>Matematické modelování dynamického chování chemických, biologických a elektrických systémů</i>	97
Milan Předota	
<i>Monte Carlo simulace</i>	99
Lubomír Rulíšek	
<i>Teoretické studium interakcí přechodných kovů s aminokyselinami a proteiny . .</i>	100
Jiří Šponer, Naďa Špačková	
<i>Teoretické studium struktury, dynamiky a molekulových interakcí nukleových kyselin</i>	102
M. Hudeček, M. Hynek, P. Martinec, J. Student, B. Tikal, F. Valeš, J. Voldřich	
<i>Řešení úloh rychlých dynamických jevů</i>	106
Petr Toman	
<i>Studium konformačních a elektronových vlastností konjugovaných polymerních látek a ftalocyaninů</i>	108
Karel Procházka et al.	
<i>Využívání počítačového vybavení METACentra Katedrou fyzikální a makromolekulární chemie a Laboratoří speciálních polymerů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy</i>	111
Josef Voldřich	
<i>Výpočty metodou konečných prvků</i>	117
Jan Vřešťál	
<i>Energetika σ-fáze v soustavách Fe–Cr a Co–Cr</i>	118
Zdeněk Chval, Miroslav Šíp	
<i>Mechanismus substitučních reakcí cisplatiny a její biotransformace</i>	120
Michal Švantner, Zdeněk Veselý	
<i>Model ohřevu předvalku v průběžné narážecí peci</i>	122

Informace o *METACentru*

Úvod

V pořadí druhá Ročenka *METACentra* pokrývá období let 2000 a zejména 2001. Je opět věnována jak vlastnímu *METACentru*, tedy jeho technickému a programovému vybavení a informacím o jejich využití, tak zejména aplikacím, tedy projektům a jejich výsledkům, které by nebylo možno bez přispění výpočetního potenciálu *METACentra* v České republice dosáhnout. Ročenka je výsledkem společné snahy jednotlivých uzlů, které představují základní výpočetní, datové a lidské zdroje *METACentra*, a sdružení CESNET, které od roku 1998 tyto aktivity nejen formálně zastřešuje, ale především významně podporuje a umožňuje tak alespoň omezený rozvoj i v posledních letech.

V oblasti výkonných počítačů a superpočítačů přinesl přelom tisíciletí řadu změn. Jejich počátky byly sice patrné již v předcházejících letech, ale teprve v poslední době došlo k výrazné manifestaci těchto nových trendů. Jde o zřejmou konvergenci celé oblasti směrem ke *Gridům*, dynamickým virtuálním výpočetním, informačním a znalostním systémům určeným pro řešení nejnáročnějších výpočetních a datových problémů. Gridy vznikly původně jako *výpočetní mřížky*, tj. soustavy především výkonných počítačů propojených vysokorychlostní sítí. Obdobně jako v případě *METACentra* motivací bylo spojit výpočetní výkon jednotlivých počítačů a získat tak superpočítač, schopný řešit úlohy, které byly nad možností jednotlivých jeho uzlů. Současné vysokorychlostní sítě mají propustnost zcela srovnatelnou s vnitřními sběrnicemi většiny počítačů kromě těch nejvýkonnějších: vysokorychlostní WAN síť OC-192 je svou propustností 9,6 Gb/s mnohem výkonnější než vnitřní PCI sběrnice běžných počítačů a je řádově srovnatelná s propustností strojů řazených ještě nedávno do kategorie superpočítačů (např. SGI Origin 2000). Jediný skutečný rozdíl je v latenci, která se uvnitř počítače pohybuje v řádu desítek nanosekund, zatímco při přenosu počítačovými sítěmi jsou to spíše desetiny až desítky milisekund.

Výpočetní mřížky (Computational Grids) však tvoří pouze první stupeň nových generací distribuovaných systémů. Výpočetní výkon je pouze prostředkem k tomu, abychom mohli zcela novými postupy ukládat a zejména zpracovávat data a informace a přetvářet je na *znalosti*. Současné pojetí Gridů tak pracuje se třemi vrstvami: výpočetní (klasické Gridy), informační (data a jejich zpracování, včetně, ba především, ve velkých objemech a distribuovaného charakteru) a nakonec znalostní Gridy, kde se data a informace právě s pomocí výpočetních zdrojů proměnily v novou kvalitu, nové znalosti – a ty samozřejmě musí být rovněž uchovávány a dále zpracovávány.

METACentrum je již z historických důvodů soustředěno především na první z uvedených vrstev, tedy na poskytování výpočetních zdrojů podle potřeby. Základní snaha na této vrstvě spočívá ve vytvoření prostředí, které vytváří iluzi „výpočetního kontinua“, tedy jakési zásobárny výpočetního výkonu (výpočetních zdrojů), dostupného podle potřeby. Přitom výpočetní zdroje nejsou homogenní a podobně jako Internet nemají nad sebou jednotnou (hierarchickou) správu. Je tedy nezbytné vytvořit programové prostředí, které uživatelům nabídne virtuální prostředí, které mohou využívat, a přitom umožní využívat lokálních specifik tak, aby bylo dosaženo maximální efektivity ve využití jednotlivých zdrojů. Nezbytnou součástí jsou bezpečnostní mechanismy, které dokáží ochránit uživatele

i poskytovatele zdrojů, aniž by byly nutně omezeny na pouze jediný bezpečnostní systém – musí tedy zjistit odpovídající interoperabilitu. V ideálním případě toto „kontinuum“ je schopno poskytovat libovolný výpočetní výkon, od plnění zcela elementárních požadavků až po výpočty vyžadující koordinované úsilí všech dostupných zdrojů. Výzkum a implementace nástrojů a prostředků, schopných toto zajistit, je hlavní současnou výzvou v oblasti výpočetních Gridů.

Gridy však nejsou samoúčelné, ale pouze nástroji dosažení cíle, kterým je lepší pochopení fundamentálních přírodních zákonů ve všech oblastech vědy. Jsou to právě aplikace, jejichž prostřednictvím jsou generovány nové znalosti, které ospravedlňují lidskou práci a další zdroje do výzkumu a vývoje Gridů vkládané. Proto i největší prostor této Ročenky je věnován ne *METACentru* samotnému, ale úlohám, které byly za pomoci instalovaného technického a programového vybavení (včetně toho, které je v rámci *METACentra* vyvíjeno) řešeny. Prezentované výsledky pokrývají léta 2000 a 2001, s větším důrazem na nejnovější výsledky minulého roku.

Ve spolupráci s uživateli *METACentra* bylo vybráno celkem 25 příspěvků pokrývajících nejvýznamnější oblasti využití výkonných počítačů. Dosažené výsledky, doložené seznamy odborných publikací, jasně ukazují existující potenciál využití skutečné výkonné výpočetní techniky, která doposud v ČR v akademickém prostředí není k dispozici. I omezené zdroje, zpřístupněné formou *METACentra*, však umožnily vznik celé řady špičkových prací, publikovaných v renomovaných mezinárodních časopisech či prezentovaných na významných mezinárodních konferencích. *METACentrum* tak svým způsobem, kromě vlastních výzkumných aktivit, přispělo nemalou měrou k zvýšení renomé české vědy v mezinárodním prostředí. Současně ale ukazuje limity možného rozvoje, způsobené nedostatečnou a mimo vlastní interní snažení týmů tvořících *METACentrum* nijak nekoordinovanou podporu oblasti skutečného superpočítání a zejména nově se rozvíjející oblasti Gridů v ČR.

Stručná historie

Podrobná historie vzniku *METACentra* je popsána v předcházející ročence, zde se proto omezíme jen na základní data a zejména na vývoj v posledních letech.

METACentrum vzniklo v roce 1996 jako jeden ze schválených projektů programu TEN-34 CZ s cílem využít vznikající vysokorychlostní počítačové sítě pro konsolidaci a efektivnější využití výkonné výpočetní techniky instalované na vysokých školách v ČR. V ČR neexistovalo – a neexistuje dosud – žádné skutečné národní akademické superpočítačové centrum schopné poskytovat špičkový výpočetní výkon. První počítače s výkonem výrazně převyšujícím v té době dostupnou výpočetní techniku se objevily na přelomu let 1994 a 1995 pod přímou finanční podporou Fondu rozvoje vysokých škol. Rivalita mezi vysokými školami na jedné straně a racionální úvahy na straně druhé vedly k vytvoření několika malých regionálních center (nejdůležitější a nejvýkonnější byly v Praze, Brně a Plzni), vybavených počítači firem SGI, IBM (ČVUT Praha) a Digital (ZČU). To sice na jedné straně přispělo k vytvoření širokého zázemí¹, na straně druhé však znemožnilo pořídit do ČR dostatečně výkonný výpočetní systém.

¹Je v této souvislosti vhodné srovnat *METACentrum* a jeho uzly s aktivitou Akademie věd ČR, která o něco později vytvořila společně s Hydrometeorologickým ústavem centrum Meteor, vybavené vektorovým superpočítačem. Zatímco uživatelé *METACentra* se rekrutují z akademických pracovníků prakticky celé republiky a jednotlivé uzly měly a mají dopad na rozvoj superpočítání v jednotlivých regionech, je dopad centra Meteor omezen na podstatně menší komunitu, soustředěnou převážně v Praze.

Projekt *METACentrum*

Hlavní cíle původního projektu *METACentrum* spočívaly tedy ve vytvoření základní výpočetní mřížky a jejího zpřístupnění koncovým uživatelům. Součástí projektu tak byla snaha

1. Vytvořit jednotné uživatelské rozhraní, včetně správy účtů a mechanismu přihlašování se do *METACentra*.
2. Vytvořit uniformní autentizační a bezpečnostní mechanismy, podporující práci formou tzv. single sign-on (uživatel se pouze jednou autentizuje a následně již může pracovat se všemi zdroji *METACentra* bez omezení a zejména bez nutnosti znovu explicitně prokazovat svou totožnost).
3. Vytvořit sdílený diskový prostor, přístupný jak v rámci celého *METACentra*, tak i z koncových stanic jednotlivých uživatelů.
4. Zpřístupnit jednotný systém dávkového zpracování úloh.
5. Garantovat vysokorychlostní připojení na páteř počítačové sítě.
6. Podporovat vývoj a používání paralelních a distribuovaných programů a paralelizovaného programového vybavení.

Od roku 1999 je projekt *METACentrum* začleněn do výzkumného záměru sdružení CESNET – začlenění svým způsobem anticipovalo očekávaný bouřlivý rozvoj Gridů a jejich postupné prorůstání s aktivitami organizací, které zajišťují vysokorychlostní síťovou infrastrukturu. Gridy totiž představují primární zdroj aplikací, vyžadujících velmi rychlé sítě s nízkou latencí, pokrývající celé kontinenty.

Základní cíle projektu *METACentrum* zůstaly nezměněny, výrazně však postoupila integrace a úzká spolupráce jednotlivých uzlů. Z původní pětičlenné „zakládající“ skupiny *METACentra* dva odstoupily: ČVUT Praha se systémem IBM SP, který se technologicky i koncepčně odlišoval od všech ostatních systémů *METACentra* (v té době ještě nebyly používány clustery coby výkonné výpočetní systémy) a kde došlo k poklesu zájmu o integraci s jinými systémy; a VUT Brno, kde vedení v podstatě přestalo podobné aktivity nadále podporovat. Naopak se členem *METACentra* stalo výpočetní centrum na VŠB-TU Ostrava. To přidalo jednak novou architekturu – počítač IBM SP2 – jednak umožnilo otestovat postupy a metody začleňování nového uzlu do prostředí *METACentra*. Uzel na VŠB-TU je současně jediným uzlem *METACentra*, jehož výpočetní kapacity jsou „skryty“ za lokálním firewallem, což umožňuje ověřit provozuschopnost integrovaného prostředí *METACentra* i za těchto ztížených podmínek.

V roce 1999 se podařilo dokončit jednu etapu výstavby bezpečnostní infrastruktury *METACentra* přechodem na Kerberos 5 v implementaci *heimdal*, na jejímž rozvoji se *METACentrum* podílí. Současně byla vyřešena otázka zálohování dat v rámci *METACentra* zakoupením a následným zprovozněním páskového robota.

V letech 2000 a 2001 došlo k výrazné změně orientace *METACentra* v oblasti technického vybavení, což byl jednak důsledek omezených finančních zdrojů (s výjimkou ÚVT Praha žádný uzel výrazně do výpočetních zdrojů neinvestoval), jednak i stále pokračujícího příklonu k tzv. „commodity“ řešením i v oblasti superpočítačů – zde formou orientace na clustery počítačů, zejména s procesorovou architekturou IA32 a operačním systémem Linux.

Hlavním investičním počinem proto bylo postupné pořízení clusteru se 128 procesory Pentium III (polovina s frekvencí 700 MHz, druhá polovina s frekvencí 1 GHz) a celkem 64 GB vnitřní paměti. V souladu se základní myšlenkou *METACentra* nebudovat jediný uzel a naopak využívat v maximální možné míře možnosti, poskytované vysokorychlostními sítěmi, je cluster distribuován mezi Plzeň (32 CPU), Prahu (32 CPU) a Brno (64 CPU). V Brně si rovněž Národní centrum pro výzkum biomolekul pořídilo, na základě vysoce pozitivní zkušenosti s clusterem *METACentra*, vlastní 32 procesorový cluster plně kompatibilní se systémy *METACentra*. Rovněž v Plzni se uvažuje o pořízení podobného systému, který by rovněž byl v omezené míře integrován do *METACentra*.

Kromě zvyšování výpočetního výkonu se práce v letech 2000 a 2001 soustředila především na oblast bezpečnosti, plnou integraci clusterů (včetně vývoje nezbytného programového vybavení), založení *METAPortálu* (meta.cesnet.cz) jako jednotné informační brány pro všechny uživatele i administrátory *METACentra*, rozvoj systému Perun pro správu uživatelských účtů a postupný přechod na nový dávkový systém PBS.

Významné začaly být i aktivity *METACentra* na mezinárodní úrovni, kde se zaměstnanci *METACentra* podíleli na vzniku neformálního sdružení eGrid, což byl v podstatě poslední nezbytný impuls k založení Global Grid Fora (GGF, viz. též www.gridforum.org). Nejvýznamnější však bylo zapojení do mezinárodního projektu DataGrid 5. rámcového programu EU (viz. dále na straně 15).

V současné době má *METACentrum* celkem 160 aktivních uživatelů. Vzhledem k tomu, že každý uživatel má svůj „domovský“ uzel – místo uložení papírové přihlášky, zpravidla na tomto uzlu má i primární diskové kapacity (svůj „home“) – je možno v následující tabulce uvést i určitou distribuci počtu uživatelů mezi jednotlivými uzly:

ÚVT MU Brno	79
ÚVT UK Praha	54
ZSC ZČU Plzeň	27

U některých počítačů *METACentra* se sledují i počty uživatelů, kteří tyto stroje aktivně používají. Jedná se primárně o PC cluster, sekundárně pak o počítače v brněnském uzlu, kde vzhledem k licenčním podmínkám toto sledování požadoval dodavatel počítače **eru**, firma SGI. Aktuální stav shrnuje následující tabulka:

grond.ics.muni.cz	111
eru.ics.muni.cz	51
skirit.ics.muni.cz	69
skurut.cesnet.cz	21
perian.ics.muni.cz	24

Počet uživatelů clusteru skurut.cesnet.cz odpovídá úzké dedikaci pro potřeby komunity fyziků vysokých energií. Cluster perian.ics.muni.cz nepatří přímo do *METACentra* – je majetkem Národního centra výzkumu biomolekul – ale uvádíme jej zde pro srovnání.

Bezpečnost

Bezpečný přístup je nezbytným předpokladem efektivního využití výpočetní techniky. Uživatelé potřebují mít jistotu, že jejich data nemohou být přečtena, modifikována či odstraněna bez jejich souhlasu a že jejich virtuální identita není zneužita, zatímco majitelé výpočetních zdrojů potřebují mít kontrolu nad tím, komu a v jakém rozsahu umožní přístup. Bezpečnostní problém Gridů je řádově složitější než v případě samostatných uzlů,

neboť je třeba zajistit bezpečnost přes jednotlivé administrativní a bezpečnostní domény, často s odlišnými prioritami. Gridy většinou nepodporují anonymní přístup, uživatel se musí nejprve *autentizovat* (prokázat svou identitu), než je mu povolen přístup k vlastním zdrojům. Virtuální (elektronická) identita je rovněž používána v procesu *autorizace*, kdy se ověřuje oprávnění k přístupu ke konkrétním zdrojům. Nejjednodušší způsob autentizace je založen na sdíleném tajemství – heslech. Samotný systém hesel však není pro Gridy vhodný, protože heslo je nutno zadávat při přístupu ke každému zdroji (a to většinou opakovaně), což znemožňuje automatizaci (pokud se frustrovaný uživatel nerozhodne porušit všechna bezpečnostní pravidla a nenapíše hesla do počítače tak, aby je programy mohly přímo používat). V rámci Gridů se primárně uvažuje s autentizací založenou na principu asymetrické kryptografie a tzv. certifikátů, tedy virtuálních ekvivalentů identifikačních průkazů (i systém elektronického podpisu je založen na analogické myšlence). Využití certifikátů však vyžaduje speciální infrastrukturu veřejných klíčů (tzv. PKI, nebo Public Key Infrastructure), která garantuje vytvoření klíče a jeho spojení s konkrétní osobou, informuje o ztrátách či zneužití soukromých klíčů a představuje tak „důvěryhodnou část“ celého systému.

Bezpečnostní požadavky

Vzhledem k povaze použitých prostředků je velký důraz kladen na jednoznačnou identifikaci uživatelů i používaných prostředků. K tomuto účelu je zapotřebí použít silný autentizační mechanismus, který současně musí být z uživatelského hlediska dostatečně jednoduchý, aby uživatelé nebyli při práci zbytečně obtěžováni. Úzce s tímto souvisí požadavek na implementaci principu *single sign-on*, kdy se uživatel autentizuje do systému pouze jednou na počátku práce a v průběhu dalších několika hodin jsou další autentizační operace prováděny bez jeho explicitního zásahu. Pro vytvoření takového prostředí je také nezbytné, aby autentizační údaje bylo možno bezpečně přenášet mezi různými počítači nebo spolupracujícími procesy bez explicitního zásahu uživatele. *METACentrum* a gridová prostředí obecně jsou určena pro zpracování náročných úloh, jejichž řešení často vyžaduje dlouhou dobu výpočtu. Navíc vzhledem k dávkovému zpracování úloh nelze dopředu určit, na kterém stroji bude úloha spuštěna ani jak dlouho poběží. Z hlediska bezpečnosti je nutné pro takové úlohy zajistit, že v okamžiku jejího spuštění budou k dispozici platné autentizační údaje a tyto údaje zůstanou platné dokud výpočet neskončí. Je potřeba pamatovat také na možnost, že běh úloh bude přerušen a po určité době spuštěn na jiném stroji.

Obecně je vzhledem k heterogenímu prostředí a nezávislosti zapojených institucí nutné mít k dispozici mechanismus zajišťující spolupráci více různých bezpečnostních mechanismů. Propojení těchto mechanismů musí být transparentní z pohledu uživatele, na druhé straně však musí vyhovovat požadavkům škálovatelnosti a garantovat, že bezpečnost žádnému ze zapojených míst není snížena (přestože se lokální bezpečnostní požadavky mohou výrazně lišit).

V současné době existuje řada řešení, která nabízí různá řešení zmíněných problémů. Málo je však tak komplexních, aby pokrývaly celou problematiku, či vyhověly všem požadavkům a je proto často nutné kombinovat více nástrojů.

Bezpečnostní infrastruktura *METACentra*

V rámci *METACentra* jsme zvolili kompromisní řešení, postavené na sjednocení bezpečnostních mechanismů a politik uvnitř *METACentra* kombinovaném s podporou různoro-

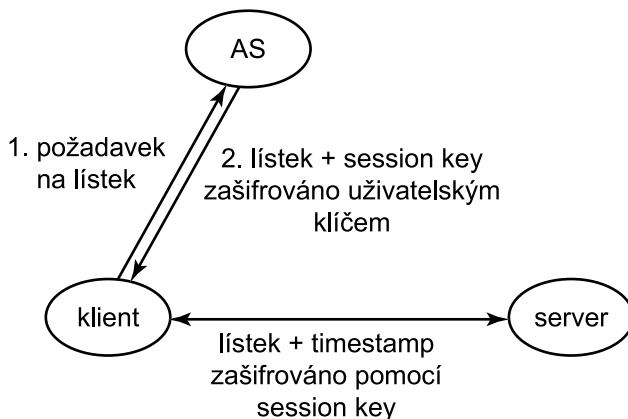
dých přístupových metod. Na rozdíl od klasických Gridových prostředí je v *METACentru* poněkud potlačena nezávislost správců jednotlivých zúčastněných organizací a naopak maximalizováno vytvoření logického celku, v němž z pohledu uživatele neexistují žádné hranice mezi jednotlivými uzly. Tato kapitola poskytuje krátký přehled mechanismů a technologií, které jsou v *METACentru* použity pro zajištění bezpečnosti.

Při návrhu architektury *METACentra* bylo rozhodnuto použít systém Kerberos pro autentizaci uživatelů a jako prostředek pro ustavení důvěry mezi spolupracujícími institucemi. Kerberos je systém vyžadující velkou pozornost od administrátorů, poskytuje však velmi solidní základ, pomocí kterého lze řešit řadu bezpečnostních problémů naznačených v předcházející kapitole. V současné době existuje řada systémů, které Kerberos využívají, jako standardní autentizační prostředek je použit například v operačním systému MS Windows 2000, stejně tak je běžnou součástí všech rozšířených distribucí systému Linux.

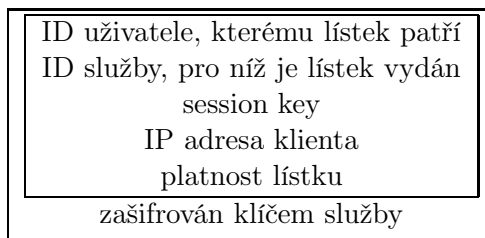
Autentizace v systému Kerberos je založena na důvěře v rozhodování centrálního autentizačního serveru. Každá instituce spravuje vlastní takový server, jehož součástí je databáze všech uživatelů a prostředků, které patří do instituce. Souhrnně se tento prostor klientů jednoho autentizačního serveru nazývá *realm* („říše“). Vedle dalších položek obsahuje databáze uživatelův tajný klíč (heslo), kterým se uživatel prokazuje vůči autentizačnímu serveru. Každý uživatel, který si přeje používat chráněné služby požádá autentizační server o vydání potvrzení o své identitě. Toto potvrzení následně předloží při přístupu k požadované službě, která tak na základě důvěry v rozhodnutí autentizačního serveru získá jistotu o identitě uživatele. Uživatel je zpravidla odstíněn od provádění jednotlivých kroků, pro pochopení principů je však vhodné naznačit, jak Kerberos funguje.

Schématický princip autentizace je znázorněn na obr. 1. Jak již bylo zmíněno, uživatel pro každou službu, která vyžaduje autentizaci potřebuje „certifikát“ – v Kerberosové terminologii *lístek*. Formát lístku je na obr. 2. Lístek je zašifrován a může jej přečíst pouze služba, pro kterou byl vydán. Lístky jsou určeny přesně pro danou službu a uživatele a mají omezenou platnost. Při autentizaci klient službě předloží tento lístek spolu s potvrzením, že je jeho oprávněným majitelem. Tímto potvrzením je časové razítko zašifrované pomocí *session* klíče obsaženého v lístku. Uživatel obdrží tento klíč jako součást odpovědi na žádost o lístek od autentizačního serveru a protože je zašifrován jeho tajným klíčem, nikdo jiný jej nemůže znát.

Obrázek 1: Princip autentizace v systému Kerberos



Obrázek 2: Formát lístku v systému Kerberos



Aby uživatel nemusel při každé žádosti o lístek zadávat své heslo pro rozšifrování odpovědi od autentizačního serveru, zavádí Kerberos myšlenku iniciálních lístků, *Ticket-Granting Tickets (TGT)*. Jsou to běžné lístky, vydané pro autentizaci vůči samotné autentizační službě. Uživatel získá TGT lístek při započetí práce (na základě svého hesla) a klíčem z tohoto TGT lístku se následně šifruje veškerá utajovaná komunikace mezi klientem a autentizačním serverem. Uživatelské heslo je tak použito pouze jednou.

Každá instituce si spravuje jeden či více autentizačních serverů tvořící *realmy* dané instituce. Správci různých institucí se mohou dohodnout, že budou navzájem důvěřovat rozhodnutí autentizačních serverů z druhé domény a vymění si vzájemně klíče, které uloží do databází svých autentizačních serveru. Uživatele z jedné domény pak mohou přistupovat ke službám ve druhé, takto spřátelené doméně bez nutnosti nové autentizace, jen na základě svého lístku vydaného mateřským autentizačním serverem. Základní realm *METACentra* je *META*, jednotlivé uzly však mají i vlastní realmy (např. *ZCU.CZ* v Plzni či *ICS.MUNI.CZ* v Brně).

Problémem souvisejícím s nasazením systému Kerberos je nutnost upravovat aplikace, které neobsahují podporu tohoto autentizačního mechanismu. Tento úkol je náročný na čas i lidské kapacity, navíc k řadě aplikací není dostupný zdrojový kód, takže není možné potřebné změny realizovat. Často také uživatelé požadují i jiné autentizační přístupy, protože jsou na ně zvyklí, či mají aplikace, které jiné metody nepodporují. Z tohoto důvodu poskytuje *METACentrum* bránu pro použití jednorázových hesel a servery protokolu SSH na stanicích *METACentra* akceptují kerberovské heslo a umí z něj získat pro uživatele TGT lístek.

Kerberos poskytuje mechanismus, kterým lze bezpečně přenášet uživatelské lístky mezi stroji *METACentra*. Tímto způsobem mohou lístky putovat spolu s uživatelem nebo jeho úlohou bez nutnosti nové autentizace. Tato vlastnost je velmi důležitá pro dávkové zpracování úloh. Současně *METACentrum* poskytuje službu *prodlužování* lístků, která nevyžaduje další zásah uživatele (zadání hesla) a přitom garantuje, že platnost lístku neskončí dříve, než s ním spojená výpočetní úloha.

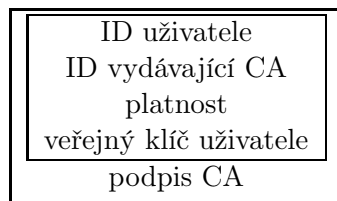
Kerberos je dobře použitelný v takřka komorním prostředí *METACentra*. Ve větším měřítku, kde se často gridové aplikace rozprostírají nad tisíci uživateli a napříč mnoha státy nebo kontinenty by však taková spolupráce mezi různými institucemi nebyla možná. Řada těchto velkých řešení proto využívá prostředků nabízených asymetrickou kryptografií, ovšem spolu s jejich nevýhodami. K největším světovým projektům na poli gridových technologií patří projekt Globus, jehož součástí je i návrh a implementace bezpečnostní infrastruktury (*Grid Security Infrastructure – GSI*) vhodné pro taková ohromná prostředí. Tato infrastruktura byla přejata a je využívána v řadě velkých nadnárodních projektů.

Také *METACentrum* nabízí přístup k některým prostředkům pomocí GSI. Tyto prostředky však slouží spíše pro testování našich možností k spolupráci s jinými, podobně zaměřenými projekty. Uživatelé *METACentrum* mají k dispozici aplikace projektu Globus, které mohou využít pro svůj přístup k jiným gridovým projektům.

Se vzrůstající podporou GSI se stává žádoucí vzájemná podpora mezi Kerberem a prostředky veřejné kryptografie. Bohužel tato oblast je stále v plenkách a k dispozici nejsou žádné nástroje implementující takovou podporu. V rámci projektu *METACentrum* jsme proto implementovali specifikaci PKINIT, která standardizuje použití PKI pro autentizaci v mechanismu Kerberos. Tuto implementaci jsme také doplnili o podporu mechanismů GSI, zejména o možnost použití proxy certifikátu a jednoduchého autorizačního mechanismu poskytovaného GSI. Podpora mechanismu PKINIT zatím běží v testovacím režimu, ve zbytku roku 2002 plánujeme postupný přechod do rutinního provozu.

Dále jsme zprovoznili knihovnu *mechglue* pro GSI a Kerbera, která poskytuje daleko jednodušší podporu GSI a Kerbera v aplikacích. Obecným problémem souvisejícím s podporou různých autentizačních mechanismů v aplikacích je totiž nutnost upravovat aplikace pro každý mechanismus zvlášť. Pokud však je podpora autentizace naprogramována pomocí specializovaného generického rozhraní GSS-API je tato úloha značně jednodušší, protože pro změnu autentizačního mechanismu stačí pouze zvolit správnou GSS-API knihovnu a nejsou potřeba úpravy kódu. Problémem však je, jak zvolit správnou knihovnu za běhu programu. K tomuto účelu slouží právě knihovna *mechglue*, která podle umí určit, zda druhá strana protokolu používá GSI, či Kerberos a podle toho umí zavolat správnou GSS-API knihovnu.

Obrázek 3: Struktura certifikátu v PKI



Základem autentizace v GSI je protokol SSL a použití certifikátů veřejných klíčů definovaných standardem X.509. Základní struktura certifikátu je znázorněna na obr. 3. Protokol SSL je v současnosti velmi využíván v nejrůznějších aplikacích a prostředích – nejčastěji jej lze zřejmě najít ve webovém prostředí. Ovšem pro skutečné bezpečné zapojení vyžaduje velmi složitou administrativu na mnoha úrovních.

Použití SSL předpokládá, že uživatelé i služby mají vlastní dvojici soukromého a veřejného klíče a veřejný klíč mají potvrzen v podobě X.509 certifikátu nějakou důvěryhodnou certifikační autoritou. Základní obsah X.509 certifikátu je na obr. 3. Klient používá svůj certifikát (a odpovídající soukromý klíč) pro autentizaci ke všem službám, nepotřebuje samostatné certifikáty pro službu jako v případě systému Kerberos. Existence důvěryhodných certifikačních autorit je zásadní pro vznik a provozování jakéhokoliv bezpečného prostředí založeného na asymetrické kryptografii. CA podobně jako autentizační služba systému Kerberos vydává ověření o uživatelské identitě, v případě potřeby revokuje vydané certifikáty. Na rozdíl od Kerbera jsou vydávány certifikáty dlouhodobé, zpravidla roční, ale podobně

jako v případě Kerbera uživatelé pro každodenní práci používají časově kratší verze svých certifikátů – tzv. *proxy certifikáty*. Při autentizaci musí uživatel prokázat znalost odpovídajícího soukromého klíče, součástí protokolu je proto podobný mechanismus, kterým v systému Kerberos prokazuje znalost sdíleného klíče z lístku. Služba musí mít k dispozici seznam autorit, kterým důvěřuje spolu s jejich veřejnými klíči. V současné době *METACentrum* akceptuje certifikační autoritu CESNETu a certifikační autority mezinárodního projektu DataGrid. Kromě toho jsou akceptovány i některé certifikační autority ze zámoří, podrobnosti však uživatel nalezne na webových stránkách *METACentra* nebo projektu GridLab (o tomto projektu viz dále na straně 15).

Z pohledu aplikací jsou opět nutné úpravy, i když řada aplikací podporuje protokol SSL a lze tak použít proxy certifikáty (i když s využitím jen omezeného potenciálu GSI). Podobně jako v systému Kerberos, je v GSI definováno rozšíření protokolu SSL, které umožňuje bezpečný a transparentní přenos proxy certifikátů v gridovém prostředí.

Ve srovnání s Kerberem jsou na uživatele GSI kladeny trochu větší nároky spojené se správou jejich certifikátů a klíčů. Uživatel má svůj soukromý klíč uložen na disku, a proto je ve srovnání s Kerberovským heslem potřeba více opatrnosti při jeho používání. Uživatelé však získávají větší možnosti při přístupu k různým prostředkům. Pokud uživatel chce, aby jeho certifikáty byly akceptovány dalšími stranami, „stačí“ je přesvědčit o tom, že uživatelova CA je opravdu důvěryhodná. Na takovém ustavení důvěry se nemusí domlouvat administrátoři CA (jako v případě cross-realmů v systému Kerberos) a lze jej zajistit jen na úrovni uživatele a administrátora. Přesvědčení o důvěryhodnosti CA je však velmi dlouhý a náročný proces, proto CA zveřejňují politiky (dokumenty), kde specifikují kroky, které dělají při ověřování identity žadatele, jakým způsobem chrání svůj podepisovací klíč, jaká je zodpovědnost CA za vydané certifikáty apod.

V následující kapitole jsou popsány nejdůležitější přístupové metody dostupné uživatelům *METACentra*, zájemce o podrobnější informace je možno odkázat jednak na web *METACentra*, jednak na literaturu uvedenou na konci kapitoly.

Podporované protokoly a aplikace

Tato kapitola dává souhrnný přehled o službách a prostředcích, které jsou nabízeny uživatelům *METACentra* pro bezpečný přístup k výpočetním zdrojům.

- **Protokol SSH:** Je podporována kerberovská autentizace, využívající kerberovský lístek a kompatibilní s implementací OpenSSH. Protože protokol SSH šifruje veškerý provoz mezi serverem a klientem, podporujeme také přímou autentizaci pomocí kerberovského hesla (v roce 2001 pouze ve verzi 1). V nejbližší době plánujeme zprovoznění podpory GSI autentizace v protokolu SSH (tj. využití PKI certifikátů).
- **Telnet:** Podporována pouze kerberovská autentizace a šifrování, na stroji `grond.ics.muni.cz` je navíc možné použití jednorázových hesel (*One-Time Passwords* – *OTP*), která jsou konvertována na kerberovské lístky pro přihlašovaného uživatele. Uživatel tak získá lístky, aniž by musel zadávat své kerberovské heslo a posílat je přes nešifrované spojení. Tímto způsobem je možné přistupovat k *METACentra* z prakticky každého prostředí, protože aplikace `telnet` je dostupná na téměř všech systémech. Použití systému OTP však vyžaduje včasné vygenerování jednorázových hesel, která pak musí mít uživatel u sebe, když se je rozhodne použít. Kerberizovaný telnet je hlavním doporučeným protokolem pro přístup k *METACentra*.

- **FTP:** Podporována kerberovská autentizace a šifrování. Na některých strojích podporujeme také autentizaci přes GSI (jako samostatnou službu na nestandardním portu).
- **Dávkové systémy:** Každá úloha, která je spravována dávkovým systémem musí mít kerberovský lístek. K tomuto účelu používáme službu, která periodicky obnovuje lístky úlohy, takže i v případě dlouhých výpočtů je zajištěno, že úloha má stále platné autentizační údaje. Na některých strojích je dostupné rozhraní Globusu, které umožňuje GSI autentizaci a zadávání úloh pomocí tohoto nástroje.
- **Travelkity:** Uživatelům, kteří nemají na svých stanicích potřebné programové vybavení pro přístup k *METACentru* nabízíme tzv. *travelkity*, které obsahují základní aplikace pro vzdálený přístup k *METACentru* pomocí pokerberizovaných nástrojů. Tyto aplikace jsou dostupné v binární podobě pro řadu používaných operačních systémů, včetně produktů firmy Microsoft.

METACentrum úzce spolupracovalo při vytvoření Certifikační autority (CA) sdružení CESNET, jejíž certifikáty jsou akceptovány příslušnými komponentami bezpečnostní infrastruktury *METACentra* (GSI) a rovněž jsou používány v rámci mezinárodní spolupráce (akceptují je např. projekty 5. rámcového programu EU DataGrid a GridLab).

Základní literatura

Pro zájemce o podrobnější studium bezpečnostních problémů Gridů či konkrétních protokolů nabízíme následující odkazy na základní informační zdroje.

- Systém Kerberos:
 - * Formální specifikace: J. Kohl and C. Neuman, *The Kerberos Network Authentication Service (V5)*, IETF RFC 1510, 1993.
 - * Hlavní stránky systému Kerberos: <http://web.mit.edu/kerberos/www/> a <http://www.nrl.navy.mil/CCS/people/kenh/kerberos-faq.html>
 - * Kerberos pro MS Windows 2000: <http://www.microsoft.com/msj/defaultframe.asp?page=/msj/0899/kerberos/kerberos.htm&nav=/msj/0899/newnav.htm>
- Systém heimdal: <http://www.usenix.org/publications/library/proceedings/usenix98/freenix/heimdal2.ps> (článek na USENIX 1998 Annual Technical Conference)
- GSI:
 - * I. Foster, C. Kesselman, G. Tsudik, S. Tuecke, *A Security Architecture for Computational Grids*, In Fifth ACM Conference on Computers and Communications Security, November 1998.
 - * GSI v systému Globus: www.globus.org/security/
 - * GSI v rámci Global Grid Fora: www.gridforum.org/security/
 - * Informace v ČR: <http://www.cesnet.cz/pki/>

Mezinárodní spolupráce

V roce 2000 *METACentrum* (pod hlavičkou sdružení CESNET) stalo přidruženým členem mezinárodního konsorcia, které do 5. rámcového programu EU podalo projekt DataGrid. Ten je zaměřený na vývoj programového vybavení pro zpracování experimentálních výsledků z nových zařízení, které bude mít CERN k dispozici. Předpokládá se, že ročně bude generováno cca 1–5 PB (10^{15} byte) dat, která je nutno zpřístupnit několikatisícové komunitě fyziků, působících v celé Evropě i mimo ni. Projekt je tak zaměřen primárně na uchovávání, správu, distribuci a zpřístupnění velkých objemů dat – odtud i samotný název projektu. Výpočetní aspekty nejsou dány náročností samotných řešených úloh, ale jejich objemem: 10 tisíc hodinových úloh bude při sekvenčním přístupu řešeno více jak jeden rok. Vzhledem k tomuto charakteru jsou primární výpočetní platformou clustery osobních počítačů, případně clustery počítačů firmy Sun.

Projekt byl oficiálně zahájen 1. 1. 2001 s předpokládanou dobou trvání 3 roky. Jedná se o jeden z největších projektů 5. rámcového programu EU s celkovým příspěvkem téměř 10 milionů Euro (rozpočet je téměř 15 milionů Euro). Na projektu se podílí 23 organizací, ze střední a východní Evropy kromě CESNETu (*METACentra*) pouze maďarský ústav SZTAKI. *METACentrum* je zapojeno do pracovní skupiny tvořené především italskými pracovišti a zabývající se správou zdrojů (resource management) a konkrétně odpovídá za sledování úloh v distribuovaném Gridovém prostředí (Job Monitoring). Kromě toho je *METACentrum* zapojeno do řešení bezpečnostních otázek v rámci celého projektu DataGrid, a to počínaje úrovní základní autentizace uživatelů a komponent, přes zajištění bezpečné komunikace až po spolupráci na úrovni certifikačních autorit (právě zapojení do projektu DataGrid bylo jedním z důležitých podnětů pro vytvoření CA CESNETu, přitom tato certifikační autorita splňuje přísné požadavky na mezinárodní uznání v rámci akademické komunity).

Další informace o projektu je možno nalézt na jeho webových stránkách www.eu-datagrid.org, stručné informace o výsledcích práce za rok 2001 je možno nalézt v příspěvku na konferenci Terena 2002 (www.terena.nl).

V průběhu roku 2001 se brněnský uzel *METACentra* stal členem dalšího mezinárodního konsorcia, které podalo a obhájilo další projekt z této oblasti, GridLab (koordinátorem je Poznaňské síťové a superpočítačové centrum, Polsko). Cíl tohoto projektu je komplementární k projektu DataGrid: vytvořit prostředí podporující skutečně rozsáhlé distribuované výpočty. Projekt byl zahájen 1. 1. 2002 rovněž na 3 roky a předpokládá se, že součástí jeho výpočetní kapacity budou největší akademické superpočítače v EU i mimo ni. Brněnský uzel *METACentra* (v tomto případě pod hlavičkou Masarykovy univerzity) odpovídá za vlastní testbed projektu, jeho administrativní správu včetně vývoje nových nástrojů a postupů, speciálně vhodných do prostředí Gridů. V různé míře je pak zapojen do činnosti dalších pracovních skupin tak, aby garantoval rychlou zpětnou vazbu mezi vlastním vývojem (např. v oblasti informačních služeb, monitoringu, ale i vlastního vývoje aplikací a podpůrného software) a možnostmi testbedu. Projekt GridLab používá výrazně heterogennější výpočetní zdroje a je primárně postaven na systému Globus (www.globus.org).

Podrobnější informace o projektu GridLab je možno nalézt na jeho webových stránkách, www.gridlab.org (mimochodem, fyzicky jsou umístěny v Brně).

Koncem roku 2001 se *METACentrum* zúčastnilo velké mezinárodní demonstrace Gridových technologií, zejména vzdálené vizualizace a migrace běžících úloh, v rámci nejvýznamnější konference v oblasti superpočítačů, SC 2001.

Technické vybavení

Technické vybavení *METACentra* je tvořeno jednak velkými výpočetními servery firem SGI a Compaq (dříve Digital), od roku 2000 je výpočetní kapacita *METACentra* rozšiřována rovněž postupnou výstavbou PC clusterů – v současné době mají již uživatelé *METACentra* v clusterech k dispozici 128 procesorů Pentium III, celkem 64 GB RAM a diskovou kapacitou přes 900 GB.

Nedílnou součástí rozvoje *METACentra* je také zajištění dostatečných diskových kapacit, které dnes sumárně dosahují hodnoty 3 TB on-line. S tím je bezprostředně spjata i otázka zálohování těchto kapacit, která je v současnosti řešena prostřednictvím páskové knihovny s kapacitou až 24 TB komprimovaných dat dostupných on-line.

Výpočetní a diskové kapacity jsou připojeny na vysokorychlostní síť metropolitní a v případě clusterů přímo na vysokorychlostní páteř akademické počítačové sítě CESNET2, která mezi hlavními uzly poskytuje propojení o kapacitě 2,5 Gb/s. Aktuální informace o *METACentru* je možno nalézt na webu <http://meta.cesnet.cz>, informace o síti CESNET2 pak na webu sdružení CESNET, <http://www.cesnet.cz>.

METACentrum

Začleněním projektu *METACentrum* do výzkumného záměru sdružení CESNET se podařilo mimo jiné získat i finanční prostředky pro další rozšiřování výpočetní kapacity a zálohovacích možností, které jsou spravovány centrálně. Zálohovací páskový robot a PC cluster tak zůstávají majetkem sdružení, i když jsou fyzicky rozmístěny v různých lokalitách.

Zálohovací systém:

- 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.

PC cluster:

- **ÚVT MU Brno**

SGI 1200

32 procesorů Pentium III/700 MHz (dual CPU uzly)

Paměť: 16 GB (512 MB/procesor)

Disková kapacita: 16×9 GB 7 200 rpm

Síťové připojení: 16× Gigabit Ethernet plus HP ProCurve 4108 GL Gigabit switch

Hostname: {skirit1-skirit16}.ics.muni.cz

HP LP1000r

32 procesorů Pentium III/1 GHz (dual CPU uzly)

Speciální vybavení: 16× Myrinet plus Myrinet switch

Paměť: 16 GB (512 MB/procesor)

Disková kapacita: 16×18 GB 10 000 rpm

Síťové připojení: 100 Mb/s Fast Ethernet

Hostname: {skirit17-skirit32}.ics.muni.cz

Oba clusterly sdílí jednu předřazenou řídicí stanici následujících parametrů:

SGI 1200

2 procesory Pentium III/700 MHz

Paměť: 512 MB

Disková kapacita: 90 GB

Síťové připojení: 100 Mb/s Fast Ethernet

Hostname: `skirit.ics.muni.cz`

– **CESNET Praha**

SGI 1200

32 procesorů Pentium III/700 MHz (dual CPU uzly)

Paměť: 16 GB (512 MB/procesor)

Disková kapacita: 16×9 GB 7 200 rpm

Síťové připojení: 100 Mb/s Fast Ethernet

Hostname: `{skurut1-skurut16}.cesnet.cz`

Cluster má předřazenu řídící stanici následujících parametrů:

SGI 1200

2 procesory Pentium III/700 MHz v jednom uzlu

Paměť: 512 MB

Disková kapacita: 90 GB

Síťové připojení: 100 Mb/s Fast Ethernet

Hostname: `skurut.cesnet.cz`

– **ZČU Plzeň**

HP LP1000r

32 procesorů Pentium III/1 GHz (dual CPU uzly)

Speciální vybavení: 16× Myrinet plus Myrinet switch

Paměť: 16 GB (512 MB/procesor)

Disková kapacita: 16×18 GB HDD 10 000 rpm

Síťové připojení: 100 Mb/s Fast Ethernet

Hostname: `{nympha1-nympha16}.zcu.cz`

Počítač má předřazenu řídící stanici následujících parametrů:

Intel Server

Pentium 4 1,7 GHz

Paměť: 512 MB

Disková kapacita: 60 GB IDE disk

Síťové připojení: 100 Mb/s Fast Ethernet

Hostname: `nympha.zcu.cz`

Podstatnou součástí kvality clusteru je samozřejmě síťové propojení jednotlivých uzlů a v případě distribuovaných clusterů i jejich vzájemné propojení. Všechny uzly jsou vybaveny Fast Ethernetem, zapojeným vždy do jednoho lokálního přepínače (firmy Cisco), který je dále přes gigabitový uplink připojen přímo na páteřní směrovač vysokorychlostní sítě CESNET2. Tímto způsobem je garantováno vysokorychlostní vzájemné propojení – ve druhé polovině roku 2001 byl proveden zátěžový test mezi clusteru v Brně a Praze s následujícími výsledky:

Délka trvání testu:	24 hodin
Průměrná přenosová rychlost:	939 Mb/s
Objem přenesených dat:	10 108,8 GB
Typ testu:	standardní TCP stream performance

S výjimkou pražského jsou rovněž lokálně propojeny lokální vysokorychlostní sítě (Myrinet

nebo Gigabitový Ethernet). Toto zapojení umožňuje vzájemnou komunikaci jednotlivých clusterů s agregovaným výkonem až 1 Gb/s. V Brně je na páteř CESNET2 připojen přímo HP gigabitový přepínač a Fast Ethernet přepínač je připojen jeho prostřednictvím.

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, 800 Mb/s HiPPI na Origin 2000

Hostname: `grond.ics.muni.cz`

Teoretický výkon: 4,8 GFLOPS

SGI Origin 2000/Onyx²

40 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: 18 GB

Disková kapacita: 500 GB

Síťové připojení: 4×10/100 Mb/s Fast Ethernet, 5×155 Mb/s ATM (SGI/XIO a PCI)

Hostname: `eru.ics.muni.cz`

Teoretický výkon: 16 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`

Navíc k lokální diskové kapacitě uvedené u jednotlivých počítačů centrum poskytuje cca. 400 GB diskového prostoru dostupného prostřednictvím distribuovaného souborového systému AFS (dnes již převážně ve verzi OpenAFS). Tato kapacita je soustředěna v diskových polích, pracujících v režimu RAID 5. Pole jsou připojena k počítačům `eru.ics.muni.cz`, `grond.ics.muni.cz` a `nimloth.ics.muni.cz`.

Napájení:

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

ÚVT UK Praha

SGI Origin 2000

8× CPU MIPS R10000/195 MHz, 8× CPU MIPS R10000/250 MHz, 16× CPU MIPS R12000/300 MHz

Paměť: 8 GB

Disková kapacita: 80 GB
Síťové připojení: 12× FastEthernet 100Mbit/s
Hostname: `mat.ruk.cuni.cz`
Teoretický výkon: 19,1 GFLOPS

SGI POWER Challenge XL

12 procesorů MIPS R10000/195 MHz
Paměť: 2 GB
Disková kapacita: 45 GB
Síťové připojení: 10 Mb/s Ethernet, 155 Mb/s ATM Fore (VME)
Hostname: `hal.ruk.cuni.cz`
Teoretický výkon: 4,8 GFLOPS

Celkový diskový prostor přístupný uživatelům přes AFS je 440 GB na diskovém poli, jako AFS souborové a databázové servery slouží dvě PC s operačním systémem Linux (PentiumIII/850 MHz, 512 MB RAM) a SGI Origin 200 (R10000/225 MHz, 256 MB RAM). Veškerá uživatelská data jsou rutinně zálohována na páskový robot v Brně.

Hlavní výpočetní server `mat.ruk.cuni.cz` byl původně pořízen se 8 procesory, v roce 2001 byl rozšířen včetně dalšího rack na celkem 32 procesorů. Postupnému zvyšování výkonu odpovídá i nehomogenita procesorů, pracujících na frekvenci od 195 MHz do 300 MHz.

Napájení:

Všechny servery jsou zálohovány jedním zdrojem nepřetržitého napájení 30 kVa

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: 100 Mb/s Fast 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: 90 GB
Síťové připojení: 100 Mb/s Fast Ethernet
Hostname: `pasifae.zcu.cz`
Teoretický výkon: 8,4 GFLOPS

Jako souborové servery slouží počítače Digital AlphaServer 2100, Digital AlphaServer 1000, Digital AlphaServer 1000A a Digital AlphaServer 800 s cca 800 GB on-line vystavené diskové kapacity pro potřeby uživatelů Západočeského superpočítačového centra a *METACentra* a sdílené s ZČU. Stroje využívají infrastrukturu počítačové sítě webNET a distribuovaného výpočetního prostředí Orion. Více informací je k dispozici na <http://zsc.zcu.cz>.

Zálohování:

- Exabyte 430M Tape Library (30×Mammoth 2 páska/60 GB bez komprese, 2 mechaniky, celková kapacita 1,8 TB on-line bez komprese)
- Uživatelská data jsou rovněž zálohována na páskový robot v Brně.

Napájení:

UPS Fiskars 9100C (10 kVA)

UPS IVM D15-33 (15 kVA)

VŠB-TU Ostrava**Výpočetní server****IBM SP2**

8 tenkých uzlů, 4× 66,7 MHz Power 2, 2× 73,2 MHz Power 2 a 2× 160 MHz Power 2 CPU

Speciální vybavení: High Performance Switch

Paměť: 2 GB (4× 128 MB, 2× 256 MB a 2× 512 MB)

Disková kapacita: 63 GB (6× 9 GB, 2× 4,5 GB)

Síťové připojení: 8× Fast Ethernet 100 Mb/s, 8× ATM 155 Mb/s

Hostname: {sp1-sp8}.vsb.cz

Tento systém je umístěn za firewallem, a není proto přístupný ze všech sítí, stejně tak jako nejsou dostupné všechny služby (porty). Podrobný popis podmínek přístupu je k dispozici na <http://www.vsb.cz/cvt/META>.

Programové vybavení

Cíl *METACentra* – tedy snadnou a transparentní práci v distribuovaném prostředí – je možno realizovat i bez identického programového vybavení na všech uzlech. Samozřejmě je nezbytná určitá společná vrstva – prezentovaná např. jednotnou správou úloh, sdílenými diskovými kapacitami, správou uživatelských účtů atd. – která mimo jiné zajistí i distribuci úloh (bez explicitního zásahu uživatele) na uzly vybavené požadovaným programovým vybavením. Pozitivním vedlejším efektem je výrazný růst efektivity vynakládaných prostředků: zejména velmi drahé aplikační programové vybavení stačí pořídit na jediný uzel (samozřejmě s odpovídající licencí) a přitom je k dispozici všem uživatelům. Jednotlivé uzly *METACentra* se snaží určitým způsobem profilovat, zejména v oblasti aplikačního programového vybavení, pro běžného uživatele se to však projevuje nejvýše tím, odkud je mu poskytnuta pomoc při dotazu na vlastnost specifického aplikačního programu.

Zatímco aktuální informace o programovém vybavení, včetně odpovídající dokumentace a návodů k použití jsou k dispozici na webu *METACentra* (<http://meta.cesnet.cz>), v Ročence uvádíme pouze základní přehled určený pro rychlou orientaci současných i potenciálních uživatelů.

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	systém 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	systém 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
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
Gaussian 94 i 98	<i>ab initio</i> kvantově chemický program Licenční podmínky: plná licence pro superpočítačová centra
AMBER	program pro molekulové modelování, molekulární mechaniku a dynamiku plus řada doprovodných nástrojů Licenční podmínky: permanentní licence (k dispozici verze 5.0 až 7.0) pro zaměstnance a studenty MU

MM3	program pro molekulovou mechaniku Licenční podmínky: permanentní licence
MSI/BIOSYM	soubory programů pro molekulovou mechaniku, dynamiku i <i>ab initio</i> výpočty včetně sady vizualizačních nástrojů Licenční podmínky: licence do konce roku 2004
CSD	Cambridge Structural Database Licenční podmínky: permanentní licence
Oracle	databáze Oracle 8 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
MPI/Pro 1.6.3	komerční implementace MPI Licenční podmínky: licence na 16 paralelních procesů
Vampir 2.5	ladicí nástroj pro podporu vývoje paralelních aplikací Licenční podmínky: permanentní licence pro ladění až 32 paralelních procesů s roční údržbou
TotalView 5.0	ladicí nástroj (debugger) pro podporu vývoje paralelních aplikací Licenční podmínky: permanentní licence pro ladění až 32 paralelních procesů s roční údržbou
PGICDK 3.2	balík komerčních překladačů firmy Portland — C, C++, Fortran 77, Fortran 90, HPF Licenční podmínky: plovoucí licence pro 10 uživatelů, max. 16 procesorů
ÚVT UK Praha	
Gaussian 94	<i>ab initio</i> 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 <i>ab initio</i> výpočty včetně sady vizualizačních nástrojů Licenční podmínky: permanentní licence
FLUENT	modelování proudění kapalin, přenosu tepla a chemických reakcí Licenční podmínky: 10 plovoucích licencí
NAG Fortran 77	knihovna numerických funkcí Licenční podmínky: permanentní licence, roční placená údržba
Spartan 4.0	primárně pre- a post-procesní systém pro molekulovou mechaniku, dynamiku a <i>ab-initio</i> výpočty; umí používat jak vlastní, tak i externí programy Licenční podmínky: permanentní licence

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) Licenční podmínky: 30 plovoucích licencí, roční pronájem
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-processing)
LS-Dyna3D	program pro rázové úlohy, šíření vln (MKP) Licenční podmínky: roční pronájem pro <code>pasifae.zcu.cz</code>

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

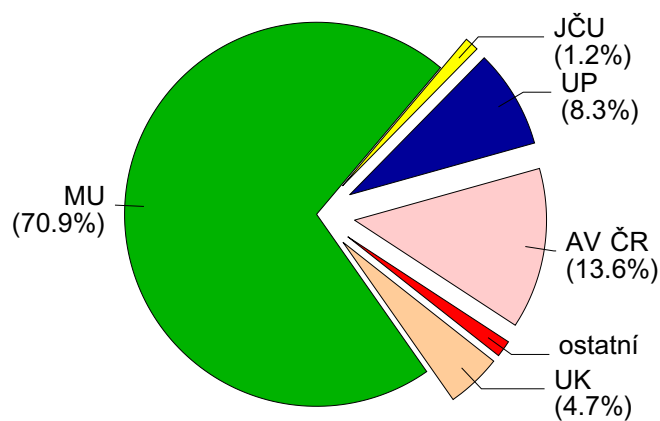
Statistiky využití

Přestože se využitý čas přímo neplatí, sbírají všechny uzly *META*Centra základní statistické údaje o využití počítačů, především pak čas procesoru a celkový čas spotřebovaný jednotlivými úlohami. Z těchto základních statistik jsou pak sestavovány agregátní údaje, sloužící pro další plánování v rámci *META*Centra. Následující grafy ukazují míru a způsob využití nejvýznamnějších výpočetních zdrojů a zachycují situaci za léta 2000 a 2001 (pokud u konkrétního grafu není uvedeno jinak). První grafy ukazují rozdělení spotřebovaného počítačového času podle příslušnosti uživatelů k jednotlivým akademickým institucím v České republice. Jsou uváděna jak data pro jednotlivé nejvýznamnější výpočetní prostředky, tak i sumární data pro celé *META*Centrum, uvedená v posledním grafu první série.

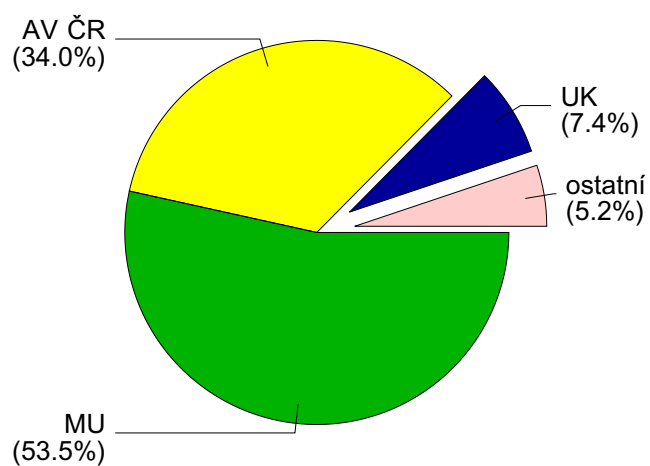
Následující grafy ukazují podrobnější členění podle projektů a typů používaných programů. Pro statistické účely jsme použili následující projekty, ostatní údaje jsou uváděny pod jménem hlavního uživatele.

<i>Zkratka</i>	<i>Název</i>	<i>Stránka</i>
RamanAkt	Teoretický a experimentální rozvoj Ramanovy optické aktivity jako stereochemické sondy pro vodné prostředí	43
HydroKomplex	Ab initio výpočty interakcí hydratovaných komplexů kovových iontů s molekulami aktivními v biochemických a biofyzikálních procesech	45
NCBR-kvant	Quantum chemical calculations on biomolecules and supramolecules	50
NCBR-protein	Protein engineering of enzymes involved in biodegradation reactions	52
NCBR-konformace	Conformational behavior of biomolecules, molecular dynamics, and docking	57
NCBR	Ostatní aktivity NCBR	49
DataGrid	Projekt DataGrid	76
KovMaterial	Studium vlastností kovových materiálů z prvních principů	81

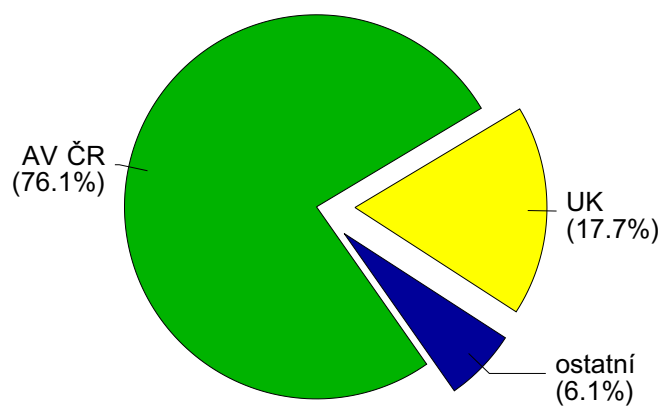
Obrázek 4: Počítač `grond.ics.muni.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



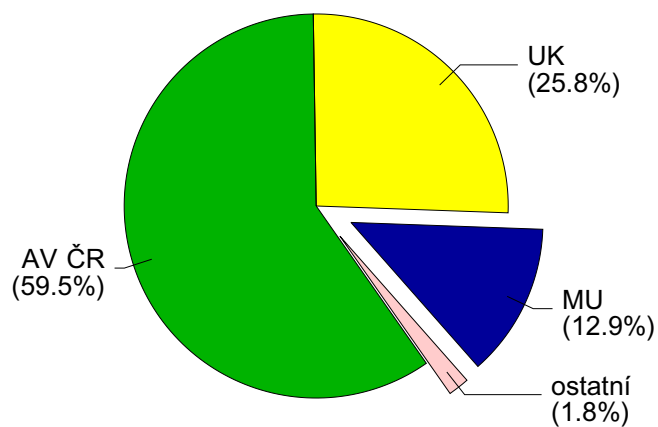
Obrázek 5: Počítač `eru.ics.muni.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



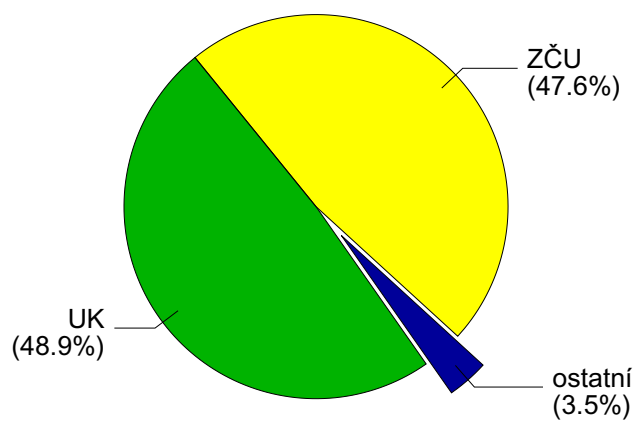
Obrázek 6: Počítač `mat.ruk.cuni.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



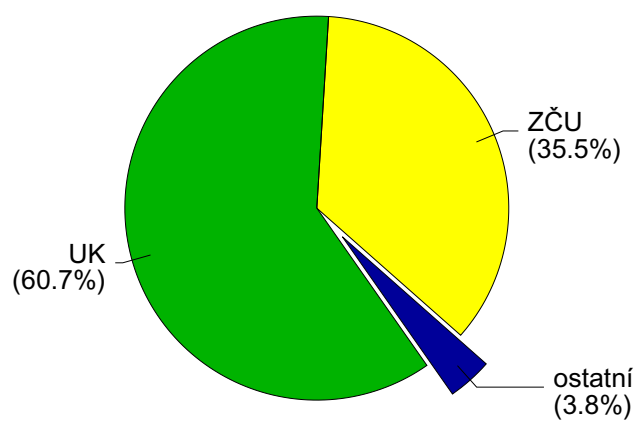
Obrázek 7: Počítač `hal.ruk.cuni.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



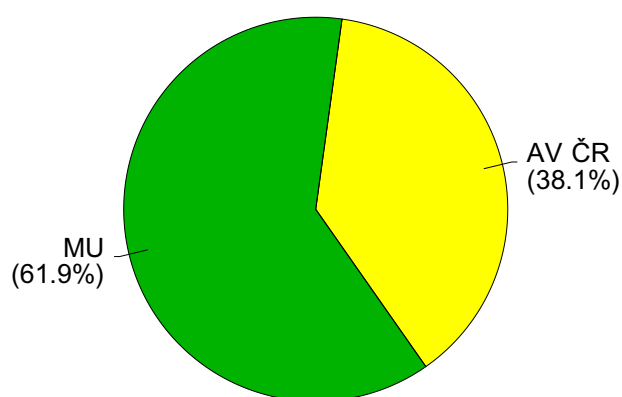
Obrázek 8: Počítač `pasifae.zcu.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



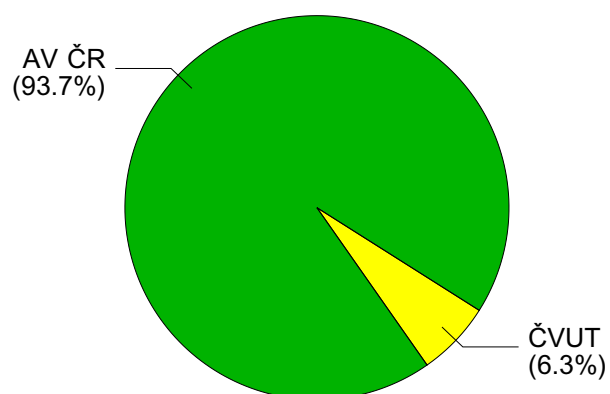
Obrázek 9: Počítač `kirke.zcu.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



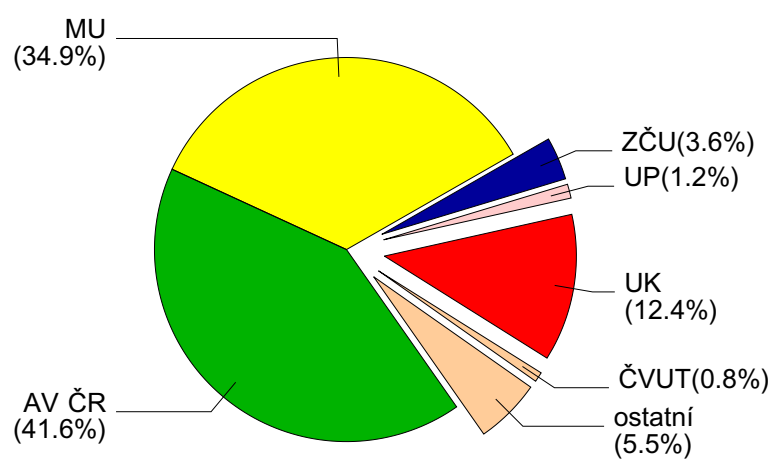
Obrázek 10: Cluster `skirit1-16.ics.muni.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



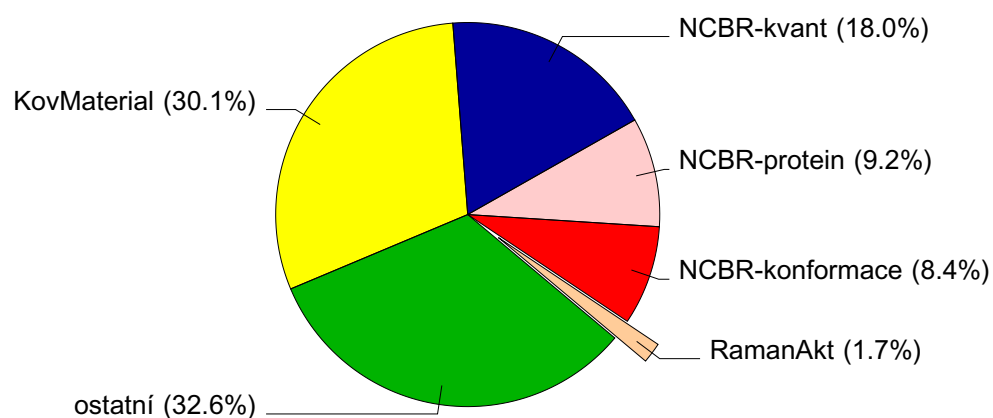
Obrázek 11: Cluster `skurut1-16.cesnet.cz` – rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů



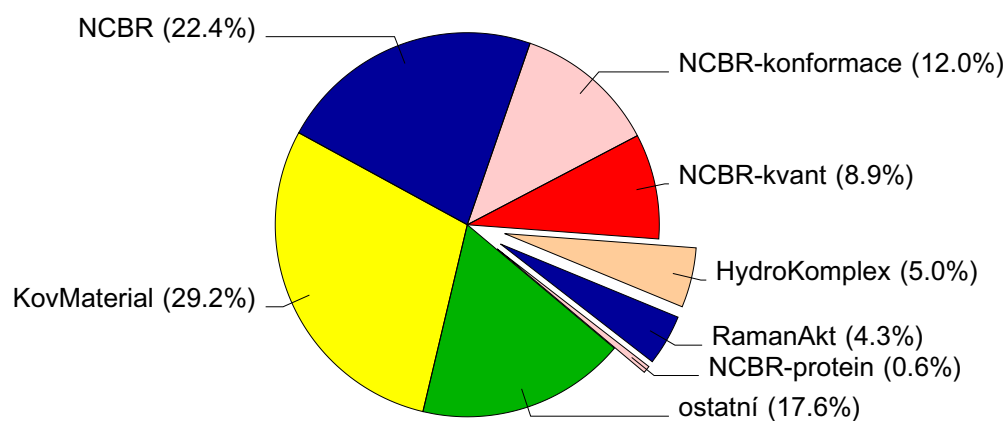
Obrázek 12: Rozdělení CPU času dle institucí jednotlivých koncových uživatelů – agregace za celé *METACentrum*



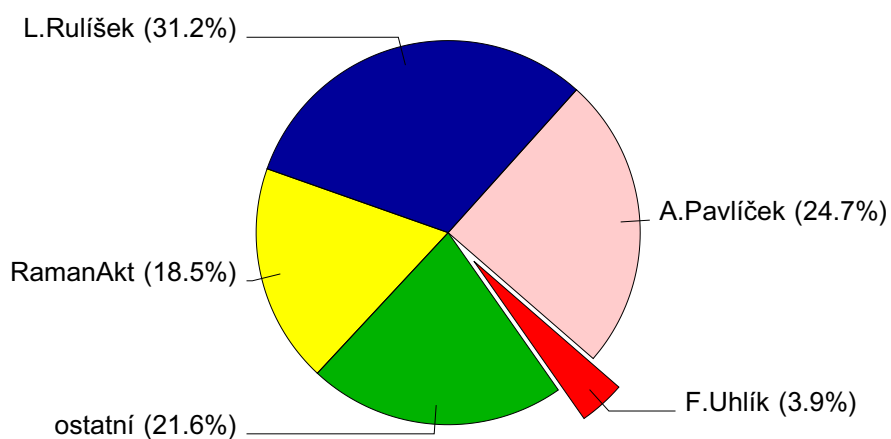
Obrázek 13: Počítač `grond.ics.muni.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



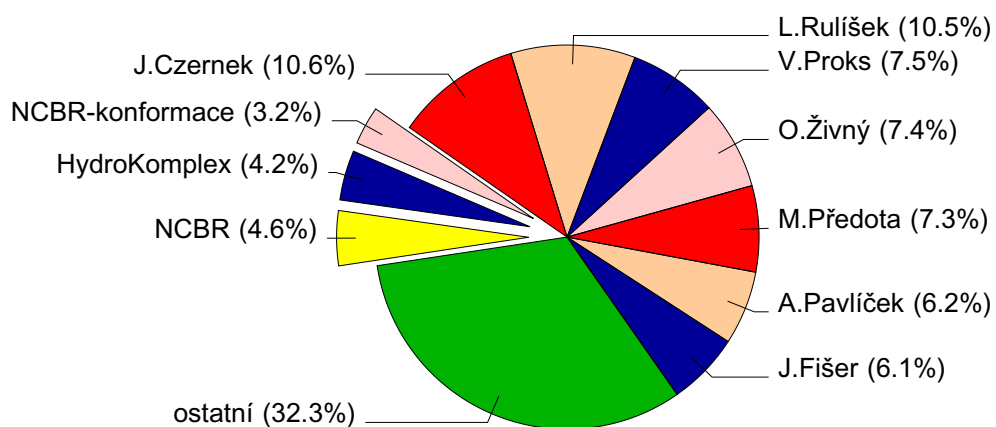
Obrázek 14: Počítač `eru.ics.muni.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



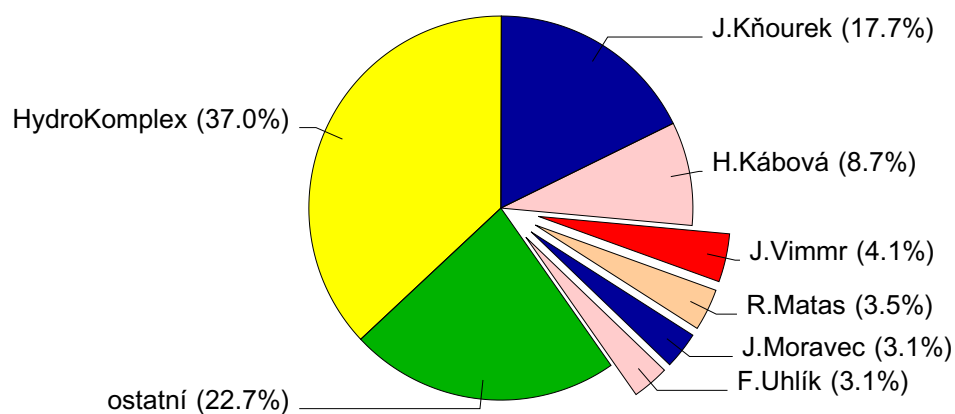
Obrázek 15: Počítač `mat.ruk.cuni.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



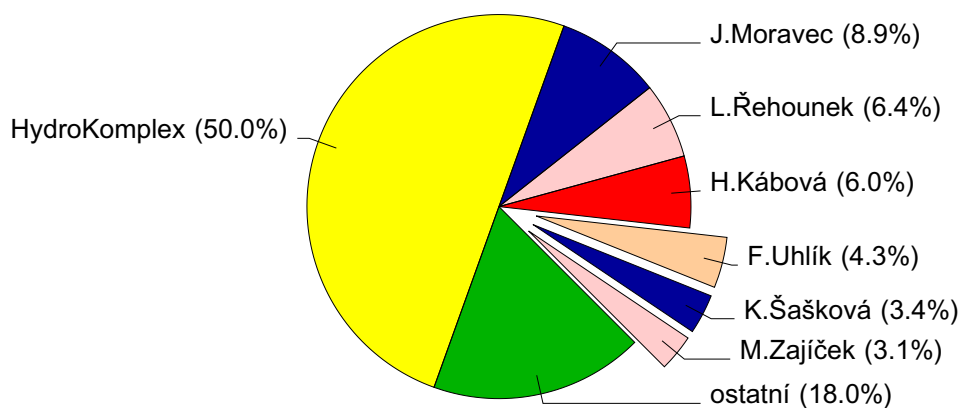
Obrázek 16: Počítač `hal.ruk.cuni.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



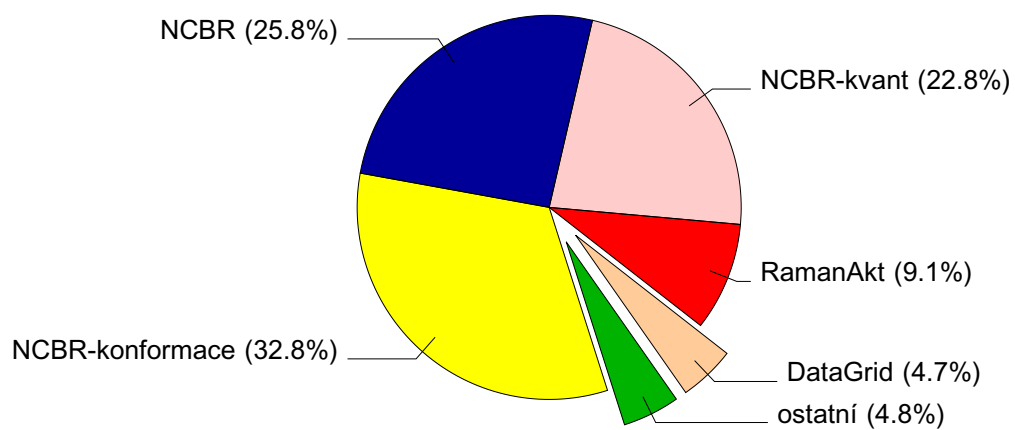
Obrázek 17: Počítač `pasifae.zcu.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



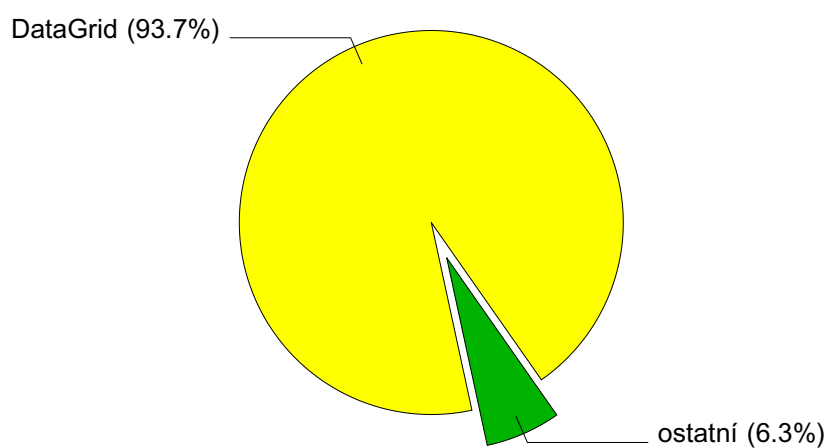
Obrázek 18: Počítač `kirke.zcu.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



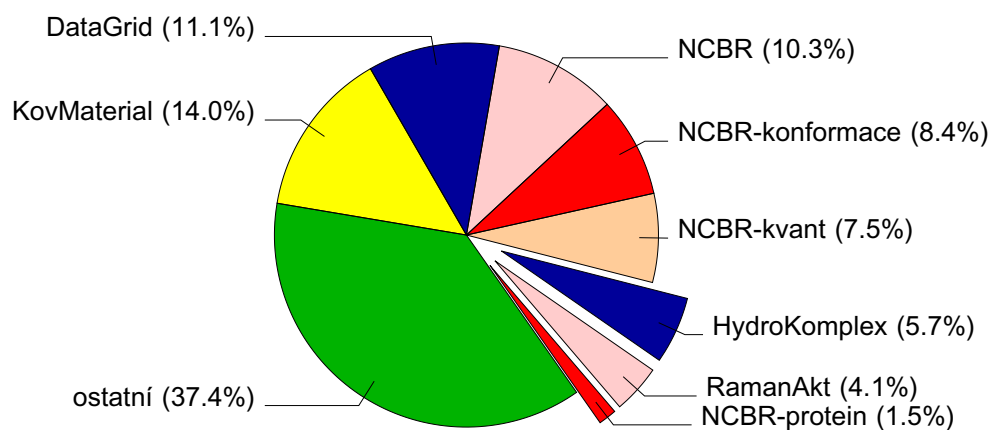
Obrázek 19: Cluster `skirit1-16.ics.muni.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



Obrázek 20: Cluster `skurut.cesnet.cz` – rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů



Obrázek 21: Rozdělení CPU času dle projektů koncových uživatelů – agregace přes *META*Centrum



Z první série grafů je zřejmé, že uživatelé stále preferují lokální výpočetní zdroje a dávají přednost „svým“ střediskům. V Brně a Plzni jsou to vždy uživatelé z místně příslušné univerzity, v Praze jsou to pak uživatelé z UK a AV ČR (naprostá většina ústavů AV má sídlo v Praze). Nepřímo tomuto závěru nasvědčuje i absence významného využití uživateli z ČVUT – ti mají k dispozici počítače IBM SP2 ve Výpočetním centru ČVUT.

„Velké“ projekty, zmíněné na úvodu této kapitoly, spotřebovaly celkem 62,6 % celkové kapacity *META*Centra. Tyto výsledky jsou konzistentní s nálezy jiných superpočítačových center – většina kapacity je využita relativně malou, ale velmi výkonnou skupinou uživatelů. Spotřebovanému výkonu ale odpovídá i publikační aktivita, a to jak rozsahem, tak zejména kvalitou publikací (měřeno impaktním faktorem časopisů nebo prestiží mezinárodních konferencí).

Z grafů je rovněž patrná přetrvávající nehomogenita využití výpočetních kapacit. V některých případech je afinita zřejmá (např. využití clusteru *skurut* pro potřeby projektu *DataGrid*), v jiných případech bude zapotřebí hlubší analýza (využití počítačů *kirke* a *pasifae* v Plzni a počítačů *mat* a *hal* v Praze).

Zatížení

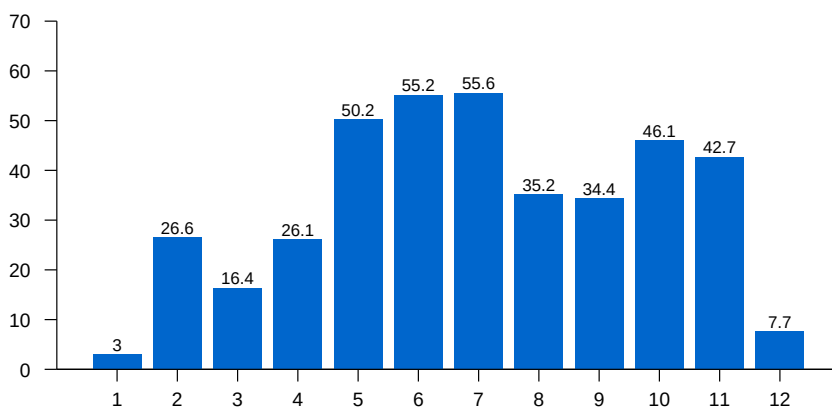
Významným ukazatelem kvality služeb *META*Centra jsou i statistiky zatížení jednotlivých počítačů. V případě „klasických“ strojů *grond*, *eru*, *hal* i novějšího *mat* je zatížení prakticky trvale 100 %, v případě ostatních systémů je situace poněkud odlišná. Na počítačích *kirke.zcu.cz* a *pasifae.zcu.cz* se projevuje stále nepřekonaná afinita uživatelů k „nejbližšímu“ počítači. Komunita uživatelů v Plzni je přece jen poněkud menší než v Praze či Brně (a jejich přirozených spádových oblastech) a uživatelé ze vzdálenějších míst se zatím sami používat tyto počítače nenaučili (příčinou je nepochybně i poněkud odlišné složení programového vybavení). Jedním z nejdůležitějších úkolů *META*Centra pro příští období je proto dokončení plné transparency front pro dávkové zpracování tak, aby bylo možno úlohy skutečně automaticky předávat mezi jednotlivými uzly. A rovněž ve spolupráci s uživateli dosáhnout toho, aby pro převážnou většinu výpočtů skutečně zmizel rozdíl

způsobený použitím různých výpočetních systémů (zatím je bohužel smutnou pravdou, že stejné programy dávají poněkud odlišné výsledky na různých platformách a uživatelé jsou tak „svázáni“ s konkrétním systémem – z tohoto pohledu je velmi šťastná vzájemná kompatibilita systémů v pražském a brněnském uzlu).

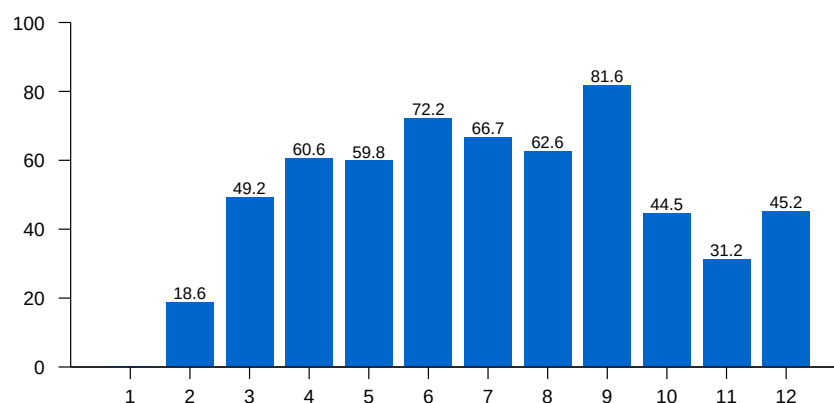
Vzhledem k orientaci na clusterly osobních počítačů jsou nepochybně zajímavé statistické informace o jejich vytížení. Grafy 22 a 23 ukazují využití brněnského a pražského clusteru v roce 2001. Oba systémy byly do rutinního provozu předány v březnu 2001 (v únoru se na systému *skirit* prováděly rozsáhlé testy a měření) a je patrný následný postupný růst zájmu. Na rozdíl od „velkých“ počítačů však využití (měřeno jako podíl času, kdy centrální jednotka zpracovává úlohu k celkovému času za měsíc) nedosáhlo nikdy 100 %. Je to důsledek odlišné architektury a z ní vyplývajícího stylu práce. Zatímco aplikační programové vybavení velkých systémů je relativně stabilní a nejsou nutné časté zásahy, je situace v prostředí Linuxových clusterů odlišná. Na této platformě dochází ke změně nejen dat, ale i vlastních programů: výsledky předchozích výpočtů slouží k dalšímu vývoji programů. Vývoj programů je zčásti realizován přímo na clusteru, a to i interaktivní formou, což ovšem vede k zdánlivě neefektivnímu využití výkonu procesoru – ten podstatnou část pouze čeká na další rozhodnutí uživatele. Na clusteru *skurut*, který je primárně využíván komunitou fyziků vysokých energií (v návaznosti na zapojení *METACentra* a CESNETu do projektu DataGrid), je zhruba jednou týdně instalována (a po instalaci rozsáhle testována) nová verze programů používaných následně pro rutinní výpočty.

Na obr. 24 je uvedena velikost největší úlohy, která na clusteru (bez rozlišení) skončila v každém jednotlivém měsíci roku 2001. Je zřejmé, že v průměru má nejdelší úloha cca 1–2 CPU měsíce a nepatří mezi „malé“ úlohy řešitelné snadno pomocí osobního počítače na stole. Současně tyto údaje ukazují stabilitu clusteru – pokud by největší úloha potřebovala všech 32 procesorů (což zatím bohužel není pravda, většina úloh je pouze jedno nebo dvouprocesorových), pak poběží na clusteru cca 2 dny.

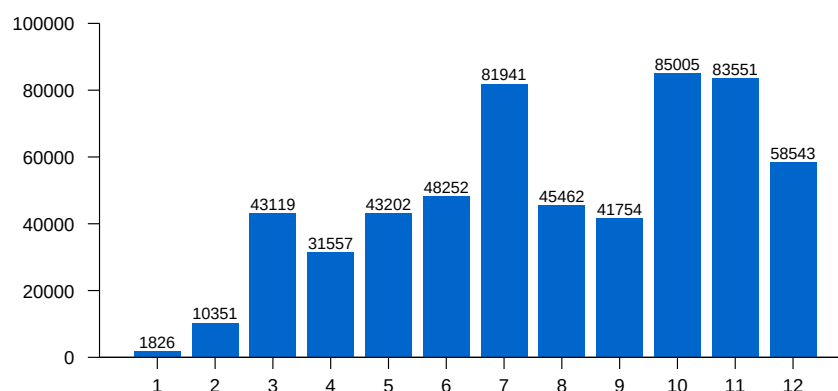
Obrázek 22: Využití clusteru *skirit* v roce 2001 po jednotlivých měsících



Způsob využití clusterů je velmi podobný způsobu využití počítačových sítí. U sítí se nepočítá se 100 % vytížeností – naopak již 10 % trvalé zátěže je zejména v akademických sítích považováno za velmi dobrý výsledek, poskytující dostatek prostoru pro tzv. „burst traffic“, tj. krátkodobé požadavky na velmi vysokou propustnost. Obdobně v případě clus-

Obrázek 23: Využití clusteru *skurut* v roce 2001 po jednotlivých měsících

Obrázek 24: CPU čas (v minutách) nejdelší úlohy, která skončila na clusteru v daném měsíci roku 2001.



terů můžeme počítat s dlouhodobou vytížeností kolem 50–60 % jako s cílovou hodnotou. Zbývající „volná“ kapacita je pak k dispozici pro okamžitou spotřebu v případě mimořádných žádostí. A jedním z cílů *METACentra* (a Gridů obecně) je tuto volnou kapacitu poskytovat co možná nejnázem z pohledu koncových uživatelů.

Spolehlivost

Samotný vysoký výkon je samozřejmým požadavkem, sám o sobě však není postačující podmínkou použitelnosti velkých výpočetních systémů. Tou doplňující je spolehlivost a dostupnost, tedy zda a jak často je příslušný výpočetní zdroj nedostupný (ať již z důvodů plánovaných nebo neplánovaných odstávek nebo pro problémy na připojovací počítačové síti). Jednou z předností samotné ideje *METACentra*, resp. Gridových systémů obecně je značná redundance zdrojů – výpadek konkrétního výpočetního uzlu negativně ovlivní

pouze uživatele jeho specifických vlastností (např. konkrétní programové licence), případně ty, kteří jej v okamžiku výpadku právě používali, ostatní uživatelé a jejich úlohy mohou být transparentně přesměrováni na jiné uzly.

Údaje o spolehlivosti, měřené zpravidla průměrnou dobou mezi dvěma výpadky počítače a dále délkou, frekvencí a rovněž příčinou výpadků, jsou proto podstatnou charakteristikou kvality výpočetních center. Základní data z této oblasti jsou k dispozici pro velké počítače SGI, pro systémy v Brně (eru.ics.muni.cz a grond.ics.muni.cz) za celý rok 2001, pro pražský systém mat.ruk.cuni.cz pouze pro období od konce listopadu 2001 do současnosti. Údaje pro cluster v této podobě nejsou k dispozici, určitou informaci o jeho spolehlivosti poskytují grafy na konci předchozí kapitoly. V případě clusterů je navíc třeba zvolit poněkud jiné charakteristiky než v případě velkých počítačů, zejména pokud chceme podchytit míru použitelnosti koncovými uživateli (výpadek řídicí stanice či fileserveru clusteru má zpravidla mnohem fatálnější důsledky než výpadek jednoho výpočetního uzlu, avšak čistě kvantitativní statistiky tyto rozdíly nezachytí).

Počítač eru.ics.muni.cz:

Průměrná doba mezi výpadky 17 732 minut (12 dní, 7 hodin, 32 minut)
 Nejdelší doba mezi výpadky 111 754 minut (77 dní, 14 hodin, 34 minut)
 Průměrná délka výpadku 202 minut (3 hodiny, 22 minut)
 Nejdelší výpadek 4172 minut (2 dny, 21 hodin, 32 minut)

Počítač grond.ics.muni.cz:

Průměrná doba mezi výpadky 24 988 minut (17 dní, 8 hodin, 28 minut)
 Nejdelší doba mezi výpadky 106 166 minut (73 dní, 17 hodin, 26 minut)
 Průměrná délka výpadku 40 minut
 Nejdelší výpadek 173 minut (2 hodiny, 53 minut)

Počítač mat.ruk.cuni.cz (pro období od 30. 11. 2001 do 4. 6. 2002):

Průměrná doba mezi výpadky 9 752 minut (6 dní, 18 hodin, 32 minut)
 Nejdelší doba mezi výpadky 64 693 minut (44 dní, 22 hodin, 13 minut)
 Průměrná délka výpadku 50 minut
 Nejdelší výpadek 1076 minut (17 hodin, 56 minut)

Počítač eru.ics.muni.cz:

Příčina výpadku	Počet	Délka (min)	Dostupnost
Neplánováno	24	7009	99.15 %
neznámá příčina (panic)	5	237	
reset	12	4837	
Plánovaný zásah	21	2123	99.74 %
oprava/výměna hardware	11	759	
povýšení hardware	2	337	
úprava software	4	48	
ostatní administrativa	2	966	
důvod neuveden	2	14	
Celkem	45	9132	98.89 %

Počítač `grond.ics.muni.cz`:

Příčina výpadku	Počet	Délka (min)	Dostupnost
Neplánováno	13	476	99.91 %
neznámá příčina (panic)	1	173	
reset	5	117	
Plánovaný zásah	8	368	99.93 %
oprava/výměna hardware	4	328	
povýšení hardware	0	0	
úprava software	2	20	
ostatní administrativa	0	0	
důvod neuveden	2	20	
Celkem	21	845	99.84 %

Počítač `mat.ruk.cuni.cz`:

Příčina výpadku	Počet	Délka (min)	Dostupnost
Neplánováno	20	26	99.99 %
neznámá příčina (panic)	2	8	
reset	18	18	
Plánovaný zásah	12	1575	99.51 %
oprava/výměna hardware	8	475	
povýšení hardware	0	0	
úprava software	0	0	
ostatní administrativa	4	920	
důvod neuveden	0	0	
Celkem	32	1600	99.51 %

Prerušení činnosti počítačů může mít nejrůznější příčiny, včetně plánovaných technických úprav. V předcházejících tabulkách jsou uvedeny údaje pro jednotlivé počítače zmíněné výše (pro stejná období). Z tabulek je zřejmé, že spolehlivost sledovaných počítačů je vysoká a pohybuje se kolem 99 %, přitom skutečně neplánované výpadky tvoří pouze malé procento celkové doby nedostupnosti počítačů. Zdánlivou výjimku tvoří data pro počítač `eru.ics.muni.cz`, jehož nejdelší neplánovaný výpadek v délce téměř 3 dní nastal počátkem víkendu a jeho příčinu se podařilo odstranit až v pondělí. Tím došlo k téměř řádovému nárůstu celkové délky neplánovaných výpadků tohoto počítače.

Zvláště pozitivní jsou údaje o nejdelších dobách mezi výpadky, které znamenají, že *METACentrum* je schopno po technické stránce uspokojit i velmi náročné uživatele, jejichž výpočty vyžadují týdny času CPU. Bližší analýza dostupných údajů ukazuje velmi vysokou spolehlivost nejstaršího systému v Brně, kde se podařilo dosáhnout téměř třídevítkové úrovně spolehlivosti. Mezi plánovanými odstávkami systémů nejčastější příčinou je výměna hardware (díky interní diagnostice je často možno odhalit počínající problémy a zajistit výměnu potenciálně vadného dílu dříve, než dojde ke skutečnému výpadku) a rovněž nezbytná povýšení a úpravy (včetně bezpečnostních) systémového programového vybavení.

Správci *META*Centra a spoluautoři úvodní části Ročenky

Provoz jednotlivých počítačů, správu a rozvoj programového vybavení i realizaci webových stránek zajišťuje kolektiv, jehož členové jsou primárně zaměstnanci vysokých škol, v jejichž majetku se nachází jednotlivé uzly *META*Centra. Jsou to (bez titulů):

ÚVT MU Brno	Luděk Matyska	Miroslav Ruda
	Zdeněk Salvét	Aleš Křenek
	Petr Holub	Martin Černohorský
	Miloš Mulač	Daniel Kouřil
ÚVT UK Praha	Michal Voců	
ZČU Plzeň	Jiří Sitera	Martin Chlumský
	Jindřich Kňourek	Petr Grolmus
VŠB-TU Ostrava	Roman Slíva	

Příspěvky uživatelů

Následující stránky jsou ztělesněním smyslu existence celého *META*Centra. Jsou věnovány jednotlivým uživatelům, jejichž práce a zejména dosažené výsledky jsou mimo jiné i důsledkem existence *META*Centra a jím nabízených výpočetních zdrojů. Na druhé straně právě prezentované výsledky ukazují nezbytnost výkonných výpočetních zdrojů v České republice, jejichž výstavbě a zejména zpřístupnění je věnována hlavní aktivita *META*Centra a jeho správců. Do Ročenky jsme se snažili zahrnout příspěvky všech uživatelů, kteří v letech 2000 a 2001 (tedy od doby vydání poslední Ročenky) ve větší míře využívali *META*Centrum a podařilo se jim i za přispění jeho zdrojů dosáhnout úspěchů ve vědecké práci. Práce prezentované v této ročence představují cca 86 % celkové kapacity *META*Centra za sledované období.

Retrotransposony v lidském genomu

Adam Pavlíček, Jan Pačes, Jiří Hejnar, Václav Pačes

Ústav Molekulární Genetiky AV ČR
Flemingovo nám. 2
166 37 Praha

pavlicek@img.cas.cz

Human Endogenous Retroviruses (HERV) Database

Databáze byla sestavena na základě analýzy lidského genomu. Slouží k identifikaci lidských endogenních retrovirů, jichž je v lidském genomu okolo 5%, k jejich charakterizaci, ke klasifikaci rodin endogenních retrovirů a ke predikci transkripčního potenciálu jednotlivých retrovirových elementů. Pozornost je věnována možným patogenním a případně i užitečným funkcím, kterými se tyto elementy mohou projevovat. Databáze je přístupná na adrese <http://herv.img.cas.cz/>. V současné době databáze obsahuje okolo 100 000 retrovirů v 90 % lidského genomu.

V současnosti pracujeme na integraci dalších údajů z lidského genomového projektu do HERV databáze tak, aby pro každý endogenní retrovirus byla k dispozici informace o sousedních genech, genetických markerech a dalších relevantních údajích. V databázích genové exprese se pokoušíme identifikovat aktivní retrovirové rodiny i jednotlivé elementy.

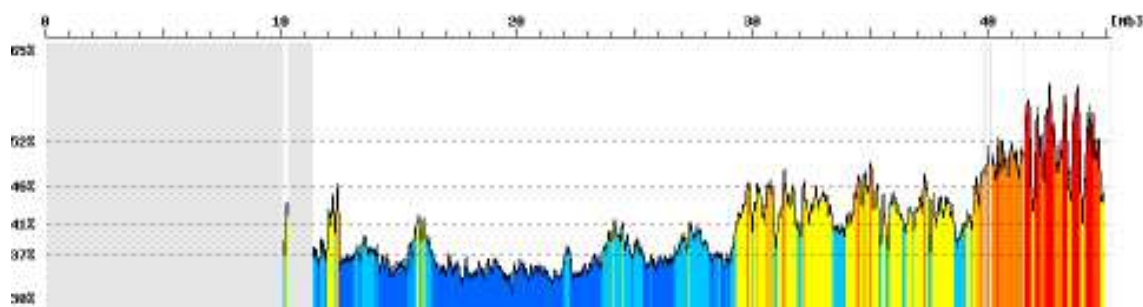
S postupem řešení myšího genomového projektu bude HERV databáze rozšířena i na myší endogenní retroviry. Obr. 25 ukazuje grafický výpis z HERV databáze.

Grantová podpora

- Centrum Integrované Genomiky (Václav Pačes)
- Grant číslo 204/01/0632 GAČR (Jiří Hejnar)
- číslo A5052804 GA AV ČR (Jiří Hejnar)
- číslo M023 GAČR (Václav Pačes)

Používané programy

- RepeatMasker
Smit A.F. & Green P. (<http://ftp.genome.washington.edu/cgi-bin/RepeatMasker>)
standardní nástroj pro identifikaci repetitivních elementů v DNA sekvencích



Obrázek 25: Ukázka z databáze HERV (<http://herv.img.cas.cz/>). Schematický náčrtek integrovaného proviru z rodiny HERV-W (HERV17), jehož stáří je přibližně 3–5 milionů let. Tento provirus je na lidském chromosomu 7 a kóduje syncytin, protein, který se podílí na vzniku syncytiotrofoblastu a tím na tvorbě lidské placenty. Je to jeden z nejlépe dokumentovaných příkladů využití původně parazitického transposonu pro funkci v lidském organismu.

- Dialing2-1
Morgenstern, B., Werner, T., and Dress, A. W. M. 1996. Multiple DNA and protein sequence alignment based on segment-to-segment comparison. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 93: 12098–12103.
program pro tvorbu alignmentů z DNA a proteinových sekvencí
- HMMER
Eddy S.R. HMMER: Profile hidden Markov models for biological sequence analysis (<http://hmmer.wustl.edu/>).

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] První databáze endodenních retrovirů v lidském genomu na <http://herv.img.cas.cz/>.
- [2] Jan Pačes, Adam Pavlíček, and Václav Pačes. 2002. HERVd: database of human endogenous retroviruses. *Nucleic Acids Res.* 30: 205–206.
- [3] Adam Pavlíček, Jan Pačes, Daniel Elleder, and Jiří Hejnar. 2002. Processed pseudogenes of human endogenous retroviruses generated by LINE1: their integration, stability and distribution. *Genome Res.* 12: 391–399.

Distribuce repetitivních elementů v lidském genomu a jejich vliv na genomovou strukturu a organizaci

Studujeme distribuci všech repetitivních elementů v lidském genomu, jejich vliv na organizaci chromosomů a genomu. Tento projekt je velmi náročný na výpočetní kapacitu. V současné databázi máme okolo 5 milionů transposonů a jiných repetitivních elementů.

Grantová podpora

- Centrum Integrované Genomiky (Václav Pačes)
- Grant číslo 204/01/0632 GAČR (Jiří Hejnar)
- Grant číslo M023 GAČR (Václav Pačes)

Používané programy

- RepeatMasker
Smit A.F. & Green P. (<http://ftp.genome.washington.edu/cgi-bin/RepeatMasker>)
standardní nástroj pro identifikaci repetitivních elementů v DNA sekvencích

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Adam Pavlíček. příspěvek „Similar integration but different stability of Alus and LINEs in the human genome“ na konferenci International Society of Molecular Evolution „Chromosomes—Origin, Structure and Evolution“ Costa Esmeralda, Costa Rica. January 8–12 2001.
- [2] Adam Pavlíček, Kamel Jabbari, Jan Pačes, Václav Pačes, Jiří Hejnar and Giorgio Bernardi. 2001. Similar integration but different stability of Alus and LINEs in the human genome. *Gene* 276: 39–45.
- [3] Adam Pavlíček. příspěvek „Compositional stability of transposons in the human genome: evidence for selection on isochores?“ na konferenci International Society of Molecular Evolution „Natural Selection and the Neutral Theory“ Ischia, Naples, October 24–27, 2001.

Stavba a organizace lidského genomu

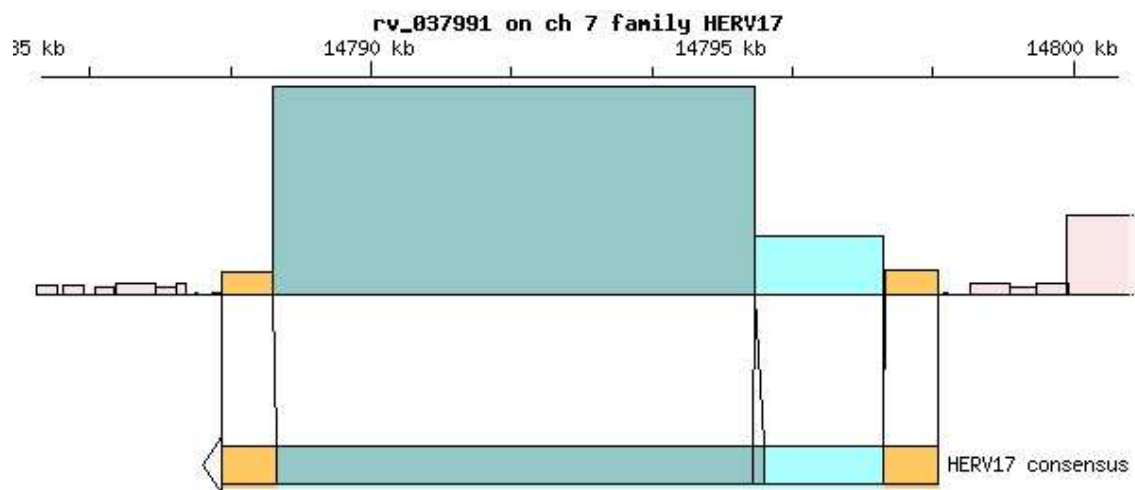
Studujeme isochorovou strukturu lidského genomu. Isochory jsou dlouhé úseky DNA o homogenním obsahu guaninu a cytosinu (GC; Obr. 26). Zajímá nás korelace mezi GC obsahem isochor, typem cytogenetických bandů a distribucí genů. Dále také konzervace isochor mezi lidským a myším genomem.

Grantová podpora

- Centrum Integrované Genomiky (Václav Pačes)

Používané programy

- EMBOSS (<http://www.uk.embnet.org/Software/EMBOSS/Apps/>)
Rozsáhlý balík programů pro analýzu nukleotidových i proteinových sekvencí. Dostupný zdarma včetně zdrojového kódu.
- `draw_chromosome_gc.pl`
Pačes J. (<http://genomat.img.cas.cz/>) Program na kreslení profilů GC na dlouhých úsecích DNA.



Obrázek 26: Isochorová struktura lidského chromosomu 21. Na obrázku je profil obsahu guaninu a cytosinu (GC) v DNA chromosomu 21. Délka chromosomu je okolo 45 milionů párů bazí. Schéma zachycuje GC obsah na úsecích dlouhých 100 000 bazí. Pro zvýšení kontrastu jsme použili 5 různých barev. Z obrázku je patné, že na tomto chromosomu jsou úseky dlouhé až několik miliónů bazí s velmi homogenním obsahem GC - isochory. Tato situace je typická pro celý lidský genom.

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Salvatore Saccone, Adam Pavlíček, Concetta Federico, Jan Pačes, and Giorgio Bernardi. 2001. Genes, isochores and bands in human chromosomes 21 and 22. *Chromosome Res.* 9: 533–539.
- [2] Adam Pavlíček, Jan Pačes, Olivier Clay, and Giorgio Bernardi. 2002. A compact view of isochores in the draft human genome sequence. *FEBS Lett.* 511: 165–169.
- [3] Adam Pavlíček, Olivier Clay, Kamel Jabbari, Jan Pačes, and Giorgio Bernardi. 2002. Isochore conservation between MHC regions on human chromosome 6 and mouse chromosome 17. *FEBS Lett.* 511: 175–177.

Výpočty molekulárních vlastností s využitím spektrálních metod

Petr Bouř, Josef Kapitán

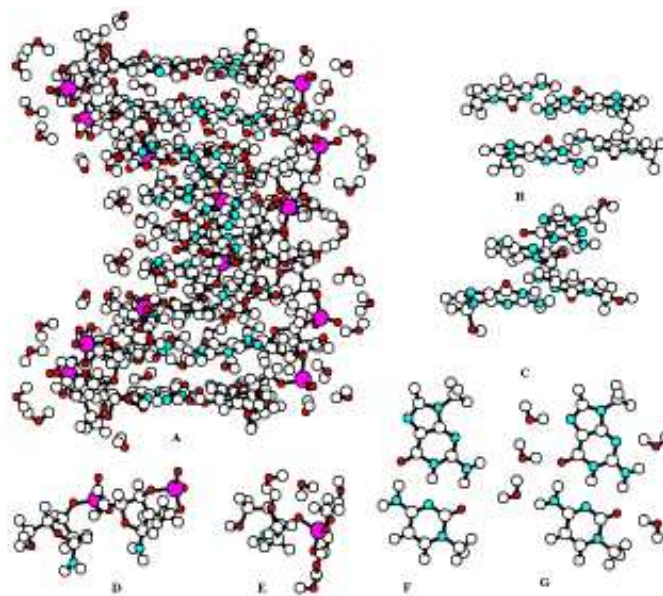
ÚOCHB

Flemingovo nám. 2

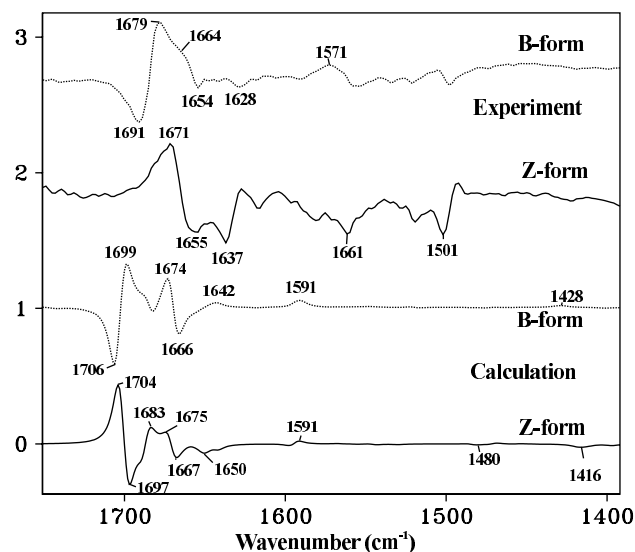
16610 Praha 6

bour@uochb.cas.cz, kapitan@karlov.mff.cuni.cz

Prostředky *METACentra* jsme využili zejména při řešení dvou nových grantových projektů, „Teoretický a experimentální rozvoj Ramanovy optické aktivity jako stereochemické sondy pro vodné prostředí“ (GAČR, 203/01/0031) a „Teoretické metody pro cirkulárně-dichroická a NMR spectra“ (GA AVČR, IAA4055104). Projekty jsou založeny na modelování spektroskopických vlastností molekul pomocí komerčních i nově vyvinutých programů. Na projektech spolupracujeme s UK a VŠCHT v Praze, s University of Calgary a University of Illinois at Chicago.



Obrázek 27: Konstrukce cílové molekuly – hydratované DNA (A) – z menších fragmentů (B-G).



Obrázek 28: Experimentální VCD spektra (nahore) pro B a Z formy DNA a spektra vypočtená (dole) pro model z obr. 27.

Grantová podpora

- Teoretický a experimentální rozvoj Ramanovy optické aktivity jako stereochemické sondy pro vodné prostředí (GAČR, 203/01/0031).
- Teoretické metody pro cirkulárně-dichroická a NMR spektra (GA AVČR, IAA4055104).

Používané programy

- TURBOMOLE
- Gaussian 98
- DALTON
- vlastní programy

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Setnička, V. – Urbanová, M. – Bouř, P.; Král, V. – Volka – *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8931–8938. „Vibrational Circular Dichroism of 1,1'-Binaphthyl Derivatives: Experimental and Theoretical Study“
- [2] 2. P. Bouř, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 331–337. „Configuration interaction with Kohn-Sham orbitals and their relation to excited electronic states.“
- [3] 3. Petr Bouř, Josef Kapitán and Vladimír Baumruk, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6362–6368 „Simulation of the Raman Optical Activity of L-Alanyl-L-Alanine“
- [4] 4. P. Bouř, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 426–435. „Computations of the Raman Optical Activity via the Sum-Over-States Expansions“

Ab initio výpočty interakcí hydratovaných komplexů kovových iontů s molekulami aktivními v biochemických a biofyzikálních procesech

Jaroslav Burda, Michal Zeizinger, Milan Šimanek, Vojtěch Kapsa, Josef Šeda, Oldřich Bílek, Matěj Pavelka, Jana Hrabáková

Univerzita Karlova
MFF KCHFO
Ke Karlovu 3
12116 Praha 2

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

V letošním roce pokračovaly výpočty na čtyřech projektech:

1. Interakce měděných a mědnatých komplexů s různými ligandy. Zde byly hlavně prováděny výpočty s použitím DFT přístupu. Pro optimalizační účely byl zvolen funkcionál B3PW91 a pro „single point“ stanovení energií ve větších bázích AO funkcionál B3LYP. Oba funkcionály patří mezi velice spolehlivé hybridní typy vhodné pro tento typ výpočtů s transitním kovem, jak bylo poukázáno v několika původních pracích na toto téma. V současné době je v přípravě článek o hydrataci Cu^+ , v rukopisu je uvedeno poděkování *METACentru*.

2. Studie hydratací planárních čtvercových komplexů platiny a paladia, započatá již v minulých letech. V letošním roce byl na toto téma opublikován článek: Zeizinger, M.; Burda, J. V.; Šponer J., Kapsa, V.; Leszczynski, J. A Systematic ab Initio Study of the Hydration of Selected Palladium Square-Planar Complexes. A Comparison with Platinum Analogues, J. Physical Chemistry A, 105(34), 8086-8092 (2001).

K tomuto projektu patří rovněž i výpočty vlivu platinových komplexů na báze a páry bází DNK. V těchto studiích byl též využíván hybridní výměnný a korelační funkcionál B3LYP. Pro interakce s bázemi byly zvoleny kromě neutrální trans-dichloro-amonium-platiny(II) též nabitě částice chloro-diammonium- (+1) a triamonium-platina (+2). Tyto částice interagovaly s N7 pozicí báze, která patří mezi nejčastější místa interakce iontů s purinovými bázemi. Výsledky z této části byly taktéž již opublikovány: Burda, J. V.; Šponer, J.; Leszczynski, J. The influence of square planar platinum complexes on DNA base pairing. An *ab initio* DFT study. Phys. Chem. Chem. Phys., , 3(19), 4404–4411 (2001). I v této publikaci je explicitní poděkování výpočetním střediskům v Brně, Plzni a Praze za poskytnutí strojového času.

3. V rámci studia oxidací laktámových řetězců ukovčeném v letošním roce byl opublikován příspěvek: Burda, J. V.; Lánská, B. An *ab initio* quantum chemical study

of reactions of hexano-6-lactam peroxy radicals with phenoxy or aminyl radicals of antioxidants based on phenol and diphenylamine. *Polymer Degradation and Stability* 74 (3) (2001) pp. 569–577.

4. Nově byl letos otevřen v rámci spolupráce s experimentálním oddělením naší katedry projekt, který se zabývá výpočty ve fotosyntetickém reakčním centru. Zde máme jeden článek v přípravě.

Grantová podpora

- A4050702/97 GA AV
- 156/1999/B_CH/MFF GA UK
- 181/2002/B-Fyz/MFF
- 259/2002/B_Ch/MFF

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Zeizinger, M.; Burda, J. V.; Šponer J., Kapsa, V.; Leszczynski, J. „A Systematic *ab Initio* Study of the Hydration of Selected Palladium Square-Planar Complexes. A Comparison with Platinum Analogues“, *J. Physical Chemistry A*, **2001** 105(34), 8086–8092.
- [2] Burda, J. V.; Šponer, J.; Leszczynski, J. „The influence of square planar platinum complexes on DNA base pairing. An *ab initio* DFT study.“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3(19), 4404–4411.
- [3] Burda, J. V. Lánská, B. „An *ab initio* quantum chemical study of reactions of hexano-6-lactam peroxy radicals with phenoxy or aminyl radicals of antioxidants based on phenol and diphenylamine.“ *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 74 (3), pp. 569–577

Ab Initio výpočty NMR parametrů

Jiří Czernek

Oddělení bioanalogických a speciálních polymerů

Ústav makromolekulární chemie AV ČR

Heyrovského nám. 2

Praha 6 – Břevnov

162 06

czernek@chemi.muni.cz

Ab initio teorie parametrů nukleárně magnetické rezonance (NMR), v současnosti implementovaná v několika balících kvantově chemických programů, dosáhla stavu, kdy lze i na poměrně velkých systémech dosáhnout výsledků vhodných téměř i pro kvalitativní předpovědi NMR chemických posunů, tenzorů chemického stínění a spin-spinových interakčních konstant. Porozumění NMR parametrům pomocí teoretických metod podporuje užitečnost pozorovatelných veličin získaných z drahých a často nesnadno dostupných NMR přístrojů. Navíc pomocí *ab initio* přístupu lze snadno provádět podrobné a konzistentní studie, jak různé faktory ovlivňují NMR parametry, což pozvolna odstraňuje potřebu empirických parametrizací, studií substitučních efektů apod.

Naše výpočetní studie se během roku 2001 zaměřily na čtyři hlavní projekty:

1. Použití teorie hustotních funkcionalů (DFT) na zkoumání změn vodíkových vazeb v NMR tenzorech chemického stínění Watson-Crickových [1] a tzv. „wobble“ [2] párů bází nukleových kyselin. Zdokumentovali jsme závislost výsledků na použitých kvantově chemických metodách, na chybě v superpozici sad bázových funkcí a na efektu relaxace geometrie páru bází s měnící se vzdáleností mezi bázemi ve vypočítaných datech stínění a z nich vypočtených auto- a cross-korelačních anizotropních parametrů chemického stínění. Popsali jsme možné důsledky pro NMR studie biomolekulární dynamiky a spektroskopické experimenty na imino protonech [1] a imino dusících [2] s optimalizovanou příčnou relaxací.
2. Podrobný výzkum NMR tenzorů chemického stínění jak atomů v bočních řetězcích [3] tak i páteřních atomů proteinů pomocí DFT. Zvláště jsme se pak věnovali analýze kvality kvantově chemických dat ve srovnání s výsledky, které jsou v současnosti dosažitelné pomocí empirických databází NMR chemických posunů.
3. Studie aktuálních oblastí NMR spin-spinových interakčních konstant přes vodíkové vazby. Získali jsme důležité výsledky pro ^{31}P – ^{15}N a ^{31}P – H , jako interakce mezi proteinem Ras p21 a nukleotidem GDP [4]. Sledovali jsme závislost interakcí na vzdálenostech a úhlech a získali jsme užitečné omezující podmínky pro určování struktur komplexů protein–nukleotid v roztoku.

4. Rozsáhlá analýza výkonnosti mnoha kvantově chemických metod pro studium struktury, vazeb a energetických vlastností potenciálně důležitých fluorových synthonů, 1-fluoro-1-litrioalk-1-enů. Na základě toho jsme mohli učinit závěry o ^{19}F NMR spektrech těchto látek a jejich struktur v roztocích [5].

Grantová podpora

- GA ČR 203/99/163

Používané programy

- GAUSSIAN
- deMon

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] J. Czernek, An ab Initio Study of Hydrogen Bonding Effects on the ^{15}N and ^1H Chemical Shielding Tensors in the Watson–Crick Base Pairs, *J. Phys. Chem. A* **105** 1357-1365 (2001).
- [2] J. Czernek, An ab Initio Study of Hydrogen Bonding Effects on the ^{15}N and ^1H Chemical Shielding Tensors in the Wobble Base Pairs of Nucleic Acids, The 10th International Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Jackson, Mississippi, USA, 1.–3. 11. 2001.
- [3] J. Czernek, R. Brüschweiler, Carbon-13 Chemical Shielding in Ubiquitin Sidechains from DFT Calculations, manuscript in preparation for *J. Comput. Chem.*
- [4] J. Czernek, R. Brüschweiler, Geometric Dependence of $^3h\text{J}(^{31}\text{P}-^{15}\text{N})$ and $^2h\text{J}(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ Scalar Couplings in Protein–Nucleotide Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **123** 11079–11080 (2001).
- [5] J. Kvíčala, J. Czernek, S. Böhm, O. Paleta, Calculations of ^{19}F NMR shieldings in polyfluoro-1-lithioethenes. Role of geometry, solvation and comparison with experimental shifts., *J. Fluorine Chem.* accepted.

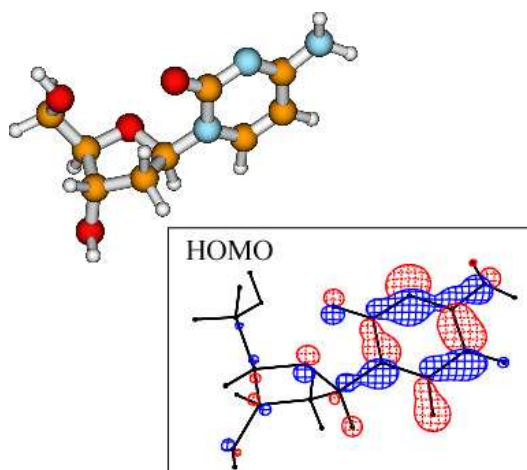
Výzkumné projekty Národního centra pro výzkum biomolekul

Jaroslav Koča *et al.*¹

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity,
Kotlářská 2,
602 00, Brno

jkoca@chemi.muni.cz

Výzkumné projekty jsou soustředěny do několika oblastí. První z nich je aplikace kvantové chemie ve výpočtech parametrů NMR, ve studiu struktury a dynamiky supramolekul a jejich interakcí se substráty. Druhá oblast zahrnuje konformační a dynamické studie molekul s biologickým významem. Nejpoužívanějším nástrojem v této oblasti je molekulová dynamika. Další směr je zaměřen na proteinové inženýrství, studium proteinů a vztahů mezi jejich strukturou a aktivitou. Ve všech směrech je nezbytnou součástí vývoj a testování nových metodologií.



Obrázek 29: Struktura a HOMO (nejvyšší obsazený molekulový orbital) deoxycytidinu

Grantová podpora

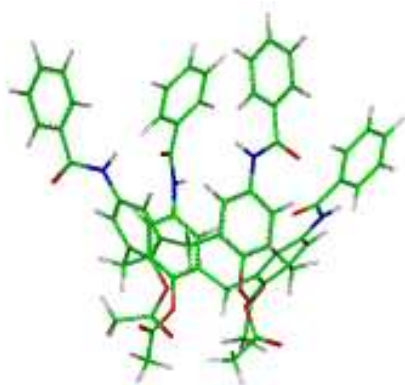
- LN00A016: Koča, J. – 2000-2004: Biomolekulární centrum

¹<http://ncbr.chemi.muni.cz/>

- 201/98/KO41: Koča, J. – 1998-2003: HCI LAB – Laboratory of man-machine interactions (PI: Sochor, J., Faculty of Informatics, MU Brno).
- VS 96095: Koča, J. – 1996-2000: Laboratory of biomolecular structure and dynamics.

Kvantově-chemické výpočty na biomolekulách a supramolekulách, počítačové studium chemických reakcí

V rámci projektu kvantově-chemických výpočtů NMR parametrů pro komponenty nukleových kyselin jsou řešeny výpočty chemických posunů a spin-spinových interakcí v mono- a oligonukleotidech či jejich složkách převážně metodou funkcionálu hustoty (DFT). Cílem práce je reprodukce, predikce a především interpretace experimentálních NMR dat. Další projekt je zaměřen na studium struktury a dynamického chování komplexů a supramolekul. Kombinací experimentálních a teoretických metod byly zkoumány vlastnosti amidických ligandů a jejich komplexů s aniony. Cílem projektu je vytvoření modelu umožňujícího plánovaný design nových ligandů se specifickými komplexačními vlastnostmi vůči anionům.



Obrázek 30: Supramolekula – calixaren studovaná metodami kvantové mechaniky

Uživatelé

Czernek J., Čajan M., Kettou S., Koča J., Kubíček K., Kulhánek P., Munzarová M., Padrta P., Přecechtělová J., Vévodová J., Vytiska Z.

Grantová podpora

- 203/00/1011: Koča, J. – 2000-2002: Amidic ligands - design synthesis and complexes with anions (PI: Stibor, I., Institute of Chemical Technology, Prague).

Používané programy

- Gaussian 98
- Spartan 4.0.0

- Biosym/MSI (InsightII, Discover 2.9.8/96.0/4.0.0, Turbomole 95.0/3.0.0)
- deMon

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Fathalla, W., Čajan, M., Pazdera, P.: Regioselectivity of Electrophilic Attack on 4-Methyl-1-thiooxo-1,2,4,5-tetrahydro[1,2,4]triazolo[4,3-a]quinazolin-5-one. Part 1: Reactions on the Sulfur Atom. *Molecules* 6, 557–573, 2001.
- [2] Fathalla, W., Čajan, M., Marek, J., Pazdera, P.: One-Pot Quinazolin-4-ylidenethiourea Synthesis via N-(2-Cyanophenyl)benzimidoyl isothiocyanate. *Molecules* 6, 574–587, 2001.
- [3] Munzarová, M. L., Kaupp, M.: A DFT-Study of EPR Parameters for Vanadyl Complexes Containing Schiff Base Ligands. *J. Phys. Chem. B* 105, 12644–12652, 2001.
- [4] Čajan, M., Lhoták, P., Koča, J., Stibor, I.: Konformační chování thiacalix[4]arenů, 36. konference „Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii“, Nymburk, Česká republika, 19.–21. 11. 2001, *Chem. Listy* č. 11.
- [5] Kubíček, K.: Využití residuálních dipolárních interakcí při studiu biomolekul. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2001.
- [6] Czernek, J., Fiala, R., Sklenář, V.: Hydrogen Bonding Effects on the ^{15}N and ^1H Shielding Tensors in Nucleic Acids Base Pairs. *J. Magn. Reson.* 145, 142–146, 2000.
- [7] Czernek, J., Lang, J., Sklenář, V.: Ab Initio Calculations of Spin-Spin Coupling Constants Shifts in Anhydrodeoxythymidines. *J. Phys. Chem. A* 104, 2788–2792, 2000.
- [8] Czernek, J., Sklenář, V.: Ab Initio Calculations of NMR Chemical Shifts in Biomolecular Systems. *Chem. Listy* 94, 90–96, 2000 (in Czech).
- [9] Čajan, M., Damborský, J., Stibor, I., Koča, J.: Stability of Complexes of Aromatic Amides with Bromide Anion: Quantitative Structure-Property Relationships. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 40, 1151–1157, 2000.
- [10] Fathalla, W.; Čajan, M.; Pazdera, P.: Regioselectivity of Electrophilic Attack on 4-Methyl-1thiooxo-1,2,4,5-tetrahydro[1,2,4]triazolo[4,3-a]quinazolin-5-one. Part 2: Reactions on the Nitrogen Atom. *Molecules* 5, 1210–1223, 2000.
- [11] Fiala, R., Czernek, J., Sklenář, V.: Transverse Relaxation Optimized Triple-Resonance NMR Experiments for Nucleic Acids. *J. Biomol. NMR* 16, 291–302, 2000.
- [12] Czernek, J., Čajan, M.: Skalární spin-spinová interakce přes vodíkové vazby. Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii — Liblice 2000. Liblice, 13.–15. 11. 2000. *Chemické Listy* č. 11, str. 1041.
- [13] Čajan, M., Koča, J., Stibor, I.: Struktura a konformační chování aromatických amidů. Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii — Liblice 2000. Liblice, 13.–15. 11. 2000. *Chemické Listy* č. 11, str. 1042.

- [14] Čajan, M., Vévodová, J., Stibor, I., Lhoták, P., Koča, J.: The Structural Studies on Calix[4]arene Ligands and Their Complexes with Anions. The 19th ECM, Nancy, Francie, 25.–31. 8. 2000.
- [15] Fiala, R., Czernek, J., Sklenář, V., Sklenář, J.: ^{13}C chemical shift anisotropy in nucleic acids. 15th NMR Valtice of Central European NMR Discussion Group. Valtice, 26.–28. 4. 2000.
- [16] Sklenář, V., Czernek, J., Fiala, R., Kubíček, K., Padrta, P., Štefl, R., Trantírek, L., Urbášek, M., Wimmerová, M., Zídek, L.: Tools for Structure Determination of Nucleic Acids XIX International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems. Florence, Itálie, 20.–25. 8. 2000.
- [17] Sklenář, V., Fiala, R., Czernek, J.: Dipolar and CSA Relaxation in Nucleic Acids: Sensitivity Improvements in MQ and TROSY Triple-Resonance Experiments. 15th EENC (EENC 2000). Leipzig, Německo, 12.–17. 6. 2000.
- [18] Czernek, J.: Ab initio výpočty NMR parametrů. Disertační práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2000.
- [19] Čajan, M.: Teoretické studium vlastností aromatických amidů. RNDr. práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2000.

Studium konformačního chování biomolekul, molekulová dynamika a docking

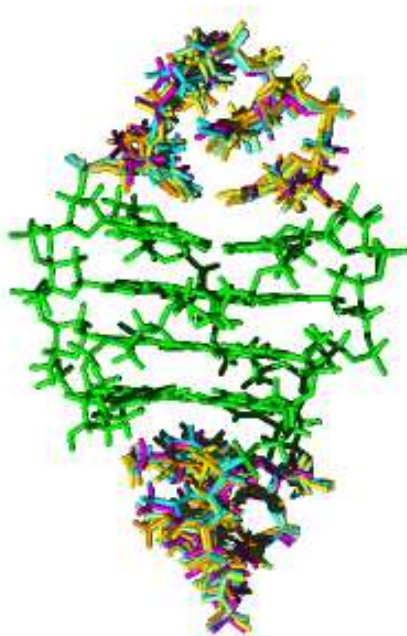
Výzkum v oblasti konformačního chování, dynamiky a molekulárního dockingu je zaměřen na kombinaci původního software s ověřenými metodikami popsány v literatuře. Cílem tohoto vývoje je vytvoření nástrojů pro získání kompletního obrazu konformačního prostoru studovaných systémů. Při studiu konformačního chování proteinů, nukleových kyselin a komplexů biomolekul jsou aplikovány zejména metody molekulové dynamiky. Klasické přístupy jsou testovány ve srovnání s novými metodikami, např. LES, kontinuum-modely solventu. Při výpočtech molekulové dynamických trajektorií je kladen důraz na korektní reprezentaci dlouhodobých elektrostatických interakcí. Ze získaných dat lze extrahovat řadu údajů o struktuře a dynamice molekuly, vlivu solventu i celkové volné energii zkoumaného systému. Studovány jsou též interakce biomolekul s různými solventy či formování biomembrán. Získané výsledky jsou srovnávány s dostupnými experimentálními daty (především z NMR spektroskopie a RTG krystalografie).

Uživatelé

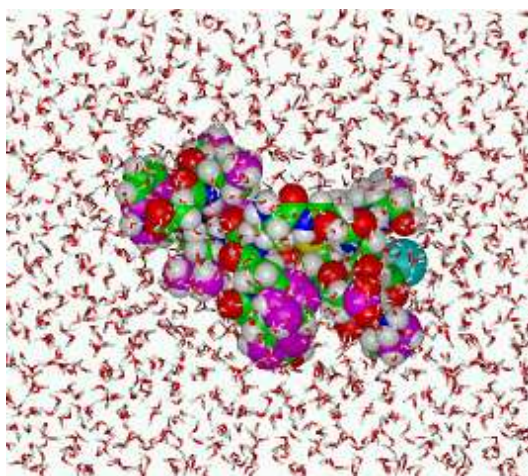
Bártová I., Fadrná E., Hladečková K., Koča J., Kříž Z., Otyepka M., Réblová K., Sitková-Petrová P., Štefl R., Trantírek L., Vařeková R., Vrbka L.

Používané programy

- Gaussian 98
- AMBER-5.0, AMBER-6.0

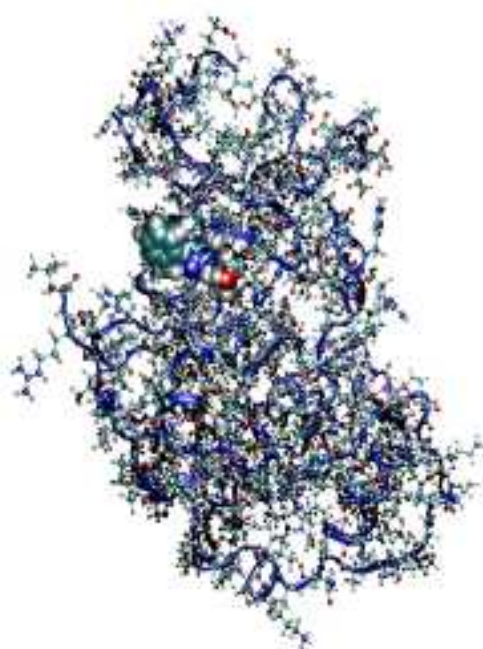


Obrázek 31: DNA kvadruplex – poslední snímek trajektorie počítané metodikou Locally Enhanced Sampling (LES), kde je část molekuly kopírována a kopie se mění nezávisle na sobě



Obrázek 32: Solvatovaná molekula peptidu endothelinu – startovní systém pro molekulovou dynamiku

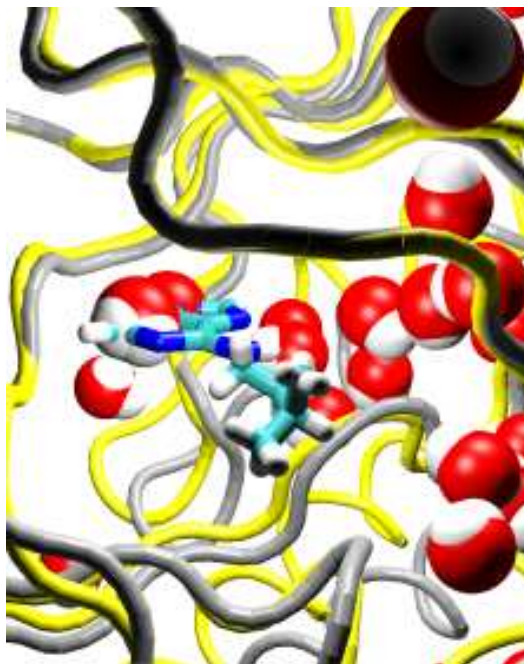
- BIOSYM/MSI (InsightII, Discover, Turbomol)
- xmgr, gOpenmol, Midas, Gromacs
- Software vyvinutý v NCBR: CICADA, PANIC, ANALYZE, COMBINE, FAMILY



Obrázek 33: Protein cyklin dependentní kináza (CDK2) studovaný molekulovou dynamikou

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Csaszar, K., Špačková, N., Štefl, R., Šponer, J., Leontis, N. B.: Molecular dynamics of frameshifting pseudoknot from Beet Western Yellows Virus (BWYV): The role of non-Watson-Crick base pairing, ordered hydration, cation binding and base mutations on stability and unfolding. *J. Mol. Biol.* 313, 1073–1091, 2001.
- [2] Koča, J., Zhan Chang-Guo, Rittenhouse, R., Ornstein, R.: Mobility of the Active Site bound Paraoxon and Sarin in Zinc-Phosphotriesterase by Molecular Dynamics Simulation and Quantum Chemical Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 817–826, 2001.
- [3] Kříž, Z., Carlsen, P. H. J., Koča, J.: Conformational features of linear and cyclic enkephalins. A computational study. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 540, 231–250, 2001.
- [4] Petrová, P., Monteiro, C. , Herve du Penhoat, C., Koča, J., Imberty, A.: Conformational behavior of nucleotide-sugar in solution: Molecular dynamics and NMR study of solvated uridinediphosphate-glucose in the presence of monovalent cations. *Biopolymers* 58, 617–635, 2001.
- [5] Sitková, P., Koča, J., Imberty, A.: Molecular dynamics simulations of solvated UDP-glucose in interaction with Mg cations. *European J. Biochem.* 268, 5365–5374, 2001.



Obrázek 34: Pohled do aktivního místa proteinu CDK2 – interakce inhibitorem (isopentenyl adenin) a superpozice s molekulami vody

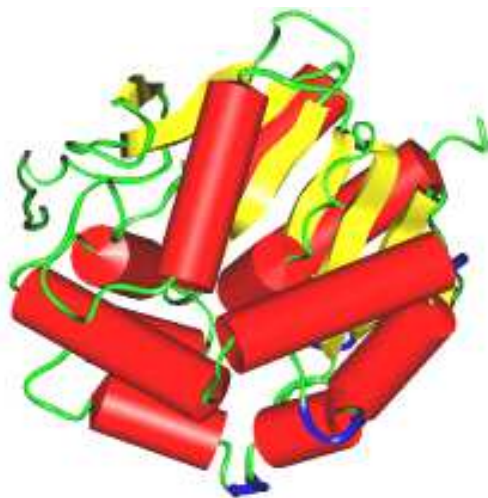
- [6] Štefl, R., Špačková, N., Berger, I., Koča, J., Šponer, J.: Molecular dynamics of DNA quadruplex molecules containing inosine, 6-thioguanine and 6-thiopurine. *Biophys. J.* 80, 455–468, 2001.
- [7] Štefl, R., Trantírek, L., Vorlíčková, M., Koča, J., Sklenář, V., Kypr, J.: A-like Guanine-Guanine Stacking in the Aqueous DNA Duplex of d(GGGGCCCC). *J. Mol. Biol.* 307, 513–524, 2001.
- [8] Žídek, L., Štefl, R. and Sklenář, V. NMR methodology for the study of nucleic acids. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 11, 275–281, 2001.
- [9] Csaszar, K., Špačková, N., Štefl, R., Šponer, J., Leontis, N. B.: Molecular dynamics of frameshifting pseudoknot from Beet Western Yellows Virus (BWYV): The role of non-Watson-Crick base pairing, ordered hydration, cation binding and base mutations on stability and unfolding. *Current Trends in Computational Chemistry*, Jackson, MS, USA, listopad 2001.
- [10] Fadrná, E., Špačková, N., Šponer, J., Koča, J.: Structure and dynamics of lateral loop regions of DNA guanine quadruplex d(G₄T₄G₄)₂ studied by advanced molecular modelling methods. 12th Conversation in the Discipline Biomolecular Stereodynamics, Albany, NY, USA, červen 2001.
- [11] Fiala, R., Trantírek, L., Caha, E., Štefl, R. and Akke, M.: ¹³C Relaxation Study of RNA Loop Dynamics, Gordon Research Conference on Computational Aspects of Biomolecular NMR, Il Ciocco, Barga, Itálie, květen 2001.

- [12] Koča, J.: Počítačem podporované molekulové modelování se zaměřením na biomakromolekuly. konference „Syntéza a analýza léčiv“. Brno 2001.
- [13] Koča, J.: Počítačové simulace proteinů-lesk a bída silových polí. 7. seminář „Fyzika a chemie molekulárních systémů“. VUT, Brno, 2001.
- [14] Koča, J.: Současné trendy a bolavá místa počítačového modelování a simulací biomolekul. Kolokvium FI MU. Brno, 2001.
- [15] Koča, J.: Využití počítačového modelování a simulací při cíleném hledání biologicky aktivních látek. Sympozium konané při příležitosti oslav 10. výročí znovuzaložení farmaceutické fakulty v Brně. Brno, 2001.
- [16] Špačková, N., Štefl, R., Berger, I., Koča, J., Šponer, J.: Atomic-resolution picture of structure and dynamics of G-DNA and other unusual DNA molecules. Large-scale molecular dynamics simulations. 12th Conversation in the Discipline Biomolecular Stereodynamics, Albany, NY, USA, červen 2001.
- [17] Štefl, R., Haihong, W., Ravindranathan, S., Koča, J., Sklenář, V., Feigon, J.: Solution structure of the d(GCA₄T₄GC) duplex: two A-tracts connected in tail-to-tail manner. Gordon Research Conference on Computational Aspects of Biomolecular NMR, Il Ciocco, Barga, Itálie, květen 2001.
- [18] Hladečková, K.: Reprezentace elektrostatických interakcí v molekulově dynamických simulacích proteinů. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2001.
- [19] Štefl, R.: Structure and Dynamics of Selected Nucleic Acid Motifs by Molecular Dynamics. Disertační práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2001.
- [20] Trantírek, L.: NMR as a Tool for Structural Study of Nucleic Acids. Disertační práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2001.
- [21] Klán, P., Janošek, J., Kříž, Z.: Photochemistry of valerophenone in solid solutions. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 134, 37–44, 2000.
- [22] Koča, J., Ludin, M., Pérez, A., Imberty, A.: Single-Coordinate-Driving Method in Molecular Docking. J. Mol. Graph. Model. 18, 108–118, 2000.
- [23] Otyepka, M., Kryštof, V., Havlíček, L., Siglerová, V., Strnad, M., Koča, J.: Docking-Based Development of Purine-like Inhibitors of Cdk2. J. Med. Chem. 43, 2506–2513, 2000.
- [24] Petrová, P., Koča, J., Imberty, A.: Effect of Cation Concentration on Molecular Dynamics Simulations of UDP-glucose. Mol. Simul. 24, 325–340, 2000.
- [25] Picard, C., Grûza, J., Derouet, C., Renard, C., Mazeau, K., Koča, J., Imberty, A., Herve du Penhoat, C.: A conformational study of the xyloglucan oligomer, XXXG, by NMR spectroscopy and molecular modeling. Biopolymers. 54, 11–26, 2000.
- [26] Štefl, R., Koča, J.: Unrestrained Molecular Dynamics Simulations of d(AT₅)₂ Duplex in Aqueous Solution: Hydration and Sodium Ions Binding in the Minor Groove. J. Am. Chem. Soc. 122, 5025–5033, 2000.

- [27] Trantírek, L., Štefl, R., Vorlíčková, M., Sklenář, V., Koča, J., Kypr, J.: An A-type Double Helix of DNA Having B-type Puckering of the Deoxyribose Rings. *J. Mol. Biol.* 297, 907–922, 2000.
- [28] Trantírek, L., Urbášek, M., Štefl, R., Feigon, J., Sklenář, V.: A Method for Direct Determination of Helical Parameters in Nucleic Acids Using Residual Dipolar Couplings. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10454–10455, 2000.
- [29] Fadrná, E., Špačková, N., Šponer, J., Koča, J.: Struktura a dynamika DNA guaninového kvadruplexu řešená metodami molekulového modelování. *Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii — Liblice 2000*. Liblice, 13.–15. 11. 2000.
- [30] Otyepka, M., Kříž, Z., Strnad, M., Koča, J.: Studium molekulárně dynamického chování enzymu CDK2 a komplexu CDK2/roscovitin. *Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii — Liblice 2000*. Liblice, 13.–15. 11. 2000.
- [31] Sklenář, V., Fiala, R., Kubíček, K., Padrta, P., Štefl, R., Trantírek, L., Urbášek, M., Wimmerová, M., Žídek, L.: Tools for NMR Structure Determination of Nucleic Acids. 22nd Meeting of the Discussion Group Magnetic Resonance of the German Chemical Society. Regensburg, Německo, 27.–30. 9. 2000.
- [32] Trantírek, L., Štefl, R., Vorlíčková, M., Koča, J., Sklenář, V., Kypr, J.: Structure analysis of the d(CCCCGGG)₄ DNA octamer. 22nd Meeting of the Discussion Group Magnetic Resonance of the German Chemical Society. Regensburg, Německo, 27.–30. 9. 2000.
- [33] Trantírek, L., Urbášek, M., Štefl, R., Feigon, J., Sklenář, V.: A Method for Direct Determination of Helical Parameters in Nucleic Acids Using Residual Dipolar Couplings. 22nd Discussion Meeting the Division „Magnetische Resonanzspektroskopie“. Regensburg, Německo, 27.–30. 9. 2000.
- [34] Sitková–Petrová, P.: Konformační studium struktury nukleotid–cukrů a jejich interakcí s proteiny. Disertační práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2000.
- [35] Vařeková, R.: Solvatační modely pro počítačové simulace biochemicky významných systémů. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2000.

Proteinové inženýrství enzymů podílejících se na biodegradacích reakcích

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



Obrázek 35: Enzym haloalkandehalogenáza studovaný metodami proteinového inženýrství

Uživatelé

Boháč M., Damborský J., Dobeš P., Jedlička T., Kmuníček J., Koča J., Prokop M.

Grantová podpora

- ME276: Damborský, J. – 1998–2002: Rational re-design of microbial enzymes involved in the degradation of toxic organic pollutants.
- 203/97/P149: Damborský, J., Koča, J. – 1997–2000: Study of molecular mechanisms of biodegradation reactions - construction of QSBR models and protein engineering of dehalogenases.
- Damborský, J. - 1999–2000: International project NATO – Computer Aided Engineering of Pollutants Biodegradation.

Používané programy

- MOPAC
- Biosym/MSI (InsightII, Discover, Turbomole)
- Autodock 3.0
- AMBER-5.0
- Software vyvinutý v NCBR: Triton

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Janda, L., Damborský, J., Reznicek, G.A., Wiche, G.: Plectin Repeats and Modules: Strategic Cysteines and Their Presumed Impact on Cytolinker Functions. *BioEssays* 23, 1064–1069, 2001.

- [2] Kmuníček, J., Lueng, S., Gago, F., Ortiz, A.R., Wade, R.C., Damborský, J.: Comparative Binding Energy (COMBINE) Analysis of the Substrate Specificity of Haloalkane Dehalogenase from *Xanthobacter autotrophicus* GJ10. *Biochemistry* 40, 8905–8917, 2001.
- [3] Macháček, E., Damborský, J., Valík, D., Foretová, L.: Four Novel Germline BRCA1 and BRCA2 Mutations in Breast and Breast-ovarian Cancer Families from Czech Republic. *Hum. Mutat.* 18, 545–549, 2001.
- [4] Nagata, Y., Mori, K., Takagi, M., Murzin, A., Damborský, J.: Identification of Protein Fold and Catalytic Residues of (-hexachlorocyclohexane dehydrochlorinase LinA. *Proteins* (in press) 2001.
- [5] Trantírek, L., Hynková, K., Nagata, Y., Murzin, A., Ansorgová, A., Sklenář, V., Damborský, J.: Reaction Mechanism and Stereochemistry of g-hexachlorocyclohexane Dehydrochlorinase LinA. *J. Biol. Chem.* 267, 7734–7740, 2001.
- [6] Czerneková, V., Jesenská, A., Wimmerová, M., Damborský, J.: Izolace a charakterizace nové dehalogenasy z *Mycobacterium avium*. *Biodegradace* V., Seč, březen 2001.
- [7] Damborský, J.: Computer-Assisted Re-design of Enzymes for Biotechnological Applications. Research Institute of Japanese Railways, Tokyo, Japonsko.
- [8] Damborský, J.: Počítačový design a konstrukce dehalogenujících enzymů. Ústav molekulární biologie rostlin AV ČR, České Budějovice.
- [9] Damborský, J., Hynková, K., Smatanová, I., Marek, J., Wimmerová, M., Kutý, M., Kmuníček, J., Boháč, M., Prokop, M., Koča, J., Nagata, Y., Takagi, M.: Computer Design of Haloalkane Dehalogenases. *International School of Structural Biology and Magnetic Resonance*. Erice, Itálie, červen 2001.
- [10] Damborský, J., Prokop, M., Koča, J.: TRITON: Graphic Software for Rational Engineering of Enzymes. *Trends Biochem. Sci.* 26, 71–73, 2001.
- [11] Janssen, D.B., Damborský, J., Rink, R., Krooshof, G.H.: Engineering Proteins for the Degradation of Recalcitrant Compounds. In L. Alberghina (Ed.), *Protein Engineering in Industrial Biotechnology*, Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 227–244, 2000.
- [12] Krejčí, L., Damborský, J., Thomsen, B., Duno, M., Bendixen, Ch.: Molecular Dissection of Interactions between Rad51 and Members of the Yeast Recombination/Repair Group (Rad51/52/54/55). *Mol. Cell. Biol.* 21, 966–976, 2001.
- [13] Marek, J., Vévodová, J., Kutá-Smatanová, I., Nagata, Y., Svensson, L.A., Newman, J., Takagi, M., Damborský, J.: Crystal Structure of the Haloalkane Dehalogenase from *Sphingomonas paucimobilis* UT26. *Biochemistry* 39, 14082–14086, 2000.
- [14] Prokop, M., Damborský, J., Koča, J.: TRITON: graphical software for in silico construction of protein mutants and predictions of their activities. *Bioinformatics* 16, 845–846, 2000.

- [15] Damborský, J., Hynková, K., Smatanová, I., Marek, J., Wimmerová, M., Kutý, M., Kmuníček, J., Boháč, M., Prokop, M., Koča, J., Nagata, Y., Takagi, M.: Computer-Assisted Engineering of Haloalkane Dehalogenases. The World Congress on Biotechnology: Biotechnology 2000. Berlin, Německo, 3.–8. 9. 2000.
- [16] Damborský, J., Jesenská, A., Hynková, K., Kmuníček, J., Boháč, M., Kutá-Smatanová, I., Marek, J., Koča, J.: Screening a konstrukce environmentálních biokatalyzátorů. Biodegradace IV. Seč, 8.–9. 3. 2000.
- [17] Damborský, J., Kmuníček, J., Boháč, M., Prokop, M., Koča, J.: Computer Modelling in Environmental Biotechnology. Environmental Biotechnology. Tokyo, Japonsko, 1.–2. 12. 2000.
- [18] Damborský, J., Kmuníček, J., Boháč, M., Prokop, M., Koča, J.: Počítačový design dehalogenujících enzymů. 17. Biochemický sjezd. Praha, 7.–10. 9. 2000.
- [19] Hynková, K., Nagata, Y., Damborský, J.: Design and Construction of Dehalogenase with Improved Catalytic Properties. Fifth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe. Praha, 12.–14. 9. 2000.
- [20] Kmuníček, J., Damborský, J., Wade, R.C., Luengo, S., Gago, F., Ortiz, A.R.: Design of Haloalkane Dehalogenase Using Comparative Binding Energy (COMBINE) Analysis. Fifth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe. Praha, 12.–14. 9. 2000.
- [21] Kmuníček, J., Luengo, S., Gago, F., Ortiz, A.R., Wade, R., Damborský, J.: Application of Comparative Binding Energy (COMBINE) Analysis for the Design of Environmental Biocatalysts. QSAR 2000. Bourgas, Bulharsko, 16.–20. 9. 2000.
- [22] Trantírek, L., Hynková, K., Nagata, Y., Murzin, A., Ansorgová, A., Sklenář, V., Damborský, J.: Mechanism and Stereochemistry of g-hexachlorocyclohexane dehydrochlorinase from *Sphingomonas paucimobilis* UT26. XII. Biochemický sjezd. Praha 7.–10. 9. 2000.
- [23] Boháč, M.: Počítačové modelování enzymatických dehalogenačních reakcí. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2000.
- [24] Hynková, K.: Použití plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie pro studium kinetiky dehalogenačních reakcí. Disertační práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, 2000.

Optika tenkých vrstev

Daniel Franta

Laboratoř fyziky plazmatu a plazmových zdrojů
Přírodovědecká fakulta MU
Kotlářská 2
602 00 Brno

franta@physics.muni.cz

Optika tenkých vrstev hraje významnou roli při zkoumání systémů tenkých vrstev používaných v mnoha oblastech moderních průmyslových technologiích. Tenké vrstvy mají uplatnění například v těchto moderních oborech:

- elektronický průmysl (integrované obvody jako jsou mikroprocesory, paměti atd.)
- optoelektronika (rychlé multiplexery používané ke směřování dat na optických datových linkách atd.)
- nanotechnologie (nanopohony jako jsou motory, manipulátory atd.)
- ochranné vrstvy (obráběcí nástroje, kloubní implantáty, atd.)
- optický průmysl (antireflexní vrstvy, filtry, laserová zrcadla atd.)

Optika tenkých vrstev umožňuje zkoumat na jedné straně optické vlastnosti materiálů tvořící tyto systémy a na druhé straně zkoumat kvalitu těchto systémů (poruchy). V letech 2000 a 2001 jsme pokračovali ve vývoji nových modelů systémů tenkých vrstev a jejich použití při vyhodnocování optických spekter v rámci námi užívaných metod spektroskopické elipsometrie a spektrofotometrie. V těchto letech jsme se v návaznosti na předcházející léta především zabývali vlivem různých poruch na optické vlastnosti systémů tenkých vrstev (např. drsnost rozhraní [1, 2, 3, 5], profil indexu lomu [4, 6, 7, 8] atd.).

Účast na konferencích

- 12.–14. leden 2000, Semmering, Rakousko: QM 2000 (4th Seminar on Quantitative Microscopy). Proceeding viz. [3]
- 4.–10. červen, Pula, Chorvatsko: JVC-8 (Joint Vacuum Conference). Proceedings viz. [9, 10, 14].
- 20.–22. červen 2000, Bratislava, Slovensko: SSSI-II (The Workshop on Solid State Surfaces and Interfaces II). Proceeding viz. [2].

- 9.–13. červenec 2000, Princeton, New Jersey, USA: ICSFS-10 (International Conference on Solid Films and Surfaces). Proceeding viz. [12].
- 12.–15. září 2000, Velké Losiny, Česká republika: 12th Czech-Slovak-Polish Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. Proceeding viz. [7].
- 23.–26. říjen 2000, Peking, Čína: APSIAC 2000 (Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference). Proceeding viz. [6].
- 15.–21. leden 2001, Tále, Nízké Tatry, Slovensko: SAPP 13th (Symposium on Application of Plasma Processes). Proceeding viz. [11].
- 30. září – 5. října, Avignon, Francie: ECASIA'01 (European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis). Byly prezentovány následující dva příspěvky:
Characterization of the Boundaries of Thin Films of TiO₂ by Atomic Force Microscopy and Optical Methods, D. Franta, I. Ohlídal, P. Klapetek, P. Pokorný a
Optical characterization of thin films non-uniform in thickness by multiple-wavelength reflectance method, M. Ohlídal, I. Ohlídal, D. Franta, T. Králík, M. Jákl, M. Eliáš.
 Proceedings budou publikovány v roce 2002 v *Surface and Interface Analysis*.

Grantová podpora

- GA ČR 202/01/1110: Optické a mechanické vlastnosti tenkých vrstev DLC:Si připravených PECVD metodou.
- GA ČR 203/00/0085: Optické vlastnosti skel amorfních tenkých vrstev sulfidů a selenidů.
- GA ČR 101/01/1104: Realizace laboratorního vzoru zařízení pro měření drsnosti povrchu metodou holografické interferometrie.
- AKTION 29p3: Optical characterization of layers of II–VI compound semiconductor materials.

Používané programy

- *newAD*: Program umožňující nelineární regresi využívající Marquardt-Levenbergův algoritmus. Tento program využívá PVM (Parallel Virtual Machine) knihovny pro paralelizaci a redistribuci úlohy na více pracovních stanic. Program je naprogramován v C++, kompilace je provedena pomocí KCC a jsem autorem tohoto programu.

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] D. Franta – I. Ohlídal – P. Klapetek. *Analysis of Slightly Rough Thin Films by Optical Methods and AFM*. Mikrochim. Acta, Wien : Springer-Verlag, 132, 1, s. 443–447. ISSN 0026-3672. 2000.
- [2] D. Franta – I. Ohlídal. *Analysis of thin films by optical multi-sample methods*. Acta Physica Slovaca, Bratislava : Institute of Physics, SAS, 50, 4, s. 411–421. ISSN 0323-0465. 2000.

- [3] I. Ohlídal – D. Franta – P. Klapetek. *Atomic force microscopy measurements of surface roughness quantities important in optics of surfaces and thin films*. In Proceedings of the 4th Seminar on Quantitative Microscopy. Braunschweig : Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 2000., s. 124–131. PTB-Bericht F–34. ISBN 3-89701-503-X.
- [4] D. Franta – I. Ohlídal. *Optical characterization of inhomogeneous thin films of ZrO₂ by spectroscopic ellipsometry and spectroscopic reflectometry*. Surface and Interface Analysis, USA : John Wiley & Sons, 30, 1, s. 574–579. ISSN 0142-2421. 2000.
- [5] R. Pavelka – I. Ohlídal – J. Hlávka – D. Franta – H. Sitter. *Optical characterization of thin films with randomly rough boundaries using the photovoltage method*. Thin Solid Films, UK Oxford : Elsevier science, 366, 1, s. 43–50. ISSN 0040-6090. 2000.
- [6] D. Franta – I. Ohlídal – P. Klapetek – P. Pokorný – M. Ohlídal. *Analysis of inhomogeneous thin films of ZrO₂ by the combined optical method and atomic force microscopy*. Surface and Interface Analysis, USA : John Wiley & Sons, 32, 1, s. 91–94. ISSN 0142-2421. 2001.
- [7] D. Franta – I. Ohlídal. *Calculation of the optical quantities characterizing inhomogeneous thin film using a new mathematical procedure based on the matrix formalism and Drude approximation*. In 12th Czech-Slovak-Polish Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. Bellingham, Washington, USA : SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2001., s. 207–212. Proceedings of SPIE Vol. 4356. ISBN 0-8194-4047-7.
- [8] I. Ohlídal – D. Franta – M. Frumar – J. Jedelský – K. Navrátil. *Complete Optical Analysis of Amorphous As–S Chalcogenide Thin Films by the Combined Spectrophotometric Method*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Bucharest : INOE & INFM, 3, 4, s. 873–878. ISSN 1454-4164. 2001.
- [9] I. Ohlídal – D. Franta – M. Ohlídal – K. Navrátil. *Determination of Thicknesses and Spectral Dependences of Refractive Indices of Non-Absorbing and Weakly Absorbing Thin Films Using the Wavelengths Related to Extrema in Spectral Reflectances*. Vacuum, USA : ELSEVIER (PERGAMON), 61, 1, s. 285–289. ISSN 0042-207X. 2001.
- [10] D. Franta – L. Zajíčková – I. Ohlídal – J. Janča. *Optical Characterization of Diamond-like Carbon Films*. Vacuum, USA : ELSEVIER (PERGAMON), 61, 1, s. 279–283. ISSN 0042-207X. 2001.
- [11] D. Franta – V. Buršíková – L. Zajíčková. *Optical characterization of DLC:Si films prepared by PECVD*. In Proceedings of 13th Symposium on Application of Plasma Processes. Bratislava (Slovakia) : Dept. of Plasma Physics & Inst. of Physics, Comenius University Bratislava (Slovakia), 2001., s. 87–88. ISBN ISBN 80-223-157.
- [12] D. Franta – I. Ohlídal – M. Frumar – J. Jedelský. *Optical Characterization of Chalcogenide Thin Films*. Applied Surface Science, USA : ELSEVIER (NORTH-HOLLAND), 175-176, 1, s. 555–561. ISSN 0169-4332. 2001.
- [13] I. Ohlídal – D. Franta – M. Ohlídal – K. Navrátil. *Optical characterization of nonabsorbing and weakly absorbing thin films with the wavelengths related to extrema in spectral*

reflectances. Applied Optics, USA : Optical Society of America, 40, 31, s. 5711–5717. ISSN 0003-6935. 2001.

- [14] L. Zajíčková – K. Veltruská – N. Tsud – D. Franta. *XPS and Ellipsometric Study of DLC/silicon interface*. Vacuum, USA : ELSEVIER (PERGAMON), 61, 1, s. 269–273. ISSN 0042-207X. 2001.

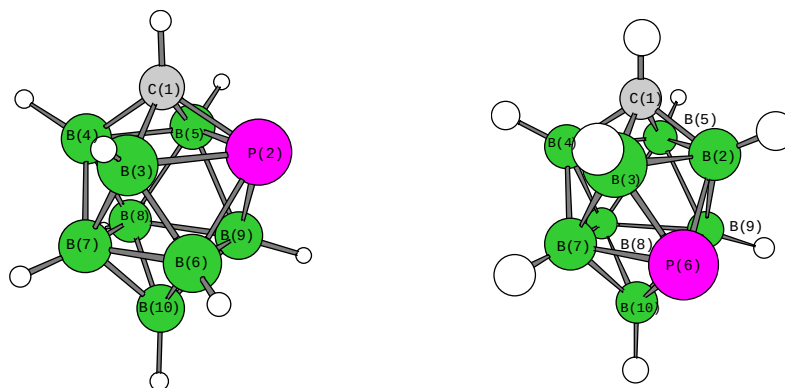
Molekulové struktury karboranů a fosfaboranů

Drahomír Hnyk

Ústav anorganické chemie AV ČR
250 68 Řež

hnyk@iic.cas.cz

V roce 2001 došlo k dalšímu pokroku v oblasti stanovení molekulových struktur nově připravených karboranů a fosfaboranů (příklady viz obr. 36). Geometrie daných sloučenin byly stanoveny nejprve na SCF úrovni, poté vyšetřovány příslušné hyperplochy potenciální energie na základě výpočtů analytických frekvencí a konečná úroveň při optimalizaci geometrií zahrnovala korelační energii, popř. byla aplikována metoda DFT. Takto odvozené geometrie byly použity pro výpočty NMR spekter a odvozené chemické posuny byly porovnávány s hodnotami naměřenými. Právě výborný souhlas mezi experimentem a teorií (GIAO) potvrdil správnost odvozených geometrií. Výsledky jsou předmětem 4 publikovaných prací ve vysoce impaktovaných časopisech, další rukopisy jsou v přípravě.



Obrázek 36: Příklady struktur karboranů a fosfaboranů.

Grantová podpora

- GA AV ČR: A4032804
- GA UK: 203/00/B-CH/PřF
- MŠMT: Projekt LN00A028

Používané programy

- Gaussian 94

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] J. Holub, T. Jelínek, D. Hnyk, Z. Plzák, I. Císařová, M. Bakardjiev, B. Štíbr: Phosphacarborane Chemistry. The 7,8,9,11-, 7,9,8,10-, and 7,8,9,10-isomers of nido- $P_2C_2B_7H_9$ - Diphosphadiboraborane Analogues of 7,8,9,10- $C_4B_7H_{11}$. Chem. Eur. J. 2001, 7, 1546–1554.
- [2] T. Jelínek, D. Hnyk, J. Holub, B. Štíbr: Phosphacarborane chemistry. Nido triphosphacarboranes 4- CH_3 -7,8,9,10- $P_3CB_7H_7$ and 4- CH_3 -11-Cl-7,8,9,10- $P_3CB_7H_6$, analogues of 7,8,9,10- $C_4B_7H_{11}$ and the first examples of boron clusters containing three phosphorus vertices. Inorg. Chem. 2001, 40, 4512–4513.
- [3] T. Jelínek, B. Štíbr, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, D. L. Ormsby, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, H.-J. Schanz, B. Wrackmeyer, J. D. Kennedy: Monocarbaborane chemistry. Preparation and characterisation of $[4-CB_8H_9]^-$, the missing closo-carbaborane anion. Chem. Commun., 2001, 1756–1757.
- [4] D. Hnyk, V. Vřetečka, L. Drož, O. Exner: Charge distribution within 1,2-dicarbocloso-dodecaborane: dipole moments of its phenyl derivatives. Collect. Czech. Chem. Commun. 2001, 66, 1375–1379.
- [5] B. Štíbr, O. L. Tok, W. Milius, M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Wrackmeyer: The [closo-2- CB_6H_7]- Anion, the First Representative of the Seven-Vertex Monocarbaborane Series. Another Stable Candidate for Weakly Coordinating Anion Chemistry. Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.
- [6] B. Štíbr, O. L. Tok, J. Holub, M. Bakardjiev, W. Milius, D. Hnyk, B. Wrackmeyer: Phosphacarborane Chemistry. The Synthesis of the parent phosphadiboraboranes nido-7,8,9- $PC_2B_8H_{11}$ and [nido-7,8,9- $PC_2B_8H_{10}$]- and their 10-Cl derivatives. Eur. J. Inorg. Chem.
- [7] B. Grüner, D. Hnyk, I. Císařová, Z. Plzák, B. Štíbr: Phosphaborane chemistry. Syntheses and molecular structures of mono- and dichloro derivatives of 1,2-diphosphacloso-dodecaborane(10), 1,2-closo- $P_2B_{10}H_{10}$, determined by quantum chemical calculations of various quantities. Crystal structure of 3,6- Cl_2 -1,2-closo- $P_2B_{10}H_8$ and verification of the structures of 1,2-closo- $P_2B_{10}H_{10}$ by NMR shifts calculations. J. Chem. Soc., Dalton Trans.
- [8] D. Hnyk, J. Macháček, G.A. Argüello, H. Willner, H. Oberhammer: On the gaseous bis(trifluoromethyl) peroxydicarbonate, $CF_3OC(O)OOC(O)OCF_3$. A further unusual peroxide structure. J. Phys. Chem..
- [9] D. Hnyk, B. Štíbr: Recent Structures of Various Types of Phosphaboranes. Abstracts of the 2nd European Symposium on Boron Chemistry (EUROBORON 2), Dinard (France), 2. – 6. 9. 2001, P35.
- [10] D. Hnyk, B. Štíbr: Structural Chemistry of some Phosphaboranes. International School of Crystallography. 32nd Course: Strength from Weakness: Structural Consequences of Weak Interactions in Molecules, Supramolecules and Crystals, Erice (Italy), 23.5. – 3. 6. 2001, P16, p 337.

Modelování proudění tekutin metodou vyhlazených částic a interakce s hranicí modelovanou konečnými prvky

Luděk Hynčík

Nové technologie – Výzkumné centrum v Západočeském regionu
Univerzitní 22
306 14 Plzeň

`hyncik3@ntc.zcu.cz`

Řešená úloha

Práce se zabývá Lagrangeovským modelováním proudění tekutin metodou vyhlazených částic. Základem metody je interpolační teorie, pomocí které se přepíše všechny rovnice popisující proudění tekutiny (pohybová rovnice, stavová rovnice, energetická rovnice a rovnice kontinuity). Tekutina je diskretizována na hmotné částice, jejichž hodnoty fyzikálních veličin se počítají jako vážené sumace přes sousední částice.

Jádrem metody jsou integrální vztahy vyjadřující interpolace vektorové veličiny a jejího gradientu, které lze zapsat jako

$$\langle A(\mathbf{r}) \rangle = \int_V A(\mathbf{r}') w(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}', \quad (1)$$

$$\langle \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \rangle = \int_V \nabla_{\mathbf{r}'} A(\mathbf{r}') w(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}'. \quad (2)$$

Diskretizací kontinua se rovnice (1) a (2) převedou na sumace a dosazením do pohybové rovnice, rovnice kontinuity, energetické a stavové rovnice a diskretizací v čase vznikne systém rovnic popisující chování tekutiny v čase a prostoru.

Metoda byla původně vyvinuta pro simulace v astrofyzice, kde není hranice a tudíž nebylo nutno modelovat interakci s ní.

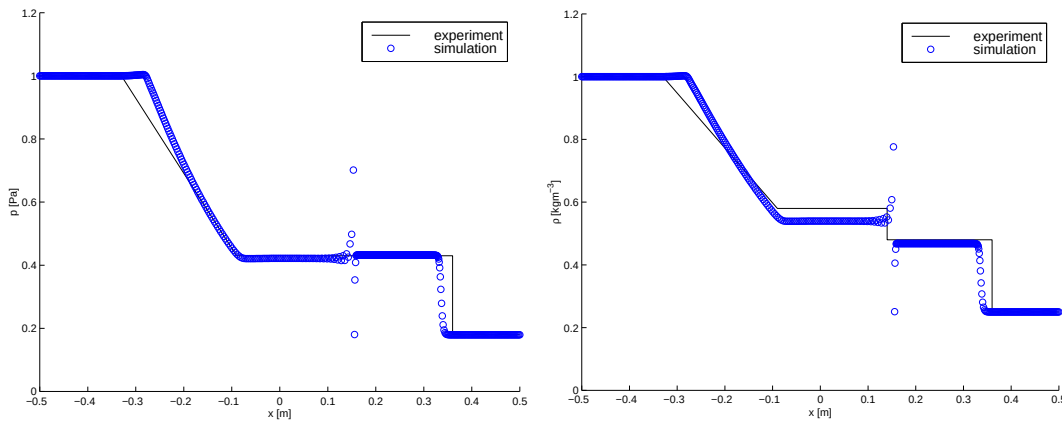
Hranici lze modelovat několika způsoby. Ve svém výpočetním kódu jsem ji modeloval klasickými konečnými prvky. Částice interagují s konečnými prvky pomocí kontaktu. Stručně řečeno, dostane-li se některá částice do těsné blízkosti prvku, vypočítá se penetrační síla působící na ni potřebná k tomu, aby prvek nepronikl hranicí.

Ze známých veličin se v každém časovém kroku vypočítá zrychlení jednotlivých částic a uzlů a pohybové rovnice se potom integrují standardními numerickými metodami. Výhody této metody spočívají v simulaci reálného pohybu tekutiny v čase a ve snadném použití v úlohách s velkými deformacemi hranice. Tím je vhodná například k modelování proudění tělních tekutin v biomechanice.

Validace metody

Metoda byla validována na úlohách, jejichž analytická řešení nebo experimentální data byla nalezena v dostupné literatuře. Jednalo se o tzv. *shock-tube* problém a problém simulace prolomení přehrady, jež ukazuje i výhodnou možnost použití metody pro proudění s volnou hranicí.

Problém *shock-tube* je úloha, kdy se rázem smísí plyn oddělený přepážkou v trubici. Na každé straně přepážky má plyn jinou hustotu a jiný tlak. Obrázek 37 ukazuje porovnání výsledků dosažených metodou vyhlazených částic s analytickým řešením.



Obrázek 37: Porovnání výsledků *Shock-tube* s analytickým řešením

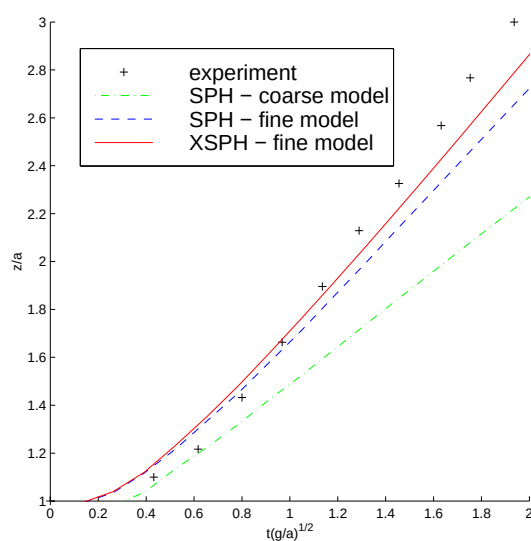
Druhá úloha simuluje prolomení přehrady. Obrázek 38 srovnává polohu čela vlny vypočítanou metodou vyhlazených částic s experimentálními daty. Porovnání navíc ukazuje zhoršení přesnosti metody při užití nižšího počtu částic a zlepšení přesnosti metody při užití tzv. *X*-varianty, kdy se v každém časovém kroku opravuje rychlost tak, aby se více blížila střední rychlosti v oblasti. Tato varianta je ovšem časově náročnější. Obrázek 39 ukazuje vybrané časové stavy simulace prolomení přehrady.

Využití metody

Jak již bylo řečeno, metoda je vhodná pro modelování problémů s velkými posuvy tekutiny a hranice. Jako ukázka slouží obrázek 40, který ukazuje simulaci proudění kapaliny v elastické trubici.

Superpočítač a daný problém

Celý algoritmus je zakomponován do jednotného výpočtového balíku. Preprocesor a postprocesor tvořící grafické uživatelské rozhraní jsou napsány v jazyce *MATLAB*. Řešič je naprogramován v jazyce *C*. Jak grafické uživatelské rozhraní tak i úloha jsou poměrně časově náročné. Nejnáročnější časovou operací zde činí hledání nejbližších sousedů dané částici neboli částic, které ovlivní hodnotu fyzikální veličiny na dané částici. I přes optimalizaci tohoto problému hraje superpočítač významnou roli při získávání výsledků v rozumném čase.



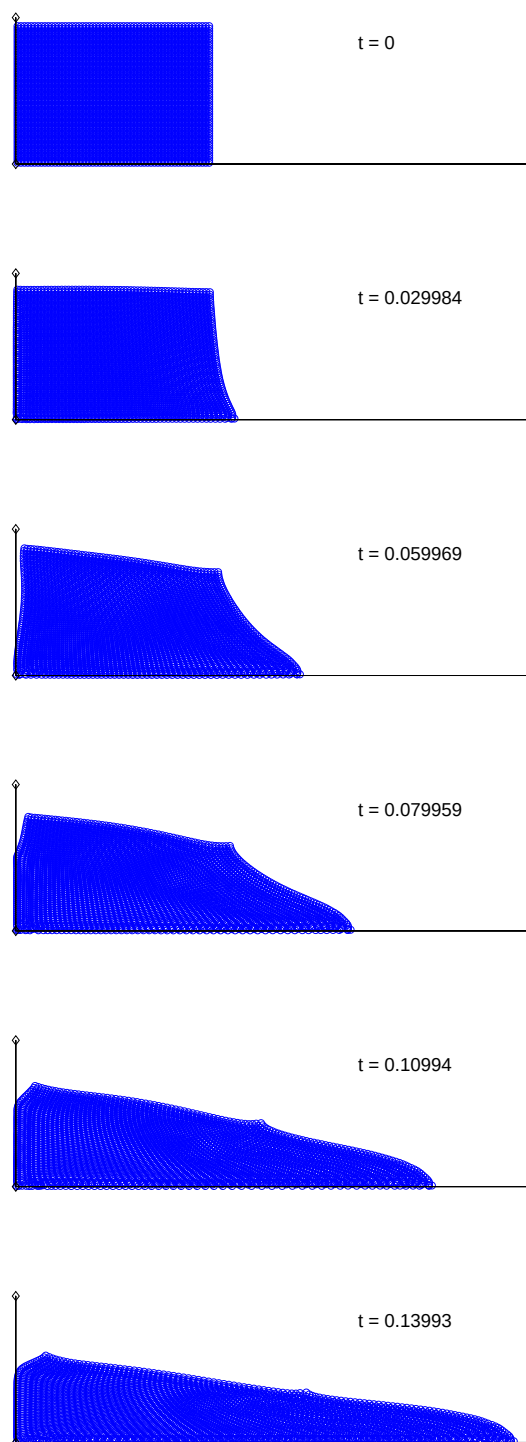
Obrázek 38: Srovnání posuvu čela vlny s experimentem

Grantová podpora

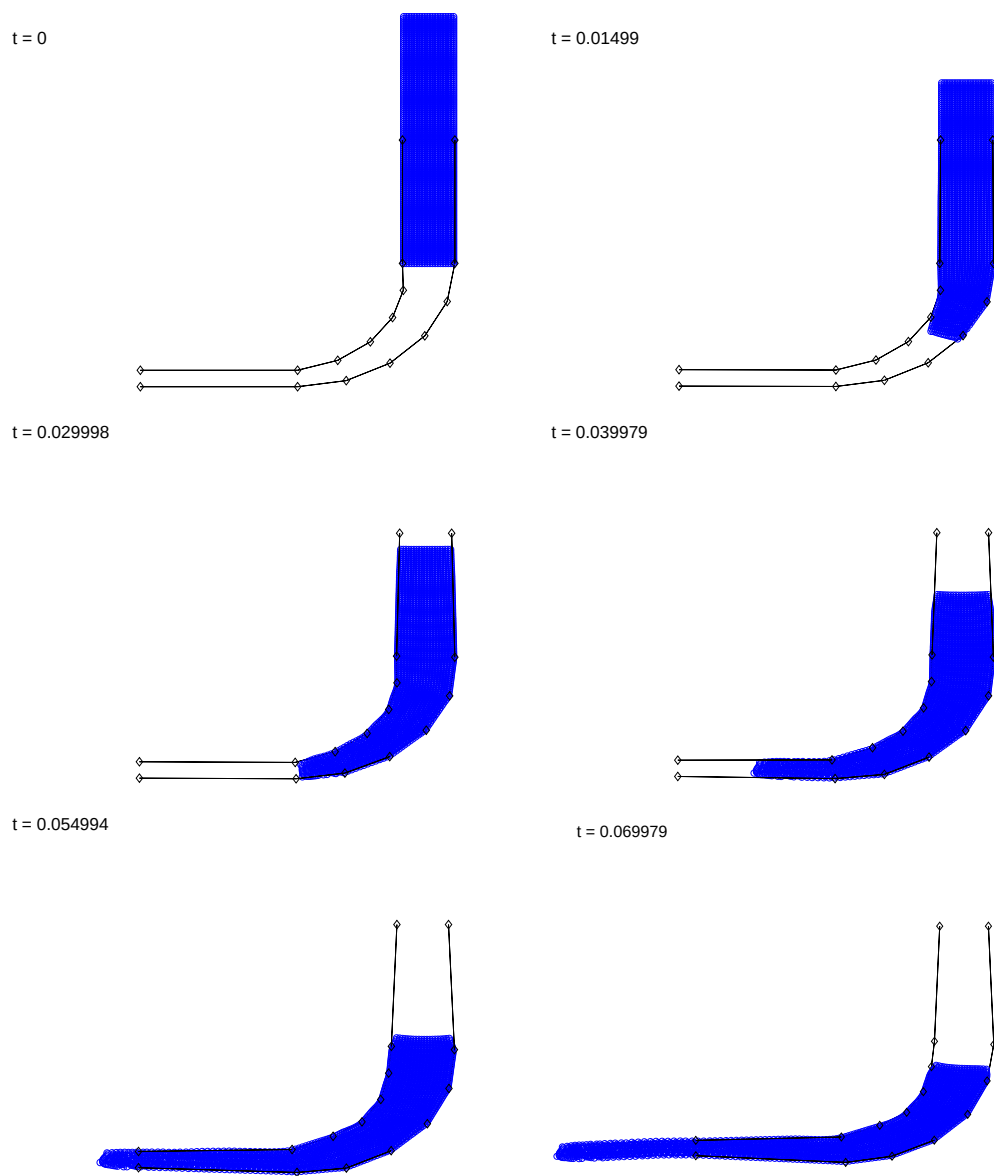
- MŠMT LN00B084.

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Hynčík, L.: Lagrangean Approach to Flow Simulation by Smoothed Particle Hydrodynamics, University of West Bohemia Proceedings '2000, ISBN 80-7082-718-1, ISSN 1211-9652, 2001
- [2] Hynčík, L.: Simulace proudění tekutin metodou vyhlazených částic, Aplikovaná mechanika 2001, Nečtiny, 2001, ISBN 80-7082-735-1



Obrázek 39: Prolomená přehrada



Obrázek 40: Proudění kapaliny v elastické trubici

Studium různých provozních režimů na parametry plazmového výboje s vodní vírovou stabilizací

Jiří Jeništa

Ústav fyziky plazmatu AVČR
Za Slovankou 3
18221 Praha

jenista@ipp.cas.cz

Plazma v elektrických obloukových výbojích se stabilizací výboje vodním vírem (Gerdienův oblouk) je zdrojem kyslíko-vodíkového plazmatu s vysokou entalpií. Ačkoliv je tento druh výboje znám více než 70 let, stále ještě znalost vlastností tohoto typu plazmatu a procesů v něm probíhajících není úplná. Základní princip vodního plazmového generátoru je následující: voda, vháněná tangenciálně do výbojové komory (stabilizačního kanálu) cylindrického tvaru vytváří vír, který stabilizuje obloukový výboj hořící uvnitř vírového prstence. Plazma obloukového výboje je tvořeno částicemi vznikajícími odpařením, disociací a ionizací vodní páry – především elektrony, protony, ionty kyslíku, atomy vodíku a kyslíku. Energie potřebná na produkci těchto částic vzniká disipací Jouleova tepla ve výboji. Neustálý ohřev a vypařování vody vedou k přetlaku ve výbojové komoře řádu 10^{-1} atm. a plazma proudí ven tryskou, kterou je zakončena jedna strana výbojové komory. Vytváří se proud v okolní atmosféře – plazmový proud neboli tzv. plazmový jet.

Parametry výboje jsou ovlivněny především radiálním transportem energie ve výboji a procesy ovlivňujícími vypařování vody. Experimenty i teoretické výpočty prokázaly, že rozhodující mechanismus radiálního transportu energie v oblouku za těchto vysokých teplot je transport záření a v menší míře radiální kondukce. Z hlediska numerických simulací má zásadní význam znalost fázového rozhraní mezi vodním vírem a plazmatem – tvar fázového rozhraní a jeho radiální pozice vzhledem k ose výboje, které nejsou známy z experimentu. Cílem tohoto výzkumu bylo ověřit, jak citlivé jsou změny jednotlivých fyzikálních veličin na neurčitost v určení radiální pozice fázového rozhraní.

Numerický model je dvojrozměrný, kde osa výboje představuje osu symetrie. Předpokládá se, že proudění plazmatu je laminární a mírně stlačitelné ve stavu lokální termodynamické rovnováhy. Uvažuje se pouze magnetické pole generované proudem vlastního výboje, dále se zanedbávají katodové jevy a prostorový náboj u povrchu katody. Úplná soustava rovnic zachování představující rovnici kontinuity, zachování elektrického náboje, pohybové rovnice a rovnice energie tohoto plazmatu s teplotně závislými transportními a termodynamickými vlastnostmi může být zapsána v následujícím tvaru:

rovnice kontinuity:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho + \nabla \cdot (\varrho \vec{u}) = 0$$

pohybové rovnice:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \tau + \vec{j} \times \vec{B} \quad , \quad \tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right)$$

rovnice energie:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} c_p T) - \frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \vec{j} \vec{E} + \vec{u} \nabla p + \frac{5}{2} \frac{k}{e} (\vec{j} \cdot \nabla T) - U_{net}$$

rovnice zachování elektrického náboje:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \Phi) = 0$$

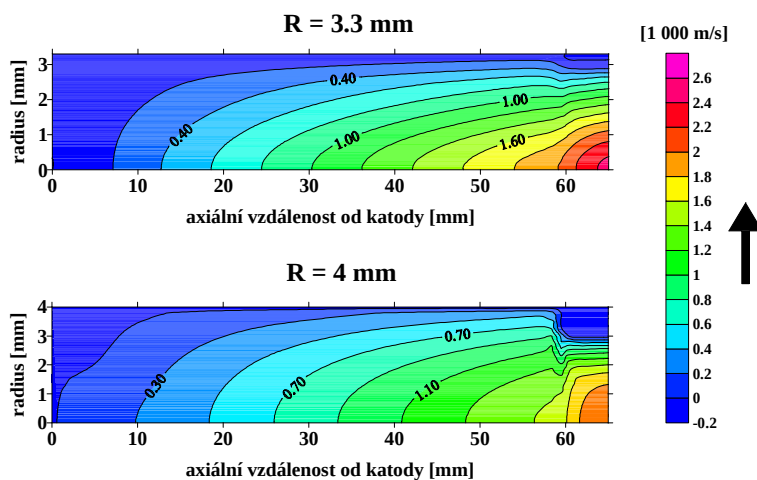
kde $\vec{u}$ značí vektor rychlosti obsahující 3 složky – axiální u , radiální v a tangenciální rychlost w , p - tlak, T - teplotu, $\vec{j}$ - proudovou hustotu, $\vec{E}$ - intenzitu elektrického pole, Φ - elektrický potenciál, k - Boltzmannovu konstantu, e - elementární náboj. Transportní a termodynamické vlastnosti vodního plazmatu při atmosférickém tlaku byly spočteny z kinetické teorie. Radiační ztráty z obloukového výboje jsou zahrnuty v net emisním koeficientu U_{net} pro vodní plazma, který byl počítán dvěma způsoby: za prvé, net emisní koeficient je pouze funkcí lokální teploty s konstantní optickou tloušťkou 3 mm; a za druhé, optická tloušťka je počítána pro každý teplotní profil a závisí na axiální pozici od katody. Druhý model bere v úvahu absorpci záření v chladnějších oblastech výboje.

Numerické řešení této úlohy bylo provedeno autorovým kódem, založeným na metodě kontrolních objemů s iterační procedurou SIMPLER (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations Revised) a napsaném v programovacím jazyku FORTRAN. Pro výpočet byla zvolena pravoúhlá doména s rozměry 3,1 – 4 mm pro poloměr a 65 mm pro osovou souřadnici. Tato doména představuje výbojovou oblast plazmového hořáku s vodní vírovou stabilizací (WSP 500), který je v provozu v ÚFP AV ČR. Jednotlivé hranice výpočetní oblasti představují katodu, osu symetrie, fázový přechod mezi vodou a vodní párou, a výtok plazmatu z výbojové komory spolu s tryskou. Úloha byla řešena na nerovnoměrné pravoúhlé síti s 60 kontrolními objemy v axiálním směru a 20 v radiálním směru. Výpočty byly provedeny pro proudy 300 a 400 A s průtoky 0,265 g/s a 0,317 g/s, pro několik radiálních pozic fázového rozhraní a dva výše zmíněné radiační modely.

Výsledky výpočtů ukázaly, že zvětšení poloměru způsobuje snížení teplot na výstupu z komory, rychlostí, elektrického potenciálu a absolutních hodnot příkonu. Pro tlakový spád ve výbojové komoře, Machovo číslo, proudovou hustotu a intenzitu elektrického pole žádná jednoznačná korelace neexistuje. Tyto veličiny se zvyšují nebo snižují s poloměrem v závislosti na fyzikálních procesech probíhajících ve výboji. Z výsledků výpočtů vyplynulo, že nejlepší shoda mezi experimenty a numerickými simulacemi nastává pro poloměry výboje 3,2 a 3,3 mm.

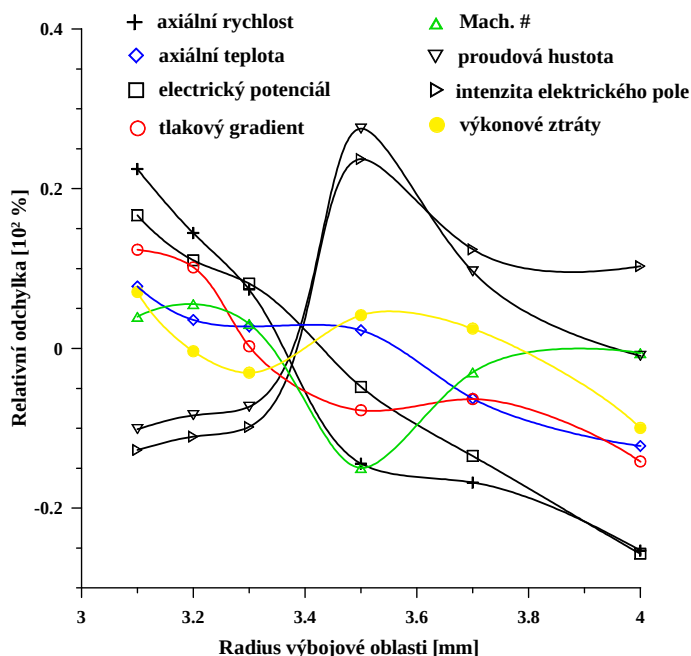
Izočáry axiální rychlosti pro poloměry 3,3 a 4 mm ukazuje obr. 41. Zde značí levá hranice povrch katody, pravá hranice představuje výtok plazmatu z výbojové komory spolu s tryskou (pravý horní roh), spodní hranice je osa symetrie a horní hranice fázové rozhraní voda-pára. Rychlost se zvyšuje od katody k ústí výbojové komory, ale její absolutní hodnota klesá s rostoucím poloměrem výboje. Větší gradienty rychlosti v oblasti ústí jsou způsobeny přítomností trysky.

Pozoruhodný výsledek se týká relativních změn některých parametrů výboje s poloměrem (viz obr. 42). Na ose x je vyznačen poloměr, na ose y relativní odchylka konkrétní



Obrázek 41: Izočáry axiální rychlosti pro poloměry 3.3 a 4 mm. 1000 m/s odpovídá 1 v grafu.

fyzikální veličiny od průměrné hodnoty jako $\Delta_{rel} = |X(R) - X_{ave}|/X_{ave}$, kde $X(R)$ značí hodnotu veličiny pro poloměr R a X_{ave} značí její aritmetický průměr pro všechny uvažované poloměry. Křivky v grafu jsou aritmetické průměry pro dva radiální modely a pro proudy 300 a 400 A. Výsledky výpočtů ukázaly, že změna radiální pozice má největší vliv na výstupní rychlost plazmatu a elektrický potenciál. Na druhé straně, změny výstupní teploty, tlakového gradientu, Machova čísla a energetických ztrát z plazmatu zářením a kondukcí jsou menší, s relativními chybami vzhledem k průměrným hodnotám pod 10%.



Obrázek 42: Relativní změna parametrů výboje jako funkce poloměru výboje.

Grantová podpora

- GA ČR 202/01/1563

Používané programy

- Autorův kód, založený na metodě kontrolních objemů s iterační procedurou SIMPLER a napsaný v programovacím jazyku FORTRAN.

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] J. Jeništa, Numerical Radial Energy Transport and Parameters of a Water-Vortex Stabilized Electric Arc with Respect to the Radial Position of a Water-Vapour Phase Transition, Proc. of the 15th Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC 15), Vol. III, 795–800, Orléans, France, July 9 – 13, 2001.

Monte Carlo simulace detektoru DØ a účast na projektu DATAGRID

Jiří Kuhn, Alexander Kupčo, Miloš Lokajíček, Karel Smolek

Na Slovance 2
CZ-182 21 Prague 8
Czech Republic

kupco@fzu.cz

MC simulace detektoru DØ

DØ detektor (obr. 43) je komplexní zařízení, které slouží k detekci částic vniklých při srážkách protonů s antiprotony. Bez počítačové simulace takto složitěho systému se neobejde žádný experiment ve fyzice vysokých energií. V prvních fázích experimentu, kdy je detektor budován, se simulace používají především pro vývoj softwaru pro rekonstrukci dat. Později pomáhají pochopit chování detektoru. Simulace jsou nezbytné i pro fyzikální analýzu dat.

Simulace detektoru DØ je založena na metodě Monte Carlo. Odezva detektoru se počítá pro každou srážku zvlášť. Pokud se nagenereuje dostatečné množství takových srážek, je potom možné na nich studovat vlastnosti detektoru.

Počítačová simulace detektoru je výpočetně velmi náročná záležitost. V rámci DØ spolupráce proto vzniklo několik mezinárodních výpočetních center, která tuto službu pro experiment zajišťují. Zatím bylo vytvořeno těchto šest center:

NIKHEF, Amsterdam
Boston University
Lancaster University
IN2P3, Lyon
Pražské centrum
University of Texas, Arlington

Celkem se pro účely simulací používá přes 500 procesorů.

V roce 2001 všechna centra dohromady nasimulovala 17 miliónů srážek, což představuje přes 12 TB dat, která bylo nutno přesunout do Fermilabu (Fermi National Accelerator Laboratory, Batavia, Illinois) a uložit na pásky. Pro přesun dat do Fermilabu se používá SAM, systém vyvinutý ve Fermilabu, jenž umožňuje ukládat data na pásky a přistupovat k nim z různých míst na světě.



Obrázek 43: Centrální část DØ detektor během upgradu v roce 1999.

Pražské centrum

V roce 2001 se ve spolupráci se sdružením CESNET podařilo podstatně rozšířit výpočetní výkon pražského centra. K simulacím jsme začali používat pražskou linuxovskou farmu *METACentra* s výpočetní kapacitou 32 procesorů PIII.

K farmě byl přidán ještě jeden file server (připojený přímo k farmě), jeden počítač, na kterém je nainstalován tzv. SAM station (umístěn ve Fyzikálním ústavu AV ČR) a který se používá pro přenos dat do Fermilabu, a terabytové diskové pole, jehož část se používá jako cache pro SAM station.

Již v únoru se podařilo vytvořit funkční automatický systém, který umožňoval efektivně a bez větších nároků spouštět na farmě jednotlivé úlohy. Od té doby (tj. asi 290 dní) jsme na farmě spustili přes 5500 úloh a v nich nasimulovali celkem 2,6 miliónu srážek. Do Fermilabu jsme přesunuli data z 1,8 miliónu srážek (600 tisíc tzv. minimum bias srážek se do Fermilabu nepřesouvají, jsou však nezbytné pro simulace), což představuje 1,8 TB dat.

Výpočetní kapacita farmy je asi 14000 srážek za den. Odhaduji, že jsme tak farmu celkem vytížili ze 60 – 65 %. Prodlevy jsou dány především častým přechodem na nový simulační software (v roce 2001 celkem pětikrát). Naše efektivita využití farmy je ve srovnání s ostatními výpočetními centry velmi vysoká. Přesto, že oněch 32 procesorů představuje pouze asi 6% celkového výpočetního výkonu, který se používá pro účely simulací detektoru DØ, nagenerovali jsme 11% z celkového počtu srážek a asi 15% z celkového objemu dat.

Presentace

O výsledcích bylo pravidelně referováno na DØ pracovních schůzkách. Obsahy našich příspěvků jsou přístupné z hlavní WWW stránky pražské skupiny

<http://www-hep.fzu.cz/d0/mcc/D0simPrague.html>

Účast na projektu DATAGRID ve skupině WP6-Testbed and Demonstrators

Skupina WP6 – Testbed and Demonstrators projektu DATAGRID se zabývala implementací softwaru od jednotlivých skupin na počítačích testbedu. Testbedy zatím vznikly v Evropě v následujících organizacích

CERN, Ženeva
CNAF, Bologna
IN2P3, Lyon
NIKHEF, Amsterdam
Nordugrid, Kodaň, Stockholm, Helsinky
RAL, Rutherford Appleton Laboratory, UK
Russia, Dubna, Moskva

Další testbedy se postupně připojují. Jedním z nich budou testbed CESNETu v Praze a testbed ve Fyzikálním ústavu. Probíhá instalace softwaru a kontrola funkčnosti.

Particle-in-cell simulace

Jiří Limpouch, Tomáš Dytrych

Katedra fyzikální elektroniky

ČVUT

V Holešovičkách 2

180 00 Praha 2

`limpouch@troja.fjfi.cvut.cz`, `dytrych@gauss.fjfi.cvut.cz`

METACentrum jsme začali využívat až ve 4. čtvrtletí 2001 po vyvinutí paralelizované verze PIC (particle-in-cell) kódu se započtením pružných Coulombovských srážek.

PIC kód je velmi dobře paralelizovatelný tak, že rychlost výpočtu prakticky lineárně narůstá s počtem procesorů. Zvýšení rychlosti výpočtu umožňuje počítat s podstatně větším počtem částic. Při započtení pružných srážek je nutno zvětšit počet částic v každé prostorové buňce, neboť srážky zvyšují hladinu šumu, která je přítomná v PIC kódu. Simulace interakce intenzivního laserového pulsu s hustým plazmatem pak vyžadují mnohadenní výpočty na jednoprocessorových strojích. Skutečně efektivní simulace jsou možné pouze s využitím masivně paralelních počítačů.

Používaný 1D3V (jedna prostorová souřadnice, 3 komponenty rychlosti) relativistický elektromagnetický kód je určen pro simulaci interakce vysoce intenzivního laserového záření s plazmatem. Kód dovoluje simulovat šikmý dopad laserového záření na terč pomocí relativistické transformace souřadné soustavy. Započtení všech tří komponent rychlosti umožňuje modelovat kruhovou (a obecně libovolnou) polarizaci laserového záření. Na rozdíl od běžných PIC kódů započítáváme vliv pružných srážek nabitých částic. To nám dovoluje modelovat srážkovou absorpci laserového záření a vliv srážek na dynamiku pevných terčů ohříváných laserem.

První výpočty na *METACentru* byly zaměřeny na studium účinnosti srážkové absorpce a na její vliv na rozdělovací funkci elektronů. Použili jsme velké množství částic na jednu prostorovou buňku, aby bylo možno z výsledků určovat spolehlivě i lokální charakteristiky plazmatu. Tyto výsledky jsou publikovány v [1], v příštím roce budou výsledky připraveny k časopisecké publikaci. V příštím roce budeme studovat i spektra rychlých elektronů letících z oblasti interakce do pevného terče. Tato spektra budou použita při studiu zdrojů ultrakrátkých rentgenových pulsů vhodných pro aplikace, jedná se o pokračování práce. Dále se zaměříme i na další studium vlivu Coulombovských srážek na dynamiku expanze plazmatu ohříváného ultrakrátkými intenzivními laserovými pulsy, kde byly první výsledky prezentovány v literatuře letos a potvrzeny i v naší studii. V příštím roce počítáme s účastí diplomanta (V. Bína) na řešení projektu a na výpočtech v rámci *METACentra*.

Grantová podpora

- GA ČR 202/01/0755 – „Atomové a radiační procesy v nerovnovážném laserovém plazmatu“
- MŠMT ČR LN00A100 – „Výzkumné centrum laserového plazmatu“

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] T. Dytrych, J. Limpouch, L. Drška, M. Šiňor, Collisional PIC simulations of high-intensity laser-plasma interactions, Workshop CTU, Praha 11 – 13. 2. 2002, příspěvek FYZ040 (v tisku).

Studium vlastností moderních kovových materiálů z prvních principů

Mojmír Šob *et al.*

Ústav fyziky materiálů AV ČR

Žižkova 22

616 62 Brno

mojmir@ipm.cz

V pracích [1] a [2] jsme studovali energetiku a stabilitu σ -fází v systému Fe-Cr a Cr-Co na základě výpočtů elektronové struktury z prvních principů. K výpočtům jsme použili metodu lineárních muffin-tin orbitalů (LMTO) a linearizovanou metodu přidružených rovinných vln se započtením úplného krystalového potenciálu (FLAPW), která patří v této oblasti k nejspolehlivějším přístupům. Tvorná tepla σ -fází byla vypočtena vzhledem k rovnovážným strukturám čistých složek; souhlasí poměrně dobře s experimentálními výsledky.

V práci [2] byl testován nový model výpočtu fázového diagramu v systémech obsahujících σ -fáze (tzv. model dvou podmřížek). Základem tohoto přístupu jsou totální energie vypočtené z prvních principů a spolehlivá termodynamická data; entropický člen nutný k vyčíslení Gibbsovy energie σ -fáze je stále nutno fitovat na experimentální data podle již zavedené metody CALPHAD. Fázové diagramy systémů Fe-Cr a Co-Cr vypočtené na základě modelu dvou podmřížek souhlasí s experimentálně zjištěnými fázovými rovnováhami lépe než diagramy vypočtené pomocí dřívějších přístupů. Získané výsledky byly také prezentovány v přednáškách na mezinárodních konferencích [11-13].

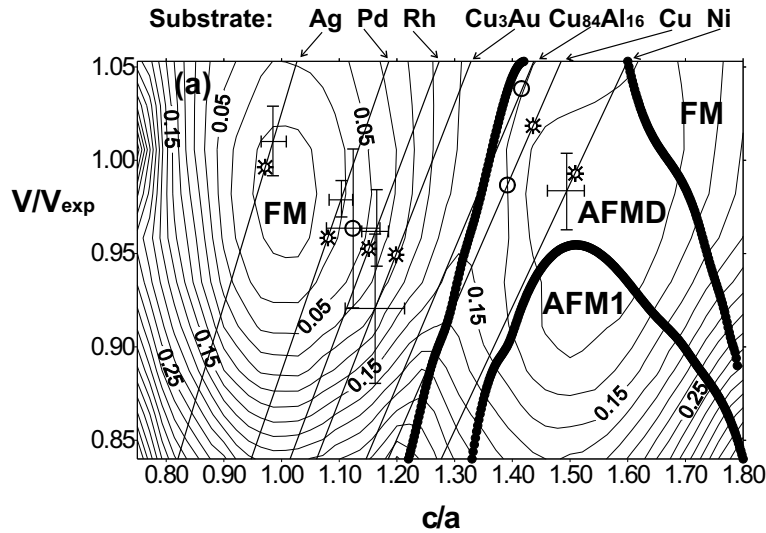
Pokračovali jsme také ve studiu disilicidů tranzitivních kovů MoSi_2 a WSi_2 , které mají strukturu C11_b . U obou materiálů jsme analyzovali chování vazeb při jednoosém zatěžování ve směru [001], a to až do deformací kolem 60 %. Za rovnovážného stavu mají všechny vazby mezi sousedními atomy téměř stejnou délku. Vzhledem k nestejně síle vazeb ale dochází při zatěžování k podstatné přestavbě celé struktury. Výsledky týkající se teoretické pevnosti MoSi_2 a WSi_2 byly publikovány v článcích [3, 7] a prezentovány také v přednáškách [10, 17-18, 20-21].

Zajímavé chování při jednoosém zatěžování vykazuje i železo. Na základě výpočtů elektronové struktury jsme studovali magnetické chování a totální energii železa jako funkci tetragonální deformace a objemu. Nalezli jsme fázové hranice mezi feromagnetickou fází a dvěma antiferomagnetickými fázemi. Jak ukazuje obr. 44, získané výsledky byly použity i k předpovědi mřížkových parametrů a magnetického stavu tenkých vrstev železa na různých kovových substrátech [6, 10].

Na obr. 44 můžeme vidět totální energii železa jako funkci objemu a tetragonální deformace (c/a). V tomto obrázku jsou ukázány jen ty stavy, jejichž energie je pro danou konfiguraci nejnižší. Zřetelně vidíme dvě „podkovy“, které rozdělují rovinu souřadnic na feromagnetickou (FM) oblast a na dvě oblasti antiferomagnetické (AFM1, AFMD). Globální

minimum je v FM oblasti v bodě $c/a = 1$, $V/V_{exp} = 0.985$, který odpovídá kubické prostorově centrované struktuře. Vypočtený rovnovážný objem je jen o 1.5 % nižší než experimentální hodnota, což lze považovat za velmi dobrou shodu.

Vypočtené totální energie nám umožňují předpovědět mřížkové parametry a magnetický stav tenkých vrstev železa na kovových substrátech s orientací (001). Mřížková konstanta tenkých vrstev železa v rovině (001) je rovna mřížkové konstantě substrátu a_{sub} . Vzdálenost mezi vrstvami, charakterizovaná parametrem c/a , pak nabývá takové hodnoty, aby totální energie vrstevného systému byla minimální. V souřadnicích $x = c/a$, $y = V/V_{exp}$ a $z = E - E_0$ je plocha odpovídající pevné hodnotě a_{sub} rovina $y = kx$, kde $k = (\sqrt{2}/8)(a_{sub}^3/V_{exp})$. Předpokládáme-li, že vliv rozhraní mezi substrátem a vrstvami železa není příliš velký, pak by konfigurace a magnetický stav vrstev železa měly odpovídat minimu totální energie vázanému na tuto rovinu. Na obr. 44 jsou tyto roviny pro různé hodnoty a_{sub} zobrazeny jako přímky. Jsou rovněž vyznačena experimentální data a naše teoretické předpovědi. Je vidět, že shoda našich výsledků s experimentálními daty je velmi dobrá.



Obrázek 44: Totální energie železa jako funkce c/a a objemu. Hodnoty energie jsou vztaženy k energii rovnovážného stavu FM bcc železa ($c/a = 1$, $V/V_{exp} = 0.985$). Interval mezi vrstevnicemi je 20 meV/atom. Silné čáry znázorňují fázové hranice mezi stavy FM/AFMD a AFMD/AFM1. Skloněné přímky odpovídají konstantním mřížkovým konstantám a_{sub} v rovině (001), jak je popsáno v textu. Struktury tenkých vrstev železa nalezené v experimentech jsou representovány středy křížků znázorňujících meze experimentálních chyb, které leží na těchto přímkách. Menší kroužky kombinované s hvězdičkami ukazují naše teoretické výsledky.

Výsledky dosažené při studiu vlastností hranic zrn jsme presentovali v práci [4]. V tomto přehledném článku jsme ilustrovali možnosti *ab initio* výpočtů elektronové struktury na příkladu hranice $\Sigma = 5(210)/[001]$ ve wolframu a $\Sigma = 5(310)/[001]$ v železe. Diskutovali jsme rovněž magnetické chování tenkých vrstev Ru a Rh na substrátu Ag(001).

Získané výsledky byly presentovány i při řadě přednášek doma i v zahraničí [10-21].

Grantová podpora

- Experimentální a teoretické studium segregace příměsí na hranicích zrn, Grantová agentura České republiky, grant č. 106/99/1178
- Stabilita krystalových struktur a mřížkových poruch v intermetalikách, Grantová agentura Akademie věd České republiky, grant č. A1010817
- Elektronová struktura a atomová konfigurace rozlehlých defektů v kovových materiálech, COST (Cooperation in the Scientific and Technical Research, Action P3: Simulation of Physical Phenomena in Technological Applications), grant COST OC P3.10

Používané programy

- Program pro výpočet elektronové struktury pevných látek metodou FLAPW (full-potential linearized augmented plane waves): P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Technical University of Vienna 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 zdroje *METACentra*

- [1] J. Havráňková, J. Vřešťál, L.G. Wang, M. Šob: Ab initio analysis of energetics of σ -phase formation in Cr-based systems. Phys. Rev. B 63: 174104 (5 pp), 2001.
- [2] J. Houserová, M. Friák, M. Šob, J. Vřešťál: Ab initio calculations of lattice stability of σ -phase and phase diagram in the Cr-Fe system. Comput. Mat. Sci., submitted.
- [3] M. Friák, M. Šob, V. Vitek: Ab initio simulation of a tensile test in MoSi₂ and WSi₂. In: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IX, eds. J.H. Schneibel, K.J. Hemker, R.D. Noebe, S. Hanada, G. Sauthoff, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 646, Materials Research Society, Warrendale 2001, paper N4.8 (6 pp).
- [4] M. Šob, I. Turek, L.G. Wang, V. Vitek: Application of ab initio electronic structure calculations to grain boundary structure. In: Proc. 10th Int. Metallurgical and Materials Conference METAL 2001, TANGER, Ostrava 2001, pp. 1–9 (CD-ROM).
- [5] M. Černý, P. Šandera, J. Pokluda, M. Friák, M. Šob: Ab initio simulation of three-axial deformation of perfect iron crystal. In: Proc. 3rd Int. Conf. on Materials Structure & Micromechanics of Fracture, ed. P. Šandera, VUTIU, Brno University of Technology, Brno 2001, pp. 146–150.
- [6] M. Friák, M. Šob, V. Vitek: Structure and magnetism of iron and iron overlayers from the first principles. In: Proc. 3rd Int. Conf. on Materials Structure & Micromechanics of Fracture, ed. P. Šandera, VUTIU, Brno University of Technology, Brno 2001, pp. 151–159.
- [7] M. Šob, L.G. Wang, M. Friák, V. Vitek: Ab initio calculations of theoretical tensile strength in metals and intermetallics. In: Computational Modeling of Materials, Minerals and Metals Processing, eds. M. Cross, J.W. Evans, C. Bailey, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 2001, pp. 715–724.

- [8] M. Friák, M. Šob, V. Vitek: Ab initio simulation of a tensile test in iron. Proc. Int. Conf. JUNIORMAT'01, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Brno 2001, pp. 117–120.
- [9] D. Legut, M. Friák, M. Šob: The effect of spin-orbit coupling on energetics of tungsten and lead along the trigonal displacive phase transformation path. Proc. Int. Conf. JUNIORMAT'01, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Brno 2001, pp. 198–201.

Přednášky na konferencích a na vědeckých institucích s využitím *META*Centra

- [10] M. Šob: Kvantově-mechanické výpočty elektronové struktury pevných látek a jejich aplikace v materiálovém výzkumu. Inaugurační přednáška k profesorskému jmenovacímu řízení. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně, Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 43, VUTIUM, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2001.
- [11] M. Friák, M. Šob, J. Houserová, J. Vřešťál: Modelling the sigma-phase using the equilibrium volume first-principles results. Int. Conf CALPHAD XXX, York, Great Britain, May 27 – June 1, 2001.
- [12] J. Houserová, M. Friák, M. Šob, J. Vřešťál: Ab initio calculated lattice stability of σ -phase at equilibrium volume in thermodynamics of transition metal systems. COST P3. Action Conference on Simulation of Physical Phenomena in Technological Applications, Madrid, Sept. 24 – 26, 2001.
- [13] J. Vřešťál, J. Houserová, M. Friák, M. Šob: Application of first-principles calculations in phase diagram calculations. Seminar on Thermodynamics of Materials, Brno, Nov. 19, 2001.
- [14] M. Šob, M. Friák, V. Vitek: Energetics of iron along the bcc-fcc transformation path and its connection with the structure of iron overlayers. International Conference on Applied Density Functional Theory, Vienna, Austria, January 14 – 17, 2001.
- [15] D. Legut, M. Friák, M. Šob,: The influence of spin-orbit coupling on displacive phase transformations in cubic metals. European Winter School on State-of-the-Art Simulations in Electronic Structure and Total Energy for Surface Science, Institut d'Etudes Scientifiques de Cargese, Corse, France, Feb. 19 – March 3, 2001.
- [16] M. Friák, M. Šob, V. Vitek: Ab initio study of iron magnetism along Bain's path (application to overlayers). 2nd Int. Workshop on Electron Correlations and Materials Properties, Rhodes, Greece, June 25 – 29, 2001.
- [17] M. Šob, M. Friák, L.G. Wang, V. Vitek: The role of ab initio electronic structure calculations in contemporary materials science. Int. Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2001), Symp. L: Modeling Materials and Its Applications in Advanced Technologies, Singapore, July 1 – 6, 2001 (invited talk).
- [18] M. Šob, M. Friák, L.G. Wang, V. Vitek: Application of ab initio electronic structure calculations in contemporary materials science. Int. Workshop on Computational Science and Engineering, Singapore, July 2, 2001 (invited talk).

-
- [19] M. Šob, H. Sormann, J. Kuriplach: Theoretical calculations of positron annihilation characteristics in inorganic solids – recent advances and problems. 3rd Int. Workshop on DV-Xalpha Method & 14th Annual Meeting of the Society for DV-X α Japan, RIKEN, Saitama, Japan, July 31 – August 3, 2001 (invited talk).
- [20] M. Šob, L.G. Wang, M. Friák, V. Vitek: Quantum-mechanical studies of strength, stability and phase transformations in metals and intermetallics. Laboratory of Materials Design and Interface Engineering, Tohoku University, Sendai, Japan, Aug. 9, 2001.
- [21] M. Šob, L.G. Wang, M. Friák, V. Vitek: Quantum-mechanical studies of strength, stability and phase transformations in metals and intermetallics. Institut für Materialphysik, Universität Wien, Vienna, Nov. 27, 2001.

Výpočty interakčních energií vazby inhibitorů k protease viru HIV-1

Martin Lepšík, Jiří Vondrášek

Oddělení teoretické chemie a
Výzkumné centrum komplexních molekulových systémů a biomolekul
Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Flemingovo nám. 2
166 10 Praha 6

lepsik@uochb.cas.cz

Popis studovaného systému

Proteasa viru HIV je enzym, který štěpí virové polyproteiny při vzniku nové infekční virové částice. Tím dokončuje životní cyklus viru a je tedy nutná pro zrání virové částice. Proto její inhibice je jedním z cílů terapie nemoci AIDS. Již několik let se v klinické praxi používají inhibitory HIV proteasy, v současné době jich je schváleno šest. Všechny mají subnanomolární inhibiční konstanty a způsobují u pacientů 99 % snížení množství viru v krvi.

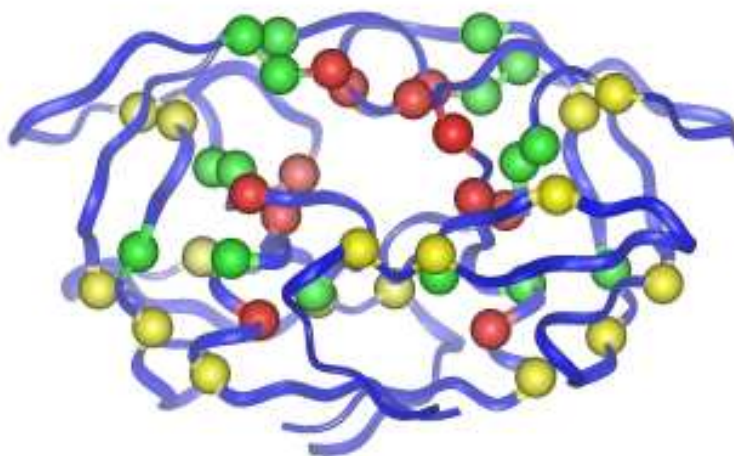
Léčbu bohužel také provázejí problémy: jsou to jednak nepříjemné vedlejší účinky léků, jednak vznik rezistence viru vůči lékům. Rezistentní mutace vznikají až na 50 % aminokyselinových pozic v enzymu (obr. 45). V naší laboratoři se zabýváme právě návrhem takových inhibitorů, proti kterým by rezistence vznikala omezeně či nevznikala vůbec.

Metody

V našich výpočtech jsme používali molekulovou mechaniku ke zjištění interakční energie mezi sadou inhibitorů a HIV proteasou. Vycházeli jsme z krystalových struktur komplexů. Nejdříve byly komplexy energeticky optimalizovány, poté rozděleny na proteasu a inhibitor a obě samostatné části byly poté optimalizovány zvlášť. Interakční energie byla vypočítána jako rozdíl energií komplexu a jeho částí.

Všechny výpočty byly prováděny ve vakuu se zahrnutím jedné důležité strukturní molekuly vody. Bylo použito empirického potenciálu CVFF. Modelování bylo provedeno s použitím balíku programů pro molekulární modelování INSIGHT II 2000 (MSI, 2000) a výpočty v modulu Discover 2.9.8.

Inhibitory jsme vybrali jednak z klinicky používaných látek, jednak ze série QF inhibitorů (Obr. 46), která byla připravena na ÚOCHB AV ČR (Konvalinka et al., 1997). Inhibitory série QF vykazují nanomolární až subnanomolární inhibiční konstanty (Tabulka 1).



Obrázek 45: Struktura HIV proteasy s červeně vyznačenými pozicemi, na nichž vznikají rezistentní mutace. Barevně je vyznačena důležitost pro vznik rezistence – červeně primární, zeleně sekundární a žlutě přídavné mutace.

Výsledky

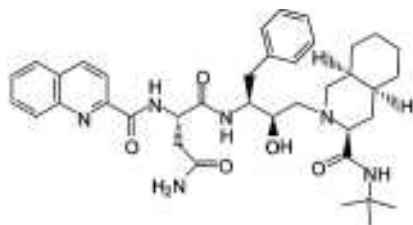
Vypočtené interakční energie jsou zaznamenány v tabulce 1. Je zaznamenána jednak jejich celková hodnota, jednak jejich van der Waalsovské a Coulombické složky. Z tabulky je zřejmé, že u inhibitorů série QF tvoří převážnou většinu interakční energie van der Waalsovská část. Toto zjištění je v souladu s jejich vysokou hydrofobicitou (obr. 46).

Dalším důležitým výsledkem je lineární závislost námi vypočítaných interakčních energií na logaritmu experimentálně změřených inhibičních konstant K_i (obr. 47). Nyní ukážeme, jak námi zvolená závislost odpovídá základním termodynamickým rovnicím (1), (2). Jelikož považujeme změnu entropie ΔS studovaných inhibitorů za srovnatelnou (1), je námi

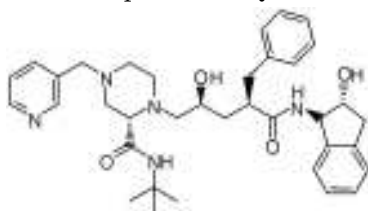
Inhibitor	IDV	NFV	QF02	QF34
celková interakční energie	−104,8	−114,4	−89,0	−116,2
van der Waalsovská energie	−82,6	−73,5	−74,6	−94,0
Coulombická energie	−31,2	−57,1	−15,8	−30,3
Inhibiční konstanta K_i (nM)	0,120	0,070	19	0,020

Inhibitor	QF37	QF69	RTV	SQV
celková interakční energie	−82,9	−86,2	−113,4	−114,1
van der Waalsovská energie	−88,9	−74,6	−69,5	−85,1
Coulombická energie	−4,5	−14,1	−58,9	−40,2
Inhibiční konstanta K_i (nM)	28	0,4	0,015	0,040

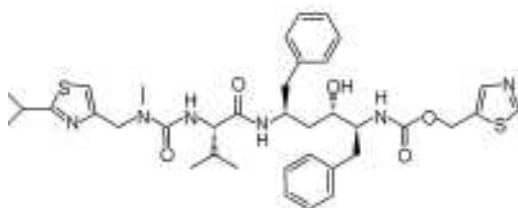
Tabulka 1: Interakční energie [kcal.mol^{−1}]



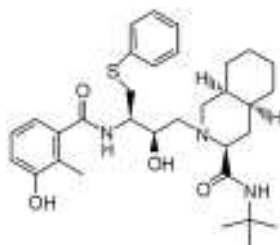
saquinavir-SQV



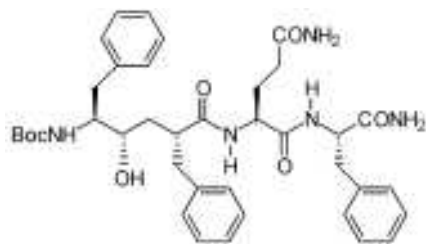
indinavir-IDV



ritonavir-RTV



nelfinavir-NFV



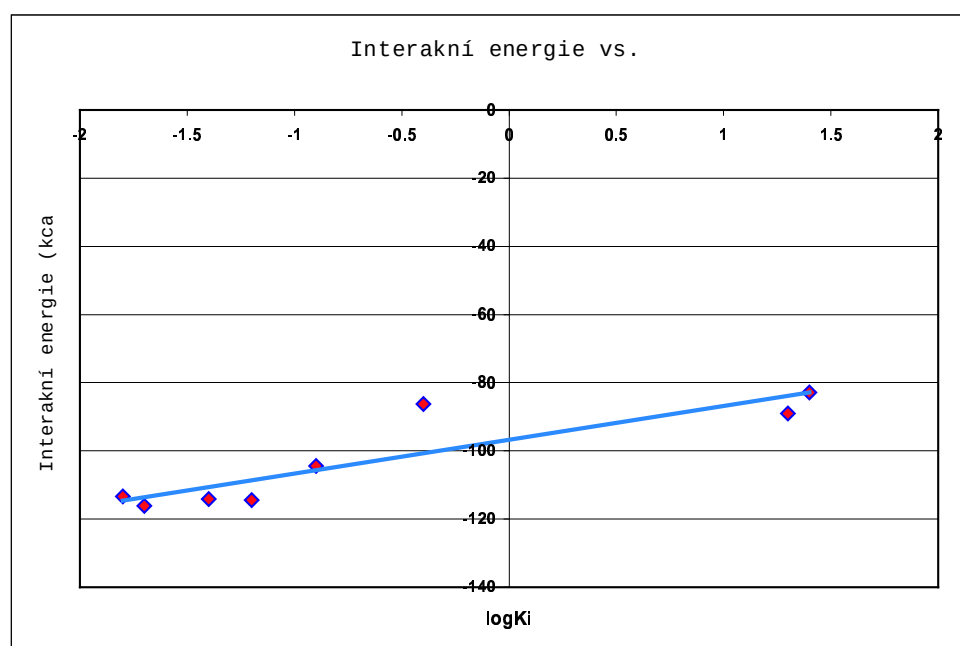
inhibitor ze série QF- QF34

Obrázek 46: Inhibitory HIV proteasy

vypočítaná interakční energie (ΔH) v logaritmickém vztahu k experimentálně měřeným hodnotám K_i (2). Získáním korelace jsme potvrdili, že naše hypotéza o porovnatelnosti ΔS byla oprávněná.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_i \quad (2)$$



Obrázek 47: Interakční energie vs. $\log K_i$ [kcal.mol⁻¹]

Závěr

Díky dosažené korelaci mezi vypočítanými interakčními energiemi a experimentálně změřenými hodnotami je možné použít náš protokol k predikci afinity nových inhibitorů k HIV-1 protease.

Poděkování

Inhibiční konstanty naměřil Mgr. Jan Weber v laboratoři RNDr. Jana Konvalinky, CSc. na oddělení biochemie ÚOCHB, AV ČR. Krystalové struktury komplexů HIV proteasy s inhibitory série QF byly vyřešeny Dr. Jeroenem Mestersem v laboratoři Prof. Rolfa Hilgenfelda v Institutu pro molekulární biotechnologii v Jeně v Německu.

Grantová podpora

- GA ČR 203/00/0828
- LN 00A032 MŠMT ČR

Používané programy

- InsightII 2000, modul Discover

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Lepšík M.: *Chemické listy*, 95, 330, 2001

Numerické modelování stlačitelného proudění ryze mnohodimenzionálními metodami konečných objemů

Maria Lukáčová-Medvid'ová

Ústav matematiky FSI VUT
Technická 2
600 00 Brno

lukacova@fme.vutbr.cz

V roce 2000 byla dále řešena úloha vývoje ryze mnohodimenzionálních metod pro počítačové modelování proudění stlačitelných tekutin. Důraz byl kladen především na numerickou analýzu evolučních Galerkinových metod a tvorbu konkrétních softwarových produktů.

Byl vytvořen nový softwarový balík [9] pro výpočet kvazilineárních hyperbolických systémů, jakými jsou vlnová rovnice s advekcí, Maxwellovy rovnice s advekcí apod. V současné době pracujeme na tvorbě mnohodimenzionálních schémat pro ryze nelineární systémy, jakými jsou Eulerovy rovnice popisující dynamiku plynů a magnetohydrodynamické rovnice [10]. Výsledky numerických experimentů jsou publikovány v pracích [4], [6] a byly prezentovány na konferencích v Oxfordu [4], Barceloně, Magdeburgu, Hirschegg (Rakousko) a na Courantovém Institutě v New Yorku [8]. Je ukázáno, že naše metody jsou velice přesné ve srovnání s klasickými metodami, např. LeVequeův algoritmus propagace vln.

Dalším důležitým cílem, kterému jsme se v roce 2000 věnovali, je také matematická analýza metody, t.j. vyšetřování stability a řádu konvergence metody konečných objemů s užitím evoluční Galerkinovy metody. Experimentálně i teoreticky bylo dokázáno, že tyto metody jsou podmíněně stabilní, přičemž podmínka stability je $CFL \approx 0,63$. V současné době vyšetřujeme jak teoreticky tak experimentálně důvody proč nemůžeme jít s podmínkou stability až do $CFL = 1,0$. Výsledkem této analýzy bude schéma, které splňuje obvyklou CFL podmínku.

V publikaci [2] je pomocí energetické metody dokázána nepodmíněná stabilita klidového stavu pro bipolární barotropní tekutiny.

V roce 2001 byla v rámci Projektu *numerické modelování stlačitelného proudění mnohodimenzionálními metodami konečných objemů* dále řešena úloha vývoje ryze mnohodimenzionálních metod pro počítačové modelování proudění stlačitelných tekutin. Důraz byl kladen především na numerickou analýzu evolučních Galerkinových metod a tvorbu konkrétních softwarových produktů.

Naše výsledky z předchozích let sme v roce 2001 zobecnili na ryze nelineární hyperbolické systémy. Přesný popis evoluční Galerkinovy metody konečných objemů (FVEGM) pro

Eulerovy rovnice je publikován v [11]. Numerická analýza metody druhého řádu je uvedena v práci [12]. V práci [14] je navržena nová metoda třetího řádu. Řád metody je vyšetřován jak teoreticky (odhad chyby diskretizace) tak experimentálně. Aplikace FVEG metod pro linearizované Eulerovy rovnice a Maxwellovy rovnice, které mají využití především v elektrodynamice, jsou studovány v článku [13].

Dále byly vytvořeny nové softwarové balíky [18], [19] ryze mnohodomenzionálních schémat pro řešení nelineárních systémů, jakými jsou Eulerovy rovnice popisující dynamiku plynů a rovnice mělké vody. Tyto se užívají v různých oblastech geofyziky, meteorologie nebo oceánografie k popisu dynamiky tekutin s volnou hladinou, kde jsou vertikální složky zanedbatelné vzhledem k ostatním komponentám (tzv. efekt mělké vody). Tyto softwarové balíky byly testovány také na superpočítačích *METACentra*.

Výsledky teoretické analýzy a numerických experimentů byly prezentovány také na konferencích v Oxfordu (*7th International Conference on Numerical Methods for Fluid Dynamics*) [16] a v Itálii (*4th European Conference on Numerical Methods*) [17].

Numerické modelování bipolárních neneutronovských tekutin kombinovanou metodou konečných objemů-konečných prvků je prezentováno v práci [15].

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] M. Lukáčová-Medviďová, K.W. Morton, G.Warnecke: *Evolution Galerkin Methods for Hyperbolic Systems in Two Space Dimensions*, Math. Comp. **69**, 2000, 1355–1384.
- [2] Š. Matušů-Nečasová, M. Lukáčová-Medviďová: *On Stability of Bipolar Barotropic Non-Newtonian Compressible Fluids*, (M²AN) **34**(5), 2000, pp. 923–934.
- [3] M. Lukáčová-Medviďová, G. Warnecke: *Lax-Wendroff Type Second Order Evolution Galerkin Methods for Multidimensional Hyperbolic Systems*, East-West Journal, **8**(2), 2000, 127–152.
- [4] M. Lukáčová-Medviďová, K. W. Morton, G. Warnecke: *Finite Volume Evolution Galerkin Schemes for Multidimensional Hyperbolic Systems*, Proceedings of the Godunov Conference (ed. E.F. Toro), Oxford 18. – 22. 10. 1999, Kluwer, 2000.
- [5] M. Lukáčová-Medviďová, K. W. Morton, G. Warnecke: *On High-Resolution Finite Volume Evolution Galerkin Schemes for Genuinely Multidimensional Hyperbolic Conservation Laws*, Proceedings of the European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering, 11. – 14. 9. 2000, Barcelona, Spain.
- [6] M. Lukáčová-Medviďová, J. Li, G.Warnecke: *Evolution Galerkin Schemes for the Two-dimensional Riemann Problems*, preprint, (submitted to M²AN).
- [7] M. Lukáčová-Medviďová, K. W. Morton, J. Saibertová and G. Warnecke: *High-resolution Finite Volume Evolution Galerkin Methods for Nonlinear Hyperbolic Systems in Two Space Dimensions*, (in preparation).
- [8] M. Lukáčová-Medviďová: *Genuinely Multidimensional Evolution Galerkin Methods for Nonlinear Hyperbolic Conservation Laws*, Invited lecture at the Nonlinear Analysis 2000, 27.5 – 3.6. 2000, Courant Institute, New York, USA.

- [9] M. Lukáčová-Medvid'ová, J. Saibertová: *Evolution Galerkin Methods for the First Order Wave Equation System with Advection*, Software Package in C, FSI VUT Brno, 2000.
- [10] M. Lukáčová-Medvid'ová, J. Saibertová: *FV EGM: Finite Volume Evolution Galerkin Methods for the Nonlinear Hyperbolic Conservation Laws*, Software Package in C, FSI VUT Brno, 2000.
- [11] M. Lukáčová-Medvid'ová, K.W. Morton, G. Warnecke: *Finite Volume Evolution Galerkin Methods for Euler Equations of Gas Dynamics*, Int. J. Numer. Meth. Fluids, John Wiley & Sons 2001, accepted.
- [12] M. Lukáčová-Medvid'ová, J. Saibertová, G. Warnecke: *Finite Volume Evolution Galerkin Methods for Nonlinear Hyperbolic Systems*, Preprint of Univeristy of Technology, Brno, 2001 (submitted to J. Comp. Phys.)
- [13] M. Lukáčová-Medvid'ová, G. Warnecke, Y. Zahaykah: *Third Order Finite Volume Evolution Galerkin (FVEG) Methods for Two-Dimensional Wave Equation System*, Preprint University of Magdeburg, 2001.
- [14] M. Lukáčová-Medvid'ová, J. Saibertová, G. Warnecke, Y. Zahaykah: *On Evolution Galerkin Methods for the Maxwell and the Linearized Euler Equations*, Preprint University of Magdeburg, 2001.
- [15] M. Lukáčová-Medvid'ová, L. Grigerek, Š. Nečasová: *Numerical Solution of Bipolar Barotropic Non-Newtonian Fluids*, Proceedings of the Fourth Conference on Numerical Modelling in Continuum Mechanics, (eds. M. Feistauer et al.), Matfyzpress Praha 2001, 135–143.
- [16] M. Lukáčová-Medvid'ová, K.W. Morton, G. Warnecke: *Finite Volume Evolution Galerkin Methods for Euler Equations of Gas Dynamics*, Numerical Methods for Fluid Dynamics VII, ICFD, Oxford University Computing Laboratory, (ed. M.J. Baines), Will Print Oxford, 2001, 413–421.
- [17] M. Lukáčová-Medvid'ová: *Genuinely Multidimensional Evolution Galerkin Schemes for the Shallow Water Equation*, 4th European Conference on Numerical Mathematics and Advanced Applications, 23. – 27. 7. 2001, Ischia, Italy.
- [18] M. Lukáčová-Medvid'ová, J. Saibertová: *FV EGM: Finite Volume Evolution Galerkin Methods for the Euler equations of Gas Dynamics*, Software Package in C, FSI VUT Brno, 2001.
- [19] M. Lukáčová-Medvid'ová, J. Saibertová: *FV EGM: Finite Volume Evolution Galerkin Methods for the Shallow Water Equations*, Software Package in C, FSI VUT Brno, 2001.

Ab initio studie dvouatomových fragmentů S_2 , F_2 , NS , NF , SF a jejich monovalentních iontů

Oldřich Živný, Jiří Czernek

KTFCH
Přírodovědecká fakulta MU
Kotlářská 2
602 00 Brno

olin@chemi.muni.cz, czernek@chemi.muni.cz

V předchozí práci [1] byly studovány základní stavy dvouatomových fragmentů, uvažovaných jako produkty rozkladu SF_6/N_2 . Použitá metoda CCSD(T)/cc-pVQZ se prokázala být spolehlivou pro určení spektroskopických konstant, zatímco v případě určení CBS limity báze stále není saturována vzhledem ke core, osahuje-li molekula atom S (což je jedním z důvodů, pro který nebyla práce ještě v celku publikována).

Rozbor výsledků vypočtených standardních termodynamických funkcí (STF) prokazuje, viz [2], že v rozmezí teplot od 298 do 20000 K se obecně výrazně projevuje vliv elektronických excitovaných stavů v hodnotách STF (zejména C_P). Proto, jsou-li vzaty v úvahu zejména vyšší oblasti teplotního intervalu, hodnoty STF nejsou spolehlivé, pokud je vzat v úvahu pouze základní elektronický stav. Studiu těchto aspektů je nyní věnována pozornost (ve spolupráci při řešení grantového projektu na VUT) zahrnující v to volbu obecně vhodné metodiky pro spolehlivou predikci energií elektronických excitovaných stavů a následný výpočet chybějících dat elektronického spektra. (Ke konci tohoto roku závěrečná fáze ještě nebyla provedena, tudíž její výsledky nejsou publikovány)

Používané programy

- Gaussian 98

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] a. O. Živný, J. Czernek. *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 165
b. O. Živný, J. Czernek *nepublikované výsledky*
- [2] a. O. Živný. *High Temp. Material Processes* 4 (2000) 385-404
b. O. Živný, O. Coufal *v přípravě*

Modely biologicky aktivních látek

Karel Palát

Univerzita Karlova v Praze
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové
Heyrovského 1203
500 05 Hradec Králové
palat@faf.cuni.cz

Účet byl otevírán s dvěma cíli. Jedním je modelování nízkomolekulárních biologicky aktivních látek a získávání jejich vlastností pro studium vztahů struktura – účinek u potenciálních léčiv, která jsou vyvíjena na Farmaceutické fakultě UK. Druhým cílem bylo vytvářet modely větších biologických systémů a sledování interakcí mezi nimi a aktivními látkami.

Do první skupiny patří látky z několika skupin – obecně je lze charakterizovat jako deriváty guanidinu, karboxylových kyselin a deriváty dusíkatých heterocyklů. Vyvíjejí se především pro svou antifungální a antimykobakteriální účinnost. Pro modelování jsou především používány DFT metody programu Gaussian 94, první výstupy jsou v tisku. Do druhé skupiny patří sledování interakce akceleračních transdermálních penetrací s biologickými membránami, kde bylo plánováno, že budou modelovány za použití molekulové mechanické metod, které jsou implementovány v programech Amber, Biosym, případně Spartan, ale ani jeden z těchto programů se mně nepodařilo spustit ze vzdáleného grafického terminálu běžícího na platformě Windows 2000. U balíku Biosym je to snad způsobeno tím, že jsou naprogramovány pro grafiku SGI. V tomto směru se nepodařilo modelování zrealizovat.

Grantová podpora

- FRVŠ 1677/2001
- GAUK 256/2001/B-CH/FaF
- VZ MSM 111600001
- GAČR 203/99/0030

Používané programy

- Gaussian 94

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] A. Hrabálek, L. Puš, V. Baránek, J. Kuneš, K. Palát: Synthesis of asymmetric sulfides derived from tetrazole-5-thiols. *Zh. Geterocykl. Soed.* V tisku.

- [2] K. Palát Jr., S. Böhlm, G. Braunerová, K. Waisser, O. Exner: Reaction series not obeying the Hammett equation: conformational equilibria of substituted thiobenzanilides. *New J. Chem.* Odesláno do tisku.

Matematické modelování dynamického chování chemických, biologických a elektrických systémů

Pavel Pokorný

Ústav matematiky
Vysoká škola chemicko-technologická
Technická 5
16628 Praha 6

`pavel.pokorny@vscht.cz`

Matematické modely nelineárních dynamických systémů představují důležitý nástroj pro studium složitého chování řady technických celků i přírodních jevů. Používáme modely ve tvaru diferenčních a diferenciálních rovnic. Při numerické analýze modelů používáme numerickou integraci a kontinuální metody vyvinuté převážně na našem pracovišti.

Grantová podpora

- MSM 223400007

Používané programy

- Používám převážně vlastní software. Numerický (easynum) i grafický (xpplot) software je psaný v jazyce C a je částečně dostupný na mé webové stránce. Program xpplot lze najít na řadě akademických serverech po celém světě.

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Mathematical Modeling of Chemical and Biological Systems, Lecture. Biomathematical Conference AVCR Srni, Czech Republic 8. – 9. 4. 2000.
- [2] On Dynamical Systems Generated by Two or More Alternating Vector Fields, Poster. Conference Dynamics and Statistics of Complex Systems, MPI Physics of Complex Systems, Dresden, Germany, 18. – 19. 5. 2000.
- [3] Dynamical Systems Generated by Two Alternating Vector Fields and the Baker-Campbell-Hausdorff formula, Lecture. Dynamics Days, University of Surrey, England, 25. – 29. 6. 2000.
- [4] Excitable Dynamical Systems, Lecture. XII Czech-Slovak-Polish Optical Conference Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics, Velke Losiny, Czech Republic, 12. – 15. 9. 2000.

- [5] Dynamical Systems and the Baker-Campbell-Hausdorff Formula, Lecture. Conference Nolta 2000, 17. – 21. 9. 2000 Dresden, Germany.
- [6] Dynamical Systems Generated by Two Alternating Vector Fields and the Baker-Campbell-Hausdorff Formula, in Proceedings International Symposium of Nonlinear Theory and its Applications, Nolta 2000, 17. – 21. 9. 2000 Dresden, Germany. IEICE. Eds. S. Oishi and W. Schwarz. ISBN 3-933592-84-4, pp. 827–830.
- [7] Excitable dynamical systems. In 12th Czech-Slovak-Polish Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics. Perina, Hrabovsky, Krepelka, Editors. Proceedings of SPIE Vol. 4356, 4356-60 (2001). ISBN 0-8194-4047-7.
- [8] Mathematical Modelling of Multi-Patch Predator-Prey Model. Lecture. Biomathematical Seminar 30. 3. – 1. 4. 2001 Cikhaj, Czech Republic.
- [9] Multi-patch predator-prey systems, Poster. Dynamics Days, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme Dresden, Germany, June 5 – 8, 2001.
- [10] Turzik, Klic, Dubcova, Pokorny: Stability of Spatially Homogeneous Solutions in Lattice Dynamical Systems. Proceedings of 3rd Scientific Colloquium, Math. Dept. Prague Institute of Chemical Technology, 2001, pp. 38–46.
- [11] Klic, Turzik, Dubcova, Pokorny: A Simple Example of Lattice Dynamical System with Spatial Chaos. Proceedings of 3rd Scientific Colloquium, Math. Dept. Prague Institute of Chemical Technology, 2001, pp. 47–54.
- [12] Pokorny, Turzik, Dubcova, Klic: On Spectra of Certain Class of Linear Operators. Proceedings of 3rd Scientific Colloquium, Math. Dept. Prague Institute of Chemical Technology, 2001, pp. 55–63.
- [13] On Dynamical Systems Generated by Two Vector Fields, Lecture. 3rd Scientific Colloquium, Math. Dept. Prague Institute of Chemical Technology, 26. – 28. 6. 2001.
- [14] Ferroresonance in Power Systems, Poster. 6th Experimental Chaos Conference, 22 – 26. 7. 2001, Potsdam, Germany.
- [15] Zig-zag Dynamical Systems and the Baker-Campbell-Hausdorff formula. Lecture. The Czechoslovak International Conference on Differential Equations and Their Applications EQUADIFF 10, Prague, 28. – 31. 8. 2001.
- [16] History and Future of Prediction, Keynote Lecture. Nostradamus International Conference, 25. – 26. 9. 2001 UTB Zlin, Czech Republic.
- [17] Klic, Pokorny, Rehacek: Zig-Zag Dynamical Systems and the Baker-Campbell-Hausdorff Formula. to appear in *Mathematica Slovaca*, 52 (2002), No. 1.
- [18] Dubcova, Klic, Pokorny, Turzik: Stability of Spatially Periodic Solutions in Coupled Map Lattices. to appear in *Int. J. Bif. Chaos* Vol. 13 No. 2 Feb. 2002.

Monte Carlo simulace

Milan Předota

Ústav chemických procesů

Rozvojová 2

165 02 Praha 6 - Suchbát

`predota@icpf.cas.cz`

V roce 2001 jsem počítače *METACentra* (hal) používal k molekulárním simulacím Monte Carlo a molekulární dynamiky. Spouštěl jsem pouze vlastní FORTRANovské programy. Pracoval jsem na dvou projektech:

1. Studium hydrofobní hydratace, tj. jevů, které nastávají ve vodě, je-li do ní vložena hydrofobní molekula. Studoval jsem jednoduchý systém použitím primitivního modelu vody a aproximace hydrofobní látky tuhou koulí. Výsledky simulací prokázaly úspěšnost primitivních modelů v předpovídání chování vody a vodných roztoků – naše výsledky tak posouvají kupředu vývoj teorií vodných systémů.
2. Vývoj přibližných metod pro simulování polarizovatelných látek. Polarizovatelné látky, tj. látky, ve kterých se indukují elektrické dipóly působením elektrického pole okolních molekul, patří mezi nejzajímavější, uveďme alespoň vodu, metanol, řadu organických látek. V počítačových simulacích je často polarizovatelnost zanedbávána a předpokládá se neměnný náboj jednotlivých molekul. Toto je samozřejmě zjednodušení. Započtení polarizovatelnosti nečiní velké potíže v molekulární dynamice, ale zásadní v Monte Carlu, kde přímočarý výpočet vede k řádovému zvýšení počítačového času. Proto jsem navrhl přibližné metody, které tento problém odstraňují.

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] M. Předota and I. Nezbeda: „Hydrophobic hydration at the level of primitive models“, *Molecular Physics* 96, 1237–1248 (1999).
- [2] M. Předota, I. Nezbeda and P. T. Cummings: „Hydrophobic hydration at the level of primitive models. II. Large solutes and water restructuring“, odesláno do *Molecular Physics* (2001).
- [3] M. Předota, P. T. Cummings, and A. A. Chialvo: „Pair approximation for polarization interaction: Efficient method for Monte Carlo simulations of polarizable fluids“, *Molecular Physics* 99, 349–354 (2001).
- [4] M. Předota, P. T. Cummings, and A. A. Chialvo: „Pair approximation for polarization interaction and Adiabatic nuclear and electronic sampling method for fluids with dipole polarizability“, odesláno do *Molecular Physics*, (2001).

Teoretické studium interakcí přechodných kovů s aminokyselinami a proteiny

Lubomír Rulíšek

ÚOCHB AV ČR
Flemingovo náměstí 2
166 10 Praha 6

lubos@uochb.cas.cz

V roce 2000 se pokračovalo v projektu, jehož cílem je vyhodnocení afinity postranních řetězců aminokyselin k vybraným přechodným kovům. Tyto informace, které lze získat z náročných kvantově-chemických výpočtů, poslouží pro návrhy peptidových struktur selektivně vázajících přechodné kovy.

Nejprve jsme tedy studovali a ověřovali výpočetní postupy na systémech, jejichž základní elektronový stav je degenerovaný či kvazidegenerovaný. Je nutno poznamenat, že tyto molekuly obecně představují výpočetně komplikovaný problém, protože většina metod současné kvantové chemie je založena na jednoreferenčním (jednokonfiguračním) popisu. Jako modelový systém jsme zvolili komplexy Co^{2+} v oktaedrálním uspořádání. Provedli jsme CAS SCF (complete active space self-consistent field) a CASMP2 (multireference second order perturbation theory) výpočty na systémech $[\text{CoF}_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{2+}$, kde ($\text{X} = \text{CH}_3\text{OH}$, CH_3SH , CH_3NH_2). Byly prozkoumány povrchy potenciální energie 10 nejnižších kvartetových stavů komplexů $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ v okolí rovnovážné geometrie základního stavu, a bylo charakterizováno a kvantifikováno rozštěpení původně degenerovaných stavů $4\text{T}_{1g}(\text{F})$, $4\text{T}_{2g}(\text{F})$, a $4\text{T}_{1g}(\text{P})$ způsobené substitucí jedné nebo dvou molekul vody za jiný ligand. Rovněž bylo ukázáno, že rozdíl energií mezi sub-stavy původně náležejících degenerovanému stavu je téměř invariantní vzhledem ke změnám vzdáleností mezi kovem a ligandem, a přesto, že leží energeticky blízko sebe, nedochází k jejich křížení. Výpočtem jsme prokázali, že se koeficienty referenční konfigurace ve vlnových funkcích komplexů $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{2+}$ blíží k jedné a je možno u takto substituovaných komplexů uvažovat o použití jednoreferenčních metod. V důsledku tohoto zjištění jsme vypočítali interakční energie studovaných funkčních skupin s kationtem Co^{2+} , a to za použití metod HF (Hartree-Fock), DFT, a MP2 (Moller-Plessetova poruchová teorie 2. řádu). Tyto výpočty byly porovnány s předešlými CAS SCF výpočty a s ekvivaletními výpočty pro systémy s Ni^{2+} a Zn^{2+} . V závěru práce jsme navrhli podobné výpočetní schéma i pro tyto výpočetně složitější systémy.

Toto schéma bylo dále aplikováno pro výpočty interakčních energií šesti kationtů přechodných kovů (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) s aminokyselinovými zbytky. Pro každý ze šesti studovaných kovů ve čtyřech běžných koordinačních geometriích (oktaedrální, tetraedrální, čtvercově planární, lineární) byla vypočtena hodnota interakční energie se všemi postranními řetězci aminokyselin obsahujícími atomy N, O, S. Interakční energie

byla definována jako změna energie při záměně funkční skupiny reprezentující postranní řetězec aminokyseliny za molekulu vody, zatímco zbylé vazby v daném koordinačním uspořádání zůstávají vysyceny molekulami vody. Tyto hodnoty byly opraveny o tzv. superpoziční chybu (BSSE error) a o nevazebné interakce sousedících ligandů. Tato rozsáhlá práce práce byla publikována koncem roku 2000.

Grantová podpora

- 203/01/0832 (GA ČR)
- A4055103/01 (GA AV ČR)

Používané programy

- Gaussian 98

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] L.Rulíšek, Z.Havlas: “Ab Initio Calculations of $[\text{CoY}_6\text{-nX}_n]^{2+}$ Complexes. *J. Chem. Phys.* 112: 149–157, 2000.
- [2] L.Rulíšek, Z.Havlas: “Theoretical Studies of Metal Ion Selectivity. 1. DFT Calculations of Interaction Energies of Amino Acid Side Chains with Selected Transition Metal Ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}).” *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10428–10439, 2000.
- [3] L. Rulíšek, Z. Havlas: “The Specificity of Metal-Binding Sites in Metalloproteins for the Selected Transition Metal Ions.” *36th Symposium for Theoretical Chemistry*, September 10–14, 2000, Litschau, Austria.
- [4] L. Rulíšek: “Teoretické studium interakcí přechodných kovů s aminokyselinami a proteiny.” Kandidátská disertační práce, ÚOCHB AV ČR, Praha, 2001.
- [5] L. Rulíšek: “Metodika kvantově chemických výpočtů systémů obsahujících přechodné kovy.” *Chem. Listy*, 95, 796–803 (2001).

Teoretické studium struktury, dynamiky a molekulových interakcí nukleových kyselin

Jiří Šponer, Naďa Špačková

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR
a Centrum pro výzkum komplexních molekulových systémů a biomolekul, Praha
Biofyzikální ústav AV ČR, Brno
Národní centrum pro výzkum biomolekul, MU, Brno

sponer@ibp.cz, spackova@ibp.cz

Molekuly nukleových kyselin (DNA a RNA) patří mezi nejdůležitější biomakromolekuly. Struktura, dynamika a funkce nukleových kyselin jsou výrazně ovlivněny interakcemi aromatických bází nukleových kyselin. Studium molekulových interakcí těchto bází a jejich vlivu na strukturu a dynamiku DNA a RNA je hlavním předmětem našeho teoretického výzkumu, který provádíme s využitím prostředků Superpočítačového centra v Brně. Používáme zejména dvou vysoce moderních počítačových technologií: i) nanosekundových simulací explicitně hydratovaných molekul nukleových kyselin pomocí molekulové dynamiky (MD) s použitím klasických empirických potenciálů (1-6) a ii) pokročilých *ab initio* kvantově-chemických metod pro přesnou analýzu malých systémů jako jsou komplexy fragmentů nukleových kyselin s kovovými ionty (7-17). Pro pochopení současného stavu oboru je třeba zmínit, že se jedná o velice moderní technologie, jež byly na problematiku molekulových interakcí v DNA použity poprvé kolem roku 1995 a přinesly zásadní zvrat v kvalitě teoretického studia DNA a RNA.

V letech 2000 a 2001 jsme publikovali 17 prací v renomovaných mezinárodních časopisech, většinou s vysokým impakt faktorem, které jsou založeny na výpočtech provedených zčásti nebo zcela v Superpočítačovém centru v Brně.

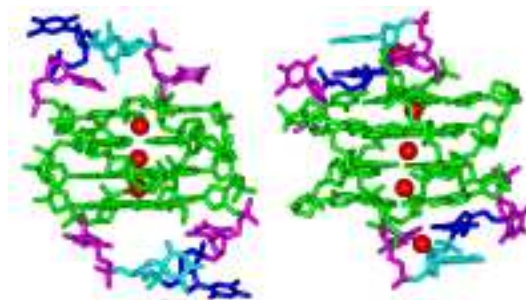
Z hlavních publikovaných výsledků lze zmínit rozsáhlou studii čtyřřetězcových forem DNA zvaných guaninové kvadruplexy G-DNA (Obr. 48) (3,4). Obsáhle jsme charakterizovali úlohu smíšených tetrad GCGC při formování molekul G-DNA a významně jsme pokročili při studiu konformační flexibility tyminových smyček v G-DNA. Studie G-DNA se smíšenými tetradami (4) obsahuje celkem 90 ns simulací a je tak nejrozsáhlejší jednotlivou MD prací, která byla doposud pro molekuly nukleových kyselin publikována. Další výpočty charakterizovaly vliv substituce bází (thioguanin, inosin a thiopurin) na strukturu a dynamiku G-DNA (3).

Publikovali jsme rovněž studii molekulové dynamiky molekuly pseudoknotu RNA (Obr. 49) (5), která je naší první prací v oblasti studia RNA a současně nejrozsáhlejší MD studií doposud provedenou na molekulách RNA. Simulace poskytly náhled na možné počáteční fáze rozbalování pseudoknotu a odhalily existenci hydratačních míst s anomálně dlouhými rezidenčními časy jednotlivých molekul vody, jakož i vazebných míst monovalentních iontů s vysokou okupací. Tato strukturovaná hydratační místa se nepochybně podílejí

na tvorbě trojrozměrné struktury pseudoknotu, jež je velmi důležitá pro jeho biologickou funkci.

Provedli jsme rovněž analýzu struktury a dynamiky duplexu DNA obsahujícího sérii po sobě jdoucích guaninů (G-trakt). Tyto simulace, společně s NMR, FTIR a CD experimenty, prokázaly, že na rozdíl od krystalu G-traktu se tato molekula v roztoku příliš neliší od standardní B-DNA (6,12).

Dále jsme publikovali řadu kvantově-chemických studií interakcí bází nukleových kyselin s kovovými ionty a dalších systémů (7-17). Mimo jiné byla provedena systematická studie věnovaná vlivu platinace adeninu na jeho protonizaci, která významným způsobem přispěla k pochopení nezávislosti naměřených hodnot pK_a metalovaných adeninů na náboji navázaného kovového aduktu (14). Provedli jsme též detailní analýzu konformačního prostoru a energetiky páru bází cytosin — cytosin stabilizovaného transplatinou, který je prototypem platinovaných párů bází (17). Rovněž byly charakterizovány interakce hydratovaných divalentních iontů skupiny zinku a hořčíku s pozicí N7 v nukleotidech.



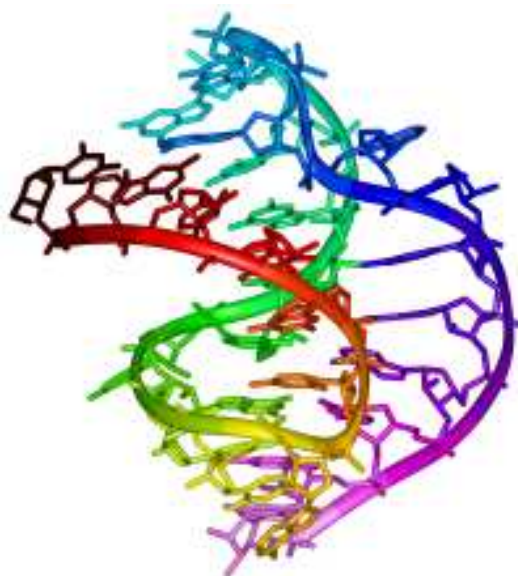
Obrázek 48: Struktura kvadruplexu sekvence $d(GGGCTTTTGGGC)_2$ získaná pomocí NMR v přítomnosti NaCl (vlevo) a KCl (vpravo). Obě molekuly se liší geometrií tyminových smyček a předpokládaným počtem iontů (červeně).

Grantová podpora

- LN00A016, MŠMT ČR
- A4040903 Grantová agentura AV ČR
- VW-Stiftung I/74657
- LN00A032, MŠMT ČR

Používané programy

- AMBER 5.0, AMBER 6.0
- Gaussian 94



Obrázek 49: Struktura virového pseudoknotu BWYV (Beet Western Yellows Virus).

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] N. Špačková, I. Berger, J. Šponer: Nanosecond molecular dynamics of zipper-like DNA duplex structures containing sheared G.A mismatch pairs. *Journal of the American Chemical Society* 122, 2000, 7564–7572.
- [2] F. Lankaš, J. Šponer, P. Hobza, J. Langowski: Sequence-dependent elastic properties of DNA. *Journal of Molecular Biology* 299, 2000, 697–712.
- [3] R. Štefl, N. Špačková, I. Berger, J. Koča, J. Šponer: Molecular dynamics of DNA quadruplex molecules containing inosine, 6-thioguanine and 6-thiopurine. *Biophysical Journal* 80, 2001, 455–468.
- [4] N. Špačková, I. Berger, J. Šponer: Structural dynamics and cation interactions of DNA quadruplex molecules containing mixed GCGC quartets. *Journal of the American Chemical Society* 123, 2001, 3295–3307.
- [5] K. Csaszar, N. Špačková, R. Štefl, J. Šponer, N. B. Leontis: Molecular dynamics of frameshifting pseudoknot from Beet Western Yellows Virus (BWYV): The role of non-Watson-Crick base pairing, ordered hydration, cation binding and base mutations on stability and unfolding. *Journal of Molecular Biology* 313, 2001, 1073–1091.
- [6] U. Dornberger, N. Špačková, A. Walter, F.A. Gollmick, J. Šponer, H. Fritzsche: Solution structure of the dodecamer d(CATGGGCCCATG)₂ is B-DNA. Experimental and molecular dynamics study. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* 19, 2001, 159–174.
- [7] J. Šponer, I. Berger, N. Špačková, J. Leszczynski, P. Hobza: Aromatic base stacking in DNA: From *ab initio* calculations to molecular dynamics simulations. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, Conversation* 11, Vol. 2, 1, 2000, 383–407.

- [8] J. Šponer, P. Hobza: Interaction energies of hydrogen bonded formamide dimer, formamidine dimer, and selected DNA base pairs obtained with large basis sets of atomic orbitals. *Journal of Physical Chemistry A* 104, 2000, 4592–4597.
- [9] P. Hobza, J. Šponer, E. Cubero, M. Orozco, F.J. Luque: C-H...O contacts in the adenine.uracil and uracil...uracil nucleic acid base pairs: Nonempirical *ab initio* study with inclusion of electron correlation effects. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 2000, 6286–6292.
- [10] J. Šponer, J.E. Šponer, J. Leszczynski: Cation – pi and amino-acceptor interactions between hydrated metal cations and DNA bases. Quantum-chemical view. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* 17, 2000, 1087–1096.
- [11] J. Šponer, P. Hobza, J. Leszczynski: Aromatic DNA base stacking and H-bonding. In: *Computational Chemistry - Reviews of Current Trends*. Vol. 5., Leszczynski, J. ed. World Scientific Publisher, Singapore, 2000, 171–210.
- [12] J. Šponer, J. Florián, H.-L. Ng, J.E. Šponer, N. Špačková: Local conformational variations observed in B-DNA crystals do not improve base stacking. Computational analysis of base stacking in d(CATGGGCCCCATG)₂ B<->A intermediate crystal structure. *Nucleic Acids Research* 28, 2000, 4893–4902.
- [13] J. Šponer, M. Sabat, L. Gorb, J. Leszczynski, B. Lippert, P. Hobza: The effect of metal binding to the N7 site of purine nucleotides on their structure, energy, and involvement in base pairing. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 2000, 7535–7544.
- [14] J. E. Šponer, J. Leszczynski, F. Glahé, B. Lippert, J. Šponer: Protonation of platinated adenine nucleobases. Gas phase vs condensed phase picture. *Inorganic Chemistry* 40, 2001, 3269–3278.
- [15] J.V. Burda, J. Šponer, J. Leszczynski: The influence of square planar platinum complexes on DNA base pairing. An *ab initio* DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 2001, 4404–4411.
- [16] M. Zeizinger, J.V. Burda, J. Šponer, V. Kapsa, J. Leszczynski: A systematic *ab initio* study of the hydration of selected palladium square-planar complexes. A comparison with platinum analogues. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 2001, 8086–8092.
- [17] J. E. Šponer, F. Glahé, J. Leszczynski, B. Lippert, J. Šponer, How nucleobases rotate when bonded to a metal ion: detailed view from an *ab initio* quantum chemical study of a cytosine complex of trans-a₂Pt^{II}. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 2001, 12171–12179.

Řešení úloh rychlých dynamických jevů

M. Hudeček, M. Hynek, P. Martinec, J. Student, B. Tikal, F. Valeš, J. Voldřich

Západočeská univerzita v Plzni

CIV

Univerzitní 20

30614 Plzeň

`tikal@civ.zcu.cz`

Výsledky řešení jsou součástí těchto grantů a úkolů:

1. grant GAČR č. 101000674 Vliv materiálových nelinearit a geometrických nespojitostí na šíření napěťových vln
2. úkoly NTVC:
 - Analýza chování technických systémů při rychlých dynamických jevech a extrémním zatěžování
 - Nestacionární napjatost v technických systémech s různým stupněm porušení integrity
 - Rozvoj výpočetních postupů pro řešení problémů s nelineární odezvou materiálů
3. projekt MPO : Centrum průmyslového výzkumu moderních technologií dimenzování, testování a výroby ekologických dopravních prostředků pro 21. století

Práce navazují na problematiku šíření napěťových vln řešenou v předchozích letech. Řešení bylo rozšířeno o výpočty na oblastech s geometrickými nespojitostmi (otvory, trhliny atd.) s respektováním fyzikálně nelineárních vlastností materiálu.

Výsledky řešení jsou důležité pro stanovení přesnosti v diagnostických metodách akustické emise a pro znalost šíření vln v numerických simulacích impaktních a crashových úloh.

Byly provedeny numerické simulace pádů kontejnerů na vyhořelé palivo pro transport svědečných vzorků a simulace roll-over test autobusu ŠKODA 21Ab.

Grantová podpora

- GAČR 101000674

Používané programy

- MARC – implicitní řešič MKP
- PAM SHOCK – explicitní řešič MKP
- LS-DYNA – explicitní řešič MKP
- MENTAT, GENERIS, VIEW, HYPERMESH, LS-POST – pre- a post procesory výše uvedených systémů

Publikace s využitím zdroje *META Centra*

- [1] M.Hudeček, M.Hynek, B.Tikal: „Numerická simulace roll-over testu autobusu ŠKODA 21Ab“ Listopad 2000, č. 2114-397-00
- [2] B.Tikal: „Pevnostní analýza výkovku tělesa kontejneru na svědečné vzorky“ Prosinec 1999, CIV 99/257
- [3] P.Martinec, B.Tikal: „Numerická simulace pádů transportního kontejneru ŠKODA TKSV 1000 pro svědečné vzorky materiálu tlakové nádoby reaktoru“ Březen 2000, Ae4297/Dok/c Rev.0
- [4] B.Tikal, F.Valeš, J.Pátek, E.Veselý, P.Nonner: „Numerická simulace napjatosti při pádových zkouškách experimentálním ověřením“ Červen 99, MARC user's meeting, Štířín 99
- [5] B.Tikal, F.Valeš, V.Adámek: „Modelování vlivu technologické vady na nestacionární napjatost modelu kontejneru“ Květen 2000, Brno, Uživatelská konference MSC Software 2000

Studium konformačních a elektronových vlastností konjugovaných polymerních látek a ftalocyaninů

Petr Toman

Ústav makromolekulární chemie Akademie věd ČR

Heyrovského nám. 2

162 06 Praha 6

toman@imc.cas.cz

V rámci projektu jsou studovány elektronové a konformační vlastnosti polymerů se σ - a π -konjugovaným hlavním řetězcem a velkými polynukleárními aromatickými substituenty. Důraz je kladen na vlastnosti kvazičásticových defektů (polaronů a excitonů), jejich vznik při injekci náboje, stabilitu a možnosti ovlivnění jejich pohyblivosti po řetězci pomocí dipolárních substituentů a aditivů. Molekulární konformace kvazičásticových defektů jsou teoreticky studovány pomocí *ab initio* a semiempirických metod kvantové chemie. Pozornost je mimo jiné věnována interpretaci experimentálních infračervených a Ramanových spekter. Dále jsou studovány změny v pásové struktuře jedoelektronových energetických hladin spojené se vznikem kvazičásticových defektů. Na počítačích *METACentra* je prováděna podstatná část kvantově chemických výpočtů potřebných pro řešení teoretické části projektu. Z programového vybavení je používán především Gaussian 98/94, dále pak MOPAC.

Poly(organosilany) – Studium elektrostatického potenciálu

Byly spočteny konformace oligo[fenyl(methyl)silanu] MPSi, oligo[fenyl(methyl)silan/{4-[(2,4-dinitrofenylhydrazono)methyl]fenyl}methylsilanu] (MPSi-DNPH), tj. MPSi substituovaného silně polární skupinou a systému složeného z oligo[fenyl(methyl)silanu] a m-dinitrobenzenu (MPSi-DNB), tj. MPSi pod vlivem silně polární molekuly. Pro oligomery MPSi, MPSi-DNPH a MPSi-DNB byl spočten elektrostatický potenciál podél řetězce. Pro MPSi-DNB byly uvažovány různé vzájemné polohy a orientace molekul. Z těchto výsledků byla určena velikost potenciálové bariéry, která se vytváří na řetězci oligomeru pod vlivem dipólového momentu substituentu nebo aditiva. Tato potenciálová bariéra omezuje pohyblivost nosičů náboje po řetězci.

Na základě těchto výsledků bylo navrženo provedení modelových výpočtů vlivu fotochromních substituentů na σ -konjugovaný polymerní řetězec. Byl navržen z chemického hlediska realizovatelný způsob navázání spiropyranu na řetězec poly[fenyl(methyl)silandiylu]. Za pomoci kvantově chemických výpočtů byly určeny možné izomerní konformace. Pro jednu z nich byly provedeny výpočty elektrostatického potenciálu. Z výsledků vyplynulo, že fotochromní reakce, při které se spiropyran mění na merocyanin, způsobí zvýšení

potenciálové bariéry na hlavním řetězci asi o 50 %. Uvedené výsledky potvrzují možnost vytvoření molekulárního optoelektrického spínače založeného na modulaci elektrostatického potenciálu křemíkového řetězce pomocí navázaných fotochromních polárních substituentů.

Tento výzkum probíhá ve spolupráci s Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Technical University of Wrocław (Prof. J. Sworakowski, Prof. J. Lipiński), Polsko.

Ftalocyaniny – Studium oxidačních procesů

Cílem studia kvazičásticových konformačních defektů ftalocyaninů s Ni a Co (NiPc, CoPc) je přispět k vysvětlení nového typu supravodivosti založené na interakci d a π elektronů. Pozornost byla věnována především změnám v IR spektru při vytváření kationů. Teoretické výsledky byly porovnávány s experimentálními spektry NiPc a radikálové soli NiPc-(AsF₆)_{0.5}, jež vytváří v NiPc kationy chemickou cestou; obdobně byla konfrontována s experimentem i spektra CoPc. Z experimentu vyplývá, že při vytváření kationů dochází k výrazné změně vibračních módů v IR spektru, přičemž některé módy (např. 1291 a 1534 cm⁻¹) snižují svoji intenzitu, jiné intenzitu zvyšují (např. 1356 a 1471 cm⁻¹). Polohy těchto absorpčních vrcholů jsou téměř nezávislé na druhu centrálního kovu (Ni nebo Co).

Vysoká symetrie konformace umožňuje použít při výpočtech IR spekter poměrně velké báze atomových orbitalů. Bylo zjištěno, že spočtená IR spektra neutrálního NiPc a CoPc získaná při použití báze 6-311+G* pro Ni a Co a 6-31G* pro ostatní atomy jsou ve velmi dobré shodě s experimentálními spektry neoxidovaného NiPc a CoPc. V případě kationu CoPc se nepodařilo jednoznačně určit jeho multiplicitu, proto byl při výpočtech uvažován jak singletní, tak i tripletní kation. Teoretická IR spektra kationů NiPc a CoPc vykazují stejné změny IR intenzit, jaké byly experimentálně zjištěny při oxidaci těchto látek pomocí AsF₆. Analýzou normálních módů byly stanoveny typy charakteristických vibrací. Dále byly určeny symetrie orbitalů a změny v rozložení elektronových hustot související se vznikem kationů. Bylo prokázáno, že při chemické oxidaci NiPc vzniká dubletní kation, jehož nepárový elektron se nachází v a_{1u} orbitalu lokalizovaném mimo centrální kov. Při oxidaci CoPc se vytváří buď singletní nebo tripletní kation. V případě singletního kationu byla zjištěna nestabilita ROB3LYP vlnové funkce vzhledem k přechodu k UB3LYP vlnové funkci, tj. molekula singletního kationu CoPc obsahuje dva nepárové elektrony podobně jako molekula tripletního kationu. V obou případech jsou tyto nepárové elektrony lokalizovány v orbitalech a_{1u} (lokalizován mimo centrální kov) a a_{1g} (na centrálním kovu). IR spektra jsou pro singletní a tripletní kation CoPc téměř totožná. I přes rozdílnou multiplicitu kationů (singletní a tripletní kation CoPc a dubletní kation NiPc) jsou změny IR spekter a orbitalů související s oxidací téměř nezávislé na druhu centrálního kovu. Tento poznatek ukazuje na stejný typ oxidace, a tím i stejný mechanismus elektrické vodivosti v NiPc a CoPc.

Tento výzkum probíhá ve spolupráci s Institute for Molecular Science, Department of Molecular Assemblies (Prof. K. Yakushi), Okazaki, Japonsko.

Grantová podpora

- GA ČR 203/99/P009 (řešitel dr. P. Toman)
- MŠMT ME 270/1999 KONTAKT (řešitel prof. S. Nešpůrek)
- GA AV ČR A1050901 (řešitel prof. S. Nešpůrek)

Používané programy

- Gaussian 98
- MOPAC

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] S. Nešpůrek, P. Toman, J. Sworakowski, J. Lipinski: „Photochromic Molecules as Control Units in Molecular Switches“ in Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications, A. Graja, V. M. Agranovich, F. Kajzar (editors), NATO science series (in print).
- [2] S. Nešpůrek, P. Toman, A. Fujii, K. Yoshino: „Ultraviolet electroluminescent diode utilizing poly[(diphenylsilylene)ethynediyl]“ Mater. Sci. Eng. (submitted).
- [3] P. Toman, S. Nešpůrek, K. Yakushi: „Electronic states and infrared spectroscopy of nickel and cobalt phthalocyanines: Ab initio calculations for the neutral and cation states“ Eur. Phys. J. D (submitted).
- [4] Japan-Czech Joint Seminar: P. Toman: „Oxidation processes in Ni- and Co-phthalocyanines: Quantum chemical model calculations“, březem 2001, Okazaki, Japonsko.
- [5] Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE1): S. Nešpůrek, P. Toman, J. Sworakowski, J. Lipinski: „Molecular current modulator“, březem 2001, Hyogo, Japonsko.
- [6] Workshop „Hopping Transport in Organic Solids“: P. Toman: Quantum mechanical study of polaron formation in σ -conjugated polymers, listopad 2001, Potsdam, Německo.
- [7] European Conference on Organic Electronics and Related Phenomena (ECOER'01): P. Toman, S. Nešpůrek, J. Sworakowski, J. Lipinski: „Influence of dipolar species on electronic properties of linear oligosilanes“, listopad 2001, Potsdam, Německo.

Využívání počítačového vybavení *METACentra* Katedrou fyzikální a makromolekulární chemie a Laboratoří speciálních polymerů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy

Karel Procházka *et al.*

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova
Albertov 6
128 43 Praha

`meta@sals.natur.cuni.cz`

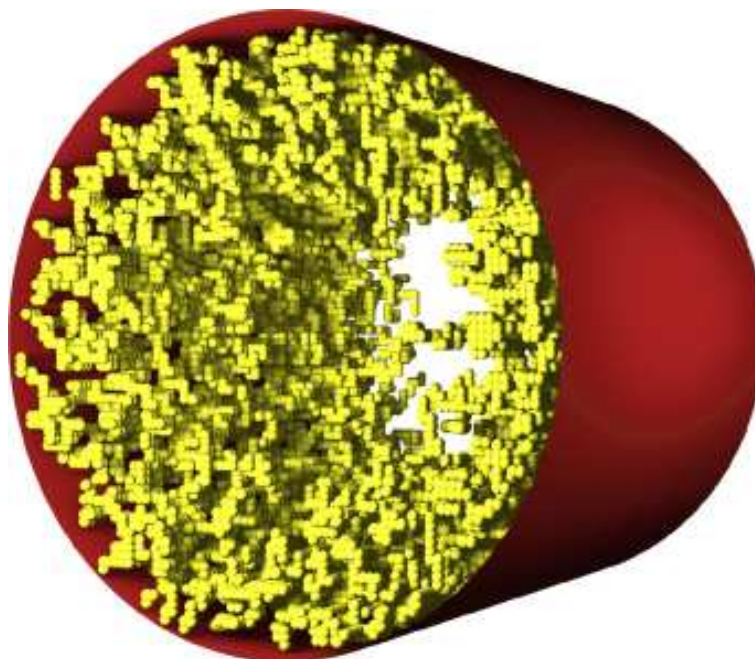
Počítačové vybavení *METACentra* bylo intenzivně využíváno zaměstnanci i studenty katedry fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty a Laboratoře speciálních polymerů Karlovy univerzity v Praze, jak pro výzkumné, tak pro pedagogické účely. Výsledky získané s pomocí vybavení *METACentra* představují významnou část jejich vědecké práce, zejména pak v případě výzkumné skupiny Fyzikální chemie polymerů a skupiny Teoretická a kvantová chemie.

Fyzikální chemie polymerů

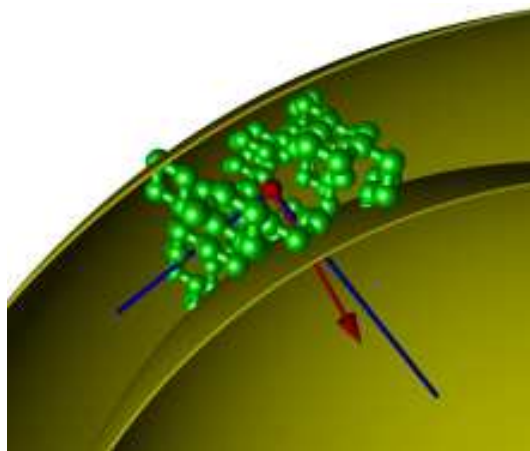
Naše skupina se zabývá teoretickým a experimentálním studiem polymerních systémů. Jedním z předmětů studia jsou hydrodynamické vlastnosti polymerních kartáčů v úzkých pórech studované metodou Monte Carlo [1, 21]. Dalším tématem je pak studium modelového systému pro solubilizaci řetězců v jádrech micel blokových kopolymerů, které mohou být potenciálním nosičem pro cílený transport léčiv [2].

V neposlední řadě se ve skupině studují i konformace řetězců ve střední vrstvě nabotných vícevrstvých micel pomocí Monte Carlo simulací na tetraedrické mřížce za podmínek napodobujících reálný systém. Simulace ukazují, že bloky polymeru ve střední vrstvě mohou být popsány jako protáhlé elipsoidy orientované převážně kolmo na radiální směr. [3, 22, 23].

Skupina již dlouhodobě těsně spolupracuje s experimentátory z Laboratoře speciálních polymerů a podílí se na interpretaci výsledků experimentů časově rozlišené fluorescence uspořádaných polymerních systémů. V letošním roce se jednalo zejména o studium hydrofobně modifikovaných micel hydrofilních blokových kopolymerů v polárních rozpouštědlech [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].



Obrázek 50: Ukázka simulovaného póru s polymerem zakotveným na vnitřním povrchu.



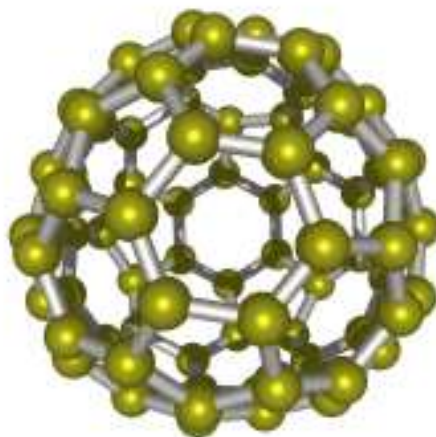
Obrázek 51: Ukázka konformace ukotveného řetězce. Červená šipka ukazuje radiální směr z těžiště. Modré čáry představují hlavní rotační osy.

Teoretická a kvantová chemie

Jedním z hlavních cílů *ab initio* metod kvantové chemie je predikce vlastností molekul, například spektroskopických konstant. V případě většiny dvouatomových molekul je hlavním příspěvkem k hyperjemné struktuře rotačně-vibračních spekter interakce způsobená jaderným kvadrupólovým momentem. V naší práci jsme studovali rotačně-vibrační závislost konstant kvadrupólového štěpení dvou pro astrofyziku zajímavých molekulových iontů CN^+ a CN^- [13, 24]. Dále jsme se zabývali problematikou elektronové struktury a chemické

vazby v aniontu CN^- [14].

Jedním z nejdynamičtěji se rozvíjejících oborů současnosti jsou chemie a fyzika fullerenů a nanotrubiček. Tyto perspektivní látky byly již použity pro přípravu vysokoteplotních supravodičů, magnetických plastů, extrémně tvrdých materiálů, materiálů s velmi vysokou měrnou kapacitou, hrotů pro STM, emitore pole v obrazovkách a pro řadu dalších účelů. Přes četné úspěchy zůstává stále mnoho základních nevyřešených problémů. Z problémů řešených v naší skupině to jsou například otázka počtu a relativní stability jednotlivých izomerů fullerenů [15, 26] a problém stability extrémně úzkých nanotrubiček [16, 17]. Byly též studovány potenciálně nové materiály založené na endohedrálních sloučeninách fullerenů a nanotrubiček. Různé atomy a molekuly lze inkorporovat do fullerenových klecí, zejména atomy vzácných plynů (například pomocí zahřívání za vysokých tlaků) a atomy kovů (například pomocí iontové implantace). Částice uzavřená v malém objemu je zajímavý systém vykazující kvantové efekty a neobvyklé termodynamické vlastnosti [27, 28, 29].



Obrázek 52: Vypočítaná struktura D_3 isomeru C_{78} IPR rodiny fullerenů.

Další ve skupině řešenou problematikou jsou *ab initio* výpočty molekulových komplexů a jejich zastoupení v zemské i v jiných atmosférách [18].

Prostředky *METACentra* byly využívány také studenty v rámci diplomových prací [19, 20, 25]. Další naši dva studenti magisterského studia, J. Šebera a T. Šedivcová, se letos zabývali kvantově chemickým studiem struktury a některých elektrických vlastností molekul NeH^+ a C_2 a analýzou příslušných spekter. Tyto studie budou součástí jejich diplomových prací v příštím roce.

Zúčastnění lidé

Jaromír Běhal, Jiří Fišer, Jitka Havránková, Martin Janota, Karel Jelínek, Hana Kábová, Zuzana Limpouchová, Marta Pacovská, Karel Procházka, Jindřich Svoboda, Jakub Šebera, Tereza Šedivcová, Filip Uhlík, David Viduna a Jiří Zuska.

Grantová podpora

- Výzkumný záměr Karlovy univerzity, MSM 113100001,
- Grantová agentura Karlovy univerzity, grant číslo 205/2000/BCh/PřF,
- Grantová agentura Karlovy univerzity, grant číslo 215/2000/BCh/PřF,
- Grantová agentura České republiky, grant číslo 203/01/0536.

Používané programy

- kompilátory pro C a FORTRAN,
- Gaussian 94 a 98, MOLCAS 4.0.

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Viduna D., Limpouchová Z., Procházka K.: Monte Carlo Study of Polymer Brushes in Narrow Pores, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 7309.
- [2] Viduna D., Limpouchová Z., Procházka K.: Conformation of Chains in Cores of Block Copolymer Micelles with Solubilized Homopolymer. Monte Carlo study, *Macromol. Theory and Simul.* **10** (2001) 165.
- [3] Jelínek K., Limpouchová Z., Procházka K.: Chain Conformation of Onion Skin Micelles – Monte Carlo Study, *Chains at Interfaces*, Évora, Portugal, January 14–19, 2001.
- [4] Matějčík P., Uhlík F., Limpouchová Z., Procházka K.: Experimental Study of Hydrophobically Modified Amphiphilic Block Copolymer Micelles Using Light Scattering and Nonradiative Excitation Energy Transfer, *Macromolecules* (submitted November 2001).
- [5] Uhlík F., Limpouchová Z., Matějčík P., Procházka K.: Nonradiative Excitation Energy Transfer in Hydrophobically Modified Amphiphilic Block Copolymer Micelles. Theoretical Model and Monte Carlo Simulations, *Macromolecules* (submitted November 2001).
- [6] Matějčík P., Uhlík F., Limpouchová Z., Procházka K., Tuzar Z., Webber S. E.: Hydrophobically Modified Polymeric Micelles in Aqueous Media. Light Scattering and Fluorometric Study, *GRC Polymer East*, New London, USA, July 8–13, 2001.
- [7] Štěpánek M., Podhájecká K., Procházka K., Tuzar Z., Brown W.: Polymeric Hybrid Micelles with Mixed Polyelectrolyte/Nonelectrolyte Shells in Aqueous Media, *GRC Polymer East*, New London, USA, July 8–13, 2001.
- [8] Matějčík P., Uhlík F., Limpouchová Z., Procházka K., Tuzar Z., Webber S. E.: Hydrophobically Modified Polymeric Micelles in Aqueous Media. Light Scattering and Fluorometric Study, *GRC Ion-Containing Polymers*, Williams Town, USA, July 15–20, 2001.

- [9] Štěpánek M., Podhájecká K., Procházka K., Tuzar Z., Brown W.: Polymeri Hybrid Micelles with Mixed Polyelectrolyte/Nonelectrolyte Shells in Aqueous Media, GRC Ion-Containing Polymers, Williams Town, USA, July 15–20, 2001.
- [10] Procházka K., Matějček P., Limpouchová Z., Uhlík F., Tuzar Z.: Hydrophobically Modified Polymeric Micelles in Aqueous Media. ECIS, Coimbra, Portugal, September 15–20, 2001. Book of Abstracts ECIS 2001, Eds. J. Seixas de Melo, Elsa Diogo, publisher: Organizing Committee of ECIS 2001, Coimbra, 2001.
- [11] Uhlík F., Limpouchová Z., Procházka K.: Nonradiative Excitation Energy Transfer in Hydrophobically Modified Amphiphilic Block Copolymer Micelles: Bridging the Time-Scale Gap, CECAM, Konstanz, September 10–13, 2001.
- [12] Matějček P., Uhlík F., Limpouchová Z., Procházka K.: Hydrophobically Modified Amphiphilic Block Copolymer Micelles in Non-aqueous Polar Solvents. Fluorometric, Light Scattering and Computer-Based Monte Carlo Study, Collect. Czech. Chem. Commun. (submitted November 2001).
- [13] Polák R., Fišer J.: Multireference CI Calculation of Nuclear Quadrupole Coupling Constants of CN^+ and CN^- , Spectrochim. Acta A (2001) (v tisku).
- [14] Polák R., Fišer J.: On the Electronic Structure of CN^- , J. Mol. Struct. (Theochem) (přijato k publikaci).
- [15] Uhlík F., Slanina Z., Ōsawa E.: C_{78} IPR fullerenes: Computed B3LYP/6-31G*//HF/3-21G temperature-dependent relative concentrations, European Phys. Journal D **16** (2001) 349.
- [16] Uhlík F., Slanina Z.: Computations of Model Narrow Nanotubes, in Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures, XV International Winter-school/Euroconference, Austria, Eds. Kuzmany H., Fing J., Mehring M., Roth S., AIP Conference Proceedings, AIP, Melville, New York, 2001 (in press).
- [17] Uhlík F., Slanina Z.: Computations of Model Narrow Nanotubes, IWEPMN 2001, Kirchberg, Austria, March 3–10, 2001.
- [18] Slanina Z., Uhlík F., Saito A. T., Ōsawa E.: Computing Molecular Complexes in Earth's and Other Atmospheres, Physics and Chemistry of the Earth Part C, Solar-Terrestrial and Planetary Science **26** (2001) 505.
- [19] Běhal J.: Konformační chování polymerního řetězce s koncovými skupinami ukotvenými na vnitřním povrchu cylindrického póru, Diplomová práce PŘF UK, Praha (2001).
- [20] Havráňková J.: Konformační chování hvězdicových polymerů, Diplomová práce PŘF UK, Praha (2001).
- [21] Viduna D., Limpouchová Z., Procházka K.: MC Study of Polymer brushes in narrow pores, World Polymer Congress, 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warsaw/Lodz, Poland, červenec 9–14, 2000.

- [22] Jelínek K., Limpouchová Z., Procházka K.: Monte Carlo Study of Chain Conformations in the Swollen Middle Layer of Onion-Skin Polymeric Micelles. *Macromol. Theory Simul.* **9** (2000) 703–714.
- [23] Jelínek K.: MC Study of Onion Skin Micelles, Advanced Monte Carlo Simulation Techniques, Lyon, Francie, říjen 16–20, 2000.
- [24] J. Fišer and R. Polák: Rovibrational Dependence of Nuclear Quadrupole Coupling Constants of CN^+ and CN^- . *Chem. Phys.* (v přípravě).
- [25] Janota M.: Použití kvantově chemických metod při výuce chemie, diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha, 2000.
- [26] Slanina Z., Uhlík F., Zhao X., Ōsawa E.: Enthalpy-entropy interplay for C_{36} cages: B3LYP/6-31G* calculations. *J. Chem. Phys.* **113**, (2000) 4933–4937.
- [27] Uhlík F., Slanina Z., Ōsawa E.: Thermodynamics of the Internal Motions of a Relatively Free Atom in Fullerene Cages, ECS Meeting, Toronto, Kanada, květen 14–19, 2000.
- [28] Uhlík F., Slanina Z., Ōsawa E.: Thermodynamics of Endohedral Fullerenes, IWEPNM 2000, Kirchberg, Rakousko, březen 4–11, 2000.
- [29] Uhlík F., Slanina Z., Ōsawa E.: Thermodynamic Properties of N@C_{60} . In *Electronic Properties of Novel Materials—Molecular Nanostructures*, Eds. Kuzmany H., Fink J., Mehring M., Roth S., AIP Conference Proceedings, Volume 544, Melville, New York, 2000, pp. 183–186.

Výpočty metodou konečných prvků

Josef Voldřich¹

Západočeská univerzita v Plzni

NTC

Univerzitní 20

30614 Plzeň

voldrich@ntc.zcu.cz

Jedná se především o programové prostředky pro vědecko-technické výpočty založené na metodě konečných prvků, konkrétně o programy LS-DYNA, PAM-SHOCK, MARC, ANSYS. Činnost odboru je popsána na www.ntc.zcu.cz. V roce 2001 využití prostředí *METACentra* pomohlo přispět k vědecko-výzkumným výsledkům, které byly zveřejněny v následujících publikacích:

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Buchar J., Voldřich J.: Penetration process in the armour of dual hardness. 4th Asia-Pacific Conference on SHOCK & IMPACT LOADS ON STRUCTURES, Singapore 2001
- [2] Očenášek J., Študent J., Voldřich J.: Computer simulations of waves in rod after its impact against a rigid barrier. COMPUTATIONAL MECHANICS 2001, 17th Conference with International Participation, Nečtiny 2001. ISBN 80-7082-780-7
- [3] Voldřich J., Kovář L.: Evaluation of vibrations and sound power radiated by a gear box. COMPUTATIONAL MECHANICS 2001, 17th Conference with International Participation, Nečtiny 2001. ISBN 80-7082-780-7
- [4] Zemčík R., Laš V.: The influence of a crack on the value of the J-integral for non-stationary state of stress. CO-MAT-TECH 2001, Bratislava 2001. ISBN 80-227-1591-3
- [5] Adamík V., Kotnour P., Tikal B.: Pád kontejneru pro přepravu vyhořelého paliva. 9th ANSYS Users' meeting, Třešť 2001
- [6] Buchar J., Voldřich J.: Numerical simulation of the wood response to the high velocity loading. Third European LS-DYNA Conference, Paříž 2001
- [7] Buchar J., Voldřich J.: Elastic response of shell to impact loading. MODELLING 2001, Plzeň 2001. Sborník abstraktů
- [8] Voldřich J., Študent J., Očenášek J., Adlerová J.: Šíření vln v elastoplastickém 1D kontinuu. Zpráva NTC 01-01/01, duben 2001

¹<http://www.ntc.zcu.cz>

Energetika σ -fáze v soustavách Fe–Cr a Co–Cr

Jan Vřešťál

KTFCH
Přírodovědecká fakulta MU
Kotlářská 2
611 37 Brno

vrestal@chemi.muni.cz

Postup prací a hlavní výsledky získané v roce 2001

Úkolem pro rok 2001 bylo objasnit energetiku tvorby σ -fáze v soustavách Fe–Cr a Co–Cr a získané výsledky využít k výpočtu fázových rovnováh, týkajících se σ -fáze v soustavách Fe–Cr a Co–Cr, pomocí nového fyzikálního modelu σ -fáze.

Fyzikální model σ -fáze byl prezentován na řadě navštívených konferencí (Calphad XXX, York, UK; First Yugoslav Symposium on Thermodynamics and Phase Diagrams, Bor, Jugoslavie; Conference COST, Madrid, Španělsko, Seminar Thermodynamics of Materials, Brno) kde byly naše výsledky představeny a diskutovány s pozitivním ohlasem.

Současné práce a výhled na r. 2002

V příštím roce budou pokračovat intenzivní výpočty celkové energie σ -fáze v dalších čistých kovech (Mo, V, Ni) s cílem zjistit hodnotu celkové energie σ -fáze při rovnovážném objemu. Tyto výpočty jsou nezbytné pro publikaci ústně přednesených výsledků.

Software pro výpočet elektronové struktury (LMTO-ASA, FLAPW), použitý k řešení úkolu, byl zakoupen již dříve na spolupracujícím pracovišti ÚFM AV ČR v Brně a je společně používán v *METACentra* na uzlu Masarykovy Univerzity v Brně.

Práce byly podporovány též MŠMT projektem COST OC P3.10 a OC P3.90., v roce 2002 grantem GA ČR 106/02/0877. Na všech pracích je uvedeno, že výpočty byly provedeny prostředky *METACentra*.

Grantová podpora

- COST OC P3.10 OC P3.90 a 106/02/0877

Používané programy

- LMTO-ASA
- WIEN97-FLAPW

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Martin Friák, Mojmír Šob, Jana Houserová, Jan Vřešťál Modelling the Sigma-Phase Based on Equilibrium Volume First-Principles Calculations Results. CALPHAD XXX., York (UK), May 27th – June 1st , 2001. – ústní sdělení
- [2] Jan Vřešťál: Ab initio Calculation Results in Phase Diagram Calculations (pozvaná přednáška) Seminar of Institute of Physical Chemistry University of Vienna, Vienna (Austria), June 12th , 2001
- [3] Jan Vřešťál: Ab initio Calculation Results in Phase Diagram Calculations (pozvaná přednáška) First Yugoslav Symposium on Thermodynamics and Phase Diagrams, Bor (Yu), June 22nd – 23rd , 2001. Publikováno v Journal of Mining and Metallurgy (YU), 37, 3–4, 29–40, 2001.
- [4] Jana Houserová, Martin Friák, Mojmír Šob, Jan Vřešťál, Ab initio Calculated Lattice Stability of Sigma-phase at Equilibrium Volume in Thermodynamics of Transition Metals Systems. Simulation of physical phenomena in technological applications, Conference COST, Madrid (Spain), September 24th – 26th , 2001 – ústní sdělení. Přijato k publikaci v Journal of Computational Material Science.
- [5] Jan Vřešťál, Jana Houserová, Martin Friák, Mojmír Šob, First Principles Calculations Results In Phase Diagram Calculations. Seminar on Thermodynamics of Materials, Brno, November 19th , 2001 – ústní sdělení. V písemné formě publikováno ve Sborníku ze Semináře: Masarykova Universita Brno, 2001, ISBN 80-210-2702-9, str. 61–65.

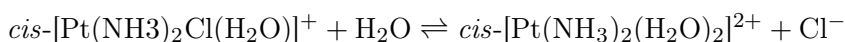
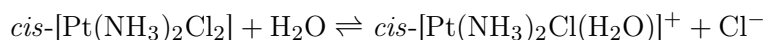
Mechanismus substitučních reakcí *cis*platiny a její biotransformace

Zdeněk Chval, Miroslav Šíp

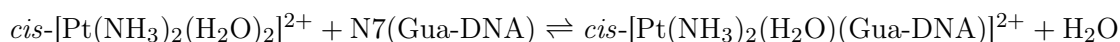
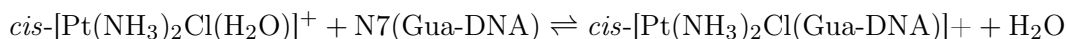
Biologická fakulta
Jihočeská universita
Branišovská 31
370 05 České Budějovice

chval@jcu.cz, sip@umbr.cas.cz

V současnosti uznávaný model utilizace *cis*platiny v organismu zahrnuje v prvním kroku její až dvoustupňovou hydrolyzu:



Tyto reakce probíhají až v cytoplasmě, kde je oproti krvi výrazně nižší koncentrace chloridových iontů a rovnováha se posunuje doprava. Teprve hydrolyzovaná, kladně nabitá *cis*platina je schopna nejprve nevazebné interakce s DNA pomocí vodíkových můstků s následným vytvořením kovalentní vazby na N7- atom guaninu:



Nám se podařilo simulovat pomocí kvantově chemických metod všechny tyto reakce se zvláštním zaměřením na dosud hypotetické struktury tranzitních stavů. Naše výsledky lze shrnout následovně:

1. Všechny substituční reakce jsou nukleofilní a probíhají v jednom kroku přes pentakoordinovaný tranzitní stav. Nepodařilo se najít žádnou, v minulosti někdy navrhovanou, stabilní pentakoordinovanou mezistrukturu (energetické minimum). Její neexistenci navíc podporuje fakt, že *cis*platina nejeví v průběhu reakce žádnou tendenci rozšířit svou koordinační sféru (ani v kritické struktuře tranzitního stavu – viz bod 3). Substituční reakce Pt(II)- komplexů s ligandy se slabým trans- efektem neprobíhají proto zřejmě mechanismem přímého ataku přistupujícího ligandu na centrální atom, ale spíše „odstrčením“ odstupujícího ligandu v okamžiku oslabení trans- efektu (jako např. při mimorovinné vibraci).
2. Všechny nalezené tranzitní stavy jsou si strukturálně podobné, mají tvar zdeformované trigonální bipyramidy. Jejich struktura je zřejmě poměrně rigidní, s malým

úhlem směrem k přistupujícímu a odstupujícímu ligandu kolem 70° . Nezáleží příliš na druhu odstupujícího či přistupujícího ligandu, ani na povaze ligandů v poloze *cis*. Struktura může být výrazně ovlivněna pouze ligandem v poloze *trans* (jako důsledek *trans*- efektu). V souladu s již dříve publikovanými předpověďmi jsou vazebné délky Pt-odstupující ligand a Pt-přistupující ligand ve struktuře tranzitního stavu o 0,3 až 0,5 Å delší v porovnání se stabilním Pt(II)-komplekem.

3. Ačkoli je tranzitní stav pro substituční reakce *cis*platiny z hlediska struktury pentakoordinovaný, z hlediska elektronové struktury na centrálním atomu se povaha komplexu oproti *cis*platině změnila minimálně. Elektronicky se tedy jedná stále o čtyřvazebný komplex. Tento závěr může dodatečně ospravedlnit použití metod molekulové mechaniky (s parametry odvozenými ze struktury planárních čtvercových Pt(II)-komplexů) pro predikci struktury těchto tranzitních stavů.
4. Ze srovnání jednotlivých výpočetních metod vyplývá, že zahrnutí korelační energie není klíčové pro správný popis systému a cenné výsledky lze získat již pomocí HF-metody. Vypočítané vazebné délky jsou sice o něco delší než jsou experimentální hodnoty, ale HF-metoda dobře popisuje relativní změny vazebných délek spojené se vznikem a zánikem vazeb, což je důležité pro výpočet tranzitních stavů, o které jsme se především zajímali. HF-metoda byla proto použita pro systémy *cis*platina-guanin a *cis*platina-adenin. Tyto výsledky jsou před publikováním.

Naše výsledky by měly ukončit dlouhotrvající teoretickou diskusi o mechanismu substitučních reakcí *cis*platiny a struktuře příslušného tranzitního stavu. I pro komplikovaný případ vazby na DNA je lze považovat za první, nezbytný krok k poznání strukturálních změn, ke kterým dochází v průběhu reakce. Popsané tranzitní stavy představují struktury, přes které musí příslušná reakce proběhnout, má-li být úspěšná. Jejich poznání má nejen teoretický význam, ale může sehrát významnou úlohu např. při navrhování nových protinádorových přípravků- především v případech, kdy bude nutné uvažovat zvětšený objem molekuly ve struktuře tranzitního stavu (viz bod 2).

Používané programy

- Gaussian 98
- GAMESS

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Z.Chval and M.Šíp: „Pentacoordinated Transition States of Cisplatin Hydrolysis – *ab initio* study“ *J. Mol. Structure: THEOCHEM* 2000, 532, 59–68
- [2] Z. Chval and M. Šíp: „An introduction to Cisplatin—Guanine Reactivity and Recognition: *ab initio* study“, in preparation

Model ohřevu předvalku v průběžné narážecí peci

Michal Švantner, Zdeněk Veselý

Západočeská univerzita v Plzni
FAV – KFY Univerzitní 20 306 14 Plzeň

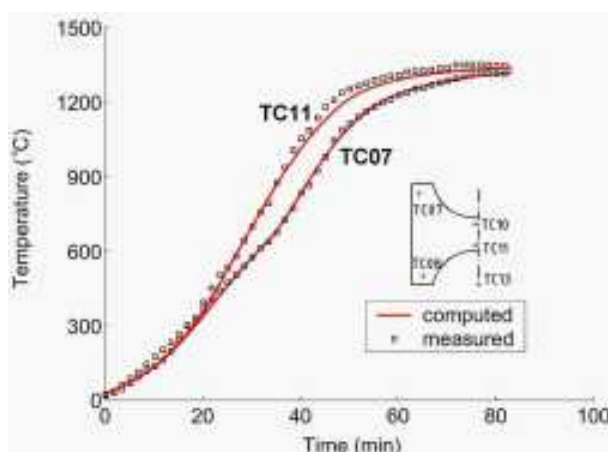
`msvantne@kfy.zcu.cz`, `zvesely@ntc.zcu.cz`

Průmyslové průběžné pece pro ohřev oceli patří k významným spotřebitelům tepelné energie. V důsledku požadavků na snížení provozních nákladů i produkce škodlivých látek do okolního prostředí je nutné optimalizovat provoz takových pecí. Aby bylo možné sestavit funkční optimalizační program, je potřeba mít dostatek informací o probíhajícímu procesu při ohřevu vsázky. Ty lze získat především přímým experimentem – měřením teplot vsázky a jejího okolí. Naměřené průběhy teplot jsou pak dále vyhodnoceny za pomoci numerické simulace. Teplota okolí vsázky tvoří část okrajové podmínky, teplota ve vsázce je využita pro kontrolu výpočtu. Hledá se druhá část okrajové podmínky – koeficient přestupu tepla a následně tepelný tok do vsázky a rozložení teplot ve vsázce v průběhu ohřevu.

Řešený problém

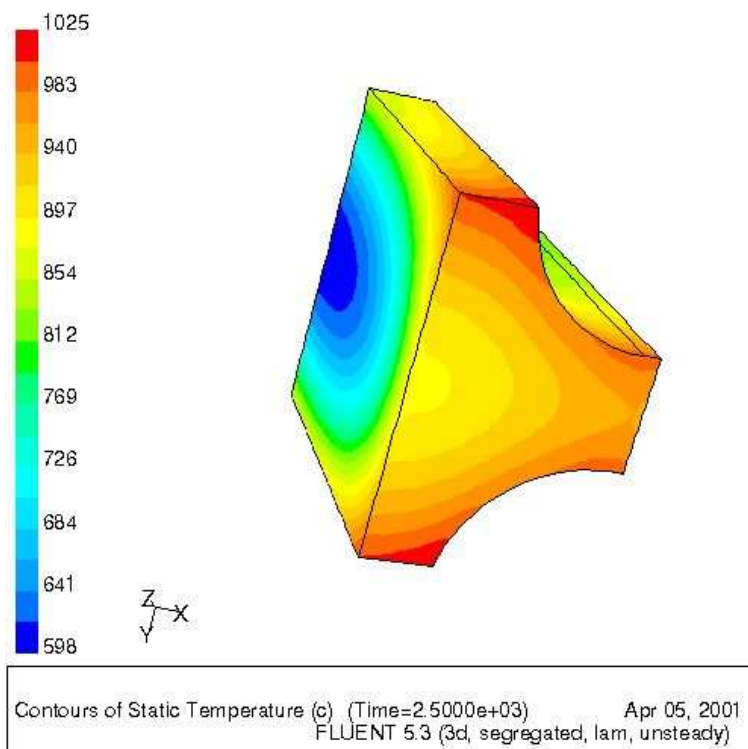
Na základě požadavku Škoda Klatovy bylo provedeno měření teplot v průběžné narážecí peci v Stahlwerk Thüringen (Unterwellenborn, SRN) a v Železárnách Hrádek. Jedná se o průběžné průmyslové pece používané pro předehřev ocelových předvalků. Vsázka se pohybuje pecí a postupně se zahřívá až na válcovací teplotu, která se podle typu oceli pohybuje okolo 1200°C. Teplota pecní atmosféry přitom může přesáhnout až 1300°C. Měření je prováděno pomocí termočlánků umístěných ve vsázce a v okolí vsázky. Termočlávkové vedení je zapojeno do měřicí ústředny, která je uložena v ochranném krytu. Celé měřicí zařízení se pohybuje spolu se vsázkou peci v malé vzdálenosti za měřeným kusem. Tepelný kryt (box-bariéra) přitom chrání měřicí ústřednu před tepelným a mechanickým poškozením [3, 1, 2]. Cílem měření bylo ověření předpokládaných parametrů ohřevu vsázky a získání údajů potřebných k případné optimalizaci provozu pece.

Naměřené průběhy teplot byly vyhodnoceny pomocí numerického modelu. Teplota okolí vsázky byla použita jako jedna část okrajové podmínky. Druhá část okrajové podmínky – koeficient přestupu tepla mezi pecní atmosférou a vsázkou – byla předmětem řešení nepřímé úlohy. Stanovený koeficient přestupu tepla byl považován za správný, pokud vypočtené teploty v daných místech uvnitř vsázky odpovídaly naměřeným hodnotám. Porovnání naměřených a vypočtených průběhů teplot v měřeném kusu je ukázáno na obr. 53. Výsledkem výsledkem vyhodnocení byl tepelný tok do vsázky a rozložení teploty ve vsázce. Materiálové vlastnosti i vlastní koeficient přestupu tepla byly uvažovány v závislosti na teplotě, tj. závislé na čase resp. poloze v peci.



Obrázek 53: Porovnání naměřených a vypočtených průběhů teplot v měřeném kusu.

Úloha byla řešena ve 2D zjednodušení pro příčné řezy vsázkou. V místech, kde toto zjednodušení nebylo možno provést (okraje předvalku), byl modelován 3D problém. Rozložení teplot na okraji předvalku po 40 min procesu je znázorněno na 54. Zjištěné hodnoty teplot a tepelných toků byly využity pro zefektivnění ohřevu vsázky v peci a pro kontrolu funkce pecních termočlánků. Pro získání dalších údajů by bylo možné provést kompletní 3D model pece zahrnující proudění, vliv hořáků apod. [4].



Obrázek 54: Rozložení teplot na okraji předvalku po 40 min procesu.

Zjištěné hodnoty teplot a tepelných toků byly využity pro zefektivnění ohřevu vsázky v peci. Dále byla provedena kontrola funkce pecních termočlánků a pyrometrů, které využívá systém řízení pece i případný optimalizační program. Další údaje o procesu ohřevu vsázky by bylo možné získat pomocí kompletního 3D modelu pece zahrnujícího proudění spalin v peci, konvekční i radiační ohřev vsázky, vliv hořáků apod. [4].

Využití prostředků ZSC

Problém byl řešen pomocí hardware a software ZSC. Numerický výpočet byl realizován v CFD systému FLUENT (metoda konečných objemů), pro tvorbu geometrie a sítě byl použit preprocesor GAMBIT.

Grantová podpora

- Vypracováno v rámci výzkumného programu projektu MŠMT LN00B084

Používané programy

- Fluent
- Gambit

Publikace s využitím zdroje *METACentra*

- [1] Honner M., Veselý Z., Švantner M.: *Temperature and heat transfer measurement in continuous furnaces*, Scandinavian Journal of Metallurgy (accepted)
- [2] Švantner M.: *Simulace tepelného procesu v tepelné bariéře chránící měřící ústřednu před účinky vysoké teploty v průběžné ohřívací peci*, diplomová práce, ZČU, Plzeň 2000
- [3] Švantner M. et. al.: *Temperature and heat transfer measurement in continuous furnaces*, 6th European conference on industrial furnaces and boilers, Portugal 2002 (accepted)
- [4] Veselý Z., Honner M.: *The 3D simulation of thermomechanical processes in the industrial pusher-type furnace*, Thermal Sciences 2000, Proc. of the ASME-ZSITS Int. Thermal Science Seminar, Bled, Slovenia, 2000, pp. 193–200.