

Zpráva o plnění úkolů projektu LN00A032 „Centrum komplexních molekulárních systémů a biomolekul“ za období 1.1. 2004 – 30. 6. 2004

K 1.1.2004 přešla větší část Centra z ÚFCH-JH AV ČR na ÚOCHB AV ČR. Nositelem Centra se stal ÚOCHB AV ČR (řešitel Pavel Hobza) a ÚFCH-JH AV ČR se stal spolunositelem (spoluřešitelem se stal doc. Dr. M. Hof). Tyto organizační změny se nedotkly vědeckého programu Centra a jak vyplývá z dalšího textu, stanovené cíle byly splněny a práce probíhala podle plánu. Můžeme dokonce konstatovat, že výborné pracovní podmínky Centra, zajištěné Ústavem organické chemie a biochemie, nám umožnili dokončit největší počet publikací v historii Centra.

Za nejvýznamnější pedagogické, vědecké a popularizační úspěchy dosažené v prvním pololetí roku 2004 považujeme:

1. Proběhly přijímací pohovory do 1. ročníku doktorského studijního programu „Modelování chemických vlastností biostruktur a nanostruktur“ na PŘF UK. Doktorské studium programu, který je plně spravován pracovníky Centra, bude zahájeno 1.10.2004.
2. Byl vyhlášen 3. ročník Letní školy výpočetní a teoretické chemie, který se bude konat od 30. srpna do 3. září 2004 na pracovišti Centra Na Santince. Letní školy se zúčastní přes 25 studentů zejména magisterských oborů přírodovědného zaměření. Převážná většina přihlášených je z mimopražských univerzit.
3. Publikační aktivita Centra je i nadále mimořádná; v prvním pololetí roku 2004 bylo otištěno 29 vědeckých publikací v předních světových časopisech a 21 dalších publikací je v tisku. Kromě toho byly publikovány čtyři knižní příspěvky. Za vědecky nejhodnotnější považujeme 2 publikace, které vyšly v celosvětově nejvýznamnějším chemickém časopise *Journal of the American Chemical Society*. Většina prací byla publikována v renomovaných fyzikálně chemických časopisech amerických, *J. Phys. Chem. A/B* (3), *J. Chem. Phys.* (3), či evropských, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (9), *Chem. Phys. Letters* (2).
4. V renomovaném nakladatelství Springer byla publikována kniha *Fluorescence Spectroscopy in Biology*, jejímž hlavním editorem byl Martin Hof.
5. V rámci popularizačního poslání Centra vyšla kniha *Záhady, klíče zajímavosti očima fyzikálních chemie*. Jejím cílem je vzbudit zájem o fyzikální chemii a chemickou fyziku u talentovaných středoškolských studentů, bakalářských a magisterských studentů přírodovědeckého zaměření a v neposlední řadě poskytnout středoškolským pedagogům materiál k podpoření zájmu mladé generace o tyto obory. Kniha měla mezi studenty, jejich pedagogy a dalšími zájemci o popularizaci přírodních věd mimořádný mediální ohlas.
6. Na půdě Centra začali pracovat zahraniční studenti: postdoci z Polska V. Zierkiewicz a Španělska H.V. Gonzales (držitelka velmi prestižního EMBO stipendia), doktorandi z Polska I. Dabkowska (držitelka Visegrad stipendia), doktorand Babak Minofar z Iranu, doktorand T. Frigato z Itálie a na měsíční stáži byl Moise Dongmo z Kamerunu. Ve skupině Dr. Hofa (spoluřešitel 3) začal pracovat nový výzkumný pracovník Mgr. Piotr Jurkiewicz z Polska.

Nositel:

Byly provedeny přesné výpočty stabilizačních energií planárních párů bazí nukleových kyselin s vodíkovými vazbami a bylo provedeno jejich srovnání s empirickými výpočty jakož i výpočty metodami DFT

Pokračovalo studium mechanismu nepravé vodíkové vazby a dvouvodíkové vazby.

Pokračovalo mapování povrchů potenciální a volné energie mikrohydratovaných párů adenin...thymin jakož i tautomerů uracilu a thyminu.

Byly zahájeny přesné výpočty pro krystalové struktury aminokyselin, peptidů a bílkovin.

Byla zahájena a publikována první MD studie dendritických molekul a jejich chování v roztoku. Tyto molekuly by mohly sloužit jako potenciální nosiče imunoregulaátorů

Byly zahájeny výpočty elektronicky excitovaných stavů párů basí nukleových kyselin jakož i modelových komplexů .

Pokračovalo studium interakce malých molekul s kationty v mimomřížkových pozicích v zeolitech. Ve spolupráci s experimentálními kolegy byla vyvinuta metoda na určování populace jednotlivých typů kationtových pozic v zeolitech. Byla modelována spektra TPD.

Byla studována vibrační dynamika mikrosolvatovaných organických molekul.

Byla studována HFC tensory komplexních sloučenin na bázi vanadocénu.

V rámci širšího studia elektricky nabitých molekulárních útvarů byly provedeny přesné výpočty spektrálních charakteristik astrofyzikálně zajímavých iontů C_2^- a CS^{++} .

V rámci obecného studia peptidické vazby bylo rozpracováno studium dynamické neplanarity molekul formamidu, metylformamidu a dimethylformamidu. Bylo rovněž zahájeno studium dynamické nerigidity dialaninu a jejího vlivu na NMR a Ramanské spektrální charakteristiky.

Byly zahájeny a do formy určené k publikaci dospěly studie konformerů aromatických aminokyselin a jejich rotamerů v modelových tripeptidech. Toto studium by mělo přispět k určení a povaze stabilizačních prvků jednotlivých rotamerův proteinech.

Byla studována hydratace dikarboxylových dianiontů (oxalát, adipát, suberát, a tetradekandiový dianion) ve vodních klastrech a na rozhraní voda-vzduch ve spolupráci s experimentátory v Pacific Northwest National Lab.

Byla popsána povrchová hydratace azidového aniontu (opět ve spolupráci s Pacific Northwest National Lab).

V přímé spolupráci s experimentátory (Max Born Institute, Berlin) bylo studováno chování iodidu tetra-butyl amonného na rozhraní voda-vzduch.

Byla modelována femtosekundová odezva v daleké infračervené oblasti na optickou excitaci laserových barviček (coumarin, betain), měřena na FzÚ AV ČR.

Byla modelována fotodisociace HI na povrchu velkých argonových klastrů, měřená na Max Planck Institute v Goettingen.

Byly připraveny MD simulace samoskladby molekulárních mříží pro nanotechnologické aplikace.

Byla dále rozpracována metodika výpočtu tření molekulárních nanorotorů a motorů přímo z počítačových simulací.

Byly vypravovány nové fenomenologické modely chování molekulárních rotorů.

Začali jsme s přípravou programů pro simulace nanostrukturovaných materiálů s Ewaldovou sumací.

Byly připraveny modely uhlíkových nanotrubiček pro MD simulace jejich chování.

Byly provedeny první simulace molekulárních turbín na bázi porfyrin-shishkhababu.

Byla vyvinuta metodika pro přesné výpočty spektroskopických charakteristik molekul a iontů v komplexních molekulových systémech. Metodika byla použita pro

spektroskopickou charakterizaci molekul v maticích vzácných plynů, maticích na bázi fullerenů a zeolitech.

Pokračovalo studium relativistických efektů u biradikalů typu Me-M(+)-Me (M=N,P,As) a Me-M(-)-Me (M=B,Al,Ga). Výsledky jsou připraveny k publikování.

Spolunositel 1:

Pomocí metody Monte Carlo v kanonickém souboru byly simulovány termodynamické vlastnosti těžkých vzácných plynů (argon, krypton, xenon) v oblasti plynu a kapaliny za vysokých tlaků. Práce navazuje na přesné *ab initio* výpočty párových potenciálů.

Byla navržena nová metoda výpočtu chemických potenciálu složek založená na kombinaci počítačových experimentů a teoretických vazných podmínek.

Byla navržena nová metoda molekulově-dynamických simulací beroucí v úvahu polarizovatelnost molekul.

Byly vypočteny globální fázové diagramy pro van der Waals-Dieterici a BMCSL-Dieterici stavové rovnice.

Na základě počítačových simulací a přesných viriálních koeficientů byla navržena nová stavová rovnice platná v oblasti tekutiny a v metastabilní oblasti. Byl proveden rozbor termodynamického chování v v metastabilním a nestabilním oboru.

Teorie funkcionálu hustoty (DFT) a teorie fundamentální míry (FMT) byly použity k výpočtu fázového chování binárních směsí v modelových porech.

Byla studována vnitřní struktura vody za použití realistických modelů uvažujících jak multipolové momenty, tak polarizovatelnost.

Byly studovány dodatkové objemy modelových směsí tuhých částic metodami integrálních rovnic. Byla navržena nová metoda řešení Ornsteinovy-Zernikeho rovnice. Výsledky byly porovnány s hodnotami plynoucími z pseudoexperimentů a ze stavových rovnic.

Popularizační aktivity:

Účastníme se se pravidelně Letního odborného soustředění chemické olympiady v Běstvině.

Letos (18. Letní škola: Inženýrská chemie na počátku 21. století) zde přednese J. Kolafa přednášku *Struktura vody z molekulárního pohledu*.

Pracoviště spoluprašitele se rovněž pravidelně účastní Letní školy středoškolských učitelů chemie pořádané na VŠCHT Praha (letos proběhne koncem srpna).

Spolunositel 2:

Pomocí experimentu "Optical pump – THz probe"

- byla změřena ultrarychlá dynamika fotoexcitovaných molekul TBNC v různých polárních rozpouštědlech (teoretické simulace k experimentům provedeny na ÚOCHB AVČR)

- byly studovány mechanismy generace kvazi-volných elektronů v plynech (O₂, N₂, Ar, He) pomocí mnohofotonové optické excitace a pomocí tunelování ve vysokém poli (excitace 400 a 800 nm). Byla studována ultrarychlá dynamika takto vytvořeného plasmatu. Interpretace měření je prováděna v součinnosti s teoretiky z ÚOCHB AVČR.

Pro umožnění dalších experimentů podobného typu v kapalinách jsme zavedli nové uspořádání pro studium kapalných vzorků ve formě volně padajícího proudu kapaliny (wire-guided free-jet)

Dále byla zkoumána možnost využití citlivosti pozice a šířky defektních hladin terahertzových fotonických krystalů k určování (konformačního) stavu biologicky zajímavých látek (např. DNA).

Spolunositel 3:

Na aktivních površích (slída, sklo, silikon) byl sledován průběh formování fosfolipidových membrán a jejich struktura pomocí elipsometru, který byl zakoupen tento rok.

Byla studována adsorpce závislá na potenciálu a laterální pohyblivost DOPC na polykrystalu zlata s využitím fluorescenční mikroskopie a EQCM.

Experimentálně i teoreticky byla mapována relaxace solventu v oblasti hydrofobních řetězců mastných kyselin v biomembránách (spolupráce Hof - Jungwirth).

Byla vyvinuta nová experimentální metoda „časově rozlišená fluorescenční korelační mikroskopie“ a naprogramován software na zpracování takto získaných dat.

Články za 1. pololetí roku 2004

Vyšlé:

1. Sychrovsky, V.; Sponer, J.; Hobza, P.: Theoretical Calculation of the NMR Spin-spin Coupling Constants and the NMR Shifts Allow Distinguishability between the Specific Direct and the Water-Mediated Binding of the Divalent Metal Cation to Guanine, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 663 (2004).
2. Hanus, M.; Kabeláč, M.; Rejnek, J.; Ryjáček, F.; Hobza, P.: Correlated Ab Initio Study of Nucleic Acid Bases and their Tautomers in the Gas Phase, in a Microhydrated Environment and in Aqueous Solution. Adenine, *J. Phys. Chem. B* 108, 2087 (2004).
3. Chocholousova, J.; Spirko, V.; Hobza, P.: First local minimum of the formic acid exhibits simultaneously red-shifted O-H...O and improper blue-shifted C-H...O hydrogen bonds, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 37 (2004).
4. Zierkiewicz, W., Michalska, D., Hobza, P.: The barrier to internal rotation and electronic effects in para-halogenphenols: theoretical study, *Chem Phys. Lett.* 386, 95 (2004).
5. Hocek, M., Stepnicka, P., Ludvik, J., Cisarova, I., Votruba, I., Reha, D., Hobza, P.: Ferrocene-modified purines as potential electrochemical markers, *Chem. Eur. J.* 10, 2058 (2004).
6. Jurecka, P., Sponer, J., Hobza, P.: Potential energy surface of the cytosine dimer, *J. Phys. Chem. B* 108, 5466 (2004).
7. Pohle, W., Gauger, D.R., Bohl, M., Mrazkova, E., Hobza, P.: Lipid hydration, *Biopolymers*, 74, 27 (2004).
8. Sponer, J.E., Sychrovsky, V.; Sponer, J.; Hobza, P.: Interactions of hydrated divalent metal cations with nucleic acid bases, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2772 (2004).
9. Kabelac, M., Plutzer, Ch., Kleinermanns, K., Hobza, P.: Isomer selective IR experiments and correlated ab initio quantum chemical calculations support planar H-bonded structure of the 7-methyl adenine...adenine and stacked structure of the 9-methyl adenine...adenine base pairs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2781 (2004).
10. Bakker, J.M., Compagnon, I., Meijer, G., van Helden, G., Kabelac, M., Hobza, P., de Vries, M.S.: The mid-IR absorption spectrum of gas-phase clusters of the nucleobases guanine and cytosine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2810 (2004).

11. Pittner, J., Hobza, P.: CCSDT and CCSD(T) calculations on model H-bonded and stacked complexes, *Chem. Phys. Lett.* 386, 95 (2004).
12. Madeja, F., Havenith, M., Nauta, K., Miller, R.E., Chocholousova, J., Hobza, P.: A polar isomer of formic acid dimer in helium nano-droplets, *J. Chem. Phys.* 120, 10554 (2004).
13. Bulánek R., Čičmanec P., Knotek P., Nachtigallová D., Nachtigall P.: Localization of Cu^+ sites and framework Al positions in high-silica zeolites: Combined experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2003 (2004).
14. Wu R., Vaupel S., Nachtigall P., Brutschy B., "Structure and hydrogen bonding of different isomers of 2-aminopyridine center dot NH_3 studied by IR/R2PI spectroscopy", *J. Phys. Chem. A*, 108, 3338 (2004).
15. Wu R., Brutschy B., Nachtigall P., "Structure and hydrogen bonding of 2-aminopyridine· $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1,2$) studied by infrared ion depletion spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 515 (2004).
16. Honzický Jan, Nachtigall P., Císařová I., Vinklár J.: "Synthesis and Characterization of Vanadocene(IV) Carboxylates: Combined Experimental and Computational Study", *J. Organomet. Chem.*, 689, 1180 (2004).
17. Slavicek P., Jungwirth P., Lewerenz M., Nahler N.H., Farnik M., Buck U.: Photodissociation of hydrogen iodide on the surface of large argon clusters: The orientation of the librational wave function and the scattering from the cluster cage. *J. Chem. Phys.* 120 (9): 4498 (2004).
18. Yang X., Fu Y.J., Wang X.B., Slavicek P., Mucha M., Jungwirth P., Wang L.S.: Solvent-mediated folding of a doubly charged anion. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (3), 876 (2004).
19. Kadlec F., Kadlec C., Kuzel P., Slavicek P., Jungwirth P.: Optical pump-terahertz probe spectroscopy of dyes in solutions: Probing the dynamics of liquid solvent or solid precipitate? *J. Chem. Phys.* 120 (2), 912 (2004).
20. Horká V., Civiš S., Špirko V., Kawaguchi K., The infrared spectrum of CN in its ground electronic state, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 69,73(2004).
21. Šebera J., Špirko V., Fišer J., Kraemer W.P., Kawaguchi K., New rotation- vibration band and potential energy function of NeH^+ in the ground electronic state, *J. Mol. Struct.* 695-696,5(2004).
22. Bludský O., Špirko V., T.E.Odaka, Jensen P., Hirano T., A theoretical study of the MgNC/MgCN isomerization in the electronic ground state, *J. Mol. Struct.* 695-696,219(2004).
23. Havlas Z., Kývala M. Michl J.: Spin-orbit coupling in biradicals. 4. Zero-field splitting in triplet nitrenes phosphinidenes and arsinidenes, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68 (2003) 2335-2343. (Tato práce nebyla uvedena ve Zprávě za rok 2003.)
24. Al. Malijevský, S. Labík, and A. Malijevský: Computer simulation of chemical potentials of ternary hard-sphere fluid mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 1742 (2004).
25. J. Genzer and J. Kolafa: Molecular dynamics of potential models with polarizability: comparison of methods, *J. Mol. Liq.* 109, 63 (2004).
26. J. Bumba and J. Kolafa: Global phase diagrams of the van der Waals-Dieterici and the BMCSL-Dieterici equations of state, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2301 (2004).
27. J. Kolafa, S. Labík, and A. Malijevský: Accurate equation of state of the hard sphere fluid in stable and metastable regions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2335 (2004).
28. Al. Malijevský, O. Pizio and A. Patrykiewicz: Phase behavior of symmetric binary mixtures with partially miscible components in spherical pores. Density functional approach. *J. Mol. Liq.* 112, 81 (2004).

29. Němec H., Kužel P., Garet F., Duvillaret L.: Time-domain terahertz study of defect formation in one-dimensional photonic crystals *Applied Optics* 43, 1965-1970 (2004).

Vyšlé knižní publikace:

1. Hof Martin, Hutterer R., Fidler V.: *Fluorescence Spectroscopy in Biology*. pp. 290, Springer Verlag, Heidelberg, 2004 (ISBN 3-540-22338-x)
2. Hof Martin, Fidler V., Hutterer R.: Basics of Fluorescence Spectroscopy in Biosciences. In: *Fluorescence Spectroscopy in Biology*. (Hof, M. - Hutterer, R. - Fidler, V., Ed.), Springer, Heidelberg, 2004; 1-26
3. Sýkora Jan, Hutterer R., Hof Martin: Solvent Relaxation as a Tool for Probing Micropolarity and -fluidity. In: *Fluorescence Spectroscopy in Biology*. (eng). (Hof, M. - Hutterer, R. - Fidler, V., Ed.), Springer, Heidelberg, 2004; 62-68.
4. I. Malíjevská, A. Malíjevský, J. P. Novák: *Záhady, klíče zajímavosti očima fyzikálních chemie*, VŠCHT, 2004.

Zasláno k publikaci:

1. Sponer, J., Jurecka, P., Hobza, P.: Accurate interaction energies of hydrogen-bonded nucleic acid base pairs, *J. Am. Chem. Soc.*
2. Ota Bludský, Petr Nachtigall, Pavel Čičmanec, Petr Knotek, Roman Bulánek: "Characterization of the Cu⁺ sites in MFI zeolites: combined computational and experimental study", *Catal. Today*.
3. Kučera J., Nachtigall P. *, Kotrla J., Košová G., Čejka J.: Pyrrole as a probe molecule for characterization of basic sites in ZSM-5: Combined FTIR spectroscopy and computational study. *J. Phys. Chem. B*.
4. Honziček Jan, Vinklár Jaromír, Nachtigall Petr: A density functional study of EPR hyperfine coupling for vanadocene (IV) complexes, *Chem. Phys.*
5. Nachtigall Petr, Davidová Markéta, Nachtigallová Dana, Sauer Joachim: The effect of zeolite framework on the NO interaction with Cu⁺ ions in zeolites. *J. Phys. Chem. B*.
6. Zierkiewicz, Jurecka, P., Hobza, P.: On differences between hydrogen bonding and improper blue-shifting hydrogen bonding. *Chem. Phys. Chem.*
7. Dabkowska, I., Gonzales, H.V., Jurecka, P., Hobza, P.: True stabilization energies for the planar hydrogen bonded and stacked structures of nucleic acid base pairs in the crystal steps and hairpin. *J. Am. Chem. Soc.*
8. Winter B, Weber R., Schmidt P.M., Hertel I.V., Faubel M., Vrbka L., Jungwirth P.: Molecular Structure of Surface Active Salt Solutions: Photoelectron Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations of Aqueous Tetrabutyl-ammonium Iodide, *J. Phys. Chem. B*.
9. Vrbka L., Jungwirth P.: Counter-Ion Effects and Interfacial Properties of Aqueous Tetrabutyl Ammonium Halide Solutions, *Austr. J. Chem.*
10. Yang X., Kiran B., Wang X.-B., Wang L.-S. Mucha M., Jungwirth P.: Solvation of the Azide Anion (N₃⁻) in Water Clusters and Aqueous Interfaces: A Combined Investigation by Photoelectron Spectroscopy, Density Functional Calculations, and Molecular Dynamics Simulations., *J. Phys. Chem. A*.
11. Minofar B., Mucha M., Jungwirth P., Yang X., Fu Y.-J., Wang X.-B., Wang L.-S.: Bulk vs. Interfacial Aqueous Solvation of Dicarboxylate Dianions. *J. Am. Chem. Soc.*
12. Vrbka L., Mucha M., Babak Minofar B., Jungwirth P., Brown E.C., Tobias D.J.: Propensity of Soft Ions for the Air/Water Interface. *Curr. Opin. Colloid. In.*

13. Vepřek P., Ježek J., Trnka J., Vondrášek J.: Molecular dynamics study of the effect of the γ -Abu insert on the conformational behavior of the glycopeptide dendrimers based on the oligolysine scaffold in N, N'-dimethylformamide. *J.Biomol.Struct.Dynam.*
14. Lepšík M., Kříž Z., Havlas Z., Efficiency of a second-generation HIV-1 protease inhibitor studied by molecular dynamics and absolute binding free energy calculations, *Proteins, Struct.Funct.Bioinfo.*
15. Kužel P., Pashkin A., Kempa M., Kadlec F., Kamba S., Petzelt J.: Time-domain terahertz spectroscopy of SrBi₂Ta₂O₉, *Ferroelectrics.*
16. Kadlec F., Nemeč H., and Kuzel P.: Optical two-photon absorption in GaAs measured by optical pump terahertz probe spectroscopy, *Phys. Rev. B.*
17. Kadlec F., Kamba S., Kuzel P., Kadlec C., Kempa M., and Kroupa J.: *J. Phys. Cond. Matter.*
18. B.B. Jin, T. Dahm, F. Kadlec, P. Kuzel A.I.Gubin, Eun-Mi Choi, Hyun Jung Kim, Sung-IK Lee, W.N.Kang, S.F.Wang, Y.L.Zhou, A. V. Pogrebnyakov, J.M. Redwing, X.X.Xi, N. Klein: Microwave and Terahertz Surface resistance of MgB₂ thin film, *J. Supercond.*
19. Kral T., Widerak K., Langner M., Hof Martin: Propidium Iodide and PicoGreen as Dyes for the DNA Fluorescence Correlation Spectroscopy Measurements. *J. Fluor.*
20. Beneš Martin, Billy D., Benda Aleš, Speijer H., Hof Martin, Hermens W. T.: Surface-dependent Transitions during Self-assembly of Phospholipid Membranes on Mica, Silica and Glass. *Langmuir.*
21. Hoffmannová Hana, Martin Hof, Petr Krtil.: Potential controlled adsorption and lateral mobility of DOPC on polycrystalline gold - an EQCM and fluorescence microscopy study. *Langmuir.*