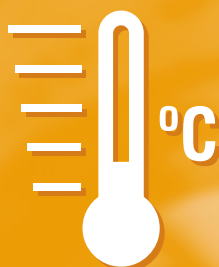


TERAFLOP



REVISTA DEL CENTRE DE SUPERCOMPUTACIÓ DE CATALUNYA

Núm. 45 • Novembre 1999

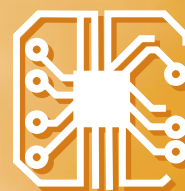


JOCs 99

JORNADA CATALANA DE
SUPERCOMPUTACIÓ



EMC²



Sumari

3 Presentació

4 La simulació numèrica en el camp de la física i el paper de la supercomputació

Jordi Isern

6 Computadors per al proper mil·lenni

Mateo Valero

9 Necessitats actuals i perspectives futures de computació del Servei de Meteorologia de Catalunya

Oriol Puig



Astrofísica, meteorologia i clima

- 11 Josep Maria Baldasano (UPC)
- 12 Josep Calbó (UdG)
- 13 Bernat Codina (UB)
- 14 Emili Elizalde (CSIC/IEEC)
- 15 Josep M. Ibáñez (UV)
- 16 Gustavo Yepes (UAM)



Física

- 17 Julio A. Alonso (UVA)
- 18 Domènec Espriu (UB)
- 19 Amílcar Labarta (UB)
- 20 Isabel Mercader i Marta Net (UPC)
- 21 Angelina Peñaranda (UPC)
- 22 Àngel Rubio (UVA)
- 23 Francesc Salvat (UB)
- 24 Josep Maria Sancho (UB)
- 25 Àna Serra (UPC)



Informàtica

- 26 Fernando Orejas (UPC)
- 27 Xavier Pueyo (UdG)
- 28 Casiano Rodríguez (ULL)
- 29 Mateo Valero (UPC)



Mètodes numèrics en enginyeria

- 30 Carles Ayora (CSIC/IJA)
- 31 Luis Castañer (UPC)
- 32 Xavier Oliver (UPC)
- 33 Álvaro Suárez (ULPGC)
- 34 Lluís Torner (UPC)



Modelització molecular

- 35 Carles Alemán i Sebastián Muñoz-Guerra (UPC)
- 36 Xavier Avilés (UAB)
- 37 Jordi Casanovas (UdL)
- 38 Carles Jaime (UAB)
- 39 Modesto Orozco (UB)
- 40 Leonardo Pardo (UAB)
- 41 Juan Jesús Pérez (UPC)
- 42 Miquel Pons (UB)
- 43 Ramon Pouplana (UB)
- 44 Ferran Sanz (UPF)



Química teòrica

- 45 Antoni Aguilar (UB)
- 46 Santiago Álvarez (UB)
- 47 Josep Maria Anglada (CSIC/CID)
- 48 Ramon Carbó (UdG)
- 49 Avelino Corma (CSIC)
- 50 Pere Maria Deyà (UIB)
- 51 Miquel Duran (UdG)
- 52 Francesc Illas (UB)
- 53 Agustí Lledós (UAB)
- 54 Josep Maria Lluch (UAB)
- 55 Francesc Muñoz (UIB)
- 56 Juan José Novoa (UB)
- 57 Antoni Oliva (UAB)
- 58 Santiago Olivella (UB)
- 59 Miquel Àngel Pericàs (UB)
- 60 Josep Manel Ricart (URV)
- 61 Josep Maria Saà (UIB)
- 62 Francesc Sagués (UB)
- 63 Eudald Vilaseca (UB)

Presentació

JOCS 99

La JOCS'99 és un fòrum biennal, coorganitzat pel CESCA i el CEPBA, on es presenten l'estat i els reptes de les diverses àrees de recerca que usen les tecnologies de computació d'alt rendiment i es debaten els serveis que ambdós centres ofereixen tant a la comunitat científicotècnica com a les empreses del país.

Enguany hem donat continuïtat a la línia que vam iniciar a l'anterior Jornada de l'any 1997: a la conferència inaugural del Sr. Juan Soto sobre la innovació tecnològica en la nova Societat de la Informació seguiran dues presentacions de l'estat i els reptes en les àrees de la física i de la informàtica, de la mà dels Srs. Jordi Isern i Mateo Valero, respectivament. El Sr. Oriol Puig ens parlarà de les necessitats actuals i futures de supercomputació per al Servei de Meteorologia de Catalunya. Per acabar, el Sr. Modesto Orozco moderarà una taula rodona sobre la modelització molecular en el disseny de fàrmacs.

També repetim l'experiència de fa dos anys de no fer presentacions específiques dels projectes de recerca que s'estan desenvolupant en el maquinari d'ambdós centres i de publicar aquesta edició especial del TERAFLOR amb una descripció de 53 d'aquests projectes, agrupats en sis àrees: astrofísica, meteorologia i clima, física, informàtica, mètodes numèrics en enginyeria, modelització molecular i química teòrica.

Per cada projecte es proporciona el títol, el cap, els integrants i les publicacions més rellevants, i es descriuen breument els objectius i el mètode computacional usat. A més, enguany s'hi ha incorporat el nombre total d'hores usades per màquina des del 1996, o des de l'inici del projecte si aquest és posterior, fins al passat 31 de juliol.

Durant aquest període, els projectes de química teòrica han consumit més de la meitat dels nostres recursos computacionals, un 54% exactament. Els de modelització molecular, un 15%. Els d'informàtica, un 12%. Els de física, un 8% — que pujarien fins a un 14% si s'hi incorporessin els d'astrofísica, meteorologia i clima—. I els de mètodes numèrics, el 5%. A la contraportada hi trobareu la relació dels 10 projectes de més consum.

Esperem que, un any més, aquest debat ens sigui útil per millorar els nostres serveis cap a la comunitat científicotècnica de Catalunya.

En nom de la comissió organitzadora,



Miquel Huguet, Ph.D.

La simulació numèrica en el camp de la Física i el paper de la supercomputació

Jordi Isern

Institut d'Estudis Espacials de Catalunya (IEEC)

Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC)

Durant molts anys, des del moment de la seva invenció, els ordinadors han ocupat un lloc molt important i decisiu en el camp de la física. Dos exemples: la resolució de tota mena d'equacions i el tractament de bases de dades. Molts problemes considerats intractables durant molts anys s'han resolt quan les millores de la potència de càlcul han permès trencar les barreres numèriques que ho impediën. La dinàmica de fluids ofereix un bon exemple d'aquesta situació. Els fonaments d'aquesta disciplina es van posar molt aviat, però els problemes importants no es van començar a resoldre fins que es va poder disposar de la potència de càlcul ade-

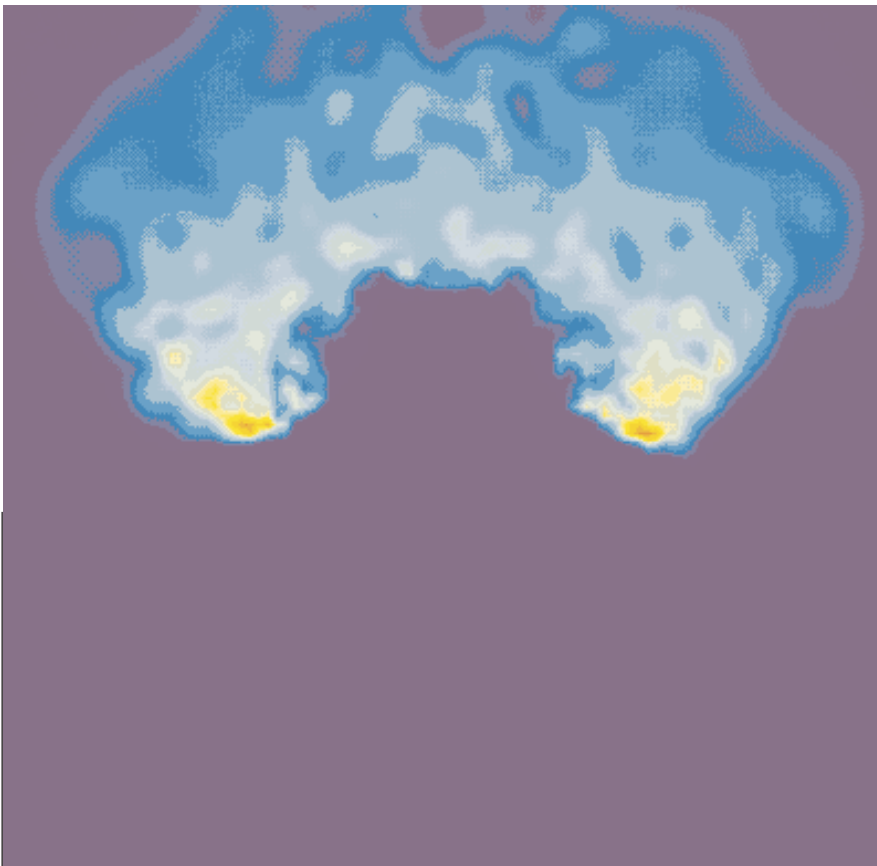
quada. Tot i la importància del paper jugat pels ordinadors, sovint aquests només han estat considerats com a instruments auxiliars i no com uns dels pilars de la recerca moderna.

La ciència té per objectiu descobrir quins són els conceptes essencials que hi ha darrera cada fenomen, eliminar les complicacions innecessàries i donar explicacions convinents, elegants i predictives, és a dir, extrapolables a altres situacions. Aquests objectius s'assoleïxen mitjançant l'experimentació (reproducció repetible d'un fenomen sota condicions controlades) i la formalització matemàtica. Però el mètode experimental no es pot aplicar en el cas de fenòmens amb escales de

temps i de longitud múltiples ja que no són reproduïbles en condicions de laboratori. El problema dels N cossos o l'estudi de la propagació de les fractures en els sòlids en són exemples típics. En aquests casos, els ordinadors, a través de la simulació numèrica, transcendeïxen el paper auxiliar i passen a ésser una eina fonamental ja que converteïxen la pròpia simulació en un objecte de laboratori sobre el qual es pot experimentar.

De fet, aquest enfocament ja fa temps que es fa servir a ciències de la natura com l'astrofísica o la geofísica. En aquest cas, els objectes d'estudi tenen unes escales de temps tan llargues (per exemple milers de milions d'anys en el cas de les estrelles) que cal substituir l'experimentació per l'observació de molts objectes (o fenòmens) similars amb la finalitat de trobar regularitats indicatives de l'existència de lleis més profundes i generals. Per aquest motiu, la simulació numèrica ha ocupat des de sempre un lloc fonamental en aquestes disciplines.

És important assenyalar en aquest punt que el simple fet de reproduir numèricament un fenomen a partir de primers principis no implica que se'n conegui la naturalesa, sinó que cal integrar les simulacions al procés d'experimentació/observació i formalització matemàtica de manera que al final es pugui materialitzar en una teoria que doni sentit a les dades i permeti fer prediccions.



Propagació d'una detonació termonuclear a l'embolcall d'heli d'una estrella nana blanca (Bravo & García-Senz 1999).

L'informe Langer destaca la importància que en el futur jugarà la supercomputació per al progrés i els reptes tecnològics de la Humanitat

Els problemes que es podran tractar d'aquesta manera dependran de la potència dels ordinadors. Segons l'informe Langer de la NSF/DOE (Estats Units), l'any 2003 es disposarà com a mínim d'una potència de 40 teraflops. A títol d'exemple, la potència de la màquina que va ocupar la posició número u de la llista TOP500 és de 2,12 teraflops (una INTEL ASCI Red amb 9.472 processadors del Sandia National Laboratories) mentre que la potència actual del CESCÀ és d'aproximadament 0,07 teraflops. La tecnologia actual permet arribar a aquestes potències i els problemes que es podran resoldre s'ho valen. L'informe Langer també reconeix la importància que en el futur pot jugar la supercomputació per al progrés del coneixement i la resolució dels reptes tecnològics que té plantejats la Humanitat i recomana fer un esforç addicional en aquest terreny.

Superfície d'isoconcentració de vapor d'aigua obtinguda amb les estacions GPS de l'Observatori d'Onsala el 24 d'agost de 1998 (Flores et al. 1999).

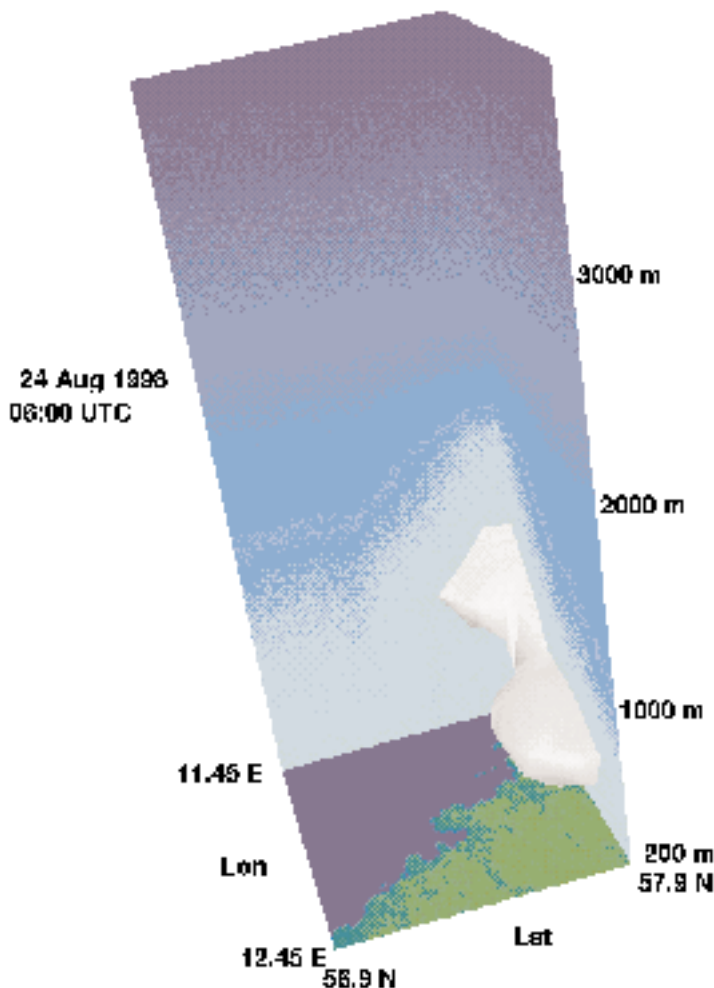
A títol d'il·lustració es poden assenyalar els següents (evidentment la llista no és exhaustiva):

1. Problemes on els principis físics són prou ben coneguts però que la seva solució demana potències de càlcul molt elevades:
 - Models meteorològics i canvi climàtic
 - Combustió
2. Problemes on els principis no són prou ben coneguts per fer simulacions directes:
 - Estructura dels materials
 - Predicció de terratrèmols

3. Problemes fonamentals on les noves generacions d'ordinadors introduiran canvis fonamentals:

- Teories d'aforament (*gauge*) a física de partícules
- Origen de l'estructura de l'Univers

La llista de projectes actualment en curs en el CESCÀ mostra una activitat molt notable en els camps esmentats anteriorment gràcies a una bona inversió en nou maquinari i gràcies a l'existència de grups amb talent i capacitat per competir a escala mundial. La qüestió que cal plantejar-se és si es podrà seguir aquest ritme. Per això caldrà invertir en màquines cada vegada més potents i crear les condicions necessàries per enrolar nous talents a les files de la supercomputació i garantir així el relleu generacional tant del maquinari com dels investigadors. ■



Computadors per al proper mil·lenni

Mateo Valero

Director del C⁴

Un processador actual és capaç d'executar centenars de milions d'instruccions per segon. Les tècniques que usa l'arquitecte de computadors per aconseguir aquestes velocitats de càlcul són diverses. Les dues bàsiques són la segmentació i el paral·lelisme. Des dels primers dissenys, es va introduir la idea desenvolupada per Henry Ford per al disseny de cotxes de dividir l'execució de cada instrucció de llenguatge màquina (equivalent a dissenyar un cotxe) en un seguit d'etapes de manera que cada etapa tenia un maquinari específic que s'encarregava d'executar part de la instrucció. Així doncs, en un moment concret, es podrien estar executant, teòricament, tantes instruccions com etapes d'un *pipeline* i, d'aquesta manera, se superava el model inicial de computador tipus Von Neumann que no permetia començar a executar una instrucció fins que no acabava l'anterior. La freqüència de rellotge o temps de cicle d'un processador és la velocitat a què poden treballar aquestes etapes, és a dir, la velocitat a què la UCP pot enviar instruccions per a executar. Per aconseguir la màxima velocitat es requereix que el temps de cada etapa sigui el mateix i que cada etapa no pari de treballar. Els objectius associats a aquestes execucions en cadena (cotxes) i segmentades (instruccions) són fàcils d'aconseguir en el primer cas i impossibles d'assolir en el segon.

Les instruccions, entre elles, tenen dependències de control i de dades. Les de dades passen perquè és bastant normal que una instrucció tingui com a dades d'entrada resultats que produeixen d'altres instruccions anteriors del programa i que, per tant, no es poden executar fins que no acabin les que produeixen les seves dades d'entrada. Un exemple típic d'aquest ti-

pus de dependències el constitueixen les instruccions que carreguen dades de la memòria en registres. Si la dada es troba en un nivell de jerarquia no pròxim al processador, les instruccions que necessiten aquesta dada hauran d'esperar bastants cicles.

D'altra banda, hi ha instruccions de control que indiquen quines instruccions seran les següents que s'executaran després d'elles. En la majoria de programes no numèrics, hi ha una ins-

xí, l'efecte negatiu de totes les dependències anteriors fa que, en la realitat, executin entre 0,5 i 1,5 instruccions per cicle.

L'arquitecte de computadors orienta gran part de la seva investigació a tractar de reduir l'efecte negatiu d'aquestes dependències. Aconseguir-ho no és gens fàcil. Pel que fa a les dependències de control, cal tenir en compte que si un processador té set etapes i pot llançar quatre instruccions per cicle de processador, el nombre mínim d'instruccions que podrien estar a mig executar és superior a 28. Entre aquestes, n'hi haurà entre quatre i cinc que són de control o salt, per la qual cosa pot ser que estem executant treball inútil. Per minimitzar aquest efecte negatiu dels salts, l'arquitecte de computadors ha proposat mecanismes que prediuen el resultat de les instruccions de salt de manera que el processador pot continuar executant les instruccions que segueixen als salts sense esperar a conèixer el resultat. Aquesta execució és especulativa de manera que si la predicció ha estat incorrecta, s'haurà de tornar a aquest punt eliminant el que estava fet. La predicció es pot fer mitjançant col·laboració entre el compilador i un maquinari que aprèn de salts anteriors i especula sobre el resultat d'execucions posteriors. Les tècniques actuals permeten de manera correcta predir entre el 90% i el 95% de les instruccions de salt.

Pel que fa a la jerarquia de memòria, s'intenta que les instruccions i les dades que necessita el processador en cada moment estiguin en el primer nivell de la memòria *cache*, de manera que siguin accedides en un cicle. Cal tenir en compte que els processadors actuals permeten l'accés als registres i primer nivell de la memòria *cache* en un cicle de processador, que un segon

**D'aquí a 15 anys
s'arribarà a una tecnologia de fabricació de
0,05 micres que
permetrà construir
xips de més de 1.000
milions de transistors**

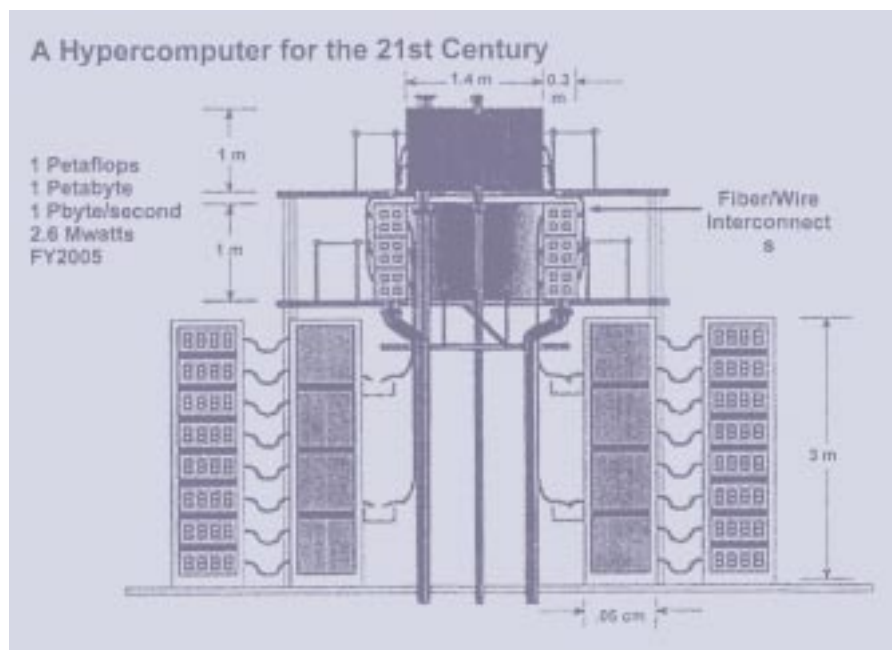
truïció de salt cada cinc o sis instruccions d'un programa. Aquestes instruccions de control són un autèntic fre a l'alta velocitat.

Els primers computadors segmentats de fa 40 anys, podien llançar a executar una instrucció cada cicle. Amb tot, les dependències anteriors feien que, de mitjana, s'executés cada instrucció cada quatre o cinc cicles. En l'actualitat, els processadors estan preparats per poder llançar a executar fins a quatre instruccions per cicle. Tot i ai-

nivell de memòria *cache* necessita entre 5 i 10 cicles, i que una memòria principal requereix entre 75 i 100 cicles. Així doncs, si la instrucció que necessita el processador en el següent cicle està en la memòria principal, el processador està quasi 100 cicles sense fer res. Aquests números seran més negatius en el futur. Per minimitzar l'efecte de la jerarquia de memòria, s'investiguen tècniques de programari i maquinari que fan *precàrrega* d'instruccions i dades i que gestionen millor les transferències d'informació entre els diferents nivells de la jerarquia de memòria.

Finalment estan les dependències de dades. Es pot predir el resultat d'un percentatge molt alt de les instruccions (superior al 50%), de manera que es poden executar també de manera especulativa les instruccions que depenen d'elles. Com passa amb els salts, si després es comprova que la predicció ha estat errònia, s'ha de tornar a començar a partir d'aquest punt. Aquestes tècniques són molt recents i encara no hi ha processadors que les incorporin.

La tecnologia ha permès durant els últims 35 anys (lleï de Gordon Moore) duplicar el nombre de transistors que es poden integrar per unitat de superfície. D'altra banda, com estan els transistors més junts, el cicle de rellotge pot ser més ràpid. Com a exemple: el primer microprocessador, Intel-4004, del 1971, tenia 2.300 transistors, anava a 100 KHz, estava dissenyat amb tecnologia de 10 micres i executava una instrucció cada 10 cicles. Actualment, els xips tenen gairebé 100 milions de transistors, van a una freqüència de rellotge de quasi 1 GHz, estan dissenyats amb tecnologia de 0,18 micres, estan preparats per llançar a executar quatre instruccions per cicle i



executen en la realitat entre 0,5 i 1,5 instruccions per cicle depenent del programa.

Quin serà el futur d'aquests processadors? La ISA (Industries Semiconductor Association) fa previsions de la tecnologia futura i en la darrera predicció, de l'any passat, avança que la llei de Gordon Moore continuarà com a mínim fins al 2012. No hi ha prediccions per a més endavant. Sembla que la tendència dels darrers 35 anys pot durar-ne 15 més, però no gaires més. En aquesta data s'arribarà a una tecnologia de fabricació de 0,05 micres que permetrà construir xips de més de 1.000 milions de transistors. La freqüència de rellotge d'aquests processadors serà de 6 GHz. A nivell d'arquitectura, les investigacions s'orienten a dissenyar processadors que puguin llançar a executar fins a 16 instruccions per cicle i que n'executen realment 10. Aquest objectiu serà difícil d'assolir. Tot i així, la tecnologia d'aquí a 12 anys

permetrà que un xip contingui fins a vuit processadors de manera que la velocitat màxima dels xips serà superior a 200 Gflop/s (el doble de la potència conjunta de totes les màquines actuals del CESCA i el CEPBA).

Fins ara s'han dissenyat processadors orientats a executar eficientment aplicacions numèriques o de propòsit general. Això és perquè aquestes aplicacions eren les més usades. Aquesta tendència està canviant ja que ara, i més en el futur, les aplicacions multimèdia i comercials seran les més usades. Aquesta evidència està fent que els fabricants de xips orientin cada cop més els seus dissenys a executar eficientment aquestes aplicacions.

Les previsions de la ISA s'acompliran, ja que l'associació sempre ha estat bastant conservadora en les seves prediccions. Tot i així, a partir d'aquest punt sembla molt difícil reduir la mida dels transistors i de les connexions entre ells. Amb 0,05 micres de

	1997	1997	2001	2003	2006	2009	2012
Tec.DRAM (nm)	250	180	150	130	100	70	50
Local clock (MHz)	750	1250	1500	2100	3500	6000	10000
DRAM-size nm²	280	400	445	560	790	1120	1580
Bits/chip DRAM	256M	1G		4G	16G	64G	256G
CHIP-size nm²	300	340	385	430	520	620	750
Trts/chip MPU	11M	21M	40M	76M	200M	520M	1.4G
Wafer-size mm	200	300	300	300	300	450	450
Cost fabrication	1.5B\$				5B\$		

Prediccions de la ISA (Industries Semiconductor Association) per als propers 12 anys. Les files indiquen la dimensió de la tecnologia, la freqüència en MHz de rellotge intern, la mida del xip en mm², el nombre de bits que tindran les memòries DRAM, la mida del xip per dissenyar processadors, el nombre de transistors per xip de processador, la mida del buffer i la despesa de les fàbriques de xips en milers de milions de dòlars.

separació començaran a fer-se palesos un seguit de fenòmens quàntics que poden fer impossible l'avenç vers la miniaturització. A aquestes distàncies i menors, s'espera que la mecànica quàntica prengui el relleu de l'evolució i permeti el disseny de processadors i memòries amb unes capacitats difícils d'imaginar avui dia. Tot i així, no s'espera que això passi abans de 25 anys. Els computadors quàntics són un tema d'investigació molt interessant. Fins ara s'han pogut executar eficientment algorismes com ara trencar codis de seguretat o transmetre a alta velocitat. S'espera que en poc temps es podran dissenyar dispositius que permetin memoritzar informació en un espai

1.000 vegades inferior al que es necessita actualment. Així, tot i que hi ha dubtes raonables, la computació quàntica segurament prendrà el relleu de la computació clàssica actual.

Un altre camp d'interès el formen els computadors basats en les propietats de l'ADN. Les seqüències d'ADN permeten codificar informació i realitzar operacions sobre ella. Fins ara, s'han resolt problemes com el del viatjant de comerç que en computadors convencionals necessiten gran quantitat de temps. El potencial d'aquestes tècniques està per descobrir. Podríem dir que l'estat actual de la computació quàntica i de la computació amb ADN és similar al que es trobaven fa dos segles les màquines mecàniques que van ser pioneres dels computadors actuals.

Abans hem comentat que sembla existir una data de caducitat per a la llei de Gordon Moore, establerta el 1965. Investigacions recents indiquen que la minitutzació dels circuits actuals continuarà durant algun temps més, potser fins al 2020. Mentrestant, no hem d'oblidar que l'altra tècnica que usa l'arquitecte de computadors per augmentar la velocitat de càlcul dels computadors és el paral·lelisme. A

nivel pràctic es redueix el temps d'execució dels programes si s'aconsegueix que diversos processadors treballin i col·laborin en l'execució del mateix programa. Per resoldre problemes concrets s'han dissenyat sistemes que contenen fins a 10.000 processadors que col·laboren en l'execució d'un mateix problema. Aquestes màquines han aconseguit superar la velocitat del Tflop/s executant simulacions de codis d'explosions nuclears. Aquesta tendència de la velocitat més alta continua dins dels programa americà del Petaflop/s. Per multiplicar per 1.000 la velocitat de les màquines que actualment són més ràpides es necessita desenvolupar noves tecnologies tant de maquinari com de programari. Pel que fa a maquinari, les propostes actuals es basen en l'ús de semiconductors a baixes temperatures per dissenyar les CPU (permeten un cicle de rellotge 100 vegades més ràpid), en tecnologia basada en la CMOS actual per dissenyar la part de la memòria, i en tecnologia òptica per connectar els diferents mòduls de la màquina. La màquina de Pflop/s constitueix un repte per als 10 propers anys, usant tecnologies més o menys conegudes. ■

Necessitats actuals i perspectives futures de computació del Servei de Meteorologia de Catalunya

Oriol Puig

Subdirector general de Qualitat de l'Aire i Meteorologia,
Generalitat de Catalunya

Computació i predicció meteorològica

La predicció meteorològica ha estat estretament vinculada a la computació d'altres prestacions des que els primers ordinadors digitals van estar disponibles. Durant els anys 20 els treballs teòrics del britànic Richardson van posar la base del que actualment es coneix com Predicció Numèrica del Temps. Va trigar 6 setmanes en realitzar els càlculs per fer un pronòstic de pressió en superfície a 6 hores i va estimar que caldrien 64.000 persones calculant contínuament per obtenir en un temps raonable pronòstics a 24 hores.

No va ser fins 1948 a Princeton quan von Neumann i Charney van realitzar el primer pronòstic meteorològic basat en el model barotròpic d'un sol nivell, una considerable simplificació de l'atmosfera, amb l'ordinador electrònic ENIAC. Va trigar unes 24 hores en generar el camp d'altura geopotencial i vorticitat a 500 hPa a 24 hores. Actualment el model barotròpic s'utilitza amb finalitats docents pels estudiants universitaris de meteorologia que el programen en un ordinador personal, essent el temps típic d'execució inferior als 10 minuts.

Des d'aquell primer capítol de la predicció numèrica meteorològica fa mig segle, a mesura que s'ha disposat de majors recursos de computació, els serveis meteorològics més avançats han anat perfeccionant els models de pronòstic incorporant representacions de l'atmosfera cada cop més complexes i realistes permetent assolir millors resultats. Actualment els pronòstics operatius a un o dos dies es realitzen amb una resolució de com a mínim uns 20 km i es basen en els resultats

de models globals de menor resolució a més llarg termini. Aquest concepte de model aniuat permet introduir parametritzacions físiques més sofisticades que les disponibles pels models globals, podent així representar fenòmens de mesoescala amb longituds característiques de l'ordre de 50 km.

Activitats i necessitats actuals

En aquest context, no és estrany que el Servei de Meteorologia de Catalunya, des de la seva refundació l'any 1996, hagi optat decididament per la predicció numèrica com una de les seves línies prioritàries de desenvolupament. L'SMC participa amb la Fundació Catalana per a la Recerca i la Universitat de Barcelona el projecte METEO, consistent en l'aplicació a Catalunya del


model numèric de mesoescala MASS (*Mesoscale Atmospheric Simulation System*) per obtenir pronòstics meteorològics d'elevada resolució temporal i espacial dos cops al dia, a les 0 i a les 12 T.U.

El model MASS és un sistema aniuat de pronòstic: primerament executa la predicció per l'àrea del SW d'Europa amb una resolució espacial de 55 km i un pas d'integració de 100 s fins a 36 hores des del moment d'inicialització i a continuació arrenca una segona simulació a 24 hores amb pas d'integració de 20 s i 15 km de resolució centrada a Catalunya que pren com a condicions de contorn la simulació anterior. Executat inicialment al Cray del CESSA, el MASS va portar-se a la fi de 1997 a l'IBM-SP2. Actualment triga unes 3 hores en realitzar un pronòstic complet d'alta resolució a 24 hores, requerint 115 Mbytes de RAM i usant en tot el procés 2 GB d'espai en disc.




La participació en el projecte METEO reporta nombrosos avantatges al Servei de Meteorologia de Catalunya. No tan sols permet accedir prioritàriament als resultats dels pronòstics calculats al Centre de Supercomputació de Catalunya sinó que, a més, s'han creat importants sinergies entre l'equip de desenvolupament del projecte METEO i l'SMC. Així, s'han desenvolupat nous productes a partir dels resultats numèrics del MASS com ara un sistema de predicció de boires, l'anàlisi de condicions previstes d'estabilitat per a la predicció de calamarsa, l'estudi de les condicions de propagació per radars meteorològics o el sistema numèric de predicció d'onatge encarregat al Laboratori d'Enginyeria Marítima de la Universitat Politècnica de Catalunya.

Altres àmbits de l'activitat de l'SMC requereixen també disposar d'importants recursos informàtics i de comunicacions, encara que menys càrrega de càlcul que en el cas del projecte METEO. Per la seva tasca operativa l'SMC utilitza d'una banda els sistemes d'observació de superfície, formats per una xarxa de cinquanta-una estacions meteorològiques automàtiques connectades en temps real via satèl·lit, l'estació de radiosondatge-GPS i els sistemes de teledetecció (un receptor d'alta resolució de satèl·lits polars NOAA, un receptor de senyal digital d'alta resolució del satèl·lit Meteosat i el terminal del radar meteorològic de la Universitat de Barcelona ubicat a Vallirana. En els darrers dos anys s'han adquirit cinc estacions de treball Unix per operar i gestionar les observacions de tots aquests sistemes. Les comunicacions bàsiques inclouen línies VSAT de 14400 bauds, 3 línies telefòniques de dades estàndard, 2 línies de 64 K per a la connexió TCP/IP amb Internet i l'enllaç de 2 Mbits amb el radar de Vallirana.



La predicció meteorològica ha estat estretament vinculada a la computació d'altres prestacions des de que els primers ordinadors digitals van estar disponibles.



Per tal d'integrar les observacions de les diferents plataformes així com els diversos productes de pronòstic de diferents models, s'ha desenvolupat un sistema d'ingestió, integració i visualització automàtica d'informació meteorològica (SIIVIM). Aquest sistema facilita enormement les tasques de vigilància i predicció de l'SMC, permetent mostrar en un sola pantalla en una mateixa projecció geogràfica i amb la mateixa base de temps diversos productes d'observació i pronòstic, actualitzant-se contínuament de forma automàtica.

L'elaboració dels productes bàsics de pronòstic (3 butlletins diaris,

productes específics per a TV, premsa i altres usuaris especialitzats) així com les respostes de sol·licituds d'informació meteorològica (unes 1.500 anuals) i resta d'informes es realitza sobre un parc de 16 ordinadors personals. En el darrer any la secció de pronòstic ha renovat completament els programaris de generació de productes, automatitzant-se les tasques programables i augmentant la productivitat en un 40%.

Necessitats futures

Respecte al futur cal dir que el projecte METEO es beneficiaria enormement de disposar de processadors més ràpids. El codi del MASS no està optimitzat per a la paral·lelització i per aquest motiu, si bé sí que millora lleugerament en executar-se en diverses CPU no aprofita tot el potencial de sistemes de processament distribuït com l'IBM SP-2. La implementació d'una versió operativa més sofisticada no hidrostàtica del model requeriria un augment substancial del rendiment del processador (al voltant del 90%). La utilització de tècniques d'assimilació de dades més sofisticades que les actuals per tal d'aprofitar observacions de satèl·lit i radar disponibles per l'SMC requeriria un augment d'entre el 20 i el 40% de CPU.

Pel que fa als recursos propis, la implantació del SIIVIM a la secció de pronòstic, la generació de nous productes, la creació d'una nova base de dades, l'adquisició del nou radar meteorològic i la implementació de sistemes redundants a tots els sistemes crítics de l'SMC fan preveure un creixement d'un 50% dels recursos actuals durant els propers 2 anys, migrar la xarxa interna de 10 a 100 Mbits així com triplicar la capacitat de comunicacions amb l'exterior. ■

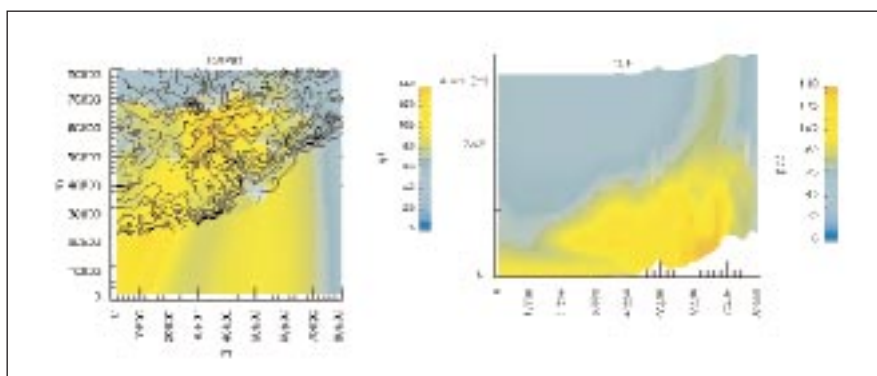


Modelització de la contaminació atmosfèrica mitjançant models meteorològics de mesoescala i de dispersió fotoquímica

“La simulació del comportament de l’atmosfera mitjançant models de pronòstic meteorològic i de dispersió de contaminants és un instrument fonamental per a l’estudi de les interaccions terra-mar-atmosfera”

El projecte que desenvolupa el nostre grup usa models numèrics que requereixen elevats recursos computacionals per a la simulació de la situació atmosfèrica (el vent, la temperatura, la pressió) donades unes condicions inicials. Els resultats del model meteorològic s’introdueixen juntament amb un inventari d’emissions per a l’àrea d’estudi en un model de dispersió fotoquímica per obtenir l’evolució espacial i temporal de la concentració dels diferents contaminants considerats en l’inventari, així com l’evolució d’altres contaminants secundaris com, per exemple, l’ozó.

Després del treball desenvolupat durant anys anteriors amb el model meteorològic i la seva aplicació a l’àrea de Barcelona (que varen permetre estudiar les interaccions que es produei-



xen a la regió entre les circulacions de brisa i les originades per la seva complexa orografia), durant l’any passat s’ha simulat, mitjançant el model fotoquímic MARS, la dispersió de contaminants sobre l’àrea de Barcelona durant una situació típica d’estiu. Això ha permès veure l’efecte del transport per advecció i difusió en la formació d’O₃ per a les emissions locals durant les hores de més radiació solar. A més a més, s’ha apreciat la formació de nuclis d’ozó en altura per a les injeccions orogràfiques provocades per les serralades de la zona i per la cèl·lula circulatoria associada a la formació de la brisa.

Les imatges mostren la distribució horitzontal d’ozó a la primera capa del domini de simulació (10 metres sobre el terreny) i un tall vertical de la matei-

Resultats del model fotoquímic per l’O₃ (ppb) a les 16:00 (LST) sobre l’àrea de Barcelona en una situació meteorològica típica d’estiu.

xa (realitzat a X= 45000 sobre la imatge horitzontal). Les imatges corresponen a la situació simulada a les 16 hores. En aquesta hora l’entrada de la brisa des del mar provoca la penetració del plomall urbà generat sobre la ciutat de Barcelona cap a l’interior del domini, on el contacte del òxid de nitrogen d’origen antropogènic amb els compostos orgànics volàtils (COV) produïts per la vegetació en aquella zona provoquen la formació d’ozó. En el tall vertical s’aprecia la capa elevada producte de les injeccions orogràfiques comentades anteriorment. ■

Cap

Josep Maria Baldasano

Integrants

C. Soriano, I. Toll, R. Salvador i

H. Flores

Període

1991-2000

Hores usades

Cray Y-MP: 1.199 h

IBM SP2: 3.831 h

PUBLICACIONS

- “On the Application of Meteorological Models and Lidar Techniques for Air Quality Studies at a Regional Scale”. In: *Air Pollution Modeling and its Application XII*, (Ed. Gryning, S-E. and Chaumeliac, N.). Plenum Press, pp 591-600. (1997).
- “Seasonal Variation of the Atmospheric Circulatory Patterns in the Barcelona Area: Numerical Simulation of Typical Wintertime

- and Summertime Situations”. Second Urban Environment Symposium. American Meteorological Society, pp. 55-58. (1998).
- “Photochemical Modeling of the Barcelona Area under Weak Pressure Synoptic Summer Conditions”. International Conference on Air Pollution VII. San Francisco, 27-29 July (1999).

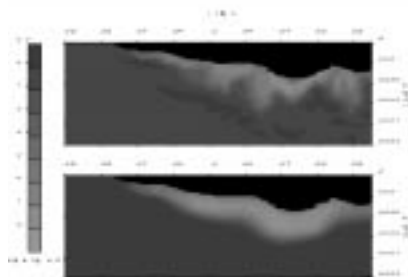
- “Study of the Circulatory Patterns of Air Pollutants over the Barcelona Air Basin in a Summer Time Situation Using Lidar and Numerical Approaches”. Submitted to *Boundary-Layer Meteorology* (1998).
- “Photochemical Modeling of the Barcelona Area with highly Disaggregated Anthropogenic and Biogenic Emissions”. Submitted to *Atmospheric Environment* (1999).

Aplicació del model PROMETEO a l'estudi de les brises i la dispersió de contaminants passius a la costa catalana

“La incertesa en els resultats d'un model meteorològic es deu, en bona part, a la sensibilitat que aquest presenta respecte la descripció que es fa del terreny subjacent o la inicialització dels diversos camps”

El model numèric meteorològic de mesoscala PROMETEO va ser desenvolupat fa pocs anys a la Universitat Politècnica de Catalunya. Com la majoria de models meteorològics, el model resol el sistema no lineal d'equacions diferencials que descriuen la dinàmica i termodinàmica de l'aire. Aquest model utilitza una representació per diferències finites, combinant sistemes explícits o implícits depenent dels fenòmens concrets que es tractin (advecció, difusió, etc.) A diferència dels models meteorològics utilitzats en la predicció del temps, aquest no fa tant d'èmfasi en aspectes com la precipitació, mentre que enfoca el seu interès cap al vent i la turbulència en la capa fronterera atmosfèrica, on tenen lloc els principals fenòmens associats a la contaminació.

El model va ser aplicat originalment per a simular les brises de terramar a l'àrea de Barcelona, en un dia característic d'estiu. Més endavant, es va afegir al model una opció per a simular la dispersió d'un contaminant passiu. Aquesta opció es va utilitzar per simular el comportament del monòxid de carboni emès pel tràfic de vehicles en la mateixa àrea. Com a resultat interessant, es va trobar que



Energia cinètica turbulenta sobre una topografia de la costa mediterrània en un dia d'estiu. S'observa la diferència en els valors d'aquesta, i en l'estructura de la capa turbulenta, quan se simula utilitzant un pas de xarxa de 4 km (amunt) o de tan sols 1 km (a sota).

les circulacions associades a la brisa creen unes capes elevades de contaminants que poden retornar en superfície en el cicle diari següent.

En el present projecte, es tracta de dur a terme més recerca i aprofundir en la utilització del model PROMETEO o d'altres models de característiques similars (RAMS, etc.) En concret, l'objectiu plantejat en aquest moment és el de dur a terme un estudi de la sensibilitat dels *outputs* del model a canvis en els *inputs*. En particular, es pretén investigar l'efecte de la resolució i la descripció de la topografia i els usos del sòl, tenint en compte que el terreny, com a límit físic a la circulació de l'aire, és el principal motiu de la complexitat de les circulacions que apareixen en la mesoescala. En aquest sentit, s'han obtingut alguns resultats que demostren la importància d'esco-

llir correctament la malla que descriu l'orografia. També es vol investigar l'efecte que tenen sobre els resultats del model petits canvis en les dades meteorològiques inicials. El model té com a dades bàsiques un valor del vent d'origen sinòptic, un perfil vertical de temperatures, i la temperatura de l'aigua del mar. Es tractarà d'associar a aquestes dades uns errors o indeterminacions, i veure com es propaguen en els resultats. ■

Cap

Josep Calbó

Integrants

R. Salvador

Període

1997-1999

Hores usades

IBM SP2: 120 h

PUBLICACIONS

- “Horizontal Rid Size Selection and its Influence on a Mesoscale Model Simulation,” *Journal of Applied Meteorology*, 38, 9, p.1311-1329, 1999.
- “PROMETEO: an Hydrostatic Mesoscale Model Applied to the Simulation of Land-Sea Breeze in the Barcelona Area,” *Environmental Software*, vol. 10, no.3, 1995, p. 139-155.
- “Modelling the Dispersion of CO over

Barcelona with the Mesoscale Model PROMETEO,” in *Urban Pollution, Computational Mechanics Publications*, N. Moussiopoulos et al. eds., 1995, p. 25-32.

- “Importance of Atmospheric Processes in the Urban Air Quality: the Case of Barcelona,” in *Urban Air Pollution, Volume 2, Computational Mechanics Publications*, H. Power and N. Moussiopoulos, eds., 1995, p. 41-68.

- “Dispersión de contaminantes atmosféricos: Modelos meteorológicos,” *Mundo Científico*, no. 149, 1994, p. 724-733.

- “Sensitivity Analysis of Urban Photochemical Smog by Using a Reduced Version of an Air Quality Model”, *Air Pollution Modelling and its Application XII*, S.E. Gryning and E. Batchvarova (editores), Plenum Press, New York, 1999.

Projecte Meteo2000

“El model MASS ha esdevingut una eina molt important per als professionals de la meteorologia”

El projecte que es porta a terme és fruit d'un conveni entre la Fundació Catalana per a la Recerca, el Servei de Meteorologia de Catalunya del Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya i el Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona. El seu principal objectiu és l'obtenció de pronòstics diaris de les principals variables meteorològiques (temperatura, pressió, humitat, nuvolositat, vent, pluja, etc.) amb gran resolució espacial i temporal per a Catalunya.

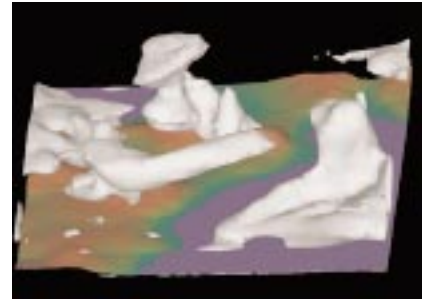
Per portar a terme les prediccions s'utilitza un model numèric de predicció del temps: el Mesoscale Atmospheric Simulation System (MASS), desenvolupat als Estats Units sota els auspicis de la NASA. Aquest model fou instal·lat al Cray del CESCA l'any 1994, on va ser millorat i adaptat a les característiques climàtiques i fisiogràfiques de Catalunya. Més endavant, a la fi del

1997, el model es va traslladar a l'IBM SP2, on corre en l'actualitat.

El model s'alimenta de dades meteorològiques convencionals de la xarxa meteorològica mundial en una àmplia regió que cobreix gran part d'Europa, i dels valors pronosticats, per a la mateixa regió, pel model de predicció a mitjà termini del National Center for Environmental Prediction (NCEM) dels Estats Units, que s'utilitzen com a condicions de contorn. També es fan servir les dades de la xarxa d'estacions meteorològiques i de l'estació de radiosondatge de Barcelona del Servei de Meteorologia de Catalunya.

El model corre dues vegades al dia, al migdia i a la mitja nit, i fa pronòstics a 36 hores. Gran part dels resultats numèrics obtinguts en les simulacions es difonen a través de la pàgina web InfoMet (<http://infomet.fcr.es>) en forma de mapes del temps. També es preparen productes més elaborats per a diverses entitats, com el Servei de Meteorologia de Catalunya, el port de Barcelona, i Televisió de Catalunya.

A més de les aplicacions operatives del model, amb el MASS s'estan fent tasques de recerca centrades a millorar les seves prestacions. D'una banda, s'està treballant en el perfeccionament de la representació física dels processos de convecció, cosa que es traduirà en una predicció més acurada de la precipitació. Per a finals d'any s'ha previst que algunes millores



Núvols convectius en diverses fases de desenvolupament simulats pel model MASS corresponents a l'episodi de pluges de primers de setembre de 1999.

s'hagin incorporat en la versió operativa del model. D'altra banda, també s'està treballant en la utilització de dades meteorològiques no convencionals (satèl·lit, radar meteorològic...) en la descripció de l'estat de l'atmosfera en un instant de temps determinat. El coneixement incomplet d'aquest estat inicial és, sovint, una de les causes de les desviacions dels pronòstics a curt termini obtinguts amb models meteorològics d'aquestes característiques. Aquest ha estat, precisament, el tema central de la nostra contribució en un projecte finançat per la Comissió Europea en els darrers dos anys, i que ara pretenem que tingui continuïtat dins del 5è programa marc a través d'una proposta que es troba actualment en fase d'avaluació. ■

Cap

Bernat Codina

Integrants

A. Aniento, J. Aymamí, A. Callado,

A. Sairouni i J. Vidal

Període

1997-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 4.478 h

IBM SP2: 3.837 h

SGL: 73 h

PUBLICACIONS

- 1997: "Prediction of a Mesoscale Convective System over Catalonia (Northeastern Spain) with a nested Numerical Model". *Meteorol. Atmos. Phys.*, 62, 9-22.
- 1997: "Operational Application of a Nested Numerical Model in Catalonia". Preprints. INM/WMO International Symposium on Cyclones and Hazardous Weather in the Mediterranean. Palma de Mallorca, April 14-17.

- 1996: "Real-Time Weather Forecast Using a Mesoscale Atmospheric Model". *Cray Users Group Proceedings*, 41, 4.
- 1995: MASS: "El model de predicció del temps de la Universitat de Barcelona". *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*. Volum XV, núm.1, 113-118. ISSN: 1130-4758.
- 1995: "Primeros resultados de la aplica-

ción de un modelo numérico de mesoescala en Cataluña". VIII Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica, 87. Madrid, 29 mayo-junio.

- "Influencia de la representación de la cobertura vegetal en la modelización numérica de mesoescala de ciertas situaciones meteorológicas". *Proceedings de la I Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica*, 1998.



Simulacions numèriques d'N cossos en la distribució a gran escala de l'Univers

“Simulacions i mapes de la distribució a gran escala de matèria en l'univers i la seva comparació amb la distribució a gran escala tal com s'observa en catàlegs angulars de galàxies llunyanes”

Un dels principals objectius de la cosmologia moderna consisteix a identificar l'origen de la distribució de densitat de fluctuacions responsable de l'estructura a gran escala que marquen les galàxies i els cúmuls de galàxies. Per això, cal entendre amb detall com evolucionen les fluctuacions de densitat que interaccionen gravitatoriament en un univers en expansió. Donat que la solució en el règim d'interès és altament no lineal (no pertorbativa), cal un tractament numèric mitjançant simulacions d'N-cossos.

En col·laboració amb el grup d'Oxford, hem realitzat diverses simulacions de diferents variants de model CDM (Cold Dark Matter) utilitzant P3M amb $N=126^3$ i $M=128^3$ en tres dimensions, amb una caixa de $L=400$ Mpc de costat (Davis et al., 1985, Baugh, Gaz-



tañaga i Efstathiou, 1995 i Gaztañaga i Baugh, 1995). Ara volem realitzar una altra sèrie de simulacions de resolució més gran per a estudiar detalls a menor escala i per a poder comparar resultats amb simulacions de diferent densitat. El nostre objectiu és aconseguir una densitat unes 10 vegades superior. Per això, reduïrem la mida de la caixa a $L=200$ Mpc o $L=250$ Mpc i augmentarem el nombre de partícules a $N=160^3$ en funció de les limitacions de memòria que tinguem a la pràctica. $N=126^3$ requereix 96 MB de memòria.

Com a recolzament als projectes teòrics i fenomenològics, el nostre grup està dissenyant una sèrie de catàlegs artificials amb propietats conegudes que

Comparació de projeccions d'àrea igual de mapes fets de catàlegs simulats amb el catàleg real APM Galaxy Catalogue (Maddox et al. 1990a,b,c). La densitat de la superfície de les galàxies està representada en una escala de gris i color. Les regions més denses són les més brillants i les més grogues. En cada mapa, s'ha usat el mateix nombre total de galàxies i la mateixa calibració en l'escala de grisos.

ens permetin estudiar els mètodes d'estimació que s'apliquen a les dades reals. Aquests catàlegs estan basats en simulacions d'N-cossos i també en models matemàtics. Amb ells podem estudiar amb detall els efectes de volum i nombre discret de partícules així com problemes observacionals, com errors, forats i manca de completitud en les dades.

Per tal com la gravetat és una força de llarg abast, es necessita un ampli rang dinàmic, i per tant un gran nombre de partícules N . La suma directa de la interacció per parells: partícula-partícula o (PP), requereix un nombre N^2 d'operacions, de tal manera que el seu ús queda limitat en la pràctica a 10^4 partícules.

Per obtenir una velocitat més gran s'utilitza el mètode partícula-reticle o *particle-mesh* (PM), pel qual la massa de les partícules s'assigna a un reticle fix per poder calcular el potencial gravitatori resolent l'equació de Poisson mitjançant una transformada de Fourier ràpida. Amb un reticle de M^3 punts el nombre d'operacions es redueix a: $10N+5M^3\log(2M^3)$

Per tenir una resolució espacial superior a la donada per la distància del reticle cal utilitzar una combinació d'ambdós mètodes. En el mètode partícula-partícula partícula-reticle, conegut com P3M, s'utilitza el reticle PM per calcular les forces de llarg abast i una suma directa PP per resoldre la interacció a curt abast (Efstathiou et al., 1985). ■

Cap

Emili Elizalde

Integrants

E. Gaztanaga, A. Romeo, J. Barriga i

P. Fosalba

Període

1995-2000

Hores usades

IBM SP2: 2.940 h

SGI: 911 h

PUBLICACIONS

- “A Comparison of the Evolution of the Density Field in Perturbation Theory and Numerical Simulations”, *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 274:1049 (1995).
- “Hierarchical Correlations in Models of Galaxy Clustering”, *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 273:L1 (1995).
- “Testing Ansatz for Quasi-Nonlinear Clustering”, *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 280:L37 (1996).
- “Reconstruction of Cosmological Density and Velocity Fields in the Lagrangian Zeldovich Approximation”, *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 285:793 (1997).
- “Bounds on Non-Gaussianity in the Variance from Small Scale CMB Observations”, *Mon. Not. R. astr. Soc.*, Lett., Letters, 295:L35 (1998).
- “The Space Density of Galaxy Peaks and the Linear Matter Power Spectrum”, *Astrophysical Journal*, 495:554 (1998).

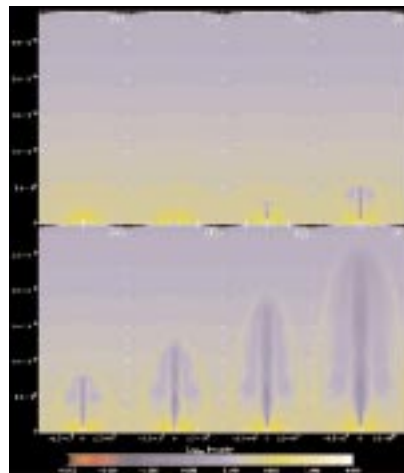


Fluids relativistes en astrofísica i física d'objectes compactes

“S’han fet simulacions hidrodinàmiques relativistes per revelar els misteris dels dolls supersònics altament col·limats que emergeixen dels nuclis de galàxies actives i poden estendre’s fins a un milió d’anys llum de distància de l’hipotètic forat negre supermassiu que actua de motor injector del plasma”

Dins del camp científic de l’astrofísica relativista, un dels eixos orientadors de la nostra activitat investigadora és el de la física d’objectes compactes (nanes blanques, estrelles de neutrons i forats negres). Les principals contribucions del grup tenen a veure amb les propietats, tant físiques com observacionals, de les estrelles de neutrons: a) anàlisi de les propietats macroscòpiques i observacionals d’estrelles de neutrons amb camps magnètics intensos i, b) estudi de les primeres etapes en l’evolució d’estrelles de neutrons acabades de formar pel col·lapse de l’estrella progenitora.

El segon eix orientador de la nostra activitat investigadora és el que s’ha anomenat fluids relativistes en astrofísica. S’estudien certs processos hidrodinàmics en què la matèria arriba a velocitats pròximes a la de la llum i/o evoluciona en presència d’un camp gravita-



Dolls relativistes en estrelles col·lapsants: Vuit mapes de contorns (en escala de colors) mostren la densitat de massa en repòs (escala logarítmica) corresponent a diferents instants de l’evolució. De dalt a baix i d’esquerra a dreta, els temps esmentats són: 0.00, 0.48, 0.96, 1.44, 1.91, 2.39, 2.87 i 3.35 segons. Les diferents magnituds (densitat i distàncies) estan expressades en unitats CGS. (M. A. Aloy, Tesi Doctoral, Universitat de València, 1999).

tori tan intens que l’esmentada evolució ha de ser descrita en el quadre de la teoria de la gravitació deguda a Einstein. Les principals contribucions s’inscriuen en els següents escenaris: 1) Dolls relativistes extragalàctics, associats a galàxies amb activitat nuclear γ , 2) acreció sobre un forat negre de Kerr.

Els objectius són els següents:

■ Anàlisi de la morfologia i dinàmica de dolls relativistes (galàctics i/o extragalàctics) incloent efectes tridimensionals (3D) per les pertorbacions no axi-simètriques del feix. Construcció de mapes teòrics d’emissió sincrotró.

■ Realitzar simulacions hidrodinàmiques multidimensionals de la formació d’erupcions de raigs gamma dins del model de supernova fallida.

■ Estudi de les propietats físiques i observacionals de les estrelles de neutrons magnetitzades (convecció, efecte Joule, ...). Dur a terme un estudi dos-dimensional de la distribució de temperatura efectiva, en l’atmosfera d’una estrella de neutrons magnètica, en funció de la temperatura interior i de l’angle amb el camp magnètic.

■ Estudiar el refredament d’una protoestrella de neutrons incorporant els últims avenços en l’anàlisi de les opacitats degudes a neutrins.

■ Estudiar la producció i propagació de neutrins en interacció amb el plasma que compon el material col·lapsant en una pre-supernova o en una estrella de neutrons.

Són precisament els dos primers objectius indicats en l’anterior relació els que estan exigint l’ús intensiu dels recursos informàtics del CESCA-CEP-BA.

Cap

Josep Maria Ibáñez

Integrants

J. M. Martí, J. A. Miralles, A. Pérez, M. A. Aloy, J. A. Pons, J. V. Romero, M. Sirena i L. Antón

Període

1995-1999

Hores usades

SGI: 34.665 h

PUBLICACIONS

- 1997: *Some Topics on General Relativity and Gravitational Radiation*. Editions Frontières.
- 1997: “Convection in the Surface Layers of Neutron Stars”, *Astrophysical Journal*, 480, 358-366.
- 1997: “Numerical General-Relativistic Hydrodynamics: A Local Characteristic

Approach”, *Astrophysical Journal*, 476, 221-233.

- 1997: “Morphology and Dynamics of Relativistic Jets”. *Astrophysical Journal*, 479, 151-163.

- 1997: “Hydrodynamical Models of Superluminal Sources”, *Astrophysical Journal (Letters)*, 482, L33-L36.

- 1997: “Relativistic Simulations of Superluminal Sources”, *Vistas in Astronomy*, 41, 79-85.

- 1997: “Hydrodynamical Models of Relativistic Jets” *Blazars, Black Holes and Jets*, eds: J. A. de Diego and M. Kidger. To appear in *Astrophysics and Space Science*.

Simulacions numèriques de formació de galàxies en diferents marcs cosmològics

“S’usen els superordinadors per a simular universos en els quals poder estudiar com es formen les galàxies i comparar-les amb les observades en l’Univers real”

S’ha desenvolupat un codi 3-D per simular l’evolució de perturbacions en la densitat d’un fluid multicomponent en un univers en expansió. El propòsit és modelitzar els processos que donaren lloc a la formació de les estructures que s’observen en l’Univers a partir de condicions inicials cosmològiques.

El codi es divideix en tres blocs:

■ **Mètode Particle-Mesh (PM)** per a la modelització de l’evolució gravitacional. (Solució de l’equació de Poisson a la xarxa).

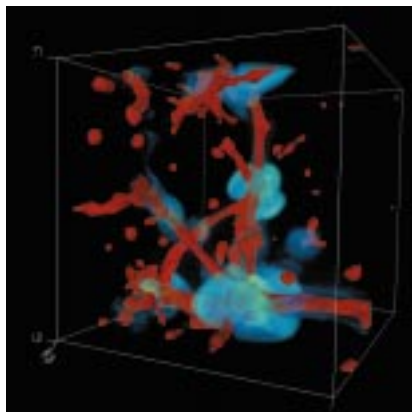
■ **Hidrodinàmica del gas.** Resol les equacions hidrodinàmiques a la xarxa euleriana tridimensional mitjançant el mètode de diferències finites PPM (Piecewise Parabolic Method) (Woodward and Colella, 1986).

■ **Processos radiatius i formació estel·lar.** Integra les equacions que descriuen els processos atòmics en el gas i la formació d’estrelles a partir d’ell. Això es fa en cada cel·la individualment.

El codi és altament paral·lelitzable en entorns amb memòria compartida.

Hem dedicat un gran esforç a optimitzar-lo per a l’arquitectura Origin 2000 de Silicon Graphics. En l’actualitat, el codi és capaç de córrer en paral·lel amb un grau de paral·lelisme del 90%-95%.

El codi està adaptat als diferents models cosmològics que són capaços d’explicar les observacions de què es disposa. En concret s’han modelitzat pels casos d’un univers el contingut en



massa del qual està dominat per matèria no lluminosa, no bariònica i no relativista. Aquest model es considera l’estàndard de la cosmologia, i tot i que pateix algunes deficiències, aquestes s’intenten superar amb variants, com el que es treballa en aquest cas, en què s’incorpora una constant cosmològica, capaç de resoldre algunes de les dificultats. Ambdós models es defineixen com CDM i LCDM, sense i amb constant cosmològica, respectivament.

En total s’han dut a terme més de 200 simulacions d’un volum d’univers de

Isocontorn de densitat del gas bariònic (color marró). Les estructures nebuloses que envolten les zones d’intersecció dels filaments de gas representen la temperatura i donen una idea dels fenòmens hidrodinàmics violents que està patint el gas. Es pot apreciar la formació d’ones de xoc generades per gas calent de l’interior de les zones denses. Aquesta simulació correspon a un univers dominat per matèria fosca freda, no bariònica i constant cosmològica no nul·la. La mida de la caixa simulada és de 15 milions d’anys-llum de costat. Les galàxies més massives d’aquesta simulació es localitzen en la intersecció dels filaments de matèria.

5 Mpc de costat (35 milions d’anys llum de costat). Aquest volum s’ha discretitzat en 128 cel·les per dimensió. La matèria fosca és representada per dos milions de partícules. Aquestes simulacions són actualment molt fàcils de realitzar amb la potència de l’Origin 2000. Necessiten solament 128 Mbytes de memòria i usant 8 processadors simultàniament, el temps de CPU que es requereix en cada pas de la simulació és de 12-15 segons. D’aquesta manera es poden dur a terme un nombre molt gran d’aquestes simulacions canviant els paràmetres del model cosmològic i del model d’interacció gas-estrelles per estudiar com canvien les propietats finals dels objectes (galàxies) simulades.

Per tal d’estudiar estadísticament les propietats d’aquests objectes i d’una millor comparació amb les observacions és necessari simular volum d’univers cada cop més gran, mantenint la resolució d’aquestes simulacions. Això ens obliga a usar cada cop més i més cel·les i partícules amb el consegüent augment dels recursos computacionals. En l’actualitat, estem portant a terme simulacions de volums d’univers de més de 30 Mpc de costat (100 milions d’anys-llum), cosa que implica usar més de 44 milions de cel·les i partícules. ■

Cap

Gustavo Yepes

Integrants

D. Elizondo i Y. Ascasibar

Període

1995-2002

Hores usades

SGI: 31.402 h.

PUBLICACIONS

- “Star Formation and Cosmological Simulations”, *Astrophysics and Spc. Science*, in press (1999).
- “Hydrodynamical Simulations of Galaxy Properties: Environmental Effects”, *New Astronomy*, vol 4, p. 101-132 (1999).
- “Self-Regulating Galaxy Formation as an Explanation for the Tully-Fisher Relation”. *The Astrophysical Journal*, vol 515, p. 525-541 (1999).
- “Cosmological Numerical Simulations”, *ASP Conference Series*, vol 126, p. 279-312 (1997).

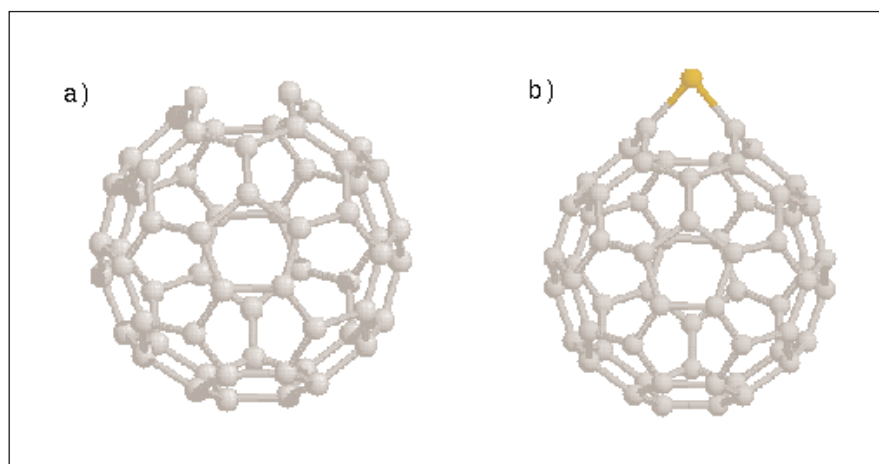


Estructura i propietats electròniques de fullerenes i agregats atòmics

“Els microagregats atòmics tenen propietats exòtiques que varien amb la grandària de l’agregat. Entre ells, els fullerenes donen lloc a una nova forma del carboni d’interès per a la química”

Els microagregats atòmics s’usen en la catàlisi química i és previsible que en el futur contribueixin a la disminució de la grandària dels components bàsics en la indústria microelectrònica i en les tecnologies de gravació magnètica. Els agregats de carboni de dimensions nanomètriques i amb estructura de pilota buida (fullerenes) o de nanotubs constitueixen una nova forma del Carboni.

Usant les facilitats de supercomputació del CESCA s’han estudiat l’estabilitat tèrmica d’aquests materials mitjançant simulacions usant la tècnica de la dinàmica molecular. Les interaccions entre àtoms es van simular amb potencials semiempírics desenvolupats per Tersoff, que inclouen interaccions a dos i tres cossos. El resultat més destacat és que quan s’escalfa el fullerè, aquest no fon a una fase líquida sinó que primer es trenquen alguns enllaços entre àtoms de carboni, cosa que obre “finestres” en l’estructura tancada del fullerè, i posteriorment s’evaporen els àtoms. Això contrasta amb el cas de microagregats metàl·lics, en els que sí que hi ha una fase líquida. Durant les simulacions també s’ha descobert un procés en etapes que pot facilitar les transicions entre fullerenes perfectes i aquells amb un defecte format per dos pentàgons adjacents.



Per entendre la interacció del C₆₀ amb una superfície de silici s’ha estudiat la interacció d’àtoms de silici amb els fullerenes. A temperatures baixes, l’àtom Si s’enllaça a un àtom de C, però roman fora de l’estructura del fullerè. A la temperatura de 1.500 K, l’àtom Si s’insereix en l’estructura del fullerè, però la seva localització particular (que pot ser substitucional o bé formar un pont entre dos àtoms de carboni) depèn del nombre d’àtoms en el fullerè original.

Per a l’estudi de les propietats òptiques de microagregats metàl·lics estem desenvolupant i aplicant nous mètodes per al càlcul de la resposta de sistemes amb un nombre finit d’e-

a. Geometria de l’isòmer del C₆₀ que s’obté quan es trenca un enllaç C-C en un fullerè, donant lloc a la formació d’una “finestra”.

b. Geometria del C₆₀ dopat amb un àtom de Si (bola més fosca); l’àtom de Si se situa formant un pont entre dos àtoms de C.

lectrons a un camp elèctric depenent del temps, basats en el formalisme del Funcional de la Densitat (DFT). Les aplicacions es concentren en microagregats de metalls simples i de metalls de transició, molècules amb carboni i metalcarbohedrens, que són microagregats de carboni i elements refractaris. ■

PUBLICACIONS

- “Thermal Road for Fullerene Annealing”, *Chemical Physics Letters*, vol. 273, p. 367 (1997).
- “Thermal Behaviour of Carbon Clusters and Small Fullerenes”, *Zeitschrift für Physik D*, vol. 40, p. 385 (1998).
- “Simulating the Thermal Stability and Phase Changes of Small Carbon Clusters and Fullerenes”, *European Physical Jour-*

nal D, vol. 6, p. 221 (1999).

- “Structural and Thermal Properties of Carbon Nanostructures: Fullerenes and Nanotubes”, *Fullerene Science and Technology* (to be published).
- “Dynamical and Thermal Behaviour of Fullerenes”, *Physics of Clusters*, Editor V. Lakhno, World Scientific, Singapore (to be published).

Cap

Julio A. Alonso

Integrants

A. Rubio, M. J. López, P. A. Marcos i L. M. Molina

Període

1995-2000

Hores usades

IBM SP2: 2.490 h

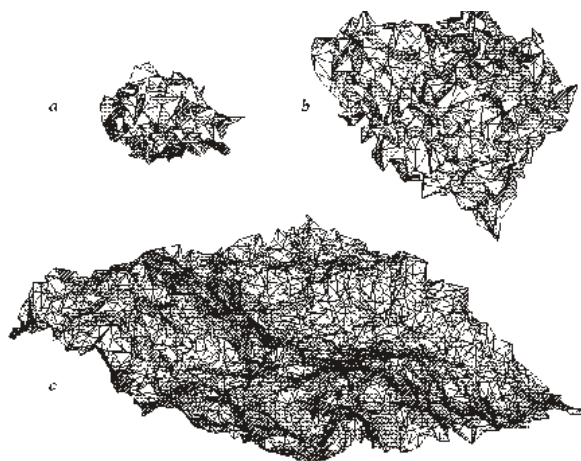
Cray Y-MP: 455 h

Aplicació del mètode Monte Carlo a superfícies

“El grup de renormalització Monte Carlo proporciona una eina sòlida per a determinar les propietats crítiques de sistemes complexos”

Les superfícies aleatòries són un domini fascinant de la mecànica estadística. Es presenten per tot arreu: dominis en transicions magnètiques, membranes lipídiques en sistemes biològics; fins i tot en la quantització de la gravitació bidimensional. El concepte sumar sobre totes les possibles superfícies aleatòries, necessari tant des d'un punt de vista mecanoestadístic (funció de partició), com mecanoquàntic (integració de camins de Feynman), no està suficientment ben definit des d'un punt de vista matemàtic, a diferència del que succeeix amb el problema equivalent per camins aleatoris (moviment brownià...).

En general, a més de presentar-se tota una sèrie de fenòmens nous (transició rugosa o *roughening*, transició *crumpling*, etc.), aquests presenten característiques poc universals (la física a llargues sembla dependre dels detalls dels models a molt curtes distàncies), en contraposició al que succeeix amb



Una superfície d'àrea fixa pot ocupar espais de dimensió diferent. La figura a) correspon a una fase on la superfície té dimensió fractal infinita; la figura b) una on la dimensió fractal és 2 (és per tant una superfície 'normal') i c) una superfície crítica on la dimensió fractal és 2,7. L'àrea intrínseca de la superfície és la mateixa en tots els casos.

els camins aleatoris. Naturalment, el grup de renormalització proporciona l'eina teòrica per a donar una formulació precisa al problema. En particular, la seva formulació numèrica anomenada MCRG (o Grup de Renormalització Monte Carlo).

És possible ara simular aquests tipus de sistemes a l'ordinador i mitjançant successius agrupaments de variables trobar-ne la teoria efectiva a molt llargues distàncies. Aquesta ve caracteritzada pel seu comportament al voltant d'un nombre finit de punts, singularitats topològiques del grup de renormalització que s'anomenen punts fixos.

S'han assajat diferents procediments per tal d'agrupar les variables del problema en valors efectius més i més macroscòpics. Una transformació a l'espai recíproc de moments ha estat especialment útil i ens ha permès de-

terminar per primera vegada la dimensionalitat efectiva, d_H , de les superfícies al seu punt fix no trivial. Naturalment no és $d_H = 2$, com podria pensar-se, sinó aproximadament 2,7; és a dir, les superfícies dites omplen un espai de 2,7 dimensions, anàlogament a com un camí brownià —unidimensional en principi— és capaç d'omplir una superfície —per tant, bidimensional—.

El mètode s'ha aplicat també a d'altres sistemes i, darrerament s'han estudiat les característiques de models on les superfícies s'obtenen com a parets dels dominis de sistemes magnètics d'Ising modificats. En aquest darrer cas s'ha obtingut també, resultats molt interessants, que suggereixen la presència d'un nou conjunt d'exponents crítics, caracteritzant el comportament universal del sistema. ■

Cap

Domènec Espriu

Integrants

À. Travesset, M. Baig, D. Johnston i R. P. K. C. Malmini.

Període

1995-1999

Hores usades

HP V2250: 195 h
IBM SP2: 1.039 h
SGI: 1.432 h

PUBLICACIONS

- “Finite Analysis of the 3-d Goniheric Ising Model with $k=0$ ”, hep-lat/9807043.
- “Glassy Transition and Metastability in Four-Spin Ising Model”, cond-mat/9812098.
- “Glassy Behaviour of the Goniheric Model”, en preparació.
- “Combining MCRG and Fourier Accelerated Langevin Algorithm”, *Physics Letters B* 356, 329 (1995).
- “MCRG Study of Fixed-Connectivity Surfaces”, *Nuclear Physics B* 468, 514 (1996).
- “Determination of the Crumpling Fractal Dimension via K-space MCRG”, *Nuclear Physics B* (Proc. Supp.) 47, 637 (1996).
- “Evidence for a First Order Transition in a Plaquette 3D Ising Model”, *Journal of Physics A* 30, 405 (1997).
- “String Tension in Goniheric 3D Ising Models”, *Journal of Physics A* (en premsa).

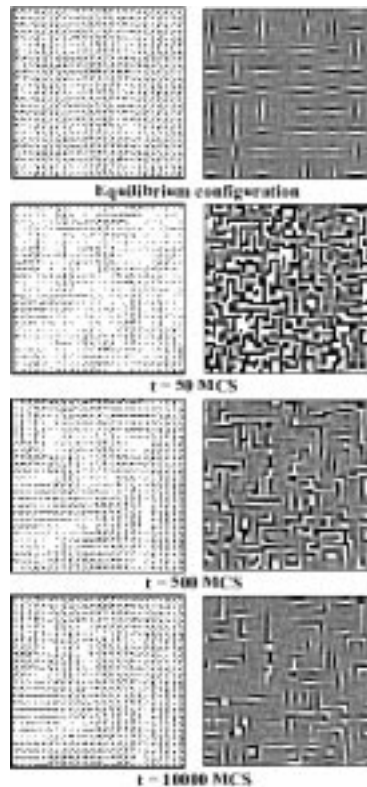
Dinàmica de relaxació en sistemes magnètics continus amb interacció

“El coneixement de l'estructura microscòpica dels materials magnètics i el tipus d'interacció entre els seus constituents determinen les propietats dinàmiques dels sistemes magnètics i permeten modelar l'evolució temporal de la magnetització”

Durant els últims anys hi ha hagut un interès creixent en l'estudi de la dinàmica de diferents sistemes magnètics. La simulació per ordinador ha esdevingut una eina essencial per entendre les propietats de la relaxació d'aquests sistemes donada la complexitat inherent que constitueix l'existència d'interaccions de llarg abast entre els seus constituents.

En aquest projecte s'han dut a terme simulacions per ordinador extensives principalment en dos tipus de sistemes: partícules petites ferromagnètiques interactuants i capes primes. En el primer cas l'objectiu ha estat estudiar quina és la influència específica de la interacció dipolar en la relaxació de la magnetització. El treball en el segon tipus de sistemes s'ha centrat en la reproducció de les configuracions observades en les mostres reals quan són sotmeses a diferents històries magnètiques.

El primer pas en el nostre estudi



Seqüència de configuracions d'una capa prima de material magnètic en diferents estadis de relaxació vers l'estat d'equilibri des de l'estat de saturació. En la columna de la dreta es visualitza el component de la magnetització fora del pla: el negre (blanc) correspon a *spins* fora (dintre) del pla. Les imatges de l'esquerra corresponen al component dins del pla.

va ser construir el model més senzill per un sistema de partícules petites o una capa prima capaç de reproduir els resultats experimentals mantenint el temps de càlcul dintre de límits raonables, capturant alhora els trets característics dels sistemes reals. Els sistemes de partícules petites estudiats tenen distribució aleatòria d'eixos d'anisotropia i estan sotmeses a la interacció dipolar mútua, i han estat modelades per *spins* tipus Ising o Heisenberg en una, dos i tres dimensions. Els sistemes de capes primes consisteixen *spins* continus (XY) en xarxes bidimensionals (de fins a 50x50 *spins*) que interactuen a través d'interaccions d'intercanvi i dipolars.

L'anàlisi de les relaxacions simulades als sistemes de partícules petites es farà a través de l'anomenat escalat $T \ln(t/t_0)$ de les corbes de relaxació a diferents temperatures. Aquest mètode, ja proposat pel nostre grup en anteriors articles, permet obtenir informació sobre els mecanismes microscòpics que governen la rotació de la magnetització i sobre les barreres d'energies associades. La possibilitat de variar la intensitat de la interacció dipolar ens ajudarà a entendre la variació del ritme de relaxació amb la concentració observada en mostres reals i relacionar-la amb la distribució microscòpica efectiva de barreres d'energia. D'altra banda, en les capes primes, el mètode Monte Carlo ens ha permès d'estudiar les configuracions d'equilibri per un ampli rang dels paràmetres d'interacció d'intercanvi i dipolar. A més a més, en la seva interpretació dinàmica, el mètode s'ha mostrat vàlid en l'estudi de l'evolució temporal vers l'estat d'equilibri que el sistema és sotmès a diferents històries magnètiques, obtenint imatges similars a les obtingudes experimentalment amb diferents tipus de tècniques de microscòpia.

Cap

Amílcar Labarta Rodríguez

Integrants

O. Iglesias

Període

1996-1999

Hores usades

IBM SP2: 8.353 h

PUBLICACIONS

- Magnetic Microstructure from Magnetic Force Microscopy and Monte Carlo Simulation in CoFe-Ag-Cu Granular Films". *IEEE Trans. Magn.* 34, 912 (1999).
- Monte Carlo Simulation of the Magnetic Ordering in Thin Films with Perpendicular Anisotropy". *J. Magn. Magn. Mat.* 196-197, 819(1999).

- "Magnetic Relaxation of a One-dimensional Model for Small Particle Systems with Dipolar Interaction: Monte Carlo Simulation". *J. Appl. Phys.* 80, 5192 (1996).
- "Interaction Effects and Energy Barrier Distribution on the Magnetic Relaxation of Nanocrystalline Hexagonal Ferrites". *Phys. Rev. B* 55, 6440 (1997).



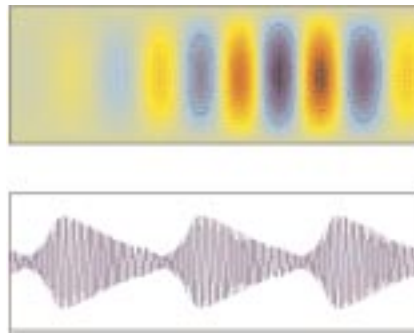
Efectes de la rotació, la doble difusió i el cisallament en la convecció tèrmica lliure

“Les inhomogeneïtats espaciotemporals generades per escalfaments diferencials dels fluids són la causa de molts dels fluxos que s’observen a la natura”

El treball del grup consisteix a aprofundir en el coneixement bàsic de les inestabilitats i els fluxos que apareixen quan un fluid se sotmet a gradients de temperatura i concentració, rotació o cisallament. L’interès d’aquests tipus d’estudis engloba diversos àmbits de la física. En els camps de l’astrofísica i de la geofísica aquestes inestabilitats es presenten superposades, sovint en sistemes extensos i actuant a diferents escales de temps, la qual cosa impossibilita, de moment, l’estudi complet d’aquests sistemes. En aquest context, la recerca de l’equip es pot desglossar en tres parts.

1. Convecció tèrmica de fluids purs en geometria anular en rotació.

S’estudia la influència de la convecció tèrmica i la rotació sobre la circulació atmosfèrica a gran escala que existeix a les capes equatorials i latituds mitjanes dels planetes majors i les estrelles. Per



Convecció tèrmica d’una barreja binària de ³He/⁴He aprop de la bifurcació oscil·latòria. Camp de temperatura a la xarxa i evolució temporal de la component x de la velocitat en un punt.

modelitzar el problema es considera una geometria en forma d’anell cilíndric en rotació al voltant d’un eix vertical, gravetat radial i bases planes o lleugerament inclinades. D’acord amb observacions experimentals i resultats numèrics anteriors, per a rotacions altes el moviment és pràcticament independent de la coordenada axial, per la qual cosa se simula una atmosfera planetària bidimensional. En particular s’estudia la dinàmica no lineal de les columnes de Taylor i les ones de Rossby per a valors dels paràmetres d’interès astrofísic.

2. Convecció tèrmica de barreges binàries en recintes no periòdics de gran extensió.

S’analiza la influència d’un gradient de concentració estabilitzant, generat per un gradient de temperatura, sobre un fluid binari contingut en un recinte extens, és a dir de paràmetre de forma gran, però finit. La major part dels estudis teòrics es basen en la hipòtesi

que aquest tipus de recintes es poden tractar com a periòdics. No obstant això, experiments recents han demostrat que la dinàmica no lineal no es pot reproduir sense considerar la ruptura de la invariància per translació deguda a la presència de parets laterals.

3. Règims preturbulents forçats per gradients de pressió externs.

Per determinar l’origen dels trens de paquets d’ones que es propaguen per un canal, s’estudia l’estabilitat de les ones viatgeres de cisallament, que es propaguen en la direcció d’un gradient de pressió imposat, en front de pertorbacions subharmòniques. Per reduir l’envergadura del problema s’aplica la teoria de Floquet tenint en compte la periodicitat del canal.

A totes les simulacions se suposa que el fluid és incompressible. Es discretitza l’espai utilitzant tècniques espectrals i en els càlculs d’evolució temporal es fan servir mètodes semiimplícits d’integració en esquemes de pas fraccionari, adaptats a problemes amb diferents escales de temps. ■

Cap

Isabel Mercader i Marta Net

Integrants

J. Prat, A. Alonso, D. Pino, A. Drissi, O. Batiste i E. Knobloch

Període

1995-2000.

Hores usades

Cray Y-MP: 110 h
HP V2250: 267 h
SGI: 6.773 h

PUBLICACIONS

- “Subharmonic Instabilities of Tollmien-Schlichting waves in 2D Poiseuille Flow”. *Physical Review E*. Vol. 60, p. 1781-1791 (1999).
- “Onset of Oscillatory Binary Fluid Convection in Finite Containers”. *Physical Review E* vol. 59, 6730-6741 (1999).
- “Onset of Convection in a Rotatingannulus

with Radial Gravity and Heating”. *Fluid Dynamics Research* vol. 24, 133-145 (1999).

- “Resonant Mode Interactions in Rayleigh-Benard Convection”. *Physical Review E*. vol. 58, 3145-3156 (1998).
- “Binary Fluid Convection in a Rotating Cylinder”. *Physics of Fluids* vol 7, 1553-1566

(1995).

- “On the Transition to Columnar Convection”. *Physics of Fluids* vol. 7, 935-940 (1995).
- “Large-scale Flows and Resonances in 2D Thermal Convection”. *Physics of Fluids* vol. 7, 121-134 (1995).



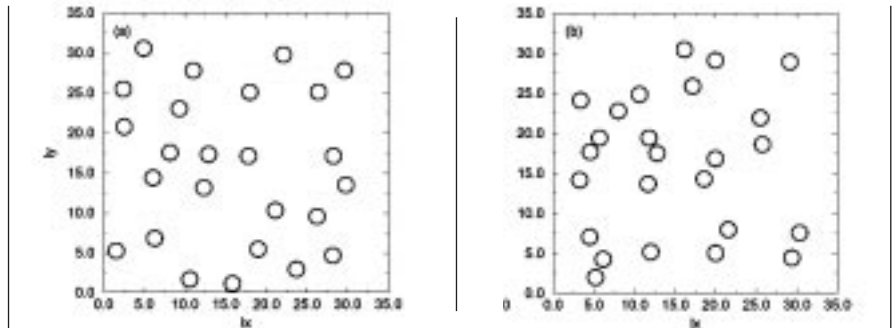
Transicions en sistemes de microgrànuls superconductors

“La detecció de neutrins i de matèria fosca constitueix un problema amb rellevància als estudis astrofísics i cosmològics”

Actualment s'estan desenvolupant detectors de radiació i matèria fosca basats en la transició de fase de sistemes de microgrànuls superconductors. També s'han proposat com sensors de partícules com ara raigs gamma, raigs X, electrons, neutrons i neutrins.

En aquests sistemes un gran nombre de grànuls amb unes poques micres de diàmetre es mantenen en estat metastable per sota de la seva temperatura crítica T_C mitjançant un camp magnètic extern. La incidència de la partícula que es vol detectar sobre un d'aquests microgrànuls provoca la transició de l'estat superconductor al normal. Aquesta transició és de primer ordre i ve acompanyada d'un canvi del flux magnètic per a la pèrdua de l'efecte Meissner, pel qual pot ésser detectada.

Les transicions i l'energia necessària perquè es produeixin depenen del camp magnètic a la superfície dels microgrànuls i, per tant, de la seva situació en el diagrama de fases camp magnètic-temperatura. En conseqüència, depenen del camp exterior aplicat i de les interaccions dia-



Distribució espacial per 25 esferes: (a) que queden superconductores després de les transicions, partint de les 150 esferes; (b) situades a l'atzar.

magnètiques amb la resta de microgrànuls superconductors. Això comporta que existeixi un ampli interval d'energies capaces de produir transicions i, per tant, hi ha una indeterminació en l'energia mínima de la partícula detectada.

L'estudi comprèn el càlcul del camp magnètic local a la superfície dels microgrànuls, considerats com esferes, i la simulació de les transicions que es produeixen quan es va augmentant el valor del camp extern, tenint en compte el canvi en el camp superficial pel caràcter local de les interaccions diamagnètiques.

Les primeres anàlisis teòriques d'aquest problema tracten les interaccions dielèctriques entre esferes en una aproximació dipolar i, per tant, tenen una validesa limitada a densitats molt baixes.

■ **Mètode numèric.** S'ha fet una anàlisi del sistema no limitat només a baixes densitats. Això implica la resolució completa de l'equació de Laplace sota unes condicions límit donades per la presència d'un gran nombre d'esferes diamagnètiques i un camp extern. Els càlculs s'han fet amb una expansió multipolar i un procediment iteratiu que permet arribar a la precisió desitjada d'una manera sistemàtica. S'han estudiat dos tipus de configuracions:

■ **Sistemes desordenats.** Consisteixen en una suspensió típica de microesferes superconductores diluïdes homogèniament en cera de parafina. S'han fet simulacions per estudiar les propie-

tats estadístiques de les distribucions de camp màxim a la superfície, variant el nombre i la concentració de les esferes. S'han trobat efectes importants de grandària finita, i sembla necessària una extrapolació per fer una comparació precisa amb els experiments. És important la Gaussianitat de la distribució dels camps màxims a la superfície.

■ **Sistemes ordenats.** Les esferes estan en xarxes quadrades en dos i tres dimensions, amb una longitud de cel·la variable. En aquests casos s'ha trobat que la distribució de camp màxim a les superfícies és no Gaussianiana, especialment per concentracions elevades.

■ **Transicions en sistemes desordenats.** S'han fet simulacions numèriques de successives transicions en augmentar el camp extern lentament des de zero. S'han obtingut resultats quantitatius del camp magnètic a la superfície de les microesferes durant les transicions. S'han vist que les configuracions obtingudes després de diverses transicions són molt més ordenades, en el sentit que les microesferes que encara són superconductores no estan situades a l'atzar. Per contra, tendeixen a estar allunyades entre elles i, en conseqüència, els valors dels camps locals a les superfícies es fan més uniformes en el sistema. Això té importants conseqüències pràctiques en els detectors de tipus SSG (Superheated Superconducting Granules), ja que la incertesa en l'energia lliandar pot ser reduïda amb aquest ordre induït pel camp extern. ■

Cap

Angelina Peñaranda

Integrants

C. E. Auguet i L. Ramírez-Piscina

Període

1998-1999

Hores usades

IBM SP2: 1.544 h.

PUBLICACIONS

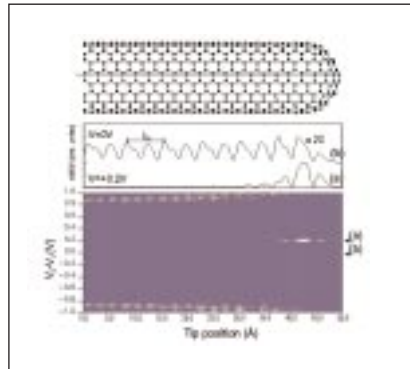
- “Surface Field in an Ensemble of Superconducting Spheres under External Magnetic Field”. *Nucl. Inst. and Meth.*, vol. A 424, 1999, p. 512-522.
- “Transitions in Disordered Suspensions of Superconducting Granules under External Magnetic Field”. *Solid State Commun.*, vol. 109, No. 4, 1999, p. 277-282.



Simulació de les propietats electròniques i estructurals de nanotubs i nanoestructures i les seves aplicacions tecnològiques

“Les simulacions teòriques ajuden a caracteritzar les seves propietats estructurals i electròniques així com a dissenyar nous compostos amb propietats a mida”

En aquest projecte s'han usat un seguit de tècniques complementàries de simulació computacional. Aquestes tècniques van des de mètodes senzills semiempírics que permeten treure informació qualitativa sobre estructures de materials, fins a la simulació de primers principis (*ab initio*) basada en el funcional de la densitat. Com a objectius primordials ens hem concentrat en l'estudi de les propietats elàstiques de nanotubs tant d'una sola capa com multicapa, així, com en la investigació dels possibles mecanismes de formació i creixement d'ambdós tipus de tubs. D'altra banda, estudiem les característiques estructurals i dinàmiques de defectes intersticials i de substitució en materials semiconductors i transicions de fase estructurals, i, finalment, usant mètodes de simulació *path integral* estudiar possibles efectes de deslocalització quàntica d'hidrogen atòmic en su-



Espectre STS d'un fragment d'un nanotub (10,10) de carboni acabat amb dues meitats del fullerè C₂₄₀. A la part superior es veu la part del tub que s'ha realitzat el càlcul de l'espectre indicant la direcció d'*scanning* mitjançant la línia de traços. En la part inferior es veu la representació en escala de grisos de *dI/dV* respecte a la posició *x* i el potencial aplicat. Al mig es representa el resultat *dI/dV* per a dos potencials externs aplicats $V = -0.2V$ (a) i $V = 0V$ (b). (Extret de Ph. Lambin, V. Meunier and A. Rubio).

perfícies de materials semiconductors. Específicament, alguns dels projectes que s'han desenvolupat són:

Creixement i propietats elàstiques de nanotubs de carboni i compostos (BN, BC₂N, CN, etc...). Els nanotubs es caracteritzen per les seves novedoses propietats electròniques, estructurals i de transport que s'usen experimentalment en aplicacions relacionades amb la punta del microscopi d'efecte túnel i de força atòmica, per emissors de camp, en construcció de materials elàstics i amb alta duresa i tenen aplicacions potencials en optoelectrònica. En particular, s'ha caracteritzat la resposta mecànica d'aquests sistemes i estem estudiant el mecanisme de creixement dels nanotubs en diferents condicions experimentals (amb i sense catalitzador) intentant resoldre les incògnites referents a les diferències de creixement en tubs d'una sola capa, multicapes i sòlids de tubs (totes aquestes formes es troben experimentalment). La possibilitat d'accedir a l'estructura electrònica ens permet caracteritzar els estats de superfície (localitzats en les puntes dels tubs) que són rellevants en el funcionament d'aquests materials com a emissors de camp.

Tots aquests estudis estaran connectats amb experiments que es realitzaran dins del projecte NAMITECH de

la Comunitat Econòmica Europea del que nosaltres som el node teòric (hi ha sis grups experimentals més).

Reactivitat química i electroluminiscència en materials compostos per polímers i nanotubs de carboni. S'han trobat que les propietats catalítiques dels nanotubs són millors que d'altres fibres de carboni per la seva peculiar estructura i la seva mida. D'altra banda, la incorporació dels nanotubs en polímers n'augmenta la luminiscència i la resistència a la degradació tèrmica.

Caracterització de l'estructura molecular amb microscòpia STM. S'ha realitzat simulacions de les imatges STM per a diferents geometries de nanotubs, cosa que ens ha permès analitzar amb detall la influència de l'entorn molecular en les propietats espectroscòpiques en sistemes de baixa dimensionalitat. S'esta desenvolupant tècniques de caracterització complementàries basades en espectres de ressonància magnètica nuclear.

Les tècniques de simulació es caracteritzen per ser altament paral·lelitzables. Aquest és el cas de la simulació per dinàmica molecular amb potencials empírics, la recerca de camins de mínima energia usant el mètode de les bandes elàstiques constrenyides, i la simulació de sistemes quàntics usant el mètode d'integrals de camí o *path integral*. ■

Cap Àngel Rubio Secades

Integrants

E. Hernández, M. J. López, R. Ramírez, J. A. Alonso, J. Serrano i T. del Cano

Període 1997-1999

Hores usades

IBM SP2:	6.174 h
Alpha Server:	8.687 h
SGI:	25.472 h

PUBLICACIONS

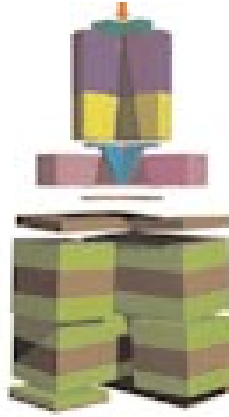
- "Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes". *Physical Review Letters* 80, 4502-4505 (1998).
- "SFM Characterization of Individual Carbon Nanotubes on Electrode Arrays". *Journal of Vacuum Science and Technology B* 16, 2796-2801 (1998).

Paral·lelització del programa Monte Carlo PENELOPE

“La simulació Monte Carlo és una tècnica eficaç per a la descripció del transport de radiació en sistemes materials complexos”

L'objectiu del projecte és la paral·lelització del programa PENELOPE (acrònim de *PENetration and Energy LOss of Positrons and Electrons*) de simulació Monte Carlo del transport de radiació en medis materials. El programa ha estat desenvolupat pel grup de la Facultat de Física de la UB, en col·laboració amb investigadors de l'Hospital Clínic, de la UPC i de la Universidad Nacional de Córdoba (Argentina), i és distribuït pel Data Bank de la NEA (vegeu Teraflop, núm. 38). Les seccions eficaces d'interacció adoptades es basen en models físics que són de validesa general per a materials de composició arbitrària i radiacions d'energia entre uns pocs keV i centenars de MeV. PENELOPE incorpora un algorisme de simulació mixta per a les interaccions de partícules carregades, que és més acurat i flexible que els emprats en altres programes alternatius (ITS, EGS4, ...). També inclou un paquet de subrutines geomètriques que permet abordar la simulació en sistemes amb geometries complexes.

Si bé la simulació Monte Carlo és la tècnica idònia per a resoldre problemes de transport reals, els resultats de la simulació (com els de les mesures experimentals) estan sempre afectats

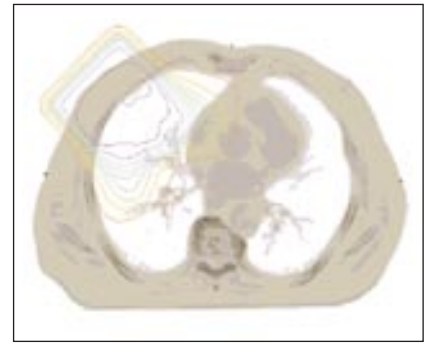


Accelerador i mapa de dosi en geometria CT.

per incerteses estadístiques. Per a reduir la magnitud d'aquestes incerteses fins a valors acceptables (és a dir, prou petits) són necessaris elevats temps de càlcul i això limita l'aplicabilitat pràctica del mètode.

Avui, l'ús de màquines paral·leles ràpides fa possible la simulació de molts problemes que abans eren inabordable i, a la vegada, permet incorporar models d'interacció més acurats. Una part important del nostre projecte és la simulació amb PENELOPE de feixos de radiació per a radioteràpia i dosimetria. S'han simulat ja dos acceleradors d'electrons: un Saturn 43 (figura 1) en mode de generació de fotons i un Siemens KDS. També s'està estudiant altres fonts de radiació, tant per a radioteràpia externa com braquiteràpia. La característica comuna de tots aquests problemes és que depenen d'un nombre relativament petit de variables i només cal fer la simulació una vegada per a cada possible conjunt de valors de les variables.

Actualment hi ha un interès considerable a utilitzar la simulació Monte Carlo com a base de planificadors de radioteràpia que puguin proporcionar la informació dosimètrica *en temps real*. Aquesta seria la millor alternativa als planificadors convencionals, basats en aproximacions analítiques que són només vàlides per medis il·limitats. En la planificació del tractament, la simula-



ció permet considerar la geometria específica del pacient, descrita mitjançant informació de TAC (Tomografia Axial Computeritzada). L'objectiu d'aquesta línia del nostre treball és desenvolupar un codi que proporcioni resultats acurats que puguin ser emprats com a valors de referència per als codis simplificats que finalment s'incorporin als planificadors. Per a generar aquest codi de referència, ha estat necessari alterar l'estructura de l'algorisme de simulació per tal de 1) minimitzar el volum de dades característiques dels materials i 2) optimitzar les parts geomètriques de l'algorisme per accelerar la simulació. La figura 2 mostra la imatge TAC d'una secció transversal del tòrax d'un pacient amb el mapa de dosi d'un feix d'electrons de 20 MeV calculat amb PENELOPE. Utilitzant l'O2000, la simulació del mapa de dosi en geometria de TAC requereix al voltant de 1'HC. ■

PUBLICACIONS

- “Practical Aspects of Monte Carlo Simulation of Charged Particle Transport: Mixed Algorithms and Variance Reduction Techniques”. *Radiat Environ Biophys*, vol. 38, 1999, p. 15-22.
- “Mixed Simulation of the Multiple Elastic Scattering of Electrons and Positrons Using Partial Wave Differential Cross Sections”. Enviat a *Nuclear Instruments and Methods B*.

Cap

Francesc Salvat

Integrants

R. Mayol, J. M. Fernández-Varea, H. Oulad Ben Tahar, X. Llovet, A. Sánchez-Reyes i J. Sempau

Període

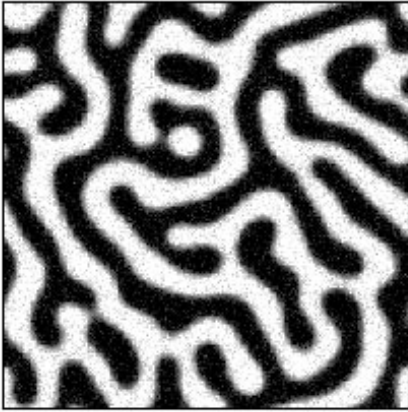
1998-1999

Hores usades

HP V2250: 3.561 h
SGL: 11.686 h

Fluctuacions externes en processos de separació de fases

“L'efecte de les fluctuacions és sovint contraintuïtiu produint ordre quan hom espera desordre”



Estructura espacial d'un sistema amb separació de fases (el blanc correspon a una fase i el negre, a l'altra) en presència de soroll extern.

Les fluctuacions, també anomenades soroll, sovint són considerades com un fenomen que indueix al desordre. Aquesta idea està basada principalment en la nostra experiència diària i, dins el marc de les teories físiques, en l'estudi de sistemes en equilibri. Existeixen, però, situacions en què les fluctuacions juguen un paper molt diferent establint un estat ordenat en el sistema. En els darrers anys s'ha estudiat extensament aquest efecte ordenador del soroll. En aquest projecte es continua amb aquesta línia de recerca centrante en el problema de l'efecte de les fluctuacions externes amb correlacions espacials sobre els processos de separació de fases.

Com a fluctuacions externes s'entenen aquelles no dependents dels elements del sistema. Són precisament aquest tipus de fluctuacions, i no les de caràcter intern, les que poden induir ordre en el sistema. En particular, per a sistemes amb dependència espacial, aquestes fluctuacions poden provocar l'aparició de transicions de fase o bé el desplaçament del punt de transició.

Hem estudiat l'efecte de les correlacions del soroll en sistemes que presenten transicions d'ordre-desor-

dre i en sistemes amb separació de fases. Aquests dos models en equilibri presenten les mateixes solucions. Per contra, l'efecte del soroll extern no és el mateix en cada un d'ells i, en concret, la correlació del soroll participa de manera molt diferent.

Tots aquests estudis es realitzen mitjançant simulacions numèriques d'equacions de Langevin no lineals amb soroll additiu i multiplicatiu. La generació de nombres aleatoris Gaussians es realitza amb el mètode numèric d'inversió i, d'altra banda, la generació de les seves correlacions necessita d'un gran ús de transformades de Fourier ràpides. Finalment, i per la naturalesa estocàstica dels sistemes que estudiem, es necessiten moltes realitzacions diferents d'un mateix sistema per a tenir una estadística adequada. ■

Cap

Josep Maria Sancho Herrero

Integrants

M. Ibanes, A. M. Lacasta i J. Garcia

Període

1998-1999

Hores usades

IBM SP2: 2.097 h.

SGL: 2.117 h.

PUBLICACIONS

- *Europhys. Lett.*, 42 (2), p. 125-130 (1998).
- *Noise in spatially extended systems*, Institute of Non-linear Science Series, Springer-Verlag, New York (1999).
- *Phys. Rev. E*, to be published in October 1999.

- *Phys. Rev. E* 57, 2495-2498 (1998).
- *Phys. Rev. E* 59, 98-102 (1999).



Estructura, mobilitat i interacció de defectes en metalls

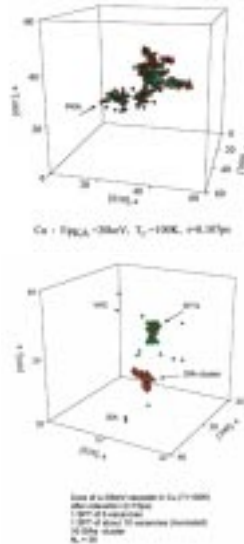
“La cinètica i interacció dels defectes induïts, tant per deformació plàstica com per irradiació, en l’estructura cristal·lina de metalls i aliatges són determinants en les seves propietats físiques”

El problema d’entendre i/o predir les propietats mecàniques dels materials amb estructura ordenada és, de fet, el problema de conèixer els defectes de l’estructura a nivell atòmic i la seva evolució en funció del temps i d’altres paràmetres físics com la temperatura. A manera d’exemple s’ha de dir que la generació de defectes que es produeix quan s’irradia un metall pot canviar-lo de dúctil a fràgil en determinades condicions.

En aquest context, el projecte té dos objectius: d’una banda la caracterització dels defectes produïts per irradiació en metalls d’estructura cúbica (fcc i bcc) i, de l’altra, l’estudi dels processos que tenen lloc en les intercares (voreres de gra i fronteres de macla) en metalls amb estructures de simetria hexagonal (hcp).

La tècnica emprada en l’estudi és la simulació atòmica per ordinador on es representa un conjunt d’àtoms (posicions i velocitats) que interaccionen segons un determinat potencial i estan sotmesos a unes determinades condicions de contorn de manera que amb uns milers d’àtoms es pugui simular un volum significatiu. La tècnica combina el mètode de minimització de l’energia (relaxació estàtica) amb el mètode de dinàmica molecular (evolució temporal del conjunt d’àtoms que formen el sistema).

Les interaccions entre els àtoms es representen per potencials interatòmics



Formació de vacants, intersticials i els seus aglomerats per irradiació neutrònica.

• **A dalt:** Estat inicial de desordre per l’impacte d’un neutró. Tan sols es representen els àtoms desplaçats (cascada).

• **A sota:** Defectes estables derivats de la cascada.

Els metalls estudiats en condicions d’irradiació són el ferro (bcc), el coure (fcc) i aliatges de ferro amb baixa concentració de coure. Es tracta de conèixer els mecanismes a nivell atòmic de formació, creixement i difusió dels aglomerats de vacants i intersticials així com la interacció amb els altres defectes de la xarxa cristal·lina. Aquesta part del projecte és la que consumeix més temps de càlcul i els resultats, que suposen un avenç qualitatiu important, tan sols es poden obtenir en el marc de la supercomputació.

Els metalls amb estructura hexagonal deformats plàsticament presenten el maclatge com una de les maneres d’acomodar la deformació plàstica. En el projecte s’estudien els processos que tenen lloc en les fronteres de macla com a conseqüència de la interacció amb les dislocacions de la matriu. També s’estudia l’estructura atòmica d’altres intercares d’interès i la corresponent interacció amb les dislocacions.

S’ha de destacar també la inclusió per primera vegada de fronteres no periòdiques estudiades per simulació atòmica. ■

empírics, alguns dels quals han estat calculats per l’equip i es basen en la teoria generalitzada del pseudopotencial. Recentment s’ha incorporat el Bond Order Potential que considera explícitament la densitat electrònica, encara que la seva complexitat permet estudiar tan sols sistemes de centenars d’àtoms.

Cap

Anna Serra

Integrants

M. A. Puigvi, Yu. N. Osetsky, V. Priego, D. J. Bacon i S. I. Golubov

Període

1995-2000

Hores usades

SGI: 27.439 h

PUBLICACIONS

- “Study of Cu Precipitates in Iron by Computer Simulation: Potentials and Properties of Fe and Cu”, *Phil. Mag. A*, 72, (1995), 361.
- “Properties of Coherent Precipitates”, *Phil. Mag. A*, (1996), 73, 249 and *Phil. Mag. A*, (1997), 75, 1097.
- “Properties of Vacancy and Interstitial Clusters in BCC and FCC Metals”. *Journal*

of Nuclear Materials, (1997), 251, 34.

- “Dislocations in Interfaces in the h.c.p. Metals: Defects Formed by Absorption of Crystal Dislocations”. *Acta Materialia*, (1999), 47, 1425–1440.
- “Mechanisms of Defect Mobility Under Stress”. *Acta Materialia*, (1999), 47, 1441–1464.
- “New Model for (10-12) Twin Growth in

h.c.p. Metals”. *Phil. Mag. A*, (1996), 73,333.

- “Computer Simulation of High Temperature Phase Stability in Iron”. *Phys. Rev. B* (1998), 57, 754–762.
- “Aspects of Microstructure Evolution Under Cascade Damage Conditions”. *J. Nuclear Materials*, (1997), 251, 107.



Sistema d'informació amb tecnologia Internet del departament de Llenguatges i Sistemes Informàtics

“Un Sistema d'Informació centralitzat, assequible per tothom i transparent permet l'eficiència de tota l'organització. Internet ens envolta. La seva implantació i acceptació ha estat molt ràpida i s'està imposant com a eina de comunicació, treball i diversió. Forma ja part de la Universitat. Aquest projecte conjuga aquests dos factors”

L'objectiu d'aquest *projecte pilot* és el de potenciar les possibilitats que Internet, la World Wide Web i el sistema de gestió de dades Oracle ofereixen per a l'organització de les diferents activitats que formen part d'un departament universitari, en aquest cas el departament de Llenguatges i Sistemes Informàtics.

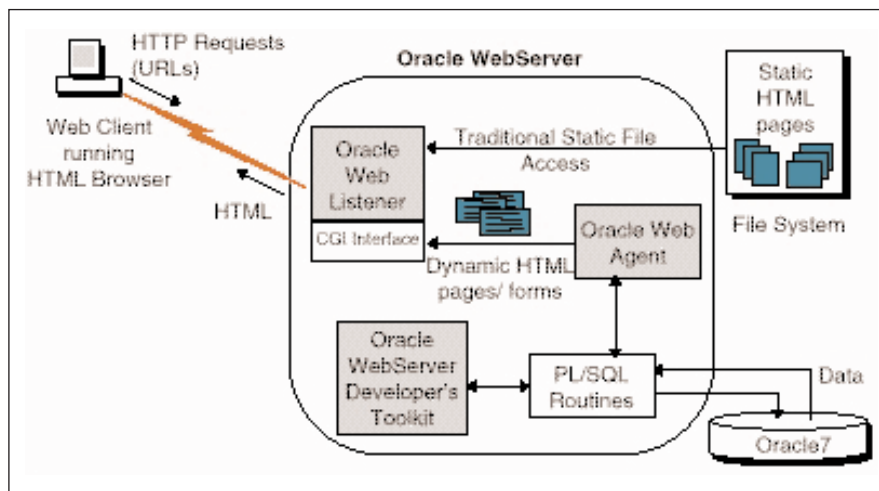
Les àrees d'activitat del Departament són molt diverses i comprenen des de la investigació a la docència, (tant de 1r i 2n cicle, com de 3r cicle o doctorat), passant per la mateixa gestió del departament.

A nivell d'investigació, la gestió de projectes i convenis és el punt essencial, contemplant-se el seguiment de cada un dels projectes endegats, terminis, gestió econòmica, etc, i centralitzar la recollida d'informació.

A nivell de docència, la gestió ve centrada en la relació entre assignatures, professors i alumnes. Els diferents tipus de docència (1r i 2n cicle i doctorat) requereixen uns tractaments característics perquè tots, tant professors com alumnes, tinguin la màxima informació, assequible i de manera fàcil.

I finalment, a nivell de la mateixa gestió i organització interna del Departament, centrada en la consulta i manipulació de tota la informació generada.

L'evolució de la utilització de la World Wide Web, paral·lela al desenvolupament de noves eines de gestió de dades orientat a Internet propiciat per



Esquema dels components de l'arquitectura Oracle WebServer. La petició d'informació realitzada per l'usuari mitjançant el Web Browser és atesa per l'Oracle WebServer que presenta tant informació estàtica com dinàmica (extreta de la base de dades) en forma de documents HTML que són mostrats pel Web Browser a l'usuari.

Oracle, conjuga perfectament amb els requeriments d'un sistema client/servidor: permetre l'accés simultani i segur a les dades per diferents usuaris, suportar un volum alt de dades, ser compatible amb els diferents tipus de plataformes que es fan servir en el Departament i mantenir-se en continua evolució.

L'arquitectura que es farà servir al llarg del projecte es basaria:

■ **Oracle7 Server** per a l'emmagatzemament i manipulació de la informació generada pel Sistema.

■ **Oracle WebServer** proveeix la interacció entre la Web i les Bases de Dades mitjançant el standard Common Gateway Interface (CGI) fent possible la generació tant de pàgines Web dinàmiques com estàtiques.

■ **Web Browser** com a client de l'aplicació i que serà l'eina d'interacció de l'usuari amb el sistema d'informació.

A hores d'ara el projecte està en fase d'implantació al si del Departament d'LSI. Durant el curs anterior es

va fer la càrrega de dades reals al sistema de manera que l'assignació docent, l'assignació de vigilàncies d'exàmens, així com l'anàlisi de la docència impartida han estat realitzats mitjançant el nou sistema d'informació i les eines d'ajut corresponents. Encara que ha estat utilitzat únicament per l'entorn de gestió, l'objectiu a assolir en breu termini és la implantació definitiva a tots els àmbits del Departament (professorat, PAS...), explotant d'aquesta manera tota la potencialitat d'Internet quant a la centralització, facilitat d'accés i manipulació de la informació.

En resum, l'accés universal via Web a una base de dades acadèmica contribueix a millorar tant el traspàs d'informació entre els diferents integrants del sistema (alumnes, professors, òrgans de gestió) com la mateixa gestió de la informació involucrada, alhora que esdevé un sistema àgil i adaptat a la contínua evolució informàtica que vivim avui dia. ■

Cap

Fernando Orejas

Integrants

M. Gironès, A. Ibañez, J. L. Balcázar, J. Cardona i N. Sánchez

Període

1996-1998



Síntesi d'imatges realistes

“La síntesi d'imatges realistes comporta, entre d'altres, la simulació del comportament de la llum en interaccionar amb els diferents elements (superfície/volum) d'una escena virtual”

L'objectiu d'aquest projecte és l'obtenció d'imatges sintètiques amb un elevat grau de realisme en temps “raonables”. La necessitat d'ús d'eines d'altres prestacions computacionals neix de l'interès a tractar escenes molt complexes. En aquest context, s'entén per escenes complexes aquelles que estan formades per molts elements i/o contenen descripcions amb models complets dels materials. Els elements de les escenes són superfícies i volums. Les superfícies vénen normalment definides per polígons que són, per motius algorísmics, discretitzats en triangles o paral·lelograms; escenes complexes poden estar compostes per centenars de milers de polígons. Aquest no és el cas de la imatge de la figura, que conté simplement al voltant de dos mil polígons, dels quals mil cinc-cents corresponen a la cafetera, que constitueix l'objecte més complex de l'escena. Les característiques materials dels objectes són molt importants per a fer



Imatge generada a partir d'un model virtual d'una oficina mitjançant una simulació del comportament de la llum a l'interior.

una correcta simulació del comportament de la llum quan interaccua amb l'escena virtual. Una simulació realista implica la necessitat de modelar fenòmens com les reflexions i refraccions a les superfícies així com difusions en mitjans participatius (boira, fum...). En l'escena es pot apreciar com el vidre de la part superior esquerra es comporta com a reflector (gairebé un mirall) perquè fora és de nit. Per a simular aquest efecte es modela el vidre com un material amb una determinada especularitat. Una cosa similar passa amb la cafetera, en la qual es reflecteix el color de la taula. Una altra de les eines que s'utilitzen en la simulació realista són les textures. Aquestes serveixen per a modelar objectes amb rugositats o detalls molt petits així com variacions de les propietats òptiques dins d'un mateix polígon. En la figura es pot veure un quadre a la paret que està modelat com un rectangle texturat. D'aquesta forma es pot

estalviar el procés de discretització de l'objecte. La resta de materials de l'escena de la figura són mat.

La generació d'imatges realistes té un ventall molt ampli d'aplicacions tant en el vessant de la simulació del món real com en la imitació de mons reals o irreals. Algunes àrees d'interès pel projecte poden ser: enllumenat d'interiors i exteriors, disseny de lluminàries, simulació d'il·luminació natural, simuladors de conducció, vol i navegació, jocs interactius 3D, aplicacions de realitat virtual, aplicacions de realitat augmentada, aplicacions multimèdia, decorats virtuals i efectes especials.

Els algorismes dissenyats i implementats usen tècniques estocàstiques i tècniques d'elements finits sobre models molt complexos (tant en nombre de polígons com en propietats òptiques), la dificultat dels quals obliga a la utilització de màquines molt potents. ■

Cap

Xavier Pueyo

Integrants

R. Martínez, I. Martín, J. Surrall,
F. Pérez i G. Patow

Període

1997-1999

Hores usades

SGI: 1.939 h

PUBLICACIONS

- “A new Form Factor Analogy and its Application to Stochastic Global Illumination Algorithms,” *2nd EG Workshop on Parallel Graphics and Visualization*, Rennes (France), September 1998, p. 35-44.
- “Designing a Parallel Object Oriented Graphics Framework,” in G. Drettakis; N. Max, *Proceedings of the Eurographics*

Workshop, SpringerWienNewYork, Vienna (Austria), June 29-July 1 1998, p. 171-179. Rendering Techniques'98.

- *Optimization of Ray-scene Interaction Tests for Radiosity Algorithms*, Report de recerca IMA, 97-01-RR, Universitat de Girona, 1997. Dept. Informàtica i Matemàtica.
- “Visibility Mask for Solving Complex Ra-

diosity Computations on Multiprocessors,” *Parallel Computing*, vol. 23, n. 7, 1997, p. 887-897. (Proceedings of 1st EG Workshop on Parallel Graphics and Visualisation, Ed. A. Chalmers & F. W. Jansen; p. 219-232, Bristol, 1996).



Tècniques algorísmiques paral·leles: disseny i eines

“La computació en paral·lel a la Universitat de la Laguna se centra en tres àrees: models de rendiment, disseny d’aplicacions i algorismes paral·lels i eines de desenvolupament”

Aquest projecte tracta del desenvolupament de noves metodologies destinades a cobrir els objectius següents:

1. Facilitar l’expressió en el model de pas de missatges del paral·lelisme. Aquest tipus de paral·lelisme sorgeix de manera natural en un gran nombre d’aplicacions. Es requereix sempre que una rutina paral·lela necessita cridar a una subrutina que, al

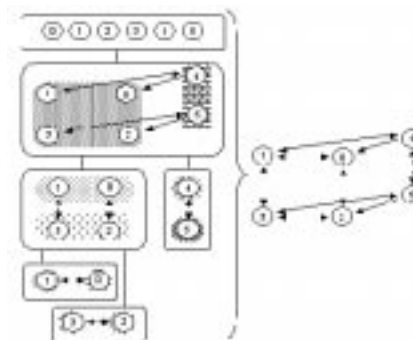
hora, usa el paral·lelisme. Un exemple particular el constitueix el cas en què la rutina és recursiva. El paral·lelisme natiu és a la programació paral·lela el mateix que el natiu de bucles a la programació seqüencial.

2. Facilitar l’expressió del paral·lelisme segmentat. Produir assignacions mixtes cíclics i per blocs dels segments de processos virtuals de manera que siguin òptimes per a l’arquitectura subjacent.

3. Aconseguir un equilibratge de càrrega perfecte. A més de les clàssiques tècniques de difusió i equilibratge hiper-cúbic, l’equilibratge de la càrrega s’aconsegueix mitjançant l’ús de noves sentències d’assignació de processadors. Els patrons de comunicació d’aquestes sentències associades amb aquests motiven l’aparició de noves topologies.

4. Traduir algorismes PRAM a sistemes de memòria compartida i distribuïts.

5. Contrastar la validesa dels models BSP i LogP així com l’elaboració de



Jerarquia de tamany per a un polítop dinàmic tridimensional.

models per predir el rendiment dels algorismes paral·lels quan s’utilitzen les eines de programació paral·lela actuals sobre les arquitectures paral·leles actuals.

6. Desenvolupar eines basades en marcs o esquelets que facilitin l’escriptura de versions paral·leles de la majoria de les tècniques generals de resolució de problemes, com ara: ramificació i acotació, programació dinàmica, divideix i guanyaràs, i heurístiques aleatòries.

Els experiments al C⁴ demostren l’eficiència de les eines construïdes usant les metodologies que es proposa. ■

Cap

Casiano Rodríguez

Integrants

C. León, F. Almeida, F. García, J.L. Roda, D. Morales, F. de Sande, J. A. González, M. Printista, M.F. Piccoli, I. Coloma, J. Luna, L. García, M. Sánchez, P. Pulido, J.D. Dorta, A. Delgado i L.M. Moreno

Període

1999-2000

Hores usades

HP: 106 h.
IBM: 5.041 h.
AlphaServer: 201 h.
SGI: 4.483 h.

PUBLICACIONS

- “A Parallel Algorithm for the Integer Knapsack Problem for Pipeline Networks”. *Journal of Parallel Algorithms and Applications* 6 (3/4). 1994.
- “A PRAM Oriented Programming System”. *Concurrency: Practice and Experience*. vol. 9, n. 3, March 1997, p. 163-179.
- “Integral Knapsack Problems: Parallel Algorithms and their Implementations on Distributed Systems”. *Proceedings of the 1995 International Conference on Supercomputing*. 218-226. ACM Press. Barcelona 1995.
- “A Parallel Algorithm for the Integer Knapsack Problem”. *Concurrency: Practice and Experience*. vol. 8(4), p. 251-260, May 1996.
- “The II Parallel Programming System”. *IEEE Transactions on Education*, vol. 39, n. 4, November 1996, p. 457-464.
- “H-Relation Models for Current Standard Parallel Platforms”. *EuroPar’98*. Springer-Verlag. p. 234-243. 1998.
- “Load Balancing and Processor Assignment Statements”. *EuroPar’98*. Springer-Verlag. ISBN: 3-540-64952-2 ISSN: 0302-9743 p. 539-544. 1998.
- “Breaking the Barriers: Two Models for MPI Programming”. *PACT’98*. 1998. Springer-Verlag, LNCS.
- “Parallelism and Recursion in Message Passing Libraries: An Efficient Methodology”. *Concurrency: Practice & Experience*. 1999. Addison Wesley.
- “A Skeleton for Parallel Dynamic Programming”, *Euro-Par’99 Parallel Processing*. Springer-Verlag. LNCS.



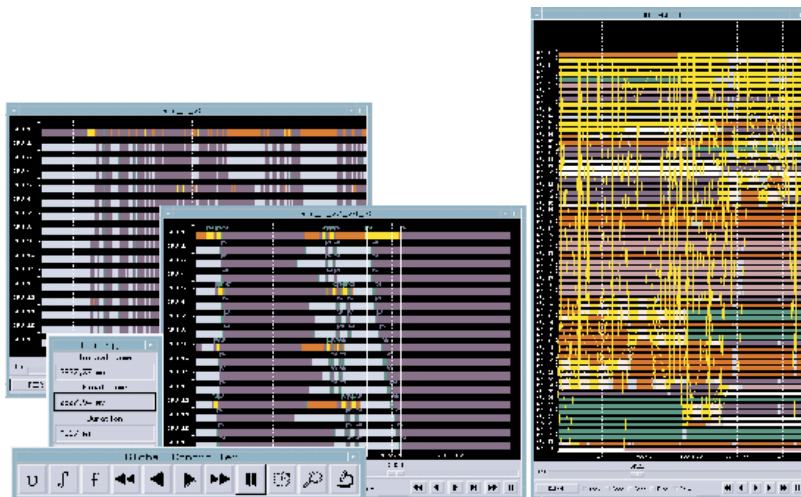
Simulació d'arquitectures i benchmarks

“La tecnologia obre un ventall de possibilitats en el disseny de sistemes processadors que només es podrà aprofitar si existeix una cooperació eficaç entre l'arquitecte de computadors i els dissenyadors del programari de base que soporta l'execució de les aplicacions”

Els avenços en la capacitat d'integració dels circuits integrats constitueixen un repte per a l'arquitecte de computadors. L'objectiu principal és millorar l'eficiència en l'execució de les aplicacions més comunes en els diferents camps d'aplicació: càlcul numèric, simulació, bases de dades, aplicacions multimèdia, entre d'altres. Aquesta millora en l'eficiència s'obté després de realitzar una recerca coordinada en tots els pilars que suporten l'execució final d'aquestes aplicacions: l'arquitectura dels sistemes, el programari de base (els compiladors i els sistemes operatius) i els nuclis d'algorismes.

Des del punt de vista del processador i la jerarquia de memòria, és important que tots els mecanismes disponibles intentin assegurar l'execució òptima del flux d'instruccions que constitueixen l'aplicació. L'exploatació del paral·lisme a nivell d'instruccions, les tècniques de predicció i autoaprenentatge que ofereixen al processador possibles fluxos d'instruccions per a executar, l'especialització en les unitats funcionals cara a determinats tipus d'aplicacions actuals, així com un disseny acurat que permeti freqüències de rellotge elevades pretenen, reduir el temps d'execució de les aplicacions. D'aquesta manera es vol assolir la fita d'executar de forma sostinguda entre 4 i 16 instruccions per cicle de processador.

La integració de diversos proces-



Algunes eines orientades a l'anàlisi i predicció del comportament d'aplicacions paral·leles, com ara Dimemas i Paraver, són d'ús freqüent en la predicció i l'anàlisi de paral·litzacions en pas de missatges (PVM, MPI) i memòria compartida (OpenMP, esquerra), i en l'anàlisi de l'execució de conjunts d'aplicacions paral·leles (dreta).

sadors en un únic circuit integrat, també es planteja com a opció en el disseny de futurs sistemes. El disseny de sistemes multiprocessadors constitueix el camí cap a sistemes amb desenes, centenars o fins i tot milers de processadors.

Des del punt de vista del compilador, saber explotar la complementarietat de la informació estàtica disponible en temps de compilació i la informació dinàmica disponible en temps d'execució, és de cabdal importància a l'hora de proposar dissenys simples que permetin unes freqüències d'operació cada vegada més elevades.

A nivell de sistema operatiu, és important millorar l'eficiència en l'ús

del recursos del sistema. Aquesta millora requereix una cooperació dinàmica i efectiva entre el sistema operatiu i les aplicacions paral·leles que s'executen.

La base per a l'avaluació de les propostes realitzades la constitueixen la simulació i l'execució de programes representatius anomenats benchmarks. ■

Cap Mateo Valero
Integrants E. Ayguadé, C. Barrado, J. M. Cella, T. Cortés, R. Espasa, A. Fernández, J. García, M. Gil, A. González, E. Herrada, J. Ll. Larriba, J. M. Llambería, M. Jiménez, J. Labarta, J. Llosa, D. López, X. Martorell, J. Navarro, N. Navarro, A. Olivé, J. Torres, J. Tubella i M. Valero-García

Període

1995-2000

Hores usades

HP V2250:	1.784 h
IBM SP2:	4.632 h
C3480:	300 h
Alpha:	32.330 h
SGI:	149.591 h

PUBLICACIONS

El grup de recerca publica regularment en congressos internacionals de reconegut prestigi (com ara Int. Symposium on Computer Architecture, Int. Conference on Supercomputing, Int. Symposium on

High Performance Computer Architecture, Int. Symposium on Microarchitecture, Supercomputing, Int. Conference on Parallel Processing, entre d'altres) i revistes del IEEE.

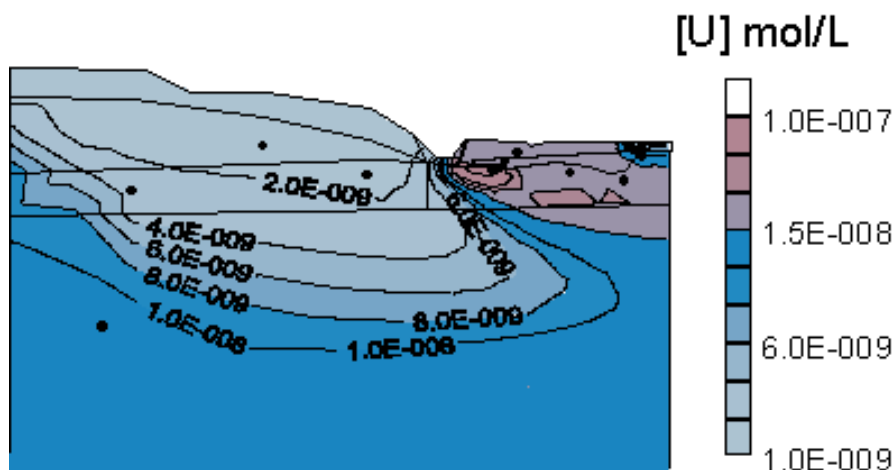


Modelització del transport de soluts reactius

“L'aigua és el principal medi de transport de massa en el subsòl”

Els assaigs de viabilitat d'emplaçament de residus tòxics requereix d'una anàlisi quantitativa de la migració de contaminants en l'aigua subterrània a partir del focus. Per a aquesta anàlisi són necessaris instruments de modelització que contemplin al mateix temps el flux de l'aigua, el transport de soluts i la seva interacció amb les barreres d'enginyeria i amb les roques de l'entorn. RETRASO (REactive TRANsport of SOLutes) és un instrument de modelització capaç de tractar conjuntament processos hidrodinàmics, tèrmics i hidroquímics. Ha estat desenvolupat conjuntament per l'Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera del CSIC, i pel Departament d'Enginyeria del Terreny de la UPC.

RETRASO és capaç de simular conjuntament flux de fluids en medis



porosos, transport de calor i transport de soluts reactius multicomponents, en les condicions següents:

- 2D, medi saturat, estat estacionari i transitori, condicions de contorn generals.
- Flux transitori de calor per convecció i conducció.
- Transport de soluts per advecció, difusió molecular i dispersió mecànica.
- Reaccions químiques: a) entre espècies aquoses; b) redox; c) reaccions amb la superfície dels sòlids (intercanvi iònic, isoterms, models electrostàtics); d) dissolució/precipitació de minerals; e) equilibri amb atmosferes gasoses.

Resultats del model fotoquímic per l'O₃ (ppb) a les 16:00 (LST) sobre l'àrea de Barcelona en una situació meteorològica típica d'estiu.

RETRASO resol l'acoblament de les reaccions de transport i químiques substituint les equacions de les reaccions químiques en un terme font de les equacions de transport. Resulta un sistema d'equacions diferencials parcials no lineals, que es resolten mitjançant iteracions de Newton-Raphson. La discretització de l'espai es fa a terme per elements finits, i la del temps, per diferències finites. ■

Cap

Carles Ayora

Integrants

K. Bitzer, J. Salas, I. Benet, J. Carrera i M. Saaltink

Període

1998-1999

Hores usades

IBM SP2: 1.375 h.

PUBLICACIONS

- “Modelling Flow and Reactive Transport at Basin Scale”, *Nuclear Sci. & Tech.*, EUR 18314: 291-300, (1998).
- “Modelling the Effects of Deep Artificial Recharge on Groundwater Quality”. In Jos H. et al. Eds: *Artificial recharge of Groundwater*, TISAR : 423-427. (1998).
- “Reactive Transport around the Bangombe Uranium Deposit”. *Mineral Magazine*, 62A: 87-88, (1998).
- “Modelos de transporte reactivo en la barrera geológica”. III Jornadas de I+D de ENRESA, 1998: 23-49, (1998).
- “Modelling the Dissolution Behaviour of a Clayey Barrier”. *Mineral Magazine*, 62A: 271-272, (1998).
- “A Mathematical Formulation for Reactive Transport that Eliminates Mineral Concentrations”. *Water Resources Research.*, 34: 1649-1656. (1998).
- “The Genesis of Dedolomites: a Discussion Based on Textures and Reactive Transport Modeling”. *Journal of Hydrology*, 209: 346-365, (1998).
- “Desarrollo de un código de simulación de transporte reactivo para máquinas multiprocesador”. En J. Samper et al. (Ed): *La contaminación de las aguas subterráneas: Un problema pendiente*. ITGE-AIH, 531-538, (1998).



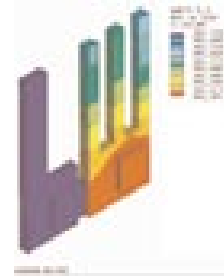
Microsistema sensor de cabal d'aigua per a aplicacions de baix cost

“Es descriu un disseny modificat d'un sensor de cabal per fil calent, en el qual la convecció de la calor té lloc en un punt allunyat del sensor de la temperatura. Aquesta aproximació novedosa s'implementa usant una solució d'empaquetament de baix cost”

L'objectiu d'aquest treball és el disseny, fabricació i caracterització d'un sensor de cabal d'aigua basat en el principi anemomètric. Aquest principi consisteix a introduir dos cossos sòlids dins del cabal que es vol mesurar. Sobre un d'ells s'injecta una certa potència, la qual provoca un augment de la temperatura. El segon cos sòlid serveix per a mesurar la temperatura de referència del fluid. Per tant, la diferència de temperatura entre els dos sòlids és la magnitud de la qual es pot extreure el cabal. Per a la realització d'aquest principi cal dissenyar un element calefactor i dos sensors de temperatura i té gran importància el disseny de l'encapsulat ja que ha de permetre el contacte tèrmic de les parts sensibles (sensors de temperatura i calefactor) amb el fluid i a la vegada aïllar tèrmicament ambdós sensors de temperatura entre si. L'opció que



Sensor encapsulat.



Simulació ANSYS per 51/min. S'ha suprimit l'aigua i les capes d'epoxi.

s'ha adoptat consisteix a contactar tèrmicament el capçal sensor amb el fluid mitjançant terminals de coure.

S'han seguit diferents etapes per a l'obtenció del sensor: disseny, fabricació i caracterització. En l'etapa de disseny s'ha fet servir una eina numèrica (ANSYS) la qual permet simular tant el procés de conducció com el procés de convecció dins de l'estructura. A partir d'aquestes simulacions, juntament amb expressions empíriques ha estat possible obtenir un model tèrmic de l'estructura que ha permès una posterior optimització del sensor. El procés consisteix a obtenir les resistències tèrmiques de conducció, en sèrie, a partir de simulacions de conducció de l'estructura. Posteriorment s'afegeixen les expressions analítiques de les resistències de convecció dels terminals i es fa l'equivalent a un desenvolupament en

Taylor al voltant de la geometria simulada. Un cop s'ha trobat la geometria òptima, el model es valida amb simulacions numèriques per diferents cabals (simulacions molt més costoses en temps). Aquest procés permet realitzar una optimització de l'estructura amb una càrrega computacional raonable.

El sensor pot treballar en dos modes de funcionament: llaç obert i llaç tancat. En llaç tancat es força un increment de temperatura constant entre els dos sensors i per tant la magnitud que depèn del cabal és la potència que és necessari injectar. A més cabal el punt calent és refrigerat més i per tant és necessari injectar més potència per tal de mantenir constant l'increment de temperatura. El mètode de control de potència pel llaç tancat és un sigma-delta tèrmic de primer ordre. En l'etapa de caracterització s'ha observat la presència d'un segon pol tèrmic, el qual invalida les aproximacions de primer ordre a l'ús. Per analitzar les repercussions d'aquest segon pol s'han fet extensives simulacions del sistema i actualment s'està efectuant l'anàlisi amb la resolució numèrica de cadenes de Markov en espais generals (programació en C). Els resultats obtinguts fins ara expliquen el funcionament del sensor i permeten donar guies per a la seva òptima polarització. ■

Cap

Luis Castañer Muñoz

Integrants

M. Domínguez, V. Jiménez, F. Masana i A. Rodríguez

Període

1994-1997

Hores usades

SGL: 10.919 h.

PUBLICACIONS

- "Flow Measurement Hits Home. Using MEMS Technology for Flow Sensing in Home Appliances", *IEEE Circuits & Devices* 1997, Vol. 13, n. 1, p. 14-18.
- "Simulation of Flow Sensors for Home Appliances", to be published at *Microelectronics Journal*, vol. 29, 1998, p. 283-289.
- "Design and Fabrication of a Low Cost

Water Flow Meter", *Proc. of IEEE Transducers'97*.

- "Electrothermal Simulation in Hot-wire Sensors", *Proceedings of the 2nd Thermionic Workshop*, p. 257-258, Budapest, 1996.
- "Sensor de caudal para aplicaciones de bajo coste". *Proceedings CDE'97*, p. 221-225. Barcelona 1997.

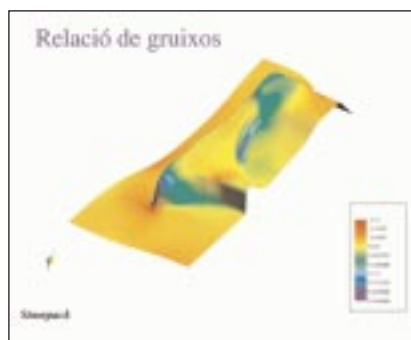


Simulació numèrica de processos

“La simulació numèrica utilitza l’ordinador com un laboratori virtual on es poden reproduir, analitzar i experimentar a baix cost complexos processos industrials”

La simulació numèrica ha esdevingut en els darrers anys una eina de cabdal importància en el món de la ciència i de la indústria. La seva rellevància i aplicabilitat ha anat fortament associada a la creixent potència i disponibilitat dels ordinadors i a la utilització de tècniques de supercomputació que han permès plantejar problemes i assolir fites impensables fa uns pocs anys.

Un dels camps més prometedors de la simulació numèrica és el de processos industrials. El desenvolupament d'eines de simulació numèrica de processos industrials permet disposar de “laboratoris virtuals” on a un cost reduït, tant en temps com en recursos de tot tipus, es poden reproduir (simular) i analitzar complexos processos industrials de fabricació. Els beneficis són molt variats: des de l'adquisició d'un millor coneixement dels principis i fonaments físics involu-



Simulació numèrica del procés de conformat (embutició fonda) d'un element de xapa corresponent a la carrosseria d'un cotxe. La simulació proporciona en aquest cas informació sobre la distribució del gruix de la xapa després del procés de conformat, indicant amb colors les zones amb major perill de trencament.

crats en el procés en estudi, fins a la millora dels propis processos de fabricació passant per la possibilitat de dissenyar-ne de nous i d'assajar-los i experimentar-los a l'ordinador.

El projecte *simulació numèrica de processos* es porta a terme a la Secció de Camins del Departament de Resistència de Materials i Estructures a l'Enginyeria de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) i està dedicat al desenvolupament i utilització de simuladors numèrics de processos industrials de diversos tipus (estampació de xapa, processos de forja industrial, compactació de pólvores a la pulvimetal·lúrgia i a la indústria farmacèutica, processos de solidificació per a la indústria de fosa de metàl·lica, simuladors de règims hidràulics en bombes d'oli i en aparells de ventilació, prefabricació de elements de ciment armat, etc.).

Els models físicomatemàtics que descriuen els diversos processos que són simulats s'introdueixen a l'ordinador mitjançant una eina computacional (en general el mètode dels *elements finits*) que permet resoldre a l'ordinador les equacions que governen el problema. El resultat és un codi (paquets de programes d'ordinador) de simulació del procés per elements finits que, a més del *mòdul de càlcul* inclou un *preprocessador* (per a introduir de forma automàtica les dades necessàries) i un *postprocessador* (per a traduir els resultats numèrics). La paral·lelització, per a diversos tipus d'arquitectures d'ordinadors, d'aplicacions de simulació numèrica de processos industrials és també objecte de treball dins del projecte. S'ha obtingut finançament de la Comissió Europea a través dels programes BRITE/EURAM, i de la CICYT i CIRIT. ■

Cap Xavier Oliver

Integrants

J. C. Cante, E.J. Car, R. Codina, M. A. de Riera, O.A. Fruitós, R. Hernández, G. Houzeaux, S. Idelsohn, X. Royo, M. Vázquez, B. Lax, F. Mata i R. Löhner.

Període 1998-2002

Hores usades

SGI O2000: 18.245 HC

PUBLICACIONS

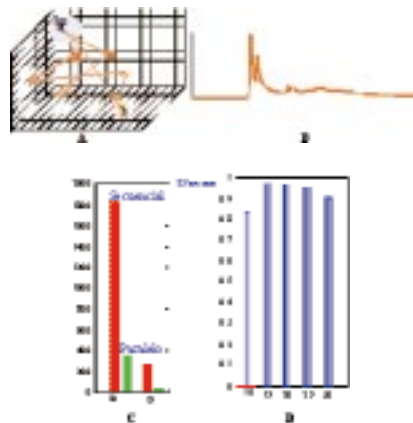
- “Simulación numérica de procesos de compactación de pulvimateriales. Parte 1: Modelo constitutivo, de Contacto y Fricción”. *Revista internacional de métodos numéricos para cálculo y diseño en ingeniería*. Vol. 14, Nº 1, p. 67-99, 1998.
- “Industrial Applications of Sheet-Stamping Simulation Using New Finite Element Models”. *Computer modeling and simulation in engineering*. Vol. 3, Nº 3, p. 147-152, 1998.
- “A Strain-Based Plastic Viscous-Damage Model for Massive Concrete Structures”. *International Journal of Solids and Structures*. Vol. 35, Nº 14, p. 1533-1558, 1998.
- “On the Formulation of Coupled Thermo-plastic Problems with Phase-change”. *International Journal of Plasticity* Vol. 15, Nº 1, p. 1-34, 1999.
- “Strong Discontinuities and Continuum Plasticity Models: the Strong Discontinuity Approach”. *International Journal of Plasticity*. Vol. 3, Nº 15, p. 319-351, 1999.
- “Numerical Prediction of Temperature and Density Distributions in Selective Laser Sintering Processes”. *Rapid Prototyping Journal*. Vol. 5, n. 1, p. 12-26, 1999.



Paral·lelització d'algorismes per avaluació de protocols d'accés al medi en xarxes sense fil

“Aplicació de les màquines paral·leles a l'avaluació d'algorismes de control d'accés al medi en xarxes sense fil d'àrea local, mitjançant l'ús de tècnica d'optimització paral·lela i avaluació de resposta impulsional de canals sense fil”

Els computadors moderns han d'executar problemes el cost computacional dels quals és molt elevat en termes de nombre de càlculs que s'han de realitzar i d'accés a dades emmagatzemades a la memòria. Aquests problemes són coneguts com els grans desafiaments i en molts casos justifiquen l'ús de màquines massivament paral·leles per poder resoldre'ls. Hi ha d'altres problemes en els quals el temps d'execució en un processador superescalar convencional és superior a la desena d'hores. Si, a més, aquests problemes són la base sobre la qual es dissenya la solució a problemes de major envergadura i que s'han de resoldre per poder construir models que expliquen el comportament de fenòmens físics d'interès científic i tècnic, llavors es justifica la necessitat de la quantitat d'hores. Per avaluar els protocols d'accés al medi en xarxes d'àrea local sense fil, emprant tècniques de codisseny Hw/Sw



- A. Un esquema de traçat de raigs infrarojos en interiors.
- B. La resposta impulsional de canals infrarojos difusos en interiors es du a terme dividint les parets de l'habitació en cel·les petites i usant un model temporal d'il·luminació progressiva d'aquelles cel·les on arriba el raig infraroig.
- C. Un diagrama de guany de temps d'execució.
- D. La utilització dels processadors.

s'usen algorismes d'optimització de paràmetres que requereixen desenes d'hores d'execució.

L'objectiu d'aquest projecte és reduir el temps d'execució d'algorismes d'optimització, simulació de la resposta impulsional de canals sense fil i càlcul de mínims globals en funcions reals de variable vectorial real per millorar el rendiment d'una eina d'avaluació de protocols d'accés al mitjà en xarxes sense fil. Es pretén demostrar que és possible construir una eina que millora l'obtenció de solucions de sistemes electrònics de control d'accés al mitjà, ja que explora una quantitat més gran que l'obtinguda amb d'altres eines convencionals sense augmentar exponencialment el temps d'execució.

Per resoldre aquests problemes es parteix d'un algorisme seqüencial eficient que s'executa en un sol processador.

Els algorismes que usem no poden ser paral·lelitzats mitjançant els compiladors paral·lelitzadors convencionals ja que tenen patrons de dependències irregulars o no conegudes en temps d'execució. Per això, usem un mètode sistemàtic inventat per nosaltres, per convertir-lo en un algorisme paral·lel equivalent que s'executa sobre l'SP-2 del CESCO usant el llenguatge C i la biblioteca de comunicacions MPI. L'objectiu és augmentar l'ús dels processadors i reduir el temps d'execució ocultant les comunicacions realitzant-les al mateix temps que els càlculs.

Fins ara, s'han realitzat diverses proves de paral·lelització d'algorismes de simulació de la resposta impulsional de canals infrarojos i l'obtenció de mínims globals de funcions reals de variable vectorial real. Els resultats han estat satisfactoris. ■

Cap

Álvaro Suárez

Integrants

C. Nieves, E. M. Macías, J. C. Bordón,

D. Sánchez, L. Gómez Déniz i

E. Robayna

Període

1998-2001

Hores usades

IBM SP2: 4.732 h

PUBLICACIONS

- “A Parallel Branch&Bound Algorithm for Non-smooth Unconstrained Optimization”, Accepted 11th International Conference on Parallel and Distributed Processing and Systems, Boston, 1999.
- “Improving the Parallel Simulation of The Power Response of Infrared Receivers”,

Proceedings of the 10th International Conference on Parallel and Distributed Processing and Systems, Las Vegas-Nevada (EEUU), Octubre, 1998, p. 608-612.

- “Sparse LU Factorization with Partial Pivoting Overlapping Communications and Computations on SP-2 Multicomputer”,

Springer-Verlag Lecture Notes in Computer Science (LNCS), 1997, p. 371-379.

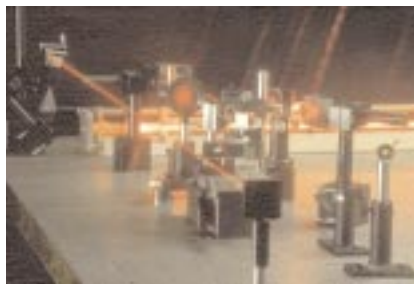
- “Paralelización de la simulación de un sistema de radiación IR difuso”, ACTAS IX Jornadas de Paralelismo, San Sebastián, septiembre 1998.



Dispositius fotònics per a telecomunicacions totalment òptiques

“Les simulacions massives permeten el descobriment i disseny de dispositius fotònics de generació, manipulació i processament de llum d’altes prestacions i multi-propòsit”

La commutació i computació totalment òptiques són els dos objectius últims de l’aplicació de la Fotònica a les tecnologies de la informació i de les comunicacions. Potencialment, el tractament totalment òptic del senyal permetrà el processament de la informació a velocitats de diversos ordres de magnitud superiors al sostre actual de les tecnologies microelectròniques VLSI. El potencial de les tecnologies òptiques es basa en dues característiques essencials de la llum: velocitat d’operació i paral·lelisme. Durant els darrers anys, els esforços més grans s’han dedicat a explotar teòricament i experimentalment arquitectures sèrie, que exploten la resposta ultrarràpida (superior al Tbps) dels dispositius òptics individuals basats en llum guiada per fibres



Sistema experimental de generació i control de feixos de llum soltònics, dissenyat numèricament al CESCA.

i/o guies òptiques integrades. Actualment, les investigacions s’estan centrant en l’estudi d’arquitectures paral·leles, amb feixos de llum polsada que es propaguin a estructures no guiades. Hi ha la creença que els solitons òptics jugaran un paper decisiu en aquests sistemes.

Els solitons òptics són paquets de llum polsada, amb dimensions espacials típiques d’unes micres (10^{-3} mil·límetres) i durada d’uns pocs picosegons (10^{-12} segons), que es propaguen a materials òptics no lineals sense patir ni difracció ni dispersió, i per tant, constitueixen els bits naturals d’informació. Els solitons òptics es van observar per primera vegada al 1981 als laboratoris de la AT&T, a partir de la propagació d’un pols de llum a una fibra òptica no lineal. Fins a l’octubre de

1993, es creia que no era possible realitzar solitons tridimensionals.

L’objectiu concret d’aquest projecte és investigar la possibilitat de formar solitons òptics tridimensionals estables, i estudiar les seves aplicacions a dispositius de generació, processament i encaminament totalment òptic del senyal. Així doncs, es tracta de modelitzar la propagació de polsos tridimensionals de llum a l’interior de materials òptics dispersius i no lineals amb temps de resposta ultrarràpid.

En la simulació de la propagació de feixos polsats a medis no lineals, s’han de realitzar experiments numèrics mitjançant algorismes de propagació multidimensionals. Avui dia, els algorismes més adients i eficients s’implementen a partir de tècniques anomenades *split-step* Fourier, que es basen en la utilització intensiva de la transformada ràpida de Fourier (FFT) en diverses dimensions. Es tracta d’anar avançant la solució numèrica d’un sistema d’equacions diferencials acoblades no lineals a partir de la transformada directa i inversa de Fourier, que, per tant, s’utilitza extensivament. En problemes tridimensionals, la implementació d’un codi no vectoritzat condueix a temps de càlcul prohibitius. Així doncs, la utilització d’un codi totalment vectoritzat, amb rutines FFT vectoritzades, és imprescindible. ■

Cap

Lluís Torner

Integrants

J. Pérez, C. Santos, S. Carrasco, S. González, D. Artigas, G. Molina, J. Doerrines i C. Clausen

Període

1994-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 2.521 h
Convex: 193 h
SGI: 9.155 h

PUBLICACIONS

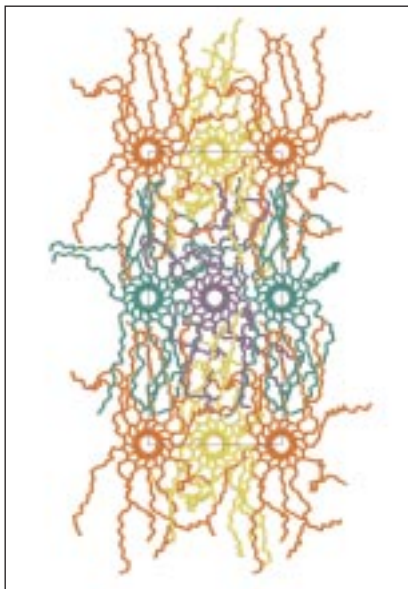
- “Las telecomunicaciones hacen posible Super-Internet” *Mundo Electrónico*, núm. 298, Mayo 1999, p. 46-50.
- “Excitation of Solitons with Cascaded X(2) Nonlinearities”, *Opt. Lett.*, vol. 19, 1994, p. 1615-1617.
- “Walking Vector Solitons”, *Optics Communications*, vol.138, 1997, p.105-108.
- “Cascading Phenomena and their Applications to All-optical Signal Processing, Laser Mode-locking, Pulse Compression and Solitons”, *Opt. Quantum Electron.*, vol. 28, p. 1691-1740, 1996.
- “Hybrid Waves Guided by Ultrathin Films”, *IEEE J. Lightwave Technol.*, vol. 13, p. 2027-2033, 1995.
- “Sensores de fibra óptica y sensores ópticos integrados”, *Opt. Pura Aplicada*, vol. 27, p. 141-153, 1994.
- “Beam Steering by χ^2 Trapping”, *Optics Letters*, vol. 20, 1995, p. 1952-1954.
- “Amplification of Quadratic Solitons”, *Optics Communications*, vol. 154, 1998, p. 59-64.



Simulació de poliamides helicoidals amb estructura similar a l'hèlix alfa de les proteïnes

“La piezoelectricitat i la formació de cristalls líquids termocròmics són característiques de les poliamides helicoidals. La simulació prediu el potencial d'aquests polímers com a materials avançats”

Un dels punts de més interès dins l'estudi de nous materials és el disseny racional de polímers sintètics que posseïxin motius estructurals similars als que presenten les proteïnes. En el laboratori s'ha investigat l'estructura i les propietats dels poli(beta-L-aspartat)s i els poli(gamma-L-glutamat)s, els quals poden ser considerats com a derivats del niló 3 i 4, respectivament. Aquests compostos es caracteritzen per la seva tendència a adoptar estructures helicoidals similars a l'hèlix alfa de les proteïnes. Els estudis de les propietats relacionades amb processos de permeabilitat i la formació de cristalls líquids termotròpics permeten establir relacions estructura-propietat de gran utilitat per al disseny de nous compostos.



Simulació de la mesofase colestèrica del poli(beta-L-aspartat) d'alfa-octadecil.

La informació obtinguda en el nostre laboratori per mitjà de difracció de raigs-X i espectroscòpia de RMN combinada amb metodologies teòriques basades en la mecànica molecular ha permès caracteritzar l'estructura tridimensional dels poli(beta-L-aspartat)s i els poli(gamma-L-glutamat)s en estat sòlid i en dissolució. S'han caracteritzat quatre conformacions helicoidals diferents pels poli(beta-L-aspartat)s: les hèlixs 13/4, 4/1, 17/4 i 16/5.

D'altra banda, s'ha determinat que els poli(gamma-L-glutamat)s formen hèlixs 2/1 i 5/2. Els diferents tipus d'interaccions que estableixen les esmentades conformacions han estat investigades per mitjà de càlculs de mecànica quàntica. Els resultats han indicat que les interaccions entre els grups amida de la cadena principal i els grups éster de les cadenes laterals juguen un paper clau en l'estabilitat de les esmentades conformacions helicoidals. Actualment s'estan investigant diferents propietats d'interès tecnològic relacionades amb l'estructura helicoidal d'aquests polímers. D'una banda s'està analitzant la capacitat que presenten alguns d'aquests compostos per formar cristalls líquids termotròpics. Per aquest fi s'ha desenvolupat en el laboratori un algorisme avançat de Monte Carlo basat en el mètode *Continuum Configurational Bias* que permet fer un mostratge conformacional en sistemes polimèrics densos de forma molt eficient.

D'altra banda, s'està estudiant la solubilitat de petits penetrants en matrius polimèriques constituïdes per poli(beta-L-aspartat)s i poli(gamma-L-glutamat)s. Aquests estudis es duen a terme aplicant el mètode d'inserció de Widom en les microestructures obtingudes per mitjà de càlculs de Monte Carlo. ■

Caps

Carlos Alemán i
Sebastián Muñoz-Guerra

Integrants

S. León, D. Zanuy i
A. Martínez de Larduya

Període

1997-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 983 h
HP V2250: 501 h
IBM SP2: 9.319 h
C3480: 2.493 h

PUBLICACIONS

- “Compared Study of the Crystal Structure of Nylon 3,5 and Nylon 5,7”, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, vol. 200, p. 2065-2073.
- “Helical Poly(beta-peptide)⁵: The Helix-coil Transition of Poly(alpha-alkyl-beta-L-aspartate)s in Solution”, *Macromolecules*, vol. 32, 1999, p. 3257-3263.
- “Molecular Simulation of Gas Solubilities in

- Crystalline Poly(alpha-alkyl-beta-L-aspartate)s”, *Polymer*, 1999, vol. 40, p. 7351-7359.
- “PCSP: a Computer Program to Predict and Analyze the Packing in Crystalline Polymers”, *Polymer*, 1999, en premsa.
- “Conformational Analysis of the 13/4 to 4/1 Helical Transition in Poly(alpha-isobutyl-beta-L-aspartate)”, *Polymer*, vol. 40, 1999, p.

5647-5654.

- “Preferences of the Oxalamide and Hydrazide Moieties in Vacuum and Aqueous Solution. A Comparison with the Amide Functionality”, *J. Org. Chem.*, vol. 64, 1999, p. 351-358.

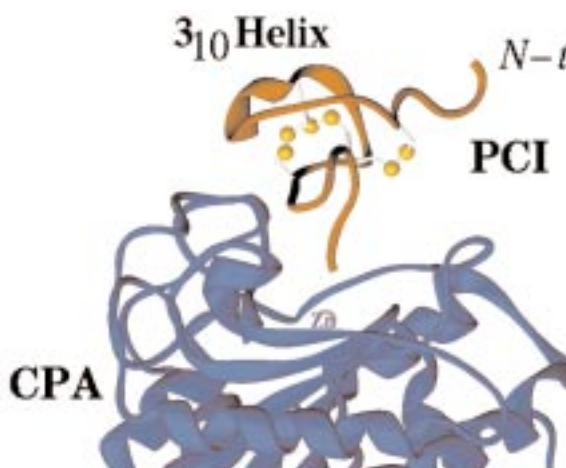


Simulació computacional en enginyeria de proteïnes

“Desenvolupament i aplicació d’aproximacions computacionals per a l’anàlisi estructural-funcional i disseny de proteïnes i fàrmacs”

Es pretén desenvolupar i implementar noves aproximacions computacionals per a predir l’estructura tridimensional, fluctuacions conformacionals i funcionalitat de proteïnes i dels seus complexos amb lligands (*docking* d’inhibidors, fàrmacs, modelatge, etc). També es vol simular els efectes de la seva enginyeria, especialment el redisseny (mutagènesi) i minimització (disseny de novo), i dissenyar lligands específics i fàrmacs que s’uneixin a elles. La classificació estructural automàtica (taxonomia) de proteïnes basada en homologia estructural, i el seu modelatge, són objectius addicionals.

Totes aquestes metodologies seran assajades i aplicades sobre diferents tipus de proteïnes i complexos, preferentment inhibidors de proteases, proteases (particularment carboxipeptidases i precursors, o els seus dominis), glucosidolases, i hormones/factors de creixement. Els sistemes proteïcs més investigats seran dos inhibidors de carboxipeptidases (PCI, LCI), les metal·lo-carboxipeptidases (CPs: subtipus A1, A2 i B, de



La figura representa l’estructura tridimensional del complex entre l’inhibidor proteic de carboxipeptidasa (PCI) i la carboxipeptidasa (CPA). Aquest complex proteic és un dels sistemes models objecte de la investigació.

plasma humà, reguladores i altres), i els seus complexos. S’estudiarà els mecanismes enzimàtics, la inhibició i l’activació d’aquestes molècules mitjançant metodologies combinades de mecànica quàntica, mecànica i dinàmica moleculars, i perturbacions diferencials. També analitzarem les seves constriccions conformacionals i dinàmiques, i les condicions de dissolvent i components dels camps de forces (particularment els termes electrostàtics) per a poder simular millor els resultats experimentals obtinguts en paral·lel per enginyeria de proteïnes. Un altre objectiu serà la simulació del seu procés de plegament. Algunes de

les aplicacions les tenim focalitzades per a dissenyar fàrmacs peptidomimètics i organomimètics per a les indústries farmacèutica, veterinària i agronòmica. ■

Cap

Francesc X. Avilés

Integrants

E. Querol, B. Oliva, J.M. Mas, J. Cedano, P. Aloy, D. Aguilar i I. López

Període

1997-2001

Hores usades

Cray Y-MP: 2.958 h

SGI: 7.464 h

PUBLICACIONS

- “On the Sensitivity of MD Trajectories to Changes in Water-Protein Interaction Parameters. The Potato Carboxypeptidase Inhibitor as a Test Case for the GROMOS Force Field,” (1996) *Proteins*, vol. 25, p. 89-103.
- “Free Energies of Transfer of Trp Analogs from Chloroform to Water: Comparison of Theory and Experiment, and Importance of Adequate Treatment of Electrostatic and Internal Interactions,” (1996) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 6285- 6294.
- “An Automatic Classification of the Structure of Protein Loops,” (1997) *J. Mol. Biol.*, vol. 266, p. 814-830.
- “Computational Analysis of the Relation Between Amino Acid Composition and Cellular Location of Proteins,” (1997) *J. Mol. Biol.*, vol. 266, p. 594-600.
- “TransMem: a Neural Network Implemented in Excel Spreadsheets for Predicting Transmembrane Domains of Proteins,” (1997) *Comp. Appl. Biosci.* (CABIOS), vol. 13, p. 231-234.
- “Comparative Analysis of the Sequences and Three Dimensional Models of Human Procarboxypeptidases A1, A2 and B”. (1998). *Biol. Chem.* 379, p. 149-155.
- “Automated Classification of Antibody Complementarity Determining Region 3 of the Heavy Chain (H3) Loops Into Canonical Forms and its Application to Protein Structure Prediction”. (1998) *J. Mol. Biol.* 279, p. 1193-1210.
- “A Theoretical Study of the Role of Arginine 127 in the Water-Promoted Mechanism of Peptide Cleavage by Carboxypeptidase A” (1998) *New J. Chem.* p. 319-325.
- “Conformational Flexibility in a Highly Mobile Protein Loop of Foot-and-Mouth Disease Virus: Distinct Structural Requirements for Integrin- and Antibody- Binding”. (1998) *J. Mol. Biol.* 283, p. 331-338.



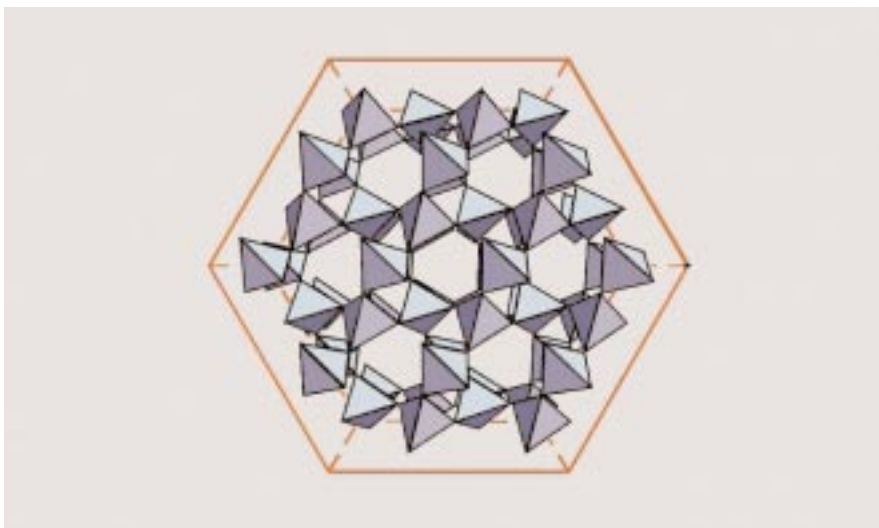
Modelització i interpretació d'espectres de ressonància magnètica nuclear en ciència de materials

“La simulació d'espectres d'RMN d'estat sòlid permet aprofundir en la caracterització estructural dels materials”

L'objectiu del projecte de recerca és investigar l'estructura de materials d'interès tecnològic en ciència de materials tot comparant l'espectre de ressonància magnètica nuclear (RMN) experimental amb el que s'obté d'una simulació teòrica. Això implica, en primer lloc, modelitzar l'estructura (cristal·lina o amorfa) del material i, posteriorment, calcular i interpretar el desplaçament químic que correspon a cadascun dels àtoms que formen el model.

L'espectroscòpia d'RMN és, amb la difracció de raigs X, una de les tècniques experimentals més útils per a la caracterització estructural. Fins fa poc, s'utilitzava quasi exclusivament l'RMN de ^1H i de ^{13}C en mostres líquides orgàniques ja que els espectres d'RMN de sòlids eren molt complexos. En la actualitat, els avenços tècnics en els aparells moderns d'espectroscòpia (en especial, la Magic-Angle-Spinning NMR) han permès obtenir espectres més senzills d'RMN en l'estat sòlid.

L'RMN d'estat sòlid s'ha utilitzat ja per obtenir espectres d'alta resolució de ^{29}Si en silicats i aluminosilicats però no hi ha gaire informació sobre els espectres d'altres materials d'interès com són el SiO_2 i silicats. D'altra banda, el senyal de ^{29}Si és molt sensible a l'entorn químic i estructural immediat de l'àtom de Si la qual cosa proporciona una gran quantitat d'informació. Això no obstant, tanta informa-



Estructura tipus Quartz del SiO_2 .

ció fa que moltes vegades sigui difícil assignar correctament un senyal a partir de l'espectre experimental o relacionar-lo amb l'entorn químic i estructural al qual correspon.

És en aquests punts on els mètodes teòrics de modelització són extremadament útils. D'una banda, en principi, és possible modelitzar teòricament qualsevol material en què estiguem interessats. D'altra banda, la possibilitat de modificar l'estructura dels models a la nostra voluntat ha de permetre relacionar correctament els senyals obtinguts experimentalment amb l'estructura microscòpica dels materials. Això ha de fer possible avançar tant en el coneixement de l'estructura i

els defectes dels materials com en l'estudi de les propietats macroscòpiques (òptiques i elèctriques, entre altres) que els caracteritzen.

En concret, s'està estudiant el SiO_2 i diferents silicats mitjançant diverses tècniques i aproximacions mecanoquàntiques. L'estudi inclou tant les estructures sòlides ideals com la presència dels defectes que, normalment, apareixen en el procés de fabricació i conformació dels materials. Així mateix, es vol aprofundir en el coneixement de diferents fenòmens que tenen lloc en la superfície dels materials que interessin; un exemple és el procés d'absorció d'espècies metàl·liques o moleculars en la superfície del SiO_2 .

La importància d'aquests materials és general: a banda de ser els constituents més importants de l'escorça terrestre, juguen un paper fonamental en la indústria de la microelectrònica i en el món de les comunicacions (aparells electrònics basats en SiO_2 , fibres òptiques...), així com en la fabricació i aplicació de catalitzadors metàl·lics suportats. ■

PUBLICACIONS

- “ ^{29}Si Solid State NMR of Hydroxyls Groups in Silica from First Principle Calculations”, *Materials Science and Engineering*, en premsa.

Cap

Jordi Casanovas Salas

Integrants

F. Illas i G. Pacchionni

Període

1999

Hores usades

IBM SP2: 839 h

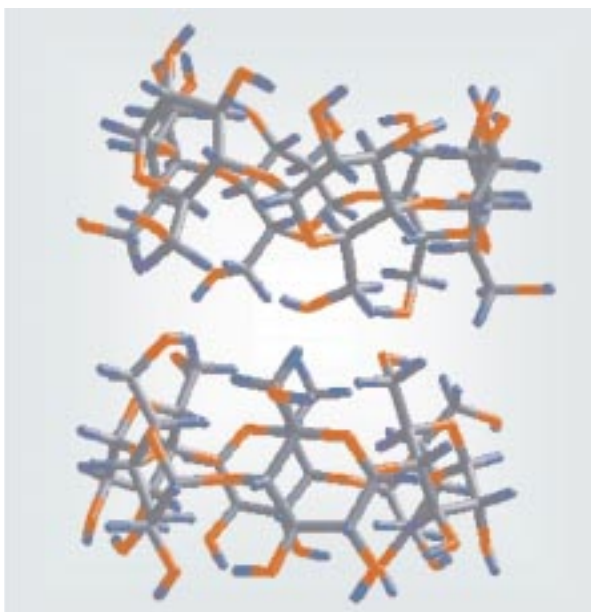


Dinàmica molecular dels complexos d'inclusió

“Els complexos d'inclusió modifiquen les propietats fisicoquímiques dels substrats inclosos i poden canviar la seva reactivitat química”

Les ciclodextrines (CyDs), oligòmers cíclics de diverses unitats de α -D-glucopiranososa $\alpha(1\rightarrow4)$ enllaçades, es coneixen en la química del midó des de 1891. Les més freqüents es denominen com a α -, β - i γ -CyD segons quantes unitats de glucosa (sis, set o vuit, respectivament) componen la paret del macrocicle torodal. Aquesta forma poc comuna defineix dues regions espacials, una externa hidrofílica i una cavitat hidrofòbica.

El gran nombre d'àtoms (al voltant de 150-200) que les componen imposa l'ús de mètodes de càlcul basats en la mecànica clàssica (mecànica molecular) per estudiar les seves estructures amb un preu i velocitat raonables. La majoria de camps de forces existents reproduïxen correctament les principals característiques geomètriques de les CyDs.



Estructura mitjana corresponent al dímer d'alfa-ciclodextrina en orientació cap-cap obtinguda per càlculs de dinàmica molecular (AMBER en MacroModel).

ment acceptats estan: les interaccions de Van der Waals, la formació d'enllaços d'hidrogen, l'expulsió de les molècules d'aigua de l'interior de la cavitat i la hidrofobicitat.

Tres punts són importants en l'estudi de les associacions supramoleculares: l'estequiometria, la constant de formació i l'arquitectura molecular o estructura tridimensional. Els dos primers poden ser, i de fet ho són, estudiats per diverses tècniques experimentals com l'RMN. És en el tercer on la modelització molecular és més emprada.

Les CyDs són eines quirals com a conseqüència de la seva quiralitat intrínseca. La discriminació quiral o enantiodiferenciació observada amb CyDs no modificades és més aviat petita, encara que s'han pogut resoldre mesclades racèmiques per cromatografia de gasos amb suports de CyDs. Diversos investigadors han intentat explicar aquesta enantiodiferenciació considerant la formació de complexos d'inclusió o d'associació malgrat que no hi ha una clara prova sobre quin és el complex supramolecular. Els càlculs de dinàmica molecular ofereixen una oportunitat extraordinària: cobrir totes les possibilitats en un únic treball. Clarament, la combinació de tècniques experimentals (com l'RMN que ens permet concloure l'existència de la inclusió) amb els càlculs teòrics és una eina molt poderosa en l'estudi d'aquests complexos, tant pel que fa al aspecte estructural com pel que fa a la comprensió de les forces conductores del procés d'inclusió. ■

L'ús principal de les CyDs cau dins la química supramolecular. Formen complexos d'inclusió amb una gran varietat de molècules (majoritàriament orgàniques). Els complexos d'inclusió són associacions moleculars en què un component inclou una altra molècula sense patir deformacions importants en la seva estructura i sense existir enllaços covalents entre ells. Aquests complexos tenen diverses aplicacions que van des de la modificació de les propietats fisicoquímiques dels substrats a canvis en la seva activitat química. Malgrat totes les seves aplicacions, no sembla haver-hi un únic motiu que justifiqui la seva formació. Entre els més general-

Cap

Carles Jaime

Integrants

X. Sánchez, P. Ivanov, X. Grabuleda, I. Bea, P. Bonnet i E. Cervelló

Període

1995-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 945 h
SGI: 15.705 h

PUBLICACIONS

- “Molecular and Crystal Structure of the 1:1 Complex of Adamantanone with beta-Cyclodextrin”, *Supramol. Chem.*, 1999, 10, p. 219-223.
- “Molecular Mechanics Calculations on the Bimodal Complexes of Cyclohexylnaphthalenes, Cyclohexylantracenes, and Phenyldecalins with beta-Cyclodex-

trin” *Anales de Quím. Int. Ed.*, 1998, 4-5, p. 244-249.

- “Conformational Equilibria and Cyclodextrin Inclusion Complexes. Computational Study by Force Field Calculations (MM3(92))”, *J. Molec. Struct.*, 1998, 442, p. 93-101.

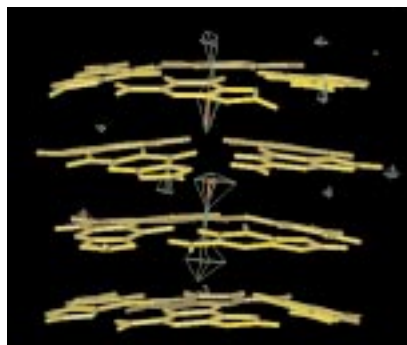


Reconeixement molecular

“No s'està massa lluny del moment en què la teoria sigui capaç d'obrir noves vies en la nostra manera de contemplar els éssers vius”

El propòsit principal és la comprensió de les bases físiques i químiques dels processos que tenen lloc en els sistemes biològics. Aquest objectiu cobreix una àmplia varietat de fenòmens, com la catàlisi enzimàtica, la unió de substrats, el reconeixement de lligands a receptors específics, l'estructura i la dinàmica de macromolècules, i el plegament de proteïnes. Un aspecte destacat d'aquest treball és l'estudi de les interaccions entre biomolècules que tenen un impacte notori en l'àmbit farmacològic.

Per la diversitat de fenòmens en els processos biològics, el treball de recerca portat a terme en el nostre grup cal realitzar-lo fent servir un ampli ventall de tècniques computacionals. De fet, des del començament de la nostra tasca científica, un dels ob-



Es mostra la predicció teòrica de la hidratació espacial relativa d'un triplet de DNA obtingut mitjançant simulació de dinàmica molecular clàssica.

jectius més destacats ha estat el desenvolupament de noves eines computacionals, simultàniament a la seva aplicació per a l'estudi de sistemes bioquímics i farmacològics concrets. Aquests dos aspectes es resumeixen tot seguit:

1. En relació al desenvolupament metodològic, el nostre interès ha estat dirigit cap a la formulació de noves estratègies computacionals per a l'estudi del reconeixement entre biomolècules. Dintre del camp efectuat en aquest tema, un punt molt important ha estat la descripció de la influència de l'entorn en la descripció dels processos biològics, ja que té una influència molt marcada sobre l'energètica dels sistemes bioquímics i farmacològics.

2. En el camp d'aplicació a sistemes biològics específics, l'interès està orientat a una àmplia varietat de temes. De tot el ventall, caldria destacar l'estudi dels determinants moleculars responsables del reconeixement de lligands, com fou el cas dels agonistes del receptor H2 histaminèrgic, els substrats de l'enzim adenosim deaminasa, i més recentment el reconeixement de xantina i substàncies relacionades per l'enzim xantina oxidasa, que ens va conduir a formular un model d'unió d'aquestes substàncies. A més, cal fer menció dels treballs centrats en el DNA, la seva flexibilitat conformacional i llurs propietats reactives enfront de fàrmacs, així com en els triplets de DNA.

L'interès ha estat, tanmateix, dirigit cap a l'estudi dels factors que contribueixen als elements estructurals de les proteïnes, i la seva contribució a l'estabilitat de la proteïna. Actualment, un punt de gran interès és el fenomen del plegament de proteïnes, així com les interaccions entre proteïnes.

La varietat de temes requereix la utilització d'una gamma molt diversa de tècniques computacionals, que varien des de mètodes de mecànica quàntica cap a aproximacions purament clàssiques. En aquest punt, cal emfatitzar la importància de desenvolupar metodologia en el nostre grup, ja que això ens ha permès una millor comprensió dels factors químics que determinen els processos biològics. ■

Cap

Modesto Orozco

Integrants

F. J. Luque, J.M. López, C. Colominas, R. Soliva, B. Hernández, X. Barril, E. Cubero, J. L. Crellí i X. de la Cruz

Període

1991-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 398 h.
HP V2250: 20.056 h.
IBM SP2: 49.740 h.
SGI: 10.278 h.

PUBLICACIONS

- “Is Polarization Important in Cation-pi Interactions,” *Proc. Natl. Acad. Sci (USA)*, vol. 95, 1998, p. 5976-5980.
- “Molecular Dynamics Simulations of the d(T.A.T) Triple Helix,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, 1997, p. 7463-7469.
- “Molecular Dynamics Simulation of the Unfolding of Barnase in Water and 8M Urea,” *Biochemistry*, vol. 36, 1997, p.

7313-7329.

- “Molecular Dynamic Simulations of the PNA.DNA.PNA Triple Helix in Aqueous Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, 1998, p. 5895-5904.
- “Theoretical Study of Azidoazomethine-tetrazole Isomerism: Effect of Solvent and Substituents, and the Mechanism of Isomerization,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120,

1998, p. 4723-4731.

- “On the Potential Role of the Amino Nitrogen Atom as a Hydrogen Bond Acceptor in Macromolecules,” *J. Mol. Biol.*, vol. 279, 1998, p. 1123-1136.
- “Molecular Dynamic Simulations of the d(G.C.C) Triple Helix in Aqueous Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, 1998, p. 11226-11233.



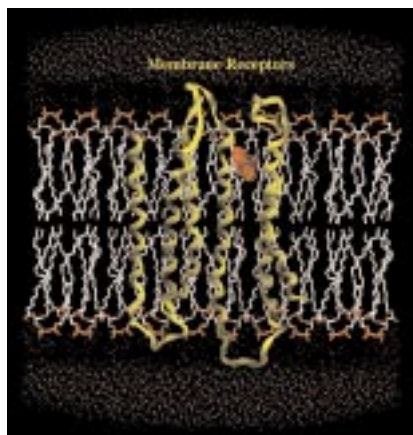
Modelització i simulació de processos biològics

“De la química a la medicina: un repte per a la bioinformàtica”

L'ús d'ordinadors s'ha convertit en un fet força habitual en disciplines mèdiques tan diferents com la biofísica, biologia molecular i estructural, biomedicina, bioquímica, biotecnologia, farmacologia o immunologia en ordre alfabètic d'especialitats. Aquest increment en l'estudi de processos biològics, mitjançant tècniques de simulació assistida per ordinador és degut a dos factors fonamentals: 1) les noves generacions d'ordinadors que proporcionen una major potència de càlcul i representació gràfica i 2) el desenvolupament de nous mètodes i algorismes en camps com la bioestadística, bioinformàtica, física, o química. Aquest grup d'investigació ha fet ús d'aquestes tècniques computacionals aplicant-les en l'estudi de:

Mecanismes de transducció de senyals

Els receptors de membrana units a sistemes efectors a través de proteïnes



La família de receptors de membrana comparteixen semblança tant de seqüència com d'estructura. Tots els membres tenen un N-terminal extracel·lular, un C-terminal intracel·lular, i set hèlixes que travessen la membrana cel·lular, units per llaços hidrofílics (en groc). Són capaços de reconèixer senyals extracel·lulars (fàrmac, en vermell) i transmetre-les cap a l'interior de la cèl·lula, mitjançant un canvi conformacional.

Com a exemple, representen un dels mecanismes cel·lulars més importants de transducció de senyals. Aquests receptors són capaços de reconèixer tant senyals químiques (neurotransmissors, hormones peptídiques, sabors, olors, entre d'altres) com físiques (fotons de llum) i regular multitud de funcions fisiològiques. Com exemple, podem indicar que estan relacionats amb malalties neurodegeneratives com Parkinson o Alzheimer, regulen funcions com ansietat, demència, esquizofrènia, depressió, etc., i són responsables de malalties hereditàries per mutacions espontànies en l'estructura que els fan constitutivament actius. Malauradament, la impossibilitat d'obtenir l'estructura tridimensional dels receptors a partir de cristal·lografia de raigs X, ha dificultat el disseny racional de compostos. La construcció de models de receptor (vegeu figura) a partir de

tècniques de modelització molecular assistida per ordinador, s'ha convertit en una eina útil per aquest disseny.

Interaccions proteïna-DNA

Asma, càncer, malalties cardíaques, desordres immunològics, i infeccions víriques semblen malalties molt diferents. Tot i així, totes tenen quelcom en comú, un augment o una disminució de la producció d'una o més proteïnes en l'organisme. Perquè una proteïna pugui ser generada, el DNA del gen que especifica la seva composició nucleotídica cal que sigui transcrit. Per a que succeeixi aquest fenomen, cinquanta proteïnes diferents han d'unir-se al voltant del DNA, abans que un enzim especial, la RNA polimerasa, comenci a transcriure DNA en RNA missatger. Una d'aquestes proteïnes, TBP, ha d'unir-se selectivament a la seqüència anomenada TATA box del DNA i ser capaç de doblegar-lo en noranta graus. El mecanisme de reconeixement i de torsió del DNA per TBP sembla ser comú a d'altres processos biològics, on intervien interaccions proteïna-DNA. Les simulacions per ordinador permet estudiar les raons de la selectivitat de les proteïnes per certes seqüències de DNA, els mecanismes de torsió, i l'energia dels processos.

Cap

Leonardo Pardo

Integrants

M. Campillo, J. Giraldo, D. Bosch i

X. Deupí

Període

1995-2000

Hores usades

Cray Y-MP: 52 h

HP V2250: 14.328 h

IBM SP2: 1.091 h

SGI: 37.264 h

PUBLICACIONS

• “A pH-Dependent Model of the Activation Mechanism of the Histamine H2-Receptor”. *Biochem. Pharmacol.*, 58, p. 343-353 (1999).

• “Progressive DNA Bending is Made Possible by Gradual Changes in the Torsion Angle of the Glycosyl-Bond”. *Biophys. J.*, 74, p. 2191-2198 (1998).

• “Experimental and Theoretical Characterization of the High Affinity Cation Binding Site of the Purple Membrane”. *Biophys. J.*, 75, p. 777-784 (1998).

• “Selective Binding of the TATA Box-Binding Protein to the TATA Box-Containing Promoter”. *Biophys. J.*, 75, p. 2411-2421 (1998).



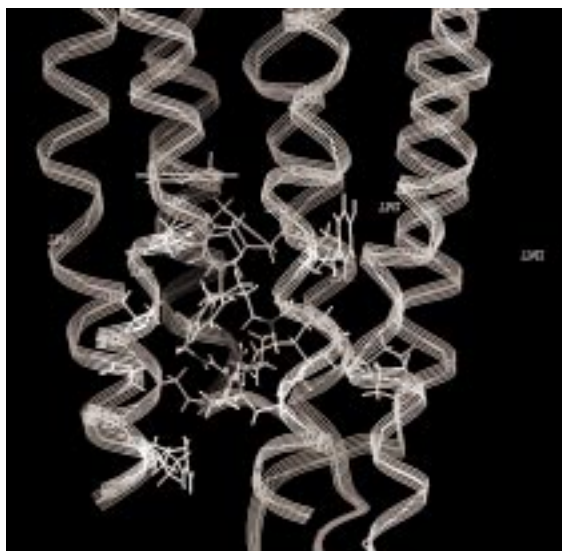
Disseny de molècules bioactives

“Utilització de les eines de modelització molecular per a l'estudi de les propietats químiques i conformacionals de molècules bioactives o dels seus receptors, per trobar noves molècules que donin la mateixa resposta biològica”

En aquest projecte s'utilitzen fonamentalment tècniques basades en l'aproximació clàssica on l'energia es calcula mitjançant un camp de forces. Aquesta aproximació permet el tractament de sistemes moleculars grans com són les biomolècules. Els nostres estudis estan principalment centrats en l'estudi de pèptids i molècules orgàniques d'interès farmacològic i la seva interacció amb els seus receptors.

Un dels objectius d'aquest tipus d'estudi és el disseny de peptidomimètics, és a dir, molècules orgàniques que mimetitzen les característiques moleculars dels pèptids necessàries pel seu reconeixement per part del receptor.

Gran part de l'esforç computa-



Ancoratge d'un pèptid cíclic, antagonista de la bradiquina en la seva conformació bioactiva al receptor B2. Els residus del receptor en vermell corresponen a mutacions que afecten l'afinitat del lligand.

Cap

Juan Jesús Pérez

Integrants

Y. Fernández, J. Gómez, M. Fillizola, J. Canto i O. I Llorens

Període

1999-2001

Hores usades

Cray Y-MP: 2.173 h
IBM SP2: 7.295 h
C3480: 473 h
SGI: 23.009 h

cional es dedica a la caracterització de l'espai conformacional de molècules flexibles com són els pèptids. En aquest camp s'ha treballat en el desenvolupament d'una metodologia fiable que permeti l'establiment de les característiques de la conformació bioactiva. S'han desenvolupat estratègies per a l'exploració de l'espai conformacional i hem proposat un procediment que permet estimar l'extensió de l'exploració d'aquest espai basat en l'estudi de la densitat d'estats de molècules flexibles.

En l'estudi dels receptors s'ha

desenvolupat un programa de càlcul que permet modelitzar qualsevol receptor acoblat a proteïnes G, que corresponen a un 70% dels receptors de les molècules d'interès farmacèutic. El coneixement de la forma amb què el lligand interacciona amb el seu receptor permet dissenyar noves molècules per aquests receptors. Recentment, els estudis sobre el pèptid T (ASTTTNYT) han permès trobar nous compostos, un d'aquests és el producte natural amigdalina amb el que s'ha pogut constatar experimentalment la hipòtesi plantejada. ■

PUBLICACIONS

- “Structural Basis of the Dynamic Mechanism of Ligand Binding to Cyclooxygenase”. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1999 in press.
- “Conformational Profile of 1-Aminocyclopropane Carboxylic Acid”. *Theor. Chem. Acc.*, 1999 in press.
- “Study of the Conformational Profile of Selected Unnatural Amino Acid Residues Derived From L-Phenylalanine”, *J. Pept. Sci.*, 1999, in press.
- “Assessment of the Bioactive Conforma-

tion of the Farnesyltransferase Protein Binding Recognition Motif by Computational Methods”, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 1999, 5, 1043.

- “Molecular Modeling Study of the Differential Ligand-Receptor Interaction at the Mu, Delta and Kappa Opioid Receptors”, *J. Comp.-Aided Mol. Design*, 1999, 13, p. 397-407.
- “Modeling the 3D Structure of Rhodopsin Using a de novo Approach to Build G-Protein Coupled Receptors”, *J. Phys. Chem.*,

1999, 103B, p. 2520-2527.

- “Molecular Dynamics Study of Kariotoxin in Water”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 1999, 24, p. 1-9.
- “New Insights Into the Conformational Requirements of B2 Bradykinin Antagonists”, *Bioorg. Med. Chem.*, 1998, 6, p. 1491-1500.
- “Conformational Requirements for Inhibition of the Pheromone Catabolism in *Spo. doptera Titoralis*”, *Quant. Struct.-Act. Relat.*, 1998, 17, 205.



Anàlisi conformacional de pèptids per RMN i modelització molecular

“La utilització de membranes, als càlculs i als experiments, ajuda a la recerca d’inhibidors selectius de canals de potassi”

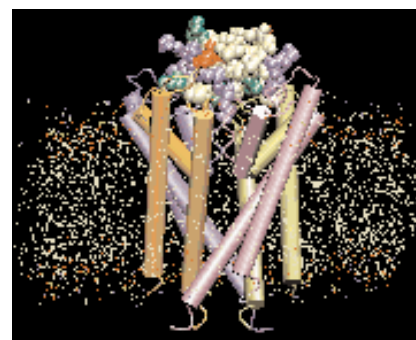
Els pèptids i proteïnes són estructures intrínsecament mòbils i això cal tenir-ho en compte quan s’investiga les seves estructures i el seu funcionament. La determinació de l’estructura per RMN es basa en la utilització conjunta de dades experimentals i càlculs utilitzant camps de forces ben establerts. Les dades experimentals són distàncies, angles diedres i orientació d’enllaços NH respecte a un sistema comú de referència. El caràcter dinàmic de les estructures complica la situació ja que sovint les dades experimentals són mesures no compatibles amb cap estructura individual. Una aproximació factible és l’exploració conformacional exhaustiva utilitzant només camps de forces seleccionant els resultats més plausibles per comparació amb les dades experimentals.

Les proteïnes de membrana juguen un paper molt important en una multitud de processos biològicament importants. Per exemple, són proteïnes

de membrana els receptors G, transportadors, bombes i canals de ions. L’estudi estructural per mètodes experimentals és avui encara molt difícil i el seu estudi per mètodes computacionals fins ara no s’ha pogut abordar de forma massa efectiva ja que es tracta d’estructures molt grans, que estan inserides en un medi anisotròpic complex —la membrana lipídica.

L’accessibilitat dels computadors paral·lels i de nous programes que fan ús de les seves capacitats va fer pensar que avui dia aquests estudis eren factibles. Una part del treball es dedica a estudiar la selectivitat d’una classe de toxines d’escorpí i derivats sintètics respecte a diferents subclasses de canals de potassi. Encara que les selectivitats són molt altes, no és possible explicar-les d’una forma senzilla. La seva comprensió podria permetre el disseny de molècules petites que bloquegin el flux de potassi a través de certs subtipus de canals. S’ha determinat experimentalment l’estructura tridimensional de Kaliotoxina i disposem d’una multitud de dades experimentals sobre la inhibició que diferents mutants causen sobre diferents canals. Els treballs actuals pretenen explicar aquestes dades utilitzant les estructures calculades dels complexos canal-toxina.

A partir de l’estructura de raigs X de KcsA s’ha pogut modelar l’estructura d’un canal de potassi homòleg dins d’una membrana explícita de POPC. S’ha trobat que la Kaliotoxina té una sime-



Complex d’un canal de potassi transmembranal bloquejat per la Kaliotoxina.

tria inesperada en la distribució de les càrreges que coincideix amb la distribució de masses, que determina els moments d’inèrcia.

Per a predir la interacció entre les toxines i els canals hem aplicat un algorisme genètic implementat en el programa AutoDock que efectua la cerca en l’espai multidimensional amb molta seguretat. Els complexos calculats formaran la base per a estudiar la dinàmica de les interaccions. Aquests estudis computacionals seran complementats amb la recerca del moviment anisotròpic de sistemes models mesurant el temps de relaxació per RMN. Inserint models de canals a bicapes lipídiques alineades en un camp magnètic permetrà detectar una orientació preferida utilitzant acoblaments dipolars o quadrupolars residuals.

Ambdós tipus d’experiments de RMN s’hauran de comparar amb els resultats de la modelització. ■

Cap

Miquel Pons

Integrants

E. Giralt, O. Millet, P. Bernadó,

J. J. Perez i M. Thormann

Període

1995-2000

Hores usades

Cray Y-MP: 447 h

HP V2250: 474 h

SGI: 2.745 h

PUBLICACIONS

- “3D-Structure of Kaliotoxin: Is Residue 34 a Key for Channel Selectivity?”, *J. Pept. Sci.*, vol. 3, 1997, p. 314-319.
- “Molecular Dynamics Study of Kaliotoxin in Water”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 24, 1999, p. 1-9.
- “An Easy Entry to a New High Symmetry, Large Molecular Framework for Molecular

Recognition and de Novo Protein Design. Solvent Modulation of the Spontaneous Formation of a Cyclic Monomer, Dimer, or Trimer from a Bis-Cysteine Peptide”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, 1998, p. 6639-50.

- “Solution Conformation of an Immunogenic Peptide from HRV2. Comparison with

the Conformation Found in a Complex with a Fab Fragment of an Anti-HRV2 Neutralizing Antibody”, *J. Peptide Sci.*, vol. 4, 1998, p. 101-110.

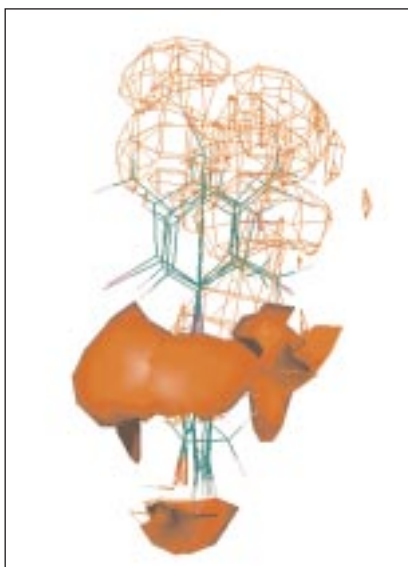
- “A New Method for Measuring Diffusion Coefficients by 2D NMR Using Accordion Spectroscopy”, *J. Magn. Reson.*, vol. 131, 1998, p. 166-169.



Estudi dels factors electrònics dels antiinflamatoris no esteroidals (AINE) implicats en la inhibició temps-dependent diferencial de la PGHS-1 i PGHS-2.

“La bipolarització electrostàtica dels AINE i la capacitat per formar pont d’hidrogen amb la Tyr355 determinen la inhibició selectiva de la PGHS”

Hi ha dos isoenzims de la PGHS que catalitzen la conversió de l'àcid araquidònic a PGG₂. La majoria dels AINE inhibeixen les dues isoformes PGHS-1, PGHS-2 i desenvolupen certs efectes secundaris (lesions gàstriques i renals). Els denominats inhibidors específics de la PGHS-2 no presenten aquests efectes negatius i poden ésser utilitzats en la prevenció del càncer de còlon i recte. Els fàrmacs AINE poden inhibir la cinètica de la reacció enzimàtica de la PGHS segons mecanismes diferents: com inhibidors competitius reversibles de la unió substrat-enzim, inhibidors irreversibles per fixació covalent amb l'enzim i inhibidors competitius reversibles temps-dependents. Aquests temps-dependents presenten primer una interacció amb l'enzim de tipus competitiu i després evolucionen cap a una unió més intensa capaç de provocar-li un canvi conformacional parcial-



ment reversible. Els inhibidors específics de la PGHS-2 són temps-dependents per aquesta isoforma però competitius reversibles per l'altra.

La finalitat d'aquest estudi consisteix a avaluar les similituds i diferències electròniques moleculars entre els compostos AINE i determinar les interaccions específiques amb els residus més significatius del locus de les PGHS que possibiliten els diferents mecanismes d'inhibició.

Les geometries dels AINE estudiades (fenamats, arilacètics, arilpropiònics, sulfonils i sulfonamides) s'obtenen de dades cristal·logràfiques o

Els AINE actius presenten una topologia 3D del seu PEM comuna caracteritzada per dues regions negatives profundes entorn del grup carboxilic que s'estenen a l'ample del primer anell aromàtic. Els temps-dependents (meclofenàmic, diclofenac, indometacina) presenten sols una expansió en forma cònica per aquesta regió negativa (vermell sòlid) que possibilita una interacció molt intensa amb els residus de l'enzim, mentre els temps-independents prolonguen la seva regió negativa cap a l'extrem superior (vermell lineal).

per anàlisi conformacional per MM i AM1. Posteriorment mitjançant una anàlisi per *docking* flexible (AutoDock 2.4) amb les estructures de R-X de les PGHS es cerquen les conformacions bioactives i les interaccions amb els residus del locus (programes Delphi, Grid i X-Site).

Les propietats electròniques moleculars i les energies d'interacció amb els residus significats es calculen per *ab initio* (3-21G**) amb Gaussian-94.

Els valors dels mínims de potencial electrostàtic molecular (PEM) i les seves distribucions 3D es determinen amb el programa Mepmin. Els efectes de la solvatació es ponderen a nivell *ab initio* en el model d'interaccions fàrmac-receptor proposat pel locus (Arg120, Tyr355, Glu524, Arg513).

Tots els fàrmacs actius temps-dependents per les dues isoformes presenten una superfície negativa de PEM en forma cònica amb el vèrtex sobre el grup d'unió a les Arg120 i/o Arg513, la qual s'estén lateralment entorn l'equilibri entre ponts d'hidrogen del Glu524 amb la Tyr355 i les Arg120 i Arg513. Els inhibidors temps-dependents selectius de la PGHS-2 sols distorsionen el pont d'hidrogen Arg513/Glu524/Tyr355. ■

Cap

Ramon Pouplana

Integrants

J. Ruiz, A. Pérez i C. Pérez

Període

1995 - 1999

Hores usades

Cray Y-MP: 360 h

SGL: 2.914 h

PUBLICACIONS

- “The Structural and Electronical Factors that Contribute Affinity for the Time-dependent Inhibition of PGHS-1 by Indomethacin, Diclofenac and Fenamates.” *J. of Computer-Aided Molecular Design*, 13: 297-313, 1999.
- “Molecular Electrostatic Potential in Differential Inhibition of Prostaglandin Endo-

peroxide Synthase (Cyclooxygenase) by Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs.” *THEOCHEM*, 397, 1-3, 59-77, 1997.

- “QSAR Study of Phenols: Relation between the Phenoxy Radical Formation and the Antiinflammatory Activity Via an Antioxidant Mechanism.” *QSAR* 15, 219-223, 1996.



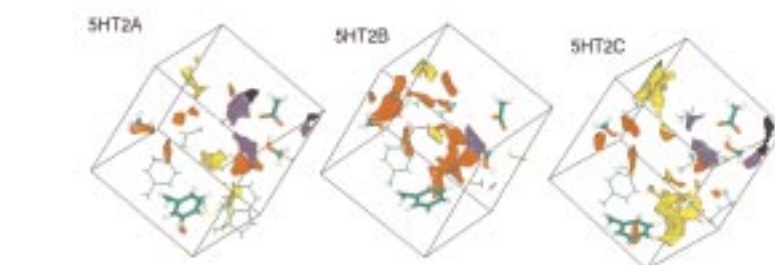
Anàlisi computacional de biomolècules

“L’anàlisi de la semblança i la complementarietat entre biomolècules: Una eina per entendre processos biològics i per a dissenyar nous fàrmacs”

El projecte té com a objectiu general la modelització mitjançant mètodes computacionals de sistemes moleculars d’interès biològic. En particular, estem interessats en la modelització molecular de citocroms P450 humans i dels receptors de la família 5-HT₂, en l’estudi de la interacció amb els seus lligands, així com en el disseny de nous fàrmacs. El coneixement dels detalls moleculars del complex lligand-receptor és important per a conèixer la naturalesa de la interacció i la funció biològica del complex. El disseny de fàrmacs és un exemple en el qual aquest coneixement és molt valuós.

Els mètodes experimentals, com ara la cristal·lografia de raigs X o la resonància magnètica nuclear s’estan emprant per obtenir estructures tridimensionals de proteïnes i complexos lligand-proteïna. No obstant això, aquestes tècniques són difícils d’aplicar a proteïnes de membrana, i la determinació experimental de l’estructura tridimensional del complex lligand-proteïna resulta un procés molt laboriós.

En conseqüència, la simulació assistida per ordinador es converteix en una eina molt útil per obtenir models de proteïnes, i per determinar la localització i orientació dels lligands en el lloc actiu de la proteïna. D’altra banda, quan no es disposa de l’estructura de la proteïna, poden utilitzar-se aproximacions indirectes per determinar un farmacòfor. L’anàlisi de la similitud de distribucions de potencial electrostàtic molecular és una eina molt potent.



1. Model tridimensional de la regió transmembrana del receptor 5-HT_{2B} humà construït mitjançant tècniques d’homologia de proteïnes.

2. Anàlisi comparativa dels llocs actius dels diferents membres de la família de receptors de la serotonina 5-HT₂, realitzat mitjançant el programa GRID.

El Grup de Recerca en Informàtica Mèdica de l’IMIM treballa en el desenvolupament d’eines informàtiques com ara el MIPSIM (Molecular Interaction Potential SIMilarity) que és un conjunt de programes l’objectiu dels quals és l’exploració de semblances entre biomolècules en base a potencials d’interacció moleculars.

En el camp de les aplicacions biomèdiques, el Grup de Recerca està interessat en dos sistemes biològics que tenen en comú el fet de ser proteïnes de membrana per les quals no existeix un model d’elevada homòloga: **1)** Receptors 5-HT₂, el lligand natural dels quals és la serotonina;

2) El citocrom P450 1A2 humà i el citocrom P450 2D6 humà, responsables del metabolisme de compostos exògens d’interès mèdic i farmacèutic.

La finalitat del projecte consisteix a estudiar els sistemes mencionats mitjançant aproximacions directes i indirectes, com ara: anàlisi dels potencials d’interacció moleculars de sèries de lligands per tal d’obtenir un farmacòfor; modelització tridimensional de les proteïnes; modelització tridimensional dels complexos lligand-proteïna i anàlisi de la seva consistència amb els farmacòfors postulats; disseny racional de nous compostos amb millors propietats biològiques. ■

PUBLICACIONS

- “Automatic Search for Maximum Similarity Between Molecular Electrostatic Potential Distributions”. *J. Comp. Aided Mol Des* 1991; 4: 371-380.
- “MEPSIM: A Computational Package for Analysis and Comparison of Molecular Electrostatic Potentials”. *J. Comp Aided Mol Des* 1993; 7: 337-347.

- “Theoretical Study on the Metabolism of Caffeine by Cytochrome P450 1A2 and its Inhibition”. *Quant Struct Act Rel* 1994;13: 281-284.

Cap Ferran Sanz Integrants

N. Boada-Centeno, M. de Cáceres, K. Gaedt, J. Lozano i J. Rodrigo

Període 1992-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 647 h

IBM SP2: 12.381 h

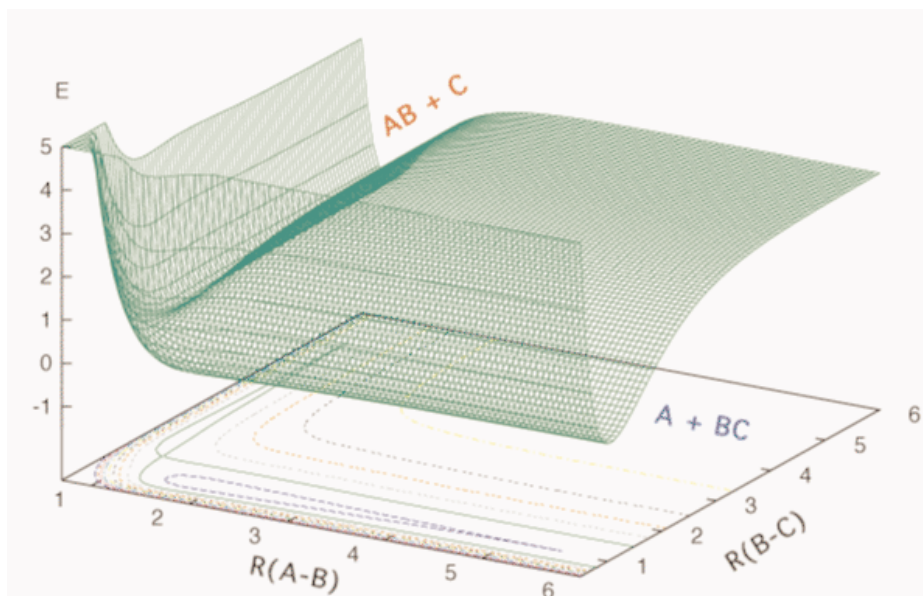
SGI: 733 h

Dinàmica de reaccions químiques elementals

“La dinàmica dels sistemes reactius ió-molècula: des de la vessant experimental al repte d’un estudi teòric acurat a nivell molecular”

Estudi teòric, computacional i de modelització de la dinàmica de les reaccions químiques elementals, tant d’interès fonamental com aplicat (làser químic, reaccions atmosfèriques, processos de combustió sistemes sota descàrregues, medi interestel·lar, etc.). La metodologia disponible s’utilitza per a interpretar i comprendre, a nivell molecular, les magnituds experimentals relacionades amb la velocitat de les reaccions químiques. En aquest sentit, el procediment seguit consisteix en:

1. l’obtenció de la superfície d’energia potencial (SEP) que governa el moviment dels nuclis durant la reacció;
2. l’ajust funcional de la SEP;
3. la realització dels càlculs dinàmics basant-se en la resolució de les equacions del moviment, emprant el mètode de les trajectòries quasi clàssiques (QCT) o millor, depenent de les ca-



Superfície d’energia potencial per a un sistema reactiu triatòmic.

racterístiques del sistema, mètodes quàntics.

Pel que fa als càlculs de SEP de tipus *ab initio*, s’han estudiat diversos sistemes com ara O(¹D), O(³P), CH₄ o H+Cl₂, CIF a nivell HF/PMP2. A partir de les SEP obtingudes s’han realitzat càlculs QCT (triatòmics o pseudo-triatòmics) i mitjançant la Teoria Variacional de l’Estat de Transició (VTST) per determinar les constants de velocitat i altres propietats dinàmiques susceptibles d’ésser comparades amb dades experimentals. També s’ha iniciat l’estudi *ab initio* de les reaccions O(¹D), O(³P)+N₂O i amb H₂O, a nivell CASSCF/CASPT2. Una vegada construïdes les SEP analítiques, també es portarà a terme l’estudi QCT (tetraatòmic) i VTST

d’aquestes reaccions.

D’altra banda i dins del marc d’una àmplia col·laboració europea que implica grups de diversos països, s’està duent a terme un ampli estudi de la dinàmica de les reaccions ió-molècula

Ne(He)+H₂⁺→NeH⁺(HeH⁺)+H emprant diverses i noves metodologies i SEP en l’aproximació adiabàtica. L’estudi de la influència sobre la reactivitat en introduir efectes no adiabàtics tot considerant diverses SEP, ha estat recentment iniciada amb l’estudi de la reacció F+H₂ emprant mètodes quàntics 3D exactes, així com també l’estudi de la reacció pentatòmica H₂+C₂H emprant mètodes mecanoquàntics aproximats. ■

Cap

Antoni Aguilar

Integrants

J. M. Lucas, J. de Andrés,
M. Gonzalez, R. Sayós, M. Alberti i
X. Giménez

Període

1998-2001

Hores usades

Cray Y-MP: 20 h.
HP V2250: 6.091 h.
IBM SP2: 39.137 h.
SGI: 21.774 h.

PUBLICACIONS

- “Probabilities for the F+ H₂ →FH+H Reaction by the Hyperquantization Algorithm: Alternative Sequential Diagonalization Schemes”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, p. 1091-1098.
- “Towards the *ab initio* Determination of Strictly Diabatic States, Study for (NaRb)⁺”. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, p. 6219-6228.

- “The Influence of Initial Energy on Product Vibrational Distributions and its Isotopic Mass Effects in Endoergic Reactions: the Mg + FH case”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, p. 1133-1139.
- “Exact Quantum 3D Cross Sections for the Ne+ H₂⁺ → NeH⁺+H Reaction by the Hyperspherical Method. Comparison with

Approximate Quantum Mechanical and Classical Results”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, p. 1125-1132.

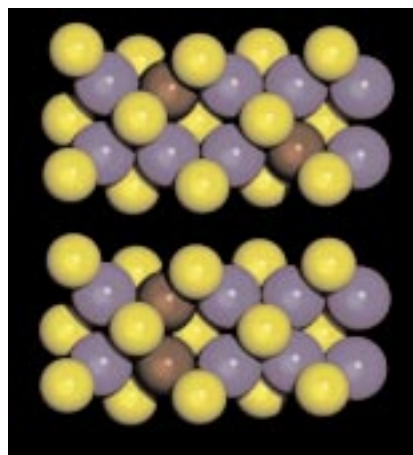
- “Accurate 3 Dimensional Quantum Dynamical Study of the Ne+ H₂⁺ → NeH⁺+H Reaction”. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, p. 6278-6287.

Estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics

“L’estructura cristal·lina i l’estructura electrònica, íntimament relacionades, determinen les propietats dels materials”

En el projecte desenvolupat al grup s’estudia l’estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics emprant mètodes computacionals. L’objectiu prioritari d’aquesta recerca és la descripció de les relacions existents entre l’estructura cristal·lina i les propietats físiques i químiques dels compostos estudiats. Per assolir aquests objectius s’utilitzen diversos mètodes de la química quàntica, que van des dels semiempírics (extended-Hückel) fins als de tipus *ab initio* (Hartree-Fock, Post Hartree-Fock, teoria del funcional de la densitat). La utilització de manera combinada d’un ampli ventall de mètodes per a un mateix problema permet proporcionar per una banda explicacions qualitatives, així com prediccions quantitatives que poden servir de guia per al disseny i la síntesi de nous compostos amb propietats fisicoquímiques específiques.

Els temes concrets en els quals s’està treballant en l’actualitat es po-



den agrupar en cinc grans línies de recerca:

1. Acoblament magnètic en compostos dels metalls de transició. Un cop establerta una nova metodologia que permet determinar amb precisió l’acoblament de bescanvi, s’ha passat a l’estudi sistemàtic de la relació entre l’estructura molecular i les propietats magnètiques en diferents famílies de compostos com oxalats o cianurs, tot intentant predir les propietats magnètiques de compostos que encara no han estat sintetitzats.

2. Interaccions metall-metall. En aquesta línia s’apliquen els mètodes de la química quàntica abans esmentats a l’estudi d’enllaços metall-metall que no poden ser descrits en termes d’una estructura de Lewis. Fins al moment el nostre interès s’ha centrat en sòlids i molècules amb contactes curts entre metalls de transició amb una configuració d^8 o d^{10} .

La topologia dels orbitals d’una molècula $Rh(acac)(CO)_2$ permet explicar el zig-zag de la cadena i l’orientació relativa de cadascuna d’elles al cristall.

3. Compostos inorgànics supramoleculars. La característica principal d’aquest tipus de compostos és l’existència d’interaccions febles entre molècules (hostes) que es troben dins les cavitats d’un sòlid que es comporta com amfitrió. Amb l’estudi d’aquestes interaccions s’intenta comprendre les diferències en les propietats fisicoquímiques que presenta el sistema supramolecular respecte els seus constituents.

4. Estructura i propietats elèctriques de sòlids de baixa dimensionalitat. Els treballs realitzats en aquesta línia s’encaminen a la comprensió de la relació entre l’estructura cristal·lina i les propietats elèctriques en sòlids inorgànics que presenten una forta anisotropia en la seva conductivitat elèctrica. Els estudis més recents dins aquest camp se centren en els tel·lurius i clorinitrurs de metalls de transició.

5. Desenvolupament i optimització de nous mètodes computacionals per a l’estudi de l’estructura electrònica de sistemes complexos. En aquest camp s’ha estat treballant en el desenvolupament i la paral·lelització d’un nou codi de càlcul semiempíric (extended-Hückel) que permeti l’estudi de l’estructura electrònica en sistemes cristal·lins d’interès pràctic amb un elevat nombre d’àtoms a la cel·la unitat. ■

Cap

Santiago Álvarez

Integrants

P. Alemany, A. Buljan, M. Lluell,
A. Rodríguez, G. Aullón, E. Ruiz i
A. Palacios

Període

1996-1999

Hores usades

Cray Y-MP:	867 h
HP V2250:	11.742 h
IBM SP2:	50.611 h
SGL:	72.511 h

PUBLICACIONS

- “Magnetic Coupling in End-on Azido-Bridged Transition Metal Complexes: A Density Functional Study”. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11122- (1998).
- “Framework Bonding and Coordination Sphere Rearrangement in the M₂X₂ Cores of Synthetic Analogues of Oxyhemoc-

- yanin and Related Cu and Pt Complexes”. *Inorg. Chem.*, 37, 1202-1212 (1998).
- “In search for new ferromagnetic molecular magnets based on binuclear transition metal complexes using theoretical methods”. *Chem. Commun.*, 2767-2768 (1998).

- “Electronic Structure of Host Lattices for Intercalation Compounds: SnS₂, SnSe₂, ZrS₂ and TaS₂”. *Chem. Materials*, 10, 3422-3428 (1998).



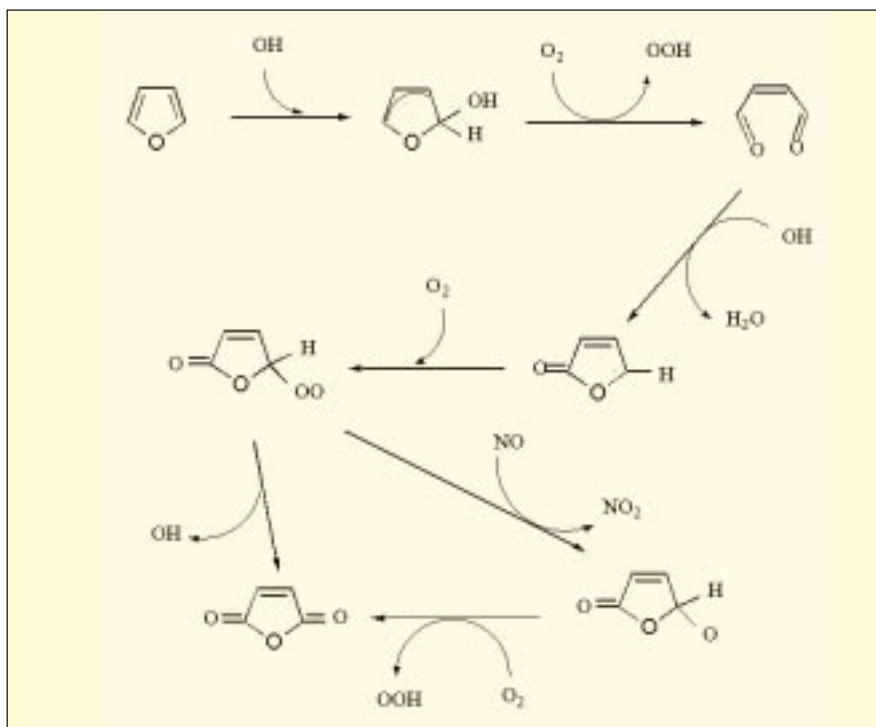
Estudi teòric de reaccions d'interès en química atmosfèrica. L'oxidació del furà

“Les eines de la química quàntica s'utilitzen en l'estudi de processos que tenen lloc en la química de l'atmosfera”

En aquest projecte s'utilitzen els mètodes de la química quàntica per a l'estudi dels mecanismes de la hidroxilació, i la posterior oxidació del furà, acoblada amb el cicle $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$. L'objectiu del projecte se centra, per tant, a fer un estudi detallat de tots els mecanismes elementals en condicions troposfèriques, amb la finalitat de proporcionar, des d'un punt de vista teòric, els paràmetres termodinàmics i cinètics de les reaccions involucrades.

Aquesta investigació té una incidència directa en la química de l'atmosfera, ja que els furans es troben a la troposfera com a conseqüència de diferents processos, com són la combustió de carburants fòssils, els abocadors, les plantes industrials, la combustió de la biomassa i com a producte de la fotooxidació de determinats hidrocarburs, com per exemple l'isoprè. Per tant, els resultats d'aquest projecte tenen un interès directe per una millor comprensió dels processos de pol·lució atmosfèrica.

Aquesta investigació es realitza des d'un punt de vista teòric, emprant els mètodes de la química quàntica, per resoldre l'equació de Schrodinger. La dimensió dels sistemes que s'estudien i la necessitat d'obtenir re-



Esquema del mecanisme d'oxidació del furà en condicions troposfèriques.

sultats teòrics amb un alt grau de precisió fan necessari l'ús de recursos massius de càlcul (memòria, disc i temps de CPU) com els que hi ha disponibles en un centre com el CESCA. ■

Cap

Josep Maria Anglada

Integrant

R. Crehuet

Període 1996-1999

Hores usades

HP V2250: 2.343 h

IBM SP2: 7.520 h

SGL: 27 h

PUBLICACIONS

- “Unimolecular Isomerizations and Oxygen Atom Loss in Formaldehyde and Acetaldehyde Carbonyl Oxides. A Theoretical Investigation”. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 4636-4647 (1996).
- Theoretical Investigation of the Low-Lying Electronic States of Dioxirane: Ring Opening to Dioxymethane and Dissociation into CO_2 and H_2 . *J. Phys. Chem. A*, 19,

3398-3406 (1998).

- “The Mechanism of Methoxy Radical Oxidation by O_2 in Gas-Phase. Computational Evidence for Direct Bimolecular Hydrogen Atom Abstraction”. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1337-1357 (1999).
- “The Ozonolysis of Ethylene. A Theoretical Study on the Gas Phase Reaction Mechanism”. *Chemistry, A European Journal* 5,

1809-1821, (1999).

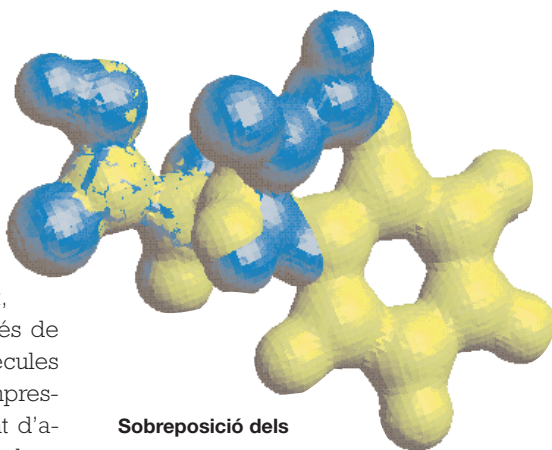
- “Prediction of Approximate Transition States by the Bell-Evans-Polanyi Principle”. *J. Comput. Chem.* 11, 1112-1129 (1999).
- “Prediction of Approximate Transition States by the Bell-Evans-Polanyi Principle II. The Gas Phase Unimolecular Decomposition of Methylidioxirane”. *J. Comput. Chem.* 11, 1130-1137 (1999).

Bases teòriques i algorismes per al càlcul de la semblança molecular quàntica. Aplicacions al disseny de fàrmacs i a l'avaluació de la toxicitat molecular

“Aplicació de les mesures de semblança molecular quàntica en estudis QSAR de molècules d'interès biològic i del medi ambient”

El descobriment de nous compostos amb activitat biològica i la seva aplicació com a fàrmacs és una de les principals àrees d'investigació de les indústries farmacèutiques. En un altre àmbit, relacionat amb el complex procés de desenvolupament de noves molècules actives, cada vegada es fa més imprescindible l'avaluació de la toxicitat d'aquestes noves estructures moleculars. En els darrers anys, la semblança molecular s'ha consolidat com a mètode alternatiu per a la determinació de relacions quantitatives estructura-activitat (QSAR) i toxicitat (QSTR).

L'ús de tècniques teòriques i la possibilitat de simular reaccions químiques mitjançant els ordinadors, su-



Sobreposició dels aminoàcids essencials asparagina i fenilalanina per a una màxima semblança de les densitats electròniques.

posa un important estalvi de diners i de temps en el procés de desenvolupament de nous compostos amb activitat biològica. La nostra principal línia de recerca està orientada a codificar programes informàtics per generar models teòrics que permetin descriure sistemes biològics d'interès farmacèutic i toxicològic.

El camp de treball actual es pot sintetitzar en els següents punts:

1. Desenvolupament d'algorismes matemàtics per construir funcions aproximades de densitat electrònica molecular que reproduïxin amb gran precisió les densitats *ab initio* i que

n'evitin el càlcul directe.

2. Desenvolupament de nous mètodes d'optimització per superposar molècules.

3. Descripció de nous processos estadístics i geomètrics que permetin extreure la informació de les mesures de semblança quàntica i correlacionar-la amb les dades experimentals.

4. Utilització dels anomenats índexs topològics de semblança quàntica com a descriptors moleculars.

5. Recerca de descriptors elementals basats en la semblança molecular quàntica per tal de substituir els paràmetres fisicoquímics i clàssics en QSAR (σ de Hammett, $\log P$).

6. Aplicació de les mesures de semblança quàntica a la reducció de l'espai configuracional en càlculs *ab initio* de sistemes poliatòmics.

El principal cost computacional en estudis QSAR basats en semblança quàntica correspon als següents processos: optimització i alineament de les estructures moleculars, càlcul i tractament de les mesures de semblança molecular quàntica per a la construcció dels models QSAR. Entre els objectius de futur hi figura la paral·lelització dels programes emprats per agilitzar el temps de càlcul. ■

Cap

Ramon Carbó-Dorca

Integrants

E. Besalú, L. Amat, X. Gironés, D. Robert i A. Bach

Període

1997-2000

Hores usades

IBM SP2: 9.077 h

SGI: 1.786 h

PUBLICACIONS

- "Toward a Global Maximization of the Molecular Similarity Function: Superposition of Two Molecules," *J. Comput. Chem.*, vol. 18, 1997, p. 826.
- "Quantum Similarity Measures under Atomic Shell Approximation: First Order Density Fitting Using Elementary Jacobi Rotations," *J. Comput. Chem.*, vol. 18, 1997, p. 2023.

- "Molecular Quantum Similarity Measures as an Alternative to $\log P$ Values in QSAR Studies," *J. Comput. Chem.*, vol. 19, 1998, p. 1575.
- "Molecular Quantum Similarity Measures Tuned 3D QSAR: An Antitumoral Family Validation Study," *J. Chem. Information & Comp. Sciences*, vol. 38, 1998, p. 624.
- "Molecular Basis of Quantitative Structu-

- re-Properties Relationships (QSPR): A Quantum Similarity Approach," *J. Comput.-Aided Mol. Design*, vol. 13, 1999, p. 259.
- "3D QSAR from Tuned Molecular Quantum Similarity Measures: Prediction of the CBG Binding Affinity for a Steroids Family" *J. Chem. Information & Comp. Sciences*, vol. 39, 1999, p. 333.



Caracterització de l'acidesa Bronsted i difusió d'hidrocarburs en sòlids microporosos

“L'objectiu és estudiar la difusió de molècules orgàniques en l'interior de sòlids microporosos en funció de la grandària del porus, la temperatura, i el nombre i localització de centres àcids del sòlid”

Les zeolites són aluminosilicats cristal·lins amb una estructura microporosa que conté canals i cavitats de diàmetres compresos entre 5-20 Angstroms. El gran nombre d'estructures diferents —més de 60— permet seleccionar convenientment les característiques estructurals necessàries per al seu ús en catalisi. Activitat i selectivitat són les dues característiques més importants d'aquests materials des del punt de vista catalític, i el control d'aquests paràmetres permet optimitzar l'ús d'aquests materials en catalisi, en particular mitjançant el control del nombre i força dels centres àcids presents en l'estructura.

Dins d'un sòlid microporós, primerament difonen els reactius mitjançant el sistema de canals i cavitats. La difusió en l'interior de zeolites pot entendre's millor mitjançant la simulació per ordinador d'aquest procés utilitzant tècniques de dinàmica molecular. Això permet l'ús de programes de càlcul paral·lel de gran efectivitat i s'ha escollit DL-POLY perquè és un programa obert i flexible cara a la descripció dels potencials interatòmics que descriuen el sistema. Els sistemes escollits són les zeolites MCM-22 i ITQ-2 pel seu gran interès en aplicacions industrials. Dels resultats de la simulació se n'obtindrà informació sobre els coefi-

cients de difusió de diversos hidrocarburs en l'interior d'aquests materials.

Un cop que la difusivitat es coneix, és important també conèixer el mecanisme de reacció. Per a aquesta part de l'estudi cal centrar-se en la caracterització de les propietats àcides dels materials, i en particular en l'acidesa Bronsted, mitjançant la simulació del desplaçament químic. Els resultats de la simulació podran ser comparats amb mesures experimentals de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN) obtinguts en el nostre laboratori. En aquest cas, la metodologia usarà mètodes *ab initio* i DFT dins del model cluster per a la simulació de l'entorn local del centre àcid. Aquesta

Cap

Avelino Corma Canos

Integran

G. Sastre

Període

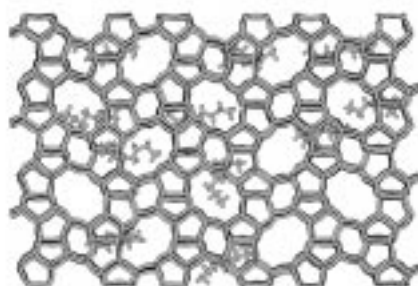
1995-1999

Hores usades

IBM SP2: 6.330 h

SGL: 4.149 h

metodologia ens permetrà també obtenir informació sobre la localització d'alumini en la xarxa de la zeolita i dels resultats es podran predir l'activitat catalítica de les zeolites MCM-22 i ITQ-2. ■



Hidrocarburs difonen a través d'una zeolita de porus mitjà. La simulació s'ha fet amb el programa DL_POLY que utilitza tècniques de dinàmica molecular per calcular les interaccions de curt i llarg abast hidrocarbur-hidrocarbur, i hidrocarbur-zeolita, a més de permetre el moviment dels àtoms de la zeolita al llarg de la simulació. Aquesta tècnica permet obtenir coeficients de difusió de molècules orgàniques a través de sòlids microporosos en funció de la temperatura del sistema i la concentració de molècules orgàniques a l'interior de la zeolita. Il·lustració: G. Sastre.

PUBLICACIONS

- “Activation of Molecules in Confined Spaces: an Approach to Zeolite-Guest Supramolecular Systems”, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 4575.
- “Quantum-Chemistry Calculations on the Effect of Electronic Confinement upon the Frontier Orbitals of Ethylene and Benzene in Sodalite. Implications on Reactivity”,

Chem. Phys. Lett. 1997, 264, 565.

- “A Quantum Chemical Study of para/ortho Toluene Alkylation by Adsorbed Methoxy Species on Zeolites”, *J. Mol. Catal.* 1995, 100, 75.
- “HOMO-LUMO Transference in para/ortho Toluene Alkylation by Adsorbed Methoxy Species on Zeolites”. European Con-

gress on Catalysis EUROPACAT-II, Maastricht, Setembre 1995.

- “Relation between Structure and Lewis Acidity of Ti-Beta and TS-1 Zeolites. A Quantum Chemical Study”, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 302, 447.

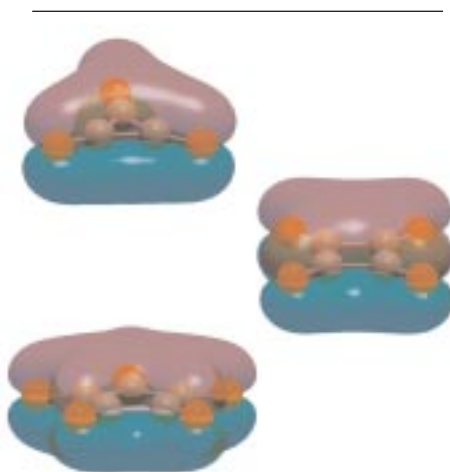


Estimació de l'aromaticitat en derivats d'àcids oxocarbònics

“Una de les raons del bon comportament dels derivats d'àcids oxocarbònics com a unitats de complexació és l'augment de l'aromaticitat a l'anell”

El projecte que està iniciant el grup és continuació i conseqüència dels estudis efectuats anteriorment (Projecte CESCO 1995-1998: “Càlculs mecanoquàntics d'interaccions moleculars”) en el sentit que està fonamentat en l'estudi teòric de derivats d'àcids oxocarbònics, del quals l'àcid esquàric, objecte del projecte anterior, és un dels representants més significats.

Els receptors tripodals que utilitzen nuclis d'esquaramida com a unitats de complexació (*binding units*) desenvolupats al grup de treball, presenten una molt bona capacitat d'associació amb diferents sals d'amoni quaternari (tetrametil- i tetrabutilamoni, benziltrimetilamoni, acetilcolina, colina, etc.). Aquesta interacció s'estableix mitjançant ponts d'hidrogen en els quals les unitats d'esquaramida actuen com a acceptors fent ús dels oxígens carbonílics.



Orbitals moleculars de tipus π més baixos en energia corresponents als anions dels àcids dèltic, esquàric i crocònic.

De l'anàlisi teòrica del procés de reconeixement molecular entre les unitats derivades d'àcid esquàric i les sals d'amoni que s'ha realitzat, se'n pot deduir que, una de les raons que justificaria que les interaccions moleculars siguin tan importants és l'augment del “gra d'aromaticitat” de l'anell d'esquàric a mesura que s'estableixen els ponts d'hidrogen corresponents. El guany en aromaticitat de l'anell de l'àcid esquàric constitueix una explicació raonable de la capacitat acceptora de ponts d'hidrogen, i també de l'afinitat protònica, que presenten aquests deri-

vats oxocarbònics.

El projecte actual pretén ampliar l'estudi teòric de l'aromaticitat amb altres membres de la família d'àcids oxocarbònics com són els àcids dèltic, esquàric, crocònic i rhodizònic, que presenten anells de 3, 4, 5 i 6 membres respectivament. Els càlculs es realitzarien sobre els àcids mateixos i sobre els seus anions, cations (obtinguts per protonació dels àcids) i sobre els possibles complexos amb cations amoni i tetrametilamoni.

L'estudi inclou l'anàlisi dels orbitals moleculars de les diferents espècies calculades, d'aspectes energètics com l'avaluació de les energies d'estabilització aromàtica, aspectes estructurals com són els canvis de geometria provocats pels processos de complexació i protonació, més concretament la comprovació de la planaritat dels anells moleculars i de les distàncies d'enllaç C-C dels propis anells i, finalment, d'aspectes magnètics com els càlculs de susceptibilitat magnètica. Al llarg del treball es veurà l'aplicabilitat del càlcul del NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift) al centre dels anells com a indicador del grau d'aromaticitat o antiaromaticitat dels diferents compostos utilitzats.

Per dur a terme aquesta tasca s'utilitzen els programes de mecànica quàntica Gaussian 98 i, eventualment, el Gamess. ■

Cap

Pere Maria Deyà

Integrants

A. Frontera, D. Quiñero, G. A. Suñer, P. Ballester i A. Costa

Període

1999-2001

Hores usades

IBM SP2: 6.613 h

SGI: 2.994 h

PUBLICACIONS

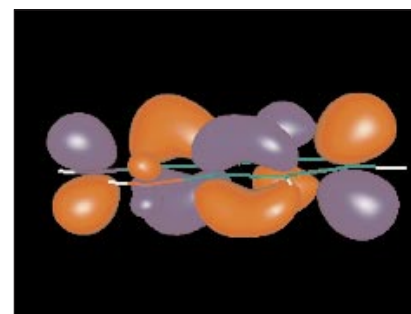
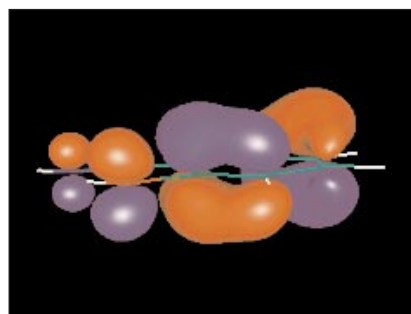
- “Molecular Recognition of cis-1,3,5-Cyclohexane Tricarboxylic Acid”. *Tetrahedron Letters*, vol. 35, 3813-3816 (1994).
- “A Cyclophane Receptor for the Selective Complexation of Adenine Derivatives in Water”. *Journal of Organic Chemistry*, vol. 59, 4501-4505 (1994).
- “Squaramide-Based Receptors: Synthesis and Application to the Recognition of Polyalkyl Ammonium Salts”. *Tetrahedron Letters*, vol. 36, 2523-2526 (1995).
- “Squaramido-Based Receptors: Design, Synthesis, and Application to the Recognition of Tetraalkylammonium Compounds”. *Journal Of Organic Chemistry*, vol. 61, 9394-9401 (1996).
- “X-Ray Structure of the 1:1 Complex of a Tripodal Receptor and cis-Cyclohexane-1,3,5-tricarboxylic Acid”. *Chemical Communications*, 357-358 (1997).
- “Squaramido-based Receptors: Molecular Recognition of Carboxylate Anions in Highly Competitive Media”. *Tetrahedron Letters*, vol. 39, 1063-1066 (1998).

Transferències protòniques en estats excitats: disseny de memòries moleculars òptiques

“Alguns dels sistemes que presenten transferències protòniques en estats excitats tenen capacitat potencial d’actuar com a memòries moleculars”

La investigació de compostos que formen enllaços per pont d’hidrogen intramoleculars, juntament amb l’estudi de la transferència protònica en l’estat fonamental i els estats excitats, és un dels camps de recerca més actius en l’àmbit de la química actual. Hi ha un evident interès bioquímic en l’anàlisi d’aquest tipus de compostos. Val a dir, per exemple, que sembla gairebé demostrat que algunes de les alteracions genètiques de l’ADN poden ésser degudes a processos de transferència protònica en estats excitats (ESIPT).

Així, l’excitació fotoquímica d’un tautòmer, que formés part del codi genètic, podria provocar la transferència protònica intramolecular en l’estat excitat donant lloc a un altre tautòmer, i produir una alteració en la informació genètica. També s’hi poden trobar



Orbitals (a) HOMO(π) i (b) LUMO (π) de la forma enol de la salicilaldimina.

La fotoexcitació HOMO-LUMO provoca una redistribució de càrrega que facilita la transferència protònica intramolecular.

aplicacions pràctiques com a agents fotoprotectors de polímers o utilitats més futuristes com l’aplicació de processos ESIPT en la fabricació de memòries i interruptors moleculars òptics.

En aquest últim cas és necessari que el sistema en consideració presenti dos tautòmers, relacionats entre si a través d’una transferència protònica, amb dos estats electrònics on l’estabilitat d’aquests tautòmers estigui invertida.

En aquest cas, després de la promoció inicial a l’estat excitat, es podria produir la transferència protònica que dóna lloc al fototautòmer, el qual tornaria a l’estat fonamental emetent fluorescència. Immediatament, tindria lloc la transferència protònica inversa que

regeneraria el tautòmer original. En un sistema d’aquest tipus és possible utilitzar un sistema de dos làsers per fabricar una memòria molecular òptica. Un primer làser s’utilitza per portar la molècula a l’estat excitat on té lloc l’ESIPT que porta al fototautòmer que representa el primer número del codi binari. Amb el segon làser es pot desexcitar el fototautòmer i recuperar el tautòmer original que pot representar el segon número del codi binari.

L’estudi de les ESIPT es fa amb el mètode CIS de Pople et al. i en alguns casos concrets s’analitzen a un nivell de càlcul més elevat amb mètodes del tipus CASSCF, CASPT2 i CCSD. L’objectiu és determinar un conjunt de sistemes que puguin ésser utilitzats com a memòries òptiques. ■

Cap

Miquel Duran

Integrants

M. Fores, M. Solà, P. Salvador, J. Martí, J. M. Luis, M. Cases i X. Fradera

Període

1997-2000

Hores usades

Cray Y-MP: 378 h
SGI: 392 h
IBM SP2: 40.675 h
HP: 222 h

PUBLICACIONS

- “Excited-state Intramolecular Proton Transfer and Rotamerism of 2-(2’-hydroxyvinyl) Benzimidazole and 2-(2’hydroxyphenyl) Imidazole”. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4413-4420.
- “Theoretical Evaluation of Solvent Effects on the Conformational and Tautomeric

equilibria of 2-(2’-Hydroxyphenyl)benzimidazole on its Absorption and Fluorescence Spectra”. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4525-4532.

- “Intramolecular Proton Transfer in the Ground and the Two Lowest-lying Singlet Excited States of 1-amino-3-propenal and

Related Species”, 1999, *Chem.Phys.* 234 (1998), 1-19.

- *J. Phys. Chem.*, vol. 99, 1995, p. 14277.
- *J. Phys. Chem.*, vol. 98, 1994, p. 3582.
- *Chemical Phys. Letters*, vol. 204, 1993, p. 36.

Models *ab initio* en catàlisi heterogènia i ciència de materials

“La complexitat de la química no permet atacar tots els sistemes de manera directa. La utilització de models és l’única alternativa”

Amb els potents mètodes computacionals de química quàntica que hi ha disponibles ara per ara i l’ús dels supercomputadors moderns, avui dia és possible aconseguir una descripció acurada de l’estructura electrònica tant de sistemes modestos com de sistemes grans. Això permet ajudar a interpretar importants dades experimentals però també fer prediccions de propietats que encara no han estat mesurades o que són massa difícils d’obtenir experimentalment.

Fins i tot dins d’aquests recursos de supercomputació hi ha importants sistemes tecnològics que no es poden tractar de manera global. Això inclou reaccions químiques, catalitzades heterogèniament, transicions òptiques degudes a defectes puntuals en sòlids iònics, la descripció dels estats excitats en sistemes estesos i la producció d’antiferromagnetisme en sistemes altament correlacionats com els superconductors



Un model de 50 àtoms $O_{25}Mg_{25}$, per a la superfície $MgO(100)$. El model s’envolta de potencials model per evitar efectes derivats de la seva grandària finita.



Un punt de la simulació per dinàmica molecular del creixement d’agregats de Pd sobre la superfície anterior. Hom pot apreciar l’estructura piramidal de l’agregat tot i que s’exhibeixen cares compactes de tipus (111).

High-Tc i compostos similars.

Per usar la teoria i els càlculs per extreure informació rellevant sobre aquests grans sistemes és necessari comptar amb l’ús de models. El principal objectiu d’aquest projecte és, per tant, usar els models finits o de clusters

per investigar i obtenir els mecanismes físics responsables de les propietats rellevants de les diferents tecnologies. Aquestes inclouen fenòmens de superfície i les seves relacions amb la catàlisi heterogènia, estructura electrònica de sòlids iònics i interaccions magnètiques en sòlids iònics relacionats amb els superconductors *High-Tc*.

En aquest projecte usem clusters de metalls de transició per estudiar la interacció de molècules petites en superfícies de Cu, Ag, Pd i Pt i en sistemes bimetal·lics PdCu. Entre els sistemes d’interès se citen: CO_2 sobre Pd (111), NO i CO sobre Pt(111) i NO_x sobre Ag (111). Tots aquests processos són rellevants per als que suposen eliminació de contaminants atmosfèrics produïts en reaccions de combustió.

Un altre objectiu important del projecte és la descripció de sistemes iònics a causa del seu ampli ús com a suports en catàlisi i la seva relació amb els superconductors *High-Tc*. Actualment s’està estudiant la interacció de metalls (Pd, Pt) sobre MgO i SiO_2 , l’estructura electrònica dels defectes en el MgO fent èmfasi especialment en les transicions òptiques dels centres F del MgO i la predicció d’energies d’excitació a partir d’excitons. Finalment s’ha dedicat un gran esforç a la correcta comprensió d’acoblament magnètic en el $KCuF_3$, K_2CuF_4 i els cuprats relacionats amb els compostos *High-Tc* com $YBa_2Cu_3O_6$, Nd_2CuO_4 i $SrCuO_2Cl_2$. ■

Cap Francesc Illas

Integrants

G. Pacchioni, J. C. Paniagua,
J. Casanovas, C. Sousa, N. López,
C. de Graaf, I. de Pinho Ribeiro,
M. García, D. Muñoz i D. Domínguez

Període 1996-1999

Hores usades

HP V2250: 12.305 h
IBM SP2: 66.814 h
SGI: 28.853 h

PUBLICACIONS

- “Ab Initio Study of the Optical Transitions of F-centers at Low-Coordinated Sites of the MgO Surface”, *Surf. Sci.*, 429 (1999) 217.
- “Ab Initio Cluster Model Study of the Chemisorption of CO on Low Index Platinum Surfaces”, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5246.
- “Theoretical Study of Bonding of Carbon Trioxide and Carbonate on Pt(111): Relevance to the interpretation of *in situ* Vibrational spectroscopies”, *J. Phys. Chem.*, 103 (1999) 509.
- “Adsorption of Cu, Pd and Cs Atoms on Regular and Defect Sites of the SiO_2 Surface Defects”, *J. Am. Chem. Soc.*, 121

(1999) 813.

- “Local Character of Magnetic Coupling in Ionic Solids”, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) R6593.
- “Absence of Collective Effects in Heisenberg Systems with Localized Magnetic Moment”, *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 5069.



Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició

“Els mètodes híbrids mecànica quàntica/mecànica molecular estan obrint nous horitzons a les aplicacions de la química teòrica als sistemes amb metalls de transició”

Els metalls de transició ocupen un lloc rellevant en la química actual. Se'ls troba en sistemes que van des dels catalitzadors homogenis fins els metaloenzims. La gran complexitat estructural i de reactivitat dels sistemes amb metalls de transició fa que els càlculs teòrics puguin ser una eina molt important en aquest camp. Cal, però, que siguin capaços de proporcionar resultats quantitius en sistemes el més propers possible als reals. El projecte s'inscriu en aquesta línia: s'apliquen les eines de la química teòrica a sistemes amb metalls de transició el més propers possible als reals, treballant en molts casos en paral·lel amb grups experimentals.

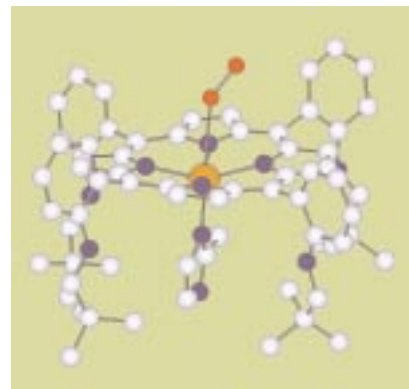
Es pretén assolir un doble objectiu: d'una banda, obtenir mesures quantitatives de propietats moleculars estructurals (geometries moleculars), termodinàmiques (estabilitats, distribució

de productes) i de reactivitat (barreres de reacció, mecanismes de reacció). D'altra banda, s'analitzen i interpreten els resultats. A partir de les mesures experimentals i teòriques i de la comparació dels fenòmens que succeeixen, es podrà avançar cap al disseny molecular: síntesi de molècules amb estructures i propietats predeterminades.

En la investigació s'utilitzen els mètodes de càlcul de la química quàntica (programa Gaussian 98). Però l'objectiu abans esmentat, d'abordar l'estudi de grans sistemes, propers als reals, ha portat al Grup a desenvolupar mètodes “híbrids” que combinen els mètodes de la mecànica quàntica amb els de la mecànica molecular. En concret, ha participat en el desenvolupament, implementació i proves del mètode IMOMM que combina càlculs quàntics per a una part d'una molècula amb càlculs de mecànica molecular per a la resta del mateix sistema.

La recerca que s'està portant a terme en el projecte es pot classificar en quatre grans apartats:

■ **Estudi de metalls de transició amb lligands dihidrogen i polihi-drur.** En col·laboració amb grups experimentals, s'utilitza la química teòrica per a la caracterització estructural dels complexos i per a l'estudi dels fenòmens d'intercanvi d'àtoms d'hidrogen que presenten.



El mètode IMOMM permet càlculs quantitius acurats dels models bioinorgànics experimentals de la mioglobina.

■ **Estudi de complexos binuclears amb lligands pontals.** Es pretén racionalitzar la diversitat estructural d'aquests compostos per tal d'arribar a ser predictius en la síntesi de compostos d'aquest tipus.

■ **Catàlisi asimètrica.** S'estudia el procés de dihidroxilació d'olefines catalitzat per tetròxid d'osmi, que constitueix un dels exemples més fructuosos d'aplicació pràctica de complexos de metalls de transició a la síntesi de compostos d'importància biològica.

■ **Bioinorgànica.** S'està iniciant l'aplicació de la metodologia IMOMM a sistemes amb metalls de transició d'interès bioquímic. ■

Cap

Agustí Lledós

Integrants

F. Maseras, G. Barea, J. Carbó,
L. Cucurull, N. Dölker, J-D. Maréchal,
J. Tomàs i G. Ujaque

Període

1996-1999

Hores usades

IBM SP2: 59.100 h

PUBLICACIONS

- “Theoretical Study on the Origin of Enantioselectivity in the Bis(dihydroquinidine)-3,6-pyridazine.Osmium Tetroxide-Catalyzed Dihydroxylation of Styrene”. *Journal of the American Chemical Society* 1999, 121, 1317-1323.
- “Computational Evidence of the Importance of Substituent Bulk on Agostic Interactions in [Ir(H)2(P-t-Bu2Ph)2]+”. *Journal*

of American Chemical Society 1998, 120, 361-365.

- “Hydride Exchange Processes in the Coordination Sphere of Transition Metal Complexes: The OsH3(BH)4(PR3)2 System”. *Journal of the American Chemical Society* 1996, 118, 8388-8394.
- “Theoretical Study of the Effect of Lewis Acids on Dihydrogen Elimination from Nio-

bocene Trihydrides”. *Chemistry European Journal* 1999, 5, 1166-1171.

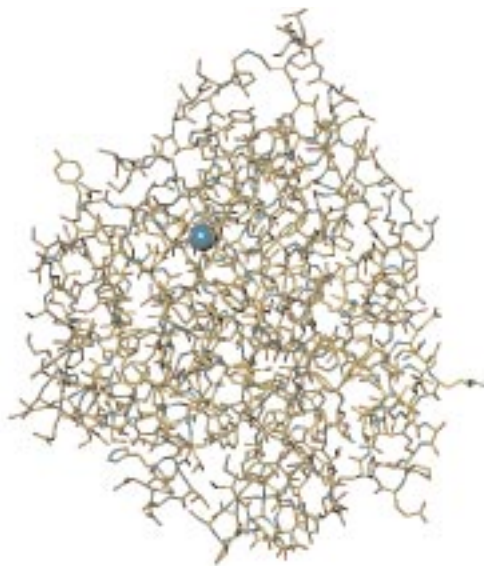
- “IMOMM: A New Integrated *Ab Initio* + Molecular Mechanics Geometry Optimization Scheme of Equilibrium Structures and Transition States”. *Journal of Computational Chemistry* 1995, 16, 1170-1179.



Reaccions de transferència protònica i d'hidrogen

“La doble vessant de les reaccions de transferència protònica: un repte per als químics teòrics i una reacció fonamental en molts processos de la química i la biologia”

En aquest projecte es pretén aprofundir en el coneixement dels factors que governen les reaccions de transferència protònica i d'hidrogen. La transferència d'un protó entre dos grups és probablement la més comuna i fonamental de les reaccions químiques, jugant un paper crucial en una extensa varietat de processos en química i biologia. No obstant això és una reacció molt complexa. En primer lloc, el protó és una partícula molt lleugera i, per tant, és fonamentalment una partícula quàntica, la qual pot experimentar una transferència per efecte túnel a través d'una barrera d'energia potencial en comptes d'un procés activat per sobre d'ella. En segon lloc, el moviment del protó està forta-



Moltes reaccions enzimàtiques tenen lloc mitjançant transferències protòniques en les quals de vegades és important l'efecte túnel.

ment acoblat amb els modes vibracionals intramoleculars del sistema en reacció i amb el medi que l'envolta (molècules polars del dissolvent en transferències en dissolució o grups carregats propers al centre actiu en reaccions enzimàtiques).

L'objectiu general del projecte és doble: el desenvolupament de nous mètodes teòrics i el tractament teòric de problemes químics reals basats en transferències protòniques i d'hidrogen. El projecte es pot dividir en 5 apartats molt interrelacionats:

- a.** Desenvolupament i aplicació de nous mètodes teòrics per a la determinació de funcions d'ona nuclears i el tractament de l'efecte túnel en sistemes d'interès químic.
- b.** Desenvolupament i aplicació de la teoria estadística unificada (en la seva versió variacional, tant microcanònica com canònica) per al càlcul de constants de velocitat en processos d'interès químic.
- c.** Estudi del mecanisme d'algunes reaccions enzimàtiques que tenen lloc mitjançant transferències protòniques i de la importància dels ponts d'hidrogen.
- d.** Estudi de transferències protòniques intramoleculars en estats electrònics excitats.
- e.** Estudi dels complexos de metalls de transició que tenen hidrurs o molècules d'hidrogen com a lligands. Els polihidrurs donen lloc a les constants d'acoblament de bescanvi quàntic en els espectres de ressonància magnètica nuclear, i els complexos de dihidrogen donen lloc al túnel rotacional mesurable mitjançant experiments de dispersió inelàstica de neutrons. den ser d'utilitat, per exemple, en enzimologia, fotoquímica (efecte de la radiació ultraviolada sobre molècules d'interès bioquímic, com l'ADN), activació d'enllaços H-H i emmagatzematge-alliberació de H₂ de forma controlada. ■

Cap

Josep Maria Lluch

Integrants

A. González, R. Gelabert, V. Guallar, M. Moreno, M. García, L. Masgrau, L. Torres, X. Prats i R. Casadesús

Període

1996-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 4.943 h
 IBM SP2: 92.505 h
 C3480: 1.107 h
 SGI: 1.107 h

PUBLICACIONS

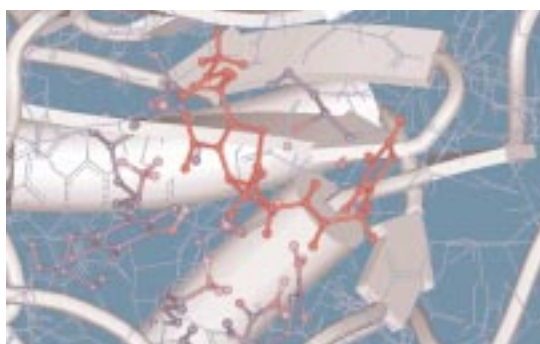
- “Entropic Effects on the Dynamical Bottleneck Location and Tunneling Contributions for C₂H₄ + H - C₂H₅. Variable Scaling of External Correlation Energy for Association Reactions”. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 5559-5567 (1998).
- “Effect of the Spinning Motion of the Hydrogen Ligand on the Properties of an Elongated Complex. A Teoretical Study of the Trans-[Os(H...H)Cl(H₂PCH₂CH₂PH₂)₂]⁺ Complex”. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 8168 - 8176 (1998).
- “Temperature Dependence of Proton NMR Chemical Shift as a Criterion to Identify Low-Barrier Hydrogen Bonds”. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 10203-10209 (1998).

- “Explanation of Deuterium and Muonium Kinetic Isotope Effects for Hydrogen Atom Addition to an Olefin”. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 12141-12142 (1998).
- “On the Asymmetry of the Hydrogen Bond of Hydrogen Phthalate Anion in Solution. A QM/MM Study”. *Journal of the American Chemical Society*, en premsa (1999).

Estabilitat química i enzimàtica de nous antibiòtics beta i gamma-lactàmics

“Els mètodes de càlcul teòric permeten determinar les característiques químiques i estructurals que han de tenir els nous antibiòtics”

Els antibiòtics beta-lactàmics han estat durant molts anys el tractament més eficaç contra les malalties produïdes per bacteris. Els bacteris han desenvolupat diferents mecanismes de protecció enfront de l'atac d'aquest tipus d'antibiòtics, el principal d'ells és l'acció de les beta-lactamases. Aquests enzims inactiven els antibiòtics abans que puguin exercir el seu efecte terapèutic. A causa d'això, amb el pas dels anys els antibiòtics beta-lactàmics clàssics (penicil·lines i cefalosporines) han anat perdent poder terapèutic. Existeixen fonamentalment dos camins per a evitar aquest problema. El primer d'ells és l'ús d'inhibidors enzimàtics (també anomenats substrats suïcides), és a dir compostos beta-lactàmics que són capaços d'inhibir les beta-lactamases. L'altre camí és el disseny de noves estructures que siguin potents antibiòtics i al mateix temps estables a la hidròlisi enzimàtica.



La figura mostra el cefalotin al lloc actiu d'una beta-lactamassa. L'antibiòtic s'ha representat en color vermell, els aminoàcids que interaccionen amb ell en gris, els àtoms implicats en ponts d'hidrogen apareixen en rosa i l'esquelet enzimàtic en blanc.

En aquest projecte es pretén realitzar un estudi teòric de l'estabilitat química i enzimàtica de noves estructures amb el fi de trobar caps de sèrie per al disseny de noves famílies d'antibiòtics. L'estudi es realitzarà en dos grans apartats.

Reactivitat Química

Perquè els antibiòtics siguin efectius han de presentar una certa reactivitat química per a inactivar les carboxipeptidases i transpeptidases (enzims implicats en la síntesi de la paret bacteriana). D'altra banda, han de ser suficientment estables per a poder arribar al bacteri abans que s'hagi descompost. Els mètodes de càlcul teòric permeten predir d'una manera precisa la reactivitat química de les noves estructures proposades, sense necessitat de procedir a la seva síntesi.

Interacció enzim-substrat

Adicionalment a una certa reactivitat

química, els antibiòtics beta-lactàmics han de presentar una estructura tridimensional adient perquè puguin interaccionar amb els aminoàcids que formen el lloc actiu enzimàtic.

Mitjançant mesures de R-X s'ha determinat l'estructura tridimensional de diferents beta-lactamases, la qual cosa permet la realització d'estudis teòrics de la interacció dels antibiòtics beta-lactàmics i estructures anàlogues amb els diferents aminoàcids implicats al lloc actiu enzimàtic, amb la finalitat d'establir el mecanisme químic d'hidròlisi enzimàtica.

Una vegada establert el mecanisme d'hidròlisi i el paper de cada aminoàcid implicat al lloc actiu es poden determinar les característiques estructurals que han de presentar els antibiòtics perquè siguin estables a l'acció enzimàtica o perquè actuïn com a substrats suïcides, inactivant les beta-lactamases. ■

Cap

Francesc Muñoz

Integrants

J. Donoso, J. Frau, B. Vilanova,
A. Llinàs, M. Coll, A. Salva i C. Fenollar

Període

1997-2000

Hores usades

IBM SP2: 76 h

SGL: 15.788 h

PUBLICACIONS

- *THEOCHEM.* (1997) 390, 255-263.
- *Helv. Chim. Acta* (1997) 80, 739-747.
- *THEOCHEM.* (1997) 390, 247-254.
- *Elect. J. Theo. Chem.* (1997) 2, 56-65.
- *THEOCHEM* (1998) 426, 313-321.
- *THEOCHEM* (1998) 426, 323-329.
- *Biopolymers* (1998) 45, 119-133.
- *Helv. Chim. Acta* (1996) 79, 353-362
- *Helv. Chim. Acta* (1996) 79, 1793-1802.
- *J. C. S. Perkin Trans 2* (1997) 1-6.
- *J. Phys. Chem. A*, vol.102, 1998, 5915-5922.
- *Int. J. Chem*, vol. 1, 1998, 27.
- *J. Org. Chem*, vol.63, 1998, 9052.
- *Helv. Chim. Acta* (1999) 60, 1274-1288.
- *J.Phys. Chem.*, in press.

Enginyeria de cristalls moleculars d'interès tecnològic

“Estudi de l'estructura electrònica i empaquetament dels cristalls moleculars com a propietats conductores, magnètiques o superconductores”

El principal objectiu del projecte és establir la metodologia necessària per portar a terme el disseny de cristalls moleculars amb propietats magnètiques, conductores de l'electricitat o superconductores. Per això, s'estudien les interaccions intermoleculares que s'hi produeixen per mètodes *ab initio* i es mira com és possible fer-les més fortes i/o més direccionals. Es necessita aquest tipus d'estudis perquè el disseny de sòlids amb les propietats tecnològiques assenyalades abans està limitat, actualment, pel desconeixement dels factors que defineixen la presència d'aquestes propietats dins del sòlid, de la seva relació amb l'estructura del sòlid i la forma de controlar aquesta estructura. L'interès de trobar una resposta a aquestes qüestions rau en el fort interès tecnològic que presenten aquests sòlids a la vista del potencial que presenten en la seva utilització industrial reemplaçant

a materials inorgànics pel seu menor pes, i com a font de materials amb propietats que avui dia no estan presents, com són les magnetoòptiques o magnetosuperconductores, per exemple.

Tot i així, els resultats d'aquest projecte són importants també, de fet ja s'han usat per a això, per tal d'identificar polimorfis cristal·lins de fàrmacs, o millorar la comprensió de les interaccions en un medi condensat.

Per dur a terme l'objectiu general ja descrit, s'analitza l'empaquetament dels cristalls d'interès, per tal de trobar aquelles interaccions que són bones candidates a ser les dominants dins de totes les presents en el cristall. Un cop fet això, es duen a terme càlculs *ab initio* mecanoquàntics sobre aquestes interaccions en un entorn semblant al trobat en el cristall (és a dir, reproduint tant el possible efecte inductiu creat pels substituents, com els efectes col·lectius o del camp cristal·lí). Amb aquests càlculs s'estableix una escala energètica que permet determinar les interaccions responsables de l'estructura primària, secundària, terciària, etc. del cristall. Això permet establir, per a famílies, models d'empaquetament, susceptibles de ser modificats a voluntat variant l'estructura de les molècules que s'empaqueten dins del cristall. Es tracta ara, d'un efecte competitiu entre les diferents possibilitats d'empaquetament, que poden tractar-se de forma qualitativa, usant mapes de potencial electrostà-



Plànol de l'estructura cristal·lina del cristall WIL VIW, un dels cristalls moleculars purament orgànics que presenten propietats magnètiques.

tic, per exemple, o bé quantitativa, com els mètodes estadístics, MonteCarlo o de dinàmica molecular, com els de tipus Car-Parrinello.

Quan aquesta informació es creua amb la informació que diuen les orientacions relatives dins de les quals es poden trobar la propietat d'interès a nivell microscòpic, s'està en condicions de racionalitzar i modificar a voluntat la propietat tecnològica d'interès en base a modificar l'empaquetament. L'estudi de la propietat d'interès (magnetisme, conductivitat, superconductivitat) es fa mitjançant mètodes *ab initio* mecanoquàntics o usant mètodes aproximats. Quan no es tenen mètodes adients dels dos tipus ja assenyalats, es recorre a models que relacionen l'estructura i la propietat desitjada. ■

Cap

Juan J. Novoa

Integrants

F. Mota, C. Rovira, M. Deumal i P. Lafuente

Període

1997-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 295 h.
HP V2250: 6.547 h.
IBM SP2: 10.228 h.
SGI: 84.910 h.

PUBLICACIONS

- “Theoretical Analysis of the Crystal Packing of Nitronyl Nitroxide Radicals”, *Chem. Phys. Lett.*, 265, 190 (1997).
- “High Magnetic Ordering in a New Organic Magnet”, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 2336 (1997).
- “Kinetic of the Proton Transfer in X... (H₂O)_n Clusters. Evidence for a Concerted

Mechanism”, *J. Phys. Chem.*, 100, 16495 (1996).

- “Substituent Effects in Molecular C(sp³)-H...O(sp³) Contacts”, *Chem. Phys. Lett.*, 266, 23 (1997).
- “Evidence of the Existence of Dissociated Water Molecules in Water Clusters”, *J. Chem. Phys.*, 103, 4360 (1995).

- “A Numerical Evaluation of the Counterpoise Method on Hydrogen Bond Complexes Using Near Complete Basis Sets”, *Chem. Phys. Lett.*, 225, 240 (1994).
- “Evaluation of the Density Functional Approximation on the Computation of Hydrogen Bond Interactions”, *J. Phys. Chem.*, 99, 15837 (1995).



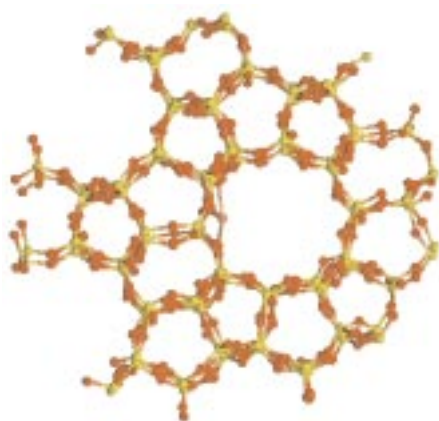
Catàlisi per metalls de transició. Aplicacions en química ambiental i en sistemes d'interès bioquímic

“La química teòrica és una eina eficient per ampliar el nostre coneixement del món”

El projecte consisteix en l'estudi, mitjançant els mètodes de la química teòrica, de diversos aspectes relacionats amb la catàlisi dels metalls de transició.

Com és ben sabut, els catalitzadors juguen un paper fonamental en totes les branques de la indústria química per tal d'aconseguir que aquesta sigui més eficient en la síntesi de compostos d'interès i que ocasioni un menor impacte en el medi ambient. Amb aquest objectiu, cal dissenyar els millors catalitzadors per a cada cas, la qual cosa implica un coneixement precís del seu mecanisme d'acció, de les espècies intermèdies i de les barreres energètiques involucrades en el procés.

La química experimental es troba molt limitada en l'obtenció d'aquesta informació, ja que les espècies a de-



Fragment de la zeolita Cu-ZSM5.

terminar solen tenir temps de vida massa curts per a ser caracteritzades amb les tècniques físicoquímiques habituals. És en aquest punt on la contribució de la química teòrica és crucial.

Gràcies a l'aparició d'ordinadors cada dia més potents i al desenvolupament d'algorismes de càlcul més eficients, és actualment possible dur a terme estudis teòrics suficientment precisos de tota una sèrie de processos catalítics de gran interès.

Els objectius concrets del projecte consisteixen en l'estudi dels aspectes següents:

a. La descomposició catalítica dels òxids de nitrogen que es produeixen en els processos de combustió i que

són molt contaminants. S'està investigant la utilització de zeolites que tenen potencials aplicacions en la indústria de l'automòbil.

b. La hidrodesulfuració de compostos organosulfurats, produïts per la indústria petroquímica i que tenen un paper important en la contaminació atmosfèrica i en la formació de pluja àcida.

c. Les interaccions metall-aminoàcids, el coneixement de les quals és necessari per tal d'aprofundir en la comprensió de molts processos bioquímics (respiració, metabolisme, transmissió nerviosa, etc.).

d. La transferència protònica en complexos metall-aminoàcid, la qual està involucrada en l'acció enzimàtica dels metalls-enzims.

D'acord amb el que s'acaba de dir, aquest projecte, encara que de recerca bàsica, té una gran aplicabilitat pràctica. D'una banda pot ajudar a millorar l'eficiència de la indústria química amb el que això suposa d'estalvi energètic i de disminució de residus contaminants. D'altra banda, pot tenir beneficis directes en el medi ambient mitjançant el disseny de processos que facin disminuir els contaminants atmosfèrics. La indústria de l'automòbil en seria un dels beneficiaris.

Els càlculs es duen a terme amb mètodes *ab initio* (utilitzant programes com el Gaussian o el Molcas) i també amb els mètodes del funcional de la densitat (per exemple, amb el programa ADF). En qualsevol cas, la complexitat dels sistemes estudiats, fins i tot els modelitzats, requereix un volum de càlcul tan gran que fa imprescindible l'ús de sistemes de càlcul massius com aquells de què disposa el CESCA. ■

Cap

Antoni Oliva

Integrants

J. Bertran, V. Branchadell, M. Sodupe, L. Rodríguez-Santiago, O. González-Blanco, E. Muray, C. Rodríguez, X. Solans-Monfort i E. García

Període

1996-1999

Hores usades

Cray Y-MP:	3.790 h
HP V2250:	1.445 h
IBM SP2:	84.618 h
SGL:	1.529 h

PUBLICACIONS

- *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 4232-4238 (1997).
- *J. Phys. Chem. A*, 101, 9142-9151 (1997).
- *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1545 (1998).
- *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 8159-8167 (1998).
- *Inorg. Chem.*, 37, 4512 (1998).
- *J. Phys. Chem. A*, 102, 10106-10112 (1998).
- *J. Chem. Phys.*, 110, 778 (1999).
- *J. Phys. Chem. A*, 103, 166 (1999).
- *Organometallics*, 16, 475, 5556 (1997).
- *J. Phys. Chem. A*, 102, 630 (1998).

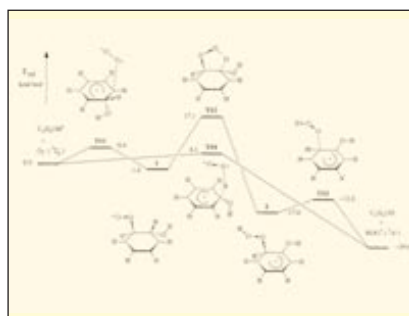
Estudi teòric de reaccions d'interès en química atmosfèrica

“El càlcul mecanico quàntic dels paràmetres cinètics i termodinàmics de les reaccions elementals involucrades en l'oxidació dels compostos aromàtics a la troposfera permet desenvolupar nous models de simulació de la qualitat de l'aire urbà”

Grans quantitats de compostos químics són emesos a l'atmosfera per processos antropogènics i biogènics. Aquestes emissions condueixen a un complex conjunt de reaccions químiques i transformacions físiques que donen lloc a efectes aparentment tan diversos com la pol·lució fotoquímica de l'aire, la pluja àcida, el transport a llarg abast de productes químics, els canvis en la capa de l'ozó estratosfèric i les modificacions globals del temps meteorològic.

L'oxidació fotoquímica dels hidrocarburs aromàtics, com el benzè, toluè i xilens, és un component important en la química dels hidrocarburs reactius en l'atmosfera urbana.

Els hidrocarburs aromàtics constitueixen aproximadament el 25-40% de la gasolina d'avui dia i del combustible dels avions a reacció pel fet que presenten molts avantatges tals com una



Camins de reacció calculats per a la formació de fenol en l'oxidació del benzè a la troposfera.

elevada densitat d'energia i un gran poder antitetnant.

El procés més important de desaparició dels compostos aromàtics en l'atmosfera és la reacció amb el radical hidroxil. Encara que les constants de velocitat per a la reacció de l'OH amb els compostos aromàtics han estat ben caracteritzades, els mecanismes de l'oxidació aromàtica que segueixen a l'atac inicial de l'OH han estat molt incerts, per la manca de coneixement sobre les reaccions elementals per etapes que comporten la destrucció de l'anell aromàtic i formació dels productes observats, incloent compostos dicarbònics, glioxal i metilglioxal. Les energies d'activació per formar els intermedis claus, com els adductes peroxi bicíclics provinents

dels hidrocarburs aromàtics, són desconegudes.

El principal interès de la recerca del nostre grup és l'estudi de l'estructura electrònica i reactivitat de molècules orgàniques emprant càlculs mecanico quàntics *ab initio* i de la Teoria del Funcional de la Densitat. Actualment, el projecte de recerca se centra en elucidar els mecanismes de reacció involucrats en l'oxidació dels hidrocarburs aromàtics en fase gasosa, iniciada per radicals OH, acoblada al cicle de l'oxidació del NO a NO₂, que contribueix fortament a la formació de l'ozó fotoquímico en moltes àrees urbanes pol·lucionades. L'objectiu principal és el càlcul de dades termodinàmiques (entalpies i entropies) dels reactius, estats de transició i productes de les reaccions elementals implicades en la fragmentació de l'anell aromàtic per determinar les constants de velocitat. Concretament, s'està realitzant un estudi de les reaccions elementals postulades per l'oxidació del benzè i toluè que condueixen a la formació de glioxal, metilglioxal, 2-butè-1,4-dial, 4-oxo-2-pentenal, 2,4-hexadiè-1,6-dial i 6-oxo-2,4-heptaglioxal. Els resultats que s'esperen obtenir aportaran dades cinètiques i mecanístiques que són essencials per desenvolupar nous models de simulació de la qualitat de l'aire del medi ambient. ■

Cap

Santiago Olivella Nello

Integrants

J. M. Bofill i A. Solé

Període

1996-1999

Hores usades

HP V2250: 4.381 h

IBM SP2: 17.230 h

PUBLICACIONS

- “The Mechanism of Methoxy Radical Oxidation by O₂ in the Gas Phase. Computational Evidence for Direct Bimolecular Hydrogen Atom Transfer Assisted by an Intermolecular Noncovalent O...O Bonding Interaction”. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, 1999, p. 1337-1347.
- “The Prediction of Approximate Transition States by Bell-Evans-Polanyi Principle: I”. *J. Comput. Chem.*, vol. 20, 1999, p. 1112-1129.
- “The Prediction of Approximate Transition States by Bell-Evans-Polanyi Principle: II. Gas Phase Unimolecular Decomposition of Methylidioxirane”. *J. Comput. Chem.*, vol. 20, 1999, p. 1130-1137.
- “Theoretical Analysis of the Low-Lying Electronic States of Dioxirane: Ring Opening to Dioxymethane and Dissociation into CO₂ and H₂”. *J. Phys. Chem. A.*, vol. 102, 1998, p. 3398-3406.

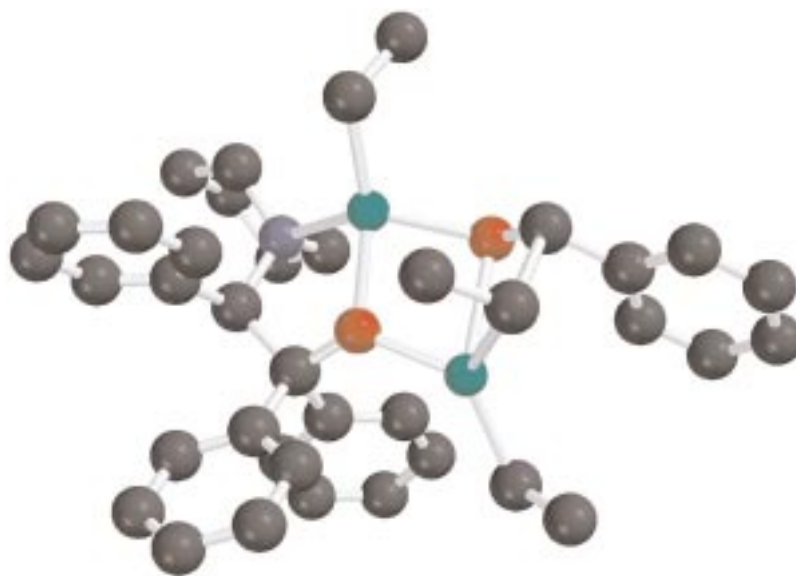
Estudis mecanístics de processos organometàl·lics per tècniques computacionals

“L'estudi teòric de sistemes catalítics reals pot ajudar en el disseny de nous lligands per a una producció més eficient de compostos enantiomèricament purs per a les indústries de química fina i farmacèutica”

El present projecte se centra en l'estudi de dos processos organometàl·lics de gran interès sintètic mitjançant l'ús de metodologia DFT i de mètodes híbrids (*ab initio* més mecànica molecular).

La reacció de Pauson-Khand és probablement la reacció més emprada per a la construcció directa de sistemes de ciclopentenona. En un únic pas sintètic, un alquí (en forma d'un complex de dicobalt hexacarbonil), un alquè i una molècula de CO (provinent de l'esfera de coordinació del cobalt) s'integren en un carbocicle de cinc membres. En el marc del present projecte s'estan estudiant per metodologia DFT, amb el codi ADF, tots els passos cinèticament rellevants implicats en la seqüència mecanística de la reacció de Pauson-Khand entre l'acetilè i l'etilè. A més, diferents aspectes sintètics de la reacció desenvolupats pel mateix equip són objecte de racionalització a través d'estudis computacionals en el marc del present projecte.

Les reaccions catalítiques enantio-



Estat de transició de més baixa energia (localitzat pel mètode híbrid IMOMM) en l'addició altament enantioselectiva de dietilzinc a benzaldehid induïda per un lligand sintètic desenvolupat als laboratoris de la Unitat de Recerca en Síntesi Asimètrica.

selectives constitueixen una prometedora alternativa per a la producció en gran escala de compostos enantiomèricament purs requerits per les indústries de química fina i farmacèutiques. En molts casos, l'espècie catalíticament activa consisteix en un àtom metàl·lic quelat per una molècula orgànica quiral polifuncional (un *ligand quiral*), que transmet la informació estereoquímica. Aquest sistema ofereix dues vacants de coordinació veïnes a les que poden unir-se la molècula substrat i el reactiu que participen en la reacció. La reac-

ció d'addició catalítica enantioselectiva de reactius de dialquilzinc a aldehids promoguda per aminoalcohols constitueix un exemple prototípic d'aquests processos. En connexió amb un projecte sintètic, s'ha iniciat l'estudi de la reacció del benzaldehid amb dietilzinc mediada per aminoalcohols quirals d'origen sintètic. Per a l'estudi d'aquests sistemes moleculars, de més de cent àtoms, s'ha seleccionat un mètode híbrid (IMOMM, desenvolupat per Maseras i Masamune). En una primera fase del procés, s'ha establert l'aplicabilitat de l'aproximació IMOMM (emprant càlculs HF amb una base LANL2DZ per als àtoms directament involucrats en la reacció i mecànica molecular amb un camp de forces MM3 per als substituents) per a reproduir mitjançant càlcul les enantioselectivitats observades experimentalment amb alguns lligands de tipus aminoalcohol desenvolupats recentment als nostres laboratoris. En un segon estadi, s'utilitzarà la metodologia IMOMM com a eina auxiliar per al disseny racional de nous lligands d'alta eficàcia per a addicions enantioselectives a grups carbonil. ■

Cap

Miquel Àngel Pericàs

Integrants

A. Moyano, A. Riera i J. Vázquez,

Període

1998-1999

Hores usades

IBM SP2: 19.775 h

PUBLICACIONS

- *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 2153
- *Tetrahedron*, 1995, 51, 6541
- *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 4970.
- *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10225.
- *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 8773.
- *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39, 335.
- *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 7037.
- *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 7078.
- *Tetrahedron Lett.*, 1999.



Models teòrics per a l'estudi de processos rellevants en catàlisi heterogènia

“Els avenços computacionals i la teoria quàntica permeten estudiar la reactivitat de molècules adsorbides sobre superfícies, qüestió fonamental de la catàlisi heterogènia”

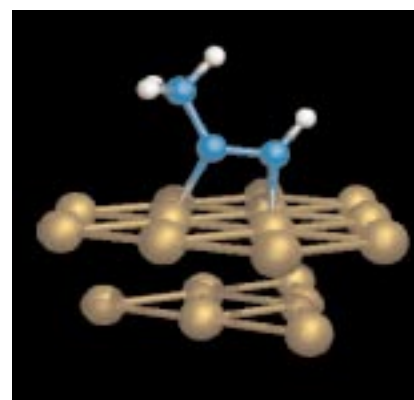
La catàlisi heterogènia juga un paper decisiu en la manipulació i el control de moltes reaccions químiques. Cal tenir en compte que el 80% de la producció química actual utilitza catalitzadors heterogenis. La complexitat dels processos catalítics fa difícil la seva millora sistemàtica i el mètode més emprat és el de prova i error. Per tal d'evitar aquest procediment, cal conèixer a fons les etapes del procés catalític. D'altra banda, tot i que les tècniques experimentals en ciència de superfícies han experimentat un gran avenç, són insuficients per interpretar tots els resultats i l'ajut de la teoria es fa inestimable.

Una de les etapes principals d'un procés heterogeni és la interacció d'un àtom o molècula amb la superfície del catalitzador. Aquesta interacció és la que diferencia un procés homogeni d'un heterogeni i s'enfronta a la dificultat teòrica de modelitzar el catalitzador,

concretament la superfície d'un sòlid, que pot ser un metall, un òxid, un metall suportat sobre un òxid o sistemes més complexos.

L'objectiu concret d'aquest projecte és realitzar, a nivell teòric i en el camp de la catàlisi heterogènia un estudi sistemàtic de l'adsorció d'hidrocarburs (etilè, acetilè, propí) i la seva reactivitat química sobre superfícies metàl·liques, en concret, coure, pal·ladi i platí, mitjançant les tècniques *ab initio* de la química quàntica i models finits per a simular la superfície (models de cluster). Paral·lelament s'estudiarà la interacció de CO, CO₂, CO₃²⁻ sobre metalls amb un enfocament d'interès electroquímic i com a sistemes rellevants en l'eliminació de contaminants. El projecte continuarà amb la consideració sistemàtica de superfícies bimetàl·liques en processos de quimioadsorció i catàlisi.

Es determinaran les geometries d'adsorció (qüestió paral·lela a la predicció de les energies d'enllaç i dels centres actius preferents), les freqüències de vibració i la variació de les energies dels nivells atòmics, sense deixar de banda la caracterització de la naturalesa de la interacció. L'estudi sistemàtic que es pretén realitzar ha d'ajudar a la comprensió, i interpretació dels espectres d'infraroig (IR) i fotoelectrònics de raigs X (XPS). L'estudi de la na-



Molècula de propí adsorbida sobre un model de superfície de coure(111). Es pot veure la forta distorsió que pateix la molècula.

turalesa de l'enllaç permetrà establir els efectes físics més importants en els mecanismes responsables de la interacció, racionalitzar les dades estructurals i energètiques i comparar i contrastar les diferències existents entre els diferents adsorbats i substrats.

Aquest projecte forma part d'un pla de recerca a llarg termini en col·laboració amb el grup del Dr. Illas, del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona; el Dr. Paul Bagus, de l'IBM Almaden Research Center de San José (California); el Dr. Gianfranco Pacchioni, de la Universitat de Milà (Itàlia), i el Dr. Richard Lambert, del Departament de Química de la Universitat de Cambridge (Anglaterra). ■

Cap

Josep Manel Ricart

Integrants

A. Clotet i D. Curulla

Període

1997-1999

Hores usades

HP V2250: 1.287 h

IBM SP2: 15.690 h

PUBLICACIONS

- "Theoretical Study of Bonding of Carbon Trioxide and Carbonate on Pt(111): Relevance to the Interpretation of *in situ* Vibrational Spectroscopies". *J. Phys. Chem.* 103 (1999)509.
- "Ab Initio Cluster Model Comparative Study of Atomic Oxygen and Sulfur Chemisorption on Pt(111) Surfaces. Relevance to

Heterogeneous Catalysis". *Catalysis Today*, 50(1999)613.

- "Bonding of Vinylidene on Pd(111)". *J. Mol. Structure (Theochem)*, 458(1999)123.
- "Electric Field Effects on the Vibrational Frequency and Bonding Mechanism of CO on Pt(111)". *Electrochim. Acta*,

44(1998)1213.

- "The Interaction of CO and NO with Pd-Cu(111) Surfaces". *J. Phys. Chem.*, 102(1998)8017.
- "Study of the Heterometallic Bond Nature in PdCu(111) Surfaces". *J. Phys. Chem.*, 102(1998) 141.

Estudi teòric d'interaccions dèbils: les interaccions agòstiques C-H...Li

“Aquest treball busca l'aproximació mecanoquàntica al problema i, per això, s'ha triat un tractament DFT”

La interacció agòstica C-H...M (generalment entesa com la interacció d'un enllaç σ C-H amb un metall de transició M) és un tipus d'interacció dèbil que, tot i així, sembla ser la responsable de nombroses reaccions organometàl·liques com l'activació d'enllaços C-H d'hidrocarburs, la polimerització d'alquens, etc. Tot i que generalment s'ha assumit que aquesta interacció és pròpia d'espècies organometàl·liques de metalls de transició, s'ha postulat sobre la base de càlculs semiempírics que la litiació (una operació habitual en química orgànica sintètica que permet la conversió Ar-H en Ar-Li) pogués implicar també l'activació agòstica d'enllaços C-H per un àtom de liti coordinativament insaturat veí.

Tot i la seva transcendència, la interacció agòstica no és ben entesa en termes d'enllaç. Aquest treball busca l'aproximació mecanoquàntica al problema i, per això, s'ha triat un tracta-

ment DFT que combina la incorporació de termes de correlació electrònica (necessaris per a la resolució d'un problema d'enllaç complex i subtil) i rapidesa (necessària per abordar l'estudi de molècules de mida gran). L'objectiu concret d'aquest estudi és proporcionar dades que permetin, d'una banda, demostrar la implicació, o no, d'interaccions agòstiques C-H...Li en la litiació de compostos hídrics i, de l'altra, descriure la topologia de la densitat electrònica dels sistemes d'interès (en particular la corresponent a les interaccions C-H...Li) per a la qual cosa es realitzaran anàlisis topològiques (AIM) de Bader. En particular, la presència o absència de punts crítics en la interacció C-H...Li revelarà aquella implicació.

Amb aquesta finalitat es pretén examinar mitjançant càlculs DFT (B3LYP/6-31+G*) tres camins de litiació sobre un model sofisticat que té en compte la solvatació de liti i l'estat d'a-

gregació, en plena concordança amb recents dades cinètiques de Collum i Col. Dues de les rutes per a estudiar (1- \rightarrow 2i- \rightarrow TSi- \rightarrow productes i 1- \rightarrow 2op- \rightarrow TSop- \rightarrow productes) són potencialment agòstiques, mentre que la tercera (1- \rightarrow TSs- \rightarrow productes) és no agòstica.

A més, aquest estudi permetrà per primer cop examinar el rol del disolvent en els processos de litiació per al qual s'usaran molècules reals de disolvent (dimetilèter) en lloc de models simplificats (aigua) que condueixen a errors significatius en els càlculs. ■

Cap

Josep Maria Saà

Integrants

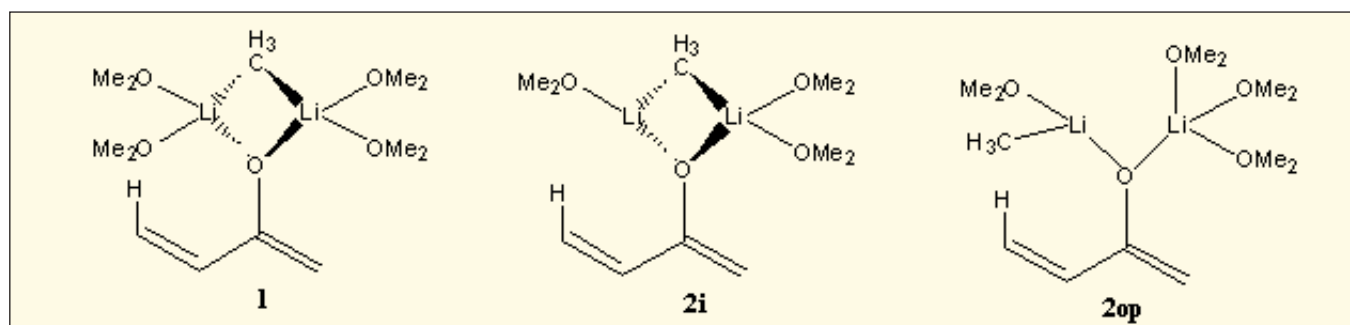
S. Olivella i A. Lledós

Període

1997-1999

Hores usades

IBM SP2: 14.301 h



PUBLICACIONS

- “Origin of the Regioselective Lithiation of 1,3-heteroatom Substituted Aromatics. MNDO Evidence for Bidentate Complexation” *Journal of the American Chemical Society*, 114, 9093, 1992. EEUU.
- “Lithiation of Polyhydric Compounds. Silylic Acids”. *Journal of Organic Chemistry*, 58, 4083, 1993. EEUU.

- “Predicting Directed Lithiations by Means of MNDO-Determined Agostic Interaction Parameters and Proximity Features. Peri Lithiation of Polyhydric Phenolic Compounds”. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1105, 1995 USA.
- “Metal Induced Reductive Cleavage Reactions: an Experimental and Theoretical MNDO Study on the Stereochemical Puzzle of

Birch and Vinylogous Birch Processes” *Journal of Organic Chemistry*, 61, 1035, 1996. EEUU.

- “On the Mechanism of the Lithiation of Hydric Aromatics: Direct NMR Evidence for Short H-Li Contacts in Mixed Aggregates. *Journal of Organic Chemistry*, 61, 5194, 1996. EEUU.

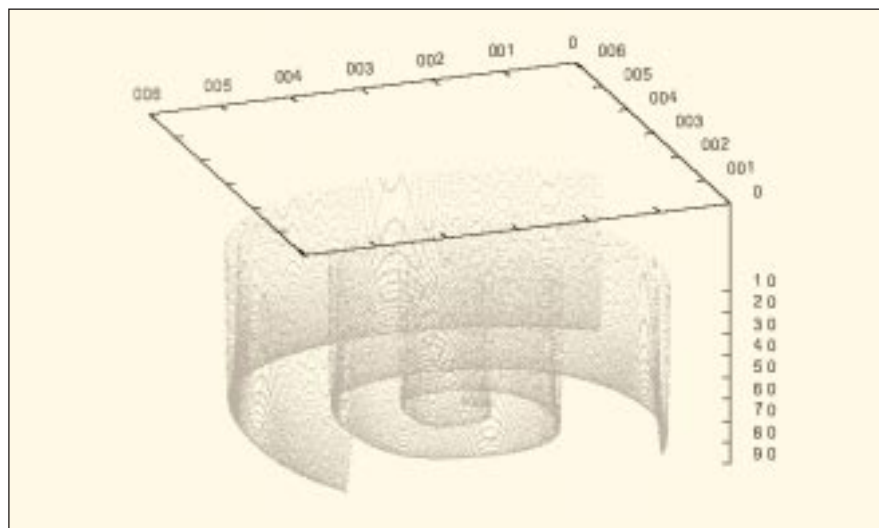
Dinàmica no lineal de sistemes quimicofísics

“Una recerca interdisciplinària entorn de diversos fenòmens d’autoorganització espaciotemporal en sistemes quimicofísics”

S’analitzen diferents aspectes relacionats amb el comportament espaciotemporal de sistemes quimicofísics no lineals. En particular, considerem dos àmbits diferents: els de cinètica química i electroquímica.

Les reaccions químiques no lineals proporcionen una gran varietat d'exemples de la formació d'estructures complexes amb característiques d'autoorganització espaciotemporal. En concret, dos són els escenaris investigats. D'una banda considerem el problema de les reaccions binàries controlades per difusió i, més en general, el problema de mescla. És ben conegut en aquest sentit que aquestes reaccions, quan se suposa que tenen lloc en situacions de dimensionalitat reduïda, exhibeixen efectes cinètics singulars com a resposta a les fluctuacions (inhomogeneïtats) existents en la distribució inicial de reactius.

El nostre objectiu en relació amb aquesta línia de treball és investigar aquesta fenomenologia sota diferents



Representació d'un front espiral químic excitable.

condicions de mescla. Per tal de descriure aquests sistemes, utilitzem un esquema de reacció-difusió al qual s'afegeix un terme advectiu que pot modelar diferents condicions de turbulència sintètica o cinemàtica.

Dins encara d'un context de cinètica química, la segona qüestió que analitzem fa referència a la generació i propagació d'ones químiques. Aquest és realment un fenomen genèric en sistemes distribuïts espacialment i dotats de característiques de excitabilitat/multiestabilitat. Altrament, i des d'una perspectiva més general, presenta nombroses implicacions no tan sols des d'un punt de vista quimicofísic sinó en àmbits com la biologia, la biofísica o la cardiologia.

Concretament considerem fronts

de reacció-difusió sota els efectes d'inhomogeneïtats espacials (desordre) o temporals (soroll com a sinònim de fluctuacions temporals) que afecten la distribució de les seves velocitats instantànies i locals de propagació. Així mateix, s'analitza la possibilitat que aquestes mateixes fluctuacions puguin originar formes de propagació organitzades tals com espirals o anells.

El segon dels àmbits considerats fa referència a sistemes electroquímics i més en concret al creixement d'electrodipòsits quasibidimensionals. Experiments recents realitzats en el nostre grup evidencien una fascinant diversitat d'estructures d'electrocrystal·lització que abasten des de formes dendrítiques i de digitació fins a morfologies altament ramificades de naturalesa fractal.

L'objectiu final és poder modelitzar aquest fenomen, i més en particular el mode de creixement en forma de digitacions. S'ha proposat un model fenomenològic que intenta capturar aspectes de competició més enllà del que es coneix per dinàmiques de creixement d'origen laplaciana. La metodologia de resolució emprada passa per la resolució numèrica d'equacions íntegrodiferencials pel moviment de la interfase. ■

Cap

Francesc Sagués

Integrants

R. Reigada, M. Queralt López-Salvans, D. Vives, S. Alonso i A. Pons

Període

1997-1999

Hores usades

Cray Y-MP: 976 h
IBM SP2: 2.389 h
SGI: 6.458 h

PUBLICACIONS

- “Evaporation and Coarsening Dynamics with Open Boundaries”, *Phys. Rev. E* 59, 189-193 (1999).
- “Study of a Bimolecular Annihilation Process for Coarsening Reactants”, *J. Chem. Phys.* 110, 6458-6462 (1999).
- “Wave Propagation in a Medium with

Disordered Excitability”, *Phys. Rev. Lett.* 80, 5437-5440 (1998).

- “Percolation Thresholds in Chemical Disordered Excitable Media”, *Phys. Rev. E.* 58, R1183-R1186 (1998).

Estadística i simulació de sistemes complexos

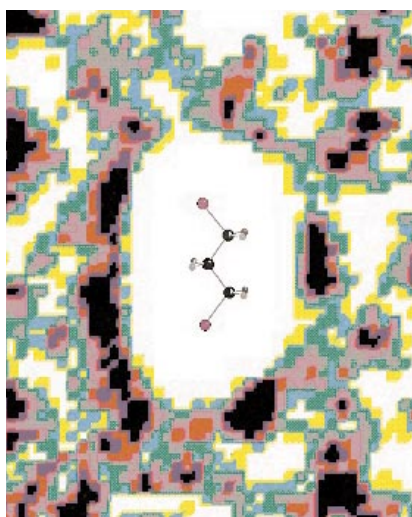
“Les tècniques de simulació basades en la mecànica estadística permeten la comprensió dels sistemes i processos químics complexos”

El projecte se centra en l'estudi, mitjançant tècniques de la mecànica estadística, de càlcul numèric i de simulació, de sistemes i processos químics complexos. És a dir, sistemes i processos en els quals intervenen un gran nombre de partícules (àtoms o molècules) i que tenen lloc en medis homogenis condensats (líquids) i/o en medis heterogenis (interfases macromolècula/dissolució i elèctrode/dissolució).

Els objectius i la metodologia són els següents:

a. Estudi per simulació de l'estructura i propietats de líquids i dissolucions.

L'objectiu principal és l'estudi del canvi en l'equilibri conformacional que experimenten les molècules no rígides en passar de fase gas a l'estat líquid. S'estudien casos significatius de líquids purs i de dissolucions que permeten establir quin paper juguen els diferents tipus de forces intermoleculares en aquest procés. És d'especial interès esbrinar la importància de les forces de polarització i també els efectes de l'enllaç pont d'hidrogen en els líquids on aquest és present. S'apliquen les tècniques de simulació Monte Carlo i de dinàmica molecular mitjançant programes elaborats pel propi grup que requereixen un gran temps de càlcul. També són necessaris els càlculs mecanoquàntics per a obtenir les su-



Mapa de la distribució de les molècules de dissolvent al voltant de la molècula de solut obtingut en la simulació de la dissolució de 1,3-dicloropropà en tetraclorur de carboni.

perfícies d'energia conformacional de les molècules no rígides i per calcular l'energia de la primera esfera de solvatació per a moltes disposicions diferents de les molècules de dissolvent que la formen.

b. Estudi de models de complexació d'interès ambiental i/o fisiològic.

L'objectiu és l'elaboració de models que permetin explicar els processos de complexació macromolècula/l·ligand tant en sistemes aquàtics naturals on l'especiació de

metalls pesants hi juga un paper primordial, com en medis fisiològics on la complexació lligand-proteïna és clau per poder descriure i/o modelar les principals rutes metabòliques. Per a realitzar aquest estudi s'ha desenvolupat un formalisme termodinàmic tant macroscòpic com microscòpic/estadístic on és clau el concepte d'heterogeneïtat i on, per les tècniques experimentals emprades, cal de resoldre un sistema d'equacions de reacció-difusió acoblades a problemes de convecció i adsorció sobre superfícies (elèctrodes). Per les no-linealitats del sistema d'equacions s'han implementat una sèrie de mètodes numèrics de resolució d'equacions diferencials en derivades parcials tant de transformació integral com d'elements finits.

c. Estudi de processos d'agregació i creixement d'interfases.

L'estudi se centra en la caracterització del procés de formació i creixement de dipòsits en superfícies elèctrodiodes. Interessa conèixer de quina manera les propietats de l'electrode i de la dissolució amb què està en contacte afecten l'estructura i la dinàmica de creixement d'aquests dipòsits. S'utilitzen tècniques de simulació Monte Carlo que mitjançant la descripció del comportament microscòpic de la dissolució i l'electrode permeten monitoritzar tot el procés d'agregació i creixement. ■

PUBLICACIONS

- “Solvent Effect on Conformational Equilibrium. A Monte Carlo Study of 1,2-Dichloroethane in Carbon Tetrachloride”, *J. Chem. Phys.*, vol.104, 1996, p.4243-4257.
- “Influence of the Adsorption Phenomena on the NPP and RPP Limiting Currents for Labile Metal-macromolecule Systems”, *J. Electroanal. Chem.*, 457, (1998) 229-246.
- “Maximum Entropy Determination of the Affinity Spectra in Macromolecular Complexation”, *Environ. Sci. Tech.*, 32 (1998).
- “A Computer Simulation Model for the Diffusion Controlled Nucleation and Growth Processes on Electrode Surfaces”. A two-dimensions Study”, E. Vilaseca, P. P. Trigueros, J. L. Garcés and F. Mas, *J. Electroanal. Chem.*, 458 (1998) 55-72.

Cap

Eudald Vilaseca

Integrants

F. Mas, J. L. Garcés, J. Adroer i

S. Madurga

Període

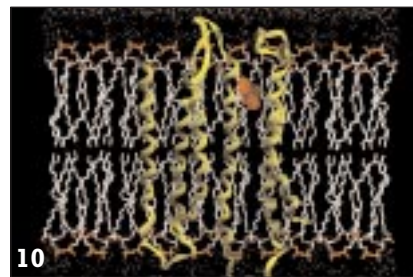
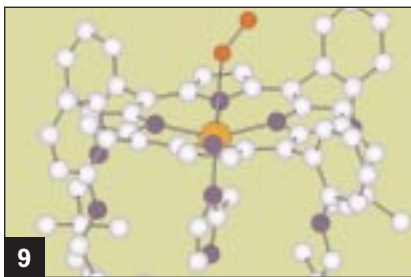
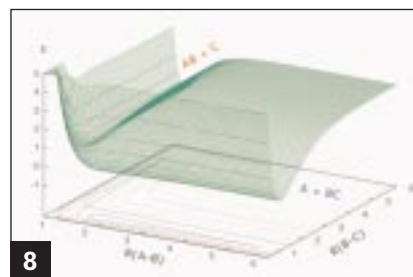
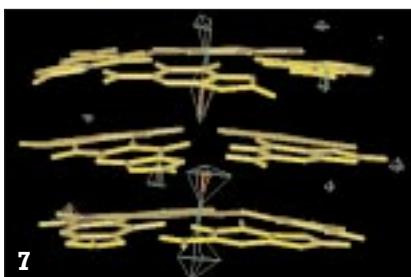
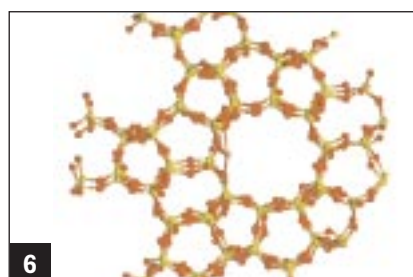
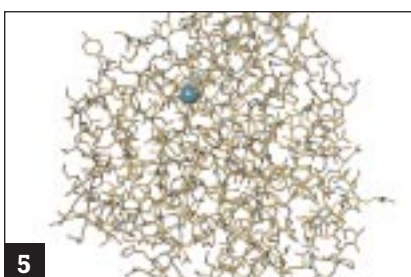
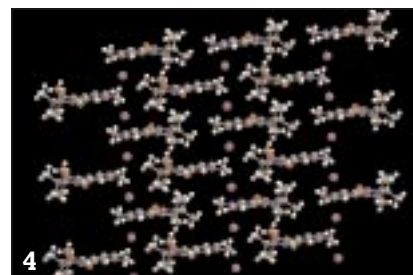
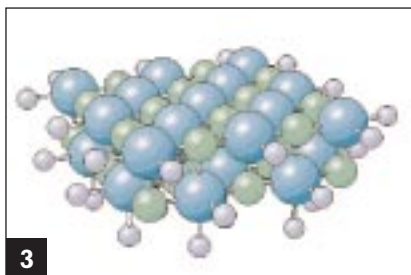
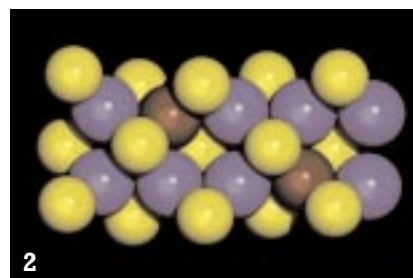
1999

Hores usades

IBM SP2: 650 h

Els 10 projectes de més consum al CESCA-CEPBA

1. Simulació d'arquitectures i benchmarks
Mateo Valero (UPC, 10%)
2. Estructura electrònica de molècules i sòlids inorgànics
Santiago Álvarez (UB, 9%)
3. Models *ab initio* en catàlisi heterogènia i ciència de materials
Francesc Illas (UB, 7%)
4. Enginyeria de cristalls moleculars d'interès tecnològic
Juan José Novoa (UB, 6%)
5. Reaccions de transferència protònica i d'hidrogen
Josep Maria Lluch (UAB, 6%)
6. Estructura i reactivitat de complexos metàl·lics. Aplicacions en síntesi orgànica i en química ambiental
Antoni Oliva (UAB, 6%)
7. Reconeixement molecular
Modesto Orozco (UB, 5%)
8. Dinàmica de reaccions químiques elementals
Antoni Aguilar (UB, 4%)
9. Modelització molecular de sistemes amb metalls de transició
Agustí Lledós (UAB, 4%)
10. Modelització i simulació de processos biològics
Leonardo Pardo (UAB, 3%)



Edita

CESCA

Gran Capità, 2-4
08034 Barcelona
Tel. 93 205 64 64
Fax: 93 205 69 79
<http://www.cesca.es>
teraflop@cesca.es

AMB EL SUPORT DE



Generalitat
de Catalunya



FUNDACIÓ
CATALANA
PER A LA
RECERCA

Universitat de Barcelona
Universitat Autònoma
de Barcelona
Universitat Politècnica
de Catalunya
Universitat Pompeu Fabra
Universitat de Girona
Universitat Rovira i Virgili
Universitat de Lleida
Universitat Oberta
de Catalunya
CSIC

TERAFLOP

DIRECTOR

Miquel Huguet

COORDINACIÓ

Mònica Tudela

Gemma Mascaró

DISSENY I PRODUCCIÓ

Subirà & Associats

Exemplar gratuït

DIPOSIT LEGAL: B-33512-94

ISBN: 1134-6671

Fe d'errates

Al número 44,
l'autor de l'article
*El primer ordinador
electrònic, una
màquina europea*
és Miquel Barceló i
García